

## *Preparazione del Catalizzatore*

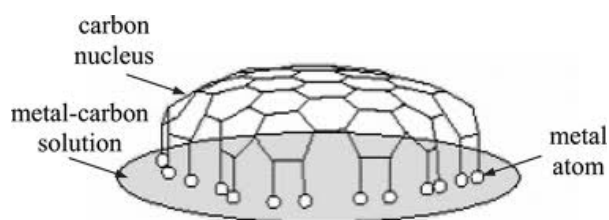
### **3.1 Introduzione**

Per le applicazioni commerciali è di fondamentale importanza la produzione di CNT ben strutturati in grande quantità e ad un costo sostenibile. Tra le tecniche di produzione dei CNT l'arco elettrico e la vaporizzazione laser hanno riscosso molto successo perché hanno condotto ad un'alta qualità dei prodotti. Ma entrambe le tecniche presentano degli inconvenienti: il volume limitato del prodotto in relazione alla dimensione della sorgente di carbonio e l'alta temperatura operativa che rende i costi proibitivi per una produzione industriale. Proprio queste limitazioni hanno stimolato la ricerca a sviluppare metodi che utilizzassero sistemi più efficienti ed in particolare la tecnica CCVD.

In tale procedimento i CNT vengono formati per decomposizione di un gas contenente carbonio (acetilene, etilene, metano) su di un catalizzatore contenente particelle di metalli di transizione (Fe, Co, Ni) o relativi ossidi. Tali particelle sono inserite nella matrice del supporto e possono trovarsi all'interno o alla superficie.

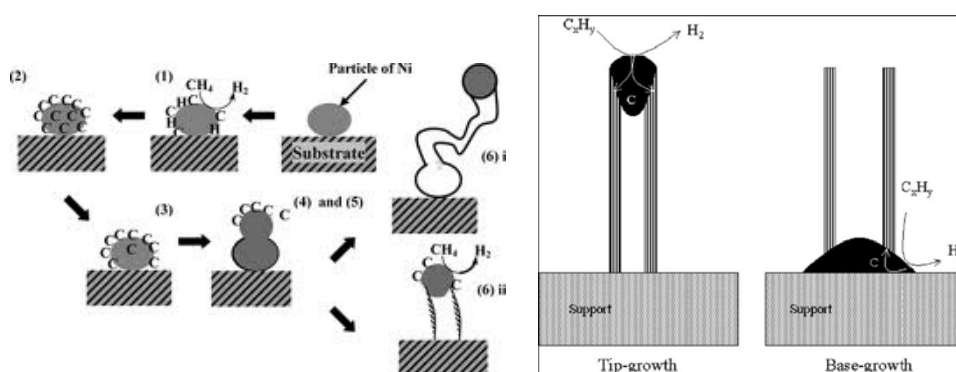
I supporti catalitici più utilizzati comprendono le zeoliti, le silici mesoporose, le silici, l'allumina, l'ossido di magnesio, la grafite ed anche le argille.

Nelle Figure 3.1 e 3.2 viene rappresentato il ruolo fondamentale del catalizzatore durante il processo di sintesi affinché per la crescita dei CNT.



**Figura 3.1** Schema di crescita dei CNT, le nanoparticelle di metallo consentono la decomposizione dell'idrocarburo e la formazione dei nanotubi

Gli elementi di transizione tendono ad avere una resistenza meccanica molto alta, soprattutto a trazione; inoltre hanno in genere punti di fusione ed ebollizione molto alti, caratteristiche importanti per sottoporli alla sintesi CCVD.



**Figura 3.2** Meccanismo di crescita dei CNT in cui in una prima fase si ha l'adsorbimento e la decomposizione dell'idrocarburo (1 e 2), la diffusione del carbonio alla superficie della particella catalitica, la successiva saturazione alla superficie (3, 4,5) e la crescita dei nanotubi (6i, 6ii)

La capacità degli elettroni dell'orbitale  $d$  di delocalizzarsi e viaggiare liberamente attraverso la matrice metallica favorisce la formazione di una nube di elettroni, così più sono gli elettroni condivisi tra i nuclei, migliori sono le caratteristiche meccaniche del metallo.

L'interazione del catalizzatore con il supporto può essere caratterizzata dall'angolo di contatto alla temperatura di formazione dei CNT sotto due forme: idrofobica (interazione debole) o idrofila (interazione forte). Per

esempio, il Ni su un supporto di SiO<sub>2</sub> ha un grande angolo di contatto (interazione debole) a 700 °C e questo porta a favorire una crescita 'tip growth' [1] dei CNT (Figura 3.2), mentre il Co ed il Fe favoriscono una crescita 'base growth', ciò è indice di una forte interazione tra Co e Fe con il Si [2 - 4].

Inoltre bisogna considerare l'interazione chimica tra catalizzatore e supporto, essa può variare in relazione alle differenti temperature operative. Il supporto/substrato non deve reagire con il catalizzatore alla temperatura di crescita dei CNT perché, altrimenti, il catalizzatore verrebbe 'consumato' dal supporto/substrato a causa di reazioni chimiche parallele. Tipicamente l'allumina e la silice sono stabili alle temperature usate nella formazione dei nanotubi [5 -7].

## **3.2 Metodi di preparazione**

Esistono diversi metodi di preparazione delle nanoparticelle catalitiche ed i più comuni vengono descritti di seguito. I metalli di transizione più utilizzati sono ferro, cobalto e nichel. Tuttavia, il ferro tal quale, per esempio, non è in grado di catalizzare la decomposizione del metano per formare i nanotubi: deve essere prima disperso [8].

### **3.2.1 Sol-gel**

Nel metodo eterogeneo sol-gel, un precursore poroso è impregnato con il precursore attivo in modo da ottenere una specifica quantità dell'impregnato nel prodotto finale, in termini di rapporto in peso tra componente attivo e promotore strutturale. Il ruolo del promotore strutturale è quello di stabilizzare la componente della struttura attiva e prevenire la

sinterizzazione nel corso del post trattamento [8]. Si utilizzano, come promotori di struttura, ossidi generalmente difficili da ridurre, come la silice e l'allumina. Per esempio, per ottenere nanoparticelle a base di ferro/silice, si fa reagire, in soluzione acquosa ed etanolo, il tetra-etossisilano (precursore strutturale) con nitrato di ferro (precursore del principio attivo). La miscela è gelatinizzata, seccata per rimuovere l'eccesso di acqua e solvente e infine calcinata [9].

### **3.2.2 Co-riduzione dei precursori**

Vengono miscelati i nitrati di un catalizzatore o di un supporto di ossidi di metallo, ad esempio, Co- oppure  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , con composti organici come urea o acido citrico e acqua [10 - 12]. Riscaldando la miscela si arriva alla riduzione dei precursori ed alla formazione di particelle ossidate intimamente miscelate.

### **3.2.3 Metodo di precipitazione a scambio ionico**

In questo metodo di preparazione, una soluzione di un precursore catalitico (ad esempio acetato di cobalto [13] o nitrato di cobalto [14]) è portata a contatto con un supporto di zeolite. Ma in questo caso, il catione del precursore viene scambiato con un catione della zeolite, dando una nuova molecola che diviene il precursore. La calcinazione permette la decomposizione termica del precursore e dà l'elemento catalizzatore in forma ossidata.

### **3.2.4 Metodo di precipitazione per adsorbimento ionico**

Nel metodo di precipitazione per adsorbimento ionico, il supporto è messo in una soluzione del precursore (ad esempio  $\text{Co}(\text{H}_3\text{C-CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [15]). Una reazione acido-base avviene sulla superficie del supporto, con conseguente precipitazione del precursore (acetato di cobalto nell'esempio di cui sopra). La reazione può essere controllata dalla misura del pH della soluzione iniziale. Il campione viene quindi calcinato per ottenere solo l'elemento catalizzatore in forma ossidata.

### **3.2.5 Metodo della micella inversa**

Nel metodo della micella inversa, un tensioattivo cationico è disciolto, per esempio, in toluene. Per prima cosa un sale metallico è aggiunto alla soluzione e poi un agente riduttore al fine di ridurre il metallo ossidato alla sua forma neutra. Il tutto diventa una dispersione colloidale delle nanoparticelle di metallo [16]. Le nanoparticelle sono poi purificate e la dispersione finale può essere distribuita su un substrato ed essiccata a temperatura ambiente.

### **3.2.6 Decomposizione termica di complessi carbonili**

Il metallo può essere sintetizzato in forma di nanocluster da decomposizione termica del suo complesso carbonile. La procedura consiste nel mescolare il complesso carbonile in una soluzione di etere con aggiunta di agenti protettivi per evitare l'aggregazione delle nanoparticelle (ad esempio acido ottanoico [17]). La soluzione è quindi reflussata ad una temperatura che permette la decomposizione del precursore (ad esempio 286 °C). Cheung et al. [18] hanno segnalato l'ottenimento di soluzioni quasi monodisperse di nanocluster con diametri diversi di 3.2, 9 e 12.6 nm per tre diversi agenti protettivi utilizzati.

### 3.2.7 Deposizione chimica di precursori metallorganici in fase vapore (MOCVD - Metal-Organic Chemical Vapour Deposition)

Un precursore metallorganico (ad esempio penta-carbonile di ferro [19]) è vaporizzato e portato alla zona calda di un reattore da un gas di trasporto. Il riscaldamento della zona del reattore consente al precursore di decomporsi e di deporsi sul substrato.

