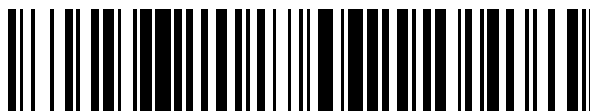


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 810 806**

51 Int. Cl.:

B82Y 40/00 (2011.01)
C01B 21/064 (2006.01)
C04B 35/622 (2006.01)
B01J 19/08 (2006.01)
C04B 35/583 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2015** **PCT/US2015/037448**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015** **WO15200496**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2015** **E 15812381 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020** **EP 3160898**

54 Título: **Sistema y métodos para la fabricación de nanoestructuras de nitruro de boro**

30 Prioridad:

25.06.2014 US 201462017038 P
01.07.2014 US 201462019767 P
31.03.2015 US 201562140553 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
09.03.2021

73 Titular/es:

**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
CALIFORNIA (100.0%)**
1111 Franklin Street, 12th Floor
Oakland, CA 94607-5200, US

72 Inventor/es:

FATHALIZADEH, AIDIN;
PHAM, THANG;
MICKELSON, WILLIAM y
ZETTL, ALEXANDER

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 810 806 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

Sistema y métodos para la fabricación de nanoestructuras de nitruro de boro

5 CAMPO TÉCNICO

[0001] Esta descripción se refiere en general a nanomateriales de nitruro de boro (NB) y más particularmente a sistemas y métodos para fabricar nanoestructuras de nitruro de boro.

10 ANTECEDENTES

[0002] Los nanotubos de nitruro de boro (BNNT), sintetizados por primera vez en 1995 por Zettl y sus colaboradores, son análogos estructurales de banda ancha para nanotubos de carbono. Es importante destacar que las propiedades especiales químicas, ópticas, térmicas y de absorción de radiación de los BNNT los hacen superiores a sus contrapartes de carbono para muchas aplicaciones. Los estudios teóricos y experimentales demuestran que la banda prohibida de energía electrónica es $\sim 5\text{eV}$, independiente del diámetro del tubo y la quiralidad, pero puede ajustarse por la aplicación de campos eléctricos transversales. Se han considerado una serie de otras propiedades de BNNT, que incluyen conductividad térmica sintonizable, piezoelectricidad, biocompatibilidad, hospedadores para estructuras de silocristales, emisión de campos de electrones, purificación de agua y refuerzos para compuestos estructurales, por nombrar solo algunos.

[0003] La solicitud US 2013/064750 A1 describe métodos y aparatos para producir nanoestructuras químicas (por ejemplo, nanotubos de nitruro de boro) que tienen múltiples elementos, mediante el uso de plasma. El método comprende crear un chorro de plasma, o penacho, tal como por una descarga de arco. El penacho de plasma es alargado y tiene un gradiente de temperatura a lo largo de su longitud. Se extiende a lo largo de su longitud en un área de conector de puerto que tiene puertos para la introducción de materiales de alimentación. Los materiales de alimentación incluyen los elementos múltiples, que se introducen por separado como fluidos o polvos en múltiples puertos a lo largo de la longitud del penacho de plasma, dichos puertos entran en el penacho de plasma a diferentes temperaturas. El documento WO 02/092503 A1 describe un método para preparar nanopartículas esféricas y poliédricas de nitruro de boro por plasma. El método se lleva a cabo generando un aerosol que comprende partículas de nitruro de boro, generando un plasma a partir de un gas de plasma que comprende nitrógeno, dirigiendo el aerosol a la zona caliente del plasma, derritiendo así el precursor de nitruro de boro, permitiendo que las partículas fundidas se enfrien y solidifiquen para formar las partículas cristalinas o parcialmente cristalinas del nitruro de boro. El documento WO 2014/169382 A1 describe un método para producir nanotubos de nitruro de boro al proporcionar boro, nitrógeno e hidrógeno a un plasma de inducción estable para formar una mezcla de reacción de boro, nitrógeno e hidrógeno en el plasma, y enfriar la mezcla de reacción para formar nanotubos de nitruro de boro. La reacción se lleva a cabo a o alrededor de la presión atmosférica sin la necesidad de usar metales como catalizador. Además, el método se puede modificar para producir nanotubos de nitruro de boro que se pueden dopar con carbono.

40 SUMARIO

[0004] La solicitud US 2012/313269 A1 describe un método para producir polvo de NB por atomización de un precursor que contiene boro usando gas N_2 a presión reducida o ambiente. Se usa una mezcla N_2 -10% H_2 como gas de plasma. El aparato de plasma comprende una cubierta tubular de un material resistente al calor que tiene una primera abertura, una segunda abertura y una cavidad pasante que se extiende entre ellas, una fuente de calor, un suministro de alimentación, medios para enfriar y medios para recoger el material. Como fuente de calor se puede utilizar una antorcha de plasma de radiofrecuencia acoplada inductivamente.

[0005] Se ha desarrollado un sistema de plasma acoplado inductivamente de presión variable con inyección de polvo/gas/líquido (por ejemplo, a 10 atmósferas) y usado para producir nanotubos de nitruro de boro (BNNTs) de alta calidad a tasas de producción continuas de alrededor de 35 g/hora. En condiciones adecuadas, también se obtienen nanotubos de nitruro de boro colapsados (es decir, nanoribones), cápsulas cerradas de nitruro de boro (es decir, nanocapullos) y nanohojas. El proceso es adaptable a una gran variedad de materiales de alimentación.

[0006] Un aspecto innovador de la materia descrita en la presente divulgación puede ser implementado en un método que comprende (a) la generación de un flujo dirigido de plasma usando gas nitrógeno con un generador de plasma acoplado inductivamente de la antorcha; (b) introducir una especie que contiene boro en el flujo dirigido del plasma; y (c) formar nanoestructuras de nitruro de boro, en donde las nanoestructuras de nitruro de boro se forman en una cámara, y en donde la presión en la cámara es de aproximadamente 3 atmósferas o más.

[0007] Otro aspecto innovador de la materia descrita en la presente divulgación puede ser implementado en un sistema que comprende una cámara y un soplete de generación de plasma acoplado inductivamente unido a la cámara, estando el sistema configurado para: (a) generar un flujo dirigido de plasma con la antorcha generadora de plasma acoplada inductivamente usando gas nitrógeno, con una presión en la cámara de aproximadamente 3 atmósferas o mayor; (b) introducir una especie que contiene boro en el flujo dirigido del plasma; y (c) forman nanoestructuras de nitruro de boro en la cámara.

[0008] Los detalles de una o más realizaciones de la materia descrita en esta especificación se exponen en los dibujos adjuntos y la descripción a continuación. Otras características, aspectos y ventajas serán evidentes a partir de la descripción, los dibujos y las reivindicaciones. Tenga en cuenta que las dimensiones relativas de las siguientes Figuras no pueden dibujarse a escala.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0009]

La **Figura 1** muestra un ejemplo de una ilustración esquemática en sección transversal de un sistema de síntesis de presión extendida acoplada inductivamente (EPIC).

La Figura 2 muestra un ejemplo de un diagrama de flujo que ilustra un método para fabricar nanoestructuras de nitruro de boro.

Las Figuras 3A-3C muestran ejemplos de imágenes SEM de BNNT sintetizados obtenidos a partir de material similar a fibrillas cerca del centro de la cámara.

Las Figuras 4A y 4B muestran ejemplos de imágenes TEM de alta resolución de BNNT producidas por síntesis EPIC.

La Figura 5 muestra un ejemplo de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) para un BNNT producido por síntesis EPIC.

La Figura 6 muestra un ejemplo de un espectro Raman de un BNNT producido por síntesis EPIC.

La Figura 7A muestra un ejemplo de una imagen TEM de nanocapullos de nitruro de boro, llenos de boro.

La Figura 7B muestra un ejemplo de una imagen TEM de un nanoribón de nitruro de boro retorcido derivado de un BNNT aplanado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0010] Ahora se hará referencia en detalle a algunos ejemplos específicos de la invención. Los ejemplos de estas realizaciones específicas se ilustran a continuación.

[0011] En la siguiente descripción, numerosos detalles específicos se exponen con el fin de proporcionar una comprensión exhaustiva de la presente invención. Se pueden implementar realizaciones de ejemplo particulares de la presente invención sin algunos o todos estos detalles específicos. En otros casos, las operaciones de proceso bien conocidas no se han descrito en detalle para no oscurecer innecesariamente la presente invención.

[0012] Varias técnicas y mecanismos de la presente invención a veces se describirán en forma singular para mayor claridad. Sin embargo, debe observarse que algunas realizaciones incluyen múltiples iteraciones de una técnica o múltiples instancias de un mecanismo a menos que se indique lo contrario.

INTRODUCCIÓN

[0013] Una restricción desafortunada que ha limitado severamente el estudio científico y la aplicación industrial de BNNTs y nanoestructuras basadas en NB relacionadas (por ejemplo, tal como nanocintas de NB (BNNRs), nanocapullos de NB (BNNCs), y nanoláminas de NB) es la falta general de disponibilidad de los materiales sintetizados. El método original de síntesis de plasma de arco de BNNT ha visto algunos refinamientos, pero en general no es fácilmente escalable. Se han avanzado otros métodos de síntesis, que incluyen vaporización con láser, deposición química de vapor, antorcha de plasma, molienda y recocido de bolas, y conversión con plantilla. Otra técnica en la síntesis de BNNT es el uso de una técnica de ablación por láser para crear BNNT puros de alto número de pared, altamente cristalinos y con alta relación de aspecto. Desafortunadamente, este método de vaporización con láser adolece de una baja eficiencia energética y de un rendimiento limitado (aproximadamente 100 mg/hora).

