



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 351 845**

51 Int. Cl.:  
**C01B 31/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06764432 .8**

96 Fecha de presentación : **15.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1948562**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2008**

54 Título: **Nanotubos de carbono funcionalizado con fullerenos.**

30 Prioridad: **16.11.2005 FI 20051171**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.02.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.02.2011**

73 Titular/es: **CANATU Oy**  
**Tekniikantie 21**  
**02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es: **Kauppinen, Esko;**  
**Brown, David P.;**  
**Nasibulin, Albert G. y**  
**Jiang, Hua**

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

ES 2 351 845 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

La presente invención se refiere a nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno, a un procedimiento para su producción, a un material funcional, a una película gruesa o delgada, línea, alambre y a una estructura en capas y tridimensional, y a un dispositivo como se define en las reivindicaciones.

### TÉCNICA ANTERIOR

Tanto los fullerenos como los nanotubos de carbono (CNT) presentan propiedades químicas y físicas únicas y útiles relacionadas con, por ejemplo, su morfología, dureza, conductividad eléctrica y térmica y características magnéticas.

Se ha demostrado que la funcionalización de CNT es una ruta, por ejemplo, para preparar CNT procesables, para mejorar su unión a materiales de la matriz y modificar las propiedades de CNT para aplicaciones específicas. Los CNT han sido funcionalizados por diversos compuestos, por ejemplo, con grupos carboxilo, dodecilsulfatos de sodio, con grupos tiol, amina, amida, carbonilo y cloruro, por bisftalocianina de erbio y poli(N-vinilcarbazol). Además, la funcionalización orgánica de CNT se ha usado como una etapa de purificación intermedia de CNT.

Además, se ha informado de fullerenos en presencia de CNT. Por ejemplo, se ha informado de la existencia de fullerenos unidos no covalentemente entre CNT producidos. Se ha informado del uso de fullerenos como moldes para el crecimiento de CNT. Se han incluido fullerenos unidos no covalentemente dentro de CNT (vainas de nanotubos).

Sin embargo, un problema con los procedimientos de funcionalización de la técnica anterior es que los CNT se funcionalizan después de la síntesis, lo que requiere mucho tiempo y energía y recursos, aumenta la pérdida de producto y puede añadir impurezas adicionales. Además, con los procedimientos de la técnica anterior no ha sido posible unir covalentemente fullerenos a la superficie exterior de nanotubos de carbono.

La utilidad industrial y científica de los CNT producidos es función de sus propiedades individuales y colectivas y un problema adicional es que los procedimientos de la técnica anterior de la producción de CNT no pueden controlar adecuadamente las propiedades para muchas aplicaciones comerciales. La manipulación controlable y selectiva de grupos funcionales produciría una adaptación deseable de las propiedades de CNT y materiales compuestos de CNT.

El objetivo de la presente invención es eliminar los inconvenientes citados anteriormente.

Un objetivo específico de la invención es desvelar un nuevo material, nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno, que se diferencia de los materiales de la técnica anterior. El objetivo de la presente invención es desvelar una estructura de fullereno-CNT unida covalentemente y un procedimiento y un aparato para su producción. Otro objetivo de la

presente invención es desvelar diferentes productos finales de dichos nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno.

## RESUMEN DE LA INVENCION

5 El nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno, el procedimiento, el aparato, el material funcional, la película gruesa o delgada, la línea, el alambre y la estructura en capas y tridimensional, y el dispositivo de la invención se caracterizan por lo que se ha presentado en las reivindicaciones.

10 La invención se basa en el trabajo de investigación realizado en el que se encontró sorprendentemente que es posible producir un nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno que comprende una o más uniones de los fragmentos juntos. En la publicación AU 199931270 los nanotubos se sintetizan a partir de precursores de fenantreno que se mezclan y se condensan. La estructura tubular se logra con reactivos unidos a los lados de las moléculas de precursor que ayudan a que las cadenas derivadas del precursor fenantreno formen anillos cerrados. Los anillos cerrados están unidos con cadenas con reactivos de un modo similar para dar nanotubos de carbono más largos. Las nanoredes de carbono se forman usando reactivos que se unen a los extremos de nanotubos de carbono individuales o superficies en las buckyesferas de fullereno. En la publicación AU 199931270 las buckyesferas siempre están añadidas a los extremos del nanotubo de carbono en los que actúan de empalmes entre 15 nanotubos para formar redes. Las buckyesferas separadas no aparecen en las paredes de nanotubos de carbono individuales. En la publicación, las nanoredes de carbono se forman de un modo escalonado en múltiples etapas separadas.

El objetivo de la presente invención es eliminar los inconvenientes citados anteriormente.

25 Un objetivo específico de la invención es desvelar un nuevo material, nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno, que se diferencia de los materiales de la técnica anterior. El objetivo de la presente invención es desvelar una estructura de fullereno-CNT unida covalentemente y un procedimiento para su producción. Otro objetivo de la presente invención es desvelar diferentes productos finales de dichos nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno.

30

## RESUMEN DE LA INVENCION

Según un primer aspecto, la invención proporciona un nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno según la reivindicación independiente 1.

35 Según un segundo aspecto, la invención proporciona un procedimiento para producir al menos un fullereno y/o una molécula basada en fullereno unido covalentemente a la superficie exterior y/o superficie interior de al menos un nanotubo de carbono según la reivindicación independiente 9.

Según un tercer aspecto, la invención proporciona un material funcional según la

reivindicación independiente 21.

Según un cuarto aspecto, la invención proporciona una película gruesa o delgada, una línea, un alambre o una estructura en capas o tridimensional según la reivindicación independiente 22.

5 Según un quinto aspecto, la invención proporciona el uso de uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno según la reivindicación independiente 23.

Otros aspectos de la invención se exponen en las reivindicaciones dependientes, los dibujos y la siguiente descripción.

10 La invención se basa en el trabajo de investigación realizado en el que se encontró sorprendentemente que es posible producir un nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno que comprenda uno o más fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno unidos covalentemente al nanotubo de carbono.

15 La presente invención se refiere a un nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno (FFCNT) que comprende uno o más fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno unidos covalentemente al nanotubo de carbono (en este documento también llamado CBFFCNT, nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno covalentemente unido o nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno). Un nanotubo de carbono puede comprender sólo átomos de carbono, pero el nanotubo de carbono también puede comprender átomos de carbono y también uno o varios átomos. El nanotubo de carbono puede tener una estructura cilíndrica o similar a  
20 tubular con extremos abiertos y/o cerrados. También son posibles otras estructuras de nanotubos de carbono.

Por fullereno se indica una molécula que comprende carbono y que es de estructura sustancialmente esférica, elíptica o similar a una bola. El fullereno puede estar hueco con una superficie cerrada o puede tener una estructura sustancialmente esférica que no está  
25 completamente cerrada, pero que en su lugar tiene uno o más enlaces abiertos. El fullereno puede tener, por ejemplo, una forma sustancialmente semiesférica y/o cualquier otra forma similar a esférica.

Por molécula basada en fullereno se indica cualquiera de las moléculas anteriormente mencionadas en las que uno o más átomos de carbono en la molécula se reemplazan por uno o  
30 más, por ejemplo, átomos, moléculas, grupos y/o compuestos de no carbono, y/o en las que están incluidas uno o más átomos, moléculas, grupos y/o compuestos adicionales en la molécula de fullereno y/o en las que uno o más átomos, moléculas, grupos y/o compuestos adicionales están unidos a la superficie de la molécula de fullereno. Sólo como ejemplo no limitante puede mencionarse que uno o varios fullerenos pueden unirse a dicha superficie.

35 El uno o más fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno pueden estar unidos covalentemente a la superficie exterior y/o a la superficie interior del nanotubo de carbono, preferentemente a la superficie exterior. Dicho fullereno y/o molécula basada en fullereno puede comprender 20 - 1000 átomos. El fullereno y/o la molécula basada en fullereno pueden unirse

covalentemente mediante uno o más grupos puente y/o pueden unirse directamente covalentemente al nanotubo de carbono. Por un grupo puente se indica cualquier átomo, elemento, molécula, grupo y/o compuesto por el que es posible la unión covalente al nanotubo de carbono. Un grupo puente adecuado puede comprender, por ejemplo, cualquier elemento de los grupos IV, V, VI de la tabla periódica de los elementos. Un grupo puente adecuado puede comprender, por ejemplo, oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, azufre, un amino, un tiol, un éter, un éster y/o un grupo carboxílico y/o cualquier otro grupo adecuado y/o sus derivados. Un grupo puente adecuado puede comprender un grupo que contiene carbono. Alternativamente o adicionalmente, el fullereno y/o la molécula basada en fullereno pueden estar directamente unidos covalentemente. Por ejemplo, el fullereno y/o la molécula basada en fullereno pueden estar directamente unidos covalentemente mediante uno o más enlaces de carbono.

Según la presente invención, el nanotubo de carbono puede comprender un nanotubo de carbono de pared simple, de pared doble o de múltiples paredes o un nanotubo de carbono de material compuesto. El nanotubo de carbono puede formularse en una dispersión gaseosa, líquida y/o sólida, una estructura sólida, un polvo, una pasta y/o una suspensión coloidal y/o puede depositarse y/o sintetizarse sobre una superficie.

El nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno puede unirse mediante uno o más fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno a uno o más nanotubos de carbono y/o nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno. En otras palabras, por ejemplo, dos nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno pueden unirse entre sí mediante una molécula de fullereno común.

Además, la presente invención se refiere al procedimiento para producir uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno. Dicho procedimiento comprende: poner en contacto entre sí una o más partículas de catalizador, fuentes de carbono y/o reactivos y calentarlos en un reactor para producir uno o más nanotubos de carbono que comprenden uno o más fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno unidos covalentemente a uno o más nanotubos de carbono. Dicha etapa de poner en contacto entre sí una o más partículas de catalizador, fuentes de carbono y/o reactivos puede comprender, por ejemplo, cualquier forma adecuada de ponerlos en contacto entre sí, mezclarlos y/o cualquier otra forma adecuada de ponerlos en contacto entre sí. El procedimiento se realiza en un reactor adecuado. De esta forma se producen uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno según la presente invención.

En el procedimiento según la presente invención, dichos nanotubos de carbono pueden producirse en una fase gaseosa como un aerosol y/o sobre un sustrato. Además, el procedimiento puede ser un procedimiento continuo o discontinuo o una combinación de subprocedimientos continuos o discontinuos.

Como fuente de carbono pueden usarse diversas sustancias que contienen carbono. También puede usarse un precursor que contiene carbono que forma una fuente de carbono. La

fuerza de carbono puede seleccionarse de un grupo que está constituido por uno o más alcanos, alquenos, alquinos, alcoholes, hidrocarburos aromáticos y cualquier otro grupo, compuesto y material adecuado. La fuerza de carbono puede seleccionarse de un grupo que está constituido por, por ejemplo, compuestos de carbono gaseosos tales como metano, etano, propano, etileno, acetileno, monóxido de carbono, además de fuentes de carbono líquidas volátiles tales como benceno, tolueno, xileno, trimetilbenceno, metanol, etanol y octanol, y cualquier otro compuesto adecuado y sus derivados. También puede usarse tiofeno como fuerza de carbono. Se prefiere el gas monóxido de carbono como fuerza de carbono. Pueden usarse una o más fuentes de carbono. Si se usan los precursores de carbono, pueden activarse en una localización deseada en el reactor usando, por ejemplo, filamentos calentados y plasmas.

En una realización de la presente invención, las una o más fuentes de carbono también sirven de una o más fuentes de partículas de catalizador, reactivos, precursores de reactivos y/o reactivos adicionales.

La fuerza de carbono puede introducirse en el reactor a una tasa de 5 - 10000 cm<sup>3</sup>, preferentemente 50 - 1000 cm<sup>3</sup>, por ejemplo aproximadamente 300 cm<sup>3</sup>. Las presiones de los diferentes materiales usados en el procedimiento, por ejemplo fuentes de carbono, pueden ser 0,1 - 1000 Pa, preferentemente 1 - 500 Pa.

Según la presente invención pueden usarse uno o más reactivos en la producción de dichos nanotubos de carbono. El reactivo puede ser un agente decapante. El reactivo puede seleccionarse de un grupo que está constituido por hidrógeno, nitrógeno, agua, dióxido de carbono, óxido nítrico, nitrógeno dióxido y oxígeno. Además, dichos reactivos pueden seleccionarse, por ejemplo, de compuestos que contienen oxígeno orgánico y/o inorgánico tales como ozono (O<sub>3</sub>) y diversos hidruros. El uno o más reactivos usados en el procedimiento pueden seleccionarse de monóxido de carbono, octanol y/o tiofeno. El (Los) reactivo(s) usado(s) en la presente invención es (son) vapor de agua y dióxido de carbono. También puede usarse cualquier otro reactivo adecuado en el procedimiento según la presente invención. Otros reactivos y/o precursores de reactivos pueden usarse también como fuerza de carbono y viceversa. Ejemplos de tales reactivos son, por ejemplo, cetonas, aldehídos, alcoholes, ésteres y/o éteres y/o cualquier otro compuesto adecuado.

