

Sintesi di MWCNT

4.1 Introduzione

La produzione di nanotubi di carbonio in grandi quantità e ad un basso costo è di grande importanza; ciò è dovuto alle caratteristiche uniche associate alla struttura su scala nanometrica dei nanotubi ed alla vasta gamma di applicazioni in cui possono essere coinvolti [1]. Come discusso nel capitolo 2, i tre metodi più utilizzati per la sintesi dei CNT sono: l'arco elettrico [2], la vaporizzazione laser [3] e la decomposizione chimica catalitica in fase vapore (CCVD) [4-7]. Quest'ultimo metodo sembra essere il più promettente anche perché è realizzabile su scala industriale. Si possono produrre CNT a basso costo utilizzando apparecchiature relativamente semplici a temperature abbastanza basse (500 – 1000 °C) rispetto agli altri due metodi. Inoltre, il metodo CCVD offre l'opportunità di controllare e regolare alcuni parametri strutturali dei nanotubi sintetizzati (per esempio il diametro [8], la chiralità [9], la lunghezza [10] e l'allineamento [11]).

La crescita di CNT tramite CCVD dipende dalla scelta della fonte di carbonio, dal catalizzatore [12] e dalla temperatura di crescita, anche se lo studio di altri parametri, come il tempo di reazione [13, 14], ha dimostrato di essere fondamentale per i prodotti derivanti. Per quanto riguarda la CCVD, la decomposizione catalitica di idrocarburi (in particolare benzene

[15], acetilene [6, 16, 17], etilene [18] metano [19] o monossido di carbonio [20]) è realizzata facendo uso di particelle di metallo (più comunemente Fe, Ni, Mo e Co o loro leghe) incorporate in supporti come allumina [21], zeoliti [22, 23], CaCO_3 [24], silici mesoporose [25], silice [26], grafite [27], ossido di magnesio [6] e argille [16]. L'uso di zeoliti come materiale di supporto, come riportato in letteratura [28, 29], riduce la formazione di carbonio amorfo ed evita l'aggregazione delle particelle di metallo. Inoltre la zeolite Y può essere sciolta e quindi separata dai prodotti sintetizzati con procedure di purificazione semplici. D'altra parte, anche se molti catalizzatori monometallici sono stati usati con successo per ottenere CNT, i catalizzatori bimetallici generalmente danno risultati migliori nella produzione dei nanotubi [30]. In particolare, utilizzando parametri di reazione identici, i sistemi bimetallici (lega di Fe-Co), rispetto ai catalizzatori Fe o Co monometallici, forniscono rendimenti più elevati nella produzione dei CNT [31], e quindi sono catalizzatori ampiamente utilizzati [32, 33]. Se necessario, i residui catalitici possono essere rimossi dai prodotti sintetizzati con l'uso di soluzioni diluite di acido, che consentono un elevato grado di purificazione.

Questo capitolo è dedicato allo studio sperimentale ed alla discussione dei risultati ottenuti. Vengono analizzati i risultati delle sintesi di MWCNT ottenuti variando le caratteristiche dei catalizzatori, l'idrocarburo, la durata della reazione e la temperatura. La morfologia dei prodotti ottenuti, la resa delle reazioni e la struttura chimica su scala nanometrica sono state studiate tramite la microscopia elettronica a trasmissione (TEM), la microscopia elettronica a scansione (SEM) e l'analisi termica differenziale e termogravimetrica (DTA / TGA).

4.2 Realizzazione impianto

La prima fase del lavoro ha riguardato la progettazione e la realizzazione presso il laboratorio di Chimica Industriale del Dipartimento di Ingegneria Chimica e dei Materiali dell'Università della Calabria dell'impianto per la produzione dei CNT. Nel successivo paragrafo viene fatta una descrizione dell'impianto CCVD realizzato.

I componenti dell'impianto sono:

- bombole per lo stoccaggio dei gas,
- regolatori di portata analogici (Figura 4.1),
- centralina tramite cui è possibile regolare, in termini di percentuale di apertura della valvola, la portata dei vari gas in alimentazione singolarmente o in miscela (Figura 4.1),
- forno orizzontale Carbolite all'interno del quale si inserisce il reattore in quarzo che contiene la navetta in quarzo sulla quale viene posto il catalizzatore (Figura 4.5),
- braccio cappa per l'aspirazione dei gas di scarico



Figura 4.1 Regolatore di portata (a sinistra) e Centralina dei regolatori (a destra)

I vari costituenti dell'impianto sono stati collegati tramite raccorderia e piping Swagelok in acciaio inossidabile.

E' stata necessaria la taratura dei misuratori di portata attraverso prove effettuate con 'flussimetro a bolla di sapone'.

Il principio di funzionamento è analogo a quello del rotametro classico, ma al posto del galleggiante si utilizza una bolla creata usando una soluzione saponata posta sul fondo del tubo (Figura 4.2). Il gas entra nello strumento attraverso un tubo di vetro, schiacciando il bulbo si produce una bolla che sale verso l'alto; con un cronometro si misura il tempo impiegato dalla bolla per percorrere un tratto tra due tacche prefissate del cilindro graduato.

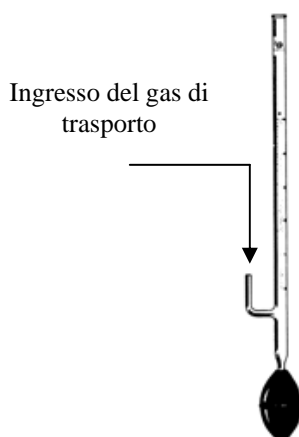


Figura 4.2 Rappresentazione di flussimetro a bolla

Dalle rette di taratura è stato possibile associare le portate dei diversi gas ad una percentuale di apertura della valvola manipolabile tramite la centralina.

Di seguito sono riportati i grafici della taratura dei gas utilizzati durante il processo di sintesi (Figure 4.3 e 4.4).

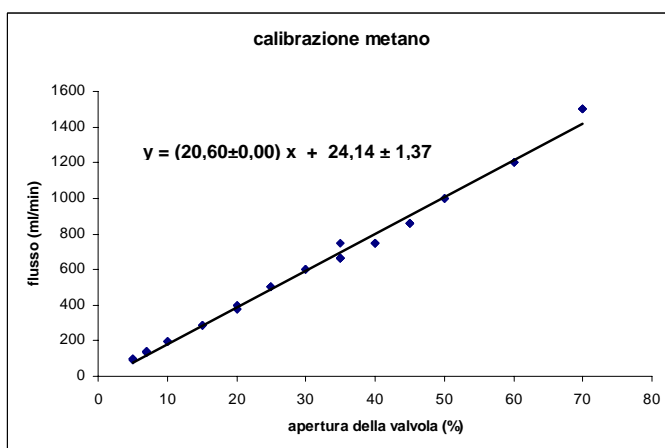
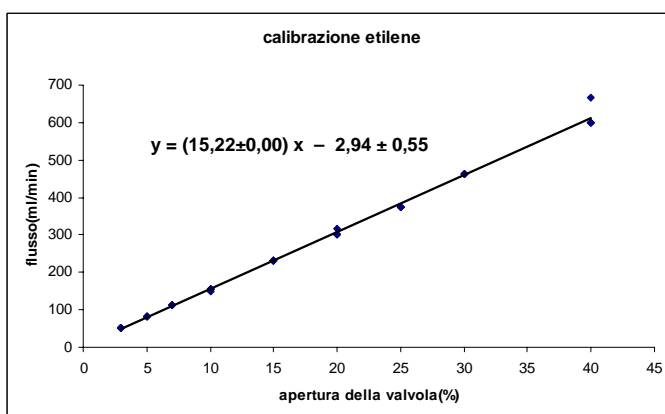
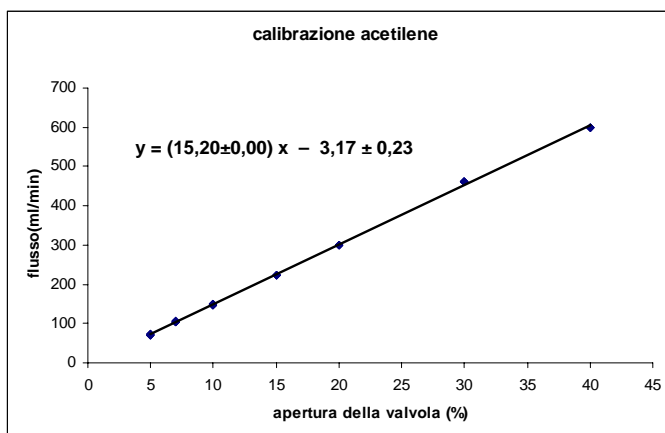