SISTEMA Y MÉTODOS

[0014] El funcionamiento de un proceso de síntesis de nanoestructura NB de alto rendimiento escalable mediante el cual los materiales precursores se inyectan directamente y de forma continua en una alta temperatura, el sistema de síntesis de plasma de presión extendido acoplado inductivamente (EPIC) se describe en este documento. El sistema de síntesis EPIC es versátil en términos de parámetros de síntesis y permite la inyección de fluidos (p. ej., gases o líquidos) y sólidos (p. ej., polvos) directamente en una columna de plasma de potencia variable. Además, la capacidad de alta presión del plasma (por ejemplo, hasta 10 atm) permite cambios en las reacciones químicas. El sistema se puede operar de manera casi continua y hasta ahora ha logrado un rendimiento récord de más de 35 g/hora para BNNT puros, de pequeño diámetro, pocas paredes y altamente cristalinos.

[0015] Sistemas de plasma térmico acoplados inductivamente operan típicamente a presión reducida (por ejemplo, 1 atmósfera y a continuación). Además, los sistemas de plasma térmico acoplados inductivamente funcionan típicamente utilizando gas argón (Ar) para generar un plasma, ya que se ha considerado difícil mantener un plasma en dicho sistema con gas nitrógeno (N₂). El nitrógeno es un gas diatómico, mientras que un gas de plasma más

convencional, como el argón, es monoatómico. Los plasmas son generalmente más difíciles de mantener con gases diatómicos en parte debido a la energía de disociación del gas diatómico. No existía ningún sistema comercial que fuera capaz de operar dentro de los intervalos de parámetros descritos en este documento (por ejemplo, incluyendo alta presión, operación de nitrógeno puro). Por lo tanto, se diseñó y construyó un sistema de síntesis EPIC adecuado.

[0016] La **Figura 1** muestra un ejemplo de una ilustración esquemática en sección transversal de un sistema 200 de síntesis de presión inducida acoplada (EPIC) para síntesis a escala de BNNT y materiales relacionados. Una antorcha 205 generadora de plasma acoplada inductivamente, accionada por una fuente de alimentación 210 y una red 215 coincidente, está unida a una cámara 220. La antorcha 205 generadora de plasma acoplada inductivamente se alimenta con una fuente de alimentación 210 que es una fuente de alimentación de CA. En contraste, una antorcha de plasma de arco de CC se alimenta con una fuente de alimentación de CC. Un plasma acoplado inductivamente es ventajoso en la fabricación de nanomateriales de nitruro de boro, debido al mayor volumen de plasma, la baja velocidad del gas plasmático y el mayor tiempo de reacción asociado con un plasma acoplado inductivamente. Debido a la ausencia de electrodos en una antorcha generadora de plasma acoplada inductivamente, una antorcha generadora de plasma acoplada inductivamente puede estar relativamente libre de mantenimiento y no introduce contaminación de electrodos en los materiales que se fabrican; una antorcha de plasma de arco CC tiene electrodos. Además, una antorcha generadora de plasma acoplada inductivamente puede ofrecer una mayor flexibilidad en el control de los parámetros operativos en comparación con una antorcha de plasma de arco CC.

[0017] Por ejemplo, para una realización a escala de laboratorio del sistema 200, la fuente de alimentación 210 puede ser una fuente de alimentación de 60 kW, 7 MHz y la cámara 220 puede tener un diámetro interior de 15 centímetros (cm) y ser 112 cm de largo. Todos los experimentos descritos en la sección de EJEMPLOS se realizaron con dicha realización a escala de laboratorio. Se puede usar un sistema más grande, que incluye una cámara más grande y una fuente de alimentación más potente, en una implementación industrial de un sistema de síntesis EPIC.

[0018] Se describe que la antorcha de generación de plasma 205 incluye una cámara de plasma de un material dieléctrico (por ejemplo, material dieléctrico de alta temperatura). Se describe además que el material dieléctrico de la cámara de plasma comprende cuarzo o alúmina (es decir, óxido de aluminio). Se describe además que la cámara de plasma es una estructura compuesta, con una estructura porosa interna refrigerada por agua rodeada por un cilindro de alúmina. También se describen bobinas configuradas para ser activadas por una señal de radiofrecuencia envuelta alrededor de la cámara de plasma.

[0019] Se ha descrito que el generador de plasma de la antorcha 205 incluyen varios puertos para la introducción de materiales. Los puertos 206, 207 y 208 en la antorcha generadora de plasma 205 pueden usarse para la inyección de gas de plasma y/o materia prima cerca de la columna de plasma. Por ejemplo, el gas de plasma (p. ej., nitrógeno o una mezcla de nitrógeno y argón) puede introducirse en el puerto 206, y materia prima de boro (p. ej., polvo de boro, nitruro de boro, carburo de boro, trióxido de boro, ácido bórico o una mezcla de material carbonoso y un óxido de boro) pueden inyectarse en el penacho de plasma a través del puerto 207. Otros modos de operación son posibles, como la coinyección del gas de plasma y la materia prima de boro a través del puerto 206, o la introducción del gas de plasma a través del puerto 208, donde el gas gira primero hacia arriba a lo largo de la pared interna del cuerpo de la antorcha y luego baja por el centro. La materia prima en polvo se puede ingresar usando un alimentador de polvo comercial que usa un gas portador, mientras que los líquidos/gases se pueden inyectar directamente.

[0020] Varios puertos de acceso en la cámara 220 pueden proporcionar acceso al interior de la cámara 220. Por ejemplo, puertos de acceso 221-228 se pueden utilizar para el diagnóstico (por ejemplo, como el seguimiento óptico de la reacción), para la inserción de modificadores de enfriamiento (p. ej., como alambres o mallas), o para purga asistida por presión de material sintetizado. La cámara 220 también puede incluir menos puertos de acceso, más puertos de acceso o ningún puerto de acceso.

[0021] Debido al flujo de nitrógeno u otros gases utilizados para generar un plasma con la antorcha 205 que genera plasma, la cámara 220 incluye un puerto 230 a través del cual se pueden ventilar los gases. Accesorios (por ejemplo, una válvula, una válvula de aguja, o un dispositivo de medición de gas) asociados con el puerto 230 pueden ajustarse para mantener una presión deseada en la cámara 220.

[0022] En algunas realizaciones, el sistema 200 (por ejemplo, el suministro 210, la antorcha generadora de plasma 205 y la cámara 220) se pueden enfriar activamente cuando está en funcionamiento para permitir la operación continua y ayudar a asegurar gradientes de enfriamiento térmico adecuados dentro de la cámara 220. El sistema 200 puede enfriarse con agua.

[0023] Se describe que el material sintetizado puede ser recogido manualmente desde la cámara abierta 220. El material sintetizado puede ser recogido a través de un ciclo de extracción *in-situ* por presión de purga, lo que puede producir una operación casi continua (es decir, en lugar de lotes). Por ejemplo, se pueden unir recipientes adicionales a los puertos 221-228 con válvulas entre estos recipientes y la cámara 220. Al presionar y/o evacuar estos recipientes, el material sintetizado se puede conducir desde la cámara principal 220 abriendo las válvulas y forzando el material sintetizado en varios recipientes para su recolección. Los materiales sintetizados se pueden recoger, por ejemplo, en un alambre o malla de alambre que se introduce en la cámara a través de uno de los puertos (221-228) y fuera de la

cámara a través de otro puerto (221-228) a un recipiente donde se puede recoger.

[0024] La densidad de potencia y el volumen del penacho de plasma, que influyen la temperatura, tiempo de residencia de los materiales precursores, y las tasas de enfriamiento rápido en la zona de reacción, pueden ser modificados a una presión dada mediante la variación de la entrada de las tasas de flujo de gas y electricidad. Las velocidades de enfriamiento pueden ajustarse aún más variando el enfriamiento de la cámara 220 (por ejemplo, ajustando la velocidad del flujo de agua de enfriamiento) o alineando la pared interior de la cámara 220 con mantas térmicas (por ejemplo, en algunas ejecuciones descritas en la sección EJEMPLOS, se utilizó fieltro de carbono de aproximadamente 1,3 cm de espesor). Para una ejecución típica descrita en la sección de Ejemplos, el gas de plasma era N₂ puro se inyecta en el puerto 206, y el material de alimentación de boro era puro polvo de boro o nitruro de boro hexagonal (hBN) en polvo inyectado a través de un alimentador de polvo y gas N₂ puro portador en puerto 207.

[0025] se describe que el sistema de síntesis de EPIC también incluye un controlador de sistema que tiene instrucciones para controlar las operaciones del proceso de acuerdo con las realizaciones descritas. El controlador del sistema puede incluir uno o más dispositivos de memoria y uno o más procesadores configurados para ejecutar las instrucciones de modo que el sistema realizará métodos de acuerdo con las realizaciones divulgadas. Los medios legibles por máquina que contienen instrucciones para controlar las operaciones del proceso de acuerdo con las realizaciones divulgadas pueden acoplarse al controlador del sistema.

[0026] Todos los métodos descritos en este documento pueden realizarse usando el sistema 200 o realizaciones similares del sistema 200.

[0027] La Figura 2 muestra un ejemplo de un diagrama de flujo que ilustra un método para fabricar nanoestructuras de nitruro de boro. Comenzando en el bloque 110 del método 100 mostrado en la Figura 2, se genera un flujo dirigido de plasma.

