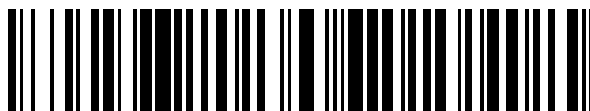


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 629**

51 Int. Cl.:

C01B 31/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2012** **E 12810373 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016** **EP 2788288**

54 Título: **Procedimiento de síntesis mejorado de nanotubos de carbono sobre multisoportes**

30 Prioridad:

08.12.2011 FR 1161344

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;
DICHARA, ANTHONY y
YUAN, JINKAI**

74 Agente/Representante:

VIGAND, Philippe

ES 2 578 629 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

Procedimiento de síntesis mejorado de nanotubos de carbono sobre multisoportes

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono en la superficie de un material.

Más concretamente, la invención tiene por objeto un procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono (abreviado NTC) por deposición química en fase vapor (abreviada como CVD) en la superficie de artículos bajo una corriente de
10 gas(es) inerte(s) utilizando (i) una fuente de carbono compuesta por acetileno y/o xileno, y (ii) un catalizador que comprende ferroceno, presentándose dichos artículos en forma de una mezcla A (i) de partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno y (ii) de partículas y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos y/o que comprenden al menos un átomo de silicio.

15 La presente invención también se refiere a las mezclas que se pueden obtener por este procedimiento, comprendiendo los objetos dichas mezclas, así como su uso en todos los campos de aplicación de los nanotubos de carbono conocidos, especialmente como refuerzo para la preparación de los materiales compuestos estructurales y funcionales. En la descripción que sigue, las referencias entre corchetes [] citan la lista de referencias presentada al final del texto.

20 Los nanotubos de carbono (NTC) suscitan gran interés en el mundo de la investigación, tanto desde el punto de vista del fundamento científico como de la aplicación, ya que sus propiedades son excepcionales en muchos campos. Desde un punto de vista mecánico, los NTC tienen a la vez una rigidez excelente comparable a la del acero, siendo al mismo tiempo muy ligeros (6 veces más ligeros que el acero). Los NTC tienen también una buena conductividad
25 térmica y eléctrica. Los NTC ya se han propuesto como refuerzos en los materiales compuestos.

A pesar de las propiedades muy interesantes de los NTC, hoy en día, su uso para reforzar las estructuras de los materiales compuestos ha resultado ser poco satisfactoria. Efectivamente, se ha obtenido poca, o ninguna mejora, de las propiedades mecánicas del material compuesto, tales como, por ejemplo, la resistencia a la tracción, a la flexión y
30 a la compresión, rigidez y duración de vida, aligeramiento del peso específico, resistencia a la corrosión. Por otra parte, la mejora de las propiedades de conducción eléctrica y/o térmica no ha sido suficiente. Esto se puede explicar, por ejemplo, debido al deterioro de los NTC o de sus propiedades durante la dispersión de los NTC, por la mala dispersión o alineación en la matriz del material compuesto, debido a la resistencia de contacto elevada entre los NTC y/o los NTC y su entorno (matriz, sustratos, etc.), por la adición de tensioactivos/dispersantes, por una interfase insuficiente entre
35 los NTC y la matriz, o también por el uso de un índice elevado de NTC.

Una alternativa consiste en utilizar refuerzos convencionales, como por ejemplo, partículas y fibras de carburo de silicio (SiC), alúmina (Al_2O_3), fibras de carbono, en cuya superficie se sintetizan los nanotubos de carbono (NTC). El documento WO 2010/066990 describe especialmente la síntesis de los NTC en la superficie de los refuerzos
40 usando una fuente de carbono compuesta de xileno y acetileno y un catalizador que comprende ferroceno.

Sin embargo, el crecimiento, la densidad y la morfología de los NTC no son muy satisfactorias, y los rendimientos en peso se acercan al 10 %. Existe, por tanto, una necesidad real de un procedimiento de síntesis de NTC en la superficie de un material,
45 especialmente para un material que se pueda utilizar como refuerzo, por ejemplo, en materiales compuestos, que mitigue los defectos, inconvenientes y obstáculos de la técnica anterior, que sea industrialmente factible y económicamente interesante.

Además, existe la necesidad real de disponer de un procedimiento de síntesis de NTC en la superficie de un material,
50 especialmente para un material que se pueda utilizar como refuerzo, por ejemplo, en materiales compuestos:

- que pueda adaptarse a los diferentes tipos y geometrías de los materiales/refuerzos a tratar (fibras cortas, largas, partículas, etc.);
- que permita una homogeneidad, especialmente de diámetro, densidad y disposición de los NTC depositados;
- 55 – que garantice buenos rendimientos de síntesis de los NTC;
- que permita modular los parámetros del procedimiento para adaptar la homogeneidad, el diámetro y la densidad de los NTC a la aplicación prevista,
- adaptar la temperatura de síntesis de CVD a la naturaleza de los materiales/refuerzos a tratar.

60 De esta forma se ha descubierto, de forma totalmente sorprendente, que el hecho de mezclar previamente los refuerzos micrométricos de acuerdo con la invención y, posteriormente, hacer crecer los NTC por CVD en forma de aerosol sobre los mismos refuerzos mezclados, especialmente las micropartículas de Al_2O_3 (alúmina) y de SiC (carburo de silicio) permite mejorar de forma importante el rendimiento durante la síntesis de los NTC.

65 La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de NTC mediante CVD en la superficie de artículos,

presentándose dichos artículos en forma de una mezcla A (i) de partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno, ventajosamente Al_2O_3 y (ii) de partículas y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio, comprendiendo dicho procedimiento las siguientes etapas, realizadas bajo una corriente de gas(es) inerte(s), opcionalmente mezclados con hidrógeno:

- (i) calentamiento en un recinto de reacción de dicha mezcla A de artículos a una temperatura comprendida entre 400°C y 900°C ;
- (ii) introducción en dicho recinto de una fuente de carbono compuesta por acetileno y/o xileno, y un catalizador que comprende ferroceno;
- (iii) exposición de dicha mezcla A, calentada, a dicha fuente de carbono y a dicho catalizador que comprende ferroceno durante un tiempo suficiente para obtener NTC en la superficie de los artículos que constituyen dicha mezcla A;
- (iv) recuperación de una mezcla B al finalizar la etapa (iii), opcionalmente tras una etapa de enfriamiento, estando formada dicha mezcla B por la mezcla A de artículos que comprenden NTC en su superficie;
- (v) opcionalmente, separación de las partículas y/o fibras de Al_2O_3 que comprenden NTC en su superficie de las partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de silicio, comprendiendo estas últimas NTC en su superficie.

El procedimiento de la invención tiene, entre otras, la ventaja de optimizar los rendimientos másico y químico global de la síntesis de los NTC con respecto a la técnica anterior. También permite igualmente realizar la síntesis de nanotubos "en continuo" cuando esto se desea, y a temperaturas más bajas que los procedimientos conocidos y para materiales sobre los cuales el crecimiento de los NTC es, de manera general, poco reproducible y/o poco homogéneo en lo que respecta al diámetro y a la densidad de los NTC (número de NTC por unidad de superficie). Tiene la ventaja de ser muy adecuado especialmente para mezclas, de acuerdo con la invención, (i) de partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno, ventajosamente Al_2O_3 y (ii) de partículas y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio independientemente de que las fibras sean cortas, largas o continuas.