Figura 4.3 Calibrazione gas impianto CCVD

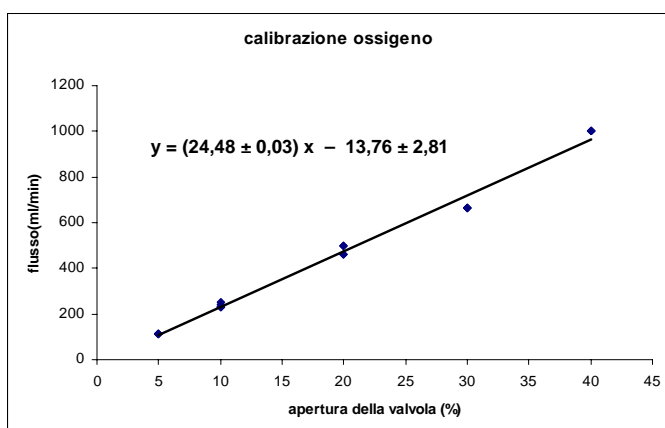
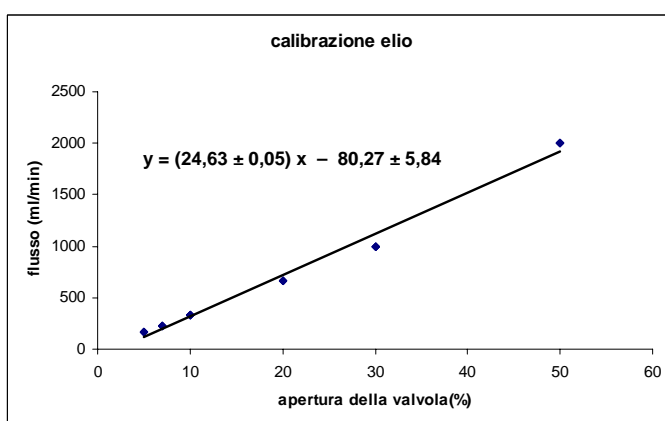
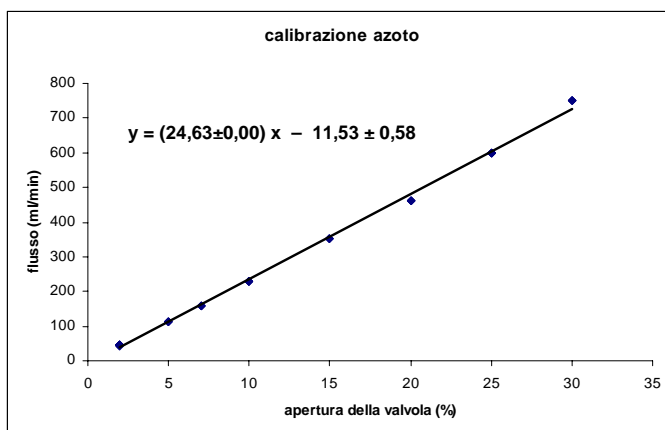


Figura 4.4 Calibrazione gas impianto CCVD

Allo stesso tempo si è resa necessaria una calibrazione del forno Carbolite (Figura 4.5). Il forno è orizzontale e con le estremità aperte, quindi la temperatura si mantiene costante in una certa regione centrale dello stesso.



Figura 4.5 Forno Carbolite

Dopo aver stabilito di volta in volta la temperatura di set-point sono state fatte le misure lungo l'asse del tubo attraverso una termocoppia.

In Figura 4.6 si riportano i profili di temperatura ottenuti nel range di 600 - 1000 °C.

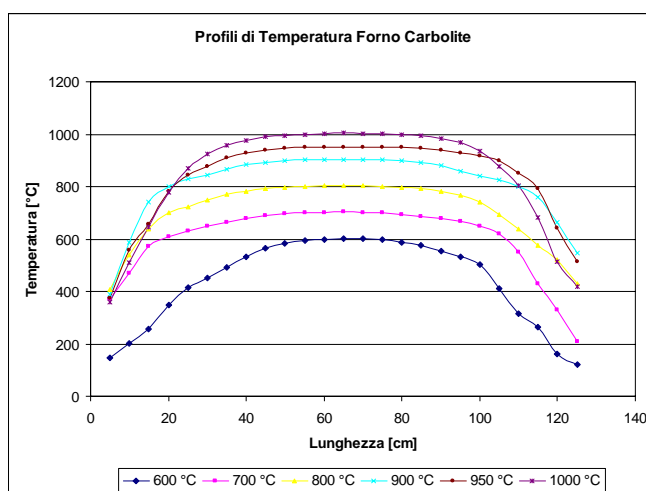


Figura 4.6 Profili di temperatura forno Carbolite

Si può osservare che il profilo di temperatura si mantiene costante lungo l'asse del tubo da 60 ad 75 cm per 600 °C; da 45 a 85 cm per 700 °C e da 50 ad 80 cm per temperature fino a 1000 °C.

Nella Figura 4.7 è riportato uno schema dell'impianto (a destra) in cui viene evidenziato il reattore in quarzo dopo la sintesi (a sinistra).

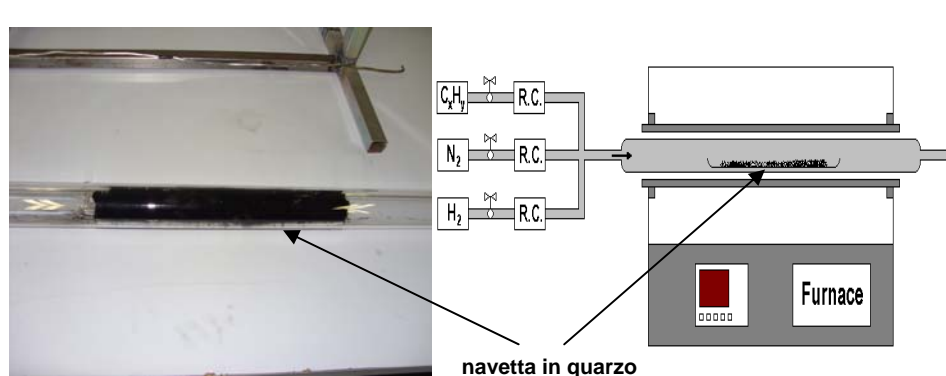


Figura 4.7 Schema impianto CCVD

4.3 Sintesi di nanotubi di carbonio multiparete

Come discusso nel Capitolo 3 i catalizzatori utilizzati sono stati preparati per impregnazione di zeolite Y con solo Co, con Co-Fe, Co-Fe-Mo. E' stata poi utilizzata anche l'allumina e la zeolite A sotto forma di pellet, impregnati con una miscela di metalli di transizione (Fe-Co).