[0028] Se describe que el flujo dirigido del plasma se genera utilizando una antorcha generadora de plasma. Una antorcha de plasma también se puede denominar arco de plasma o pistola de plasma. En algunas realizaciones, el flujo dirigido del plasma se genera usando gas nitrógeno con una antorcha generadora de plasma acoplada inductivamente. Además, se describe que preferiblemente la antorcha generadora de plasma se alimenta con una fuente de alimentación de radiofrecuencia (RF) (por ejemplo, una fuente de alimentación de RF con una potencia de aproximadamente 60 kilovatios (kW) y una frecuencia de aproximadamente 7 Hz). Por ejemplo, para generar un flujo dirigido de plasma con la realización a escala de laboratorio del sistema de síntesis EPIC, la velocidad de flujo de nitrógeno puede ser de aproximadamente 25 litros por minuto (litros/min) a aproximadamente 75 litros/min, aproximadamente 40 litros/min. a aproximadamente 60 litros/min, o aproximadamente 50 litros/min, y la potencia de RF puede ser de aproximadamente 40 kW a aproximadamente 50 kW.

[0029] Se ha descrito que preferiblemente nitrógeno, argón, hidrógeno, o mezclas de los mismos se utilizan para generar el flujo dirigido del plasma. También se ha descrito que preferiblemente se usa nitrógeno (es decir, gas nitrógeno) para generar el flujo dirigido del plasma. También se ha descrito que preferiblemente se usa gas nitrógeno solo para generar el flujo dirigido del plasma. Se describe que preferiblemente se usa sustancialmente nitrógeno gaseoso (es decir, nitrógeno gaseoso que puede incluir impurezas, como agua) solo para generar el flujo dirigido del plasma. Se describe que preferiblemente al menos el 50% del gas usado para generar el plasma es gas nitrógeno. Se describe que preferiblemente al menos el 90% del gas usado para generar el plasma es gas nitrógeno. Se describe que preferiblemente al menos el 95% del gas usado para generar el plasma es gas nitrógeno.

[0030] En el bloque 120, una especie que contiene boro se introduce en el flujo dirigido del plasma. En algunas realizaciones, la especie que contiene boro incluye polvo de nitruro de boro hexagonal. En otras realizaciones, la especie que contiene boro no incluye polvo de nitruro de boro hexagonal. En algunas realizaciones, la especie que contiene boro comprende un polvo, y la especie que contiene boro se introduce en el flujo dirigido del plasma usando nitrógeno como gas portador. Se describe que preferiblemente las especies que contienen boro incluyen solo polvo de boro. Se describe que preferiblemente las especies que contienen boro incluyen polvo de boro amorfo o solo polvo de boro amorfo. Se describe que preferiblemente la especie que contiene boro incluye polvo de boro cristalino o solo polvo de boro cristalino.

[0031] Otros precursores también se pueden utilizar para fabricar nanoestructuras de nitruro de boro. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la especie que contiene boro comprende un óxido de boro o un ácido de boro, y el método comprende además introducir una especie que contiene carbono al flujo dirigido del plasma en la operación (b). Se ha descrito que el óxido de boro se selecciona de un grupo que consiste en trióxido de boro (B₂O₃) y dióxido de diborón (B₂O₂). En algunas realizaciones, el ácido de boro comprende ácido bórico (H₃BO₃). Se ha descrito que preferiblemente la especie que contiene boro es un gas, tal como el gas diborano o el gas tricloruro de boro.

[0032] En algunas realizaciones, la especie que contiene boro comprende un polvo y se introduce en el flujo dirigido del plasma usando nitrógeno como gas portador. Tanto el nitrógeno en el flujo dirigido del plasma como el nitrógeno en el gas portador pueden reaccionar con el boro de las especies que contienen boro para formar nanoestructuras de nitruro de boro.

[0033] Se ha descrito que los bloques 110 y 120 se pueden considerar que ocurren simultáneamente. Por ejemplo, cuando las especies que contienen boro y el gas utilizado para generar el flujo dirigido del plasma (es decir, el gas plasma) se alimentan a la antorcha 205 generadora de plasma simultáneamente a través del mismo puerto, el flujo dirigido del plasma puede ser generado como las especies que contienen boro se introducen en el flujo dirigido del plasma.

[0034] En el bloque 130, se forman nanoestructuras de nitruro de boro. Se ha descrito que las nanoestructuras de nitruro de boro se forman debido al enfriamiento del flujo dirigido del plasma. En algunas realizaciones, se forman nanoestructuras de nitruro de boro, en donde las nanoestructuras de nitruro de boro se forman en una cámara, tal como la cámara 220 descrita anteriormente, y en donde la presión en la cámara es de aproximadamente 3 atmósferas o más. Se ha descrito que se forman nanoestructuras de nitruro de boro en las paredes interiores de la cámara. Se ha descrito que se forman nanoestructuras de nitruro de boro en toda la cámara. Se describe que los materiales se recogen en una chaqueta extraíble dentro de la cámara. Se describe que los materiales se recogen utilizando los métodos descritos anteriormente (por ejemplo, abrir la cámara o un ciclo de extracción de purga a presión *in situ*). En algunas realizaciones, las nanoestructuras de nitruro de boro se seleccionan de un grupo que consiste en nanotubos, nanoribones, nanocapullos (por ejemplo, cápsulas de cubierta cerrada de nitruro de boro) y nanohojas. Un nanoribón de nitruro de boro puede definirse como una lámina unidimensional de nitruro de boro que tiene dimensiones de escala nanométrica en grosor y ancho y una longitud del orden de micras. Una nanocapa de nitruro de boro puede definirse como un cristal hexagonal de nitruro de boro que tiene dimensiones a lo largo del eje c del cristal de aproximadamente 50 nm a 150 nm, aproximadamente 100 nm o menos de aproximadamente 1 micra, y que tiene dimensiones a lo largo del eje a y el eje b del cristal en el orden de micras.

[0035] Se ha descrito que, preferiblemente una presión (por ejemplo, una presión de nitrógeno) en la cámara es de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 atmósfera (atm), por ejemplo aproximadamente 1 atm. Una presión de nitrógeno de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 atm puede ayudar en la formación de nanocapullos de nitruro de boro (es decir, una cubierta de nitruro de boro que rodea una partícula de boro o una nanoestructura de nitruro de boro que rodea una partícula de boro). Se ha descrito que preferiblemente una presión (por ejemplo, una presión de nitrógeno) en la cámara es de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 atm, por ejemplo, aproximadamente 2 atm. Una presión de nitrógeno de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 atm puede ayudar en la formación de nanoribones de nitruro de boro (es decir, un nanotubo de nitruro de boro colapsado, aplanado en una cinta o lámina de nitruro de boro). Como la antorcha generadora de plasma utilizada para generar el flujo dirigido del plasma puede encerrar una porción de la cámara, la presión (p. ej., la presión de nitrógeno) puede sea en estos niveles de presión durante los bloques 110, 120, y 130 del método 100.

[0036] En algunas realizaciones, una presión (por ejemplo, una presión de nitrógeno) en la cámara es de aproximadamente 3 atm o mayor. En algunas realizaciones, una presión (por ejemplo, una presión de nitrógeno) en la cámara está entre 3 atm y 100 atm. También se describe una presión (por ejemplo, una presión de nitrógeno) en la cámara entre 3 atm y 10 atm. Una presión de nitrógeno de aproximadamente 3 atm o mayor puede ayudar en la formación de nanotubos de nitruro de boro. También se describe una presión (por ejemplo, una presión de nitrógeno) en la cámara entre 1 atm y 100 atm. También se describe una presión (por ejemplo, una presión de nitrógeno) en la cámara entre 2 atm y 10 atm. Como la antorcha generadora de plasma utilizada para generar el flujo dirigido del plasma puede encerrar una parte de la cámara, la presión (es decir, la presión de nitrógeno) puede estar en estos niveles de presión durante los bloques 110, 120 y 130 del método 100.

[0037] Preferiblemente, un porcentaje de las nanoestructuras de nitruro de boro que son nanotubos es de aproximadamente 90% o mayor. Por ejemplo, cuando la presión en la cámara es de aproximadamente 3 atm o más, los nanotubos pueden comprender aproximadamente el 90% o más de las nanoestructuras de nitruro de boro. Las presiones superiores a aproximadamente 3 atm pueden generar mayores porcentajes de nanotubos de nitruro de boro. Preferiblemente, un porcentaje de las nanoestructuras de nitruro de boro que son nanotubos es aproximadamente 50% o mayor.

[0038] Se ha descrito que, un catalizador se puede usar para fabricar las nanoestructuras de nitruro de boro. Por ejemplo, se puede introducir un catalizador en el flujo dirigido del plasma en el bloque 120. Generalmente, un catalizador es una sustancia que se puede usar para aumentar la velocidad de una reacción química sin ser consumida por la reacción. Algunos catalizadores metálicos que se han utilizado para fabricar nanoestructuras de nitruro de boro incluyen magnesio y tungsteno; estos catalizadores están generalmente presentes en pequeñas cantidades. Por ejemplo, un catalizador puede estar presente en una cantidad de menos de aproximadamente 1%, en relación atómica, de boro y nitrógeno. Se describe que, el hidrógeno puede usarse para ayudar en la formación de nanoestructuras de nitruro de boro; el hidrógeno puede considerarse un catalizador en estos casos. Por ejemplo, el hidrógeno, en parte, puede usarse para generar el plasma, y también puede servir para ayudar en la formación de nanoestructuras de nitruro de boro. Se describe que se puede introducir hidrógeno al flujo dirigido del plasma.