### 3.2.8 Deposizione fisica di metalli (PVD - Physical Vapor Deposition)

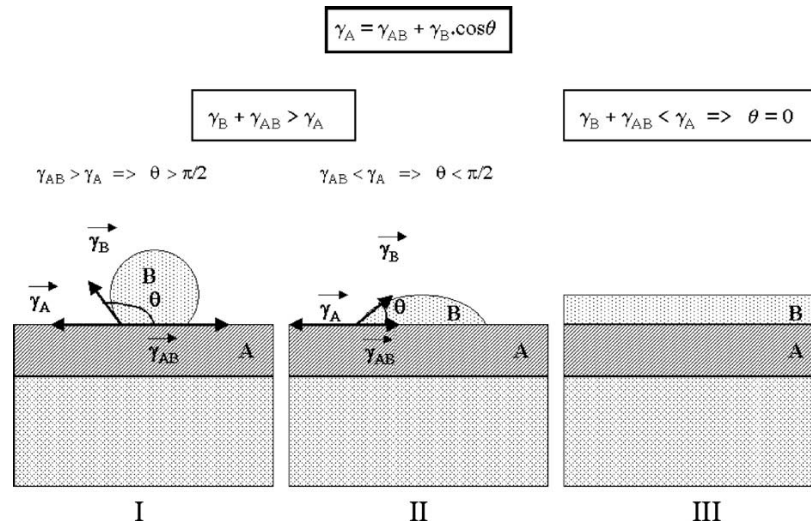
Il metallo da depositare su un substrato può essere vaporizzato o atomizzato. Il metallo, se depositato a temperatura ambiente, sarà generalmente amorfo e formerà una pellicola più o meno liscia sulla superficie del substrato. Per ricottura, può essere raggiunta la forma di equilibrio. Per conoscere questa forma, deve essere considerata l'equazione di Young che descrive un contatto tra due fasi A e B e l'atmosfera ambiente:

$$\gamma_A = \gamma_{AB} + \gamma_B \cos\theta \quad \text{eq.3.1}$$

dove le  $\gamma$  sono le corrispondenti energie di interfaccia (Figura 3.3). La deposizione fisica di B su un substrato A è avviene per epitassia di B su A quando è soddisfatta la seguente condizione:  $\theta = 0$  [20]:

$$\gamma_B + \gamma_{AB} < \gamma_A \quad \text{eq.3.2}$$

quando l'eq. 3.2 non è soddisfatta, si formano depositi di B su A sotto forma di isole (crescita Volmer-Weber) come mostrato nelle sezioni I e II della Figura 3.3. La formazione dell'isola (Volmer-Weber) è necessaria per il rilascio di nanoparticelle su di un substrato per deposizione fisica. Dopo la deposizione, di solito eseguita a temperatura ambiente, una fase di ricottura consente agli atomi di raggiungere la configurazione energetica più favorita



**Figura 3.3** Rappresentazione delle energie di interfaccia tra substrato (A) e deposito di metallo (B); formazione di isole di Volmer–Weber nelle sezioni I e II, formazione dello strato nella sezione III

Questo metodo è stato utilizzato per ottenere la deposizione di nanoparticelle di nichel, cobalto, ferro o leghe. E' stato accertato che la dimensione delle particelle (tipicamente 10-100 nm) dipende direttamente dallo spessore del materiale depositato [29 - 32]. Per staccare la sottile pellicola ottenuta dopo la deposizione, spesso si fa uso di  $\text{NH}_3$  [21, 25- 27] o  $\text{H}_2$  [28] durante la ricottura. Le energie di superficie  $\gamma_A$  e  $\gamma_B$  sopra impiegate sono riferite al gas nell'atmosfera e quindi un cambiamento del gas può drasticamente cambiare la forma finale di B su A.

### 3.2.9 Impregnazione, incubazione

Il metodo di impregnazione consiste in due fasi: la prima in cui si scioglie un precursore [14] e la seconda in cui tale soluzione si mette a contatto con un supporto. In questo metodo, i depositi del precursore si trovano tutti alla superficie o nella struttura (nel caso di un materiale poroso) del substrato. Il

solvente è poi evaporato e il catalizzatore essiccato [19]. Nel caso in cui i supporti siano molecole organiche, si parla di incubazione [29], ma il metodo di preparazione resta lo stesso.

### **3.3 Catalizzatori utilizzati in letteratura per la produzione dei CNT**

La maggior parte degli articoli disponibili in letteratura sulla crescita dei CNT, utilizzando catalizzatori a base di ferro, si riferisce ai MWNT [2, 8, 9, 13-15, 19, 25-28, 30-43]. Molti gruppi di ricerca hanno anche ottenuto SWNT [18, 29, 44-51]. Utilizzando catalizzatori a base di cobalto si ha la formazione di MWNT [13-16, 25, 37, 38, 52, 53], ed in pochi casi SWNT [51, 54-56]. I catalizzatori a base di nichel in generale portano a MWNT [14,22-24,38,57-67], raramente a SWNT [55, 56, 68]. Le miscele di metalli di transizione sono spesso più efficaci per la produzione di CNT rispetto all'utilizzo di un solo metallo. Catalizzatori bimetallici ferro-nichel sono attivi per i MWNT [69-71], quelli ferro-cobalto sembrano produrre anche SWNT [44,92-96]. Altri autori hanno studiato catalizzatori multi-metallici ottenendo principalmente SWNT [30, 55, 56, 78, 79].

### **3.4 Parametri determinanti l'attività catalitica**

La capacità peculiare dei metalli di transizione come ferro, nichel e cobalto di catalizzare la formazione dei CNT è per lo più legata alla loro attività catalitica nella scomposizione di composti di carbonio, alla loro capacità di formare carburi metastabili ed alla possibilità di diffusione del carbonio attraverso e sopra i metalli con estrema rapidità [80]. Questo è sufficiente a spiegare le loro performance per la crescita dei CNT? E' bene



analizzare i risultati sperimentali trovati in letteratura, al fine di monitorare l'influenza di cinque aspetti delle nanoparticelle di catalizzatore che conducono alla crescita dei CNT, in particolare: la composizione, la morfologia, il loro metodo di preparazione, il supporto e il loro pretrattamento.

### **3.4.1 Composizione**

Come precedentemente detto, i tre catalizzatori per la sintesi dei CNT di consueto sono ferro, cobalto e nichel, tutti metalli facenti parte del blocco d. Sebbene tutti catalizzano la crescita dei CNT, essi non danno esattamente gli stessi risultati. In primo luogo, riassumendo alcuni dei risultati trovati in letteratura, vengono confrontati diversi catalizzatori. Tre proprietà importanti influenzano la natura del catalizzatore: la struttura elettronica, la solubilità del carbonio e la stabilizzazione del materiale catalitico.

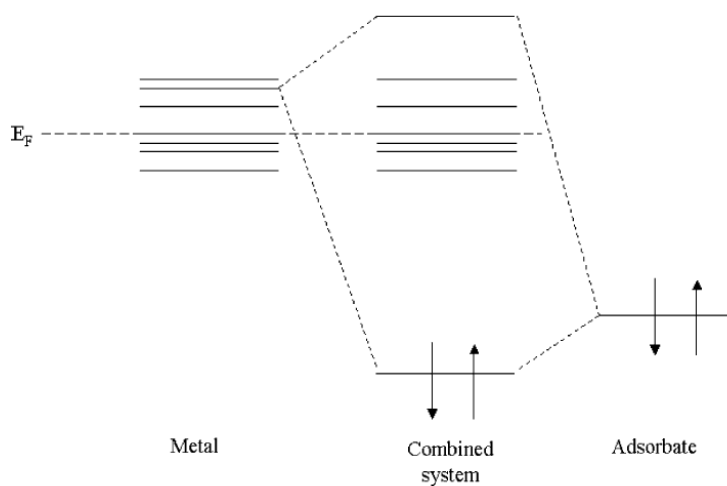
#### *3.4.1.1 Confronto sperimentale di differenti catalizzatori*

Klinke et al. hanno testato catalizzatori a base di ferro, cobalto e di nichel su silice per la crescita dei CNT utilizzando come idrocarburo l'acetilene. Il ferro ha prodotto la più alta densità di strutture di carbonio a qualsiasi temperatura considerata tra i 580 ed i 1000 °C [38]. Hernadi et al. hanno testato catalizzatori a base di ferro e di cobalto con idrocarburi diversi su diversi supporti ed hanno osservato che il ferro/silice presenta la più alta attività nella decomposizione di diversi composti insaturi [37]. Kong et al. sono giunti alla medesima conclusione [78]. Tuttavia, un miglioramento della qualità dei CNT è stato ottenuto sulla silice utilizzando cobalto [37].

Le osservazioni di Fonseca et al. [15] hanno provato che: il ferro è più attivo del cobalto, ma la qualità dei CNT risultante, in termini di grafitizzazione e struttura, è meno buona con il ferro. Anche Ivanov et al. hanno osservato una migliore grafitizzazione su cobalto che su ferro, e su nichel la maggior parte dei filamenti sono stati allo stato amorfo [14]. Hanno provato anche con il rame, ma si trova solo carbonio amorfo. La grande maggioranza dei gruppi di lavoro con catalizzatore a base di nichel riportano prevalentemente la crescita dei MWNT, molti dei quali con struttura a bambù o fibre. Sono stati testati catalizzatori a base di ferro, a diverse percentuali, preparati con il metodo sol-gel [31]. Gli autori hanno scoperto che i MWNT sono stati ottenuti con acetilene per tutti i catalizzatori testati, ma in quantità diverse e, soprattutto, il tipo dei prodotti in carbonio dipende fortemente dalla quantità di ferro nel catalizzatore. Un catalizzatore con solo il 2,3% in peso di ferro mostra MWNT in quantità molto modeste. Aumentando la quantità di ferro al 4,4% in peso aumenta la quantità di CNT osservata. Per entrambi i catalizzatori, non sono state riscontrate fibre o carbonio incapsulato. Per contro, il catalizzatore di ferro con 8 % in peso produce una grande quantità di carbonio amorfo oltre che CNT. Usando il 28,5% in peso di ferro nel catalizzatore è ancora peggio perché le strutture ottenute sono a spirale, ci sono nanofibre di carbonio e particelle di carbonio incapsulate. La miscela di due o più metalli fa aumentare il miglioramento delle prestazioni del catalizzatore in termini di rendimento, di qualità di prodotto ottenuto ed è possibile anche un abbassamento della temperatura di reazione. Ad esempio, platino, palladio e cromo aggiunti ad un catalizzatore a base di cobalto-nichel, consentono di abbassare la temperatura di reazione da 700-1000 °C a 500-550 °C [81]. Harutyunyan et al. [82] hanno rilevato che il ferro non ridotto è stato attivo per la crescita dei CNT solo a 900 °C mentre diventa attivo anche a 680 °C con aggiunta del 20% di molibdeno. Il terbio, in combinazione con il ferro, è indicato per migliorare l'uniformità e la purezza dei MWNT ottenuti da pirolisi di xilene [83].

### 3.4.1.2 Struttura elettronica

La prima azione del catalizzatore è quella di favorire il legame delle molecole di idrocarburi alla sua superficie. L'idrocarburo, quindi in uno stato adsorbito, interagisce con il catalizzatore tramite il trasferimento di una parte della sua densità elettronica. Questa interazione elettronica tra un "donatore" (adsorbato) e un "accettore" (metallo) catalizzatore è schematicamente illustrata nella Figura 3.4.



