

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 614**

51 Int. Cl.:

**C23C 16/26** (2006.01)

**C23C 30/00** (2006.01)

**C01B 31/02** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2006.01)

**B82Y 40/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2013 E 13704147 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2802680**

54 Título: **Refuerzo de la adhesión o de la fijación de nanotubos de carbono a la superficie de un material mediante una capa de carbono**

30 Prioridad:

**12.01.2012 FR 1250301**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**28.07.2016**

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)**

**3, rue Michel-Ange  
75794 Paris Cedex 16, FR y  
CENTRALESUPÉLEC (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BAI, JINBO;  
LIN, YOUQIN y  
DICHIARA, ANTHONY**

74 Agente/Representante:

**VIGAND, Philippe**

**ES 2 578 614 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Refuerzo de la adhesión o de la fijación de nanotubos de carbono a la superficie de un material mediante una capa de carbono

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un procedimiento de mejora de la fijación de los nanotubos de carbono (abreviados como NTC) a diferentes refuerzos de tipo partículas o fibras, y a las propiedades de estos refuerzos híbridos que comprenden dichos NTC.

10 Este procedimiento consiste en un depósito de al menos una capa de carbono, concretamente una nanocapa de carbono, de forma química en fase vapor (abreviado como CVD) sobre los refuerzos híbridos multiescala, tales como, por ejemplo, partículas, fibras, estando dichos refuerzos recubiertos de NTC. Se habla también de un procedimiento de grafitización. Este procedimiento permite también, por una parte, garantizar una fijación mejor de dichos NTC a dichos refuerzos y, por otra, aumentar la conductividad eléctrica/térmica y el comportamiento mecánico de estos refuerzos, así como mejorar las propiedades multifuncionales de los materiales compuestos asociados.

15 En la descripción que sigue, las referencias entre corchetes ([ ]) citan la lista de referencias presentada al final del texto.

Estado de la técnica

25 El procedimiento de fabricación de los refuerzos híbridos multiescala, tales como por ejemplo los refuerzos híbridos de dimensión micrométrica o nanométrica mediante CVD, ya se ha patentado con la referencia FR 0806869. Se describe en particular en la patente FR 0806869 una realización de un procedimiento de síntesis de NTC en la superficie de un material para aplicaciones que necesiten una unión especialmente fuerte entre los NTC y el refuerzo. Esta realización comprende una etapa adicional en la que bien se aplica un tratamiento térmico que permite crear nanosoldaduras entre los NTC y el refuerzo, o bien se realiza un depósito de polímero conductor biocompatible sobre el material obtenido al finalizar el procedimiento de síntesis de los NTC.

35 Sin embargo, parece que la fijación de los NTC a las partículas y fibras de acuerdo con dicha realización no es totalmente satisfactoria y que la fijación de los NTC a su soporte sigue presentando problemas que requieren una respuesta adecuada para que no sea un problema para determinadas aplicaciones previstas. Durante la aplicación de los materiales compuestos, que consiste en una dispersión de los refuerzos híbridos en una matriz, y durante el uso de estos materiales compuestos en solicitaciones de tipo mecánico y/o eléctrico y/o químico y/o térmico y/o electromagnético, es necesaria una adhesión controlada, frecuentemente fuerte, térmica y químicamente estable. Esta adhesión puede mejorar la transmisión de la corriente eléctrica, del flujo térmico y de las tensiones mecánicas entre (a) los NTC, (b) los refuerzos micrométricos y (c) la matriz. Los NTC pueden, además, tener un problema de seguridad durante (i) su manipulación durante las diferentes etapas y (ii) su aplicación, así como al finalizar su vida en servicio. Efectivamente, debido a su tamaño nanométrico, los NTC pueden representar un peligro para la salud si se dispersan en la atmósfera en forma libre, es decir, sin estar unidos a un soporte de tamaño superior al de, por ejemplo, un refuerzo de un tamaño aproximadamente micrométrico. Existe por tanto una necesidad real de mejorar la fijación y la adherencia a largo plazo de los NTC sobre dichos refuerzos y soslayar de esta forma los inconvenientes de la técnica anterior.

45 El solicitante ha descubierto un procedimiento novedoso que permite mejorar la fijación de los NTC sobre los refuerzos. Este procedimiento consiste en depositar una capa fina de carbono que, por otra parte, resulta ser un excelente conductor eléctrico y térmico y tiene un buen comportamiento mecánico, sobre los refuerzos híbridos compuestos de NTC y de partículas y/o fibras. Ventajosamente, estos refuerzos híbridos tienen dimensiones micrométricas.

50 Este procedimiento constituye un procedimiento de refuerzo de la adhesión de los NTC a la superficie de un material que constituye un refuerzo híbrido, que comprende las siguientes etapas realizadas bajo una corriente de gas(es) inerte(s), opcionalmente mezclados con hidrógeno:

- 55 (i) calentamiento en un recinto de reacción de dicho refuerzo híbrido que comprende NTC en su superficie, a una temperatura que va de 500 °C a 1.100 °C,
- 60 (ii) introducción en dicho recinto de una fuente de carbono compuesta por acetileno y/o xileno, en ausencia de catalizador;
- (iii) exposición a la fuente de carbono de dicho refuerzo híbrido, calentado durante un tiempo suficiente para obtener una capa de carbono de espesor controlado en la superficie de dicho material y de dichos NTC que lo recubre, controlándose el espesor en función de la aplicación deseada;
- 65 (iv) recuperación opcional tras enfriamiento de dicho refuerzo híbrido, obtenido al finalizar la etapa (iii), recubierto con una capa de carbono y que comprende NTC revestidos mediante una capa de carbono.

En el marco de la invención, se entiende por "NTC obtenidos mediante una capa de carbono", los NTC que están rodeados por una capa de carbono que bien tienen la misma estructura que los propios NTC, es decir, que el NTC está rodeado por al menos una capa de grafeno concéntrico; o bien tiene una estructura menos grafitizada para determinadas aplicaciones concretas.

Este procedimiento proporciona, de esta forma, una solución técnica original para reforzar y consolidar la unión entre los NTC y los refuerzos, conservando al mismo tiempo, incluso mejorando, sus propiedades y ofrece, además, la posibilidad de utilizar dichos refuerzos de manera segura.

Efectivamente, esta operación de refuerzo contribuye a la seguridad y la protección de los usuarios y, en consecuencia, las limitaciones vinculadas a la higiene y seguridad disminuyen en gran medida. También permite evitar el posible despegado de los NTC que se puede producir durante la manipulación, el uso y el transporte de dichos refuerzos, y la aplicación de los materiales preparados, por ejemplo, a partir de materiales compuestos.

El procedimiento de depósito de carbono sobre los refuerzos híbridos mediante CVD en presencia de acetileno y/o xileno como fuentes de carbono permite un depósito de carbono tanto sobre los NTC como sobre los refuerzos, en particular las partículas o las fibras.

Origina un elevado grado de grafitización de la capa de carbono depositada de acuerdo con las condiciones de la invención, así como una buena unión entre los refuerzos micrométricos y los NTC, lo que permite una mejora significativa de las propiedades eléctricas, térmicas y/o mecánicas de los productos obtenidos.

Permite, además, un control del espesor del depósito de carbono y de la cantidad de carbono depositada sobre los NTC y los refuerzos. Debido al depósito de carbono que conforma las capas de grafito concéntrico alrededor de los NTC, se puede modular el diámetro exterior de forma precisa y homogénea.

De hecho, existen en la técnica anterior dos formas posibles de modular el diámetro exterior de los NTC.

La primera forma es una reacción con CVD usando catalizadores previamente depositados de tamaño controlado sobre los sustratos. Sin embargo, esta forma supone un coste de producción elevado, que solamente permite una capacidad de producción escasa, aplica un procedimiento en varias etapas con técnicas diferentes o costosas y produce numerosos defectos para diámetros grandes. La segunda manera es una reacción con CVD en forma de aerosol, en ese caso, los catalizadores se generan in situ en el gas. Esta forma supone un coste de producción bajo, que solamente permite una capacidad de producción elevada, pero el diámetro es muy difícil de controlar. Efectivamente, la distribución de diámetros de los NTC sintetizados con CVD en forma de aerosol es más multimodal cuanto mayor es el diámetro de los NTC.

La longitud de los NTC se determina durante su fabricación mediante el tiempo de crecimiento, que depende de la temperatura y la concentración de las fuentes de carbono y de catalizador.

El solicitante también ha descubierto ahora un procedimiento que permite controlar el diámetro externo de los NTC de forma precisa y homogénea. Este procedimiento de aumento controlado del diámetro de los NTC comprende además las etapas del procedimiento de refuerzo de la adhesión de los NTC a la superficie de un material que constituye un refuerzo híbrido. Además, este procedimiento tiene la ventaja de utilizar el mismo equipo que para el crecimiento de dichos NTC, permitiendo de esta forma una aplicación sencilla, rápida y eficaz. Más concretamente, este procedimiento se puede realizar, por ejemplo, directamente a continuación del procedimiento de síntesis de los refuerzos híbridos sin interrupción y sin ninguna modificación del material utilizado. Este procedimiento comprende la aplicación de un CVD en forma de aerosol con catalizadores generados in-situ.