En el procedimiento según la invención, uno o más reactivos y/o, por ejemplo, precursores de reactivos pueden introducirse en el reactor, por ejemplo, junto con la fuerza de carbono o por separado. El uno o más reactivos/precursores de reactivos pueden introducirse al reactor a concentración de 1 - 12000 ppm, preferentemente 100 - 2000 ppm.

Puede ajustarse la concentración de uno o más fullerenos y/o moléculas basadas en fullerenos unidos covalentemente al nanotubo de carbono. El ajuste puede hacerse ajustando la cantidad, por ejemplo la concentración, de uno o más reactivos usados, ajustando la temperatura de calentamiento y/o ajustando el tiempo de residencia. El ajuste se hace según el procedimiento de síntesis. El calentamiento puede realizarse a una temperatura de 250 -

2500°C, preferentemente 600 - 1000°C. Cuando se usan, por ejemplo, H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> como reactivos, las concentraciones de reactivo pueden estar entre 45 y 245 ppm, preferentemente entre 125 y 185 ppm, para agua y entre 2000 y 6000 ppm, preferentemente aproximadamente 2500 ppm, para CO<sub>2</sub>. De esta forma puede proporcionarse una densidad de fullereno superior a  
5 1 fullereno/nm. A concentraciones específicas de uno o más reactivos también puede encontrarse que la temperatura de calentamiento tiene un intervalo óptimo.

Según la presente invención pueden usarse diversos materiales catalizadores que catalizan el procedimiento de descomposición/desproporción de la fuente de carbono. Las partículas de catalizador usadas en la presente invención pueden comprender, por ejemplo,  
10 diversos materiales metálicos y/o no metálicos. La partícula de catalizador preferida comprende un metal, preferentemente un metal de transición y/o una combinación de metales y/o metales de transición. Preferentemente, la partícula de catalizador comprende hierro, cobalto, níquel, cromo, molibdeno, paladio y/o cualquier otro elemento similar. Dichas partículas de catalizador pueden formarse a partir de un precursor químico, por ejemplo ferroceno, por ejemplo por  
15 descomposición térmica con vapor de ferroceno. Las partículas de catalizador pueden producirse calentando un metal o sustancia que contiene metal.

Dichas partículas de catalizador/precursores de catalizador pueden introducirse al reactor a una tasa de 10 - 10000 cm<sup>3</sup>, preferentemente 50 - 1000 cm<sup>3</sup>, por ejemplo aproximadamente 100 cm<sup>3</sup>.

Las partículas de catalizador usadas en el procedimiento según la presente invención pueden producirse por diversos procedimientos. Ejemplos de tales procedimientos comprenden, por ejemplo, descomposición con vapor químico de precursor de catalizador, nucleación de vapor físico, o las partículas de catalizador pueden producirse, por ejemplo, a partir de gotitas hechas por electropulverización, atomización ultrasónica, atomización con aire y similares a  
25 partir de, por ejemplo, disoluciones de sales metálicas, además de disoluciones de nanopartículas de metales coloidales, o secado térmico y descomposición y/o usando cualquier otro procedimiento aplicable y/o procedimientos y/o materiales. Puede usarse cualquier otro procedimiento para la producción de las partículas, por ejemplo, expansión adiabática en una boquilla, descarga de arco y/o sistema de electropulverización para la formación de partículas de  
30 catalizador. Puede usarse un generador de alambre caliente para la producción de partículas de catalizador. Según la invención son posibles otros medios de calentamiento y/o vaporización de una masa que contiene metal para generar un vapor metálico.

También pueden sintetizarse partículas de catalizador por adelantado y luego introducirse en el reactor. Sin embargo, generalmente, las partículas del intervalo de tamaño necesario para  
35 la producción de CBFFCNT son difíciles de manipular y/o almacenar y, por tanto, es preferible producirlas en la proximidad del reactor como una etapa integrada en el procedimiento de producción.

Pueden usarse partículas de catalizador soportadas en aerosoles y/o superficies en la

producción de dichos nanotubos de carbono. Pueden usarse precursores de partículas de catalizador para la producción de partículas de catalizador.

Para la producción de nanotubos de carbono soportados sobre sustrato según la presente invención, las partículas de catalizador pueden producirse directamente sobre el sustrato y/o depositarse a partir de la fase gaseosa por difusión, termoforesis, electroforesis, impacto inercial y/o por cualquier otro medio.

Para el procedimiento químico de producción de partículas de catalizador, como precursores de catalizador pueden usarse compuestos metalorgánicos, organometálicos y/o inorgánicos, por ejemplo, metalloceno, carbonilo, compuestos de quelatos y/o cualquier otro compuesto adecuado.

Para el procedimiento físico de producción de partículas de catalizador, por ejemplo, metales puros o sus aleaciones pueden evaporarse usando diversas fuentes de energía tales como calentamiento por resistencia, por inducción, plasma, por conducción o por radiación o reacción química (en el que la concentración de vapor de catalizador producido está por debajo del nivel necesario para la nucleación en la localización de liberación) y posteriormente nuclean, condensan y/o coagulan a partir del vapor sobresaturado. Los medios para crear el vapor sobresaturado que conducen a la formación de partículas de catalizador en el procedimiento físico incluyen enfriamiento del gas por transferencia de calor por convección, conducción y/o por radiación alrededor de, por ejemplo, un alambre resistivamente calentado y/o expansión adiabática en, por ejemplo, una boquilla.

Para el procedimiento de descomposición térmica de la producción de partículas de catalizador pueden usarse, por ejemplo, sales inorgánicas tales como nitratos, carbonatos, cloruros y/o fluoruros de diversos metales y/o cualquier otro material adecuado.

El procedimiento de la presente invención puede comprender adicionalmente la etapa de introducir uno o más reactivos adicionales. Dichos reactivos adicionales pueden usarse para promover la formación de nanotubos de carbono, para variar la tasa de descomposición de la fuente de carbono, para reaccionar con carbono amorfo durante y/o después de la producción de dichos nanotubos de carbono y/o para reaccionar con dichos nanotubos de carbono, por ejemplo, para purificar, para dopar y/o para funcionalizar adicionalmente los nanotubos de carbono. Los reactivos adicionales pueden usarse según la presente invención para la participación en la reacción química con precursor de partículas de catalizador, con partículas de catalizador, con fuente de carbono, con carbono amorfo y/o con un nanotubo de carbono que tiene unido covalentemente al mismo uno o más fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno. El uno o más reactivos adicionales pueden introducirse junto con la fuente de carbono o por separado.

Como promotor, es decir, un reactivo adicional, para la formación de CBFFCNT según la presente invención pueden usarse reactivos adicionales tales como los elementos azufre, fósforo y/o nitrógeno y/o sus compuestos tales como tiofeno,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ . Reactivos promotores

adicionales pueden seleccionarse de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NO y/o cualquier otro elemento y/o compuesto adecuado.

5 En algunos casos pueden necesitarse procedimientos de purificación para eliminar, por ejemplo, recubrimientos de carbono amorfo no deseables y/o partículas de catalizador encapsuladas en CBFFCNT. En la presente invención es posible tener uno o más reactores calentados/secciones de reactor separadas en las que un reactor o sección del reactor se usa para producir CBFFCNT y la(s) otra(a) se usa(n), por ejemplo, para la purificación, funcionalización adicional y/o dopaje. Es posible combinar estas etapas.

10 Como producto químico para la eliminación del carbono amorfo puede usarse cualquier compuesto, sus derivados y/o sus productos de descomposición formados *in situ* en el reactor que reaccionan preferentemente con carbono amorfo en vez de con carbono grafitizado. Como ejemplo de tal reactivo pueden usarse uno o más alcoholes, cetonas, ácidos orgánicos y/o inorgánicos. Adicionalmente pueden usarse agentes de oxidación tales como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y/o NO. Según la presente invención también son posibles otros reactivos adicionales.

15 En una realización de la presente invención, el uno o más reactivos adicionales pueden usarse para funcionalizar adicionalmente los CBFFCNT. Los grupos químicos y/o las nanopartículas unidas a los CBFFCNT alteran las propiedades de los CBFFCNT producidos. Como ejemplo, el dopaje de CBFFCNT por los elementos boro, nitrógeno, litio, sodio y/o potasio conduce concretamente al cambio de la conductividad de CBFFCNT para obtener CBFFCNT que poseen propiedades superconductoras. La funcionalización de nanotubos de carbono con fullerenos permite funcionalizar adicionalmente los nanotubos de carbono mediante los fullerenos unidos. En la presente invención, la funcionalización *in situ* y/o el dopaje puede lograrse mediante la introducción del reactivo apropiado antes, durante y/o después de la formación de CBFFCNT.

25 En una realización de la presente invención, el uno o más reactivos adicionales también pueden comportarse como una fuente de carbono, un gas portador y/o una fuente de partículas de catalizador.

30 En una realización de la presente invención, el procedimiento comprende además la etapa de introducir uno o más aditivos en el reactor para producir un material compuesto de nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno. Según la presente invención pueden usarse uno o más aditivos, por ejemplo, para recubrir y/o mezclar con los CBFFCNT producidos para crear materiales compuestos de CBFFCNT. El fin de los aditivos es, por ejemplo, aumentar la eficiencia catalítica de los CBFFCNT depositados en una matriz y/o controlar propiedades de la matriz tales como dureza, rigidez, reactividad química, características ópticas y/o conductividad térmica y/o eléctrica y/o coeficiente de expansión. Como recubrimiento o aditivo de partículas aerosolizadas para materiales compuestos de CBFFCNT puede usarse preferentemente uno o más materiales orgánicos que contienen metales tales como polímeros y/o cerámicas, disolventes y/o aerosoles de los mismos. Según la presente invención también

puede usarse cualquier otro aditivo adecuado. El material compuesto resultante puede, por ejemplo, recogerse directamente, depositarse en una matriz y/o depositarse sobre una superficie. Esto puede hacerse por fuerzas eléctricas, termofóricas, inerciales, difusionales, turbofóricas, gravitacionales y/u otras adecuadas para formar, por ejemplo, películas gruesas o delgadas, líneas, estructuras y/o materiales en capas. Los CBFFCNT pueden recubrirse con uno o más sólidos o líquidos aditivos y/o partículas sólidas o líquidas para constituir un material compuesto de CBFFCNT.

Dichos aditivos pueden depositarse como un recubrimiento superficial sobre los CBFFCNT mediante, por ejemplo, condensación de vapor sobresaturado, reacción química con capas previamente depositadas, agentes de dopaje y/o grupos funcionales y/o por otros medios o, en el caso de que el aditivo sea una partícula, mezclarse y aglomerarse en la fase gaseosa. Adicionalmente puede combinarse la deposición de gas y partículas sobre CBFFCNT.

En una realización de la presente invención pueden usarse uno o más gases portadores para la introducción de los materiales anteriormente mencionados en el reactor, si se necesita. Los gases portadores también pueden servir, si se desea, de fuentes de carbono, fuentes de partículas de catalizador, fuentes de reactivo y/o fuentes de reactivo adicional.

En una realización de la presente invención, el procedimiento comprende además la etapa de recoger el uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno y/o material compuesto de nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno producidos en una dispersión sólida, líquida o gaseosa, una estructura sólida, un polvo, una pasta, una suspensión coloidal y/o como una deposición superficial.

En una realización de la presente invención, el procedimiento comprende además la etapa de depositar una dispersión, por ejemplo, una dispersión gaseosa, de nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno y/o material compuesto de nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno producidos sobre una superficie y/o en una matriz y/o una estructura en capas y/o un dispositivo.

La deposición controlada de materiales sintetizados puede lograrse por diversos medios que incluyen, pero no se limitan a, impacto inercial, termoforesis y/o migración en un campo eléctrico para formar geometrías deseadas (por ejemplo, líneas, puntos, películas o estructuras tridimensionales) con propiedades deseadas tales como conductividad eléctrica y/o térmica, opacidad y/o resistencia mecánica, dureza y/o ductilidad. Los medios para lograr la deposición controlada de materiales sintetizados incluyen adicionalmente, pero no se limitan a, sedimentación gravitacional, filtración por fibra y barrera, impacto inercial, termoforesis y/o migración en un campo eléctrico para formar geometrías deseadas (por ejemplo, líneas, puntos o películas) con propiedades deseadas tales como conductividad eléctrica y/o térmica, opacidad y/o resistencia mecánica, dureza y/o ductilidad. Un aparato adecuado para producir uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno comprende un reactor para calentar una o más partículas de catalizador, fuentes de carbono y/o reactivos para producir uno o más

nanotubos de carbono que comprenden uno o más fullerenos y/o moléculas basadas en fullerenos unidos covalentemente a uno o más nanotubos de carbono.