**Figura 3.4** *Illustrazione schematica delle interazioni elettroniche tra adsorbato e metallo*

Simultaneamente avviene una donazione inversa: cioè il trasferimento elettronico dal catalizzatore verso gli orbitali non-occupati, della molecola di adsorbato. La struttura elettronica dell'adsorbato viene quindi modificata in modo che possa avvenire la dissociazione della molecola. I metalli di transizione non hanno gli orbitali d pieni e per questo motivo sono in grado di interagire con idrocarburi e mostrare una spiccata attività catalitica. Più precisamente, le proprietà che contribuiscono alla capacità di fare rompere i legami dell'adsorbato sono: (i) la conformazione dell'orbitale d, (ii) il suo

grado di riempimento (iii) e la coppia adsorbato-metallo [84]. Pertanto, la capacità di un metallo di catalizzare la dissociazione di un molecola di idrocarburo è intimamente legata alla sua struttura elettronica. Questo può spiegare perché il ferro è risultato essere più efficace del nichel e del cobalto nella decomposizione di idrocarburi [15,37,38,78]. Alcuni articoli illustrano che l'aggiunta di un metallo può far abbassare l'energia di attivazione per la dissociazione, di conseguenza la temperatura di crescita, ciò è dovuto al cambiamento della struttura elettronica del catalizzatore [81, 82]. Tuttavia, non è chiaro se alle differenze nella struttura elettronica tra catalizzatori diversi possono addebitarsi le differenze osservate nella qualità dei MWNT in termini di grafitizzazione. Il rame, metallo non di transizione con il suo guscio  $d$  completamente riempito, porta solo a carbonio amorfo [14]. Per spiegare il meccanismo di formazione dei CNT si può ipotizzare che la sovrapposizione degli orbitali  $d$  vuoti nel metallo con gli orbitali di valenza del carbonio gioca non solo un ruolo nel processo di dissociazione degli idrocarburi, ma anche un ruolo essenziale nella fase iniziale del processo di crescita dei CNT, in quanto permette l'adsorbimento chimico del carbonio sulla nanoparticella di catalizzatore. Inoltre, Kim et al. hanno studiato la formazione di strutture di carbonio su catalizzatori a base di rame-nichel ed hanno trovato che il comportamento del metallo aggiunto alla grafite è estremamente sensibile alla natura chimica delle particelle [85]. Hanno inoltre notato la produzione di strutture di filamenti di carbonio altamente ordinati grazie ad una buona deposizione del metallo sul supporto; come visto nella sezione 3.2.8, una buona deposizione dipende dalle specifiche energie interfacciali. Approssimativamente, il metallo sarà deposto bene sul supporto se la loro energia interfacciale è bassa, in altre parole, se presentano alte interazioni. Queste interazioni possono provenire per esempio da forze di van der Waals, ma anche da sovrapposizione di orbitali (adsorbimento chimico). I due aspetti possono combinarsi.

### 3.4.1.3 Solubilità del carbonio

La solubilità del carbonio attraverso i metalli di transizione in determinati intervalli di temperatura [86] può giocare un ruolo importante nel processo di crescita, dal momento che, una volta che le molecole di idrocarburi sono rotte, si pensa che gli atomi di carbonio, diffondendo nella particella di catalizzatore, conducano alla sovrasaturazione di carbonio nel metallo. Questo processo può eventualmente portare alla formazione di carburi. Il ruolo della solubilità del carbonio nel catalizzatore metallico è soggetto a controversie in letteratura. Kock et al. ad esempio hanno sostenuto che un alto contenuto in carburi è necessario prima che avvenga la nucleazione di filamenti di carbonio [87]. E' stato rilevato  $Fe_3C$  durante il processo di crescita di CNT su nanoparticelle di ferro ed è stato suggerito che potrebbe essere il carburo il catalizzatore reale [8, 31, 88]. Herreyre et al. [89] hanno studiato l'evoluzione dei catalizzatori a base di ferro durante la disproporzione di CO. Questi, infatti, hanno rilevato formazione di  $Fe_3C$  ed identificato questa fase come l'unica presente quando il catalizzatore è stato completamente disattivato. Yoshida et al. [90] e Arie et al. [91] hanno inoltre individuato l'esistenza di  $Fe_3C$  e  $Ni_3C$  dopo la crescita di nanotubi da catalizzatori a base di Fe e Ni. Hernadi et al. hanno testato invece che nanoparticelle di  $Fe_3C$  non hanno alcuna attività catalitica [36]. Questo ultimo risultato non sembra un paradosso, poiché la formazione di un carburo di metallo, probabilmente è un passo intermedio nel processo di crescita. Nel modello di crescita VLS (Vapore – liquido - solido, teoria sviluppata da Wagner e Ellis [92]) l'idrocarburo si dissocia e conduce alla formazione di un carburo metallico. Questo processo di dissociazione richiede un catalizzatore che è proprio il metallo. Il passo successivo del processo di crescita è la diffusione di carbonio all'interno della nanoparticella, seguito poi dalla crescita dei CNT. Se la forza trainante per

la diffusione di carbonio è un gradiente di concentrazione delle nanoparticelle, la distribuzione delle nanoparticelle non può essere omogenea, altrimenti il catalizzatore non sarebbe più attivo. Nel meccanismo proposto per la crescita 'yarmulke' non è implicata inevitabilmente diffusione del carbonio nella nanoparticella di metallo e quindi la formazione di carburo.

#### *3.4.1.4 Stabilizzazione del catalizzatore*

Considerando che il molibdeno da solo è completamente inattivo per la crescita dei CNT e il cobalto è il solo non selettivo (cioè porta alla formazione di entrambi i SWNT ed i MWNT ed anche altri depositi carboniosi), le leghe di cobalto-molibdeno sono buoni catalizzatori per la formazione di SWNT [93]. Liao et al. [94] hanno anche studiato la composizione di nanoparticelle di cobalto-molibdeno e la loro influenza sulla morfologia del prodotto. Hanno scoperto che le nanoparticelle con 5-15 % di Co tendono a produrre CNT lunghi, quelle con 40-45 % di Co tendono a produrre nanotubi corti, e quelle con 85-98 % di cobalto tendono a produrre CNT a morfologia 'onion'. Il funzionamento dei catalizzatori a base di cobalto-molibdeno per la formazione di SWNT è stato abbastanza ben capito: il cobalto è il catalizzatore reale ed il molibdeno stabilizza gli ioni  $\text{Co}^{2+}$ . In effetti, quando il cobalto non interagisce con il molibdeno, si sinterizza nello stato ridotto e forma aggregati in metallo di grandi dimensioni, che generano MWNT con difetti, filamenti e nanofibre. In presenza di molibdeno, gli ioni  $\text{Co}^{2+}$  sono inseriti nell'intorno del molibdato. Gli ioni cobalto, i catalizzatori reali, sono stabilizzati in quanto la geometria del complesso così formato rimane invariata nel corso della fase di riduzione ad alta temperatura. Quando CO è introdotto nella camera di reazione, il molibdato si dissocia a formare carburo di molibdeno, per

liberare gli ioni di cobalto, che possono poi catalizzare la formazione dei SWNT a causa delle dimensioni ancora piccole delle particelle di cobalto di nuova formazione [93, 95]. Liao et al. [94] hanno inoltre spiegato le tendenze osservate con diversa composizione delle nanoparticelle di cobalto-molibdeno riguardanti direttamente l'attività di decomposizione di CO dovuta al tenore in cobalto. Il cobalto contenuto determina pertanto quale sia lo step, tra decomposizione di CO e diffusione di carbonio, che limita la velocità e quindi il tipo di deposito in carbonio. C'è da notare anche che Lan et al. sono riusciti a sintetizzare fasci di SWNT da disproporzione di CO su catalizzatori a base di cobalto puro [96]. Questo risultato dimostra quanto è importante il ruolo svolto dalle condizioni di processo nel suo insieme. Il molibdeno non è stato il solo utilizzato come additivo al solito catalizzatore metallico di transizione (ferro, cobalto, nichel), ma anche il magnesio.

Per quanto riguarda la miscela di due catalizzatori, Pinhe e Gadelle [97] hanno effettuato uno studio termodinamico dello stato chimico di un catalizzatore a base di ferro-cobalto supportato durante la disproporzione di CO. Essi hanno dimostrato che la stabilità del catalizzatore, e quindi il progresso della reazione di disproporzione, dipende direttamente dalla composizione del catalizzatore.

L'abilità di un catalizzatore metallico di dissociare gli idrocarburi o le molecole di CO è correlata alla sua struttura elettronica. La sovrapposizione degli orbitali d non completi e degli orbitali del carbonio favoriscono il processo di dissociazione. Questo fenomeno di interazione, comunque, va studiato ancora perché potrebbe avere effetto sul successivo processo di crescita dei CNT. La solubilità del carbonio da parte del catalizzatore può essere un fattore importante grazie alla quale si pensa che il carbonio diffonda attraverso la particella di catalizzatore durante il processo di crescita. Dai risultati sperimentali sembra ovvio che si formino  $\text{Fe}_3\text{C}$  durante la crescita su particelle a base di ferro ma il loro ruolo è ancora

non del tutto chiaro. Generalmente l'aggiunta di altri componenti alla miscela dei metalli di transizione porta a risultati migliori in termini di attività catalitica e di qualità dei CNT. Questo si spiega in primo luogo perché si verificano dei cambiamenti nella struttura elettronica, che fa sì che l'energia di attivazione sia più bassa e di conseguenza anche la temperatura di crescita; ed in secondo luogo perché i catalizzatori composti da diversi componenti possono formare complessi stabili o solidi che rimangono sotto forma di piccole nanoparticelle fino all'inizio del processo di crescita e che prevengono la formazione di specie che potrebbero portare ad un cambiamento del comportamento del catalizzatore. La stabilizzazione del catalizzatore in particelle su piccola scala sembra essere cruciale dato che si possono trovare grandi particelle di catalizzatore che risultano inattive per la crescita dei CNT.

### **3.4.2 Morfologia**

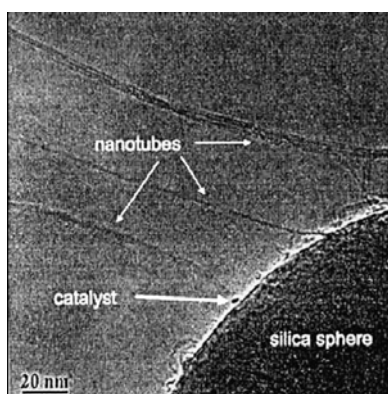
Il catalizzatore è in grado di catalizzare la formazione di CNT solo se è in forma di particelle. In questa sezione viene descritto l'effetto delle dimensioni e dell'orientamento cristallografico delle nanoparticelle nel processo di crescita.

#### *3.4.2.1 Dimensione*

Nella letteratura si trovano molti lavori che fanno riferimento alla correlazione tra la dimensione delle nanoparticelle di catalizzatore e il diametro dei CNT. In effetti, molti gruppi hanno osservato una dipendenza diretta tra le due dimensioni [14, 18, 29, 50, 56, 67, 72, 77]. Quando le nanoparticelle sono disposte in fori o pori, il loro diametro è soggetto alle dimensioni di questi ultimi e quindi i conseguenti CNT hanno un diametro all'incirca pari al diametro del foro o poro [34]. Nikolaev et al. hanno



dichiarato che le dimensioni delle particelle dopo la crescita dei CNT è più grande del diametro dei CNT, suggerendo che le particelle continuano a crescere anche dopo la nucleazione dei nanotubi [45]. La dimensione rilevante delle nanoparticelle per il diametro risultante dei CNT è quindi la loro dimensione, al momento della nucleazione.