Nella tecnica CCVD il precursore è in fase gassosa (idrocarburo, monossido di carbonio...) e la deposizione avviene sul substrato catalizzato. Il gas idrocarburico in combinazione con azoto viene introdotto in una camera di reazione in cui è presente il catalizzatore. L'obiettivo principale è stato

quello di investigare e trovare le condizioni ottimali per ottenere una produzione di MWCNT su larga scala. Lo studio sperimentale ha avuto come fine la determinazione del sistema catalitico e delle condizioni di sintesi che favoriscono la crescita dei nanotubi multiparete per decomposizione catalitica di idrocarburi. I parametri variabili del catalizzatore sono: la natura del supporto, la natura del metallo che viene adsorbito sul supporto e la percentuale del metallo sul supporto.

4.3.1 Nanotubi ottenuti da acetilene

Per la produzione di nanotubi multiparete l'acetilene è stato l'idrocarburo scelto per primo come sorgente di carbonio. La temperatura di reazione è stata 600 °C ed il tempo di reazione di 60 minuti. In questa fase si è sperimentato l'utilizzo, durante le sintesi, di flussi azoto-idrocarburo diversi, al fine di ottenere depositi in carbonio più alti possibile. Anche la quantità di catalizzatore posta nella navetta in quarzo è stata ottimizzata. Nella Tabella 4.1 sono riportati i valori del *carbon deposit* per alcune sintesi realizzate. Il deposito di carbonio è stato così calcolato:

$$\text{Deposito_di_carbonio} = \frac{m_{ar} - (m_{br} \cdot p_{cat})}{(m_{br} \cdot p_{cat})} \cdot 100$$

Dove:

m_{ar} = massa dopo reazione

m_{br} = massa prima della reazione

p_{cat} =perdita in peso catalizzatore (vedi Capitolo 3)

Tabella 4.1 Schema sintesi MWCNT ottenuti dalla decomposizione di acetilene, $T= 600$ °C, tempo di reazione 60 min, catalizzatore Co/NaY (5% wt), catalizzatore Co-Fe/NaY (2,5-2,5% wt), rapporto flussi C_2H_2/N_2 : 1/6,1/8,1/10

N°	Tipo catalizzatore	Q.tà Catalizzatore (g)	C_2H_2/N_2	Carbon deposit (%)
1	Co/NaY (5%)	7	1/6	15
2	Co/NaY (5%)	7	1/8	17
3	Co/NaY (5%)	7	1/10	20
4	Co/NaY (5%)	10	1/6	14
5	Co/NaY (5%)	10	1/8	16
6	Co/NaY (5%)	10	1/10	18
7	Co-Fe/NaY (2,5-2,5%)	7	1/6	18
8	Co-Fe/NaY (2,5-2,5%)	7	1/8	20
9	Co-Fe/NaY (2,5-2,5%)	7	1/10	25
10	Co-Fe/NaY (2,5-2,5%)	10	1/6	20
11	Co-Fe/NaY (2,5-2,5%)	10	1/8	25
12	Co-Fe/NaY (2,5-2,5%)	10	1/10	29

I prodotti dopo la sintesi sono stati analizzati tramite tecniche di caratterizzazione SEM, TEM ed analisi termiche per valutare la qualità dei nanotubi.

4.3.1.1 Misure SEM

Tramite microscopia SEM (QUANTA FEG 400 F7 FEI, Dipartimento di Fisica, Università della Calabria) i campioni ottenuti utilizzando acetilene mostrano la presenza di nanotubi di carbonio, di materiale amorfo e di nanoparticelle catalitiche. Per piccoli ingrandimenti i campioni mostrano delle strutture agglomerate di circa un μm , dovuto probabilmente a materiale carbonioso amorfo. Per alti ingrandimenti sono visibili grovigli di nanotubi di carbonio. I nanotubi presentano diametri dell'ordine delle

decine di nanometri (10-30 nm) e lunghezze anche abbastanza elevate (ordine del μm) (Figure 4.8 e 4.9).

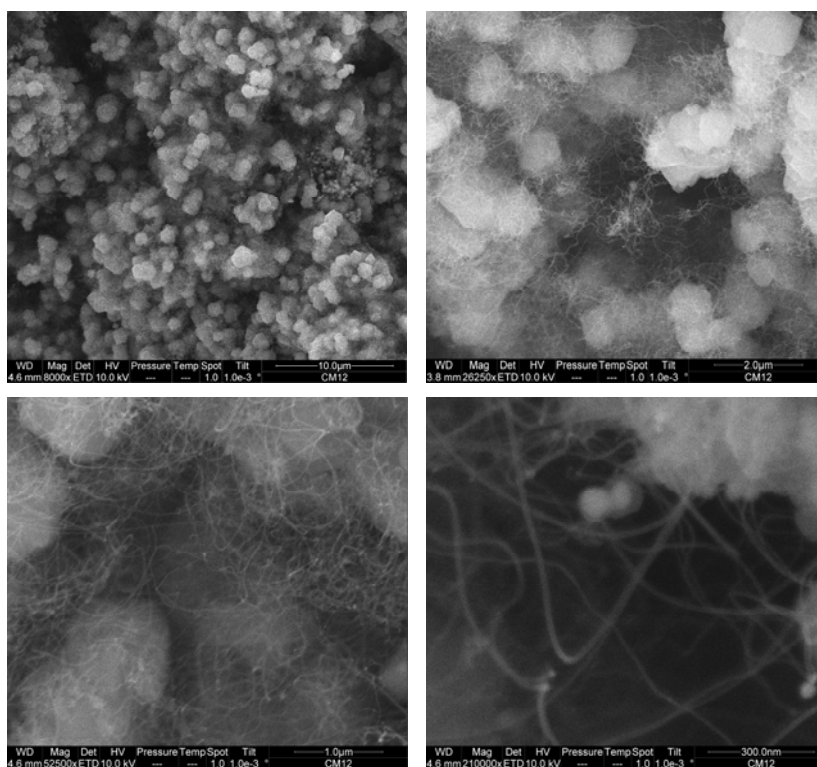


Figura 4.8 Immagini SEM di CNT ottenuti su catalizzatore Co-Fe/NaY utilizzando acetilene come idrocarburo (Tab. 4.1 n°12)

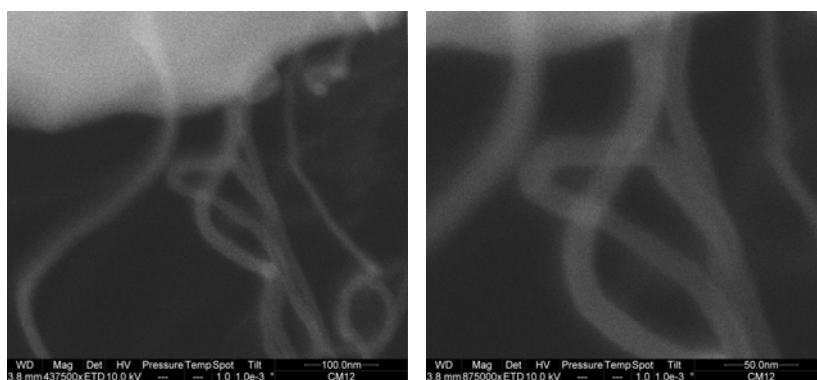


Figura 4.9 Immagini SEM di CNT ottenuti su catalizzatore Co-Fe/NaY utilizzando acetilene come idrocarburo (Tab. 4.1 n°12)

In altri campioni si nota anche la presenza di fibre dritte di carbonio. Il diametro é di circa 100 nm e la lunghezza di decine di micron (Figure 4.10 e 4.11).