Este procedimiento comprende, previamente a las etapas del procedimiento de refuerzo de la adhesión de los NTC a la superficie de un material que constituye un refuerzo híbrido, una etapa de crecimiento de los NTC sobre dichos refuerzos mediante CVD en presencia de catalizador y, posteriormente, una etapa de desactivación de dicho catalizador mediante un tratamiento térmico bajo  $H_2$ .

Este procedimiento se desarrolla ventajosamente en 3 etapas, que se pueden realizar opcionalmente de forma continua, y permite conservar las ventajas de bajo coste y elevada capacidad de producción, evitando al mismo tiempo los inconvenientes de la técnica anterior.

La primera etapa puede consistir, por tanto, en hacer crecer con un crecimiento denominado "normal" o "convencional" mediante CVD en forma de aerosol los NTC de la longitud deseada y diámetro pequeño entre 3 y 20 nm para obtener una distribución de diámetros de los NTC uniforme y monodispersa.

La segunda etapa puede consistir en una desactivación de los catalizadores presentes después del crecimiento "normal" anteriormente reseñado mediante un tratamiento térmico con  $H_2$ , de forma que la longitud de los NTC no pueda seguir aumentando durante la etapa siguiente.

La tercera etapa, que reanuda el procedimiento de acuerdo con la invención, consiste en aplicar un procedimiento con CVD, pero en ausencia de catalizador, en este caso, el carbono pirolítico formado durante este procedimiento a partir de las fuentes de carbono se deposita alrededor de estos NTC de forma concéntrica, como si fuera una funda, para alcanzar el diámetro exterior deseado manteniendo constante el diámetro interior y la longitud de los NTC. Los diferentes métodos de caracterización (Raman, HRTEM, MEB, difracción) muestran una estructura con una buena grafitización del carbono depositado, parecida a los del NTC original.

Así, el procedimiento de refuerzo de la adhesión de los NTC a la superficie de un material que constituye un refuerzo híbrido, tal como se ha descrito anteriormente, puede considerarse ventajosamente un procedimiento que permite el aumento controlado del diámetro de los NTC. Efectivamente, es posible que, dependiendo de las condiciones operativas aplicadas, controlar el diámetro final de los NTC y fabricar de esta forma NTC uniformes con un diámetro muy preciso.

El procedimiento de aumento controlado del diámetro de los NTC, que puede permitir un aumento del diámetro que puede llegar hasta 200 nm adicionales por paso de 0,34 nm comprende, además, las etapas del procedimiento de refuerzo de la adhesión de los NTC a la superficie de un material que constituye un refuerzo híbrido. El procedimiento puede comprender, previamente a las etapas del procedimiento de refuerzo de la adhesión de los NTC a la superficie de un material que constituye un refuerzo híbrido, una etapa de crecimiento de los NTC sobre dichos refuerzos mediante CVD en presencia de catalizador, tal como un metaloceno como ferroceno ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ), después opcionalmente una etapa de desactivación de dicho catalizador mediante un tratamiento con  $\text{H}_2$ .

Por último, el procedimiento de acuerdo con la invención utilizado bien para reforzar la adhesión o la fijación de los NTC a la superficie de un material, constituyendo de esta forma un refuerzo híbrido, y/o bien para modular o controlar el diámetro de los NTC, favorece la reducción de productos peligrosos como benceno y tolueno producidos durante la degradación del xileno cuando ambas fuentes de carbono, acetileno y xileno, se utilizan simultáneamente.

En el marco de la presente invención, se entiende por "material compuesto", un material que comprende al menos dos componentes: Uno es la "matriz", que garantiza la cohesión del material compuesto, el otro es "el refuerzo", que garantiza al material compuesto las propiedades físicas y mecánicas interesantes.

En el marco de la presente invención, se entiende por "refuerzo", un material que se puede utilizar para garantizar, por ejemplo, a los materiales compuestos propiedades físicas y mecánicas tales como, por ejemplo (i) resistencia a la tracción, a la torsión, a la flexión y a la compresión, (ii) rigidez y duración, (iii) disminución del peso específico, (iv) resistencia a la corrosión, (v) conductividad eléctrica y térmica y (vi) blindaje contra las ondas electromagnéticas.

En el marco de la presente invención, por "refuerzo híbrido" se entiende un refuerzo tal como se ha definido anteriormente, que se puede mostrar en forma de un refuerzo convencional, en cuya superficie se han sintetizado NTC, seleccionado por ejemplo entre el grupo que comprende:

- fibras de carbono, de vidrio, de alúmina, de carburo de silicio (SiC), de roca;
- materiales cerámicos seleccionados entre el grupo que comprende partículas y/o fibras de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), carburo de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ), carburo de silicio (SiC), carburo de titanio (TiC), cordierita ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$ ), mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), nitruro de aluminio (AlN), nitruro de boro (NB), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), boruro de aluminio ( $\text{AlB}_2$ ), óxido de magnesio (MgO), óxido de cinc (ZnO), óxido magnético de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) circonio ( $\text{Zr}_2\text{O}$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), humos de sílice, CaO,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{SrCuO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , silicatos de aluminio (arcillas).

En el marco de la presente invención, por "nanotubo" se entiende una estructura tubular basada en carbono que tiene un diámetro comprendido entre 0,5 y 100 nm. Estos compuestos pertenecen a la familia que se denomina "materiales nanoestructurados" que tienen al menos una dimensión característica de nanómetros.

El procedimiento, objeto de la presente invención, es el mismo que si se tratara de recubrir los refuerzos híbridos compuestos (i) de fibras y NTC o/y (ii) de partículas y NTC.

El procedimiento de la invención tiene la ventaja de ser adecuado para todos los tipos de materiales, independientemente de su estructura: fibras cortas, largas o continuas, partículas. En el sentido de la invención, se dice que una fibra es "larga o continua" si su longitud es igual o superior a 10 cm y se dice que una fibra es "corta" si su longitud es inferior a 10 cm.

Descripción técnica detallada de la invención

De esta forma, la presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento de refuerzo de la adhesión de los NTC a la superficie de un material que constituye un refuerzo híbrido, que comprende las siguientes etapas realizadas bajo una corriente de gas(es) inerte(s), opcionalmente mezclados con hidrógeno:

- (i) calentamiento en un recinto de reacción de dicho refuerzo híbrido que comprende NTC en su superficie, a una temperatura que va de 500 °C a 1.100 °C, ventajosamente entre 700 °C y 900 °C, aun más ventajosamente entre 750 °C y 850 °C;
- (ii) introducción en dicho recinto de una fuente de carbono compuesta por acetileno y/o xileno, en ausencia de catalizador;
- (iii) exposición a la fuente de carbono de dicho refuerzo híbrido, calentado durante un tiempo suficiente para obtener una capa de carbono de espesor controlado en la superficie de dicho material y de dichos NTC que lo recubre, controlándose el espesor en función de la aplicación deseada, estando comprendido ventajosamente el espesor de la capa de carbono formada entre 0,002 y 5 µm, aun más ventajosamente entre 2 y 250 nm;
- (iv) recuperación opcional tras enfriamiento de dicho refuerzo híbrido, obtenido al finalizar la etapa (iii), recubierto con una capa de carbono y que comprende los NTC obtenidos mediante una capa de carbono.

De acuerdo con una realización, dicho procedimiento de refuerzo de la adhesión de NTC en la superficie de un material o refuerzo, puede ser continuo. Por procedimiento en continuo, se entiende un procedimiento en el que la introducción de los materiales o refuerzos híbridos, en cuya superficie se ha depositado la capa de carbono, no necesita la detención del equipo ni la interrupción de la producción.

Dependiendo del espesor de la capa de carbono deseado, el refuerzo híbrido se puede exponer a la fuente de carbono durante un tiempo de 1 a 60 minutos en la etapa (iii). Esta duración puede ser de 1 a 30 minutos, o incluso de 5 a 15 minutos.

El experto en la materia sabrá adaptar dicha duración dependiendo por una parte del espesor de la capa de carbono deseada, la aplicación prevista de los refuerzos híbridos y el riesgo de degradación del material componente de dichos refuerzos durante el procedimiento de acuerdo con la invención.

Además, en la etapa (iv), el refuerzo híbrido revestido de una capa de carbono obtenida al finalizar la etapa (iii) se puede recuperar opcionalmente tras una etapa de enfriamiento a una temperatura comprendida entre 15 y 150 °C. Al finalizar la etapa (iv), el refuerzo híbrido revestido de un depósito de carbono se puede utilizar tal cual en las diferentes aplicaciones previstas.

El principio del procedimiento de depósito del carbono sobre los refuerzos híbridos se basa en un mecanismo que consiste en realizar el depósito de carbono sobre los refuerzos híbridos compuestos preferentemente por partículas y/o fibras ventajosamente por el método del CVD en un reactor situado en un horno calentado entre 500 y 1.100 °C, alimentado con acetileno, en continuo, y/o xileno, como fuente(s) de carbono.

El recinto de reacción puede ser cualquier dispositivo provisto de al menos un horno y que permite la inyección simultánea y controlada de una fuente de carbono gaseoso y/o una fuente de carbono líquido. El dispositivo está ventajosamente provisto de al menos un sistema de circulación de gases y de al menos un caudalímetro para gases y/o líquidos dependiendo de la fuente de carbono utilizada, que permita medir y controlar con precisión los caudales de gases y/o líquidos. Un ejemplo de dispositivo está representado en la figura 1.