[0039] En algunas realizaciones, las nanoestructuras de nitruro de boro se forman sin el uso de un catalizador, en el que las nanoestructuras de nitruro de boro se forman en una cámara y en donde una presión en la cámara es de aproximadamente 3 atmósferas o mayor. Se describe que las nanoestructuras de nitruro de boro se forman sin el uso

de un catalizador metálico. En algunas realizaciones, las nanoestructuras de boro se forman sin el uso de hidrógeno, en donde las nanoestructuras de nitruro de boro se forman en una cámara y en donde la presión en la cámara es de aproximadamente 3 atmósferas o más. Por ejemplo, las presiones de 1 atm o más cuando se forman nanoestructuras de nitruro de boro pueden obviar cualquier necesidad de usar un catalizador o hidrógeno en un proceso de fabricación de nanoestructura de nitruro de boro.

[0040] En algunas realizaciones, la cámara se enfría activamente durante bloques 110, 120, y 130. Por ejemplo, la cámara puede ser enfriada activamente mediante el uso de agua. Se describe que la cantidad que se enfría la cámara se puede ajustar para ajustar la velocidad de enfriamiento del flujo dirigido del plasma. Se describe que preferiblemente la velocidad de enfriamiento del flujo dirigido del plasma determina, en parte, el tipo de nanoestructuras de nitruro de boro que se forman.

[0041] Se describe que una estructura puede ser colocada en la cámara de tal manera que el flujo dirigido del plasma incide la estructura. Esto puede enfriar el plasma rápidamente y permitir la síntesis de nanoestructuras de nitruro de boro deseadas. Además, se pueden formar nanoestructuras de nitruro de boro en la estructura. Por ejemplo, la estructura puede incluir superficies, alambres, mallas o pantallas colocadas en la cámara para que el flujo dirigido del plasma incida en la estructura. En algunas realizaciones, la estructura puede enfriarse activamente mientras se realiza el método 100 durante las operaciones (a), (b) y (c). Por ejemplo, la estructura puede enfriarse activamente con agua.

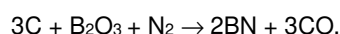
[0042] En algunas realizaciones, la especie que contiene boro comprende un óxido de boro o un ácido de boro, y el método comprende además la introducción de una especie que contienen carbono al flujo dirigido del plasma en la operación (b). En algunas realizaciones, la especie que contiene carbono se selecciona de un grupo que consiste en carbono amorfo, negro de carbón, grafito, nanotubos de carbono, grafeno y óxido de grafito. Se ha descrito que preferiblemente las especies que contienen carbono se usan cuando las especies que contienen boro comprenden un óxido de boro o un ácido de boro.

[0043] También se ha descrito que preferiblemente usando una especie que contienen carbono, el flujo dirigido del plasma se genera con nitrógeno, argón, hidrógeno, y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el flujo dirigido del plasma se genera usando gas nitrógeno con una antorcha generadora de plasma acoplada inductivamente. También se ha descrito que el flujo dirigido del plasma se genera solo con gas nitrógeno. También se ha descrito que preferiblemente el flujo dirigido del plasma se genera con sustancialmente nitrógeno gaseoso (es decir, nitrógeno gaseoso que puede incluir impurezas) solamente.

[0044] También se ha descrito que preferiblemente las especies que contienen boro y las especies que contienen carbono se introducen en el flujo dirigido del plasma como una mezcla. Por ejemplo, la mezcla de las especies que contienen boro y las especies que contienen carbono podría introducirse en el flujo dirigido del plasma a través de uno de los puertos 206, 207 o 208 de la antorcha generadora de plasma 205 del sistema 200. También se ha descrito que, preferiblemente, las especies que contienen boro y las especies que contienen carbono se separan físicamente entre sí cuando se introducen en el flujo dirigido del plasma. Es decir, las especies que contienen boro y las especies que contienen carbono no son una mezcla cuando cada especie se introduce en el flujo dirigido del plasma. Por ejemplo, una de las especies podría introducirse en el flujo dirigido del plasma a través del puerto 206, y la otra de las especies podría introducirse en el flujo dirigido del plasma a través del puerto 207 de la antorcha de generación de plasma 205 del sistema 200.

[0045] En algunas realizaciones, cuando la especie que contiene boro que comprende un óxido de boro o un ácido de boro y las especies que contienen carbono se introducen en el flujo dirigido del plasma, también se introduce un catalizador en el flujo dirigido del plasma en la operación (b). Se describe que se usa un catalizador para fabricar las nanoestructuras de nitruro de boro. En algunas realizaciones, el método comprende además introducir un catalizador al flujo dirigido del plasma en la operación (b), donde el catalizador se selecciona de: magnesio (Mg), hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), itrio (Y), litio (Li), cobre (Cu), óxido de litio (LiO) y/u óxido de calcio (CaO). También se describe que preferiblemente el catalizador se mezcla con las especies que contienen boro, las especies que contienen carbono o ambas. También se describe que preferiblemente el catalizador no se mezcla con las especies que contienen boro o las especies que contienen carbono cuando se introduce en el flujo dirigido del plasma. También se describe que, preferiblemente, cuando las especies que contienen boro que comprenden un óxido de boro o un ácido de boro y las especies que contienen carbono se introducen en el flujo dirigido del plasma, no se introduce un catalizador en el flujo dirigido del plasma. Se ha descrito que preferiblemente no se usa un catalizador para fabricar las nanoestructuras de nitruro de boro.

[0046] Si bien no se quiere vincular a ninguna teoría, la reacción cuando las especies que contienen boro que comprenden un óxido de boro o un ácido de boro y las especies que contienen carbono se introducen en el flujo dirigido del plasma es:



[0047] Otras composiciones de nanoestructuras también se pueden fabricar usando el sistema de síntesis EPIC 200 y otras realizaciones del procedimiento 100. Por ejemplo, las nanoestructuras de nitrógeno de carbono de boro

(B_xC_yN_z) (incluyendo nanotubos, nanoribones, nanocapullos y nanohojas) pueden fabricarse utilizando un método similar al método 100 al agregar una especie que contiene carbono al flujo dirigido del plasma. También se describe que los metales de transición (p. ej., hierro, níquel y cobre) pueden usarse como catalizadores en la formación de nanoestructuras de BCN. Se ha descrito que las nanoestructuras de BCN pueden formarse sin el uso de un catalizador.

EJEMPLOS

[0048] Los siguientes ejemplos están destinados a ser ejemplos de las realizaciones descritas en el presente documento, y no pretenden ser limitantes.

[0049] Los métodos de fabricación de BNNT con un sistema de síntesis EPIC a escala de laboratorio pueden generar materiales de alta calidad a velocidades de producción de aproximadamente 35 g/hora. En los ejemplos a continuación, no se utilizaron cables o pantallas de enfriamiento rápido, el gas de plasma se inyectó nitrógeno puro a través del puerto 206 del sistema 200 que se muestra en la Figura 1, y la materia prima de boro fue polvo hexagonal NB (hBN) (por ejemplo, -325 malla) o polvo de boro amorfo (p. ej., malla -325) suministrado por un gas portador de nitrógeno. El proceso se realizó sin el uso de un catalizador. Ambos tipos de materia prima de boro produjeron BNNT con éxito (y con el ajuste de parámetros adecuado, otros nanomateriales NB). Se logró una mayor tasa de conversión con polvo de boro amorfo. Se usó nitrógeno como gas portador (por ejemplo, de aproximadamente 2 litros/min a 5 litros/min) para impulsar el polvo radialmente al penacho de plasma a través del puerto 207 del sistema 200 cerca de la boquilla de la antorcha a presiones que varían de aproximadamente 14,7 psia a 75 psia (psi absoluto), con tasas de inyección de boro de aproximadamente 100 mg/min a 1700 mg/min. El nitrógeno que fluía a aproximadamente 50 litros/min sirvió como gas de plasma con la potencia de plasma mantenida a aproximadamente 40 kW a 50 kW. Los experimentos fueron típicamente de una duración de aproximadamente diez minutos a una hora.

[0050] Con boro amorfo a 246 mg/min, gas portador N₂ a 2,5 l/m, gas de plasma de N₂ a 50 l/m, y plasma de 40 kW a 30 psia, el sistema de síntesis EPIC genera inmediatamente material fibroso claro de tela de algodón que pronto ocupó toda el área de la sección transversal de la cámara. El material se acumuló inicialmente en la mitad superior de la cámara (es decir, cerca de la zona caliente de la antorcha) y, a medida que avanzaba la operación, la cámara se empaquetó sucesivamente, llenando un volumen de 10 litros (es decir, la mitad del volumen total de la cámara) en aproximadamente 30 minutos. En conjunción con las fibrillas que empaquetan el volumen interior de la cámara, las paredes de la cámara también se revistieron en un material de color similarmente claro, que se desprendió fácilmente como una película continua de fieltro. A menudo, los materiales de fibrilla y fieltro tenían un color grisáceo claro general, que en una inspección más cercana se reveló como parches de algodón blanco puro dispersos entre el material grisáceo. El material comprimido de fibrilla BNNT (p. ej., de una ejecución de síntesis de 15 minutos) llenó un frasco de vidrio de un litro. El material estaba compuesto principalmente por BNNT de doble pared.

[0051] Se caracterizó el material de lámina de fibrillas de tipo algodón de azúcar y de tipo fieltro. En una amplia gama de condiciones de síntesis, ambas estaban compuestas predominantemente de BNNT puros con un número de paredes que oscilaba entre dos y seis, siendo los más comunes tubos de doble pared de diámetro exterior ~4 nm similares a los observados utilizando otras técnicas de síntesis de BNNT. El color grisáceo se originó a partir de motas oscuras de boro sin reaccionar que no se incorporaron a los tubos de color blanco puro (o más bien transparentes), y podrían eliminarse mediante tratamiento en una solución de ácido nítrico.