El aparato puede comprender adicionalmente uno o más de lo siguiente: medios para producir partículas de catalizador; medios para introducir una o más partículas de catalizador; 5 medios para introducir uno o más precursores de partículas de catalizador; medios para introducir una o más fuentes de carbono; medios para introducir una o más fuentes de precursores de carbono; medios para introducir uno o más reactivos; medios para introducir uno o más precursores de reactivos; medios para introducir uno o más reactivos adicionales; medios para introducir uno o más aditivos; medios para recoger uno o más nanotubos de carbono 10 funcionalizados con fullerenos y/o material compuesto de nanotubos de carbono funcionalizados con fullerenos producidos; medios para depositar una dispersión, por ejemplo una dispersión gaseosa, de nanotubos de carbono funcionalizados con fullerenos y/o material compuesto de nanotubos de carbono producidos; medios para suministrar energía a dichos medios para producir partículas de catalizador y/o al reactor. Dichos medios usados para introducir los 15 diferentes materiales anteriores, por ejemplo, en el reactor y/o en cualquier otra parte del aparato pueden comprender, por ejemplo, los mismísimos medios o diferentes medios. Por ejemplo, en una realización de la presente invención, una o más fuentes de carbono y reactivos se introducen en el reactor usando los mismísimos medios. Además, si se necesita, el aparato puede comprender medios de mezclado dentro del reactor.

El aparato puede comprender uno o más reactores que pueden permitir la producción 20 continua y/o discontinua de CBFFCNT, CBFFCNT adicionalmente funcionalizados, CBFFCNT dopados y/o materiales compuestos de los mismos. Los reactores pueden configurarse en serie y/o en paralelo para lograr diversas composiciones finales. Adicionalmente, dichos reactores pueden operarse en procedimientos por lotes completos o parciales.

El reactor puede comprender, por ejemplo, un tubo que comprende, por ejemplo, material 25 cerámico, hierro, acero inoxidable y/o cualquier otro material adecuado. Las superficies del reactor pueden estar compuestas de material que produce catalíticamente el uno o más reactivos necesarios para la producción de CBFFCNT a partir de uno o más precursores de reactivos introducidos, por ejemplo aguas arriba, en el reactor.

El diámetro interno de dicho tubo puede ser, por ejemplo, 0,1 - 200 cm, preferentemente 30 1,5 - 3 cm, y la longitud de dicho tubo puede ser, por ejemplo, 1 - 2000 cm, preferentemente 25 - 200 cm. También es aplicable cualquier otra dimensión para, por ejemplo, aplicaciones industriales.

Cuando se usa el aparato, entonces la presión de operación en el reactor puede ser, por 35 ejemplo, 0,1 - 10 atm (10,1 - 1013,3 kPa), preferentemente 0,5 - 2 atm (50,7 - 202,7 kPa), por ejemplo aproximadamente 1 atm (101,3 kPa). Además, la temperatura en el reactor puede ser 250 - 2500°C, por ejemplo 600 - 1000°C.

Los medios para producir partículas de catalizador pueden comprender, por ejemplo, un

pre-reactor. Dichos medios pueden comprender, por ejemplo, un generador de alambre caliente. El aparato puede comprender adicionalmente cualquier otro medio adecuado para producir dichas partículas de catalizador. Dichos medios pueden separarse en el espacio del reactor o puede ser una parte integrada del reactor. Cuando se usa el aparato, entonces los medios para  
5 producir partículas de catalizador pueden localizarse, por ejemplo, donde la temperatura del reactor esté entre 250 - 2500°C, preferentemente 350 - 900°C.

En una realización preferida, el flujo a través de, por ejemplo, el pre-reactor, por ejemplo, el generador de alambre caliente, es preferentemente una mezcla de hidrógeno y nitrógeno en la que la fracción de hidrógeno está preferentemente entre el 1% y el 99% y más preferentemente  
10 entre el 5 y el 50% y lo más preferentemente es aproximadamente el 7%. La velocidad de flujo a través de, por ejemplo, un generador de alambre caliente puede ser 1 - 10000 cm<sup>3</sup>, preferentemente 250 - 600 cm<sup>3</sup>.

Pueden usarse diversas fuentes de energía, por ejemplo, para promover y/o impedir, por ejemplo, reacciones químicas y/o síntesis de CBFFCNT. Ejemplos incluyen, pero no se limitan a,  
15 reactores y/o pre-reactores calentados por resistencias, por conducción, por radiación y/o por reacción nuclear y/o química. Otras fuentes de energía pueden aplicarse al reactor y/o pre-reactor, por ejemplo, calentamiento por radiofrecuencia, microondas, acústico, por inducción láser y/o puede usarse alguna otra fuente de energía tal como reacción química.

El uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno producidos que tienen  
20 uno o más fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno unidos a los mismos por enlaces covalentes pueden usarse en la preparación de diversos materiales y/o estructuras.

La presente invención se refiere adicionalmente a un material funcional que se prepara usando el uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno según la presente invención.

25 La presente invención se refiere adicionalmente a una película gruesa o delgada, una línea, un alambre o una estructura en capas o tridimensional que se prepara usando dicho uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno y/o dicho material funcional.

Adicionalmente, la presente invención se refiere a un dispositivo que se fabrica usando uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno, a dicho material funcional y/o a  
30 dicha película gruesa o delgada, línea, alambre o estructura en capas o tridimensional. Dicho dispositivo puede comprender un dispositivo eléctrico, dispositivo electroquímico, un dispositivo analítico, un dispositivo basado en polímero, un dispositivo médico, un dispositivo de iluminación y/o cualquier otro dispositivo en cuya preparación puedan usarse los nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno y/o materiales de los mismos según la presente invención. Dicho  
35 dispositivo puede comprender, por ejemplo, un electrodo de un capacitor, una pila de combustible o una batería, un disipador de calor o dispersor de calor, un material compuesto de metal-matriz o material compuesto de polímero-matriz en un circuito impreso, un transistor, una fuente de luz, un soporte para moléculas de fármaco, un trazador de moléculas o de células, o

emisor de electrones en una emisión de campo o visualizador de luz trasera y/o cualquier otro dispositivo que pueda usarse en la preparación de nanotubos de carbono.

Los materiales y/o estructuras anteriores pueden usarse, por ejemplo, en las siguientes aplicaciones: electrónica tal como interconexiones de nanotubos de carbono: CNT para  
5 aplicaciones de interconexión sobre el chip, dispositivos de emisión de campo, transistores de efecto campo, puertas lógicas, diodos, inversores, sondas; dispositivos electroquímicos tales como supercapacitores, almacenamiento de hidrógeno (por ejemplo, pilas de combustible); aplicaciones analíticas tales como sensores de gas, CNT como materiales de electrodo y/o  
10 modificadores para voltimetría analítica, biosensores; aplicaciones cromatográficas; aplicaciones mecánicas tales como materiales compuestos conductores para el apantallamiento antiestático, conductor transparente, apantallamiento de interferencia electromagnética, cañones de electrones para microscopios, cátodos de emisión de campo en amplificadores de microondas, sonda de emisión de campo, supercapacitores, almacenamiento de gases, transistores de efecto  
15 campo, actuadores de nanotubos electromecánicos, electrodos en baterías de litio, lámparas basadas en NT, nanosensores, celdas solares poliméricas de película delgada, pilas de combustible, ultracapacitores, fuentes de alimentación termoiónicas.

La presente invención desvela un nuevo material que va a usarse en diversas aplicaciones. La ventaja de la presente invención es que este nuevo material de nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno permite la manipulación directa de las propiedades de los  
20 nanotubos de carbono. Otra ventaja es que los CBFFCNT también ofrecen una ruta única para funcionalizar adicionalmente nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno covalentemente unidos abren ahora posibilidades para controlar la morfología y/o las propiedades de nanoestructuras de carbono en un procedimiento de una etapa. El procedimiento según la presente invención  
25 permite que todos o parte de los procedimientos de síntesis de CBFFCNT, su purificación, dopaje, funcionalización, funcionalización adicional, recubrimiento, mezclado y/o deposición se combinen en un procedimiento continuo. Otra ventaja es que la síntesis del catalizador, la síntesis de CBFFCNT y su funcionalización, dopaje, recubrimiento, mezclado y deposición pueden controlarse por separado.

Además, por ejemplo, debido al transporte de carga entre nanotubos de carbono y  
30 fullerenos, pueden modificarse las propiedades eléctricas y/u ópticas del material. Por ejemplo, se ha medido una mejora considerable en la emisión de campo de electrones fríos a partir de nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno. Además, la presencia de moléculas de fullereno unidas puede usarse como anclajes moleculares para prevenir el deslizamiento de CNT  
35 en materiales compuestos, mejorándose así sus propiedades mecánicas.

Además, la capacidad para sintetizar directamente CNT que tienen distintas regiones con diferentes propiedades electrónicas es una ventaja importante para muchas aplicaciones que incluyen, por ejemplo, dispositivos de memoria, descodificadores y puntos cuánticos ajustables.

Otra ventaja es que el procedimiento según la presente invención puede usarse para la producción continua o discontinua de materiales compuestos de CBFFCNT en la que un flujo adicional de material de recubrimiento aditivo o partículas aerosolizadas se introducen en el flujo de aerosol de CBFFCNT para crear un material completo.

5

### LISTADO DE FIGURAS

En la siguiente sección, la invención se describirá en detalle por medio de ejemplos de realización con referencia a los dibujos adjuntos, en los que

- La Figura 1 Muestra a) una representación esquemática de un nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno covalentemente unido que representa el enlace covalente y b) - e) imágenes de baja, media y alta resolución de ejemplos de CBFFCNT;
- 10
- la Figura 2 Muestra un diagrama de bloques de una disposición para el procedimiento para la producción de CBFFCNT, materiales compuestos de CBFFCNT, estructuras y dispositivos;
- 15
- la Figura 3 Muestra realizaciones preferidas de la invención para la producción de aerosoles de CBFFCNT en las que las partículas de catalizador se forman recomponiendo uno o más precursores de partículas de catalizador (a), en las que las partículas de catalizador se forman mediante un procedimiento de nucleación de vapor físico a partir de un generador de alambre caliente (b) separado un espacio del reactor y (c) armoniosamente integrado con el reactor;
- 20
- la Figura 4: Distribución de tamaño en número de fullerenos medida a partir de imágenes de HR-TEM;
- la Figura 5: Espectros de EELS de diferentes partes de CBFFCNT que muestran la presencia de oxígeno en el enlace covalente entre los CNT y los fullerenos;
- 25
- la Figura 6: Comparación de espectros de absorción ultravioleta-visible de CBFFCNT y patrones de  $C_{60}$  y  $C_{70}$ ;
- la Figura 7: Comparación de mediciones de espectroscopía Raman de las muestras realizadas usando láseres rojo (633 nm) y azul (488 nm) de muestras preparadas con concentraciones altas (líneas 1 y 2) y bajas (líneas 3 y 4) de fullerenos de funcionalización. El recuadro muestra los detalles del desplazamiento en la señal del fullereno marcados con flechas;
- 30
- la Figura 8: Espectro de MALDI-TOF, promediado con respecto a varios disolventes, evidenciando la presencia de  $C_{60}H_2$  y  $C_{42}COO$ , además de otros fullerenos que contienen átomos de O y/o H en los grupos puente;
- 35
- la Figura 9: Espectros de FT-IR del CBFFCNT que demuestran la presencia de éteres (C-O-C) y ésteres (CO-O-C) en la muestra;
- la Figura 10: Propiedades de emisión de campo de CBFFCNT (sintetizados en el reactor de

ferroceno sin vapor de agua añadido) y CBFFCNT (sintetizados en presencia de 100 y 150 ppm de vapor de agua añadido): (a) Densidad de corriente promediada frente a la intensidad de campo eléctrico; (b) Representación de Fowler-Nordheim para las muestras investigadas; (c) Comportamiento temporal de la corriente de electrones a diferentes intensidades de campo;

5 la Figura 11: Imagen de TEM de CBFFCNT producidos mediante un sistema de hierro-octanol-tiofeno en aerosol ( $t_{\text{horno}} = 1200^{\circ}\text{C}$ , flujo a través del burbujeador  $Q_{\text{CO}} = 400 \text{ cm}^3$  y a través de un HWG en aerosol  $Q_{\text{N}_2/\text{H}_2} = 400 \text{ cm}^3$ );

