

Capitolo 2

Produzione di nanotubi mediante CVD

2.1 Generalità

Al momento non esiste un vero sfruttamento commerciale dei nanotubi, e i pochi grammi che vengono venduti ai ricercatori che li richiedono vengono prodotti mediante il sistema ad arco elettrico.

Questo metodo di produzione garantisce una superiore omogeneità del prodotto, ma comporta dei prezzi elevatissimi e per la sua intrinseca complessità non pare presentare le caratteristiche per poter essere utilizzato in un'eventuale produzione industriale.

Per questo motivo è di grande interesse la tecnica della CVD (chemical vapour deposition – deposito chimico in fase vapore) che è di gran lunga più adatta ad un'eventuale sfruttamento di tipo industriale: la temperatura relativamente bassa richiesta per la sintesi di nanotubi (600 – 1200°C contro i 4000°C dell'arco) e la possibilità di utilizzare dei sistemi di produzione in continuo la rendono molto più interessante rispetto ai sistemi laser e ad arco elettrico.

I primi esperimenti di sintesi di nanotubi mediante CVD sono del 1993 (1).

L'idea di base di questa tecnica è quella di inviare una sorgente gassosa di carbonio (CO oppure un idrocarburo) in un reattore riscaldato a 600-1200°C, in presenza di un opportuno catalizzatore.

Se le condizioni sono favorevoli la sorgente di carbonio si decompone, rilasciando il carbonio che viene adsorbito dalle particelle di catalizzatore e trasformato in nanotubi.

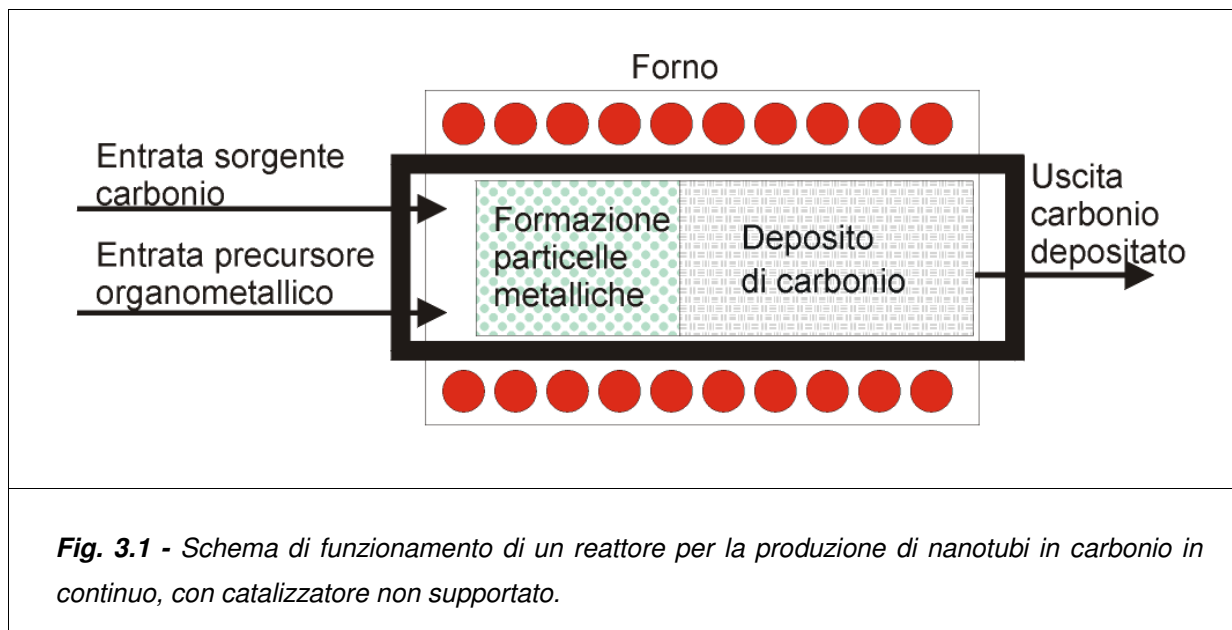
Il catalizzatore può essere preparato prima dell'inizio della reazione e fissato su un supporto inerte (di solito silice, grafite o zeoliti) oppure essere formato direttamente

all'interno del reattore dalla decomposizione di un precursore organo-metallico (metalloceni, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ecc.).