Estas ventajas, entre otras, hacen que el procedimiento de la invención sea especialmente interesante, en particular desde el punto de vista industrial.

De acuerdo con una realización de dicho procedimiento, el material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio se selecciona entre el nitrato de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC), sílice (SiO_2), TiC y B_4C .

La invención se refiere también a una mezcla (denominada también mezcla B) de (i) partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno, ventajosamente Al_2O_3 y de (ii) partículas y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio, comprendiendo dichas partículas y/o fibras NTC en su superficie, que se pueden obtener mediante un procedimiento como el que se ha definido anteriormente.

Por último, la invención se refiere al uso de una mezcla (denominada también mezcla B), tal como se ha definido anteriormente, que se puede obtener al finalizar un procedimiento como el que se ha definido anteriormente, como refuerzo para la preparación de materiales compuestos estructurales y funcionales y/o como material (di)eléctrico y/o en el campo de la electrotecnia, la microelectrónica o las telecomunicaciones y/o como refuerzo para la preparación de pinturas y barnices.

Por "nanotubo" se entiende, en el sentido de la presente invención, una estructura tubular basada en carbono y 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.

En el contexto de la invención, los términos "sintetizar", "depositar" o también "hacer crecer" se pueden utilizar para designar el mismo fenómeno, es decir, sintetizar NTC que crecen directamente sobre la superficie del material/refuerzo.

En el marco de la invención, por "material compuesto" se entiende un material constituido por al menos dos componentes. Uno es la "matriz", que garantiza la cohesión del material compuesto. El otro es "el refuerzo" o "el reforzante" que garantiza al material compuesto calidades/propiedades físicas y mecánicas más interesantes que solamente con la matriz.

En el marco de la presente invención, los términos "material", "refuerzo" o "material/refuerzo" se utilizan de forma indistinta para designar un material que comprende al menos un átomo de oxígeno, por ejemplo Al_2O_3 y un material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio, tal como por ejemplo, nitrato de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC), sílice (SiO_2), TiC y B_4C , pudiéndose utilizar dichos materiales para garantizar, por ejemplo, a los materiales compuestos propiedades físicas y mecánicas tales como, por ejemplo la resistencia a la tracción, a la flexión y a la compresión, rigidez y duración de vida, resistencia al rozamiento y al desgaste, disminución

del peso específico, resistencia a la corrosión, conductividad eléctrica y térmica y blindaje contra las ondas electromagnéticas.

5 En el contexto de la invención, se dice que una fibra es "larga o continua" si su longitud es igual o superior a 20 cm y se dice que una fibra es "corta" si su longitud es inferior a 20 cm. El procedimiento puede ser similar si se tratara de sintetizar los NTC en la superficie de partículas y fibras cortas.

10 En el sentido de la presente memoria descriptiva, el término "superficie específica" se refiere a la superficie específica BET, tal como se determina por adsorción de nitrógeno, de acuerdo con el bien conocido método denominado de BRUNAUER - EMMET - TELLER que se describe en el Journal of the American Chemical Society, volumen 60, página 309 51938 y que corresponde a la norma internacional ISO 5794/1.

La invención se va a describir ahora con más detalle.

15 Las características mejoradas del procedimiento de la invención, es decir, el aumento del rendimiento másico, aumento del diámetro de los NTC y aumento de la densidad de los NTC se pueden explicar por la aplicación de la combinación específica: acetileno, xileno, ferroceno y mezcla de (i) partículas y/o fibras de Al_2O_3 y (ii) de partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de silicio.

20 La presente invención aplica una mezcla A (i) de partículas sólidas o huecas, de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno, ventajosamente Al_2O_3 , y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno, ventajosamente Al_2O_3 y (ii) de partículas de un material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio, huecas o sólidas, y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio. Ventajosamente, el material que comprende al menos un átomo de silicio se selecciona entre el nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC) y sílice (SiO_2) y el carburo se selecciona entre TiC y B_4C .

30 La relación en masa entre la mezcla A de (partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno, ventajosamente Al_2O_3) / (partículas y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio) puede estar comprendida entre 10/90 y 90/10, ventajosamente entre 25/75 y 75/25, aun mejor entre 40/60 y 60/40.

35 Cuando se trata de fibras, estas fibras pueden tener un diámetro de 1 a 100 μm , ventajosamente de 4 a 50 μm . Cuando se trata de partículas, estas partículas pueden tener un diámetro de 0,1 a 100 μm , ventajosamente de 0,2 a 40 μm .

Ventajosamente, la mezcla A es una mezcla de partículas de Al_2O_3 y de partículas de carburo de silicio (SiC).

40 El catalizador puede comprender exclusivamente ferroceno. También puede incluir ferroceno, opcionalmente mezclado con otro catalizador seleccionado en el grupo de organometálicos que comprende ftalocianina, pentacarbonilo de hierro.

De acuerdo con una realización, cuando se aplican de 0,1 a 0,5 g de mezcla A, se introducen de 0,01 a 0,3 g/ml de ferroceno en xileno y/o acetileno.

45 El caudal de xileno-ferroceno puede ser de 0,05 a 0,5 ml/min (ventajosamente de 0,2 ml/min) y el caudal de acetileno puede ser de 0,01 a 0,1 l/min (ventajosamente de 0,04 l/min).

50 El recinto de reacción puede ser cualquier dispositivo que permita una introducción simultánea y controlada de los precursores químicos, provisto como mínimo de un horno con un sistema de circulación de gases y de al menos un caudalímetro para gases y/o líquidos que permita medir y controlar con precisión los caudales de gases y líquidos. Un ejemplo de dispositivo que pueda convenir a la aplicación del procedimiento de la invención se indica en la figura 12.

55 De acuerdo con una realización de dicho procedimiento, la temperatura de calentamiento de la etapa (i) está comprendida entre 400 y 900 $^{\circ}\text{C}$, ventajosamente entre 650 y 900 $^{\circ}\text{C}$ si se desea un buen rendimiento o entre 400-550 $^{\circ}\text{C}$ si se necesita una temperatura de síntesis/tratamiento baja.

60 En el caso de temperaturas de síntesis de los NTC inferiores a 600 $^{\circ}\text{C}$, el depósito de los NTC se realiza solamente sobre las partículas y/o las fibras de la mezcla A. En efecto, en estas condiciones, no se observa ningún depósito de carbono ni sobre el tubo de cuarzo, ni sobre la placa de cuarzo que soporta la mezcla A.

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 con una velocidad lineal de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-1}$ m/s. También se puede introducir, por ejemplo, en una cantidad comprendida de 0,1 a 10 % en volumen del gas total.

65 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 tubo 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 todos los gases utilizados en el marco de la presente invención.