10 la Figura 12: Espectros de FT-IR obtenidos a las condiciones de síntesis de CNT en el procedimiento de HWG en aerosol: composición del gas:  $\text{CO}_2$  - 120 ppm,  $\text{H}_2\text{O}$  - 10 ppm, mostrándose la producción *in situ* de reactivos en la pared del reactor;

15 la Figura 13: Imagen de TEM de CBFFCNT a partir de HWG en aerosol *in situ* y CO como fuente de carbono, mezcla de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (7/93) a través de HWG,  $t_{\text{fijada}} = 1000^{\circ}\text{C}$  y mediciones de EELS que muestran la presencia de oxígeno en el enlace covalente entre los CNT y los fullerenos;

la Figura 14: Imagen de TEM de CBFFCNT a partir de HWG en aerosol *in situ* y CO como fuente de carbono, mezcla de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (0,07/99,93) a través de HWG,  $t_{\text{fijada}} = 900^{\circ}\text{C}$  y mediciones de EELS que muestran la presencia de oxígeno en el enlace covalente entre los CNT y los fullerenos;

20 la Figura 15: Espectros de EELS que prueban la presencia de oxígeno en los CBFFCNT covalentemente unidos producidos como un aerosol. Mezcla de  $\text{H}_2/\text{N}_2$  (0,07/99,93) a través de HWG, en presencia de 150 ppm de agua,  $t_{\text{fijada}} = 900^{\circ}\text{C}$ ; y

25 la Figura 16: Muestra ejemplos de estructuras de unión de fullerenos sobre nanotubos: (a) Estructura en equilibrio de  $\text{C}_{42}$  conectada a un CNT mediante un grupo éster. (b) Estructura en equilibrio de  $\text{C}_{60}$  unido débilmente por enlace covalente a CNT sin defectos (8,8); (c) Estructura en equilibrio de un  $\text{C}_{60}$  unido débilmente por enlace covalente por encima de una di-vacante sobre un CNT; (d) y (e) Moléculas de fullereno que recuerdan a brotes unidas covalentemente a un CNT.

### 30 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La Figura 1a es un diagrama de la estructura de la nueva composición de material (CBFFCNT) que muestra el enlace covalente de fullerenos a CNT. Las Figuras 1b - 1e son imágenes de TEM del nuevo material de CBFFCNT, en el que uno o más fullerenos están unidos covalentemente a la superficie exterior de los CNT.

35 La Figura 2 muestra un diagrama de bloques de una realización del procedimiento según la presente invención para la producción de CBFFCNT. La primera etapa del procedimiento es obtener sustrato aerosolizado o partículas de catalizador soportadas a partir de una fuente de partículas de catalizador. Estas partículas pueden producirse como parte del procedimiento o

pueden proceder de una fuente existente. En el reactor, las partículas de catalizador se calientan junto con una o más fuentes de carbono y con uno o más reactivos. La fuente de carbono se descompone catalíticamente sobre la superficie de las partículas de catalizador junto con los reactivos para formar CBFFCNT. Durante y/o después de la formación de CBFFCNT, todo el producto o alguna porción muestreada del producto puede seleccionarse para otras etapas de procesamiento tales como funcionalización adicional, purificación, dopaje, recubrimiento y/o mezclado. Entonces, todo o una parte muestreada del producto de CBFFCNT resultante puede recogerse directamente o incorporarse a un material de producto funcional que puede incorporarse adicionalmente en dispositivos.

5  
10 La Figura 3(a) muestra una realización del procedimiento para realizar la presente invención para la producción continua de CBFFCNT en la que partículas de catalizador se hacen crecer *in situ* mediante descomposición de un precursor de partículas de catalizador. El precursor se introduce desde la fuente (4) mediante un gas portador de un recipiente (2) en el reactor (6). Posteriormente, el flujo que contiene el precursor de partículas de catalizador se introduce en la zona de alta temperatura del reactor (6) mediante una sonda (5) y se mezcla con el flujo de fuente de carbono adicional (1). Se suministran uno o más reactivos para el crecimiento de CBFFCNT del recipiente (3) y/o se producen catalíticamente en la pared del reactor (7) si la pared está compuesta de un material adecuado que, en combinación con uno o más gases portadores, precursores y/o fuentes de carbono conduce a la producción catalítica de reactivos adecuados.

15  
20 La Figura 3(b) muestra una realización del procedimiento según la presente invención para la producción continua de CBFFCNT en la que las partículas de catalizador se forman por el procedimiento de nucleación de vapor físico a partir de un generador de alambre caliente (HWG) (9) separado un espacio del reactor usado para la producción de uno o más CBFFCNT. En dicha realización, una fuente de carbono y reactivos se suministran por un gas portador que pasa por un saturador (8). El saturador también puede usarse para introducir reactivos adicionales para el dopaje, la purificación y/o la funcionalización adicional de CBFFCNT. El reactivo para el crecimiento de CBFFCNT también puede producirse catalíticamente en la pared del reactor (7) si la pared está compuesta por un material adecuado que, en combinación con uno o más gases portadores, precursores y/o fuentes de carbono conduce a la producción catalítica de reactivos adecuados. Otro gas portador se suministra de un recipiente de gas portador (2) al HWG (9), que funciona con la ayuda de una fuente de alimentación eléctrica (10). Cuando el gas portador pasa por el alambre calentado, se satura por el vapor del material del alambre. Después de pasar la región caliente del HWG, el vapor se sobresatura, lo que conduce a una formación de partículas debido a la nucleación del vapor y posterior condensación del vapor y coagulación de agrupaciones. Dentro del reactor de CBFFCNT (6) o antes, cuando se necesite, los dos flujos separados que contienen las partículas de catalizador y la fuente de carbono y el (los) reactivo(s) se mezclan y posteriormente se calientan hasta la temperatura del

25  
30  
35

reactor. La fuente de carbono puede introducirse por el HWG si no reacciona con el alambre. Según la invención son posibles otras configuraciones.

Con el fin de evitar pérdidas por difusión de las partículas de catalizador y para controlar mejor su tamaño, puede ajustarse la distancia entre el HWG y la localización en la que se produce la formación de CBFFCNT.

La Figura 3(c) muestra una realización del procedimiento según la presente invención en la que las partículas de catalizador se forman por un procedimiento de nucleación de vapor físico a partir de un generador de alambre caliente armoniosamente integrado con el reactor. Aquí, el HWG está localizado dentro de la primera sección del reactor.

### **Ejemplo 1: Síntesis de CBFFCNT a partir de monóxido de carbono como fuente de carbono usando ferroceno como fuente de partículas de catalizador y vapor de agua y/o dióxido de carbono como reactivo(s).**

Fuente de carbono: CO.

Fuente de partículas de catalizador: ferroceno (presión parcial del vapor en el reactor de 0,7 Pa).

Temperaturas del horno en funcionamiento: 800, 1000 y 1150°C.

Velocidades de flujo en funcionamiento: flujo interno de CO (que contiene vapor de ferroceno) de 300 cm<sup>3</sup> y flujo externo de CO de 100 cm<sup>3</sup>.

Reactivo: 150 y 270 ppm de vapor de agua y/o 1500 - 12000 ppm de dióxido de carbono.

Este ejemplo se llevó a cabo en la realización de la presente invención mostrada en la Figura 3(a). En esta realización, partículas de catalizador se hicieron crecer *in situ* mediante descomposición de vapor de ferroceno. El precursor se evaporó pasando CO a temperatura ambiente de un cilindro de gas (2) (con una velocidad de flujo de 300 cm<sup>3</sup>) por un cartucho (4) lleno de polvo de ferroceno. Posteriormente, el flujo que contenía vapor de ferroceno se introdujo en la zona de alta temperatura del reactor de tubos cerámicos por una sonda de refrigeración de agua (5) y se mezcló con flujo de CO adicional (1) con una velocidad de flujo de 100 cm<sup>3</sup>.

Los agentes decapantes por oxidación, por ejemplo agua y/o dióxido de carbono, se introdujeron junto con la fuente de carbono.

La presión parcial del vapor de ferroceno en el reactor se mantuvo a 0,7 Pa. La temperatura fijada de la pared del reactor varió de 800°C a 1150°C.

El producto de aerosol se recogió aguas abajo del reactor tanto sobre filtros de disco de plata como sobre rejillas de microscopía electrónica de transmisión (TEM).

### **Ejemplo 2: Síntesis de CBFFCNT a partir de una pluralidad de fuentes de carbono y reactivos y usando un generador de alambre caliente como fuente de partículas de catalizador**

Fuente de carbono: CO, tiofeno y octanol.

Fuente de partículas de catalizador: generador de alambre caliente.

Material del catalizador: alambre de hierro de 0,25 mm de diámetro.

Velocidades de flujo en funcionamiento: flujo de CO de 400 cm<sup>3</sup> a través de una disolución de tiofeno-octanol (0,5/99,5) y flujo de hidrógeno/nitrógeno (7/93) de 400 cm<sup>3</sup> a través del HWG.

Reactivo: H<sub>2</sub>, octanol y tiofeno.

Temperatura del horno en funcionamiento: 1200°C.

Este ejemplo que ilustra la síntesis de CBFFCNT se llevó a cabo en la realización de la presente invención mostrada en la Figura 3(b). Se produjeron partículas de catalizador vaporizando un alambre de hierro resistivamente calentado y enfriándolas posteriormente en un flujo de H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. A continuación, las partículas se introdujeron en el reactor. Se usó vapor de octanol y de tiofeno como tanto las fuentes de carbono como los reactivos y se introdujeron mediante un saturador (6). Las presiones parciales de los vapores de octanol y de tiofeno fueron 9,0 y 70,8 Pa, respectivamente. Se usó monóxido de carbono como gas portador, fuente de carbono y reactivo precursor y se saturó pasándolo a través de la disolución de octanol-tiofeno a la velocidad de flujo de Q<sub>CO</sub> = 400 cm<sup>3</sup> a temperatura ambiente. Las paredes del reactor, saturadas con hierro, también sirvieron de reactivo precursor ya que se formó CO<sub>2</sub> (aproximadamente 100 ppm) y vapor de agua (aproximadamente 30 ppm) en las paredes del reactor en la zona de calentamiento. Los productos formados con octanol-tiofeno en CO se muestran en la Figura 11 demostrando claramente el recubrimiento de CNT con fullerenos.

### **Ejemplo 3: Síntesis de CBFFCNT a partir de monóxido de carbono como fuente de carbono usando un generador de alambre caliente como fuente de partículas de catalizador y reactivo introducido o formado en las paredes del reactor**

Tubo del reactor: acero inoxidable con una composición de Fe 53, Ni 20, Cr 25, Mn 1,6, Si, C 0,05% en peso.

Fuente de carbono: CO.

Fuente de partículas de catalizador: generador de alambre caliente.

Material del catalizador: alambre de hierro de 0,25 mm de diámetro.

Temperatura del horno en funcionamiento: 928°C.

Velocidades de flujo en funcionamiento: flujo externo de CO de 400 cm<sup>3</sup> y flujo interno de hidrógeno/nitrógeno (7/93) de 400 cm<sup>3</sup>.

Reactivos: H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O formados en las paredes del reactor.

Este ejemplo que ilustra la síntesis de CBFFCNT se llevó a cabo en la realización de la presente invención mostrada en la Figura 3(c) en la que se usó CO tanto como fuente de carbono como reactivo precursor. Las paredes del reactor, compuestas principalmente por hierro, también sirvieron de reactivo precursor ya que se formaron CO<sub>2</sub> y vapor de agua en las paredes del reactor en la zona de calentamiento. La Figura 12 muestra espectros de FT-IR

típicos obtenidos a las condiciones de crecimiento de CBFFCNT a las temperaturas del reactor de 924°C. Los principales productos gaseosos fueron H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> con concentraciones de 120 y 1540 ppm. Se encontró experimentalmente que la composición del efluente no cambió considerablemente cuando la fuente de partículas de hierro se apagó, es decir, cuando se apagó la corriente por HWG. Por consiguiente, se formó CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en las paredes del reactor. Las Figuras 13-15 son ejemplos de CBFFCNT y sus espectros de EELS que muestran la presencia de oxígeno en enlace covalentes entre el CNT y el fullereno y/o molécula basada en fullereno.

#### Ejemplo 4: Efecto de reactivos y temperatura

Este ejemplo que ilustra el efecto de los reactivos y/o la temperatura sobre la cantidad de fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno formada en el nanotubo de carbono se llevó a cabo usando un reactor de ferroceno y vapor de agua y dióxido de carbono como reactivos. Se encontró que las concentraciones óptimas de reactivo estaban entre 45 y 245 ppm, preferentemente entre 125 y 185 ppm, para agua y entre 2000 y 6000 ppm, preferentemente aproximadamente 2500 ppm, para dióxido de carbono con la mayor densidad del fullereno por encima de 1 fullereno/nm.