**Figura 3.5** Immagine TEM di CNT

La Figura 3.5 mostra un'immagine al microscopio elettronico a trasmissione ottenuta da Lan et al. [98] che hanno prodotto CNT dalla decomposizione di CO a 700 °C su catalizzatore a base di molibdeno-cobalto. La correlazione tra le dimensioni delle nanoparticelle di catalizzatore ed i nanotubi qui è chiaramente visibile. Dai et al. hanno notato che le particelle più grandi appaiono sempre a 'onion' e quindi sono inattive per la catalisi di CNT [72]. Forme non-selettive di carbonio sono state osservate anche da Perez Cabero et al. con l'uso di catalizzatori fatti di ferro-silicio con una maggiore contenuto in ferro [31]. Hanno spiegato questo risultato con il fatto che il grado di riduzione da aggregati metallici di ferro a particelle metalliche dipende dal contenuto di ferro. Così catalizzatori con maggiore contenuto di ferro mostrano nanoparticelle di ferro in più grande quantità, e conducono ad altre forme di carbonio non solo nanotubi. Le particelle più grandi non sembrano quindi essere in grado di catalizzare la crescita dei CNT.

### *3.4.2.2 Orientazione cristallografica*

Al di là delle dimensioni delle nanoparticelle di catalizzatore, un altro parametro morfologico potrebbe svolgere un ruolo nel processo di crescita catalitica: l'orientamento cristallografico delle nanoparticelle supportate. Audier et al. hanno studiato le caratteristiche cristallografiche delle particelle di catalizzatore presenti nella parte finale dei filamenti di carbonio (top-growth) [99]. Il loro studio porta ad una correlazione tra l'orientamento delle particelle e l'asse del tubo. Più recentemente, Ermakova et al. hanno rilevato che la decomposizione di idrocarburi sul nichel si verifica ai diversi bordi delle nanoparticelle, a causa dell'anisotropia del nichel [8]. Il lavoro teorico di Shibuta et al. indica la forte interazione tra la struttura esagonale del carbonio formata nella prima fase del processo di crescita e la struttura del metallo catalitico [100]. L'orientamento del cristallo può quindi giocare un ruolo critico nella determinazione di chiralità. Va sottolineato che queste considerazioni circa l'effetto di orientazione cristallografica delle nanoparticelle di catalizzatore sulla crescita dei CNT hanno senso solo se la nanoparticella rimane solida durante il processo di crescita. In conclusione sembra che la dimensione delle nanoparticelle catalitiche sia un fattore determinante per la crescita dei CNT. Pare che le particelle più piccole siano quelle effettivamente attive nella formazione dei nanotubi. Ciò può essere spiegato per un verso perché particelle molto piccole esibiscono particolari proprietà elettroniche dovute all'alto rapporto atomi in superficie/atomi nel volume, e per l'altro perché il meccanismo di crescita implica la formazione di una calotta di carbonio alla superficie della particella e ciò riduce la sua alta energia di superficie. Inoltre anche l'orientazione cristallografica delle particelle di catalizzatore è fondamentale nella crescita dei CNT.

### **3.4.3 Metodo di preparazione**

E' essenziale, al fine di ottenere CNT di determinato diametro, essere in grado di produrre nanoparticelle controllando le loro dimensioni. Il metodo prescelto per ottenere nanoparticelle di catalizzatore ha quindi un'influenza sul processo catalitico di crescita attraverso la morfologia delle nanoparticelle ottenute. I vari metodi di preparazione delle nanoparticelle possono produrre differenti proprietà catalitiche.

#### *3.4.3.1 Morfologia*

Dal punto di vista morfologico è utile lo studio della dimensione, della dispersione e dell'intrappolamento delle particelle catalitiche nel supporto poroso.

#### **Dimensione**

Lin et al. [26] hanno prodotto nanoparticelle di ferro-molibdeno per decomposizione termica dei complessi carbonilici in soluzione di octyl-etero sotto azoto. Hanno studiato la dipendenza delle dimensioni delle particelle sulla concentrazione del reagente, sul tempo di reazione, sul rapporto molare del carbonile di metallo e degli agenti protettivi. Variando ad esempio la concentrazione di reagenti e la loro natura, la dimensione delle particelle può ridursi da 16 nm a circa 4 nm. In un sistema così complesso, la dimensione delle nanoparticelle prodotte dipende da molti fattori: dal numero di nuclei creato, dalla concentrazione totale di reagenti e dall'effetto degli agenti protezione. Tutti questi fattori influenzano simultaneamente la dimensione dei prodotti ottenuti. Tenendo presente che la dimensione dei nanotubi è direttamente dipendente dalla dimensione delle

particelle di catalizzatore si considera che la morfologia delle particelle di catalizzatore non dipenderanno dal supporto. La distribuzione delle dimensioni delle particelle sarà quindi all'incirca la stessa sul supporto, come nella soluzione.

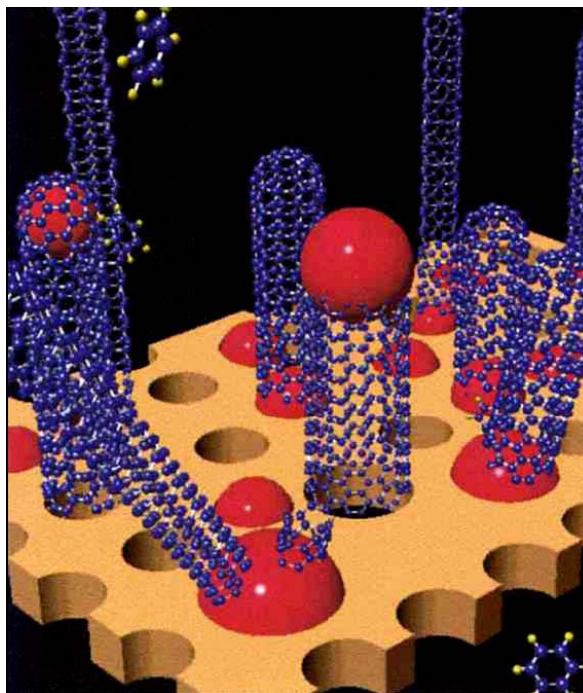
### **Dispersione**

Ivanov et al. hanno notato una migliore dispersione del metallo sulla  $\text{SiO}_2$  tramite scambio ionico che per impregnazione [14]. Cassel et al. [101] hanno preparato nanoparticelle di ferro per impregnazione di supporto in soluzioni di sali. Hanno confrontato l'uso di  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e di  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  su supporto di  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ed hanno trovato che i catalizzatori ottenuti con  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  in soluzione acquosa hanno favorito la crescita dei SWNT. Indagando sulla struttura dei catalizzatori hanno riscontrato diverse proprietà tra il catalizzatore derivato da  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e quello da  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , vale a dire un più grande volume dei pori per il primo. Hanno spiegato che ciò è dovuto alle forti interazioni esistenti in soluzione acquosa tra ioni solfato ed i siti superficiali dell'allumina, questo permette al metallo di essere uniformemente distribuito ed ancorato sulla superficie di allumina.

### **Intrappolamento nel supporto poroso**

Esistono in ogni caso difficoltà associate ad ogni metodo di preparazione per la produzione di nanoparticelle di dimensioni sufficientemente piccole e ben distribuite sulla superficie del supporto al fine di ottenere CNT con un diametro desiderato. Di fronte a questa difficoltà, un modo ampiamente utilizzato è quello di ricorrere ad un supporto poroso. Hayashi et al., ad esempio, utilizzano la zeolite come supporto limitante la dimensione e la struttura delle particelle catalitiche [47]. Fan et al. hanno osservato che le nanoparticelle di ossido di ferro sul silicio poroso si dispongono secondo una stretta distribuzione di dimensione a causa della loro forte interazione con il supporto [35]. L'idea è quella di trattenere le particelle nei pori del substrato (ad esempio, zeolite, che è un materiale molto poroso), e quindi

evitare che si agglomerino. Questo intrappolamento su un supporto di zeolite è schematicamente illustrato in Figura 3.6 per entrambe le modalità di crescita.



**Figura 3.6** Schema di crescita di CNT su un catalizzatore in cui le nanoparticelle sono intrappolate su zeolite [47].

Ci sono molti modi per ottenere supporti porosi. Una possibilità è quella di preparare ossido di alluminio anodizzato (AAO) per anodizzazione di Al in varie soluzioni elettrolitiche in corrente continua [102]. Variando le condizioni di anodizzazione, si può controllare la densità, il diametro e la lunghezza dei pori del substrato. Si possono anche ottenere nanofori litograficamente [34]. Il metodo sol-gel è basato sull'uso di aere-gel come promotori, che esibiscono un'alta area superficiale ed una grande porosità [103]. Questo metodo garantisce una distribuzione molto omogenea di ioni metallici di transizione nella fase gel. Su questo supporto estremamente poroso, la crescita dei CNT avviene verso l'esterno perpendicolarmente come un array di CNT allineati [9,30,104].

### *3.4.3.2 Struttura elettronica*

Kukovecz et al. hanno effettuato misure UV-VIS per matrici di SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> a base di cobalto, ferro e nichel preparate tramite sol-gel [105]. Essi hanno mostrato che la composizione della matrice e il trattamento di calcinazione hanno effetto sulle transizioni elettroniche riscontrate, vale a dire sulla struttura del guscio elettronico di valenza dei catalizzatori bimetallici testati. Hanno inoltre osservato bande non identificabili che possono derivare dalle interazioni elettroniche metallo-metallo. Queste interazioni potrebbero spiegare le diverse attività dei catalizzatori nella produzione dei nanotubi.

### *3.4.3.3 Altri aspetti*

Oltre all'aspetto morfologico, il metodo di preparazione delle nanoparticelle può svolgere un ruolo importante per le loro proprietà catalitiche. Hernadi et al. [13, 55] hanno trovato sorprendenti differenze nelle proprietà del catalizzatore a seconda del metodo di preparazione. Così un catalizzatore a base di cobalto supportato da NaY, preparato per scambio ionico, è inattivo per la formazione di CNT mentre la sua attività diventa elevata se preparato per impregnazione [13]. Al contrario, un catalizzatore a base di ferro/silice prodotto per scambio ionico rispetto a quello prodotto per impregnazione, porta ad un migliore rendimento in carbonio, ad una distribuzione più omogenea in diametro dei CNT e meno carbonio amorfo prodotto [36]. Su et al. hanno scoperto che un processo di essiccazione supercritica è un passo cruciale nella preparazione di un catalizzatore con il metodo sol-gel [103]. Essi hanno osservato un aumento di peso variabile da circa il 5% al 200% in funzione del processo di essiccazione. Fonseca et al. hanno studiato l'effetto del pH della soluzione di metalli nella preparazione

del catalizzatore sulle proprietà catalitiche delle nanoparticelle ottenute per scambio ionico [15]. Gli autori hanno riportato differenti morfologie di CNT in funzione del pH, suggerendo che il pH ha un'influenza importante sulle nanoparticelle ottenute con il metodo di scambio ionico. In conclusione l'utilizzo di un metodo di preparazione delle nanoparticelle di catalizzatore rispetto ad un altro ha un'influenza sulle dimensioni e la distribuzione delle particelle sulla superficie del supporto e quindi sulle loro proprietà catalitiche. Sono spesso usati supporti porosi per ottenere nanoparticelle di piccole dimensioni con una stretta distribuzione delle stesse. La composizione della matrice in cui il catalizzatore metallico è incorporato e il trattamento di calcinazione possono avere un effetto sulla transizione elettronica del catalizzatore. Molti autori hanno osservato diversi risultati nella crescita dei CNT utilizzando gli stessi parametri di crescita e lo stesso catalizzatore, ma preparato in modi diversi. Gli effetti riportati non sono stati ancora ben capiti. Si può supporre che i diversi metodi di preparazione possano portare a diversi orientamenti cristallografici delle nanoparticelle, o che si possano formare gruppi superficiali sulle nanoparticelle quando il catalizzatore è preparato secondo un particolare metodo.