En la etapa (ii), el xileno se introduce en el recinto de reacción en forma líquida, opcionalmente mezclado con el ferroceno. Cuando el ferroceno se introduce por vaporización, el xileno se introduce solo. El sistema utilizado para la introducción de xileno, solo o mezclado con el ferroceno, puede ser cualquier sistema que permita su inyección mediante, por ejemplo, un atomizador, un vaporizador, un nebulizador, un aerosolizador.

El caudal de xileno, solo o mezclado con el ferroceno, puede estar comprendido entre 5 y 40 ml/h o 0,05 a 0,5 ml/min, por ejemplo entre 10 y 25 ml/h para un tubo de CVD de aproximadamente 45 mm de diámetro.

De acuerdo con una realización, en la etapa (ii), el xileno se puede introducir en el recinto de reacción en forma de microgotículas mediante un pulverizador, opcionalmente mezclado con el ferroceno, controlándose el caudal de líquido a 0,2 ml/min, o controlándose el caudal de xileno de 0,1 a 0,7 ml/min.

Una ventaja de una introducción independiente del ferroceno y la fuente de carbono es la posibilidad de seleccionar el momento de la introducción de uno con respecto al otro, mientras que el control de la relación es posible por medio de la concentración de la solución. De acuerdo con una realización particular de la invención, el xileno se introduce en forma líquida mezclado con el ferroceno. Esto permite aportar una solución técnica interesante para introducir el ferroceno, disolviéndolo en el xileno líquido, para una síntesis en presencia de acetileno.

El contenido de ferroceno en esta mezcla puede comprender de 0,001 a 0,3 g de ferroceno/ml de xileno, por ejemplo, de 0,001 a 0,2 g de ferroceno/ml de xileno, más particularmente de 0,01 a 0,1 g de ferroceno/ml de xileno.

Como se ha indicado anteriormente, en la etapa (ii) el ferroceno también se puede introducir solo en el recinto. En este caso, antes de su introducción, el ferroceno se vaporiza, y es el vapor del ferroceno el que se introduce en el recinto de reacción mediante, por ejemplo, un flujo de gas, por ejemplo, de argón opcionalmente mezclado con hidrógeno.

En la etapa (iii), la mezcla A se puede exponer a continuación a la fuente de carbono y al catalizador durante un periodo de 1 a 120 minutos. Esta duración puede también ser de 5 a 90 minutos, por ejemplo de 5 a 30 minutos. El experto en la materia sabrá adaptar esta duración dependiendo, por una parte, del tamaño y la densidad de los NTC buscados y, por otra, del material y el riesgo de degradación de dicho material durante el tratamiento.

En la etapa (iv), la mezcla B obtenida al finalizar la etapa (iii), que comprende partículas y/o fibras que contienen NTC en su superficie, se puede recuperar (i) sin enfriamiento previo, por ejemplo, a la salida del reactor cuando la síntesis está "en continuo", o (ii) tras enfriamiento a una temperatura de, por ejemplo, 15 a 100 °C.

Al finalizar la etapa (iv), el material que comprende NTC en su superficie se puede utilizar tal cual en las diferentes aplicaciones previstas.

Todas las etapas (i) a (iv) se pueden realizar bajo una corriente de gas(es) inerte(s), opcionalmente mezclados con hidrógeno con una relación hidrógeno/gas(es) inerte(s) de 0/100 a 50/50, por ejemplo de 0/100 a 40/60. Los gases inertes se puedan seleccionar del grupo que comprende helio, neón, argón, nitrógeno y kriptón. La aplicación de las disposiciones anteriores permite, mediante el control del crecimiento de los NTC en la superficie del material/refuerzo, mejorar de forma importante las propiedades de interfase entre los NTC y los refuerzos y las propiedades de los materiales compuestos garantizando una buena dispersión de los NTC en la matriz.

El procedimiento de síntesis de los NTC de acuerdo con la invención tiene la ventaja de poder aplicarse de forma continua.

Por procedimiento de síntesis en continuo, se entiende un procedimiento en el que la introducción de los materiales/refuerzos en cuya superficie se van a sintetizar los NTC no necesita la detención del equipo ni la interrupción de la producción. Un procedimiento continuo es especialmente interesante en el caso en que el material a tratar sea una fibra larga tal como se ha definido anteriormente o en el caso de partículas/fibras cortas en un transportador o lecho fluidizado.

La mezcla B de partículas y/o fibras de acuerdo con la invención que contienen NTC en su superficie, obtenido o que se puede obtener según un procedimiento de acuerdo con la invención, puede estar en la forma de fibras cortas (con una longitud inferior a 20 cm), de fibras largas o continuas (con una longitud igual o superior a 20 cm), y/o en forma de partículas. Dichas partículas y/o fibras obtenidas de acuerdo con el procedimiento de la invención tienen NCT en su superficie y esto con valores buenos y homogéneos tanto para el diámetro como para la densidad (expresada especialmente como número de NTC por μm^2). Así, el número de NTC por μm^2 en la superficie de dichas partículas y/o fibras puede estar comprendido entre 5 y 200 por μm^2 , por ejemplo, entre 30 y 60 por μm^2 .

En general, la mezcla B de la invención tiene una captación de peso, debido al depósito de los NTC, comprendido entre 0,2 y 80 % con respecto al peso del material de partida.

Cuando la mezcla B de la invención está exclusivamente en forma de fibras, la captación de peso está comprendida

más especialmente entre 0,2 y 10 %, por ejemplo entre 0,5 y 5 %, con respecto al peso de la mezcla A de partida.

Quando la mezcla B de la invención está exclusivamente en forma de partículas, la captación de peso está comprendida más especialmente entre 5 y 50 %, por ejemplo entre 10 y 40 % con respecto al peso de la mezcla A de partida.

Las partículas y/o fibras de acuerdo con la invención también pueden tener una superficie específica superior a 150 m²/g, por ejemplo comprendida entre 150 y 2.000 m²/g, por ejemplo entre 200 y 1.000 m²/g.

Las mezclas B de acuerdo con la presente invención de (i) partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno, ventajosamente Al₂O₃, dichas partículas y/o fibras que comprenden NTC en su superficie y (ii) partículas y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos y/o que de un material que comprende al menos un átomo de silicio, comprendiendo dichas partículas y/o fibras NTC en su superficie, se pueden utilizar en todas las aplicaciones donde se aplican ese tipo de materiales/refuerzos. Se pueden utilizar más especialmente como refuerzos para la preparación de materiales compuestos, especialmente en los campos donde se buscan sus propiedades eléctricas y/o en los campos donde se buscan sus propiedades mecánicas y/o en los campos donde se buscan sus propiedades térmicas. De acuerdo con una realización, la mezcla de acuerdo con la invención comprende, además, un polímero, un metal o un material compuesto.

Los materiales compuestos que comprenden las mezclas B de acuerdo con la invención pueden estar destinados, por ejemplo, a la industria del automóvil, la industria aeronáutica y espacial, la industria de la construcción y textil, a los equipamientos deportivos, o incluso a los equipos electrónicos. También se pueden utilizar en la preparación de tejidos o ropa de alto rendimiento. También se pueden utilizar en la preparación de compuestos electroquímicos, especialmente de electrodos de superficie grande por su resistencia a la corrosión más elevada.