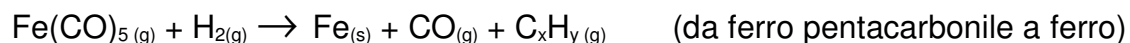
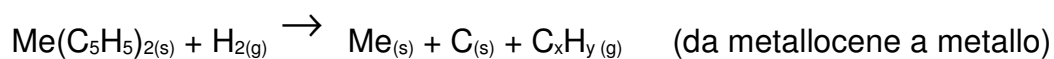
2.2 Deposito su catalizzatore non supportato

Nel caso di deposito su catalizzatore non supportato le particelle metalliche che funzionano da promotrici della formazione e della crescita dei nanotubi si formano all'interno del reattore durante la reazione stessa.

Occorre quindi inviare contemporaneamente all'interno del reattore la sorgente di carbonio e il precursore che darà origine alle particelle metalliche.



Per avere la reazione di formazione del catalizzatore è necessaria la presenza di una certa quantità di idrogeno che ha la funzione di decomporre il precursore secondo le reazioni seguenti



L'idrogeno introdotto ha anche la funzione di "pulire" le particelle di metallo dall'eventuale formazione di carbonio pirolitico, secondo la reazione



Questo sistema ha l'indubbio pregio di permettere la produzione di nanotubi in continuo ma fino ad oggi le numerose difficoltà tecniche nel controllo del processo hanno impedito di avere buoni risultati in tal senso.

Un sistema di questo tipo impedisce infatti di poter controllare rigorosamente le condizioni di formazione del catalizzatore metallico e di poter stabilire con certezza i meccanismi di reazione che portano alla formazione dei nanotubi.

L'ottimizzazione di questo processo è pertanto estremamente difficoltosa.

Un altro grave difetto è la tendenza del deposito a rimanere all'interno del reattore, impedendo così la realizzazione di un vero sistema in continuo.

2.2.1 Precursori del catalizzatore

I precursori utilizzati in questo tipo di sintesi sono, in generale, dei composti organo-metallici di ferro, cobalto o nichel.

I più utilizzati sono il ferrocene $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, il nichelocene $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, il cobaltocene $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ e il ferro pentacarbonile $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Per poter inviare i precursori nei reattori è necessario portarli allo stato di vapore (ricordiamo che i metalloceni sono solidi e il ferro pentacarbonile è liquido) e farli trascinare da una corrente di gas inerte (elio o azoto) fino alla zona di reazione.

In letteratura non si notano significative differenze tra i risultati ottenuti utilizzando i diversi precursori, tranne nel caso del pentacarbonile che dà luogo con maggiore facilità a nanotubi parzialmente riempiti di ferro (2).

Alcuni esperimenti sono stati effettuati utilizzando delle miscele di differenti metalloceni, ma senza risultati particolarmente interessanti (3).

Il rapporto tra la quantità di carbonio e di catalizzatore inviato è estremamente importante per il controllo della morfologia del deposito: aumentando tale rapporto si passa da MWNT molto grandi a MWNT di diametro inferiore fino ad avere, in alcuni casi, dei SWNT (3).

2.2.2 Sorgenti di carbonio

Diverse sorgenti di carbonio sono state utilizzate per la produzione di nanotubi secondo questo metodo: benzene (2) (4), acetilene (3) CO (2) e anche piridina (5).

Il benzene dà luogo quasi esclusivamente a MWNT, l'acetilene può dare SWNT se le condizioni di reazione sono favorevoli, ma in entrambi i casi si ha produzione di una grande quantità di carbonio pirolitico, che può essere diminuita aumentando il flusso di idrogeno durante il deposito.

Utilizzando CO, che è meno reattivo rispetto agli idrocarburi, si ha una minore quantità di carbonio pirolitico ma anche un rendimento peggiore e una grande quantità di metallo all'interno dei tubi.