Cuando casi no se usó vapor de agua, entonces los nanotubos de carbono sólo contuvieron un pequeño número de fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno. Además, se notó que cuando se usaron altas concentraciones de vapor de agua (> 365 ppm) o dióxido de carbono (> 6250 ppm) el producto principal sólo contuvo algunos nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno.

Adicionalmente, el efecto de la temperatura del reactor sobre el producto se estudió con 145 ppm de vapor de agua introducido en el reactor. A temperaturas de 1100 y 1150°C sólo se produjeron partículas. La cobertura máxima del fullereno se encontró a 1000°C y la cantidad de fullerenos disminuyó al disminuir la temperatura hasta 800°C.

#### Resultados

La Figura 1 muestra el material típico producido con el procedimiento según la presente invención. Las imágenes de HR-TEM revelaron que el recubrimiento comprendía fullerenos. Su naturaleza esférica ha sido confirmada inclinando las muestras. Las mediciones estadísticas realizadas basándose en imágenes de HR-TEM revelaron que la mayoría de los fullerenos unidos comprendía C<sub>42</sub> y C<sub>60</sub> (Fig. 4). Y, lo que es más importante, una fracción sustancial es fullerenos C<sub>20</sub>, los dodecaedros más pequeños posibles. Tales estructuras nunca se han visto en muestras producidas por los procedimientos de producción de fullerenos de la técnica anterior.

Las mediciones de espectroscopía de rayos X por dispersión de electrones (EDX) y la espectroscopía electrónica de pérdida de energía (EELS) revelaron la presencia de oxígeno en estructuras de CNT funcionalizadas con fullereno. El análisis químico elemental de la muestra así producida de CNT funcionalizados con fullereno se llevó a cabo con un microscopio

electrónico de transmisión de emisión de campo (Philips CM200 FEG). Los espectros de EELS de la muestra sintetizada usando gas hidrógeno puro a través del HWG se muestran en la Fig. 5. Puede verse la presencia de oxígeno en los CNT funcionalizados con fullereno que indica un enlace covalente mediante oxígeno y/u oxígeno que contiene puentes.

5 Para una caracterización independiente de las estructuras en cuestión, en las muestras se realizaron mediciones de espectrometría de masas de tiempo de vuelo con ionización por desorción láser asistida por matrices (MALDI-TOF), de absorción ultravioleta-visible (UV-vis), de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) y de espectroscopía Raman. Los espectros de absorción ultravioleta-visible de una muestra en n-hexano guardan relación con la presencia de  
10 tanto nanotubos como fullerenos (Fig. 6). La estructura ondulada característica a longitudes de onda superiores a 600 nm es debida a singularidades de van Hove conocidas para CNT. Además de los picos característicos del fullereno  $C_{60}$  (por ejemplo, un pico débil a 256 nm), otras bandas a 219, 279 y 314 nm aparecieron desplazadas o diferentes de los picos de fullereno a 212 y 335 nm. Esto puede explicarse por la presencia de diversos fullerenos, además de una  
15 fuerte asimetría inducida por la unión covalente al nanotubo. Esta asimetría puede eliminar la degeneración del espectro de electrones para revelar bandas adicionales, es decir, el ensanchamiento de picos existentes o la aparición de nuevos picos.

Como los fullerenos se localizan sobre las superficies de CNT, la dispersión Raman del fullereno puede ser similar a la dispersión Raman potenciada por la superficie (SERS), en la que  
20 CNT metálicos hacen de sustrato potenciador. La señal de los fullerenos era fuerte para irradiación con láser rojo (633 nm) (el láser rojo excita resonantemente la mayoría de los CNT metálicos) con respecto a los láser verde (514 nm) y azul (488 nm) para los que exclusivamente puede distinguirse la señal de CNT semiconductores. La FT-Raman (1064 nm), aunque fuera de la longitud de onda de resonancia del CNT metálico (por tanto, solo puede responder una  
25 pequeña fracción de CNT metálicos suficientemente densos) todavía conserva característica de fullereno muy débil a  $1400\text{ cm}^{-1}$  entre las bandas D y G junto con una fuerte característica de fullereno a partir del modo  $H_g(1)$  a  $265\text{ cm}^{-1}$ . Esto puede producirse debido a que el factor de aumento para SERS aumenta con la longitud de onda aún cuando la propia señal disminuye. Los espectros Raman de las estructuras estudiadas muestran una banda G pronunciada a  $1600\text{ cm}^{-1}$  asociada a CNT, y una banda D dispersiva débil a  $1320\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$ , dependiendo de la  
30 energía de excitación. Además, los rasgos característicos a  $1400\text{ cm}^{-1}$  y  $1370\text{ cm}^{-1}$  pueden asociarse a fullerenos aún cuando estén considerablemente desplazados en comparación con el pico a  $1469\text{ cm}^{-1}$  del modo pentagonal de  $A_g(2)$  y el pico a  $1427\text{ cm}^{-1}$  del modo  $H_g(2)$  de Raman de primer orden para  $C_{60}$  puro. En el caso de CNT modificados con  $C_{60}$  de la publicación "C60 modified single - walled nanotubes of carbon" por X, Li et al., Chemical Physics Letters, 337 (2003), pág. 32-36, casi no había desplazamiento en la señal del fullereno, que demuestra que la simple molienda mecánica de fullerenos con CNT produce estructuras fundamentalmente  
35 diferentes a aquellas descritas en esta solicitud de patente. Una moderación tan espectacular de

los modos  $A_g(2)$  y  $H_g(2)$  puede guardar relación con la reconstrucción en los espectros de electrones hallados en UV debido a una fuerte interacción con los CNT.

De forma importante, el espectro Raman de nanocompuestos de  $C_{60}$ -CNT producidos por la molienda mecánica de la técnica anterior de fullerenos con CNT no mostró un desplazamiento similar en la posición del pico de  $C_{60}$  que indica la diferencia fundamental entre las estructuras comparadas.

El espectro de MALDI-TOF obtenido a partir de la muestra de CNT funcionalizado con fullereno con diclorometano como matriz (Fig. 8) muestra picos de diferentes fullerenos ionizados e hidrogenados que contienen hasta tres átomos de oxígeno. Los picos principales del espectro de MALDI-TOF se atribuyen a  $C_{60}$  ( $C_{60}H_2$ ,  $C_{60}H_2O$ ) y  $C_{42}$  ( $C_{42}COO$ ). Por tanto, basándose en las mediciones de MALDI-TOF puede verse que los fullerenos están unidos a CNT mediante puentes éter (preferible para fullerenos más largos de  $C_{54}$ ) o éster (para fullerenos más pequeños). Con el fin de confirmar esto se realizaron mediciones de FT-IR (Fig. 9). En las muestras puede verse la presencia de tanto grupos éter como éster.

Para confirmar que los fullerenos observados en los CNT están covalentemente unidos se intentó tanto evaporar como disolver los fullerenos unidos. La presencia de fullerenos en los tubos después de los tratamientos con calor y disolvente indicaría la naturaleza covalente de la unión entre los fullerenos y los CNT. El tratamiento térmico de las muestras en helio inerte o atmósferas de argón/hidrógeno no mostró cambios en las estructuras de fullereno-CNT observadas. Un lavado cuidadoso de los FFCNT en diferentes disolventes (hexano, tolueno y decalina) no produjo ninguna alteración significativa de las muestras examinadas. Además, una investigación por espectrometría de masas del disolvente después del lavado de CNT no reveló la presencia de ningún fullereno disuelto, sosteniendo adicionalmente la conclusión de que los fullerenos se unieron covalentemente a los nanotubos.

Los cálculos de los inventores basados en la teoría atomística de la densidad funcional mostraron que pueden existir sistemas compuestos por fullerenos unidos covalentemente mediante grupos éster a nanotubos de una única vacante, aunque las configuraciones asumidas sean metaestables con respecto a la formación de tubos perfectos junto con fullerenos oxidados (Fig. 16a). Los cálculos con un modelo hamiltoniano que se ha aplicado satisfactoriamente para describir la formación de vainas y la fusión de fullerenos mostró que, además de puentes basados en oxígeno, es decir, grupos puente que contienen oxígeno, algunos fullerenos están directamente unidos covalentemente a CNT o incluso forman estructuras híbridas. Los resultados de las diferentes uniones de fullerenos en un nanotubo (8,8) se presentan en la Fig. 16b-e. Una de las geometrías híbridas viables implica fullerenos imperfectos, por ejemplo, fullerenos similares a semiesferas, unidos covalentemente a nanotubos defectuosos. Tales estructuras unidas covalentemente, que recuerdan a los brotes yemas de una rama, se representan en las Figs. 16d y 16e y pueden reconocerse en imágenes de HR-TEM. Las energías de unión locales en estas estructuras sugieren que ninguno de los átomos es menos

estable que aquellos en una molécula de  $C_{60}$ .

Como para el mecanismo de la formación de material híbrido, las observaciones de HR-TEM sugieren que tanto los fullerenos como los CNT se originan a partir de carbono gráfico precipitado en la superficie de, por ejemplo, nanopartículas de Fe que catalizan la desproporción de CO. Esto está soportado por los resultados de la simulación de dinámica molecular que predice que diversas nanoestructuras de carbono se forman en la superficie de tales catalizadores. Un mecanismo para la formación de CNT de pared simple es en condiciones de estado estacionario en las que el carbono precipita continuamente en la superficie de partículas de catalizador para formar una capa ininterrumpida que cubre parcialmente la partícula de catalizador. La presencia de anillos de carbono heptagonales en esta capa es un requisito previo para la curvatura gaussiana negativa encontrada en la localización en la que el nanotubo crece a partir de la nanopartícula de Fe. Esta curvatura negativa, junto con inestabilidades en la formación de la estructura de carbono, inducida por las capas de carbono rizadas decapadas por oxidación, puede producir una reestructuración espontánea de la hoja de carbono incipiente para formar fullerenos.

La singularidad de este procedimiento para producir fullerenos está fuertemente respaldada por dos hechos. Primero, aunque la síntesis de fullerenos  $C_{60}$  no se favorece normalmente en presencia de abundante hidrógeno (ya que puede dañar las jaulas incipientes), el hidrógeno puede poner fin rápidamente a enlaces colgantes disponibles y, por tanto, estabilizar los fullerenos más pequeños. Vale la pena observar que el hidrógeno o se introdujo o se formó *in situ* en los sistemas experimentales descritos. Segundo, los fullerenos  $C_{20}$  más pequeños no se han observado en los procedimientos convencionales de la técnica anterior porque, a diferencia de  $C_{60}$ , no se forman espontáneamente en los procedimientos de condensación de carbono o de condensación de agrupaciones.

Los CNT funcionalizados con fullereno son interesantes para la emisión de campo (FE) de electrones fríos debido al gran número de superficies altamente curvadas que sirven de sitios de emisión en los CNT conductores. En el material según la presente invención, los fullerenos pueden servir de sitios de emisión de electrones y pueden reducir el voltaje umbral de FE y aumentar la corriente de emisión. Esto se confirmó midiendo la FE de una estera de CNT no funcionalizados depositados en plano y CNT funcionalizados con fullereno. Las mediciones se hicieron usando un separador de 450  $\mu\text{m}$  y 675  $\mu\text{m}$  entre el cátodo y el ánodo, y un orificio de 2 mm. La densidad de corriente promediada frente al campo eléctrico se muestra en la Fig. 10a junto con los resultados obtenidos de los mejores emisores de campo conocidos. Los FFCNT demuestran un bajo umbral de campo de aproximadamente 0,65 V/ $\mu\text{m}$  y una alta densidad de corriente en comparación con CNT no funcionalizados. Obsérvese que los CNT no funcionalizados sintetizados en condiciones similares, pero sin añadir agente decapante, tenían un umbral de campo para FE de hasta 2 V/ $\mu\text{m}$ . La representación de Fowler-Nordheim en el recuadro de la Fig. 10a tiene un codo característico a bajas corrientes que se corresponde con

los pulsos de corriente temporales que son una manifestación de la naturaleza discreta de los sitios de emisión de electrones (véase la Fig. 10b). La investigación demostró una realización de FE similar de la muestra de CoMoCAT así producida de CNT de pared simple.

5 La naturaleza química del enlace entre los CNT y los fullerenos también puede confirmarse por dos observaciones experimentales adicionales. Primero, se sabe que los fullerenos unidos no covalentemente son altamente móviles sobre la superficie de CNT bajo exposición a un haz de TEM, mientras que las observaciones de TEM de los inventores mostraron fullerenos que eran estacionarios. Segundo, las mediciones de FE demostraron emisión de electrones muy estable y reproducible de las muestras de CBFFCNT. Si los  
10 fullerenos no se unieran fuertemente a CNT, el efecto de su desprendimiento se observaría experimentalmente como un cambio en la forma de la corriente mediante la curva de intensidad de campo con respecto al tiempo.