El flujo líquido de xileno se puede controlar mediante una jeringa mecánica y/o un caudalímetro másico para líquidos comercial. En lo que respecta al caudal de gases de acetileno, gas inerte y, opcionalmente, mezcla de hidrógeno, pueden controlarse por dichos caudalímetros másicos digitales comerciales.

El sistema utilizado para introducir el líquido cualquier sistema que permita su inyección, por ejemplo, un atomizador, un vaporizador, un nebulizador, un aerosolizador.

De acuerdo con una realización del proceso especialmente ventajosa, en la etapa (ii), el líquido se introduce en el recinto de reacción en forma de microgotículas mediante un pulverizador con una velocidad comprendida entre 0 y 30 ml/hora.

De acuerdo con una realización del procedimiento, en la etapa (ii), el acetileno se introduce en el recinto de reacción con una velocidad lineal comprendida entre  $5,0 \times 10^{-6}$  y  $1,0 \times 10^{-1}$  m/s y/o el xileno se introduce en el recinto de reacción a un caudal que varía entre 0,1 y 0,7 ml/min.

Por "velocidad lineal" se entiende la distancia recorrida por el acetileno en 1 segundo. La velocidad lineal se determina en función del caudal del acetileno y el volumen del recipiente de reacción. Por ejemplo, para un reactor que tenga un diámetro interno de 45 mm, un caudal de gas de 1 l/min corresponde a una velocidad lineal de 0,0095 m/s. Esto se cumple para los gases utilizados en el marco de la presente invención.

Las etapas (i) a (iv) se pueden llevar a cabo bajo una corriente de gas(es) inerte(s) opcionalmente mezclados con hidrógeno con una relación hidrógeno/gas(es) inerte(s) que va de 0/100 a 50/50, por ejemplo, de 10/100 a 40/60. El gas inerte se puede seleccionar del grupo que comprende helio, neón, argón, nitrógeno y kriptón.

Así, en la etapa (ii), el acetileno se puede introducir en el recinto de reacción en forma de gas, en una cantidad superior a 0 y que llega hasta un 20 % en volumen del gas total presente en dicho recinto. Incluso, se puede introducir, por ejemplo, en una cantidad que va de 0,1 a 10 % en volumen del gas total.

5 La aplicación de las disposiciones anteriores permite controlar el depósito y, por tanto, el espesor de la capa de carbono que recubre a la vez los refuerzos y los NTC.

De acuerdo con una realización del procedimiento, cuyas fotografías de los NTC se pueden ver en la figura 22, el refuerzo en dicho refuerzo híbrido se presenta en forma de fibras, cortas o largas, con un diámetro de 1 a 100  $\mu\text{m}$ ,  
10 en particular fibras con un diámetro de 4 a 50  $\mu\text{m}$ , o partículas con un diámetro de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ .

El material que constituye el refuerzo a tratar se selecciona entre aquellos que puedan soportar la temperatura del procedimiento de acuerdo con las condiciones de la invención.

15 Este material se puede seleccionar del grupo que comprende:

- fibras de carbono, vidrio, alúmina, carburo de silicio (SiC), roca;
- materiales cerámicos seleccionados entre el grupo que comprende partículas de vidrio y/o fibras de nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), carburo de boro (B<sub>4</sub>C), carburo de silicio (SiC), carburo de titanio (TiC), cordierita (Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), mullita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), nitruro de aluminio (AlN), nitruro de boro (NB), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), boruro de aluminio (AlB<sub>2</sub>), óxido de magnesio (MgO), óxido de cinc (ZnO), óxido magnético de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) circonio (Zr<sub>2</sub>O), sílice (SiO<sub>2</sub>), humos de sílice, CaO, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>SrCuO<sub>4</sub>, Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, silicatos de aluminio (arcillas).

20

El comportamiento de este procedimiento innovador depende de la morfología y la estructura de la capa de carbono depositada. Precursores químicos diferentes, tales como el acetileno y el xileno, se aplican con parámetros físicos diferentes, tales como la temperatura y el tiempo, en forma tal que se optimice el proceso de depósito del carbono sobre los refuerzos híbridos dependiendo de las aplicaciones deseadas.

25

Es posible aplicar un grado elevado de control del espesor del depósito de carbono, y de su masa, por manipulación de los parámetros de deposición. El elevado grado de control del espesor de la capa de depósito de carbono, de la masa de carbono depositada sobre los refuerzos híbridos, así como el índice de grafitización se pueden ajustar en función del tiempo de depósito y de la temperatura del procedimiento. El tiempo de depósito puede aumentar linealmente la cantidad de depósito, es decir, el espesor de la capa de carbono, mientras que la temperatura de deposición afecta la cantidad de carbono depositado de una forma no lineal, y lo mismo para su estructura.

30

El procedimiento de acuerdo con la invención permite el depósito de carbono sobre la superficie de los refuerzos híbridos, y comprendido sobre la superficie de los NTC. El tiempo de deposición afecta poco la calidad de la grafitización, es decir, la calidad de la estructura del carbono depositado, mientras que una temperatura de deposición elevada favorece una mejor grafitización, es decir, favorece la formación de una estructura de carbono grafitico con pocos defectos.

35

El depósito de carbono sobre los refuerzos híbridos mejora la unión entre los NTC y los refuerzos micrométricos, tales como, por ejemplo, las partículas y fibras micrométricas, y los NTC. Se ha demostrado en los ensayos de desprendimiento por ultrasonidos que los refuerzos híbridos, después del depósito de carbono, pueden resistir adicionalmente a choques, tensiones y/o agitaciones y, por tanto, a la separación, en comparación con los refuerzos híbridos de partida. La dispersión de los NTC en el aire se reduce eficazmente de esta forma.

40

Además, las propiedades eléctricas de los refuerzos híbridos se ven mejoradas. El depósito de carbono sobre los refuerzos micrométricos aislantes de los refuerzos híbridos permite una mejor conducción eléctrica/térmica entre los NTC, mientras que el depósito de carbono sobre los NTC, dependiendo de su índice de grafitización, puede convertirlos en peores conductores eléctricos que los NTC de partida. En los refuerzos híbridos con una densidad de NTC baja, la conductividad eléctrica de los refuerzos híbridos se puede aumentar de acuerdo con el depósito de carbono sobre la superficie de los refuerzos micrométricos.

45

Es posible realizar el procedimiento usando acetileno como única fuente de carbono, de acuerdo con una primera variante, o con una mezcla de acetileno/hidrocarburo líquido tales como xileno como fuentes de carbono, de acuerdo con una segunda variante.

50

Cuando el acetileno solo se utiliza como única fuente de carbono, la capa de carbono depositada es más fina, el procedimiento de acuerdo con la invención es estable, pero el tiempo de depósito es más largo comparado con el procedimiento que utiliza acetileno y xileno simultáneamente.

55

El procedimiento de acuerdo con la invención que utiliza una mezcla de acetileno y xileno como fuente de carbono es, por tanto, especialmente adecuado y permite un tratamiento adecuado de los refuerzos híbridos, favoreciendo así la reducción de productos peligrosos como benceno y tolueno, productos de la degradación del xileno.

60

65

Este novedoso procedimiento tiene interés industrial:

Permite depositar una capa de carbono homogénea sobre la superficie de refuerzos híbridos compuestos, por ejemplo, de partículas micrométricas, nanotubos o nanohilos carbónicos o de otra composición. Se pueden considerar prácticamente todos los tipos de refuerzos.

Permite obtener el depósito de una capa de carbono con una estructura variable dependiendo de las condiciones de temperatura aplicadas (carbono amorfo o grafito).

También permite un elevado grado de control del espesor o de la cantidad de carbono depositada sobre los refuerzos híbridos y, en consecuencia, un elevado grado de control sobre el diámetro de los NTC en el caso de un depósito de grafito concéntrico alrededor de los NTC.

Finalmente, permite modular la conductividad eléctrica/térmica y las propiedades mecánicas de los refuerzos híbridos de acuerdo con la morfología de los refuerzos y de las aplicaciones prácticas previstas.

La invención tiene también por objeto un refuerzo híbrido, es decir, un refuerzo o material recubierto por NTC, que se puede obtener mediante un procedimiento como el que se ha definido anteriormente, sabiendo que dicho refuerzo y dichos NTC están recubiertos de una capa de carbono. Por tanto, se obtiene un sistema, refuerzo y NTC, recubierto con una capa homogénea de carbono.

De acuerdo con una realización, dicho refuerzo híbrido tiene una captación de peso entre 0 y 150 % con respecto al peso del material de partida.

El refuerzo híbrido de acuerdo con la invención está recubierto con una capa de carbono que comprende los NTC obtenidos mediante una capa de carbono.

El refuerzo híbrido de acuerdo con la invención se presenta en la forma de un refuerzo recubierto con NTC, estando dicho refuerzo y dichos NTC recubiertos con una capa de carbono de espesor controlado, controlándose el espesor en función de la aplicación deseada, estando comprendido ventajosamente el espesor de la capa de carbono formada entre 0,002 y 5  $\mu\text{m}$ , aun más ventajosamente entre 2 y 250 nm.