[0052] Para el material de nitruro de boro caracterizado en las Figuras 3-6, se utilizaron los siguientes parámetros para generar el material de: boro amorfo a 150 mg/min; gas portador N₂ a 2,5 l/m; gas de plasma de N₂ a 50 l/m; plasma de 40 kW a 45 psia.

[0053] Se observaron la morfología nanoscópica y la pureza del material que contiene BNNT usando microscopía de electrones de barrido (SEM) con la capacidad de análisis de energía dispersiva de rayos X (EDAX) y microscopía electrónica de transmisión (TEM, que funciona a 80 kV). La espectroscopía de pérdida de energía electrónica sensible al elemento (EELS) se realizó utilizando un TEM operado a 200kV. Los espectros Raman se recogieron en un espectrómetro usando un láser de excitación de 514 nm.

[0054] Las Figuras 3A-3C muestran imágenes SEM características del material de tipo fibrilla retirado del centro de la cámara. El material esponjoso de baja densidad consistía en haces de fibra wispy de milímetro a centímetro (o más largos), con una alineación macroscópica aproximada de las fibrillas (Figura 3A). A mayor aumento (Figuras 3B y 3C), se ve que las fibrillas están compuestas de nanotubos individuales (identificados como BNNT puros). Esta y otras imágenes relacionadas muestran que los tubos tienen longitudes superiores a decenas de micras. A escala ampliada (Figura 3C), el origen de los parches grisáceos del material a granel se reveló como partículas a nanoescala de boro sólido sin reaccionar (identificadas por EDAX) intercaladas entre los tubos puros y las fibrillas.

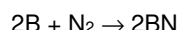
[0055] Imágenes TEM de alta resolución de BNNTs individuales dentro de las fibrillas se presentan en las Figuras 4A y 4B. La Figura 4A muestra un paquete BNNT típico (por ejemplo, en esta micrografía, BNNT de doble pared), mientras que la Figura 4B muestra detalles de tubos individuales. En la Figura 4B, se muestran tubos con número de pared, n, que van de dos a seis, con diámetros exteriores, indicados por d, que abarcan de 4 nm a 6 nm. El análisis TEM verificó la naturaleza tubular hueca de los BNNT. El recuento de tubos en múltiples sesiones TEM mostró que la mayoría de

los BNNT tenían doble pared (70%) y el siguiente más predominante era triple pared (20%); esta distribución del 90% tiene diámetros que varían de 2 nm a 6 nm. La mayoría del 10% restante de los BNNT eran nanotubos de pared múltiple con número de pared $n \geq 3$, con una cantidad muy escasa de $n=1$ nanotubos. Los BNNT de multipared eran generalmente altamente cristalinos con paredes rectas sin defectos de "bambú" o "copa Dixie". La alta cristalinidad de los BNNT sintetizados de nuevo se reconfirmó en un área seleccionada de difracción de electrones. La calidad estructural de los tubos fue significativamente mayor que la observada para la mayoría de las otras técnicas de síntesis de BNNT y es comparable a la de los BNNT producidos por el método de vaporización láser.

[0056] La Figura 5 muestra un espectro EELS de un BNNT recogido de la región de fibrillas. Se observaron picos prominentes de boro y nitrógeno con firmas de hibridación sp^2 , produciendo una relación B/N atómica de 1,0/0,8, de acuerdo (considerando las incertidumbres experimentales) con la relación atómica 1/1 esperada para BNNTs puros. La Figura 6 muestra un espectro Raman para un BNNT, nuevamente recogido de la fibrilla, región centro-cámara. El pico a 1367 cm^{-1} es atribuible al modo de vibración E_{2g} de los BNNT unidos con sp^2 . La nitidez del pico (FWHM es de 11 cm^{-1}) indica NB "gráfico" altamente cristalino.

[0057] El sistema de síntesis EPIC muestra una gran versatilidad para condiciones de síntesis de sintonización. La presión variable, el gas portador, el tipo de materia prima y la velocidad de inyección de la materia prima proporcionan un entorno único para el crecimiento no solo de BNNT de alta calidad y alta relación de aspecto, sino también de otras nanoestructuras basadas en NB. Las condiciones experimentales bajo las cuales se sintetizan varios nanomateriales NB también pueden dilucidar las formas en que se forman las nanoestructuras. Al ajustar los parámetros de reacción, se pueden dirigir varias formas de nanoestructuras NB.

[0058] Para síntesis de BNNTs a partir de boro puro y nitrógeno, la reacción global es



Se espera que esta velocidad de reacción aumente bajo alta presión de nitrógeno, y de hecho es lo que se observó con sistema de síntesis de EPIC. A una presión de 1 atm, mientras se formaban algunos BNNT, también había una cantidad considerable de boro que no había reaccionado completamente con nitrógeno para formar NB. En este caso puede haber una cubierta, o nanocapullo, de NB alrededor de las partículas de boro. La Figura 7A muestra ejemplos de nanocapullos NB llenos de boro producidos sin postprocesamiento. Para el material de la Figura 7A, se usaron las siguientes condiciones de síntesis: boro amorfo a 150 mg/min, gas portador de N_2 a 2,5 l/m, gas de plasma N_2 a 50 l/m y plasma de 40 kW a 25 psia.

[0059] A presiones superiores a 2 atm, la concentración de estos nanocapullos comenzó a disminuir y, a 3 atm y superior, que compone una fracción muy pequeña del producto resultante. Si bien esto indica que los entornos de nitrógeno a alta presión pueden ayudar a la síntesis de BNNT de alta pureza, también insinúa el mecanismo de formación de BNNT: a medida que el boro se inyecta en el penacho de plasma, se convierte en una gota fundida. La superficie de esta gota reacciona con el nitrógeno mientras está dentro y al salir del penacho de plasma. Una presión más alta de nitrógeno aumenta la densidad de energía de la columna de plasma y la tasa de colisión de átomos de nitrógeno con la gota de boro, y por lo tanto cambia la reacción hacia NB en la ecuación 1. Cuando la presión de nitrógeno es relativamente baja, el boro no reacciona por completo, habilitando así los nanocapullos NB. A medida que aumenta la presión de nitrógeno, la gota de boro reacciona por completo formando principalmente BNNT. Por lo tanto, el sistema de síntesis EPIC permite la adaptación del crecimiento de nanopartículas a base de NB y, por lo tanto, se pueden producir varias formas de nanoestructuras de NB no nanotubos en cantidades significativas (aunque en estudios preliminares, aún no exclusivamente).

[0060] A lo largo de líneas similares, en condiciones de síntesis apropiadas el sistema de síntesis de EPIC puede también formar una gran fracción de BNNTs colapsados. Para los nanotubos de carbono, se ha demostrado que para algunos tipos de nanotubos (p. ej., un número de pared suficiente y un diámetro lo suficientemente grande), la configuración más estable para un nanotubo no es el tubo "inflado" convencional de sección transversal circular, sino más bien un tubo "colapsado" o aplanado donde el tubo ahora se parece más a una cinta. Las cintas de nanotubos de carbono colapsados se han observado experimentalmente. Los esfuerzos previos han examinado nanoestructuras NB deformadas por reacciones catalizadas por metales a alta temperatura de BNNT, y la "descompresión" impulsada por álcali de BNNT ha producido cintas a base de NB, pero no se han informado previamente cintas NB aplanadas sin bordes derivadas de BNNT colapsados sin adulterar. Estas estructuras son de interés ya que se prevé que el aplanamiento altere drásticamente la estructura electrónica del tubo, permitiendo la ingeniería de separación de banda y dispositivos optoelectrónicos modulados mecánicamente.

[0061] La Figura 7B muestra una imagen TEM de alta resolución de un BNNT colapsado, aplanado en una cinta retorcida, producido por síntesis EPIC sin procesamiento posterior. Para el material de la Figura 7B, se usaron las siguientes condiciones de síntesis: boro amorfo a 150 mg/min, gas portador N_2 a 2,5 l/m, gas plasma N_2 a 50 l/m, plasma de 40 kW en rampa de 15 a 45 psia.

CONCLUSIÓN

[0062] En resumen, se ha demostrado un método de síntesis versátil, escalable y de alto rendimiento para la producción de BNNT altamente cristalinos, de bajo número de pared y alta relación de aspecto. El sistema de síntesis EPIC de inyección directa permite una amplia gama de parámetros de síntesis, incluida la producción de BNNT sin catalizador a una velocidad hasta ahora de aproximadamente 35 g/hora, casi 300 veces la velocidad de producción del método de vaporización láser. Se pueden acceder a nanoestructuras adicionales basadas en NB, como nanocapullos y nanoribones de tubo colapsado. El método de síntesis EPIC debería encontrar una aplicación adicional en otros desafíos de síntesis, por ejemplo, nanotubos de aleación $B_xC_yN_z$, y de manera importante otras nanoestructuras que contienen elementos además de boro y nitrógeno.

