

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 428**

51 Int. Cl.:

C23C 16/26 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2005 PCT/FR2005/000201**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.08.2005 WO05075341**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2005 E 05717520 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 1713959**

54 Título: **Procedimiento de obtención de nanotubos de carbono sobre soportes**

30 Prioridad:

30.01.2004 FR 0400916

29.04.2004 FR 0404586

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2018

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE -CNRS- (100.0%)
3, rue Michel-Ange
75794 Paris Cedex 16, FR**

72 Inventor/es:

**BAI, JINBO;
CI, LI-JIE y
ZHAO, ZHIG-GANG**

74 Agente/Representante:

POINDRON, Cyrille

ES 2 656 428 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 obtención de nanotubos de carbono sobre soportes

- 5 La invención tiene como objeto un procedimiento de obtención de nanotubos de carbono (NTC en forma abreviada) sobre soportes, de forma más particular, según el método de DQV (CVD por sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition, deposición química en fase de vapor). También se refiere a sus aplicaciones, en particular, para elaborar materiales compuestos, así como a las utilidades de estos materiales.
- 10 Se sabe que los nanotubos de carbono se han propuesto como cargas para reforzar las estructuras de materiales compuestos. Sin embargo, a pesar de las propiedades muy interesantes de los NTC, hasta ahora, la mayoría de los resultados experimentales de sus compuestos muestran un efecto de refuerzo más bien mediocre. Como razones principales, se mencionarán la mala calidad de los NTC utilizados, el deterioro de las propiedades de los NTC durante su purificación, la mala dispersión y/o la destrucción de los NTC durante la dispersión, la débil interfaz entre los NTC y las matrices, la dificultad del alineamiento de los NTC en las matrices y, con frecuencia, un porcentaje en peso muy fuerte de NTC añadidos. Los documentos US2003/202930, US 6495258 y EP 0913508, describen procedimientos de crecimiento de NTC por DQV en estructuras nano/micrométricas utilizando un catalizador. Los compuestos que conllevan refuerzos convencionales (de dimensión micrométrica) desarrollados desde hace algunas décadas no han tenido aplicaciones muy extendidas, debido, en particular, a la débil interfaz entre los refuerzos y la matriz. El mecanismo de deterioro observado con más frecuencia es la descohesión y/o el agrietamiento en la interfaz debido a la concentración de tensiones o a las tensiones provocadas por la diferencia de sus propiedades y de sus coeficientes de dilatación térmica.
- 20 Con frecuencia, es necesario utilizar una tasa elevada de refuerzos para mejorar las propiedades de las matrices, lo que conlleva numerosas dificultades en el momento de la aplicación, de la conformación, del eventual mecanizado del reciclaje de los materiales. Las aplicaciones de estos compuestos se limitan entonces debido a su fragilidad. En algunos casos, las estabildades térmica y química de los refuerzos plantean también problemas en las aplicaciones a temperatura media y alta y durante los tratamientos térmicos de estos compuestos antes de la puesta en funcionamiento.
- 30 La presente invención tiene como objetivo resaltar y aplicar los efectos de refuerzo a diferentes escalas (nanométrica y micrométrica) y activar los mecanismos de escala nanométrica (por ejemplo, por bloqueo del movimiento de dislocación y de cadenas moleculares, cebado de microfisuras y de cavidades) y de escala micrométrica (propagación de agrietamiento y de cavitación).
- 35 Con el fin de disponer de materiales compuestos más satisfactorios con respecto a las exigencias requeridas, los inventores han desarrollado de esta manera una técnica, según el método de DQV, de crecimiento de nanotubos de carbono que constituyen refuerzos a nanoescalas, que tienen enlaces y morfologías optimizadas sobre soportes que corresponden a refuerzos micrométricos.
- 40 Esta técnica permite modular, según la aplicación prevista, la densidad, la longitud y la fijación de los NTC a los soportes.
- 45 Por lo tanto, la invención proporciona un procedimiento para la obtención *in situ* de nanotubos de carbono sobre soportes nano/micrométricos.
- La invención también se refiere a su utilización para elaborar materiales compuestos y a las aplicaciones de estos últimos.
- 50 Según la invención, el procedimiento de obtención de nanotubos por crecimiento según el método de DQV, sobre soportes nano o micrométricos, es como se describe en la reivindicación 1. Según un modo de realización de la invención, el crecimiento de nanotubos se realiza según un procedimiento caracterizado por que también comprende:
- 55
- el calentamiento, en un recipiente de reacción, de un material de soporte, a una temperatura de 600-1100 °C, bajo una corriente de gas inerte,
 - el enfriamiento del recipiente a temperatura ambiente,
 - la recuperación del producto formado.
- 60 Favorablemente, el recipiente de reacción es un horno tubular con un sistema de circulación de gas.
- El material de soporte utilizado se selecciona entre aquellos que tienen la capacidad de soportar la temperatura de deposición de los NTC.
- 65 Favorablemente, se trata de fibras de carbono o de un material cerámico preferentemente en forma de partículas o de fibras, de dimensión nano/micrométrica.

Como materiales cerámicos apropiados, se citarán las fibras de carbono, las fibras de vidrio, las partículas y fibras de SiC, TiC, Al₂O₃, SiO₂, B₄C, humos de sílice, arcillas (granos de arcilla), o hilos que contienen un material metálico tal como Fe, Ni, Co, Ti, Pt, Au, Y, Ru, Rh, o Pd, Zr, Cr o Mn.