La invención no se limita únicamente a los ejemplos de realización citados anteriormente; en cambio, son posibles muchas modificaciones como se definen por las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno que comprende uno o más fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno unidos al nanotubo de carbono, caracterizado porque el enlace entre dichos fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno y dicho nanotubo de carbono es covalente y se forma sobre la pared de la superficie exterior y/o pared de la superficie interior de dicho nanotubo de carbono.
2. El nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno según la reivindicación 1, caracterizado porque el fullereno y/o la molécula basada en fullereno comprenden 20 - 1000 átomos.
3. El nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 2, caracterizado porque el fullereno y/o la molécula basada en fullereno está(n) unido(s) covalentemente por uno o más grupos puente y/o está(n) directamente unido(s) covalentemente.
4. El nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno según la reivindicación 3, caracterizado porque el grupo puente comprende oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, azufre, un amino, un tiol, un éter, un éster, un grupo carboxílico y/o un grupo que contiene carbono.
5. El nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno según la reivindicación 3, caracterizado porque el fullereno y/o la molécula basada en fullereno están/está directamente unido/s covalentemente por uno o más enlaces de carbono.
6. El nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 5, caracterizado porque dicho nanotubo de carbono comprende nanotubo de carbono de pared simple, de pared doble o de múltiples paredes o un nanotubo de carbono de material compuesto.
7. El nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 6, caracterizado porque dicho nanotubo de carbono se formula como una dispersión sólida, líquida y/o gaseosa, una estructura sólida, un polvo, una pasta, una suspensión coloidal y/o se deposita sobre una superficie y/o se sintetiza sobre una superficie.
8. El nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno según cualquiera de las reivindicaciones 1 – 7, caracterizado porque está unido mediante uno o más fullerenos y/o moléculas basadas en fullereno a uno o más nanotubos de carbono y/o nanotubos de carbono

funcionalizados con fullereno.

9. Un procedimiento para producir al menos un nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno que comprende al menos un fullereno y/o una molécula basada en fullereno unido covalentemente a la superficie exterior y/o superficie interior de dicho al menos un nanotubo de carbono, caracterizado porque el procedimiento comprende:

proporcionar al menos una partícula de catalizador a un reactor calentado a entre 250 y 2500°C;

proporcionar un flujo de gas a dicho reactor en el que el gas comprende al menos una fuente de carbono;

proporcionar al menos dos reactivos que incluyen CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, o precursores de los mismos, para obtener la concentración de H<sub>2</sub>O entre 45 y 245 ppm y la concentración de CO<sub>2</sub> entre 2000 y 6000 ppm.

liberar carbono de la fuente de carbono en o sobre una o más partículas de catalizador en presencia de los reactivos; y

recoger dicho al menos un nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno que comprende al menos un fullereno y/o una molécula basada en fullereno unido covalentemente a una pared de dicho al menos un nanotubo de carbono.

10. El procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la fuente de carbono se selecciona de un grupo que está constituido por metano, etano, propano, etileno, acetileno, benceno, tolueno, xileno, trimetilbenceno, metanol, etanol, octanol, tiofeno y monóxido de carbono.

11. El procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el reactivo es un agente decapante.

12. El procedimiento según las reivindicaciones 9 u 11, caracterizado porque el reactivo se selecciona de un grupo que está constituido por hidrógeno, nitrógeno, agua, dióxido de carbono, óxido nitroso, nitrógeno dióxido, oxígeno, ozono, monóxido de carbono, octanol, tiofeno e hidruro.

13. El procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque la partícula de catalizador comprende un metal, preferentemente un metal de transición y/o una combinación de metales y/o metales de transición.

14. El procedimiento según la reivindicación 9 ó 13, caracterizado porque la partícula de catalizador comprende hierro, cobalto, níquel, cromo, molibdeno y/o paladio.

15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9, 13 ó 14, caracterizado porque la partícula de catalizador se produce usando un precursor químico y/o mediante calentamiento de un metal o sustancia que contiene metal.
- 5 16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 – 15, caracterizado porque el procedimiento comprende además la siguiente etapa:  
introducir uno o más reactivos adicionales.
- 10 17. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 – 16, caracterizado porque el procedimiento comprende además la siguiente etapa:  
introducir uno o más aditivos para producir un material compuesto de nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno.
- 15 18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 – 17, caracterizado porque el procedimiento comprende además la siguiente etapa:  
recoger el uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno y/o el material compuesto de nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno producidos en una dispersión sólida, líquida y/o gaseosa, una estructura sólida, un polvo, una pasta, una suspensión coloidal y/o como una película y/o deposición superficial.
- 20 19. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 – 18, caracterizado porque el procedimiento comprende además la siguiente etapa:  
depositar una dispersión de nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno y/o material compuesto de nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno producidos  
25 sobre una superficie y/o en una matriz y/o una estructura en capas y/o un dispositivo.
- 30 20. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 – 19, caracterizado porque los nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno se producen en una fase gaseosa como un aerosol y/o sobre un sustrato.
- 35 21. Un material funcional, en el que la función del material es al menos una de emisión de campo, emisión de luz, conducción eléctrica, conducción térmica, pila de combustible, batería, material compuesto de metal-matriz, material compuesto de polímero-matriz, capacitor, electrodo, transistor, diodo, vehículo de molécula de fármaco, caracterizado porque comprende al menos un nanotubo de carbono funcionalizado con fullereno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
22. Una película gruesa o delgada, una línea, un alambre o una estructura en capas o

tridimensional, caracterizados porque comprenden uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

23. Uso de uno o más nanotubos de carbono funcionalizados con fullereno según una  
5 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en la preparación de un dispositivo.