#### **3.4.4 Supporto**

Molte delle pubblicazioni citate nella sezione 3.3 riportano i risultati della produzione di nanotubi tramite CVD. In questi casi, il catalizzatore in forma di polvere è posto in una navetta di quarzo e poi introdotto nel reattore. Nel caso di catalizzatori supportati, devono essere prese in considerazione le interazioni tra il supporto e le nanoparticelle di catalizzatore. Tali interazioni potrebbero svolgere un ruolo essenziale nel processo complesso di crescita dei CNT in quanto possono modificare tutti gli altri parametri precedentemente trattati. Molti autori hanno confrontato i

risultati di crescita dei CNT usando lo stesso catalizzatore, ma su supporti diversi. E' bene mettere a confronto i risultati e poi cercare di chiarire il ruolo del supporto nel processo di crescita.

#### *3.4.4.1 Confronto sperimentale tra differenti supporti*

Hernadi et al. [36] utilizzano catalizzatori a base di ferro preparati per impregnazione. Il ferro sulla grafite ha mostrato bassa attività ed una non buona qualità dei CNT (per lo più fibre) mentre con il ferro su silice si sono ottenute buone rese (sono state testate anche le zeoliti Y e ZSM-5). Su et al. hanno osservato migliori risultati su  $Al_2O_3$  piuttosto che su  $SiO_2$  [103]. Il catalizzatore a base di Fe-Mo su  $Al_2O_3$  ha prodotto anche una elevata quantità di SWCNT rispetto all'utilizzo del solo Fe [106]. Colomer et al. hanno avuto migliori risultati tramite nanoparticelle supportate su  $Al_2O_3$  che su  $SiO_2$  [55]. Kukovecz et al. hanno riscontrato il Ni molto attivo su allumina (ma non per la formazione dei CNT) mentre il Ni sulla silice è poco attivo [30]. Willems et al. hanno osservato che Co-Mo su allumina dà migliori risultati che su zeolite [77]. Kong et al. hanno testato diversi catalizzatori su diversi substrati ed hanno riportato che CoO/allumina e NiO/silice portano a CNT mentre CoO/silice e NiO/allumina non portano a CNT [78]. Vander Wal et al. hanno testato rame, ferro e nichel su CaO, e  $TiO_2$  ed hanno osservato che il Ni è più attivo su  $TiO_2$ , meno su  $Al_2O_3$  ed  $SiO_2$ , e pressoché inattivo su CaO. Il rame è risultato molto attivo quando si trova su CaO e  $SiO_2$  e meno su  $TiO_2$  o  $Al_2O_3$ . Infine, CaO è risultato essere il miglior supporto per il Fe e l' $Al_2O_3$  il peggiore. Questi risultati hanno dimostrato che la coppia catalizzatore/supporto deve essere tenuta in grande considerazione. Il supporto va scelto con grande cura, per un primo motivo addebitato alla formazione di composti intermedi indesiderati, e per un



secondo motivo, perché le interazioni tra supporto e nanoparticelle risultano cruciali per le proprietà catalitiche nella sintesi.

#### 3.4.4.2 *Formazione di composti intermedi*

L'inconveniente di deporre su supporti al Si è l'alta propensione alla interdiffusione tra Si e metalli. Infatti è stata osservata la diffusione di Ni su substrati al Si a 300 °C [63]. Similmente il Fe su supporti al Si forma siliciuri di Fe a temperature superiori a 850 °C (temperatura alla quale si formano i CNT) [107]. Il problema può essere evitato utilizzando una barriera alla diffusione, generalmente SiO<sub>2</sub> o TiN [63, 65, 108]. Vajtai et al. hanno affermato che nella deposizione usando una tensione elettrica al substrato di -200V, TiN è risultato più denso e più efficiente come barriera alla diffusione [102]. Essi non hanno potuto osservare alcuna interazione chimica tra Fe e TiN riscaldando il sistema ed hanno ottenuto migliori risultati in CNT usando TiN piuttosto che SiO<sub>2</sub>. L'uso di substrati al silicio, nella produzione di CNT, conduce alla formazione di SiC [108].

#### 3.4.4.3 *Interazione supporto-catalizzatore*

Le interazioni tra il catalizzatore ed il supporto possono essere di tipo fisico o chimico. L'interazione fisica è caratterizzata dalla determinazione della dimensione della particella di metallo da parte del supporto poroso [109]. Al contrario, l'interazione chimica coinvolge un trasferimento di carica tra supporto e catalizzatore. Ciò può avvenire per differenti vie: via ossidazione/riduzione o tramite reazioni acido/base (donatore/accettore). Quando il substrato è un ossido di metallo, possono avvenire reazioni di ossidazione/riduzione dovute all'aggiunta di O<sub>2</sub> dal substrato alla particella metallica. Le interazioni acido/base sono legate al

corrispondente carattere di acidi o basi di Lewis dei materiali coinvolti. In un substrato a base di ossido di metallo, gli anioni in superficie agiscono come siti basici (elettron-donatori) ed i cationi come siti acidi di Lewis (elettron-accettori). Le interazioni supporto-catalizzatore possono influenzare la struttura elettronica del catalizzatore ed avere un effetto sulla dispersione del metallo sul supporto.

- Effetti sulla struttura elettronica

Vander Wal et al. hanno mostrato l'importanza delle interazioni tra nanoparticelle e supporto tramite l'abilità del metallo di decomporre l'adsorbato (cioè l'idrocarburo o CO nel caso della formazione dei CNT) [109]. In verità, l'acquisizione della carica negativa del catalizzatore metallico dal substrato può aumentare la sua attività catalitica dovuta alla forza di una retro-donazione di densità di elettroni in orbitali anti-legame dell'adsorbato. Questa compartecipazione elettronica tra catalizzatore e supporto indebolisce sufficientemente il collegamento con l'adsorbato, che porta alla sua dissociazione. Come già detto precedentemente, la tendenza a donare elettroni da parte della superficie è legata al suo carattere base di Lewis. La grande attività catalitica del rame osservata su supporti con siti forti basi di Lewis (CaO ed SiO<sub>2</sub>) [109], semplifica questo fenomeno. Come detto prima, l'attività catalitica di un metallo è in prima approssimazione inversamente dipendente dal riempimento dei suoi orbitali d. Il rame sarà quindi inattivo dal momento in cui i suoi orbitali d saranno completamente riempiti. Tuttavia, per acquisizione di una parziale carica negativa dal supporto (che agisce come una base di Lewis), il rame può donare carica negativa all'adsorbato. Sotto questo punto di vista, la particella catalitica agisce come conduttore di trasferimento di carica negativa verso l'adsorbato.

- Effetti sulla morfologia del catalizzatore

Come mostrato nell' eq. (1) della sezione 3.2.8, le interazioni tra superficie del supporto e le particelle metalliche, espresse in termini di energie di interfaccia, determineranno la forma delle nanoparticelle. Wright et al. hanno confrontato la forma delle nanoparticelle di Ni su TiN e su MoSi<sub>2</sub> ed hanno trovato che le particelle di Ni sono più sferiche su MoSi<sub>2</sub>, ciò dovuto all'interazione più debole delle stesse su MoSi<sub>2</sub> piuttosto che su TiN [65]. In generale, si può supporre che le interazioni forti metallo-supporto possano portare ad una buona dispersione del metallo sulla superficie del supporto. Molti autori di fatto attribuiscono alla forte acidità di Lewis del supporto, i loro migliori risultati ottenuti su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> invece che su SiO<sub>2</sub>, questo istituisce una migliore dispersione del metallo [55, 103]. Tuttavia, l'interazione troppo forte tra il catalizzatore e il supporto potrebbe non favorire la giusta forma del catalizzatore per la crescita dei CNT [68]. Seidel et al. hanno sottolineato che la velocità di diffusione superficiale di un atomo su un substrato dipende non solo dalla natura del substrato ma anche dalla sua ruvidità [68]. Anche Delzeit et al. hanno studiato il ruolo del substrato nella crescita di CNT [110]. Hanno suggerito che lo sputtering del fascio di ioni del substrato aumenta la rugosità della superficie, fornendo in tal modo i siti di nucleazione più attivi. La rugosità superficiale può quindi ostacolare la diffusione superficiale del catalizzatore e quindi la sua coalescenza in particelle (troppo) grandi. Le interazioni tra le particelle di metallo e la superficie, naturalmente, non dipendono soltanto dal supporto, ma anche dal suo orientamento superficiale e dai metalli. Su et al. hanno ottenuto risultati migliori con nanoparticelle di ferro-molibdeno su Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che con solo ferro, perché i due metalli interagiscono con la superficie di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rispetto al singolo metallo. Si può inoltre immaginare che il supporto abbia anche un

impatto sulla struttura cristallografica delle nanoparticelle, in particolare sul loro orientamento, e quindi influenza la morfologia dei nanotubi ottenuti.

- Effetti durante il meccanismo di crescita

La maggior parte degli autori che lavorano con catalizzatori a base di nichel hanno osservato un meccanismo di crescita ‘tip growth’ in cui la particella di catalizzatore è staccata dal supporto durante la crescita dei CNT. Ciò dimostra probabilmente che le interazioni del nichel sono deboli con la maggior parte dei supporti. Questo può avere un’influenza negativa sulla qualità dei nanotubi in quanto sono spesso osservate strutture a bambù. La maggior parte dei gruppi di lavoro utilizzano supporti porosi [2, 31, 35, 111]. La porosità del supporto può anche avere un effetto sulla crescita stessa dei CNT, oltre che come alloggio per le particelle metalliche. Infatti, è stata osservata una crescita di circa il 50% in più di CNT su silicio poroso che su silicio piano [35]. Questo risultato potrebbe essere spiegato con il fatto che la struttura porosa del supporto lo rende permeabile alle molecole di etilene in modo che l’apporto di carbonio raggiunge il catalizzatore ad una velocità più elevata. In conclusione le interazioni tra catalizzatore ed il supporto sono essenziali in quanto possono influenzare la struttura elettronica delle nanoparticelle, la loro morfologia e ne trasformano le loro proprietà catalitiche. Le interazioni chimiche comportano il trasferimento di carica tra supporto e catalizzatore. Questo trasferimento di carica è più o meno correlata al carattere basico o acido (Lewis) del supporto. Queste interazioni tra catalizzatore e substrato devono essere forti per garantire una buona dispersione del catalizzatore sul supporto ma nemmeno troppo in quanto l’interazione forte potrebbe prevenire la formazione di particelle di catalizzatore opportunamente sagomate per la crescita dei CNT.