REFERENCIAS

[0063]

1. Chopra, N. G.; Luyken, R. J.; Cherrey, K.; Crespi, V. H.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. *Science* 1995, 269, (5226), 966-967.
2. Rubio, A.; Corkill, J. L.; Cohen, M. L. *Phys Rev B* 1994, 49, (7), 5081-5084.
3. Iijima, S. *Nature* 1991, 354, (6348), 56-58.
4. Cohen, M. L.; Zettl, A. *Phys Today* 2010, 63, (11), 34-38.
5. Blase, X.; Rubio, A.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. *Europhys Lett* 1994, 28, (5), 335-340.
6. Ishigami, M.; Sau, J. D.; Aloni, S.; Cohen, M. L.; Zettl, A. *Phys Rev Lett* 2005, 94, (5).
7. Jaffrennou, P.; Barjon, J.; Lauret, J. S.; Maguer, A.; Golberg, D.; Attal-Trétout, B.; Ducastelle, F.; Loiseau, A. *physica status solidi (b)* 2007, 244, (11), 4147-4151.
8. Chang, C. W.; Han, W. Q.; Zettl, A. *Appl Phys Lett* 2005, 86, (17).
9. Mele, E. J.; Král, P. *Phys Rev Lett* 2002, 88, (5), 056803.
10. Chen, X.; Wu, P.; Rousseas, M.; Okawa, D.; Gartner, Z.; Zettl, A.; Bertozzi, C. R. *J Am Chem Soc* 2009, 131, (3), 890-+.
11. Mickelson, W.; Aloni, S.; Han, W. Q.; Cumings, J.; Zettl, A. *Science* 2003, 300, (5618), 467-469.
12. Cumings, J.; Zettl, A. *Solid State Commun* 2004, 129, (10), 661-664.
13. Hilder, T. A.; Gordon, D.; Chung, S. H. *Small* 2009, 5, (19), 2183-2190.
14. Zhi, C.; Bando, Y.; Tang, C.; Honda, S.; Kuwahara, H.; Golberg, D. *Journal of Materials Research* 2006, 21, (11), 2794-2800.
15. Lahiri, D.; Hadjikhani, A.; Zhang, C.; Xing, T.; Li, L. H.; Chen, Y.; Agarwal, A. *Materials Science and Engineering: A* 2013, 574, (0), 149-156.
16. Cumings, J.; Zettl, A. *Chem Phys Lett* 2000, 316, (3-4), 211-216.
17. Golberg, D.; Bando, Y.; Eremets, M.; Takemura, K.; Kurashima, K.; Yusa, H. *Appl Phys Lett* 1996, 69, (14), 2045-2047.
18. Lourie, O. R.; Jones, C. R.; Bartlett, B. M.; Gibbons, P. C.; Ruoff, R. S.; Buhro, W. E. *Chem Mater* 2000, 12, (7), 1808-+.
19. Zhi, C. Y.; Bando, Y.; Tan, C. C.; Golberg, D. *Solid State Commun* 2005, 135, (1-2), 67-70.
20. Shimizu, Y.; Moriyoshi, Y.; Tanaka, H.; Komatsu, S. *Appl Phys Lett* 1999, 75, (7), 929-931.
21. Chen, Y.; Chadderton, L. T.; FitzGerald, J.; Williams, J. S. *Appl Phys Lett* 1999, 74, (20), 2960-2962.
22. Han, W. Q.; Mickelson, W.; Cumings, J.; Zettl, A. *Appl Phys Lett* 2002, 81, (6), 1110-1112.
23. Smith, M. W.; Jordan, K. C.; Park, C.; Kim, J. W.; Lillehei, P. T.; Crooks, R.; Harrison, J. S. *Nanotechnology* 2009, 20, (50).
24. Keun Su, K.; German, C.-S.; Christopher, T. K.; Matej, I.; Benoit, S.; Gervais, S. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2007, 40, (8), 2375.
25. N° de Serie de Aplicación de Patente de EE.UU. 13/635,897, Zettl, A. K. Method and Device to Synthesize Boron Nitride Nanotubes and Related Nanoparticles.
26. Wu, J.; Han, W.-Q.; Walukiewicz, W.; Ager, J. W.; Shan, W.; Haller, E. E.; Zettl, A. *Nano Lett* 2004, 4, (4), 647-650.
27. Nemanich, R. J.; Solin, S. A.; Martin, R. M. *Phys Rev B* 1981, 23, (12), 6348-6356.
28. Terrones, M. *Ann. Rev. Mater. Res.* 2003, 33, 419-501.
29. Loiseau, A.; Willaime, F.; Demoncy, N.; Hug, G.; Pascard, H. *Phys Rev Lett* 1996, 76, (25), 4737-4740.
30. Chopra, N. G.; Zettl, A. *Solid State Commun* 1998, 105, (5), 297-300.
31. Tang, C.; Bando, Y.; Ding, X.; Qi, S.; Golberg, D. *J Am Chem Soc* 2002, 124, (49), 14550-14551.
32. Erickson, K. J.; Gibb, A. L.; Sinitskii, A.; Rousseas, M.; Alem, N.; Tour, J. M.; Zettl, A. K. *Nano Lett* 2011, 11, (8), 3221-3226.
33. Kim, Y. H.; Chang, K. J.; Louie, S. G. *Phys Rev B* 2001, 63, (20).
34. Miyamoto, Y.; Rubio, A.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Phys Rev B* 1994, 50, (7), 4976-4979.
35. Weng-Sieh, Z.; Cherrey, K.; Chopra, N. G.; Blase, X.; Miyamoto, Y.; Rubio, A.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A.; Gronsky, R. *Phys Rev B* 1995, 51, (16), 11229-11232.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:

- (a) generar un flujo dirigido de plasma utilizando gas nitrógeno con una antorcha generadora de plasma acoplada inductivamente;
- (b) introducir una especie que contiene boro en el flujo dirigido del plasma; y
- (c) formar nanoestructuras de nitruro de boro, en donde las nanoestructuras de nitruro de boro se forman en una cámara y en donde la presión en la cámara es de 3 atmósferas o más.

2. El método de la reivindicación 1, en donde la presión en la cámara está entre 3 atm y 100 atm.

3. El método de la reivindicación 1, en donde la especie que contiene boro incluye polvo de nitruro de boro hexagonal.

4. El método de la reivindicación 1, en donde la especie que contiene boro comprende un polvo, y en donde la especie que contiene boro se introduce en el flujo dirigido del plasma usando nitrógeno como gas portador.

5. El método de la reivindicación 1, en donde la operación (c) se realiza sin el uso de un catalizador.

6. El método de la reivindicación 1, en donde la operación (c) se realiza sin el uso de hidrógeno.

7. El método de la reivindicación 1, en donde las nanoestructuras de nitruro de boro se seleccionan de un grupo que consiste en nanotubos, nanoribones y nanocapullos.

8. El método de la reivindicación 1, en donde las nanoestructuras de nitruro de boro se forman en una cámara que se enfría activamente durante las operaciones (a), (b) y (c).

9. El método de la reivindicación 1, en donde la especie que contiene boro comprende un óxido de boro o un ácido de boro, y el método comprende además introducir una especie que contiene carbono al flujo dirigido del plasma en la operación (b).

10. El método de la reivindicación 9, en donde la especie que contiene carbono se selecciona de un grupo que consiste en carbono amorfo, negro de humo, grafito, nanotubos de carbono, grafeno y óxido de grafito.

11. El método de la reivindicación 9, que comprende además introducir un catalizador al flujo dirigido del plasma en la operación (b).

12. El método de la reivindicación 9, que comprende además introducir un catalizador al flujo dirigido del plasma en la operación (b), donde el catalizador se selecciona de: magnesio (Mg), hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), itrio (Y), litio (Li), cobre (Cu), óxido de litio (LiO) y/u óxido de calcio (CaO).

13. Un sistema que comprende:

una cámara; y

una antorcha generadora de plasma acoplada inductivamente unida a la cámara, el sistema está configurado para:

- (a) generar un flujo dirigido de plasma con la antorcha generadora de plasma acoplada inductivamente usando gas de nitrógeno, una presión en la cámara de 3 atmósferas o más;
- (b) introducir una especie que contiene boro en el flujo dirigido del plasma; y
- (c) formar nanoestructuras de nitruro de boro en la cámara.