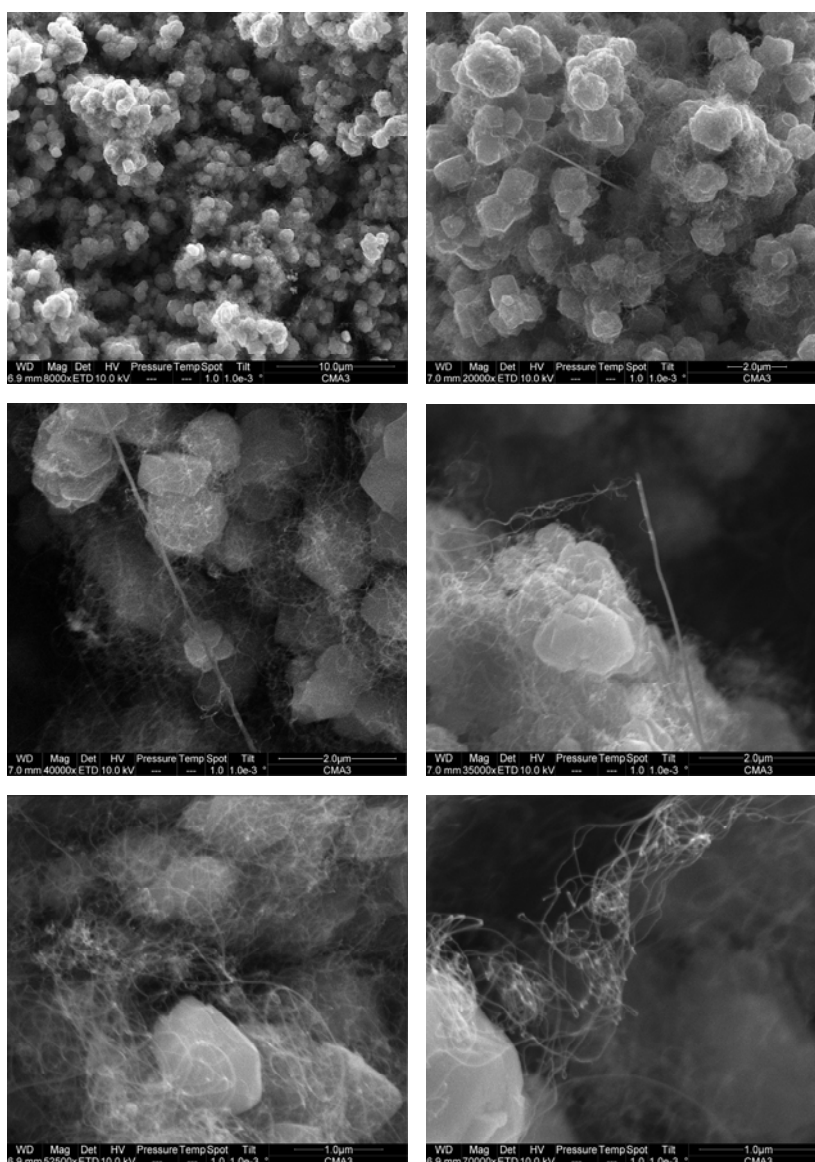


Figura 4.10 Immagini SEM di CNT ottenuti su catalizzatore Co/NaY utilizzando acetilene come idrocarburo (Tab. 4.1 n°3)

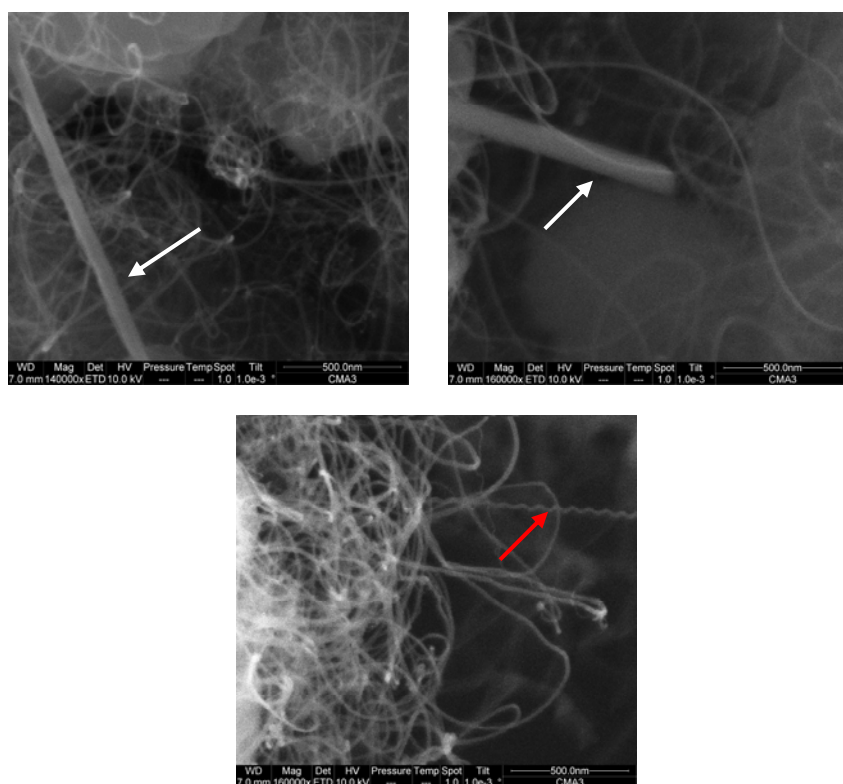


Figura 4.11 Figure SEM di un campione di CNT (vedi catalizzatore n°3 Tab. 4.1) a) e b) con presenza di fibre di carbonio (freccie bianche); c) presenza di nanotubi elicoidali (freccia rossa)

4.3.1.2 Misure TEM

Dalle analisi TEM (Philips CM 20 Twin, Research Institute for Technical Physics & Materials Science, Budapest) si vede che i nanotubi hanno le estremità aperte ed all'interno dei loro canali non si notano nanoparticelle metalliche catalitiche (Figure 4.12 e 4.13). La morfologia dei CNT è varia, si trovano sia nanotubi lunghi e dritti sia sotto forma di 'onion'; tali curvature sono tipiche per i nanotubi prodotti tramite tecnica CCVD. La Figura 4.14 a) rappresenta i CNT a più alti ingrandimenti, dove si nota ancora meglio che il canale centrale è vuoto e le estremità sono aperte.

Dalla Figura 4.14 b) è stato possibile stabilire il numero di pareti dei nanotubi; in questo caso si può dedurre un numero di sette, otto pareti (diametro pari a 10 nm). Tale calcolo è possibile in base ai risultati delle precedenti ricerche sulla distanza delle pareti dei CNT, che risulta essere di circa 3.4 Å tra una parete e l'altra.

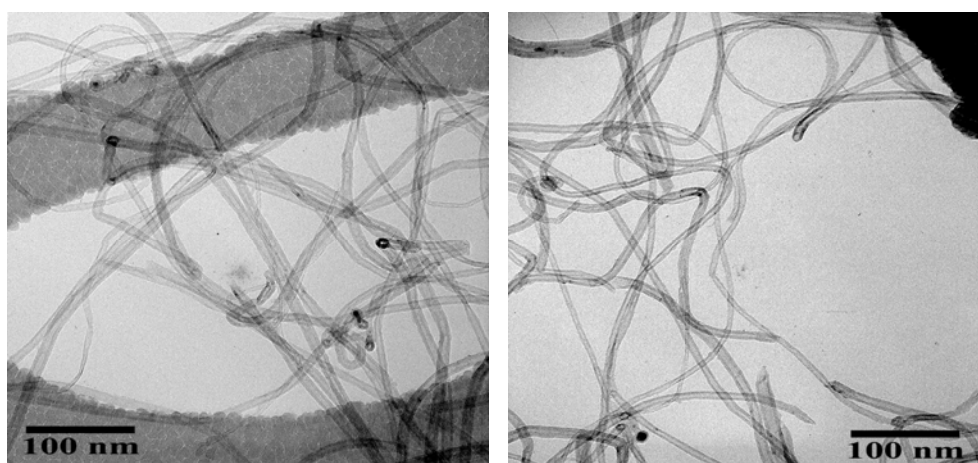


Figura 4.12 Immagini TEM di CNT ottenuti su catalizzatore Co/NaY utilizzando acetilene come idrocarburo (Tab. 4.1 n°3)