5 Dado que en su composición los materiales Incluyen Si, Ti, B y Fe se puede establecer un enlace fuerte entre los NTC y los soportes formando puentes de C-C, Si-C, Ti-C, B-C, Fe-C.

Para las aplicaciones que no requieren un enlace particularmente fuerte, se pueden aplicar tratamientos térmicos de secuencia precisa después de la deposición con el fin de consolidar (o soldar) más fuertemente la adhesión.

10 Favorablemente, el compuesto fuente de carbono se selecciona entre los hidrocarburos líquidos del grupo que comprende xileno, tolueno, benceno, o n-pentano, o también alcoholes, como el etanol o el metanol, o cetonas, como la acetona. En una variante, el compuesto fuente de carbono es un hidrocarburo gaseoso, tal como acetileno, metano, butano, propileno, etileno y propeno. Según otra variante adicional, el compuesto fuente de carbono es sólido. Se trata, por ejemplo, de alcanfor.

15 Como catalizador, se recurrirá con ventaja, a un compuesto seleccionado del grupo que comprende un metaloceno de hierro, cobalto o níquel, o también nitratos, acetatos o sulfatos de hierro, cobalto o níquel, en particular de Fe(II), ftalocianina (FePc), pentacarbonilo de hierro (Fe(CO)₅).

20 Preferentemente, el catalizador y el compuesto fuente de carbono se utilizan a razón de 0,001 a 0,1 g de catalizador por ml de compuesto.

La relación de gas inerte y de hidrógeno es de 5/95 a 50/50.

25 La aplicación de las distribuciones anteriores permite, controlando el crecimiento de los NTC en la superficie de las partículas y fibras de cerámica, o de las fibras de carbono, recubrir uniformemente los soportes cerámicos y mejorar las propiedades de interfaz entre los nanotubos y los soportes como se desee para una aplicación determinada.

30 Estas propiedades también pueden mejorarse sometiendo el material de soporte a una etapa de pretratamiento. En particular, la invención se refiere a un procedimiento de obtención de nanotubos por crecimiento sobre soportes que contienen, antes de dicha etapa de calentamiento del material de soporte, la aplicación de un compuesto que comprende silicio en condiciones que permiten la deposición de silicio o de un derivado de silicio, tal como SiC, SiO o SiO₂ en la superficie de los soportes.

35 El compuesto aplicado, que comprende silicio, es, por ejemplo, SiO o un silano como SiCl₄.

Los productos obtenidos se caracterizan por que se trata de compuestos multiescala, formados por nanotubos de carbono unidos a materiales de soporte nano/micrométricos de fibras de carbono, o de cerámicas, tal como se ha definido anteriormente.

Los compuestos multiescala constituyen refuerzos de gran interés para las matrices poliméricas, cerámicas y metálicas.

45 La presencia de refuerzos nanométricos (de densidad, de longitud y de enlace optimizados según las matrices y las propiedades a mejorar) permite:

- a) reforzar la matriz cerca de la interfaz (refuerzos convencionales/matriz);
- b) mejorar la adhesión entre los refuerzos convencionales y la matriz;
- 50 c) retrasar o impedir el cebado y la propagación de daños y/o de agrietamiento en la interfaz;
- d) reducir la diferencia (o el cambio brusco) de diversas propiedades entre los refuerzos convencionales y la matriz, tales como el coeficiente de dilatación térmica y las propiedades mecánicas para evitar la generación de tensiones residuales importantes en la interfaz, en particular en los ciclos térmicos o mecánicos.

55 Por tanto, la invención también se refiere a materiales compuestos caracterizados por que, comprenden NTC unidos a soportes nano/micrométricos en una matriz.

La fabricación de materiales compuestos se adapta según el tipo de matriz.

60 En el caso de compuestos de matrices cerámicas o frágiles, los NTC cortos y de densidad relativamente débil, deben depositarse sobre la superficie de refuerzos convencionales para obtener un contacto íntimo entre la superficie de los refuerzos convencionales y la matriz. Se obtiene entonces un anclaje mecánico de los NTC fijados a la superficie de refuerzos convencionales.

65 En el caso de compuestos de matrices dúctiles (metales y polímeros), los NTC largos y de densidad relativamente fuerte, deben depositarse sobre la superficie de refuerzos convencionales. Se puede recurrir a un procedimiento de

tipo infiltración, eventualmente a presión (de metales y polímeros líquidos), para obtener un contacto íntimo entre la superficie de los refuerzos convencionales y la matriz. Son posibles dos mecanismos de refuerzo. El primero, por efecto de anclaje mecánico gracias a la presencia de los NTC que tienen una fuerte unión entre estos NTC y la superficie; el segundo mecanismo es el bloqueo de los movimientos de las cadenas moleculares en el caso de las matrices poliméricas y de los movimientos de dislocaciones en el caso de las matrices metálicas y de las matrices poliméricas cristalizadas. El segundo mecanismo es particularmente eficaz con los refuerzos nanoescala. Los NTC obtenidos según la invención son por tanto particularmente apropiados, dado que se transportan mediante refuerzos convencionales y se dispersan bien en las matrices.

Dichos compuestos son particularmente apropiados en el campo de los materiales estructurales, en la protección de materiales, la funcionalización y la mejora de superficies, la filtración o separación selectiva, la fabricación de pantallas planas y de emisiones de campos y para el almacenamiento de hidrógeno. También se citarán las aplicaciones en óptica, térmica y sigilo. Cabe destacar que los productos de la invención son menos volátiles que los NTC obtenidos hasta ahora, lo que hace que sean ventajosos con respecto a las normas de seguridad.