2.2.3 Controllo dei flussi

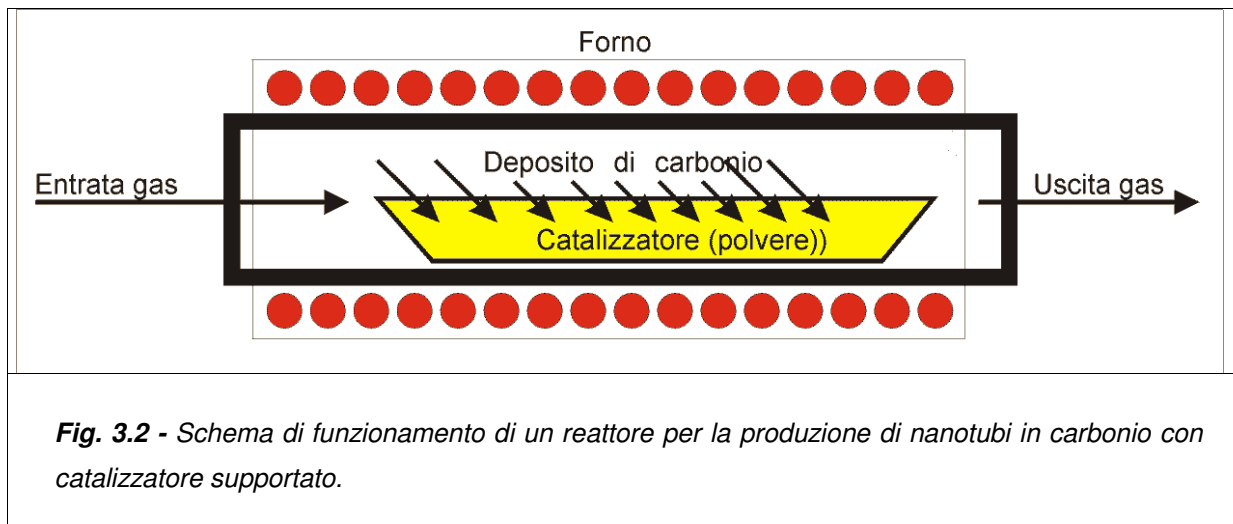
Il controllo dei rapporti tra i differenti flussi di gas (precursore, sorgente di carbonio e eventualmente idrogeno) gioca un ruolo fondamentale nella sintesi dei nanotubi, ma anche un forte cambiamento del flusso totale (ad esempio aggiungendo un flusso di gas inerte) può avere effetti sulla morfologia del deposito: pare infatti che aumentando il flusso totale di gas il diametro dei nanotubi diminuisca (4)

2.3 Deposito su catalizzatore supportato

Questa tecnica è quella maggiormente utilizzata per la produzione di nanotubi mediante CVD perché permette di controllare le caratteristiche del catalizzatore prima di effettuare il deposito.

Il catalizzatore è composto di un supporto inerte (allumina, silice, grafite, zeoliti ecc.) sul quale viene disperso il catalizzatore metallico.

Questo catalizzatore in polvere viene posto all'interno del reattore nel quale viene fatto passare una miscela di gas contenente la sorgente di carbonio, un gas inerte (argon, elio o azoto) e in alcuni casi anche idrogeno.



Il carbonio si deposita sul catalizzatore in polvere e può essere estratto dal reattore solo una volta terminata il deposito. E' quindi impossibile utilizzare questo metodo in continuo

2.3.1 Tecniche di preparazione del catalizzatore in polvere

La preparazione del catalizzatore può essere effettuata secondo strade diverse ma è possibile dividere tale processo in due tappe fondamentali: la preparazione del catalizzatore in polvere e l'attivazione del catalizzatore metallico.

La tecnica più spesso usata per la preparazione del catalizzatore in polvere è l'impregnazione della polvere con dei sali del metallo desiderato (acetato (6), cloruro, ossalato, nitrato (7) (8)) che vengono disciolti e mescolati con la polvere inerte.

La polvere umida viene scaldata sotto vuoto per seccarla, ottenendo così la polvere impregnata di precursore⁴.