El material que constituye el refuerzo se selecciona entre aquellos que puedan soportar la temperatura de al menos 500  $^{\circ}\text{C}$ , es decir, una temperatura que puede alcanzar 1100  $^{\circ}\text{C}$ . Se puede seleccionar entre el grupo que comprende:

- fibras de carbono, de vidrio, de alúmina, de carburo de silicio (SiC), de roca;
- materiales cerámicos seleccionados entre el grupo que comprende partículas y/o fibras de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), carburo de boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ), carburo de silicio (SiC), carburo de titanio (TiC), cordierita ( $\text{Al}_3\text{Mg}_2\text{AlSi}_5\text{O}_{18}$ ), mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), nitruro de aluminio (AlN), nitruro de boro (NB), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), boruro de aluminio ( $\text{AlB}_2$ ), óxido de magnesio (MgO), óxido de cinc (ZnO), óxido magnético de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) circonio ( $\text{Zr}_2\text{O}$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), humos de sílice, CaO,  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ ,  $\text{La}_2\text{SrCuO}_4$ ,  $\text{Nd}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , silicatos de aluminio (arcillas).

El refuerzo en dicho refuerzo híbrido se puede presentar en forma de fibras, cortas o largas tales como las definidas anteriormente, con un diámetro de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , en particular fibras con un diámetro de 4 a 50  $\mu\text{m}$ , o partículas con un diámetro de 0,1 a 100  $\mu\text{m}$ .

Por último, la invención se refiere también al uso de dicho refuerzo híbrido para la preparación de los materiales compuestos estructurales y funcionales o para la preparación de pinturas o barnices o incluso entre hilos o bandas.

Estos usos se ven especialmente favorecidos por las ventajas conferidas por el producto obtenido como resultado del procedimiento y que están directamente relacionadas con las condiciones de reacción. Las ventajas del depósito en fase vapor, sin catalizador químico, que combina dos especies de fuentes de carbono: acetileno, gaseoso, y xileno, líquido, se pueden resumir de la siguiente forma:

➤ El depósito de una capa delgada de carbono sobre los refuerzos híbridos compuestos de partículas micrométricas y de NTC permite fijar mejor dichos NTC sobre la superficie de dichas partículas y/o fibras micrométricas.

➤ La capa de carbono depositada durante el procedimiento de acuerdo con la invención es conductora térmica y eléctricamente y, por tanto, no deteriora la conductividad eléctrica/térmica de los NTC.

➤ El depósito mediante CVD bajo gas inerte a temperatura elevada tiene la ventaja de permitir un nivel más alto de grafitización y una estructura de depósito de carbono más homogénea y de mejor calidad en comparación con las estructuras obtenidas por otras técnicas de deposición en seco de carbónico a baja temperatura, como el láser de impulsos [1], plasma [2], electrodeposición [3], etc.

➤ El uso de moléculas conjugadas como fuente de carbono (acetileno, xileno) puede dar lugar a una concentración más alta de enlaces  $\text{sp}^2$  en el depósito de carbono que otras fuentes de carbono no conjugadas a baja temperatura. Así se ha demostrado que el depósito de carbono derivado del acetileno tiene un orden cristalino más alto correspondiente a un índice de grafitización más alto y menos uniones de granos que los alquilos [4]. Esto ayuda a aumentar la conductividad de la capa de depósito de carbono.

➤ El uso simultáneo de acetileno con otro hidrocarburo tal como el xileno puede permitir un control del índice de deposición del carbono en un amplio intervalo de parámetros de los refuerzos híbridos ajustando la temperatura de deposición. De esta forma, es posible depositar el carbono a una temperatura inferior en caso necesario, con una mezcla de acetileno/xileno (550 °C con el xileno en lugar de 750 °C sin xileno). En este caso, el índice de grafitización del depósito de carbono será menos alto, pero el depósito de carbono se podrá realizar en la superficie de materiales térmicamente menos resistentes. El uso de una fuente de carbono gaseoso permite, además, un depósito más homogéneo del carbono y, frecuentemente menos rápido, sobre los refuerzos híbridos que el uso de una sola fuente de carbono líquido.

➤ Finalmente, la concentración de benceno y tolueno durante el procedimiento de deposición (uno de los productos pirolíticos del xileno) se puede rebajar mediante la utilización simultánea de xileno y acetileno como fuentes de carbono del procedimiento de acuerdo con la invención.

El carbono, como material de depósito, permite, además, garantizar y aumentar (i) la conductividad eléctrica / térmica y las propiedades mecánicas de dichos refuerzos, así como de los materiales compuestos asociados, tal como muestran los ensayos de conductividad eléctrica y de propiedades mecánicas. Análogamente, en las aplicaciones a temperaturas elevadas y/o en medio corrosivo, la selección del carbono resulta ser especialmente interesante en lo que respecta a su estabilidad térmica y química.

Además, el objeto de la presente técnica tiene la ventaja adicional de proporcionar un procedimiento de refuerzo de la fijación de los NTC sobre los refuerzos híbridos, utilizando el mismo equipo que para el crecimiento de dichos NTC sobre dichos refuerzos, permitiendo de esta forma una aplicación sencilla, rápida y eficaz. Más concretamente, este procedimiento que se puede realizar directamente a continuación del procedimiento de síntesis de los refuerzos híbridos sin interrupción y sin ninguna modificación del material utilizado, permite controlar a la vez el espesor de la capa de carbono depositado sobre los refuerzos híbridos y, en particular, el diámetro de los NTC, mejorando de esta forma la adherencia de los NTC sobre los refuerzos micrométricos como atestiguan los ensayos de resistencia a los ultrasonidos.

El experto en la técnica encontrará otras ventajas tras la lectura de los ejemplos siguientes, ilustrados por las figuras adjuntas, que se proporcionan a título ilustrativo.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa el esquema de un montaje utilizado para el procedimiento de refuerzo de la adhesión de los NTC a la superficie de un material mediante CVD.

Las figuras 2, 3, 4, 5, 6 y 7 son imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido (MEB) de un refuerzo híbrido compuesto de NTC y una micropartícula, que acentúa la diferencia morfológica con una capa de depósito de carbono de espesor variable sobre la superficie de una micropartícula y de NTC para las figuras 4, 5, 6 y 7 o sin capa de depósito de carbono sobre la superficie de una micropartícula y de NTC para las figuras 2 y 3.

Las figuras 4 y 5 muestran refuerzos híbridos de acuerdo con la invención con un depósito de carbono sobre la superficie de dichos refuerzos obtenidos por el método del CVD. Las figuras 6 y 7 muestran los detalles del depósito sobre la superficie de una micropartícula y un NTC.

La figura 6 muestra una ampliación de un NTC que aparece en color gris revestido por una capa de carbono más oscuro y

La figura 7 muestra una capa de depósito homogéneo que aparece en color gris intenso sobre la superficie de la micropartícula que aparece de color negro.

La figura 8 muestra el resultado del análisis espectroscópico de la pérdida de energía electrónica en la superficie de una partícula tras el depósito de carbono, que confirma la presencia de una capa de carbono de espesor nanométrico.

La figura 9 representa la evolución del peso de carbono depositado sobre un refuerzo híbrido en función del tiempo de deposición del carbono.

La figura 10 representa la evolución del peso de carbono depositado sobre un nanotubo individual en función del tiempo de deposición del carbono.

La figura 11 muestra el alqueno lineal del diámetro de los NTC en función del tiempo de depósito de carbono.

Las figuras 12A y 12B muestran la influencia de los parámetros de síntesis. La figura 12A muestra la influencia de la duración del depósito y la figura 12B muestra la influencia de la temperatura de deposición sobre la relación entre la intensidad de la banda D y de la banda G (ID/IG) obtenida mediante espectroscopia Raman, que se utiliza convencionalmente para evaluar cuantitativamente la calidad estructural de los NTC (también denominado índice de

grafitización). El tiempo de depósito tiene poca influencia sobre la relación ID/IG del depósito de carbono sobre la superficie de las partículas micrométricas. Sin embargo, una temperatura de deposición elevada del carbono sobre los NTC favorece un cociente ID/IG más bajo que el anterior, lo que sugiere la presencia de pocos defectos estructurales y por lo tanto una pureza elevada de la capa de carbono depositada sobre los NTC [8]. El procedimiento de depósito de una nanocapa de carbono no aumenta, por tanto, la cantidad de defectos de los NTC. Este procedimiento puede utilizarse también para aumentar con posterioridad el diámetro externo de los NTC de manera homogénea y precisa sin modificar la naturaleza de estos últimos.

Las figuras 13 - 18 muestran el efecto de la fijación de los NTC por deposición de carbono sobre la superficie de los refuerzos híbridos. Las figuras 13 y 14 constituyen imágenes obtenidas con el MEB que muestran la separación de los NTC de los refuerzos híbridos, sin el depósito de carbono, después de respectivamente, 1 minuto y 5 minutos de ultrasonidos de baja potencia. Las figuras 15 y 16 constituyen imágenes obtenidas con el MEB que muestran, en las mismas condiciones de operación, es decir, después de respectivamente, 1 minuto y 5 minutos de ultrasonidos de baja potencia, que los NTC recubiertos de una capa de carbono siguen soldados a los refuerzos recubiertos de carbono, de los que dependen. Las figuras 17 y 18 constituyen imágenes obtenidas con el MEB que muestran que, incluso después de 30 minutos de exposición a ultrasonidos a potencia máxima, se conserva la morfología de los refuerzos híbridos recubiertos con una capa de carbono, lo que demuestra de esta forma que el depósito de una capa de carbono sobre los refuerzos híbridos ayuda a fijar mejor los NTC sobre la superficie de las partículas micrométricas.