De manera general, los materiales multiescala y multifuncionales de la invención son por tanto utilizables en numerosas aplicaciones:

- los materiales micro/nanoescala pueden añadirse soportes nano/micrométricos cubiertos de nanotubos en las matrices poliméricas, cerámicas o metálicas;
- los materiales compuestos de matrices cerámicas pueden obtenerse compactando los soportes nano/micrométricos cubiertos de nanotubos;
- llegado el caso, estos materiales pueden funcionalizarse y utilizarse para la filtración o separación selectiva de fluidos, gases u otros compuestos.

Los soportes cubiertos de nanotubos de carbono pueden utilizarse además como puntos de emisión de campo.

El crecimiento de NTC sobre soportes tales como los indicados anteriormente, por ejemplo, polvos explosivos, combustibles, permite mejorar o conferir a estos materiales propiedades nuevas que conducen a aplicaciones nuevas.

En los siguientes ejemplos se proporcionarán otras características y ventajas de la invención y en referencia a las figuras 1 a 10, que representan fotografías de MEB (microscopia electrónica de barrido) respectivamente,

- figura 1a: partículas en bruto de SiC; figura 1b: partículas de SiC a poco aumento, con un recubrimiento de nanotubos de carbono; figuras 1c y 1d: ampliación de 2 partículas de SiC recubiertas de nanotubos de carbono;
- figura 2a: partículas de SiC con un recubrimiento menos denso de nanotubos de carbono; figura 2b: objetivo zoom sobre partículas de SiC, con un crecimiento dispersado y nanotubos de carbono más cortos a partir de la superficie;
- figura 3a: fibras de carbono que se han sometido a un pretratamiento de acuerdo con la invención; figura 3b: su espectro Raman, figura 3c: su espectro EDX;
- figura 4a: fibras de carbono en bruto de Al₂O₃; figura 3b: débil ampliación de fibras de Al₂O₃ recubiertas de nanotubos de carbono; figura 4c: objetivo zoom sobre fibras de Al₂O₃ con un recubrimiento de nanotubos de carbono más largos;
- figuras 5a a 5c: fibras de SiC con un recubrimiento de nanotubos alineados; figura 5d: nanotubos con un crecimiento perpendicular a la superficie de fibras de SiC;
- figura 6a y 6b: fibras de SiC con un recubrimiento de nanotubos de carbono menos denso; figura 6c: columnas que se han desarrollado en determinados lugares; figura 6d: ampliación que muestra los nanotubos de carbono envueltos en las columnas; figura 6e: base de la columna; figura 6f: pequeño haz de nanotubos de carbono envueltos en su base;
- figura 7a y 7b: fibras de carbono recubiertas de nanotubos de carbono cortos; figura 7c: fibras de carbono recubiertas de fibras de nanotubos de carbono muy largas (crecimiento a 900 °C); y figura 7d: haces de nanotubos de carbono alineados con crecimiento en determinados lugares de fibras de carbono oxidadas. ;
- figura 8: nanotubos sobre un soporte de humos de sílice;
- figura 9: compuestos de resina y fibras largas de carbono con o sin NTC;
- figura 10: compuestos de resina y SiCp (carburo de silicio en forma de partículas) con o sin NTC;
- figura 11: curvas de tracción comparativas de SiCp (0,5 % en peso), resina epoxi y (SiCp + NTC) 0,5 % en peso;
- y
- figura 12a y 12b: partículas de arcilla (figura 12a) y de fibras de vidrio (figura 12b) con un recubrimiento de nanotubos.

A continuación se enumeran los resultados de experimentos realizados de la siguiente manera:

Protocolo experimental general

El dispositivo utilizado comprende:

- 5
- un horno eléctrico de 75 cm de longitud, provisto de un tubo de cuarzo de 40 mm de diámetro interno;
 - 2 tubos, situados en la entrada del reactor, con diferentes diámetros internos, de 4 mm y 0,5 mm, respectivamente, utilizándose uno de los tubos para la introducción de gas, el segundo para la de los compuestos aplicados.

10 El tubo de menor tamaño se inserta en el tubo que tiene un diámetro más grande, lo que permite su enfriamiento debido al flujo de gas que atraviesa el tubo más grande y facilita el control del caudal de los compuestos líquidos.

Las entradas de los 2 tubos se conectan en una zona a una temperatura de 150-300 °C.

15 En estos experimentos, la fuente de carbono está constituida por xileno y el catalizador por ferroceno ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$).

Los materiales cerámicos, fibras de carbono, partículas y fibras de SiC, TiC, Al_2O_3 , SiO_2 , humos de sílice, B_4C , se colocan en un recipiente de cerámica, situado a continuación en el centro del tubo de cuarzo.

20 Después, el horno se calienta a la temperatura de crecimiento de 600-1100 °C.

Durante el aumento de temperatura en el horno, se hace pasar una corriente de nitrógeno en el reactor a un caudal de 100 a 2000 ml/min. Cuando se alcanza la temperatura de crecimiento, se utiliza una mezcla de gases N_2/H_2 en vez de la corriente de nitrógeno, con una relación de 10/1 y un caudal de hasta 1650 ml/min.