La fase di attivazione del catalizzatore è estremamente delicata, dato che è in questa fase che si ha la determinazione della taglia delle particelle di metallo sulle quali cresceranno i nanotubi.

Per passare dal sale al metallo vi sono differenti metodi che sono di solito composti da una o più di queste tappe:

- *Calcinazione*

Riscaldamento intenso sotto ossigeno o sotto atmosfera inerte che trasforma il sale depositato in particelle di ossido. La temperatura e la durata della fase di calcinazione sono fondamentali per il controllo della taglia delle particelle.

- *Riduzione preventiva*

Riscaldamento sotto corrente di idrogeno che trasforma le particelle di ossido in particelle metalliche

Fonseca (6) ha notato che la riduzione preventiva, invece di aumentare l'attività del catalizzatore, causa solamente un aumento della produzione di carbone amorfo e di fibre di grande diametro. Questo fenomeno è dovuto probabilmente all'aggregazione tra le particelle metalliche che diventano troppo grandi per essere efficaci nella produzione di nanotubi.

- *Riduzione durante il deposito*

Viene effettuata con idrogeno o con lo stesso idrocarburo che ha la funzione di sorgente di carbonio. L'esistenza di questa reazione permette di evitare di ridurre il catalizzatore prima dell'inizio della reazione.

2.3.2 Catalizzatori metallici

I metalli usati come catalizzatori per la CVD sono principalmente ferro, cobalto e nichel, ma sono stati utilizzati anche il molibdeno (10), delle leghe (11),(12) e degli ossidi (9), (13),Dai, 1996 #8],(14).

Sono stati effettuati numerosi studi comparativi tra i differenti catalizzatori, ma i risultati ottenuti sono poco chiari e spesso contraddittori.

I migliori paiono comunque essere ferro e cobalto, anche se le prestazioni dei due catalizzatori cambiano drasticamente a seconda del metodo di produzione.

⁴ Sono stati anche utilizzati degli spinelli contenenti ossidi di ferro, cobalto o nichel, con risultati interessanti (9).

Pare che il fattore chiave nella produzione dei nanotubi non sia la natura chimica del catalizzatore, ma piuttosto il diametro delle particelle e che quindi le differenze notate tra i differenti catalizzatori siano dovute solamente alla loro tendenza a dare particelle di diametro più o meno rilevante.

E' probabilmente per questa ragione che il comportamento dello stesso metallo cambia notevolmente a seconda del modo di preparare il catalizzatore in polvere.

2.3.3 Sorgenti di carbonio

Le sorgenti di carbonio più spesso utilizzate sono gli idrocarburi (metano, etilene, acetilene, benzene) e la CO.

La quantità di carbonio depositato è proporzionale alla reattività del composto usato (acetilene>etilene>benzene>metano>CO) e alla temperatura alla quale viene effettuato il deposito, ma la tipologia del deposito cambia secondo le condizioni alle quali è stato effettuato l'esperimento.

In generale in condizioni operative più drastiche (composto di partenza molto reattivo, temperatura molto elevata) si ha una maggiore quantità di carbonio pirolitico, che spesso si deposita sui tubi o sulle fibre, rendendone difficile la separazione.

Nel caso della produzione di SWNT è molto importante scegliere una fonte di carbonio che non sia troppo reattiva (CH_4 o CO) per avere una cinetica di reazione controllata dalla decomposizione della sorgente di carbonio (condizione favorevole alla formazione di SWNT) piuttosto che dalla diffusione del carbonio all'interno della particella (che, al contrario, favorisce la formazione di MWNT e di nanofilamenti)

2.3.4 Utilizzo dell'idrogeno

La presenza di idrogeno nell'atmosfera di reazione a differenti effetti: da un lato contribuisce a mantenere "pulita" la superficie del catalizzatore, a diminuire la quantità di carbonio amorfo depositato e ad aumentare quindi la purezza del deposito, ma d'altro canto la presenza di una grande quantità di idrogeno favorisce la formazione di fibre in luogo di quella di nanotubi (15), (16).