La figura 19 muestra la comparación de la conductividad eléctrica de los refuerzos híbridos antes y después del depósito de carbono, lo que evidencia la influencia positiva del depósito de carbono sobre las propiedades eléctricas de los refuerzos híbridos.

Las figuras 20 y 21 son imágenes obtenidas por MEB que muestran los refuerzos híbridos recubiertos con una capa de carbono. En la figura 20, la capa de depósito de carbono se realiza con un procedimiento que utiliza acetileno. Se observa una capa de depósito de carbono delgada. En la figura 21, la capa de depósito de carbono sobre el refuerzo híbrido se obtiene con un procedimiento que utiliza una mezcla de xileno y acetileno. El espesor de la capa de depósito de carbono es adecuado para fijar los NTC sobre la superficie de los refuerzos.

La figura 22 reagrupa las imágenes obtenidas con el MEB que muestran (i) una fibra de carbono desnuda (imagen de la izquierda) y que muestra después (ii) la misma fibra de carbono recubierta con NTC, que igualmente se denomina fibra híbrida, tras el crecimiento de dichos NTC por CVD catalítico (imagen central), y que finalmente muestra (iii) dicha fibra híbrida recubierta con una fina capa de carbono (imagen de la derecha, arriba) o de una capa de carbono espesa (imagen de la derecha, abajo) de acuerdo con el procedimiento de la invención. Las figuras 23A, 23B y 23C representan las curvas de tracción (i) de resina de la

Las figuras 23A, 23B y 23C representan las curvas de tracción (i) de resina para la figura 23a, (ii) de materiales compuestos que incluyen un 0,5 % en peso de refuerzos híbridos (partículas híbridas de  $Al_2O_3$ ) no de acuerdo con la invención para la figura 23b y materiales compuestos que incluyen un 0,5 % en peso de refuerzos híbridos (partículas híbridas de  $Al_2O_3$ ) recubiertas de una nanocapa de carbono de acuerdo con la invención para la figura 23c.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1

Se realiza el depósito de una nanocapa de carbono sobre fibras de carbono denominadas "largas o continuas" con una longitud de 20 cm injertadas de nanotubos de carbono cuya síntesis se describe en la patente FR 0806869. El depósito de carbono se obtiene en el mismo reactor CVD que se ha descrito anteriormente y que se representa en la figura 1, y que opcionalmente se puede realizar de forma dinámica para un tratamiento en continuo de los diferentes materiales.

El espesor, la morfología y las propiedades estructurales de la capa de carbono depositada se controlan ajustando finamente los parámetros del procedimiento de acuerdo con la invención (temperatura, tiempo, caudal de gas...) de acuerdo con las condiciones siguientes:

Parámetros	Capa fina de nano C	Capa gruesa de nano C
Temperatura (°C)	850	850
Fuente(s) de carbono	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> 10 mUh	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 0,05 l/min + C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> 10 ml/h
Tiempo (min)	15min	15 min
Gas portador (l/min)	Ar 0,8 + H <sub>2</sub> 0,2	Ar 0,8 + H <sub>2</sub> 0,2

Las fibras de carbono se fotografían al microscopio electrónico en diferentes etapas del proceso de fabricación de los refuerzos híbridos de acuerdo con la invención y se pueden ver en la figura 22.

5

### Ejemplo 2

Partículas de alúmina con un diámetro comprendido entre 1 y 5 µm recubiertas de NTC, denominado refuerzo híbrido de partida, se introdujeron en un horno como el que se muestra en la figura 1. A continuación, se aplica el procedimiento de acuerdo con la invención en las condiciones siguientes:

10

Temperatura del horno: 850 °C,

Tiempo de depósito: 20 min,

Gas inerte: Ar: 0,8 l/min; H<sub>2</sub>: 0,2 l/min;

15

Fuente de carbonos:

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, inyectado a una velocidad de 0,05 l/min

Xileno, inyectado a una velocidad de 10 ml/h

Al finalizar este procedimiento, se ha depositado una capa de carbono sobre la estructura híbrida de la partícula de alúmina recubierta de NTC para fijar de ventaja los NTC sobre las partículas de alúmina.

20

Los ensayos de separación realizados con ultrasonidos atestiguan una mejora significativa de la adhesión de los NTC sobre las partículas de alúmina como se muestra en las figuras 13 a 18.

25

Al comparar la curva de tracción (i) de una resina epoxi (Résoltech® 1080S y 1084) de la figura 23a, (ii) la curva de tracción de un material compuesto cuya matriz es esta misma resina epoxi mezclada con un 0,5 % en peso de refuerzos híbridos (NTC sobre las micropartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de partida de la figura 23b y (iii) la curva de tracción de un material compuesto cuya matriz es la misma resina epoxi mezcla con un 0,5 % en peso de refuerzos híbridos (NTC sobre las micropartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) revestidas de una nanocapa de carbono, de acuerdo con la invención, de la figura 23c, se constata que el módulo se ha multiplicado por 4 o 6, respectivamente.

30

### REFERENCIAS

1. Honglertkongsakul, K., P.W. May, y B. Paosawatanyong, Electrical and optical properties of diamond-like carbon films deposited by pulsed laser ablation. *Diamond and Related Materials*, 2010. 19(7-9): p. 999-1002.

35

2. Zeb, S., et al., Deposition of Diamond-like Carbon Films using Graphite Sputtering in Neon Dense Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2007. 27(2): p. 127-139.

40

3. Manhabosco, T.M. y I.L. Muller, Electrodeposition of diamond-like carbon (DLC) films on Ti. *Applied Surface Science*, 2009. 255(7): p. 4082-4086.

4. Taylor, C.A. y W.K.S. Chiu, Characterization of CVD carbon films for hermetic optical fiber coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2003. 168(1): p. 1-11.

5. Mahajan, S.S., et al., Monitoring structural defects and crystallinity of carbon nanotubes in thin films. *Pramana Journal of Physics*, 2010. 74(3): p. 447-455.

45

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de refuerzo de la adhesión de nanotubos de carbono a la superficie de un material que constituye un refuerzo híbrido, que comprende las siguientes etapas realizadas bajo una corriente de gas(es) inerte(s), opcionalmente en una mezcla con hidrógeno:
- (i) calentamiento en un recinto de reacción de dicho refuerzo híbrido que comprende NTC en su superficie, a una temperatura que va de 500 °C a 1.100 °C;
- 10 (ii) introducción en dicho recinto de una fuente de carbono compuesta por acetileno y/o xileno, en ausencia de catalizador;
- (iii) exposición a la fuente de carbono de dicho refuerzo híbrido, calentado durante un tiempo suficiente para obtener una capa de carbono de espesor controlado en la superficie de dicho material y de dichos NTC que lo recubre;
- 15 (iv) recuperación opcional tras enfriamiento de dicho refuerzo obtenido al finalizar la etapa (iii), recubierto con una capa de carbono y que comprende NTC revestidos mediante una capa de carbono.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el refuerzo en dicho refuerzo híbrido se presenta en forma de fibras, cortas o largas, con un diámetro de 1 a 100 µm, en particular de fibras con un diámetro de 4 a 50 µm, o de partículas con un diámetro de 0,1 a 100 µm.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material utilizado como refuerzo se selecciona del grupo que comprende:
- fibras de carbono, de vidrio, de alúmina, de carburo de silicio (SiC), de roca;
- 25 - materiales cerámicos seleccionados en el grupo que comprende partículas y/o fibras de nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), carburo de boro (B<sub>4</sub>C), carburo de silicio (SiC), carburo de titanio (TiC), cordierita (Al<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>AlSi<sub>5</sub>O<sub>18</sub>), mullita (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), nitruro de aluminio (AlN), nitruro de boro (NB), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), boruro de aluminio (AlB<sub>2</sub>), óxido de magnesio (MgO), óxido de cinc (ZnO), óxido magnético de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) circonio (Zr<sub>2</sub>O), sílice (Si<sub>2</sub>O), humos de sílice, CaO, La<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>SrCuO<sub>4</sub>, Nd<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, silicatos de aluminio (arcillas).
- 30 4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa (i) el material se calienta a una temperatura que va de 700 °C a 900 °C, y más ventajosamente aun de 750 °C a 850 °C.
- 35 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa (ii), el acetileno se introduce en el recinto de reacción en forma de gas, en una cantidad superior a 0 y que llega hasta un 20 % en volumen del gas total presente en dicho recinto.
- 40 6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa (ii), el xileno se introduce en el recinto de reacción en forma de microgotículas mediante un pulverizador.
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que en la etapa (ii), el acetileno se introduce en el recinto de reacción con una velocidad lineal de  $5,0 \times 10^{-6}$  a  $1,0 \times 10^{-1}$  m/s y/o en el que en la etapa (ii), el xileno se introduce en el recinto de reacción a un caudal que varía entre 0,1 y 0,7 ml/min.
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa (iii), dicho refuerzo híbrido se expone a la fuente de carbono durante un tiempo de 1 a 60 minutos dependiendo del espesor deseado de la capa de carbono.
- 50 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el procedimiento de refuerzo de la adhesión de NTC en la superficie de un material es en continuo.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que en la etapa (iv), dicho refuerzo híbrido, recubierto de una capa de carbono, obtenido al finalizar la etapa (iii) se recupera opcionalmente tras una etapa de enfriamiento a una temperatura comprendida entre 15 y 150 °C.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que las etapas (i) a (iv) se realizan bajo una corriente de gas(es) inerte(s) opcionalmente mezclados con hidrógeno con una relación hidrógeno/gas(es) inerte(s) que va de 0/100 a 50/50.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el espesor de la capa de carbono está comprendido entre 0,002 y 5 µm, ventajosamente entre 2 y 250 nm.
- 65 13. Refuerzo híbrido que se puede obtener mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, dicho refuerzo híbrido se presenta en la forma (i) de un refuerzo, que comprende en su superficie (ii) NTC, estando dicho refuerzo y dichos NTC recubiertos de una capa de carbono.