25 Una mezcla de ferroceno en xileno, a razón de 0,001-0,1 g de ferroceno/ml de xileno, se inyecta a un caudal de 0,02-0,3 ml/min.

30 El tiempo de crecimiento es generalmente de algunas decenas de minutos según la densidad y la longitud de los nanotubos deseadas, en particular de 10 a 30 min.

El ciclo anterior puede ir seguido de secuencias térmicas para mejorar, si se desea, la adhesión entre los nanotubos y los soportes.

35 A continuación, se enfría el horno a temperatura ambiente, bajo un flujo de nitrógeno de 500 ml/min y se recupera el producto del reactor.

Pretratamiento de fibras de carbono con SiO

40 Antes de la introducción de la fuente de carbono, el material de soporte se trata a temperatura elevada con SiO procediendo de la siguiente manera:

45 En un recipiente de cerámica se introduce polvo comercial de SiO. Después, el producto fuente de carbono se coloca sobre el polvo de SiO. El horno se calienta a una temperatura de 1150 °C bajo un flujo de nitrógeno (500 sccm) y se mantiene a esta temperatura durante 6 h.

Nanotubos sobre la superficie de las partículas de SiC

50 La figura 1a representa una fotografía de las partículas de SiC utilizadas en el procedimiento de la invención. Estas partículas tienen un diámetro de 10 μm aproximadamente, presentan una forma irregular y en su mayor parte una o más superficies planas. El polvo de SiC se coloca sobre un recipiente de cerámica plano según un grosor de aproximadamente 0,5 mm. Después del crecimiento de los nanotubos de carbono en su superficie, el polvo de SiC se vuelve negro y las partículas forman escamas que pueden retirarse fácilmente del recipiente de cerámica, lo que demuestra que los nanotubos de carbono crecen de manera uniforme en la superficie de todas las partículas de SiC.

55 La observación con microscopía electrónica de barrido (MEB) confirma estos resultados.

La figura 1b es una fotografía a poco aumento con MEB de un producto obtenido conforme a la invención, con un tiempo de crecimiento de 25 min.

60 Prácticamente, todas las partículas de SiC se cubren densamente con nanotubos de carbono. La longitud de los nanotubos de carbono depende del tiempo de crecimiento. Se obtienen nanotubos de 10-20 μm con un tiempo de crecimiento de 25 min.

65 Las figuras 1c y 1d representan fotografías con un objetivo zoom sobre una partícula. Se observará que los nanotubos de carbono están alineados y perpendiculares a la superficie plana superior. Sobre otras superficies, los

nanotubos no aparecen alineados y su densidad también es más débil, lo que demuestra que el crecimiento de los nanotubos de carbono sobre SiC es selectiva según las diferentes caras del cristal.

5 La densidad y la longitud de los nanotubos de carbono pueden controlarse con parámetros experimentales, tales como el tiempo de crecimiento y el contenido de ferroceno de la solución de xileno.

Pueden obtenerse nanotubos de carbono más densos y más largos en la superficie de las partículas de SiC con tiempos más prolongados y contenidos más importantes de ferroceno.

10 La figura 2a muestra un ejemplar con una densidad más débil en nanotubos de carbono (en este caso, el tiempo de crecimiento es de 15 min.) y la figura 2b representa una ampliación correspondiente. La longitud de los nanotubos de carbono que se han desarrollado es de algunos μm y aparecen poco densos.

15 Nanotubos sobre la superficie de fibras de carbono que se han sometido a un pretratamiento según la invención

Se procede como se indica en las condiciones generales proporcionadas anteriormente.

20 Como se ilustra por la figura 3a, el crecimiento de los nanotubos se realiza fácilmente sobre las fibras de carbono pretratadas. Estos resultados son reproducibles cuando se llevan a cabo a temperaturas inferiores del orden de 750-850 °C. El análisis de la figura 3a muestra que los nanotubos se reparten de manera homogénea en el recubrimiento y se entrecruzan. El grosor del recubrimiento varía de 400 a 1000 nm. Con el análisis utilizando MEB, se observan muy pocas partículas fijadas a la superficie de las fibras de carbono, lo que muestra que la superficie tratada con SiO se activa para formar un soporte para las partículas del catalizador, para el crecimiento de los nanotubos. La observación con MET (microscopía electrónica de transmisión)(figura 3b) revela que el recubrimiento está formado por nanotubos de carbono de gran calidad con un diámetro de 20 a 30 nm. El espectro Raman también muestra que los nanotubos de carbono obtenidos presentan una grafitización considerable (figura 3c). Se observan picos Raman principales a 797 y 972 cm^{-1} . Los resultados del estudio con espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDX) (figura 3c) muestran que los elementos Si y O existen en la superficie de las fibras de carbono que se han sometido al pretratamiento, con o sin, recubrimiento de nanotubos de carbono, lo que demuestra que el recubrimiento de Si-O se formaría después del tratamiento.

30 Nanotubos sobre la superficie de fibras de Al_2O_3

35 La figura 4a muestra una fotografía de fibras de Al_2O_3 antes del crecimiento de nanotubos de carbono.

Estas fibras presentan un diámetro de 2-7 μm y una longitud de 10 μm . La observación con MEB indica que su superficie es muy lisa.

40 Utilizando las mismas condiciones experimentales que las utilizadas con las partículas de SiC, Como se ilustra en las figuras b-d, se obtiene un crecimiento denso de nanotubos de carbono alineados en la superficie de las fibras de Al_2O_3 .