2.4 Risultati

Con la tecnica della CVD si arriva ad avere ottime quantità di nanotubi e, con un accurato controllo delle condizioni sperimentali, è possibile ottenere dei prodotti della taglia e della morfologia desiderata (MWNT o SWNT)

I nanotubi prodotti secondo questo metodo hanno quasi sempre una particella metallica (quella dalla quale ha avuto origine la crescita del tubo) alla loro estremità, e il diametro del tubo è strettamente legato al diametro della particella.

La lunghezza dei tubi è proporzionale al tempo di reazione, ma la velocità di crescita diminuisce col tempo (Fig. 3.3). Se il tempo di residenza è troppo elevato inizia la formazione di una quantità consistente di carbonio amorfo e può esserci l'arresto della crescita dei tubi a causa dello "sporciamento" del catalizzatore (6), (10).

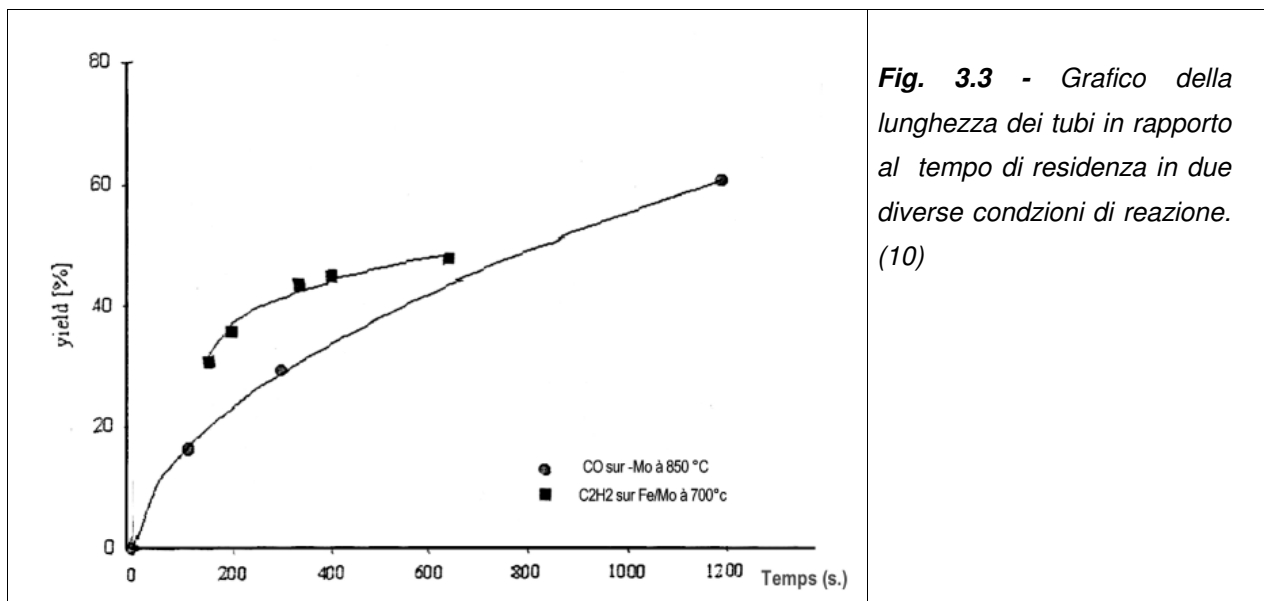


Fig. 3.3 - Grafico della lunghezza dei tubi in rapporto al tempo di residenza in due diverse condizioni di reazione. (10)

La lunghezza dei tubi è molto diversa a seconda delle condizioni e secondo la durata del deposito e va da qualche centinaio di nanometri fino a 2 millimetri nel caso di un deposito a bassa temperatura e di durata molto lunga (48 h) (8).

Talvolta i SWNT vengono trovati sotto forma di fasci formati da più tubi allineati tra loro, ma la ragione di tale fenomeno è ignota (Fig. 3.4).