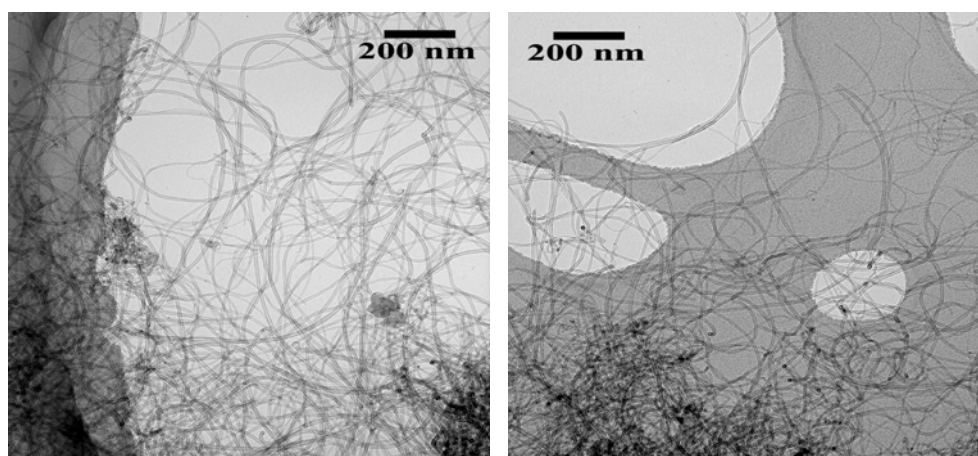


Figura 4.13 Immagini TEM di CNT ottenuti su catalizzatore Co/NaY utilizzando acetilene come idrocarburo (Tab. 4.1 n°3)

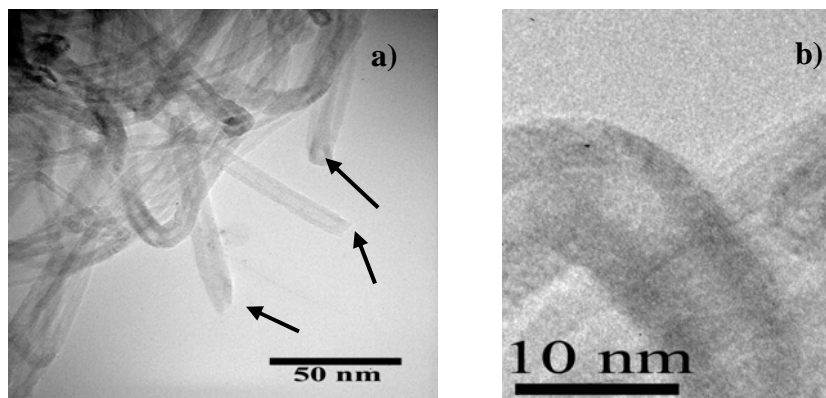


Figura 4.14 Immagini TEM di CNT ottenuti su catalizzatore Co/NaY utilizzando acetilene come idrocarburo (Tab. 4.1 n°3): a) CNT aperti (freccie nere), b) alto ingrandimento di nanotubo per il calcolo del numero delle pareti

Nelle seguenti immagini TEM sono riportati i nanotubi ottenuti su catalizzatore bimetallico supportato su NaY. Facendo un confronto tra le Figure 4.13 e 4.15 si nota che i CNT prodotti con catalizzatore a base di cobalto e ferro si presentano prevalentemente sotto forma di fasci, mentre quelli prodotti con catalizzatore a base di solo cobalto sono meno aggregati.

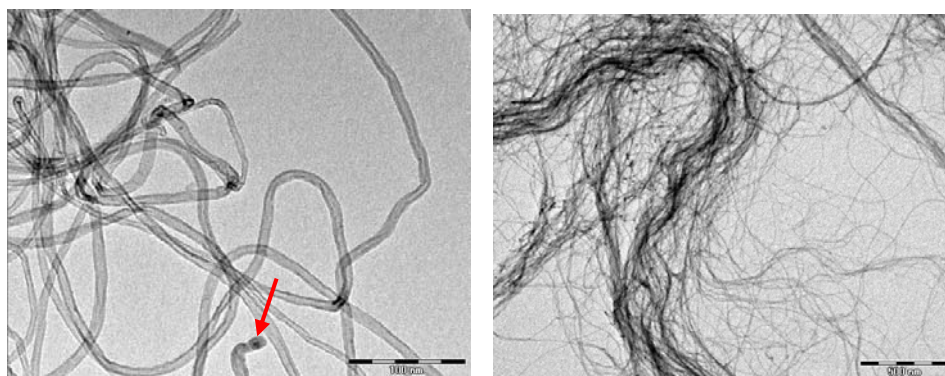


Figura 4.15 Immagini TEM di CNT ottenuti su catalizzatore Co-Fe/NaY utilizzando acetilene come idrocarburo. La freccia rossa indica la nanoparticella di metallo

Nel caso di utilizzo di catalizzatore bimetallico i CNT sono aperti ed in pochi casi si riscontrano nanoparticelle metalliche all'interno ed alle

estremità dei tubi. Questo fatto lascia pensare che il meccanismo di crescita in tali sintesi è per lo più di tipo 'base growth'.

4.3.1.3 Analisi termiche

I campioni sono stati studiati anche tramite analisi termiche (SHIMADZU DTG60). Le misure sono state effettuate in flusso d'aria fissato a 20 ml/min; la temperatura finale è stata fissata a 850°C. La rampa termica scelta è di 10 °C/min.

Dallo studio delle curve di analisi termica differenziale (DTA) è possibile avere informazioni sulle reazioni che avvengono, rendendo possibile fare delle ipotesi sulla composizione del campione.

Attorno ai 100°C avviene una reazione endotermica che è indice della perdita di acqua presente nel campione, intorno ai 300-350°C brucia il carbonio amorfo, tra 400 e 500°C bruciano i nanotubi con difetti e altre forme di carbonio non ben strutturate; nel range di 500 - 700°C bruciano i nanotubi di carbonio.

L'analisi termogravimetrica (TGA) permette di associare, ad ognuna delle reazioni, una perdita in peso per determinare le quantità percentuali di nanotubi e delle altre forme allotropiche del carbonio.

Nella Figura 4.16 sono riportate le analisi termiche dei CNT multiparete prodotti sui catalizzatori Co/NaY e nella Tabella 4.2 è riportato uno schema riassuntivo dei valori di massa residua, i picchi relativi alle temperature di combustione delle specie presenti nel campione ed una stima in percentuale della quantità dei nanotubi multiparete presenti.