## ES 2 578 614 T3

14. Refuerzo de acuerdo con la reivindicación 13, que tiene una captación de peso comprendida entre 0 y 150 % con respecto al peso del material de partida.
- 5 15. Utilización de un refuerzo de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, para la preparación de materiales compuestos estructurales y funcionales.
16. Utilización de un refuerzo de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 o 14, para la preparación de pinturas o barnices, de hilos o de bandas.
- 10 17. Procedimiento de aumento controlado del diámetro de NTC que comprende además las etapas del procedimiento como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 15 18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, que comprende, antes de las etapas del procedimiento como se ha definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, una etapa de crecimiento de NTC sobre dichos refuerzos mediante CVD en presencia de catalizador y, posteriormente, una etapa de desactivación de dicho catalizador mediante un tratamiento térmico bajo  $H_2$ .

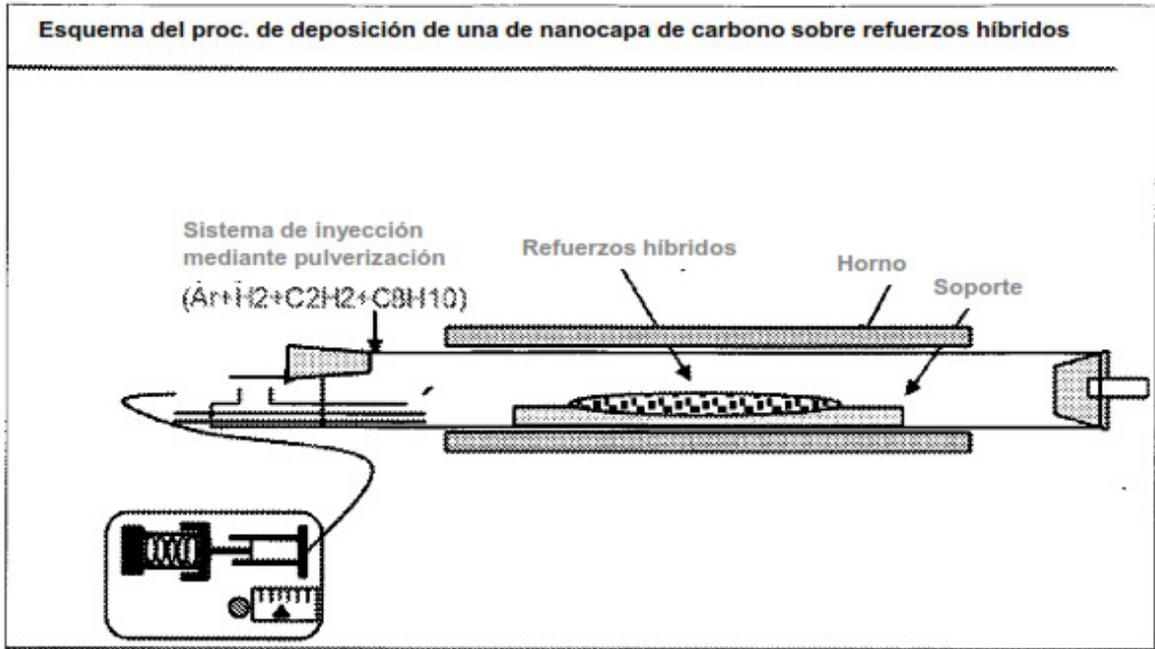


FIG.1

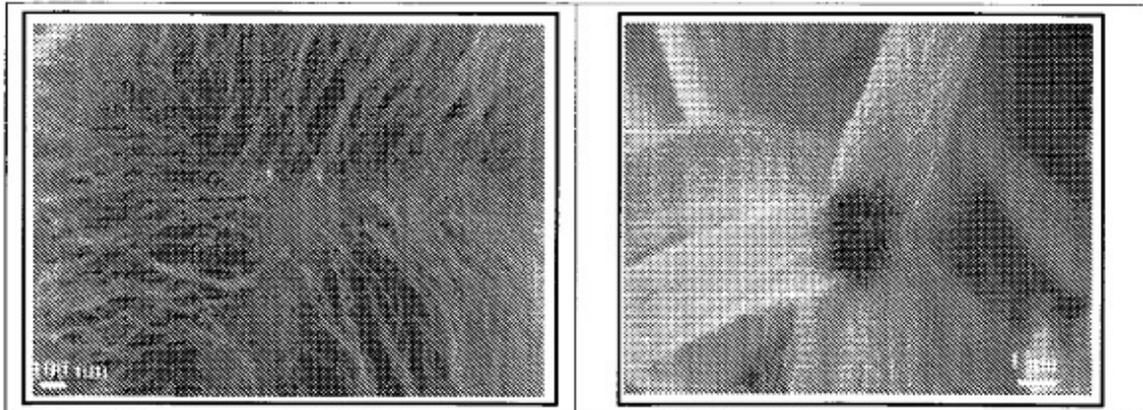
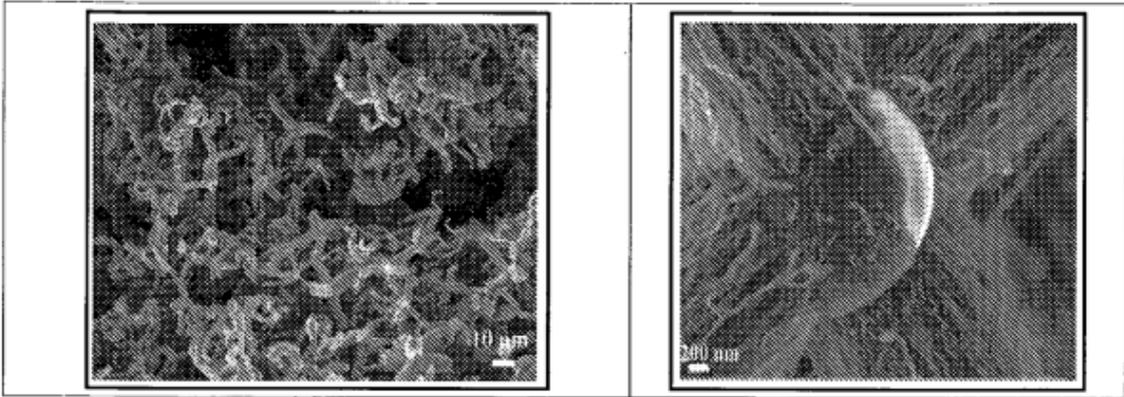