45 Se observa un recubrimiento uniforme de toda la superficie de las fibras de Al_2O_3 con los nanotubos de carbono, incluso en los dos extremos.

El diámetro de los nanotubos de carbono aparece más débil que en el caso de SiC.

50 Como se ilustra en la figura 4c, los nanotubos de carbono tienden a curvarse sobre un lado de la fibra de Al_2O_3 debido al carácter flexible de los nanotubos de diámetro más pequeño.

Nanotubos sobre la superficie de las fibras de SiC

55 Se utilizan fibras continuas de NLM-Nicalon, de un diámetro de aproximadamente 10 μm . Estas fibras se cortan en fibras más cortas y se colocan en un recipiente de cerámica.

La figura 5 muestra fotografías de estas fibras con un recubrimiento de nanotubos de carbono, obtenido con una temperatura de crecimiento de 700 °C y un tiempo de crecimiento de 30 min. La mezcla de ferroceno/xileno se ha inyectado a razón de aproximadamente 0,05 ml/min y la cantidad total de gas ($\text{N}_2/\text{H}_2=10/1$) de 1650 ml/min.

60 Se constata que los nanotubos de carbono se alinean y cubren una parte considerable de la superficie de las fibras de SiC.

65 El grosor de las capas de nanotubos de carbono es de aproximadamente 15 μm , lo que indica que la velocidad de crecimiento de los nanotubos es de aproximadamente 0,5 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Las figuras 5a, b y c son fotografías deMEB de fibras de SiC con los recubrimientos de nanotubos de carbono alineados.

5 La figura 5d muestra una fotografía de MEB que indica que los nanotubos de carbono crecen perpendicularmente a partir de la superficie de las fibras de SiC. La figura 5d muestra que casi todos los nanotubos son perpendiculares a la superficie de las fibras de SiC y que tienen la misma longitud.

10 Parece que pocas partículas de catalizador están fijadas a la raíz de los nanotubos, lo que indica que el mecanismo de crecimiento principal de los nanotubos sobre el soporte de las fibras de SiC es del tipo de crecimiento por el extremo.

Por lo tanto, es fácil controlar la densidad de las alineaciones de los nanotubos regulando el contenido de ferroceno en la solución de xileno. También es fácil ajustar el grosor del recubrimiento cambiando el tiempo de crecimiento.

15 Las figuras 6a a 6f corresponden a fotografías de MEB de un producto, para un tiempo de crecimiento de 15 min. Se constata que la superficie de las fibras de SiC no está completamente recubierta con los nanotubos alineados. De esta manera, en las figuras 6b y c, algunas partes de la superficie se cubren con nanotubos entrecruzados de débil densidad. En algunos lugares, columnas irregulares con una altura de 4-5 μm , crecen en la superficie de la fibra.

20 El análisis de la figura 6d también muestra que numerosos nanotubos están envueltos en estas columnas y que su base está fuertemente fijada a la superficie de la fibra (figura 6e).

25 En la figura 6f, la raíz de un pequeño conjunto de nanotubos está simplemente envuelta, lo que demuestra que la interfaz de contacto entre los nanotubos y la fibra es muy fuerte en estos lugares.

Nanotubos sobre la superficie de fibras de carbono

En el medio del tubo se coloca una lámina de cuarzo sobre la cual se han depositado las fibras de carbono.

30 Antes de inyectar la solución de reacción, las fibras de carbono se precalientan a una temperatura de al menos 700 $^{\circ}\text{C}$, en el flujo de nitrógeno, para eliminar cualquier polímero existente alrededor de la fibra.

35 La solución preparada se inyecta secuencialmente en el horno en todos los tiempos de reacción, a diferentes velocidades de inyección, de 0,05 ml/min a 0,2 ml/min y la temperatura de la reacción se mantiene a 600-900 $^{\circ}\text{C}$.

40 Las figuras 7a y 7b muestran imágenes de MEB de nanocompuestos de fibras de carbono/nanotubos multilaminares muy cortos y dispersos, que crecen a 700 $^{\circ}\text{C}$ con un tiempo de crecimiento de 30 min. El diámetro de las fibras de carbono, antes del crecimiento de los nanotubos multilaminares por DQV es de 7 μm y el diámetro de las fibras de carbono después del crecimiento de los nanotubos multilaminares es de 8-8,5 μm , de manera que el grosor de la región de los nanotubos multilaminares que rodean la fibra es del orden de 0,5 a 0,75 μm .

La vista ampliada de los nanotubos revela que la mayoría de los nanotubos multilaminares están orientados hacia arriba, pero no son verticales (Figura 7b).

45 La longitud de los nanotubos multilaminares es de aproximadamente 0,2 a 0,7 μm y el diámetro exterior es de aproximadamente 80-100 nm.

50 La figura 7c muestra una fibra de carbono con un recubrimiento muy largo de nanotubos (su temperatura de crecimiento es de 900 $^{\circ}\text{C}$). Para mejorar el crecimiento de los nanotubos sobre las fibras de carbono, estas fibras se han sometido a un tratamiento térmico al aire y el crecimiento de los nanotubos se ha realizado sobre estas fibras tratadas. Como se muestra en la figura 7d, en algunos lugares de las fibras de carbono oxidadas pueden crecer haces de nanotubos alineados.

Nanotubos sobre las partículas de humos de sílice

55 Se procede como se ha indicado anteriormente, utilizando microsíllice (humos de sílice). La figura 8 muestra los nanotubos desarrollados sobre las partículas de microsíllice procediendo como se ha indicado anteriormente.