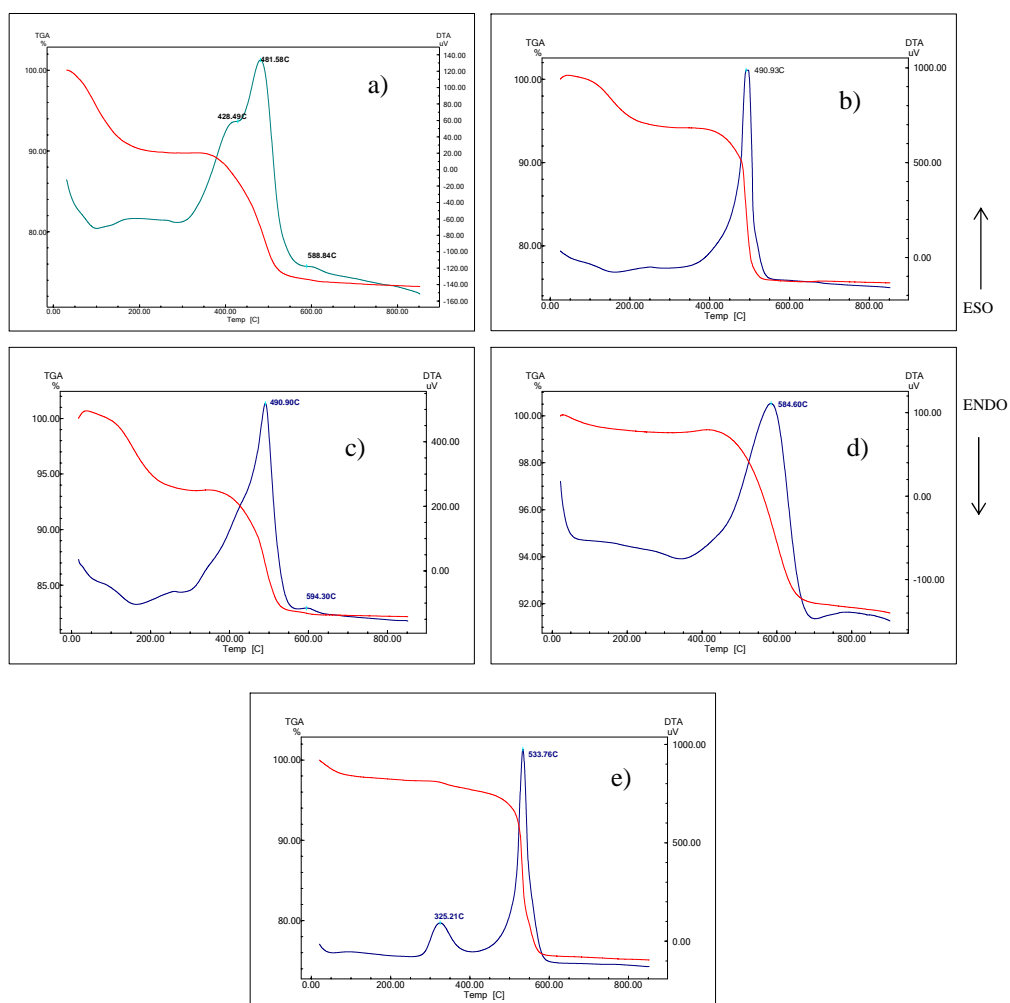


Figura 4.16 DTA – TGA di MWCNT ottenuti dalla decomposizione di acetilene su catalizzatore Co/NaY: a) N°5, b) N° 6, c) N° 2, d) N°4, e) N° 1 Tab.4.1

In tutti i campioni sono presenti nanotubi di carbonio multiparete in percentuale variabile da 4 a 19%, specie a base di carbonio non ben strutturate in percentuale da 0,75 a 15%, presenza di carbonio amorfo per temperature inferiori ai 350 °C, residui dei metalli e del supporto catalitico in percentuale significativa (tra 73 e 91% circa). Questi risultati sono coerenti con i valori di carbon deposit evidenziati in Tabella 4.1.

Tabella 4.2 Schema riassuntivo delle analisi termiche relative ai CNT ottenuti dalla decomposizione di acetilene su catalizzatore Co/NaY

Campione N° (Tab. 4.1)	Rif. Fig. 4.16	Picchi DTA [°C]	Perdita in peso totale [%]	Materiale con difetti (400-500 °C) [%]	MWCNT (500-700 °C) [%]	Residui [%]
5	a)	428, 481,589	27	13	4	73
6	b)	490	25	15	4	75
2	c)	490	18	7,5	4	82
4	d)	584	8,5	0,75	6,6	91,5
1	e)	325, 533	25	2	19	75

Nella Figura 4.17 sono riportate le analisi termiche dei CNT multiparete prodotti sul catalizzatore Co-Fe/NaY e nella Tabella 4.3 è riportato uno schema riassuntivo dei valori di massa residua, i picchi relativi alle temperature di combustione delle specie presenti nel campione ed una stima in percentuale della quantità dei nanotubi multiparete presenti.

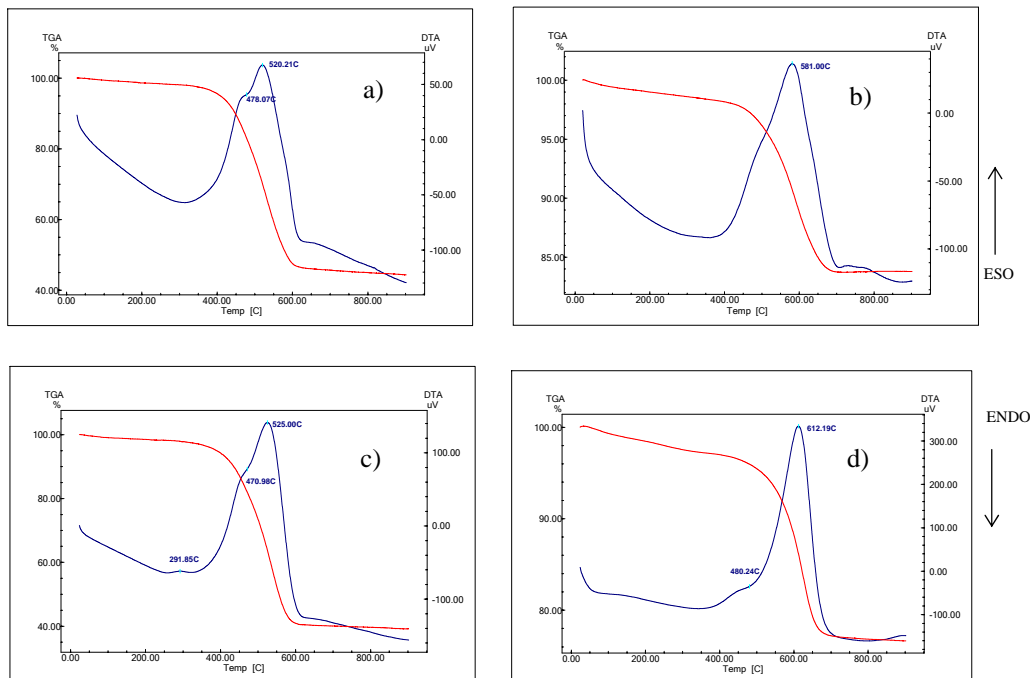


Figura 4.17 DTA – TGA di MWCNT ottenuti dalla decomposizione di acetilene su catalizzatore Co-Fe/NaY: a) N° 9, b) N° 11, c) N° 12, d) N° 8

Tabella 4.3 Schema riassuntivo delle analisi termiche relative ai CNT ottenuti dalla decomposizione di acetilene su catalizzatore Co-Fe/NaY

Campione N° (Tab. 4.1)	Rif. Fig. 4.17	Picchi DTA [°C]	Perdita in peso totale [%]	Materiale con difetti (400-500 °C) [%]	MWCNT (500-700 °C) [%]	Residui [%]
9	a)	478, 520	56	18	32	44
11	b)	581	16	2	13	84
12	c)	291, 471, 525	60	20	33	40
8	d)	480, 612	24	3,7	18	76

In tutti i campioni sono presenti nanotubi di carbonio multiparete in percentuale variabile da 13 a 33%, specie a base di carbonio non ben strutturate in percentuale da 2 a 20%, presenza di carbonio amorfo per temperature inferiori a 350 °C, residui dei metalli e del supporto catalitico in percentuale variabile tra 40 e 84% (Tabella 4.3). Anche in questo caso i dati sono concordi in termini qualitativi con l'andamento del carbon deposit (18 – 29 %, Tabella 4.1).