Pueden permitir la obtención de materiales de filtración y/o de descontaminación que tengan una estructura específica, especialmente para el aire, aguas residuales, gases a alta temperatura.

Teniendo en cuenta su elevada superficie específica, el material de acuerdo con la invención se puede utilizar en la preparación de soportes de catalizador, por ejemplo, para la catálisis heterogénea.

Por último, cuando el material de la invención no está en forma de fibra larga tal como se ha definido anteriormente, se puede utilizar como refuerzo para la preparación de pinturas y barnices.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite no solamente aumentar de forma significativa el crecimiento de los NTC sobre micropartículas o microfibras, mediante CVD en forma de aerosol para aplicaciones industriales, sino también conlleva igualmente un ahorro de tiempo y un uso de temperaturas más bajas en la elaboración de refuerzos híbridos nano/micro para aplicaciones en materiales compuestos. El uso de estos híbridos nano/micro como refuerzos permite mejorar en gran medida las propiedades de diversos materiales compuestos, por ejemplo dieléctricos o conductores.

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 los rendimientos máxicos y químicos globales de la síntesis de NTC realizadas en las mismas condiciones a 600 °C para diferentes mezclas de micropartículas de Al₂O₃ (pureza 99,8 % que comprende 800 ppm de SiO₂ y 600 ppm de Na₂O) y micropartículas de SiC, teniendo dichas micropartículas un diámetro promedio entre 3 y 7 micrómetros.

La figura 2 representa el porcentaje en peso de los NTC en las mezclas de micropartículas de Al₂O₃ (pureza 99,8 % que comprende 800 ppm de SiO₂ y 600 ppm de Na₂O) y micropartículas de SiC, teniendo dichas micropartículas un diámetro promedio entre 3 y 7 micrómetros, en función del porcentaje de SiC/ Al₂O₃.

La figura 3 representa la longitud de los NTC en función de la temperatura para sustratos que no están de acuerdo con la invención (sustrato SiC solo o Al₂O₃ solo) y para sustratos de acuerdo con la invención.

Las figuras 4 y 5 representan fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido respectivamente (i) de una mezcla de micropartículas con un diámetro promedio comprendido entre 3 y 7 micrómetros de Al₂O₃ y de SiC (50/50) y (ii) de micropartículas de Al₂O₃ solas tras haber realizado el procedimiento de síntesis de los NTC de acuerdo con la invención a una temperatura de 700 °C.

La figura 6 representa el diámetro de los NTC en función de la temperatura para sustratos que no están de acuerdo con la invención (sustrato SiC solo o Al₂O₃ solo) y para sustratos de acuerdo con la invención.

Las figuras 7 y 8 representan fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido respectivamente (i) de una mezcla de micropartículas con un diámetro promedio comprendido entre 3 y 7 micrómetros de Al₂O₃ y de SiC (50/50) y (ii) de micropartículas de Al₂O₃ solas tras haber realizado el procedimiento de síntesis de los NTC de acuerdo con la invención a una temperatura de 650 °C.

La figura 9 representa la densidad de los NTC en función de la temperatura para sustratos que no están de acuerdo

con la invención (sustrato SiC solo o Al_2O_3 solo) y para sustratos de acuerdo con la invención.

Las figuras 10 y 11 representan fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido respectivamente (i) de una mezcla de micropartículas con un diámetro promedio comprendido entre 3 y 7 micrómetros de Al_2O_3 y de SiC (50/50) y (i) de micropartículas de SiC solas tras haber realizado el procedimiento de síntesis de los NTC de acuerdo con la invención a una temperatura de 650 °C.

La figura 12 representa un dispositivo de síntesis de los NTC de acuerdo con la invención.

La figura 13 representa la constante dieléctrica de un material compuesto con matriz de PVDF reforzado por cargas híbridas (Al_2O_3 +SiC) en función de la relación Al_2O_3 /SiC de las mezclas de micropartículas de Al_2O_3 (pureza 99,8 % que comprende 800 ppm de SiO_2 y 600 ppm de Na_2O) y de micropartículas de SiC, teniendo dichas micropartículas un diámetro promedio entre 3 y 7 micrómetros.

La figura 14 representa la conductividad en CA de un material compuesto con matriz de PVDF reforzado por cargas híbridas (Al_2O_3 +SiC) en función de la relación Al_2O_3 /SiC de las mezclas de micropartículas de Al_2O_3 (pureza 99,8 % que comprende 800 ppm de SiO_2 y 600 ppm de Na_2O) y de micropartículas de SiC, teniendo dichas micropartículas un diámetro promedio entre 3 y 7 micrómetros.

La figura 15 representa la pérdida tangencial en función de un material compuesto con matriz de PVDF reforzado por cargas híbridas (Al_2O_3 +SiC) en función de la relación Al_2O_3 /SiC de las mezclas de micropartículas de Al_2O_3 (pureza 99,8 % que comprende 800 ppm de SiO_2 y 600 ppm de Na_2O) y de micropartículas de SiC, teniendo dichas micropartículas un diámetro promedio entre 3 y 7 micrómetros.

Ejemplos:

Se recuerda la conversión de grados Celsius en kelvin: $K = ^\circ\text{C} + 273,15$ y de grados Kelvin en grados Celsius: $^\circ\text{C} = K - 273,15$.

EJEMPLO 1: Preparación de la mezcla de materiales recubiertos de NTC

1/ Montaje utilizado

El montaje (figura 12) se realizó de forma que controlara las inyecciones simultáneas de los precursores químicos y los caudales de gases en un reactor de cuarzo de tipo tubular, cuyo calentamiento se realiza mediante un horno térmico de resistencia comercializado por la empresa Carbolite provisto de un programador de temperatura.

Los caudales de gas (acetileno (C_2H_2), argón (Ar), hidrógeno (H_2)) se miden y se controlan con caudalímetros máxicos digitales comercializados por las empresas Bronkhorst France y SERV INSTRUMENTATION.

Los caudales de los precursores líquidos (xileno, mezcla xileno-ferroceno) se controlan con un mecanismo de tipo émbolo para jeringuillas médicas (comercializado por la empresa Razel o Fisher Bioblock Scientific) o un equipo mezclador provisto de un caudalímetro para líquidos (comercializado por las empresas Bronkhorst France y SERV INSTRUMENTATION).

El ferroceno se inyecta disuelto en xileno o bien se vaporiza y se inyecta directamente por convección mediante un gas portador neutro, por ejemplo, argón, mediante un dispositivo adaptado.

En los ejemplos, cuando el ferroceno se vaporiza directamente, la vaporización se realiza en una cámara de vaporización de vidrio (matraz de fondo redondo de tres cuellos de 100 ml comercializado por Fisher Bioblock calentado), la temperatura de vaporización está comprendida entre 200 y 400 °C; el gas portador es argón con un caudal de 0,1 a 0,4 l/min. Más generalmente, para vaporizar el ferroceno, un dispositivo externo al reactor o recinto de reacción permite calentar el ferroceno para vaporizarlo. A continuación, el vapor se inyecta mediante convección: un flujo de gas neutro barre la cámara de vaporización.