Producción de compuestos NTC/cerámicos/matriz.

60 Se utilizan dos tipos de compuestos:

65 1. Compuestos de resina y fibras largas de carbono con o sin NTC: con fibras de carbono convencionales (tipo T300, 7 μm de diámetro) impregnadas con resina epoxi sin deposición de NTC, se ha observado desprendimiento pero no se ha observado sobre las que contienen esta deposición (Fig. 9).

5 2. Compuestos de resina y SiCp con o sin NTC: después de la mezcla con la resina, se constata que los NTC quedan siempre alrededor de los SiCp (Fig. 10). Sobre las caras de rotura de los compuestos (resina, SiCp y NTs), se ha observado una superficie lisa sobre SiCp sin nanotubos, mientras que la rotura se ha producido en la matriz cuando se han utilizado SiCp cubiertos con NTC. Como se muestra en la figura 9, se obtiene una buena dispersión de los SiCp+NTC. En la figura 11 se proporcionan curvas de tracción comparativas. Se obtuvo un notable efecto de refuerzo con SiCp+NTC al 0,5 % en peso, en comparación con la misma tasa de SiCp.

10 También se han estudiado materiales compuestos con matriz de una aleación de Mg y de Al que contienen SiCp cubiertos con NTC.

Nanotubos sobre soporte de partículas de arcilla

La figura 12a ilustra nanotubos depositados sobre dichos soportes procediendo según la invención.

15 Nanotubos sobre soporte de fibras de vidrio

La figura 12b ilustra dichos soportes con un recubrimiento de nanotubos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de obtención de nanotubos de carbono unidos a soportes de material cerámico o fibras de carbono de tamaño nanométrico y/o micrométrico, caracterizado por que comprende:
- poner en contacto dichos soportes con una mezcla de un compuesto fuente de carbono y un catalizador, bajo una corriente de gas inerte y de hidrógeno, realizándose el contacto por deposición química en fase de vapor (DQV).
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, que también comprende:
- el calentamiento, en un recipiente de reacción, de dichos soportes, a una temperatura de 600-1100 °C, bajo una corriente de gas inerte,
 - el enfriamiento del recipiente a temperatura ambiente,
 - 15 - la recuperación de los nanotubos de carbono unidos a dichos soportes.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que el material cerámico se presenta en forma de partículas o de fibras.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el material cerámico está formado por fibras de carbono, fibras de vidrio, partículas y fibras de SiC, TiC, Al₂O₃, SiO₂, B₄C, humos de sílice, arcillas (granos de arcilla), o hilos que contienen un material metálico seleccionado del grupo que comprende Fe, Ni, Co, Ti, Pt, Au, Y, Ru, Rh, Pd, Zr, Cr y Mn.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto fuente de carbono se selecciona entre los hidrocarburos líquidos del grupo que comprende xileno, tolueno, benceno, y n-pentano; alcoholes; cetonas; hidrocarburos gaseosos del grupo que comprende acetileno, metano, butano, propileno, etileno y propeno; y alcanfor.
- 30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador se selecciona del grupo que comprende un metaloceno de hierro, de cobalto o de níquel, o incluso nitratos, acetatos o sulfatos de hierro, de cobalto o de níquel.
- 35 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador y el compuesto fuente de carbono se utilizan a razón de 0,001 a 0,1 g de catalizador por ml de compuesto.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, en el que la relación de gas inerte y de hidrógeno es de 5/95 a 50/50.
- 40 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que antes de dicha etapa de calentamiento del soporte, dicho soporte se trata con un compuesto que comprende silicio, en condiciones que permiten la deposición de silicio o de un derivado de silicio seleccionado del grupo que comprende SiC, SiO y SiO₂, en la superficie del soporte.
- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el compuesto que comprende silicio es SiO o un silano.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además una etapa de mezcla de los nanotubos de carbono unidos a dichos soportes en una matriz polimérica, metálica o cerámica.