Le temperature di combustione sono mediamente più elevate in confronto ai valori ottenuti con un catalizzatore a base di solo Co. Il catalizzatore bimetallico è più efficace nella formazione di CNT ben strutturati rispetto a quello monometallico, che porta alla formazione di diverse morfologie di prodotti carboniosi. Inoltre, i nanotubi di carbonio sono meglio grafitizzati.

Le varie morfologie dei CNT e le altre specie evidenziate dalle analisi termiche sono state riscontrate anche attraverso le analisi SEM e TEM (vedi paragrafo 4.3.1.1 e 4.3.1.2).

I nanotubi prodotti sono sempre contaminati da numerosi elementi indesiderati, tra i quali altre forme di carbonio (filamenti, fullereni, carbonio amorfo) [43], particelle metalliche provenienti dal catalizzatore o, nel caso dei nanotubi prodotti col metodo CCVD supportato, particelle di supporto.

I sistemi di purificazione dei nanotubi sono numerosi, ma presentano tutti il problema di non essere in grado di purificare i tubi senza danneggiarli. Purificazioni molto spinte possono portare ad una perdita di più del 90% dei nanotubi prodotti e possono danneggiare seriamente la loro morfologia iniziale. I risultati ottenuti sono comunque differenti a seconda della tipologia di deposito da purificare.

4.3.1.4 Conclusioni

Sono stati preparati catalizzatori monometallici e bimetallici su zeolite NaY e sono stati sintetizzati nanotubi multiparete utilizzando l'acetilene come sorgente di carbonio. Le reazioni hanno avuto luogo a 600 °C per 60 min. Il gas inerte utilizzato è stato l'azoto. Dalle varie analisi (SEM, TEM, analisi termiche) si rileva che la variazione della quantità di catalizzatore utilizzato nella navetta durante la sintesi e la variazione dei flussi di gas non hanno portato a risultati significativi in termini di carbon deposit. Il valore più alto ottenuto è stato 29 % nel caso di utilizzo di catalizzatore bimetallico e rapporto C_2H_2/N_2 pari a 1/10. Inoltre nel prodotto finale è stata riscontrata la presenza di materiale di supporto e nanoparticelle metalliche. Le rese basse (max 29%) hanno portato all'idea di cambiare idrocarburo come sorgente di carbonio durante la sintesi.

L'obiettivo della tesi è quello di produrre nanotubi multiparete in grandi quantità e possibilmente senza la necessità di una fase di purificazione. Nei lavori di letteratura [18, 34, 35] l'etilene ha portato alla produzione di CNT multiparete su differenti catalizzatori e così si è ritenuto opportuno sperimentare la decomposizione di questo idrocarburo sui catalizzatori testati con acetilene.

4.3.2 Nanotubi ottenuti utilizzando etilene

In letteratura sono documentati degli esperimenti che utilizzano l'etilene come gas sorgente di carbonio e catalizzatori bimetallici (Fe-Co) su diversi substrati. Tran et al. [42] hanno ottenuto valori di carbon deposit al massimo del 56 % nel caso di catalizzatore a base di Co su substrato alluminico, tempo di reazione 15 min, con un rapporto tra etilene e gas portante (in questo caso He) di circa 1:2 a 700 °C. Nel caso di catalizzatori bimetallici (Fe-Co) il carbon deposit varia tra 14 e 31 %. Hernadi et al. [34] hanno ottenuto carbon deposit pari a 14, 43 e 60 % rispettivamente utilizzando catalizzatori a base di Co/NaY, Co/SiO₂, Fe/ SiO₂ nelle seguenti condizioni: tempo di reazione 30 min, rapporto etilene/azoto pari a circa 1:10 a 750 °C. Kathyayini et al. [31] hanno ottenuto risultati migliori in carbon deposit utilizzando catalizzatori a base di Fe-Co su CaCO₃ o su MgO, rispettivamente 358% e 229%, per tempi di reazione di 60 min e rapporto tra etilene ed azoto pari a 1:10 a 700 °C.

Il vantaggio dell'uso dell'etilene è che questo idrocarburo è più sicuro da manipolare rispetto all'acetilene. Quest'ultimo è sempre stabilizzato con acetone. Nell'utilizzazione dell'idrocarburo a larga scala queste considerazioni sono importantissime.

Alla luce di questi risultati, si è deciso di partire con i seguenti parametri: temperatura di 700 °C, tempo di reazione di 20 min, la quantità di catalizzatore nella navetta pari a 7 g (come nel caso dell'acetilene - paragrafo 4.3.1); il catalizzatore in polvere è stato disposto in una navetta in quarzo all'interno del reattore. In esso è stato fatto passare un flusso di solo azoto a temperatura ambiente per evacuare l'aria. Successivamente il

reattore è stato inserito dentro il forno Carbolite preriscaldato alla temperatura scelta.

L'etilene è stato miscelato con l'azoto, in rapporto variabile tra 2,2:1 e 1,93:1. Il carbon deposit ottenuto è compreso tra 80 e 250 % (Tabella 4.2). Questi valori sono risultati più promettenti rispetto a quelli ottenuti utilizzando acetilene come sorgente di carbonio.

Nella Figura 4.18 è rappresentata la navetta prima della reazione, con il catalizzatore disposto per tutta la lunghezza, e dopo la reazione, all'interno del reattore in quarzo.



Figura 4.18 Navetta in quarzo prima e dopo la reazione

Si nota che i nanotubi, ottenuti dopo la sintesi, occupano tutto il volume disponibile, questo lascia pensare che se lo spazio a disposizione fosse più grande, la crescita sarebbe maggiore. Per verificare questa ipotesi si è scelto di diminuire la massa di catalizzatore lungo la navetta di quarzo.

Utilizzando i parametri di sintesi precedenti ma con quantità di catalizzatore pari a 5 g e 3 g, il carbon deposit è aumentato notevolmente (Tabella 4.4). I valori sono 335 % (per 5 g) e 530 % (per 3 g). La conferma che tali parametri risultassero i migliori per l'ottenimento di rese elevate si è avuta anche ripetendo le sintesi e cambiando solo il rapporto tra i flussi di gas,

lasciando inalterati i parametri quantità di catalizzatore, tempo e temperatura di reazione.

I risultati di questi esperimenti sono riportati nella Tabella 4.4 (reazioni da N° 13 a 21).

Tabella 4.4 Schema sintesi MWCNT ottenuti dalla decomposizione di etilene $T=700\text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo di reazione 20 min, Co/NaY (5% wt), Co-Fe/NaY (2,5-2,5% wt), Co-Fe-Mo/NaY (2-2-1% wt), Fe/NaY (5% wt), rapporto flussi $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$ variabile (1.93-2.07-2.2)

N°	Tipo catalizzatore	Q.tà Catalizzatore (g)	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$	Carbon deposit (%)
13	Co-Fe/NaY 2,5-2,5%)	7	2.2	80
14	Co-Fe/NaY 2,5-2,5%)	5	2.2	140
15	Co-Fe/NaY 2,5-2,5%)	3	2.2	330
16	Co-Fe/NaY 2,5-2,5%)	7	2.07	160
17	Co-Fe/NaY 2,5-2,5%)	5	2.07	225
18	Co-Fe/NaY 2,5-2,5%)	3	2.07	420
19	Co-Fe/NaY 2,5-2,5%)	7	1.93	250
20	Co-Fe/NaY 2,5-2,5%)	5	1.93	335
21	Co-Fe/NaY 2,5-2,5%)	3	1.93	530
22	Co/NaY (5%)	7	1.93	43
23	Co-Fe-Mo/NaY (2-2-1%)	3	1.93	125
24	Fe/NaY (5%)	3	1.93	174