Para una temperatura determinada, la cantidad de ferroceno vaporizada es proporcional al caudal de gas neutro. Teniendo en cuenta la presión de vapor del ferroceno en la cámara de vaporización (P expresada en mm Hg), la cantidad de ferroceno se puede calcular mediante la fórmula: $\text{Log } P \text{ (mm Hg)} = 7,615 - 2470 / T \text{ (}^\circ\text{K)}$

Las mezclas A utilizadas son mezclas de micropartículas esféricas de alúmina ($\mu\text{-Al}_2\text{O}_3$, de 99,8 % de pureza que comprenden 800 ppm de SiO_2 y 600 ppm de Na_2O) y micropartículas de carburo de silicio con un tamaño promedio comprendido entre 3-7 μm . Estas partículas se comercializan por la empresa Performance Ceramics.

2/ Síntesis de los NTC mediante CVD en aerosol sobre partículas de alúmina (Al_2O_3) y/o SiC.

El montaje utilizado es el de la figura 12. La síntesis de los NTC se ha realizado en mezclas de acuerdo con la invención de partículas de alúmina y de SiC anteriormente definidas y sobre partículas de alúmina solas anteriormente definidas o partículas de SiC solas anteriormente definidas, a título comparativo.

Las condiciones de operación son las siguientes:

- caudal de gas = H₂ 0,3 l/min, Ar 0,7 l/min, C₂H₂ 0,04 l/min,
- concentración de ferroceno en xileno: 0,05 g/ml y caudal del líquido 12 ml/h
- tiempo = 10 min, temperatura = 575 °C

El dispositivo aplicado para realizar esta síntesis está compuesto por un recinto cilíndrico de cuarzo de 110 cm de longitud y 45 mm de diámetro, calentado a entre 500 y 900 °C mediante un horno horizontal de 60 cm de longitud. Las micropartículas, que no se habían sometido a ningún tratamiento previo, se mezclaron y a continuación se depositaron de forma homogénea para una masa dada sobre una placa de cuarzo de aproximadamente una quincena de cm de longitud. El conjunto se introduce, a continuación, en un tubo en el centro del horno, y se lleva a una temperatura bajo atmósfera inerte (mezcla de argón y de hidrógeno). El caudal total de los gases presentes en el reactor se mantiene constante a 1 l/min mediante caudalímetros electrónicos de tipo Brook Smart. Una solución de ferroceno (Fe(C₅H₅)₂) diluida en xileno (C₈H₁₀) cuya concentración es variable de 0,01 a 0,3 g/ml servirá al mismo tiempo de precursor catalítico (hierro) y de fuente de carbono. Esta solución se inyecta a continuación en forma de pulverización en el tubo mediante un émbolo para jeringa electrónico cuyo caudal puede ajustarse manualmente. Por último, otro hidrocarburo, acetileno (C₂H₂), se inyecta también en el sistema con caudales controlados de 0,01 a 0,1 l/min. El crecimiento de los nanotubos dura entre 5 y 50 min para cada muestra. Para terminar, el sistema se enfría a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte (argón), para recoger las muestras.

3/ Resultados

3.1. Rendimientos

Se han calculado los rendimientos químico y másico global. El cálculo se realiza según las ecuaciones siguientes.

- El rendimiento másico global se refiere a la relación entre la masa de nanotubos sintetizados y la masa total de los híbridos producidos (nanotubos + micropartículas), tal que:

$$R_{masa} = \frac{\text{masa de nanotubos}}{\text{masa total híbridos [nanotubos + micropartículas]}}$$

- El rendimiento químico global es la tasa de conversión de los reactivos introducidos en el dispositivo (acetileno, ferroceno y xileno) en productos sintéticos (carbonados y metálicos). La fórmula de esta tasa de conversión es la siguiente:

$$R_{quim} = \frac{\text{masa total de productos}}{\text{masa total reactivos}}$$

- Aunque el fenómeno observado sea reproducible en un amplio intervalo de temperatura (de 400 a 900 °C), los rendimientos másicos y químicos se han calculado para diferentes mezclas de micropartículas con una relación másica SiC/Al₂O₃ de 1/0 (comparativo), 7/3, 5/5, 3/7, 0/1 (comparativo) en las mismas condiciones de síntesis a 600 °C.
- Los resultados, mostrados en la figura 1, son la media realizada para dos series de síntesis idénticas, por temas de reproducibilidad.

Se destaca, lo primero de todo, que los valores de rendimiento químico global son relativamente bajos teniendo en cuenta que no se ha consumido la totalidad del aerosol durante la reacción, y que una parte se ha encontrado en las trampas situadas a la salida del reactor. Sin embargo, estos valores muestran tendencia a aumentar con la temperatura ya que se podrá consumir más aerosol. Así, si se comparan estos datos con los resultados de la bibliografía obtenidos en las condiciones de CVD en forma de aerosol similares, pero para otros sustratos, se observa que, para procedimientos optimizados a temperaturas más elevadas, los rendimientos químicos globales no superan el 8 % (2 % a 800 °C, 7,8 % a 850 °C y 4,6 % a 900 °C).

Además, se observa un aumento significativo del rendimiento másico global cuando los sustratos de micropartículas de aluminio y de carburo de silicio se mezclan con respecto a los ejemplos comparativos, cuya relación másica SiC/Al₂O₃ es 1/0 o 0/1.

Efectivamente, el rendimiento másico prácticamente se ha duplicado con respecto a los ejemplos comparativos, mientras que el rendimiento químico casi se ha triplicado.

De una forma general, se obtiene un aumento medio del rendimiento másico superior al 25 % con respecto a los sustratos cuya relación másica SiC/Al₂O₃ es 1/0 o 0/1, independientemente de las condiciones de CVD empleadas.

3.2. Longitud de los NTC

Si se compara el crecimiento de los NTC sobre el sustrato cuya relación másica SiC/Al₂O₃ es 0/1 con el crecimiento de los NTC sobre sustratos que comprenden una mezcla de partículas de alúmina y de carburo de silicio, se constata que los nanotubos sintetizados sobre el sustrato que comprenden una mezcla de partículas de alúmina y de carburo de silicio son globalmente más largos que los sintetizados solamente sobre alúmina. Los nanotubos que han crecido sobre la parte de alúmina de la mezcla alúmina/carburo de silicio son en promedio 20 µm más largos que los que han crecido sobre un sustrato compuesto exclusivamente por micropartículas de alúmina en condiciones de síntesis con CVD idénticas. La adición de partículas de SiC tiene, por tanto, un efecto sinérgico favorable para el crecimiento de los NTC sobre alúmina, ya que permite aumentar la velocidad de crecimiento de los NTC sobre la alúmina en aproximadamente un 72 % en las condiciones de síntesis de acuerdo con la invención.

La figura 3 siguiente muestra la evolución de la longitud de los nanotubos en función de la temperatura para diferentes sustratos considerados, con trazo sólido los comparativos (sustrato compuesto solamente de micropartículas de alúmina y sustrato compuesto únicamente por micropartículas de carburo de silicio) y en discontinuo las mezclas B de acuerdo con la invención.