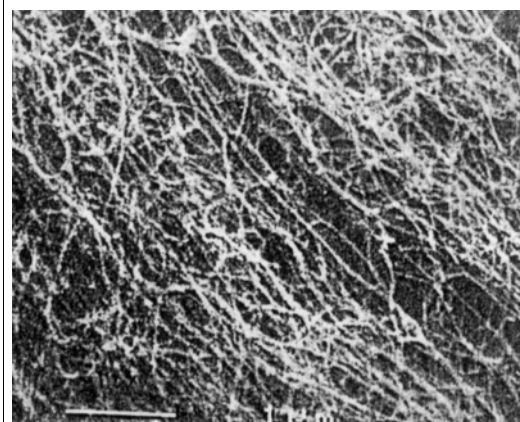
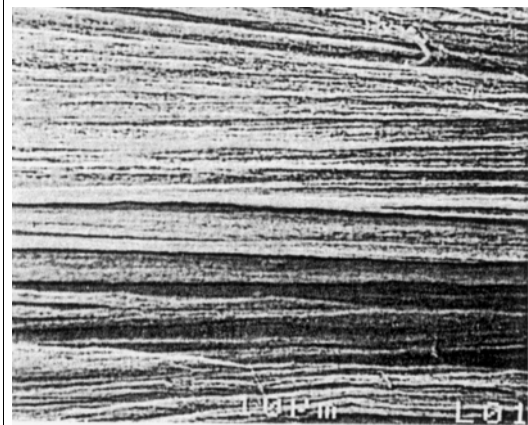


Fig. 3.4 - Immagini di nanotubi allineati ottenuti con la tecnica CVD

2.5 Bibliografia

1. M. Jose'-Yacam, M. Miki-Yoshida, L. Rendon, J. G. Santiesteban, "*Catalytic grown of carbon microtubules with fullerene structure*" - **Appl. Phys. Lett.** 62, .657-660 (1993).
2. R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, "*Metal filled and hollow carbon nanotubes obtained by the decomposition of metal-containing free precursors molecules*" - **Chem. Mater.** 9, .2078/2081 (1997).
3. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R.Sen, C. N. R. Sao, "*single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures*" - **Chem. Phys. Lett.** 293, 47-52 (1998).
4. R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, "*Carbon nanotubes by the metallocene route*" - **Chem. Phys. Lett.** 267, .276/280 (1997).
5. R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, others, "*Nitrogen-containing nanotubes*" - **J. Mat.Chem.** 7, 2335-2337 (1997).
6. A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer, others, "*Synthesis of single and multi-wall nanotubes over supported catalyst*" - **Appl. Phys. A** 67, .11-22 (1998).
7. W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Quian, B. H. Chang, others, "*Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes*" - **Science** 274, 1701-1703 (1996).
8. Z. W. Pan, S.S.Xie, B.H.Chang, others, "*Very long carbon nanotubes*" - **Nature** 394, 631-632 (1998).
9. E. Flahaut, et al., "*Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxyde solution*" - **Chem. Phys. Lett.** 300, 236-242 (1999).
10. J. H. Hafner, M. J. Bronikovsky, oth., "*Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles*" - **Chem. Phys. Lett.** 296 1-2, 195-203 (1998).
11. K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, oters, "*Bulk production of quasi-aligned carbon nanotube bundles by the catalytic chemical vapour deposition (CCVD) method*" - **Chem Phys Lett** 303, 117-124 (1999).
12. Y. Li, et al., "*Formation of bamboo-like nanocarbon and evidence for the quasi-liquid state of nanosized metal particles at moderate temperatures*" - **Chem. Commun.** , 1141-1142 (1999).
13. P. Chen, H. B. Zhang, G. D. Lin, others, "*Growth of carbon nanotubes by catalytic decomposition of CH₄ or CO on a Ni-Mgo catalyst*" - **Carbon** 35, 1495-1501 (1997).
14. J. Kong, A. M. Cassel, H. Dai, "*Chemical Vapour Deposition of methane for single-walled carbon nanotubes*" - **Chem. Phys. Lett.** 292, 567-574 (1998).

15. S. Herreyre, P. Gadelle, "*Effect of hydrogen on the morphology of carbon deposited from the catalytic disproportionation of CO*" - **Carbon** 33, 234-237.
16. P. E. Nolan, M. J. Schabel, D. C. Lynch, "*Hydrogen control of carbon deposit morphology*" - **Carbon** 33, 79-85 (1995).