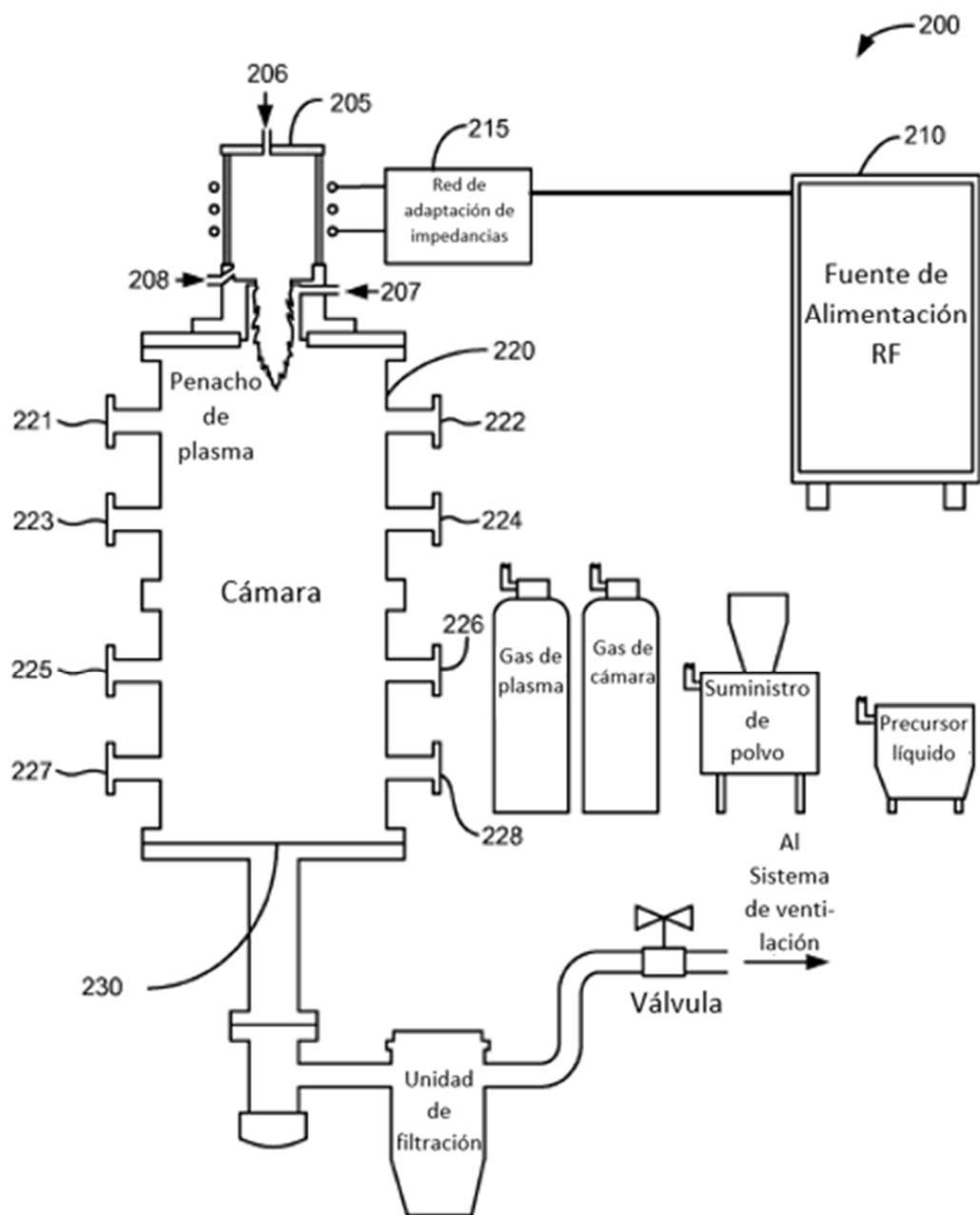


Figura 1

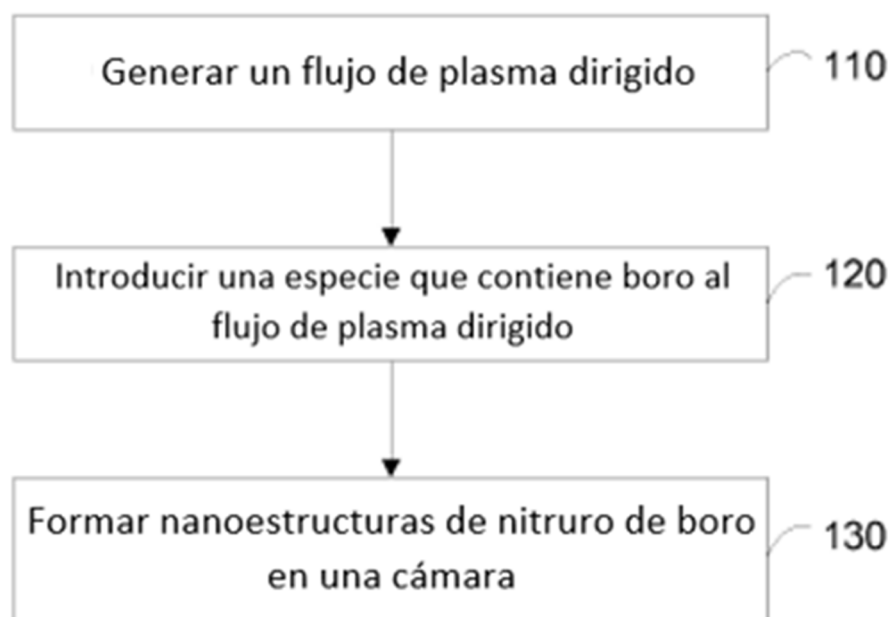


Figura 2

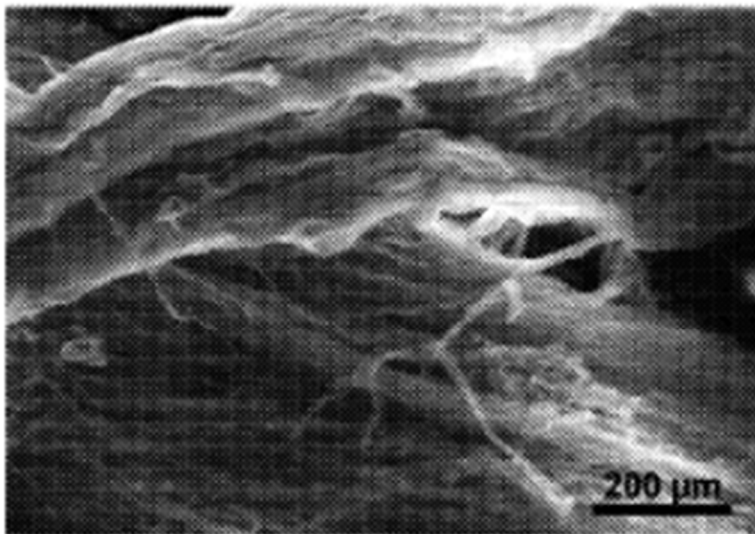


Figura 3A

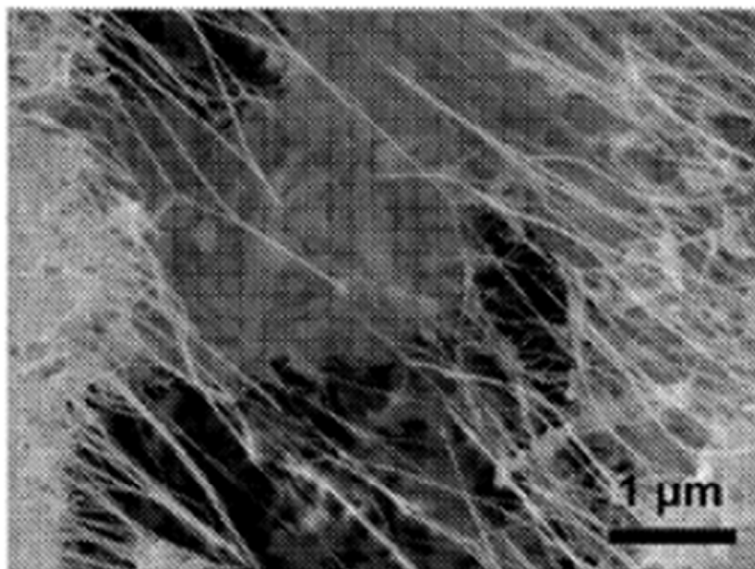


Figura 3B

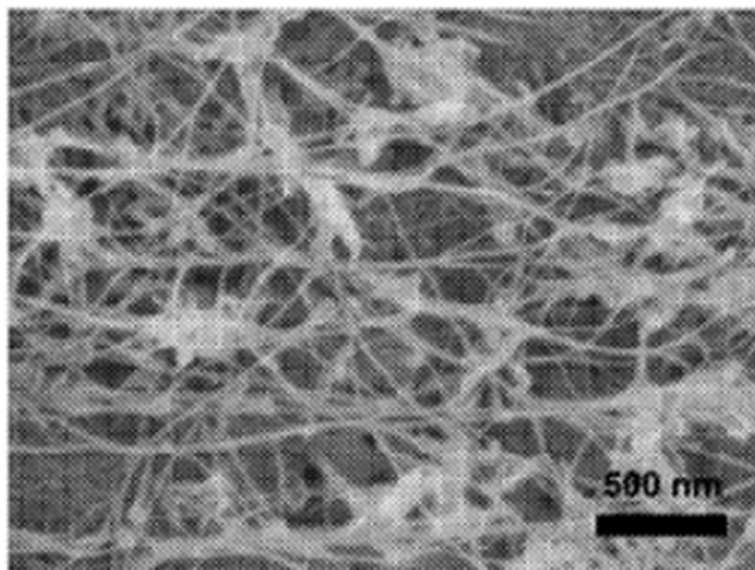


Figura 3C

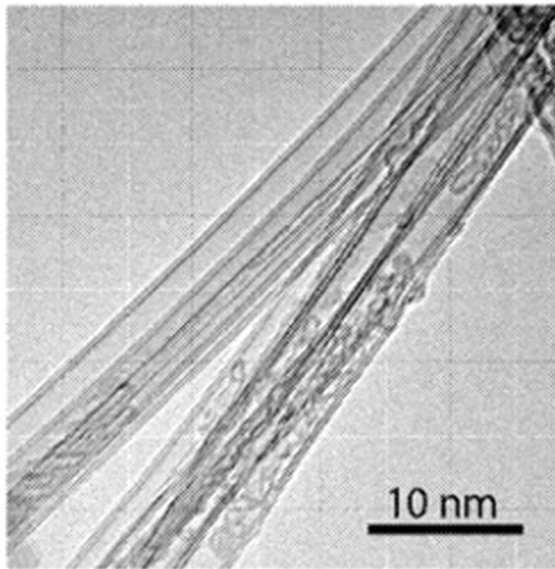