Las imágenes MEB de las figuras 4 y 5, a la misma escala y tomadas al finalizar un procedimiento de síntesis de NTC en las mismas condiciones de operación (700 °C), permiten visualizar la diferencia de crecimiento de los nanotubos para una mezcla de partículas de alúmina/SiC: 50/50 de acuerdo con la invención en el caso de la figura 4 y para un sustrato de micropartículas de alúmina, no de acuerdo con la invención en el caso de la figura 5.

3.3. Diámetro de los NTC

Se observa un aumento del diámetro de los nanotubos cuando los sustratos son sustratos que comprenden una mezcla de partículas de alúmina y de carburo de silicio con respecto al diámetro medio de los NTC cuando el sustrato está compuesto por micropartículas de alúmina y partículas de SiC.

El diámetro, de este modo, es un 18 % mayor en promedio para las partículas de alúmina y un 21 % para las partículas de carburo de silicio en una mezcla B de acuerdo con la invención comparado respectivamente con el diámetro medio de los NTC para el sustrato constituido solamente por partículas de SiC. Por otra parte, la figura 6 muestra que este aumento es significativo para el intervalo de temperatura considerado.

Las imágenes MEB de las figuras 7 y 8, a la misma escala y tomadas al finalizar un procedimiento de síntesis de NTC en las mismas condiciones de operación (650 °C), permiten visualizar la diferencia entre los diámetros de los nanotubos para una mezcla de partículas de alúmina/SiC: 50/50 de acuerdo con la invención en el caso de la figura 7 y para un sustrato de micropartículas de alúmina, no de acuerdo con la invención, en el caso de la figura 8.

3.4. Densidad de los NTC

Para calcular la densidad superficial de los nanotubos de las muestras, se determinó en primer lugar la densidad lineal media para 1 µm de longitud de los NTC, después, esta densidad lineal se eleva al cuadrado. Así, se observa que la densidad media de los NTC para las partículas de SiC y alúmina mezcladas aumenta respectivamente de 43 % y de 18 % cuando los sustratos se mezclan y se conforman a la invención en relación, respectivamente con (i) la densidad media de los NTC sobre un sustrato compuesto únicamente por partículas de SiC, y (ii) la densidad media de los NTC para un sustrato compuesto únicamente por partículas de alúmina.

Por otra parte, la figura 9 muestra que este aumento de densidad es, generalmente, más importante para el SiC que para la alúmina, y esto se cumple para el conjunto del intervalo de temperatura considerado.

Las imágenes MEB de las figuras 10 y 11, a la misma escala y tomadas al finalizar un procedimiento de síntesis de NTC en las mismas condiciones de operación (650 °C), permiten visualizar la diferencia entre las densidades de los nanotubos para una mezcla de partículas de alúmina/SiC: 50/50 de acuerdo con la invención en el caso de la figura 10 y para un sustrato de micropartículas de carburo de silicio, no de acuerdo con la invención, en el caso de la figura 11.

4/ Conclusión del ejemplo 1

El crecimiento simultáneo de los NTC sobre dos tipos de sustratos diferentes y mezclados seleccionados entre fibras de alúmina, partículas de alúmina, fibras de un material que comprende al menos un átomo de silicio y partículas de un material que comprende al menos un átomo de silicio (por ejemplo, una mezcla de micropartículas de aluminio y de carburo de silicio), muestra efectos beneficiosos significativos en:

- (i) el rendimiento del procedimiento de crecimiento de los NTC mediante CVD en aerosol (aumento promedio del rendimiento másico independientemente de las condiciones de síntesis superior a un 25 %);
- (ii) diámetro de los NTC (aumento promedio de aproximadamente un 20 %);

- (iii) longitud de los NTC (NTC aproximadamente 20 μm más largos, de promedio, en alúmina y 5 μm más cortos, de promedio, sobre el SiC);
- (iv) velocidad de crecimiento (aumento de un 72 % de promedio de la velocidad de crecimiento de los NTC sobre alúmina) y;
- (v) la densidad de los NTC (aumento del 43 % en promedio de la densidad de los NTC sobre carburo de silicio y el 18 % en promedio sobre alúmina).

Existe, por tanto, un verdadero efecto sinérgico de los dos sustratos, que permite obtener todas estas ventajas. Además de su innegable ventaja con respecto a los procesos de síntesis de NTC masivos, la presente invención también proporciona un beneficio significativo para la realización de novedosos materiales compuestos que pueden utilizarse en diversos tipos de aplicaciones.

EJEMPLO 2: Preparación de materiales compuestos dieléctricos

Se prepararon composiciones que comprendían (i) una mezcla de partículas recubiertas de NTC (se sometieron a ensayo 5 mezclas diferentes) de acuerdo con la invención y un polímero de PVDF usando un método de extrusión que permitía garantizar una dispersión uniforme de la mezcla de las partículas recubiertas de NTC en dicho polímero.

Lo primero de todo, la mezcla de partículas recubiertas de NTC, preparada tal como se ha definido anteriormente, y el PVDF en polvo se dispersaron en N, N-dimetilformamida (abreviado como DMF). La mezcla resultante se trató a continuación mediante agitación magnética una noche, para obtener una solución del precursor de material compuesto.

La solución del precursor de material compuesto, anteriormente obtenida, se aplica a continuación sobre partículas de cerámica que a continuación se tratan térmicamente a 150 °C durante 2 h.

A continuación, las partículas de los materiales compuestos resultantes se mezclaron de nuevo en una microextrusora corrotativa cónica, de doble husillo (Micro 5 cm³, extrusora de doble husillo, DSM) a 200 °C, durante más de 10 minutos y a una velocidad de agitación de 20 rpm bajo atmósfera de argón. Se obtienen, en este caso, 5 muestras de partículas de materiales compuestos, cuya composición inicial de la mezcla de partículas recubiertas con NTC es diferente, y se define en la tabla 1 siguiente. Las propiedades de constante dieléctrica, conductividad CA y pérdida tangencial se expresan en las figuras 13, 14 y 15 respectivamente en función de la relación entre las partículas de carburo de silicio/alúmina de la mezcla de partida, estando dichas partículas recubiertas de NTC.

Se prepararon bloques de 1,5 mm de espesor mediante moldeo por inyección con los materiales compuestos (Micro 5 cm³ Injection Molder, DSM) con una presión de 1,6 MPa durante 1 minuto, mientras que la temperatura del molde se mantuvo a 60 °C. A continuación, la temperatura se hizo descender aproximadamente 60 °C hasta temperatura ambiente.

La tabla 1 siguiente resume las características de cada muestra 1-5 fabricada. Los resultados se muestran en las figuras 13-15.