### **3.4.5 Pretrattamento**

L'influenza del pretrattamento delle nanoparticelle di catalizzatore sul processo di crescita dei CNT non è stata studiata a fondo fino ad ora. Sono pochi i dati sperimentali che si possono trovare nella letteratura.

#### *3.4.5.1 Risultati sperimentali*

Ago et al. hanno osservato che il pretrattamento con gas  $H_2S$  favorisce i MWNT aventi un vasto range di diametri esterni [112]. Essi si sono chiesti se l'attività catalitica del cobalto è ridotta dallo zolfo, formando S-Co. Ren et al. non hanno osservato alcuna crescita di CNT se è usato un pretrattamento con  $N_2$  invece che  $NH_3$ , anche se la superficie dello strato di nichel dopo un trattamento al plasma con  $NH_3$  o  $N_2$  sembra essere sostanzialmente la stessa in termini di morfologia [34]. Essi hanno inoltre osservato che quando vengono introdotti contemporaneamente  $NH_3$  e  $C_2H_2$ , si sono ottenuti CNT con diametri maggiori. Harutyunyan et al. hanno testato nanoparticelle di ferro e di ferro-molibdeno per la crescita di CNT con e senza pre-riduzione [82]. Essi hanno affermato che entrambi i catalizzatori a  $680\text{ }^\circ\text{C}$  sono attivi nello stato ridotto. Al contrario, il ferro non ridotto si trova ad essere inattivo a questa temperatura (diventa attivo solo a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ) ed il ferro-molibdeno non ridotto è attivo a  $680\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### *3.4.5.2 Ruolo del pretrattamento*

##### **3.4.5.2.1 Effetto sulla struttura elettronica**

Intuitivamente, si può pensare che il pretrattamento per prima cosa possa cambiare lo stato elettronico del catalizzatore. Gli ossidi sono ridotti allo stato metallico, questi rappresentano proprio il catalizzatore. Tuttavia,

Baker et al. hanno scoperto che l'FeO sembra essere un catalizzatore molto migliore del ferro metallico per la formazione di carbonio filamentoso e quindi ha affermato che non vi era alcuna riduzione, prima della crescita [146]. Altri, come al Hernadi et al. [55], hanno considerato che il pretrattamento di riduzione dell'ossido di ferro non è necessaria in quanto l'atmosfera di idrocarburi è in grado di ridurre il catalizzatore nella misura necessaria nelle condizioni di reazione.

#### **3.4.5.2.2 Effetto sulla morfologia del catalizzatore**

Un secondo effetto del pretrattamento è sulla morfologia del catalizzatore. Il riscaldamento del substrato porta gli atomi a diffondersi. Le particelle depositate sono esposte al rischio di sinterizzazione e ciò cambia le loro caratteristiche morfologiche, come diametro e lunghezza. Per ottenere nanoparticelle tramite deposizione fisica è necessaria una fase di ricottura (annealing). Il giusto tempo di questo trattamento è legato all'ottenimento di nanoparticelle di una certa dimensione: gruppi di particelle catalitiche troppo piccole ed atomi di catalizzatore isolati avvelenano il supporto catalitico, mentre particelle di catalizzatore troppo grandi non conducono alla formazione dei CNT [68]. Dopo la deposizione fisica, il gas utilizzato per prelevare il film potrebbe avere una grande influenza sulla forma delle nanoparticelle ottenute. Kanzow e Ding hanno proposto che l'atmosfera di idrogeno sia più efficace perché influenza molto l'angolo di contatto del metallo sul substrato di carbonio [113].

In conclusione il pretrattamento delle nanoparticelle di catalizzatore ha il ruolo di ridurre la maggior parte del catalizzatore ossidato. Per i catalizzatori preparati tramite PVD, il pretrattamento garantisce la formazione di nanoparticelle, inoltre affinché le particelle abbiano le

dimensioni volute sono fondamentali i parametri tempo, tipo di gas e temperatura.

### **3.5 Scelte sperimentali**

Nella prima parte del capitolo è stata mostrata la complessità del ruolo del catalizzatore nella crescita dei CNT tramite tecnica CCVD. Generalmente vengono utilizzati i metalli di transizione per catalizzare la formazione dei CNT, grazie al fatto che tali metalli sono capaci di decomporre gli idrocarburi. Non tutti i metalli sono equivalenti, in particolare l'utilizzo di metalli di transizione in associazione con metalli non di transizione cambia drasticamente (in genere migliora) la loro attività catalitica. Il ruolo dei metalli che non sono di transizione è quello di favorire la dispersione e la stabilizzazione del catalizzatore. L'utilizzo di due metalli di transizione ha effetto sulla struttura elettronica, favorisce una maggiore solubilità e diffusione del carbonio. La sovrapposizione degli orbitali *d* del catalizzatore con gli orbitali del carbonio dopo la dissociazione dell'idrocarburo è un fattore rilevante nel processo di crescita. C'è anche uno stretto legame tra la dimensione delle particelle del catalizzatore ed il diametro dei CNT. Per quanto riguarda la morfologia del catalizzatore, essa ha una certa influenza sul processo di crescita dei nanotubi, importante è l'orientazione cristallografica delle nanoparticelle. Il metodo di preparazione delle particelle catalitiche gioca un ruolo fondamentale nel problema della determinazione dei fattori che influenzano le proprietà catalitiche delle nanoparticelle metalliche. L'utilizzo di supporti porosi limita la dimensione delle nanoparticelle, inoltre può avere effetti anche sulle proprietà catalitiche. L'influenza del metodo di preparazione non è limitata agli effetti morfologici, ma può condizionare direttamente le proprietà catalitiche, anche se questa influenza è stata studiata poco e non è

ancora del tutto chiara. Il problema è abbastanza complesso, dato che l'uso degli stessi metalli su supporti diversi porta a diversi risultati nella tecnica di CCVD. L'interazione tra catalizzatore e supporto è essenziale nel processo di crescita. In primo luogo determina parzialmente la morfologia delle nanoparticelle, in secondo luogo modifica la struttura elettronica delle nanoparticelle, alterando quindi le loro proprietà catalitiche. Queste interazioni dipendono sia dal supporto che dal catalizzatore, ma anche dalla loro orientazione cristallografica, la ruvidezza della superficie e la porosità del supporto. Ci si rende conto quindi come può essere difficile controllare questi numerosi parametri dal momento che sono tutti interdipendenti e devono essere all'interno di una specifica finestra di processo. Spesso vengono considerati solo parametri che riguardano le nanoparticelle di catalizzatore, che da sole non possono spiegare se i CNT cresceranno o meno né quanto cresceranno. Il processo catalitico richiede un gas idrocarburo (oppure CO) associato ad un catalizzatore supportato responsabile della sua dissociazione e successiva crescita dei CNT.

In questo lavoro di tesi è stato effettuato un confronto tra diversi gas sorgente utilizzati con diversi catalizzatori ed è stato analizzato quanto la crescita dei CNT dipende dal gas utilizzato (vedi il capitolo successivo).

Per una effettiva comprensione del processo di crescita deve essere considerata la coppia catalizzatore/idrocarburo o più completamente il terzetto supporto/catalizzatore/idrocarburo, insieme ai fattori che influenzano gli aspetti cinetici e termodinamici del processo di crescita (temperatura, velocità di flusso e tempo di reazione).

A questo studio comparativo, insieme alla caratterizzazione dei prodotti ottenuti, verrà dedicata buona parte del capitolo successivo.



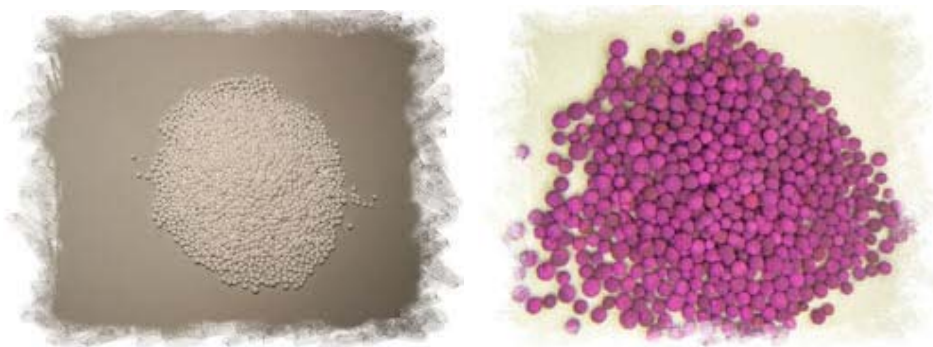
Nel seguito di questo capitolo vengono invece descritte le scelte effettuate relativamente ai catalizzatori da usare nelle sintesi.

Buona parte delle sintesi dei CNT è stata realizzata tramite catalizzatori a base di zeolite Y impregnata con sali di metalli di transizione a diverse percentuali. Il Co, il Fe sono stati usati da soli o in coppia o anche con l'aggiunta di Mo. In un primo tempo tale procedura è stata fatta a mano con mortaio e pestello dopo aver essiccato la zeolite e sciolto i sali di metalli in acqua distillata. Per una maggiore omogeneità del catalizzatore si è passati ad utilizzare il ball milling per una impregnazione e miscelazione omogenea del preparato zeolite-sali di metalli disciolti (Figura 3.7). L'introduzione nel protocollo sperimentale di un trattamento al "ball milling" nella fase di preparazione del catalizzatore è stata fondamentale. I risultati ottenuti in termini di omogeneizzazione hanno condotto ad un miglioramento sostanziale della sua attività catalitica, influenzando in modo determinante la crescita uniforme dei CNT durante la sintesi.



**Figura 3.7** *Trattamento al ball milling del catalizzatore*

Anche l'allumina sotto forma di pellets impregnata con sali di metalli di Co e Fe (Figura 3.8), ha dato buoni risultati.



**Figura 3.8** Pellet di allumina prima e dopo impregnazione

Di seguito è schematizzato il protocollo sperimentale utilizzato:

*per il catalizzatore preparato su zeolite*

- Quantità stabilita di zeolite NaY seccata per 18 h a 130 °C.
- Quantità di sali di metalli sciolti in acqua distillata e soluzione trattata ad ultrasuoni per una maggiore dissoluzione degli stessi.
- Soluzione aggiunta alla zeolite manualmente con l'aiuto di una spatola per 30 min.
- Utilizzo del mulino a palle per l'omogeneizzazione.
- Trattamento termico a 130 °C per 30 min.
- Ulteriore omogeneizzazione.
- Trattamento termico a 130 °C per 18 h.