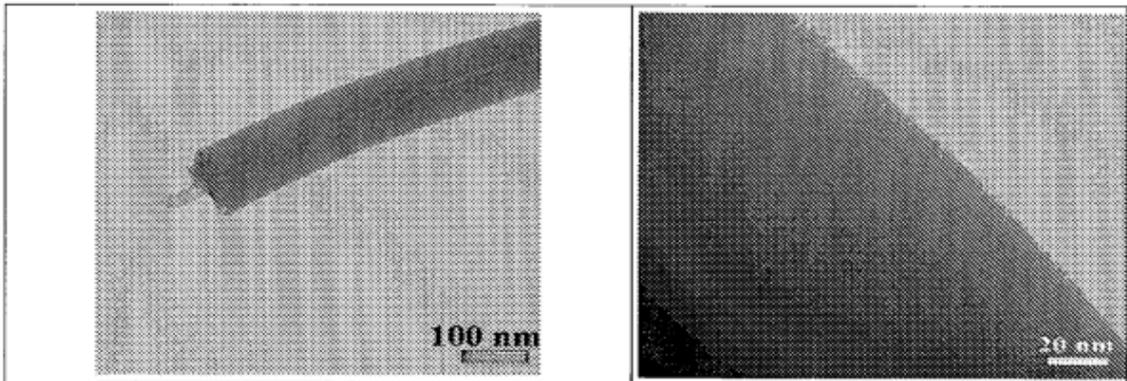
FIG.2

FIG.3



**FIG.4**

**FIG.5**



**FIG.6**

**FIG.7**

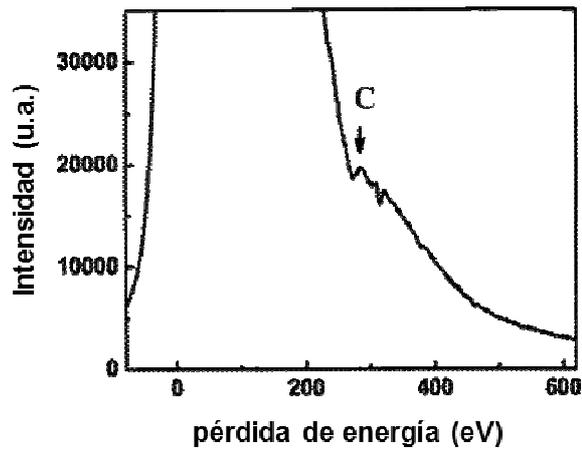


FIG.8

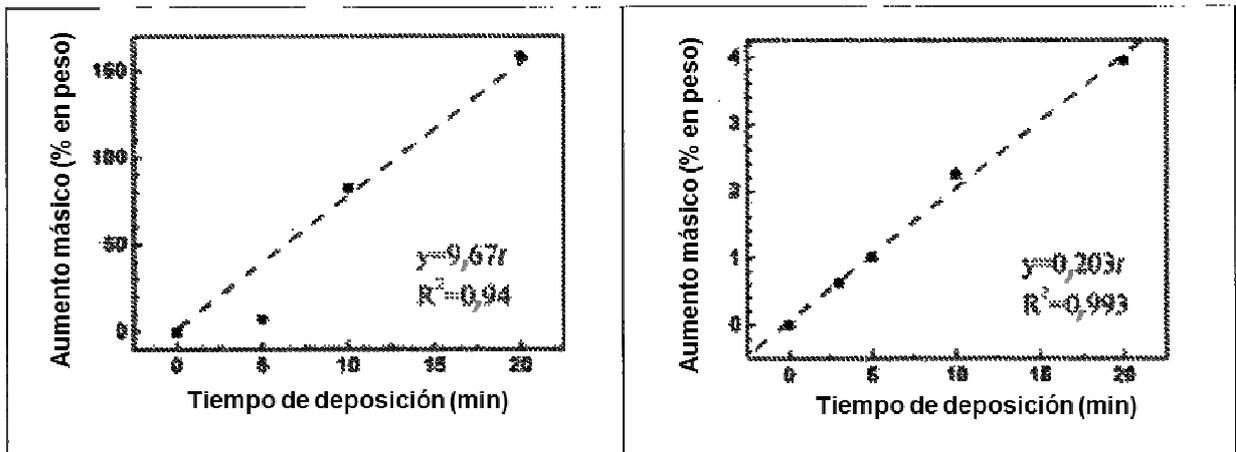


FIG.9

FIG.10

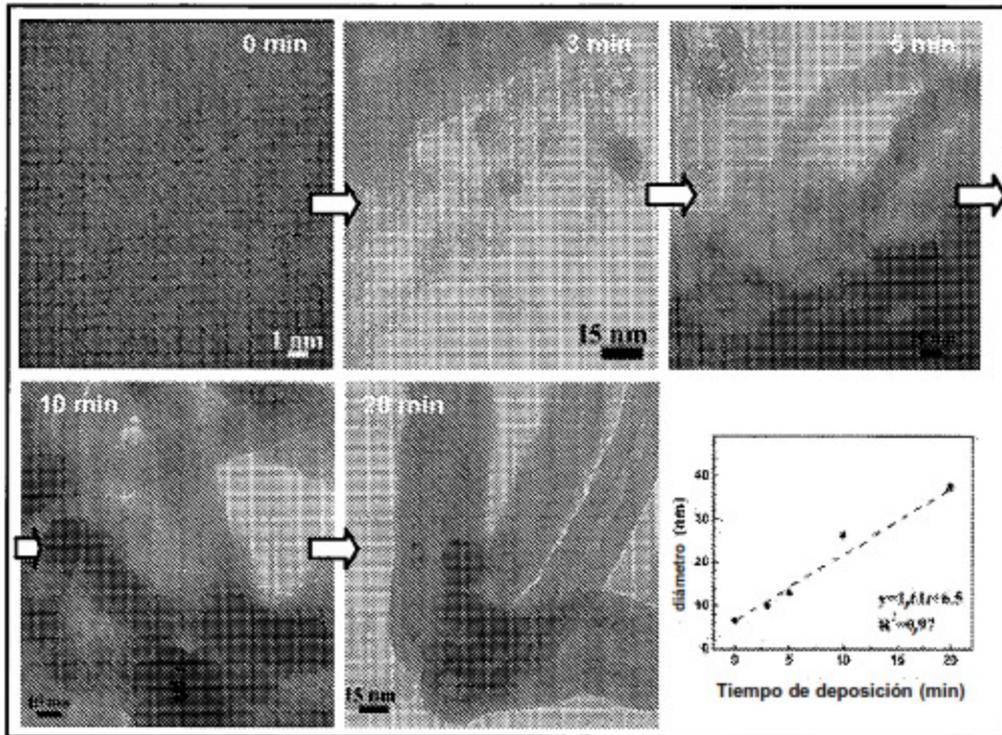


FIG.11

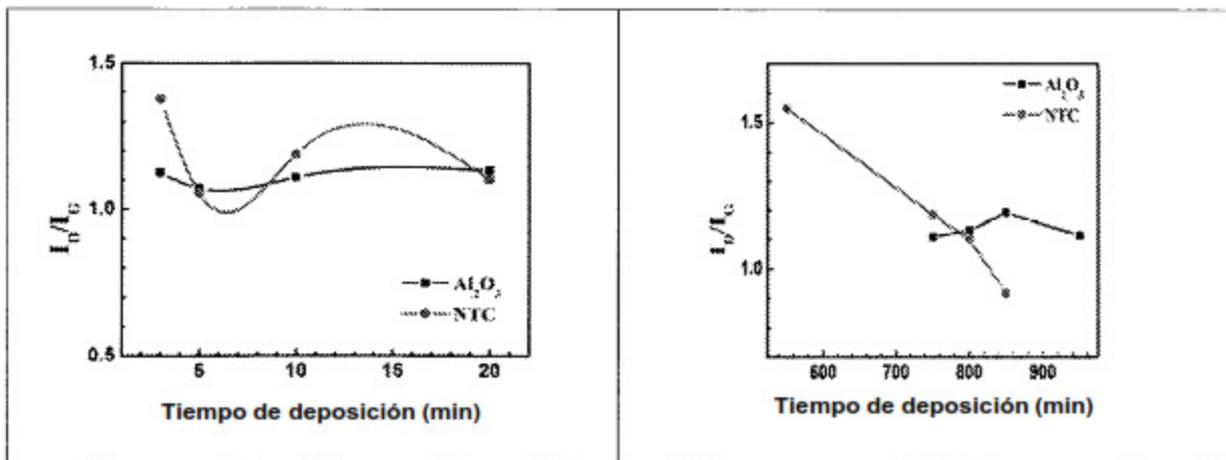


FIG.12A

FIG.12B

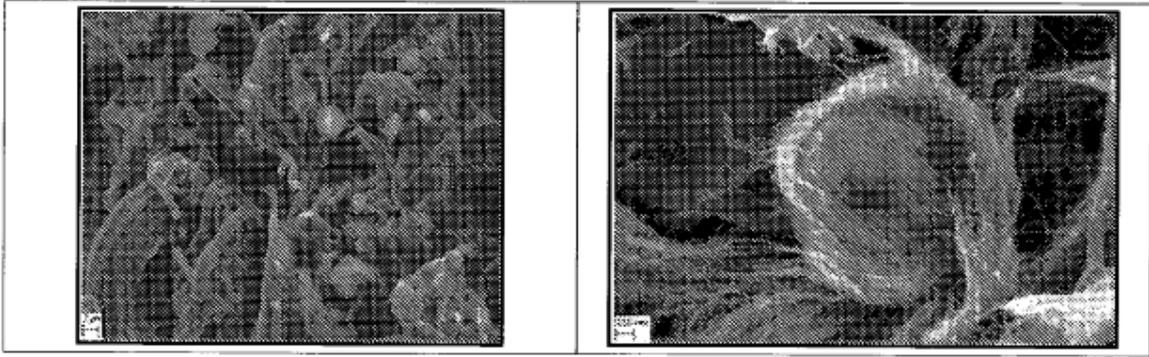


FIG.13

FIG.14

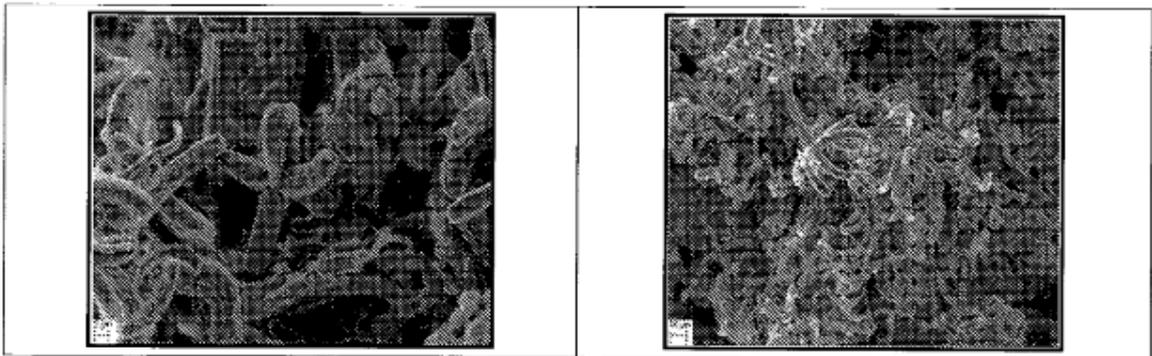