TABLA 1

muestra	Relación SiC/Al ₂ O ₃	Cantidad de mezcla de partículas SiC/ Al ₂ O ₃	Cantidad de material cerámico (g)	Cantidad de CNT (g)	cantidad de PVDF (g)
1	10/0	0,080	0,05	0,030	5,00
2	7/3	0,130	0,05	0,080	5,00
3	5/5	0,185	0,05	0,135	5,00
4	3/7	0,140	0,05	0,090	5,00
5	0/10	0,105	0,05	0,055	5,00

REFERENCIAS

- [1] Q. M. Zhang, V. Bharti, y X. Zhao, Science 1998, 280, 2101.
- [2] W. J. Li, Q. J. Meng, Y. S. Zheng, Z. C. Zhang, W. M. Xia, y Z. Xu, Appl. Phys. Lett. 2010, 96, 192905.
- [3] J. K. Yuan, Z. M. Dang, S. H. Yao, J. W. Zha, T. Zhou, S. T. Li, and J. Bai, J. Mater. Chem. 2010, 20, 2441.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de síntesis de nanotubos de carbono (abreviado como NTC) por deposición química en fase vapor (abreviada como CVD) en la superficie de artículos, presentándose dichos artículos en forma de una mezcla A (i) de partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno e (ii) de partículas y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos y/o de un material que comprende al menos un átomo de silicio, comprendiendo dicho procedimiento 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 dicha mezcla A de artículos a una temperatura comprendida entre 400 °C y 900 °C;
 - (ii) introducción en dicho recinto, de una fuente de carbono compuesta por acetileno y/o xileno, y un catalizador que comprende ferroceno;
 - (iii) exposición de dicha mezcla A, calentada, a dicha fuente de carbono y a dicho catalizador que comprende ferroceno durante un tiempo suficiente para obtener NTC en la superficie de los artículos que constituyen dicha mezcla A;
 - (iv) recuperación de una mezcla B al finalizar la etapa (iii), opcionalmente, tras una etapa de enfriamiento, estando formada dicha mezcla B por la mezcla A de artículos que comprenden NTC en su superficie;
 - (v) opcionalmente separación de las partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno, dichas partículas y/o fibras que comprenden NTC en su superficie partículas y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio, comprendiendo dichas partículas y/o fibras NTC en su superficie,

procedimiento en el que el material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio se selecciona entre el nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC), sílice (Si_2O), TiC y B_4C , y/o en el que el material que comprende al menos un átomo de oxígeno es Al_2O_3 .
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la relación másica de la mezcla A de (partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno) / (partículas y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio) está comprendida entre 10/90 y 90/10, ventajosamente entre 25/75 y 75/25, aun mejor entre 40/60 y 60/40.
3. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de calentamiento de la etapa (i) está comprendida entre 650 y 900 °C o entre 400-550 °C.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de la etapa (i) se presenta en la forma de fibras de diámetro de 1 a 100 μm , ventajosamente entre 4 y 50 μm o de partículas de diámetro de 0,1 a 100 μm , ventajosamente entre 0,2 y 40 μm .
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de una de las reivindicaciones anteriores, 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 con una velocidad lineal de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-1}$ m/s.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (ii), el xileno se introduce en el recinto de reacción en forma de microgotículas mediante un pulverizador, opcionalmente mezclado con el ferroceno, controlándose el caudal de xileno de 0,1 a 0,7 ml/min.
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el contenido de ferroceno en la mezcla de xileno y ferroceno está comprendido de 0,001 a 0,3 g de ferroceno/ml de xileno.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa (iii), la mezcla A se expone a la fuente de carbono y al catalizador durante un periodo de 1 a 120 minutos.
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, 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) de 0/100 a 50/50.
10. Mezcla (i) de partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno, ventajosamente Al_2O_3 y (ii) de partículas y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos y/o que comprende al menos un átomo de silicio, comprendiendo dichas partículas y/o fibras NTC en su superficie, obteniéndose dicha mezcla, o que se puede obtener, mediante un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 10, que tiene una captación de peso comprendida entre 0,2 y 80 % con respecto al peso del material de partida.
12. Mezcla de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que el número de NTC en la superficie del material está comprendido entre 5 y 200 por μm^2 .

13. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, que presenta una superficie específica comprendida entre 150 y 2.000 m²/g.

5 14. Mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, que comprende, además, un polímero, un metal o un material cerámico.

10 15. Objeto que comprende una mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14 o que comprende una mezcla que se puede obtener al finalizar el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

15 16. Uso (i) de una mezcla de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14 o (ii) de partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de oxígeno, ventajosamente Al₂O₃, comprendiendo dichas partículas y/o fibras NTC en su superficie, o de (iii) partículas y/o fibras de un material seleccionado entre los carburos, comprendiendo dichas partículas y/o fibras NTC en su superficie, o (iv) de partículas y/o fibras de un material que comprende al menos un átomo de silicio, comprendiendo dichas partículas y/o fibras NTC en su superficie, y pudiendo obtenerse dichas fibras y/o partículas de (ii)-(iv) al finalizar el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como refuerzo para la preparación de materiales compuestos estructurales y funcionales.