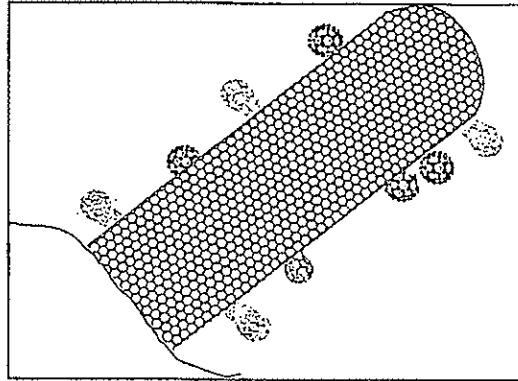


Fig. 1a

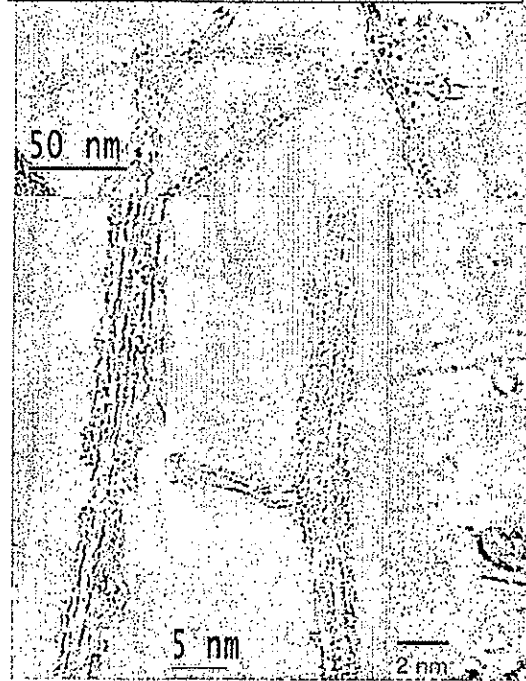


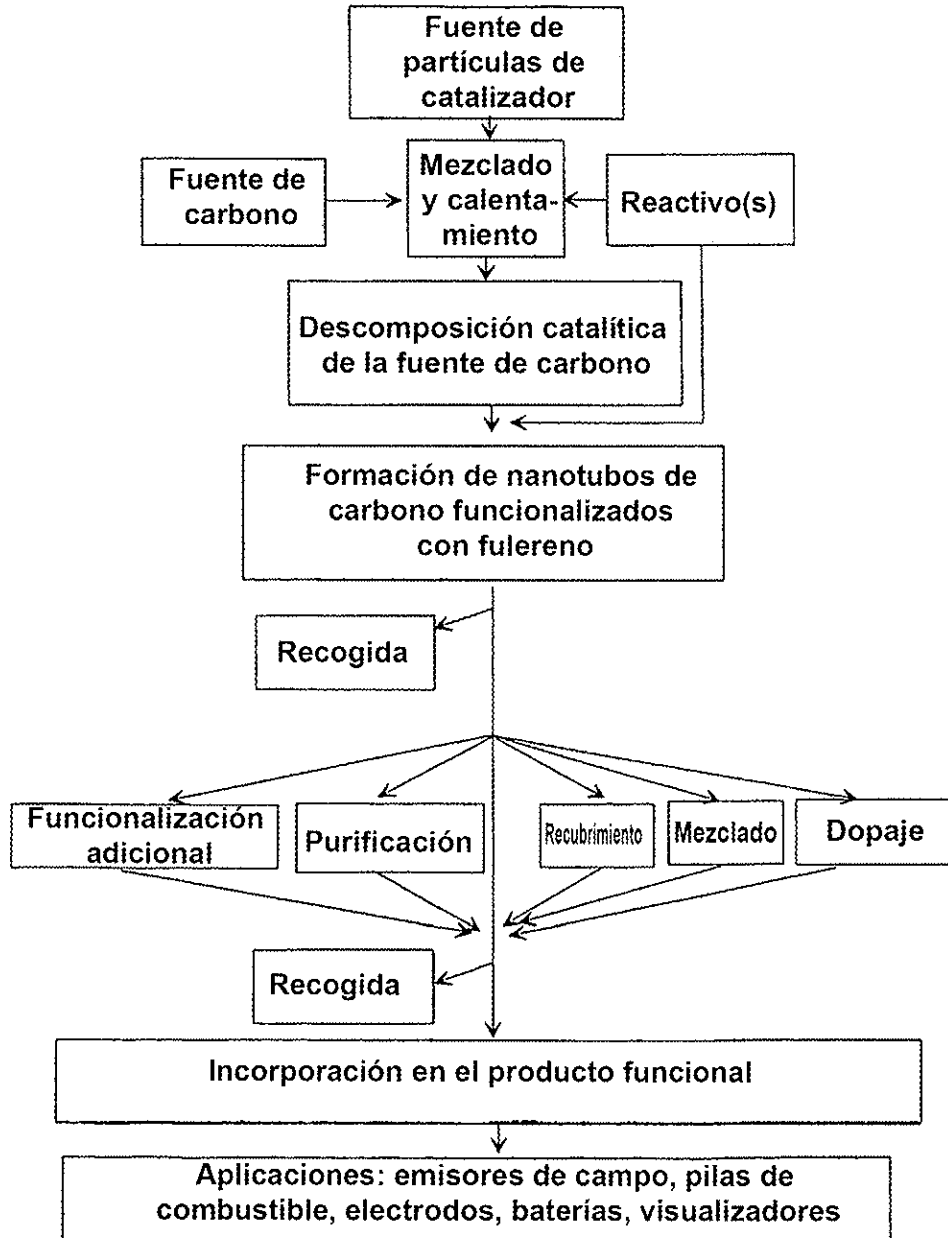
Fig. 1b

Fig. 1c

Fig. 1d

Fig. 1e

Fig. 2



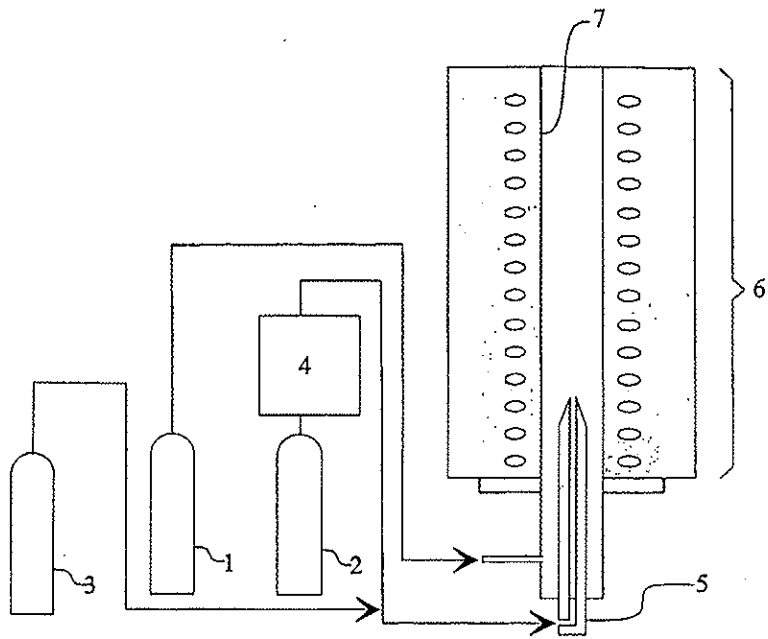


Fig. 3a

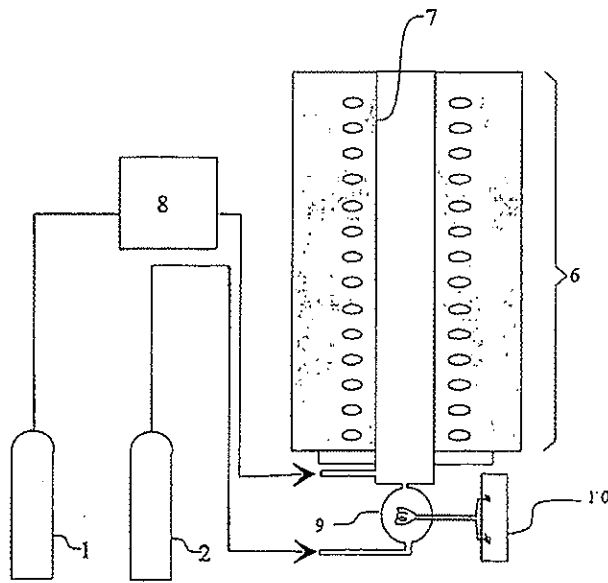


Fig. 3b

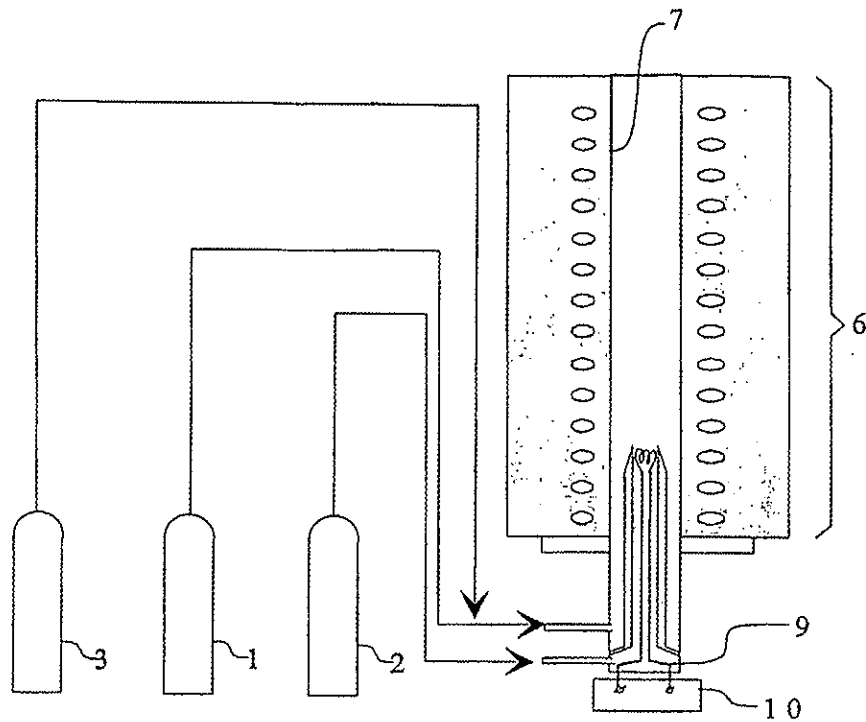


Fig. 3c

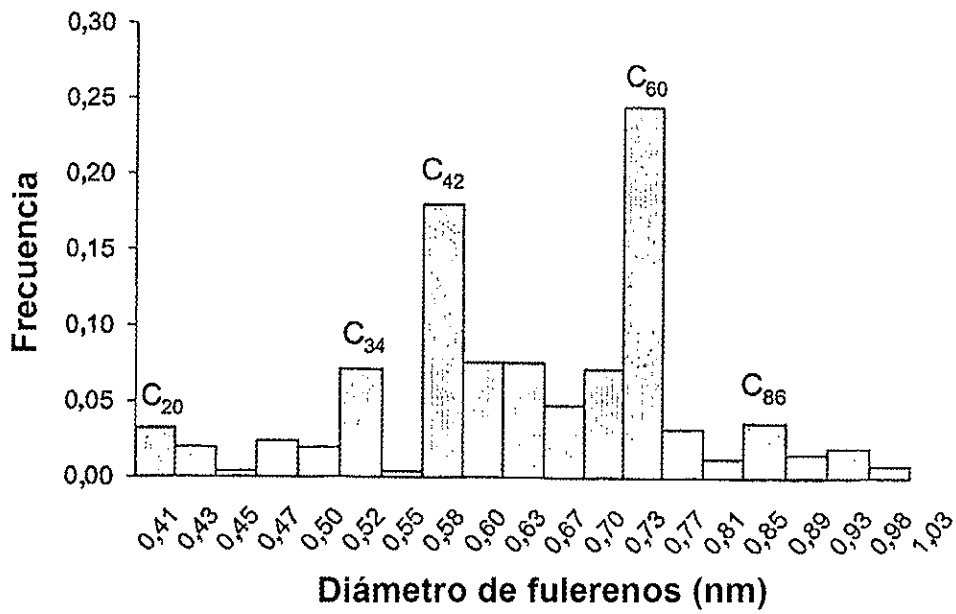


Fig. 4

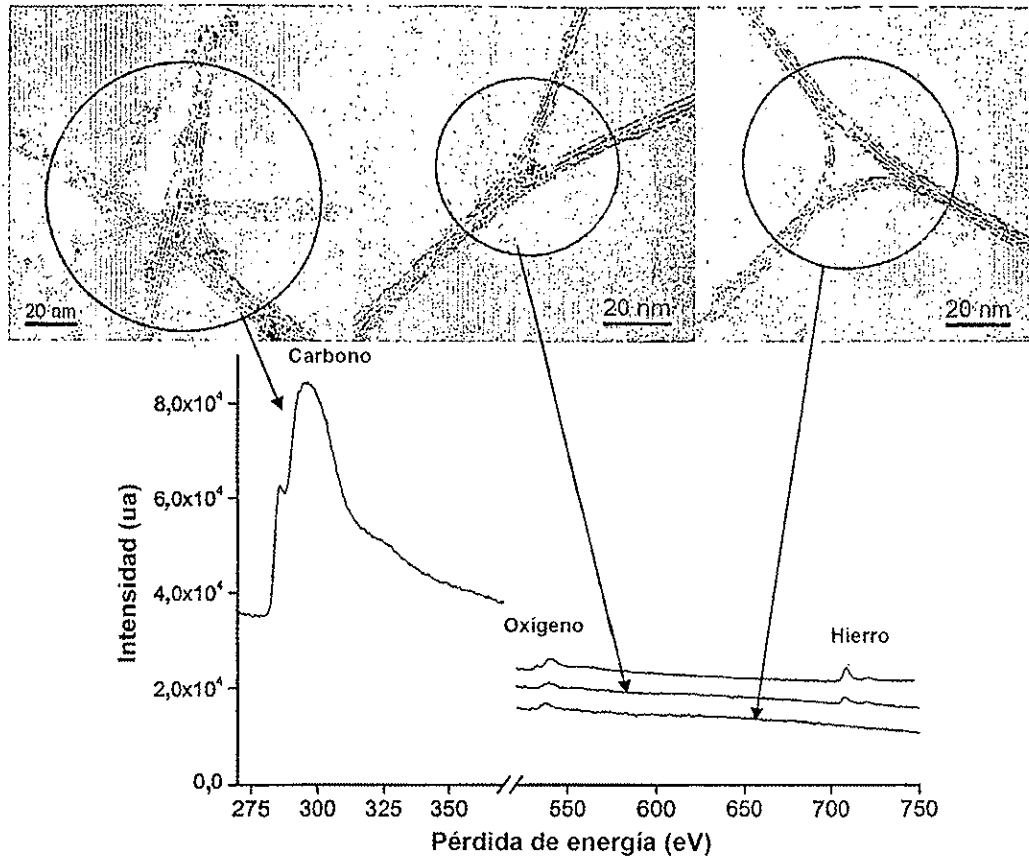


Fig. 5

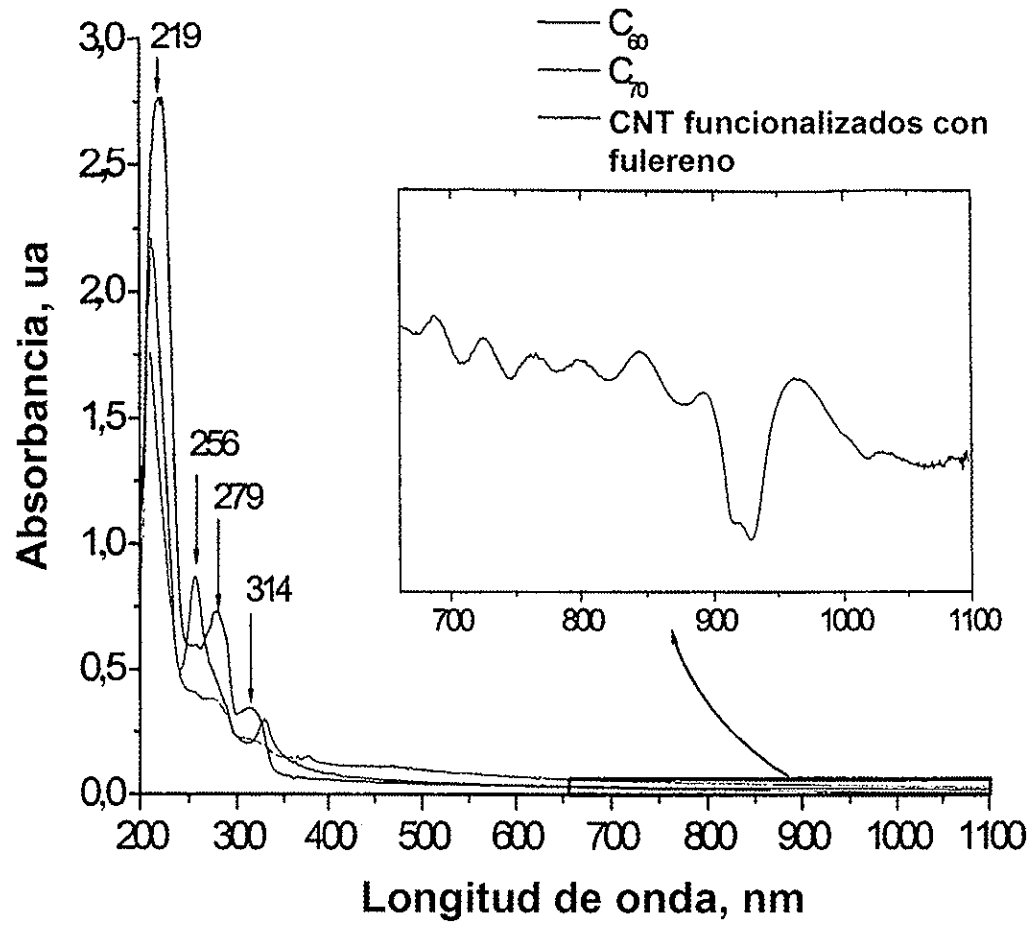


Figura 6



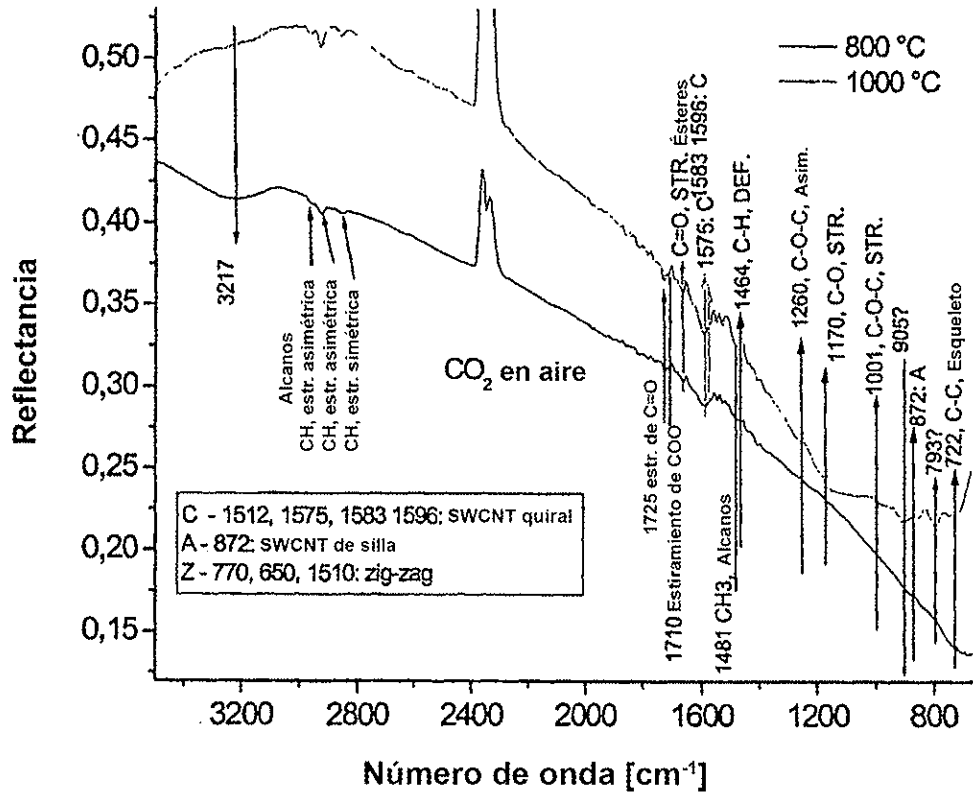


Figura 9

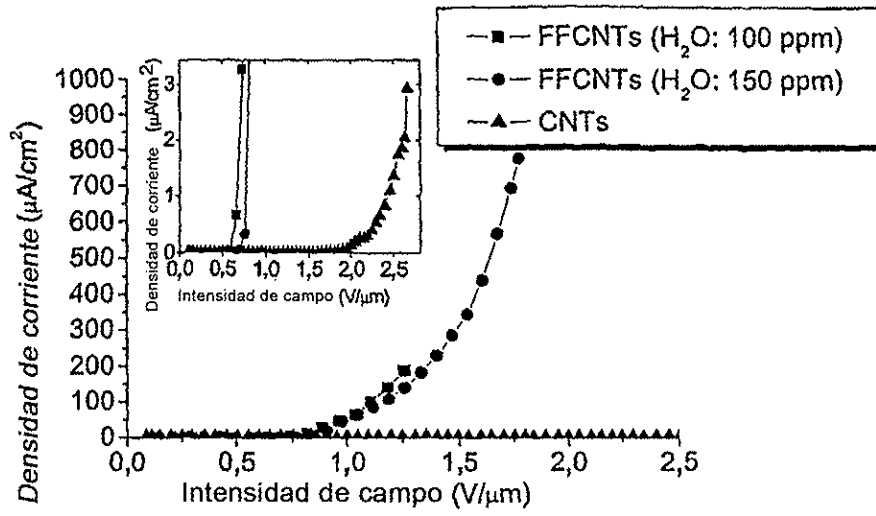


Fig. 10a