FIGURA 1a

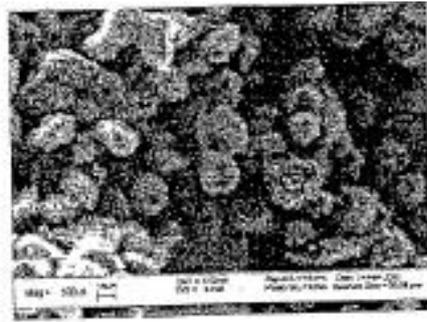


FIGURA 1b



FIGURA 1c



FIGURA 1d



FIGURA 2a

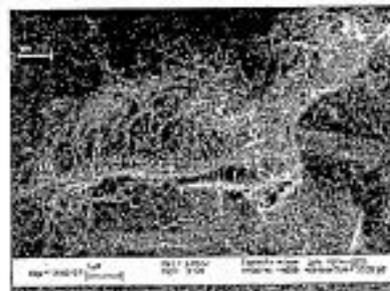


FIGURA 2b



FIGURA 3a

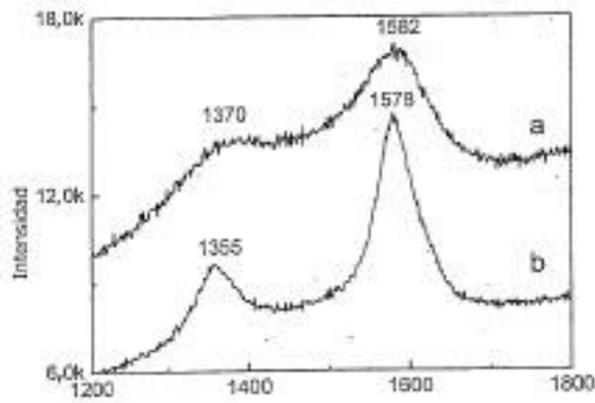


FIGURA 3b

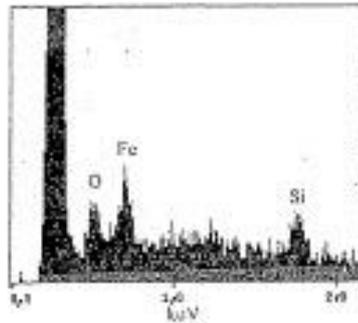


FIGURA 3c



FIGURA 4a



FIGURA 4b



FIGURA 4c

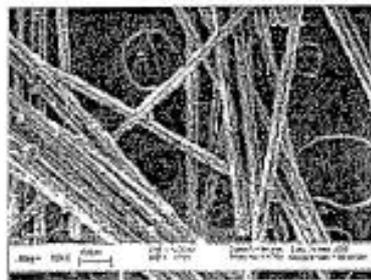


FIGURA 5a

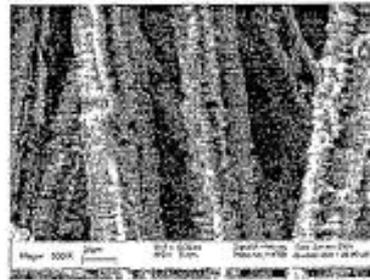


FIGURA 5b

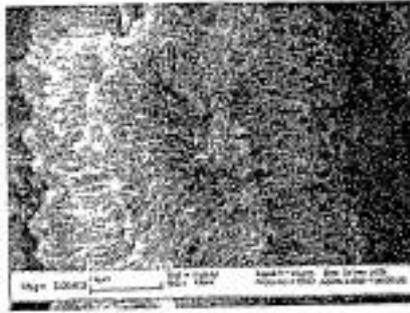


FIGURA 5c

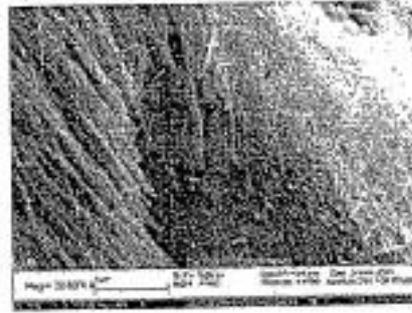


FIGURA 5d

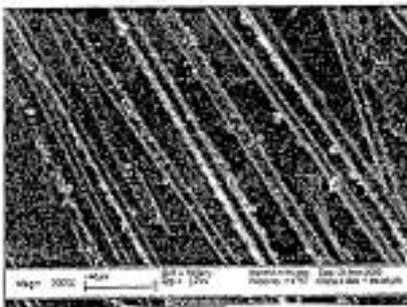


FIGURA 6a

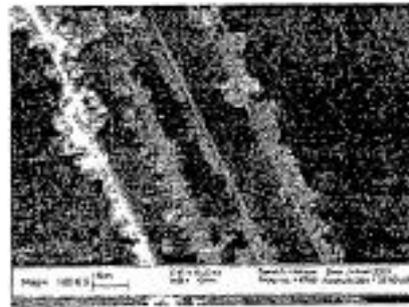