Figura 4A

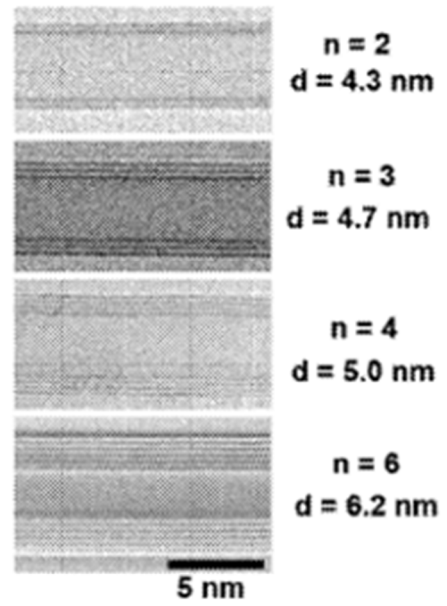


Figura 4B

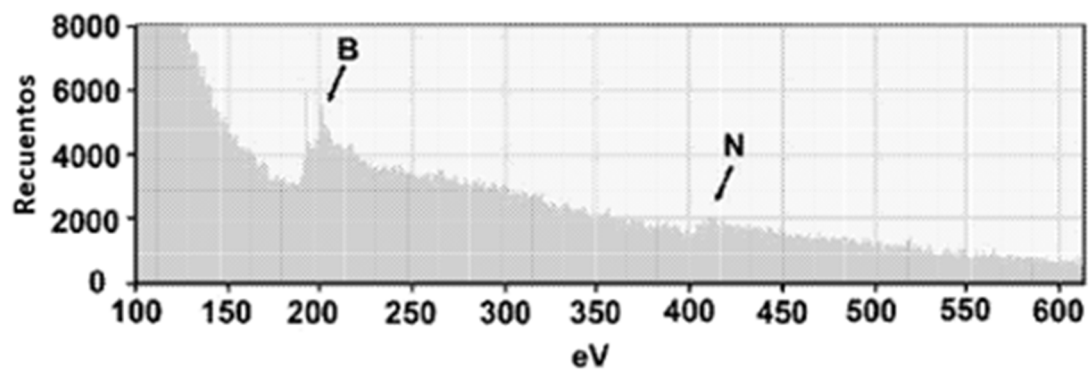


Figura 5

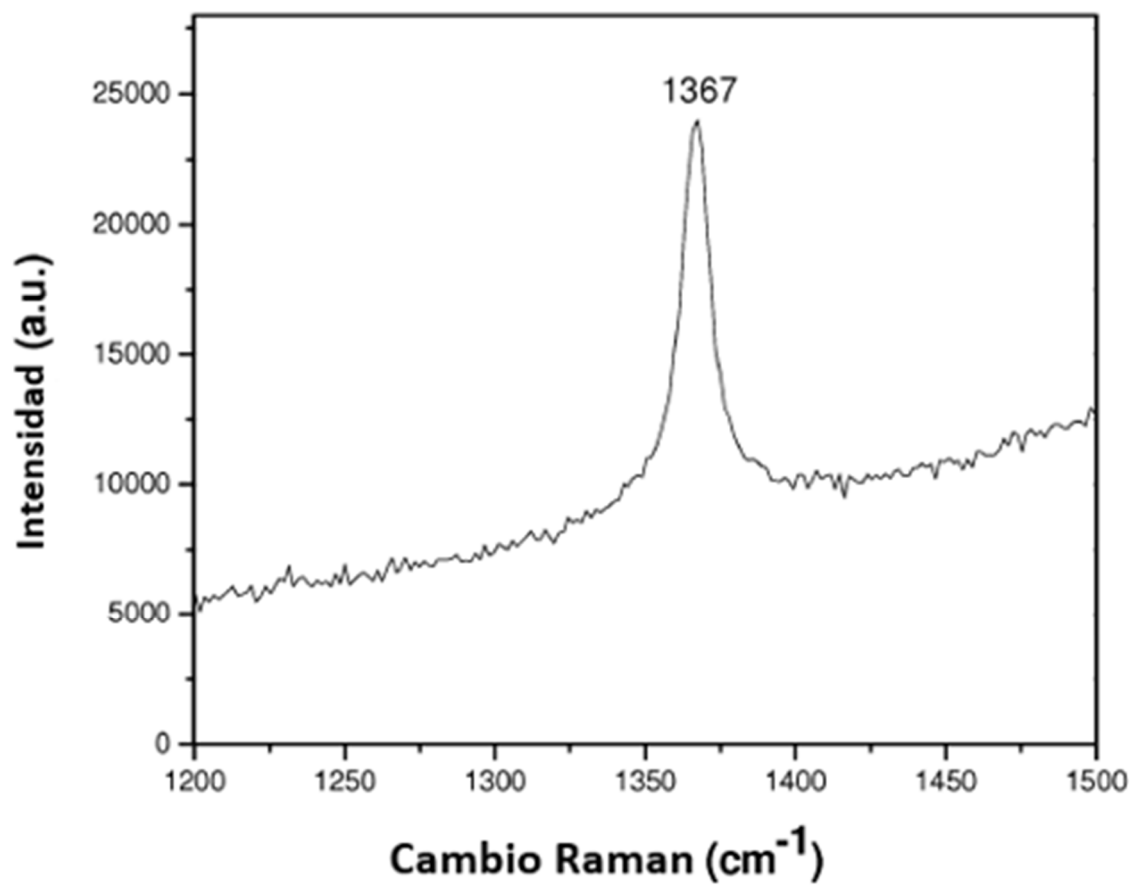


Figura 6

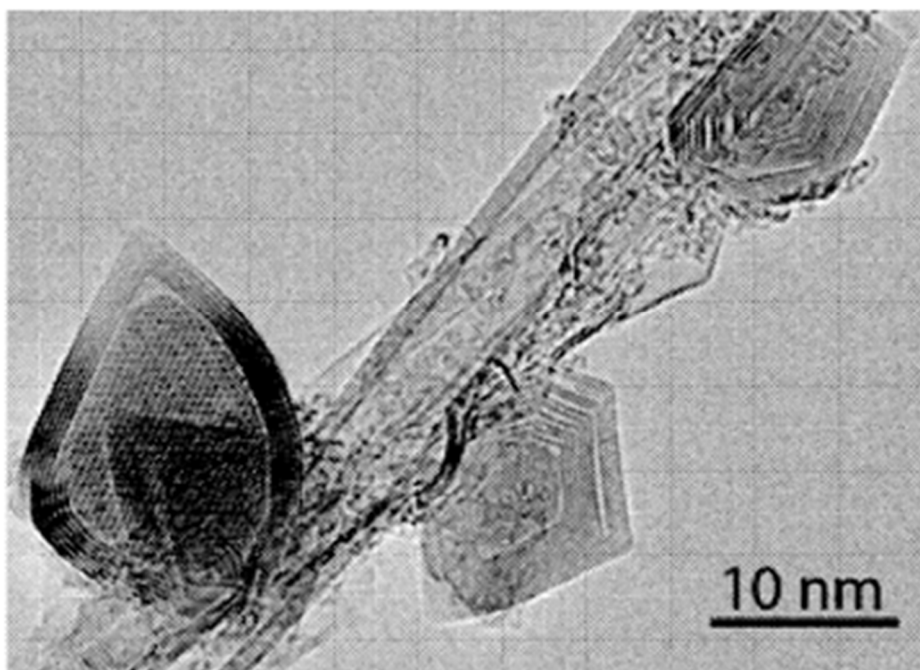


Figura
7A

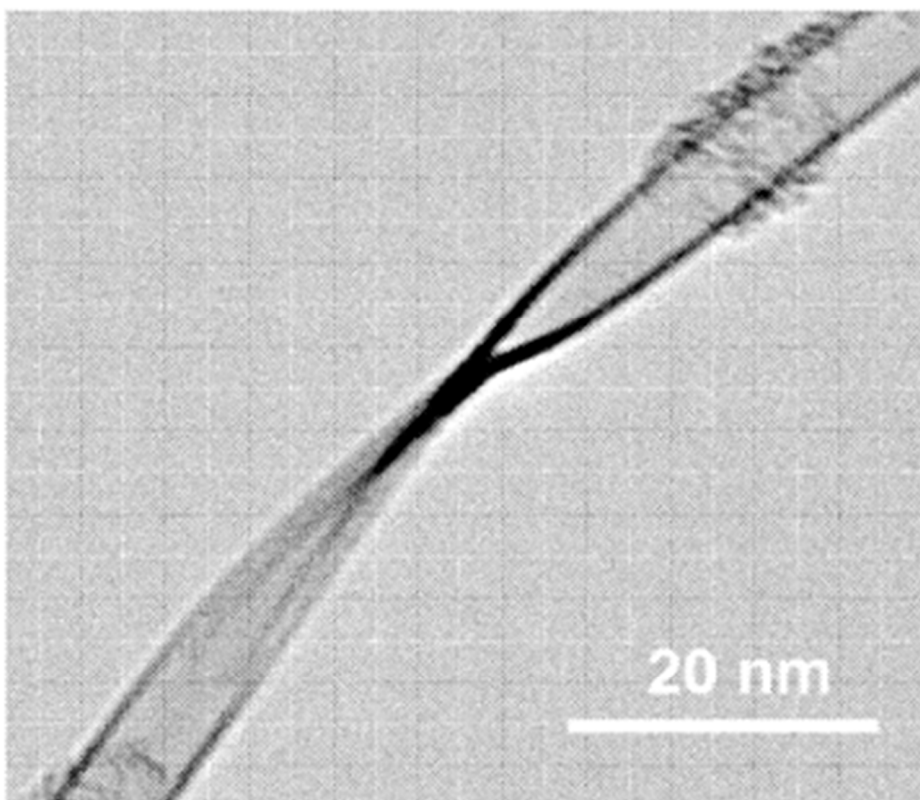


Figura
7B