FIG.15

FIG. 16

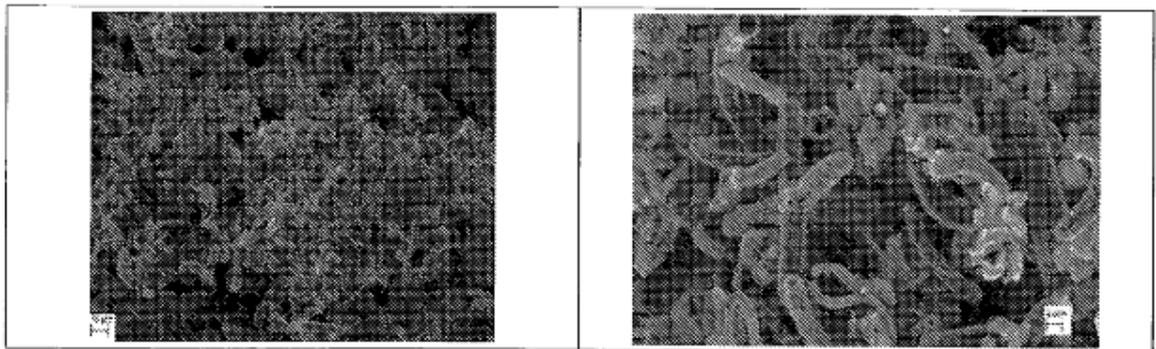


FIG.17

FIG. 18

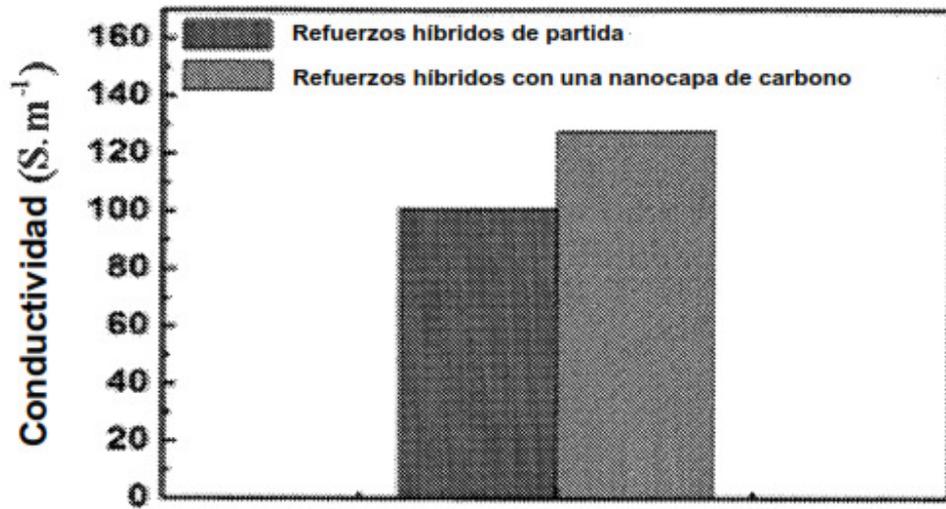


FIG.19

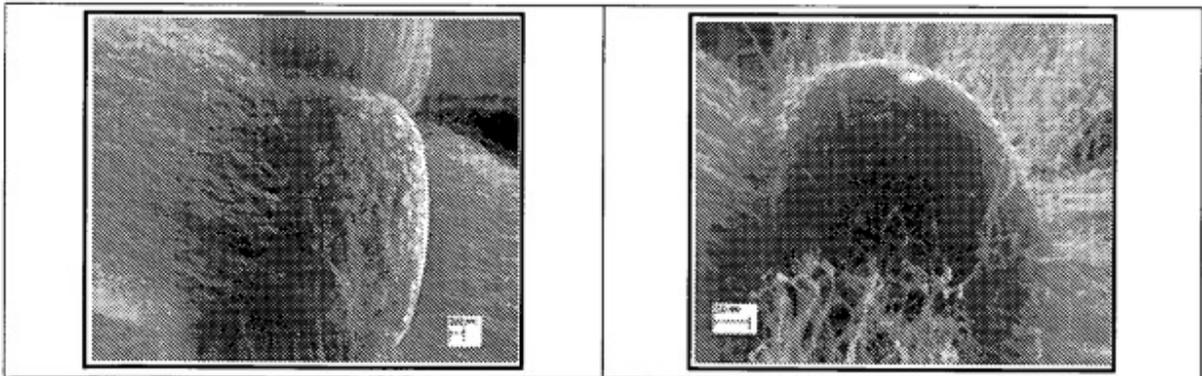


FIG.20

FIG. 21

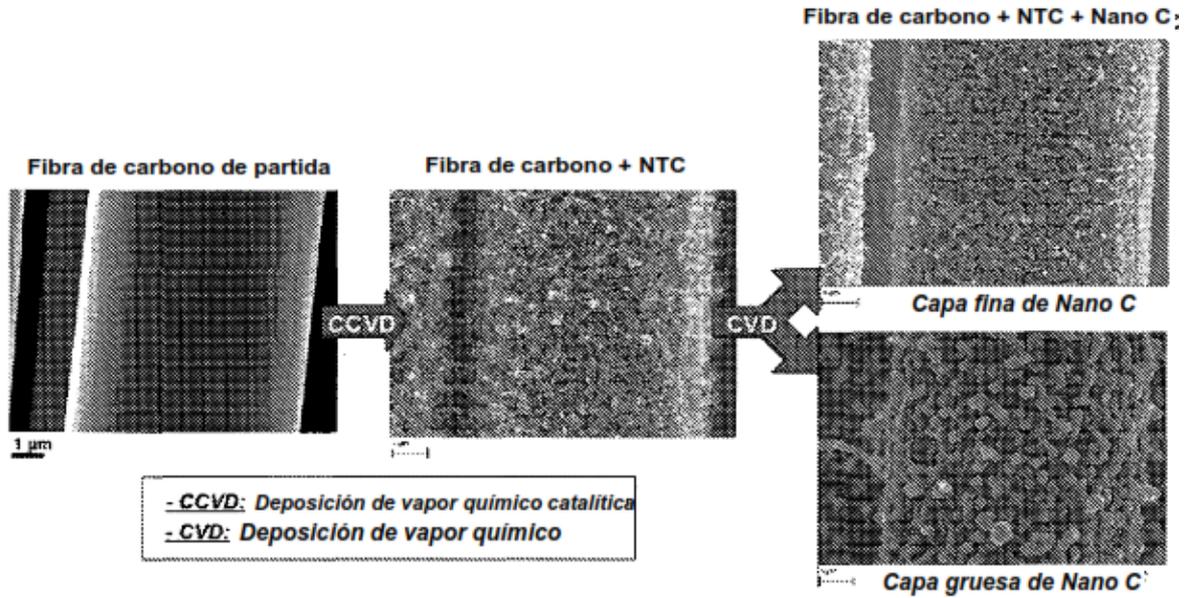


FIG.22

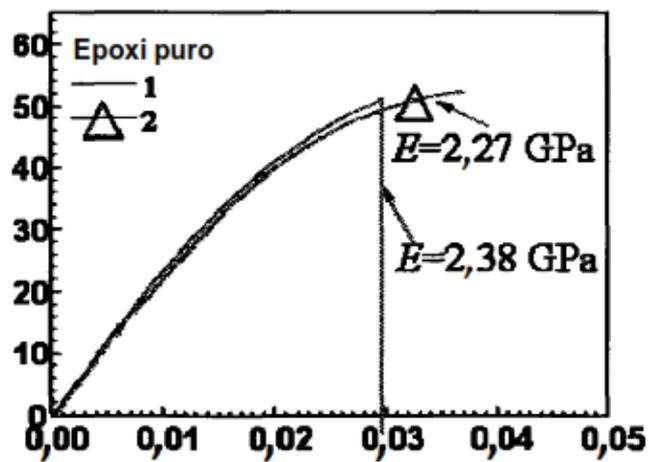


FIG. 23A

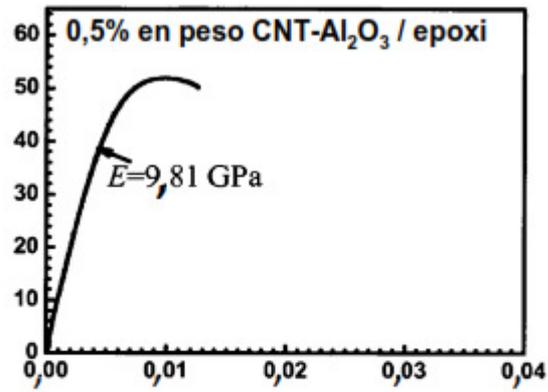


FIG. 23B

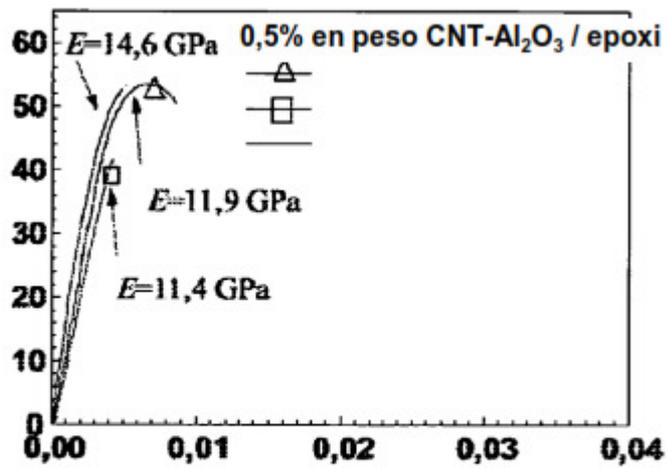


FIG.23C