FIGURA 6b

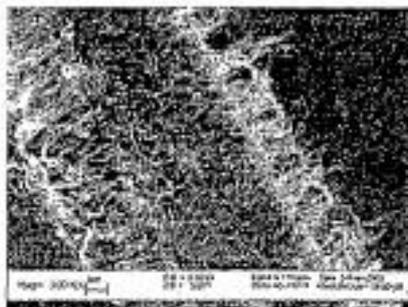


FIGURA 6c

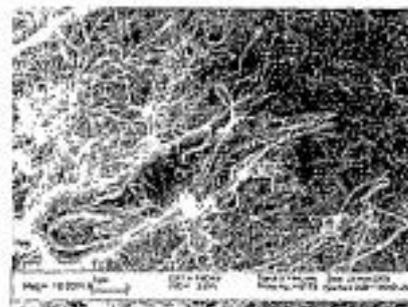


FIGURA 6d



FIGURA 6e

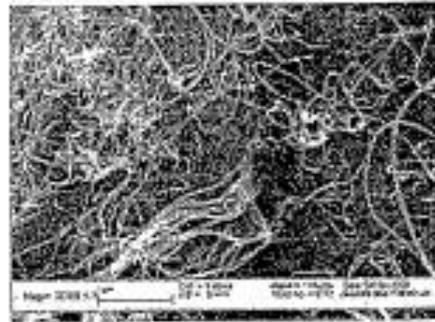


FIGURA 6f

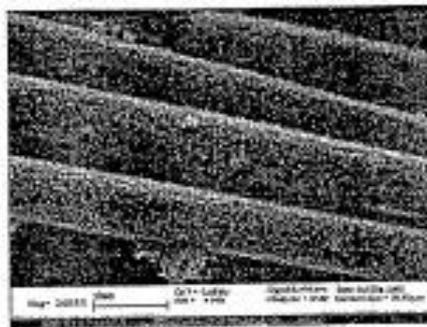


FIGURA 7a

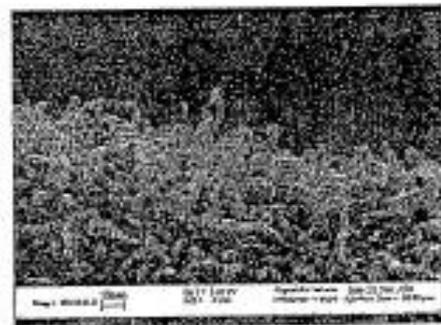


FIGURA 7b

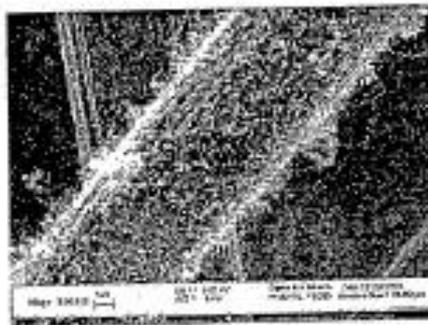


FIGURA 7c

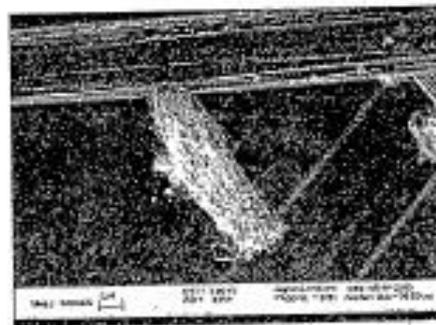


FIGURA 7d

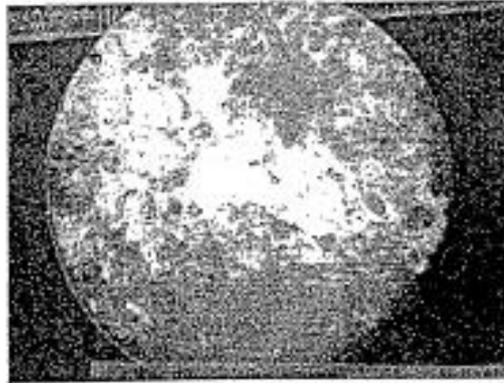


FIGURA 8



FIGURA 9



FIGURA 10

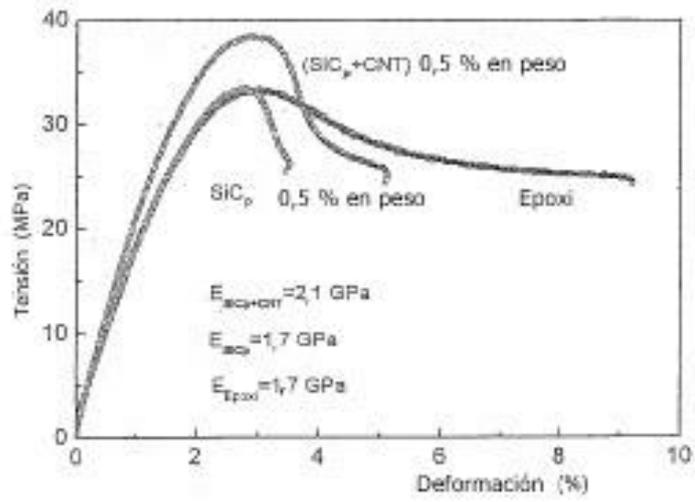


FIGURA 11

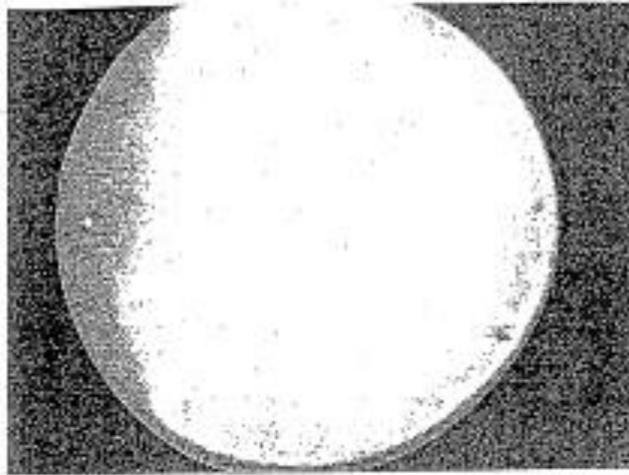


FIGURA 12a

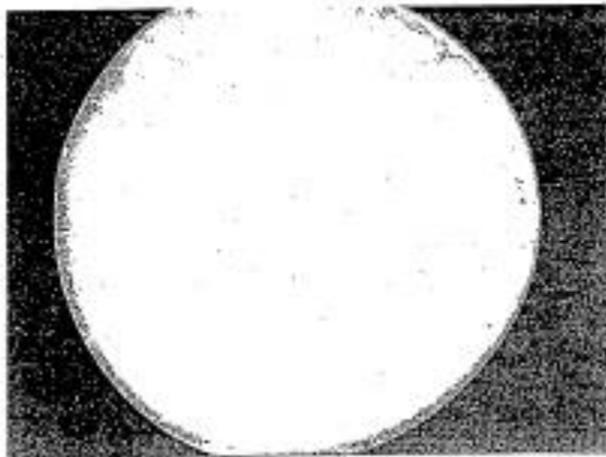


FIGURA 12b