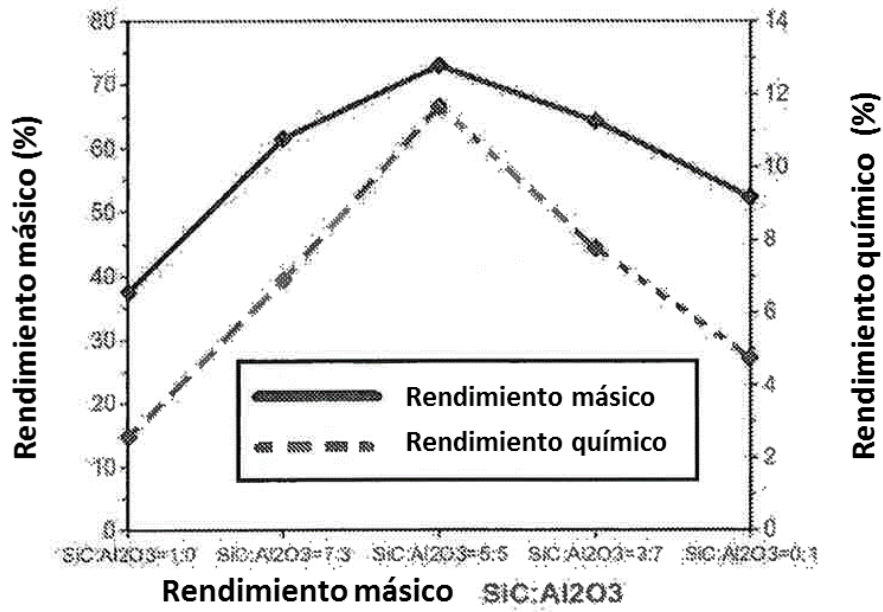


FIG.1

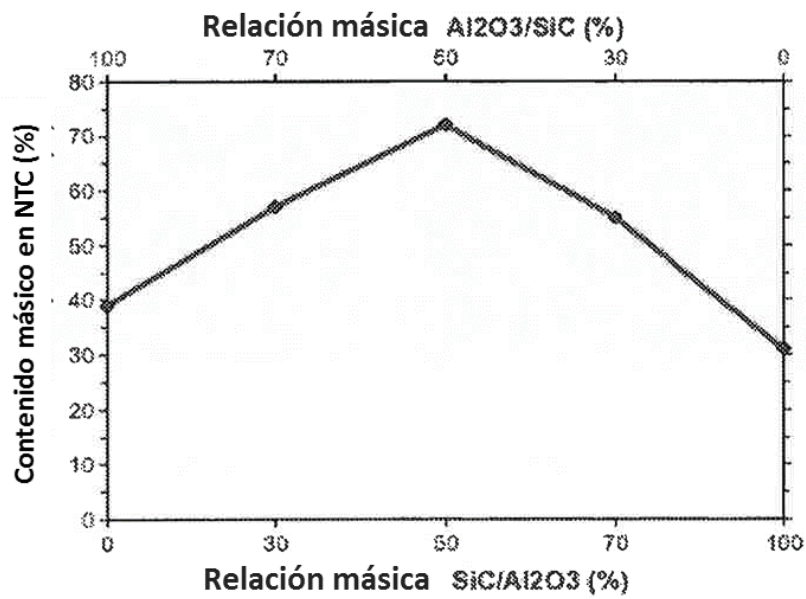


FIG.2

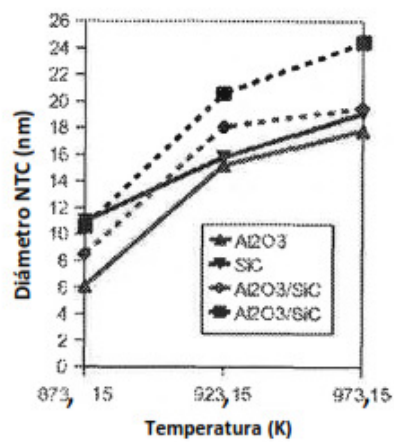


Fig.6

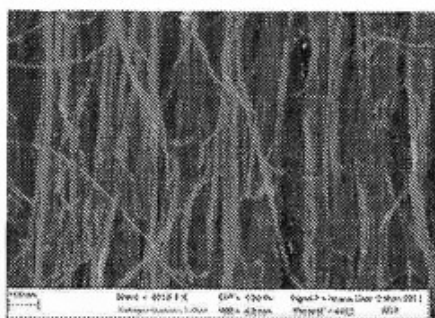


Fig.7

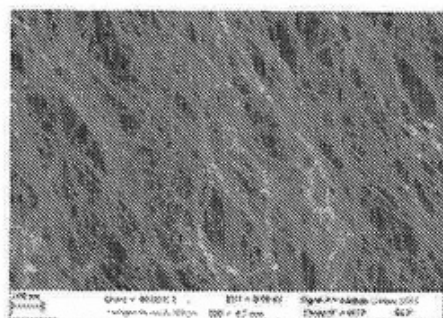


Fig.8

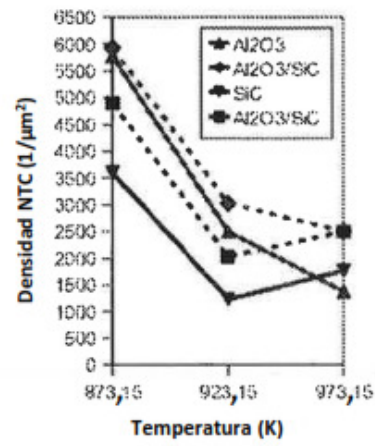


Fig.9

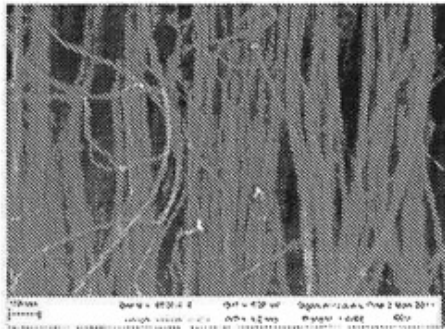


Fig.10

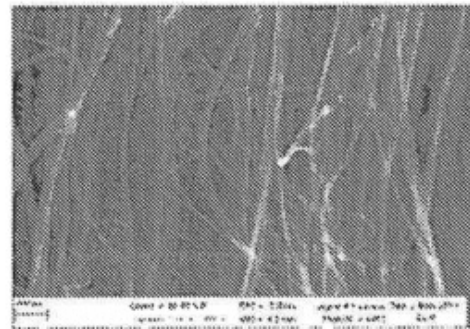


Fig.11

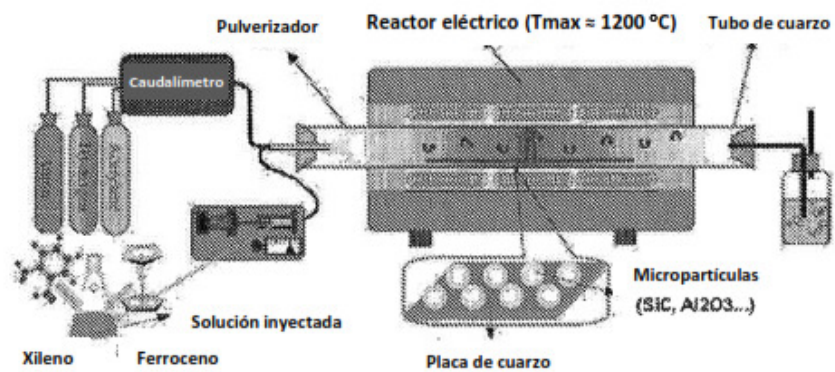


Fig.12

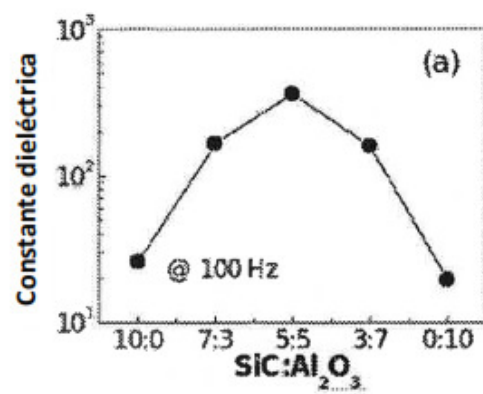


Fig.13

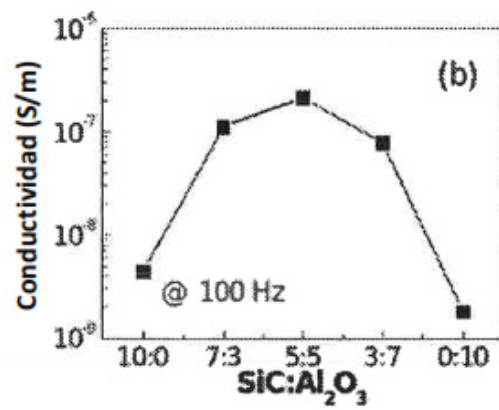


Fig. 14

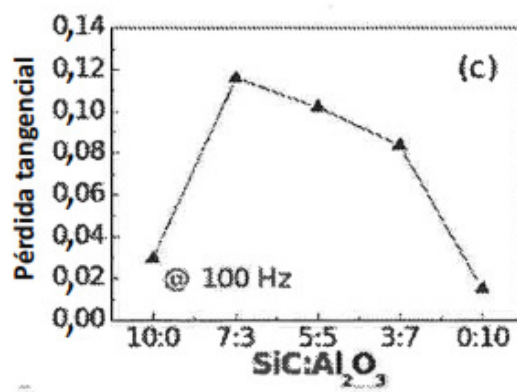


Fig. 15