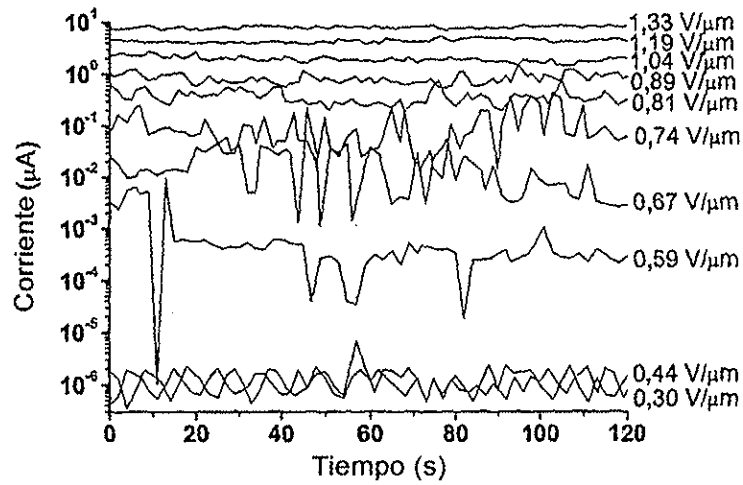


Fig. 10b

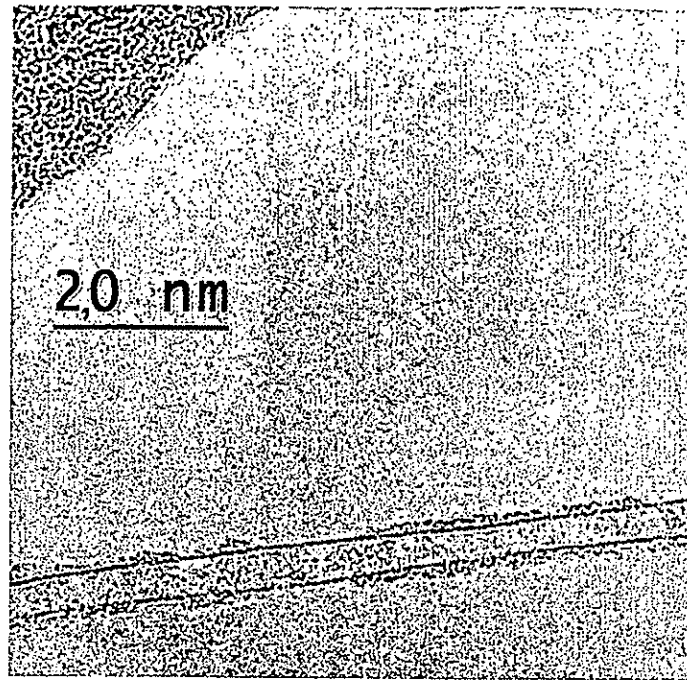


Fig. 11

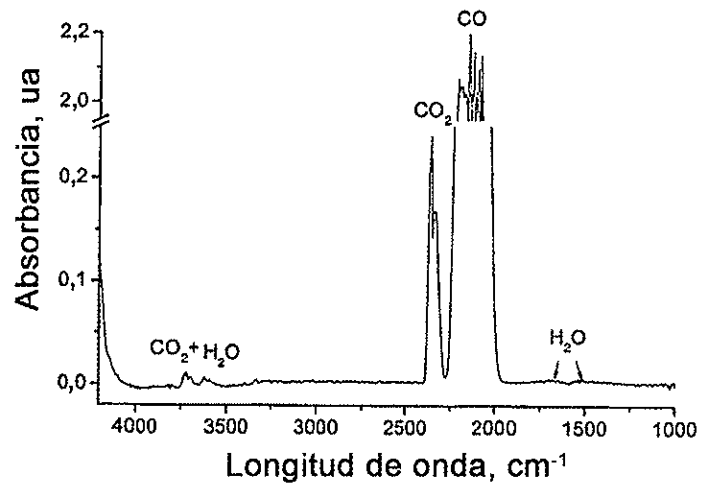


Fig. 12

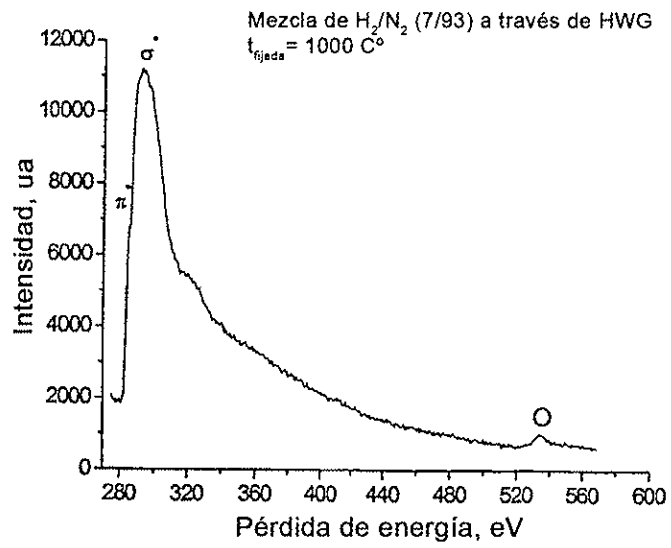
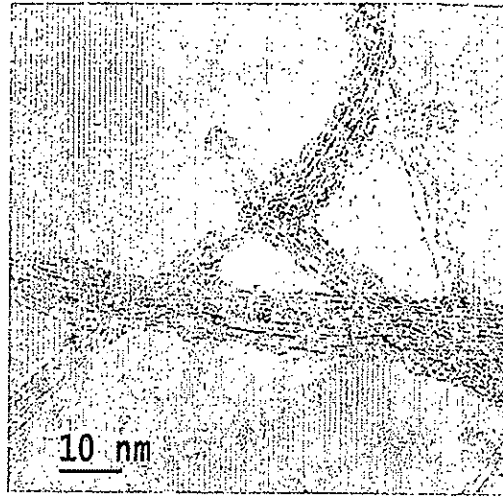


Fig. 13

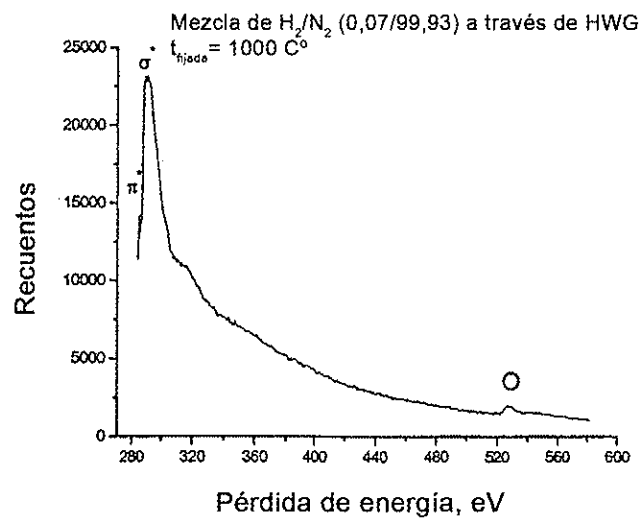
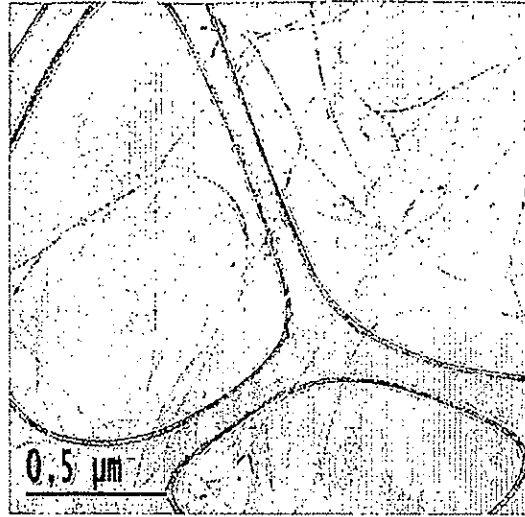


Fig. 14

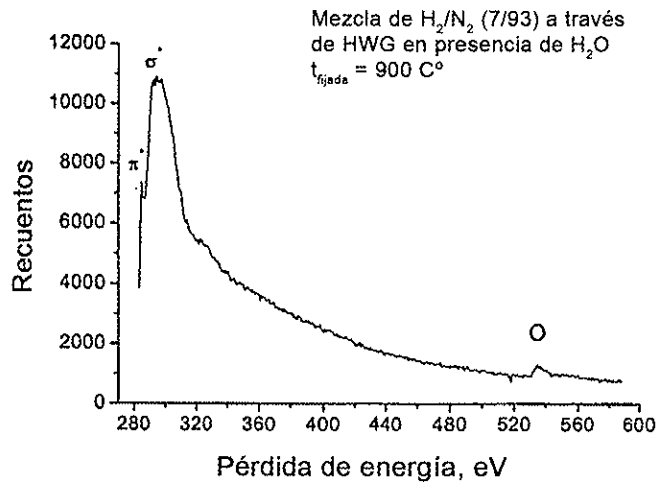


Fig. 15



Fig. 16a

Fig. 16b

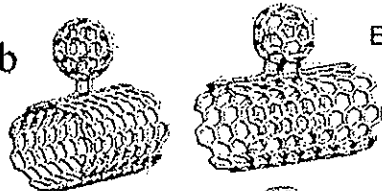


Fig. 16d

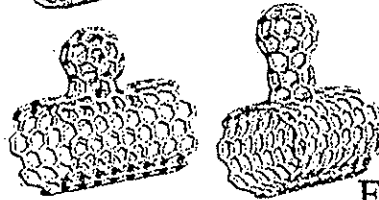


Fig. 16c

Energía, eV

- -0,66
- -0,76
- -0,86
- -0,96
- -1,06
- -1,16
- -1,26
- -1,36
- -1,46
- -1,56

Fig. 16e