*per il catalizzatore preparato su pellets*

- Quantità stabilita di pellets per 18 h a 190 °C.
- Quantità di sali di metalli sciolti in acqua distillata e soluzione trattata ad ultrasuoni per una maggiore dissoluzione degli stessi.
- Soluzione aggiunta ai pellets
- Pellets impregnati trattati ad ultrasuoni per 10 min.
- Trattamento termico a 130 °C per 18 h.

Per il calcolo della resa dopo la sintesi dei CNT è necessario conoscere la perdita in peso del catalizzatore. Tale valore è stato calcolato sottoponendo una quantità nota (quantità utilizzata nella sintesi) di ogni catalizzatore preparato, in assenza dell'idrocarburo, ad un flusso di azoto ad una determinata temperatura per il tempo pari alla sintesi:

$$Perdita\_in\_peso\_catalizzatore = \frac{m_{out} - m_{in}}{m_{in}} \cdot 100$$

in cui:

$m_{out}$  = massa di catalizzatore dopo reazione

$m_{in}$  = massa di catalizzatore in ingresso al reattore

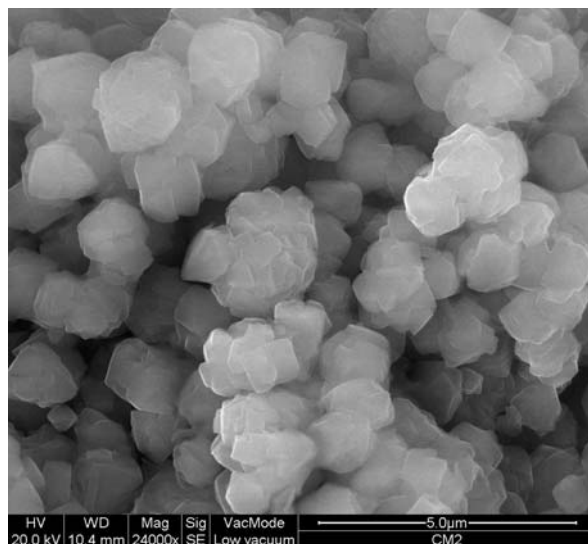
Nella tabella che segue sono riportati i valori delle perdite in peso in corrispondenza dei catalizzatori più significativi:

**Tabella 3.1** Perdita in peso dei catalizzatori

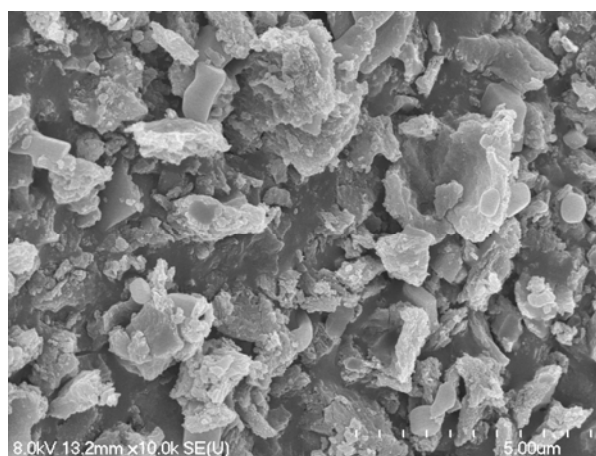
Nome	Composizione	Perdita in peso [%]
CM1.1	5 % Co/NaY	17
C2.1	5 % Co/NaY (mulino)	18
CM2	5 % Co/NaY (mulino)	19
C3.1	2,5 % Co - 2,5 % Fe/ NaY (mulino)	18
C4.1	2,5 % Co - 2,5 % Fe/ NaY (mulino)	20
CA1.1	2% Co - 2 % Fe - 1% Mo/ NaY (mulino)	20
C5.1	2,5 % Fe/ NaY (mulino)	20
C6.1	2,5 Co -2,5 Fe /Allumina pellets	27
C7.1	2,5 Co -2,5 Fe /Zeolite A pellets	22

La morfologia dei catalizzatori preparati è stata studiata tramite microscopia a scansione elettronica (ESEM FEG QUANTA 200). Nella Figura 3.9 si può

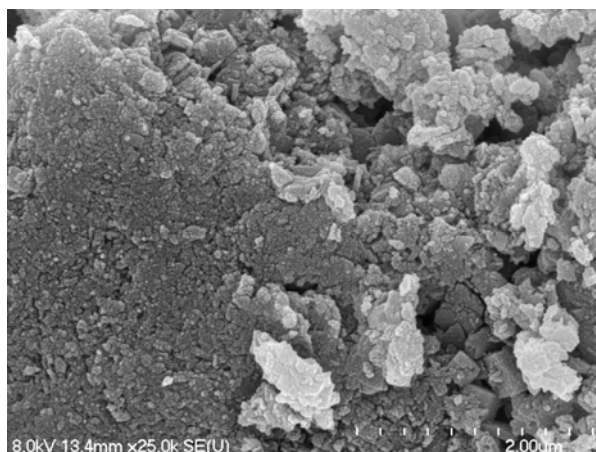
osservare la struttura omogenea del catalizzatore sottoposto a trattamento al ball milling.



**Figura 3.9** Morfologia del catalizzatore supportato su NaY

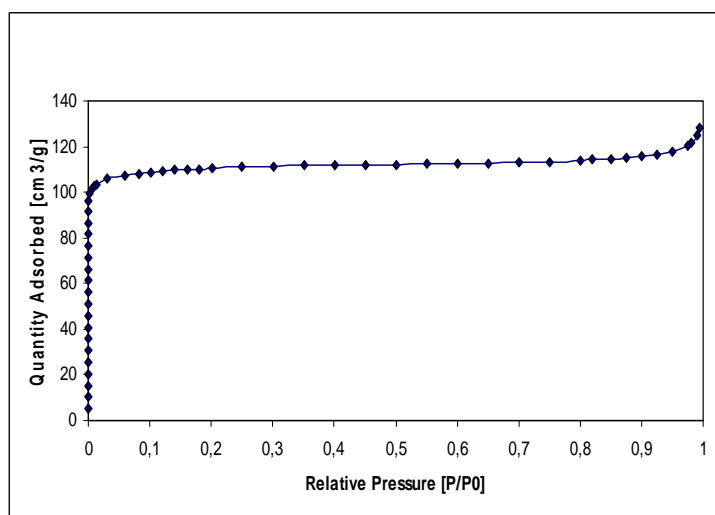


**Figura 3.10** Immagine SEM del catalizzatore supportato su pellets di zeolite A



**Figura 3.11** Immagine SEM del catalizzatore supportato su pellets di allumina

E' stata verificata la struttura microporosa del catalizzatore a base di NaY tramite BET (Figura 3.12). La superficie specifica è di 370 m<sup>2</sup>/g e la dimensione media dei pori 2 nm.



**Figura 3.12** Analisi BET catalizzatore supportato su NaY

## **Bibliografia**

1. M. Chowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, W. I. Milne, *J. Appl. Phys.* 90, 5308 (2001)
2. S. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassel, H. J. Dai, *Science* 283, 512 (1999)
3. C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, S. H. Jin, *Appl. Phys. Lett.* 77, 2767 (2000)
4. J. I. Sohn, S. Lee, Y. H. Song, S. Y. Choi, K. I. Cho, K. S. Nam, *Appl. Phys. Lett.* 78, 901 (2001)
5. A. M. Cassel, J. A. Raymakers, J. Kong, H. J. Dai, *J. Phys. Chem. B* 103, 6484 (1999)
6. M. Su, B. Zheng, J. Liu, *Chem Phys Lett.* 322, 321 (2000)
7. W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D. E. Resacco, *Carbon* 39, 547 (2001)
8. M. A. Ermakova, D. Y. Ermakov, A. L. Chuvilin, G. G. Kuvshin, *J Catal* 201, 183 (2001)
9. S. S. Pan, Z. W. Xie, B. H. Chang, L. F. Sun, W. Y. Zhou, G. Wang, *Chem Phys Lett* 299, 97 (1999)
10. P. Chen, H. B. Zhang, G. D. Lin, Q. Hong, K. R. Tsai, *Carbon* 35, 1495 (1997)
11. R. R. Bacsa, C. Laurent, A. Peigney, W. S. Bacsa, T. Vaugien, A. Rousset, *Chem Phys Lett* 323, 566 (2000)
12. J. P. Pinheiro, M. C. Schouler, P. Gadelle, *Carbon* 41, 2949 (2003)
13. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. Fudala, A. A. Lucas, *Zeolites* 17, 416 (1996)
14. V. Ivanov, J. B. Nagy, P. Lambin, A. A. Lucas, X. F. Zhang, D. Bernaerts et al., *Chem. Phys. Lett.* 223, 329 (1994)
15. A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, D. Bernaerts, A. A. Lucas, *J. Mol. Catal A: Chem* 107, 159 (1996)
16. H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki, M. Yumura, *Appl Phys Lett* 77 (2000)
17. Y. Li, J. Liu, Y. Wang, Z. L. Wang, *Chem. Mater.* 13, 1008 (2001)
18. C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park, C. M. Lieber, *Phys. Chem. B*, 106, 2429 (2002)
19. D. Venegoni, P. Serp, R. Feurer, Y. Kihn, C. Vahlas, P. Kalck, *Carbon* 40, 1799 (2002)
20. J. A. Venables, *The chemical physics of solid surfaces* 8, 145 Elsevier (1997)

21. Y. J. Yoon, J. C. Bae, H.K. Baik, S.J. Cho, S-J Lee, K.M. Song et al., *Chem. Phys. Lett.* 366, 109 (2002)
22. M. Yudasaka, R. Kikuchi, T. Matsui, O. Yoshimasa, S.Yoshimura, *Appl Phys Lett* 67, 2477 (1995)
23. K. B.K. Teo, M. Chowalla, G. A. J. Amaratunga, W.I. Milne, D.G. Hasko, G. Pirio et al., *Appl Phys Lett* 79, 1534 (2001)
24. Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal et al., *Science* 282, 1105 (1998)
25. H. Cui, O. Zhou, B. R. Stoner, *J Appl Phys* 88, 6072 (2000)
26. C. M. Hsu, H. L. Lin, C. H. Cgab, C. T. Kuo, *Thin solid films* 420, 225 (2002)
27. T.Y. Lee, J. H. Han, B. Yoo, C. Y. Park, T. Jung, S. Yu et al., *Surf Coat Technol.* 169, 348 (2003)
28. Y. H. Wang, J. Lin, C. H. A. Huan, Chen GS. *Appl. Phys. Lett.* 79, 680 (2001)
29. Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. J. Dai, *J Phys Chem B* 105, 11424 (2001)
30. A. Kukovecz, Z. Kónya, N. Nagaraju, I. Willems, A. Tamási, A. Fonseca et al., *J Phys Chem* 2, 3071 (2000)
31. M. Pérez-Cabero, I. Rodriguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *J. Catal.* 215, 305 (2003)
32. R. Sen, A. Govindaraj, R. Rao, *Chem Phys Lett* 267, 276 (1997)
33. Y-S Cho, G. S. Choi, S-Y Hong, D.Kim, *J Cryst Growth* 243, 224 (2002)
34. G. S. Duesberg, A. P. Graham, M. Liebau, R. Seidel, E. Unger, F. Kreupl et al., *Nano Lett* 3,257 (2003)
35. S. Fan, W. Liang, H. Dang, N. R. Franklin, M. G. Tomblor, T.W. Chapline et al., *Physica E* 8, 179 (2000)
36. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B.Nagy, D. Bernaerts, A. A.Lucas, *Carbon* 34, 1249 (1996)
37. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B.Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, *Appl Catal A* 199, 245, (2000)
38. C. Klinke, J-M Bonard, K.Kern, *Surf Sci* 492, 195 (2001)
39. M. Mayne, N. Grobert, M. Terrones, M. Ruhle, H. W. Kroto et al., *Chem Phys Lett* 338, 101 (2001)
40. A. Maroto Valiente, P. Navarro Lòpez, I. Rodriguez Ramos et al., *Carbon* 38, 2003 (2000)

41. Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, C. Y. Wang, L. Lu, W. Liu et al., *Nature* 394, 631 (1998)
42. A. Sacco, P. Thacker, T. N. Chang, A. S. Chiang, *J Catal* 85, 224 (1984)
43. Z. J. Zhang, B. Q. Wei, G. Ramanath, P. M. Ajayan, *Appl Phys Lett* 77, 3764 (2000)
44. H.M. Cheng, S. F. Li, G. Pan, H. Y. Pan, L. L. He, X. Sun et al., *Appl Phys Lett* 72, 3282 (1998)
45. P. Nikolaev, M. Bronikowski, R. Bradley, F. Rohmund et al. *Chem Phys Lett* 313, 91 (1999)
46. S. Zhu, C-H Su, J. C. Cochrane, S. Lehoczky, Y. Cui, A. Burger, *J Cryst Growth* 234, 584 (2002)
47. T. Hayashi, Y. Ahm Kim, T. Matoba, M. Esaka, K. Nishimura, T. Tsukada et al., *Nano Lett* 3, 887 (2003)
48. H. Hongo, M. Yudasaka, T. Ichihashi, F. Nihey, S. Iijima, *Chem Phys Lett* 361, 349 (2002)
49. W. Kim, H. C. Choi, M. Shim, Y. Li, D. Wang, H. Dai, *Nano Lett* 2, 703 (2002)
50. Y. Zhang, Y. Li, W. Kim, D. Wang, H. Dai, *Appl Phys A* 74, 325 (2002)
51. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C. R. Rao, *Chem Phys Lett* 293, 47 (1998)
52. H. Ago, K. Murata, M. Yumura, J. Yotani, S. Uemura, *Appl Phys Lett* 82, 811 (2003)
53. M. Chowalla, K. B. Teo, C. Ducati, N.L. Rupasinghe, G. A. J. Amaratunga et al., *J Appl Phys* 90, 5308 (2001)
54. L. Marty, V. Bouchiat, A-M Bonnot, M. Chaumont, T. Fournier et al. *Microelectron Eng* 61, 485 (2002)
55. J-F Colomer, J-F Bister, I. Willems, Z. Konya, A. Fonseca et al., *Chem Commun* 14, 1343 (1999)
56. J-F Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems et al., *Chem Phys Lett* 317, 83 (2000)
57. Y. C. Choi, Y. M. Shin, Y. H. Lee, B. S. Lee, G-S Park et al., *Appl Phys Lett* 76, 2367 (2000)
58. Z. P. Huang, J.W. Xu, Z. F. Ren, J. H. Wang, M.P. Siegal, P. Provencio, *Appl Phys Lett* 73, 3845 (1998)
59. J. Jiao, S. Seraphin, *J Phys Chem Solids* 61, 1055 (2000)
60. E. F. Kukovitsky, S. G. Lvov, N.A. Sainov et al., *Chem Phys Lett* 355, 497 (2002)



61. P. E. Nolan, D. C. Lynch, A. H. Cutler, *J Phys Chem B* 102, 4165 (1998)
62. M. P. Siegal, D. L. Overmyer, P. P. Provencio, *Appl Phys Lett* 80, 2171 (2002)
63. K. B. Teo, M. Chowalla, G.A.J. Amaratunga, W.I. Milne et al., *J Vac Sci Technol B* 20, 116 (2002)
64. L. Valentini, J. M. Kenny, L. Lozzi, S. J. Santucci, *Appl Phys* 92, 6188 (2002)
65. A. C. Wright, Y. Xiong, N. Maung, S.J. Eichhorn, R.J.Young, *Mater Sci Eng C* 23, 279 (2003)
66. M. Yudasaka, R. Kikuchi, Y. Ohki, E. Ota, S.Yoshimura, *Appl Phys Lett* 70, 1817 (1997)
67. W.D. Zhang, Y. Wen, W.C. Tjiu, G.Q. Xu, L.M.Gan, *Appl Phys A* 74, 419 (2002)
68. R. Seidel, G.S. Duesberg, E. Unger, A.P. Graham, M. Liebau, F. Kreupl, *J Phys Chem B* 108, 1888 (2004)
69. Y-G Baek, S-I Honda, T. Ikuno, S. Ohkura, M. Ka tayama, T. Hirao et al., *J Appl Phys* 42, 579 (2003)
70. Y. Yang, Z. Hu, Y.J. Tian, Y.N. Lu, X.Z. Wang, Y.Chen, *Nanotechnology* 14, 733 (2003)
71. J-G Wang, C-J Liu, Y-P Zhang, X-L Zhu, K-L Yu, J. Zou, *Mol Simult* 29, 667 (2003)
72. H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E.Smalley, *Chem Phys Lett* 260, 471 (1996)
73. A.M. Cassel, G.C. McCool, H. Tee, J.E. Koehne, B. Chen, J. Li et al., *Appl Phys Lett* 82, 817 (2003)
74. B. Chen, G. Parker, J. Han, M. Meyyappan, A.M.Cassell, *Chem Mater* 14, 1891 (2002)
75. S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem Phys Lett* 360, 229 (2002)
76. Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi, S. Maruyama, *Chem Phys Lett* 374, 53 (2003)
77. I Willems, Z. Kònya, J-F Colomer, G. Van Tendeloo, N. Nagaraju et al., *Chem Phys Lett* 317, 71 (2000)
78. J. Kong, A.M. Cassel, H. Dai, *Chem Phys Lett* 292, 567 (1998)
79. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert et al., *Science* 273, 483 (1996)
80. S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey et al., *Chem Phys Lett* 315, 25 (1999)

81. C.J. Lee, J. Park, J.M. Kim, Y. Huh, J.Y. Lee, K.S. No, *Chem Phys Lett* 327, 277 (2000)
82. A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, U.J. Kim, G. Chen, P.C.Eklund, *Nano Lett* 2, 525 (2002)
83. P.D. Kichambare, D. Qian, E.C. Dickey, C.A.Grimes, *Carbon* 40, 1903 (2002)
84. A. Ruban, B. Hammer, P. Stoltze, H.L. Skriver, J.K. Norskov, *J Mol Catal A Chem* 115, 421 (1997)
85. M.S. Kim, N.M. Rodriguez, R.K. Baker, *J Catal* 134, 253 (1992)
86. H. Dai, *Surf Sci* 500, 218 (2002)
87. A. J. Kock, P.K. De Bok, E. Boellaard, W. Klop, J.W. Geus, *J Catal* 96, 468 (1985)
88. K. Nishimura, N. Okazaki, L. Pan, Y. Nakayama, *Jpn J Appl Phys* 43, 471 (2004)
89. S. Herreyre, P. Gadelle, P. Moral, J.M.Millet, *J Phys Chem Solids* 58, 1539 (1997)
90. N. Yoshida, M. Yasutake, T. Arie, S. Akita, Y. Nakayama, *Jpn J Appl Phys* 41, 5013 (2002)
91. T. Arie, H. Nishijima, S. Akita, Y.Nakayama, *J Vac Sci Technol B* 18, 104 (2002)
92. R.S. Wagner, W.C. Ellis. *Trans AIME* 233, 1053 (1965)
93. W. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D.Resasco, *Carbon* 39, 547 (2001)
94. X.Z. Liao, A. Serquis, Q.X. Jia, D.E. Peterson, Y.T.Zhu, *Appl Phys Lett* 82, 2694 (2003)
95. J.E. Herrera, D.E.Resasco, *J Catal* 221, 354 (2004)
96. A. Lan, Y. Zhang, X. Zhang, Z. Iqbal, H.Grebel, *Chem Phys Lett* 379, 395 (2003)
97. J.P. Pinheiro, P.Gadelle, *J Phys Chem Solids* 62, 1015 (2001)
98. A. Lan, Z. Iqbal, A. Aitouchen, M. Libera, H. Grebel, *Appl Phys Lett* 81, 433 (2002)
99. M. Audier, A. Oberlin, M. Coulon, *J Cryst Growth* 55, 549 (1981)
100. Y. Shibuta, S. Maruyama, *Chem Phys Lett* 382, 381 (2003)
101. A.M.Cassel, A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *J Phys Chem B* 103, 6484 (1999)
102. S-H Jeong, H-Y Hwang, K-H Lee, Y. Jeong, *Appl Phys Lett* 78, 2052 (2001)
103. M. Su, B. Zheng, J. Liu, *Chem Phys Lett* 322, 321 (2000)
104. T. Ida, H. Tsuiki, A. Ueno, K. Tohji, Y. Udagawa, K. Iwai et al. , *J Catal* 106, 428 (1987)
105. A. Kukovecz, Z. Kónya, D. Monter, W. Reschetilowski, I. Kiricsi, *J Mol Struct* 563, 403 (2001)

106. M. Su, Y. Li, B. Maynor, A. Buldum, J.P. Lu, J. Liu, *J Phys Chem B* 104, 6505 (2000)
107. T. De los Arcos, F. Vonau, M.G. Garnier, V. Thommen et al., *Appl Phys Lett* 80, 2383 (2002)
108. R. Vajtai, K. Kordas, B.Q. Wei, J. Bekesi, S. Leppavuori et al., *Mater Sci Eng C* 19, 271 (2002)
109. R.L. Vander Wal, T.M. Ticich, V.E. Curtis, *Carbon* 39, 2277 (2001)
110. L. Delzeit, B. Chen, A. Cassel, R. Stevens, C. Nguyen, M. Meyyappan, *Chem Phys Lett* 348, 368 (2001)
111. S.H. Tsai, C.W. Chao, C.L. Lee, H.C. Shih, *Appl Phys Lett* 74, 3462 (1999)
112. H. Ago, T. Komatsu, S. Ohshima, Y. Kuriki, M. Yumura, *Appl Phys Lett* 77, 79 (2000)
113. H. Kanzow, A. Ding, *Phys Rev B* 60, 11180 (1999)