Per un rapporto etilene/azoto pari a 2,2 (Tabella 4.4 N°13-14-15) il valore del carbon deposit aumenta al diminuire della massa di catalizzatore utilizzato, e la stessa cosa avviene per il rapporto dei gas pari a 2,07 (Tabella 4.4 N°16-17-18). Dalla tabella si nota che diminuendo il rapporto dei gas si sono ottenuti migliori risultati. Sono state effettuate altre sintesi (22, 23 e 24 in Tabella 4.2) usando i parametri che hanno condotto ad una elevata resa in nanotubi con catalizzatori monometallici (Co o Fe su NaY) ed uno trimetallico (Co-Fe-Mo su NaY). Le rese ottenute nel caso di

catalizzatore con solo Fe o con Co-Fe-Mo sono interessanti ma sempre più basse paragonate a quelle del catalizzatore a base di Co-Fe. Dalla letteratura si trova che il ferro produce la più alta densità di strutture di carbonio a qualsiasi temperatura considerata tra i 580 ed i 1000 °C [36, 37]. Il Co favorisce un miglioramento della qualità dei CNT [34], cioè i nano tubi sono più grafitizzati. La miscela di due metalli (Fe e Co) fa aumentare il miglioramento delle prestazioni del catalizzatore in termini di rendimento e di qualità di prodotto ottenuto; il Fe gioca il ruolo del metallo più attivo nella produzione dei CNT ed il Co il ruolo del metallo che porta ad una migliore grafitizzazione del prodotto.

4.3.2.1 Misure SEM

I campioni ottenuti utilizzando etilene, descritti nel paragrafo precedente, sono stati studiati tramite microscopia elettronica a scansione SEM (ESEM FEG QUANTA 200, Dipartimento di Scienze della Terra, Università della Calabria).

I risultati mostrano la presenza quasi esclusiva di nanotubi di carbonio ed una minima quantità di nanoparticelle catalitiche. Per piccoli ingrandimenti (50 e 20 μm) si osservano già grovigli di nanotubi con varie morfologie e lunghezze che superano anche i 50 μm (Figura 4.19). A più alti ingrandimenti è stato possibile vedere meglio che i fasci sono costituiti da centinaia di nanotubi. I singoli tubi si presentano piuttosto ondulati, talvolta paralleli, sotto forma di eliche con pitch abbastanza elevato. Il diametro dei fasci varia da 3 a 5 μm (Figura 4.20). Dalle immagini SEM sono visibili punti, alle estremità dei grovigli, che si suppone siano particelle catalitiche.

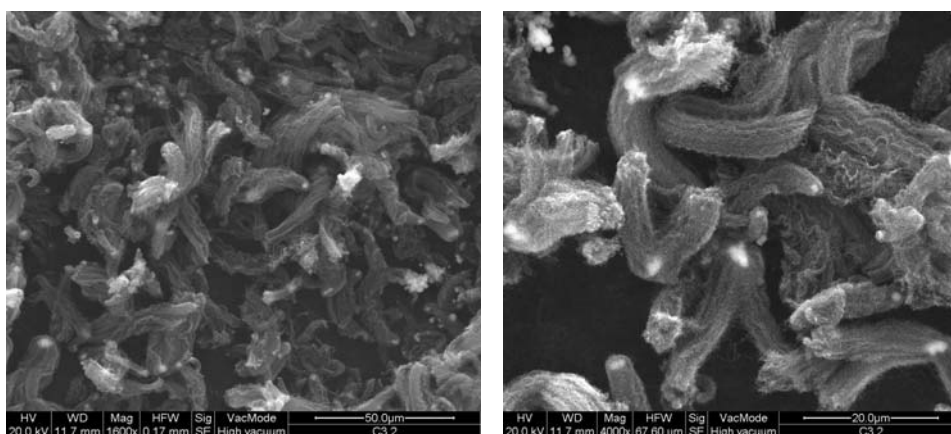


Figura 4.19 Immagini SEM di MWCNT ottenuti dalla decomposizione di etilene su catalizzatore Co-Fe/NaY a 700 °C (N° 21 Tab 4.2)

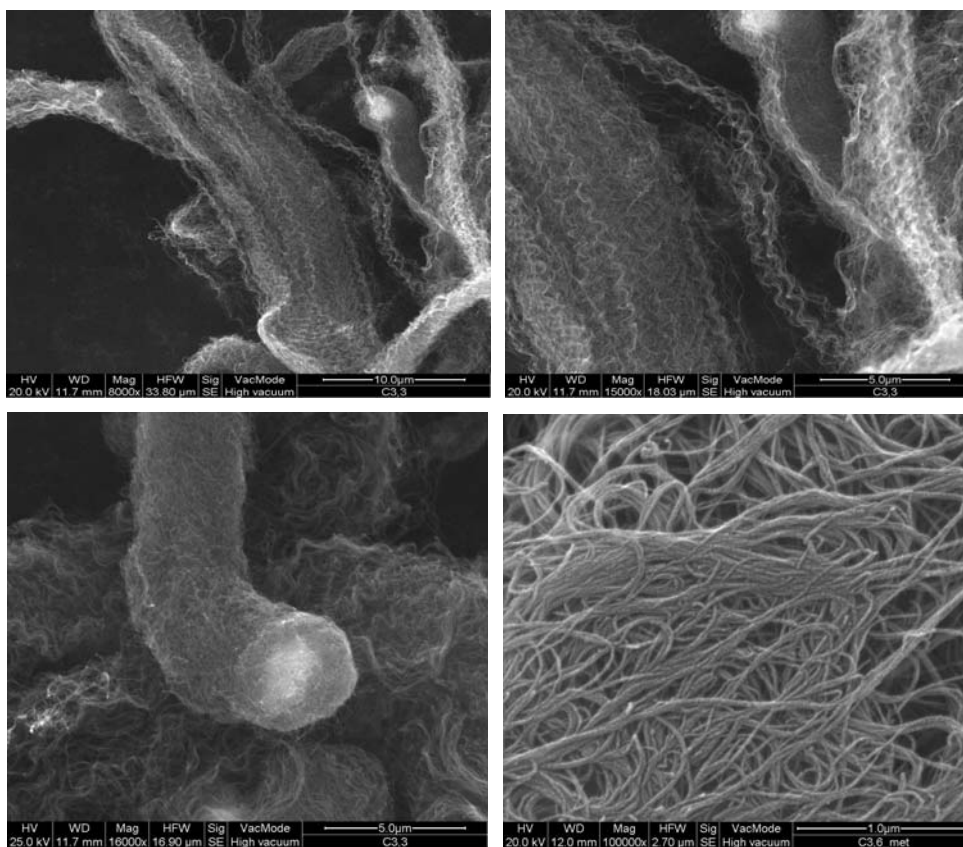


Figura 4.20 Immagini SEM di MWCNT ottenuti dalla decomposizione di etilene su catalizzatore Co-Fe/NaY a 700 °C (N° 21 Tab 4.2)

4.3.2.2 Misure TEM

Le misurazioni TEM sono state eseguite utilizzando un microscopio Philips CM30 FEI Tecnai G2 dotato di EDX (EMAT, Università di Anversa). I campioni sono stati dispersi in isopropanolo e ultrasonici ed, infine, depositi su una griglia di rame per l'analisi. Lo studio è avvenuto sia a basso ingrandimento per le indagini d'insieme, sia a forte ingrandimento per poter avere informazioni sui parametri nanostrutturali. In un'area di visualizzazione più ampia possibile, possono essere studiate le dimensioni e la morfologia dei CNT (Figure 4.21 a e b). La maggior parte di essi ha lunghezze elevate ed essi possono essere più o meno arricciati e con varie curvature come visto già dalle immagini SEM.

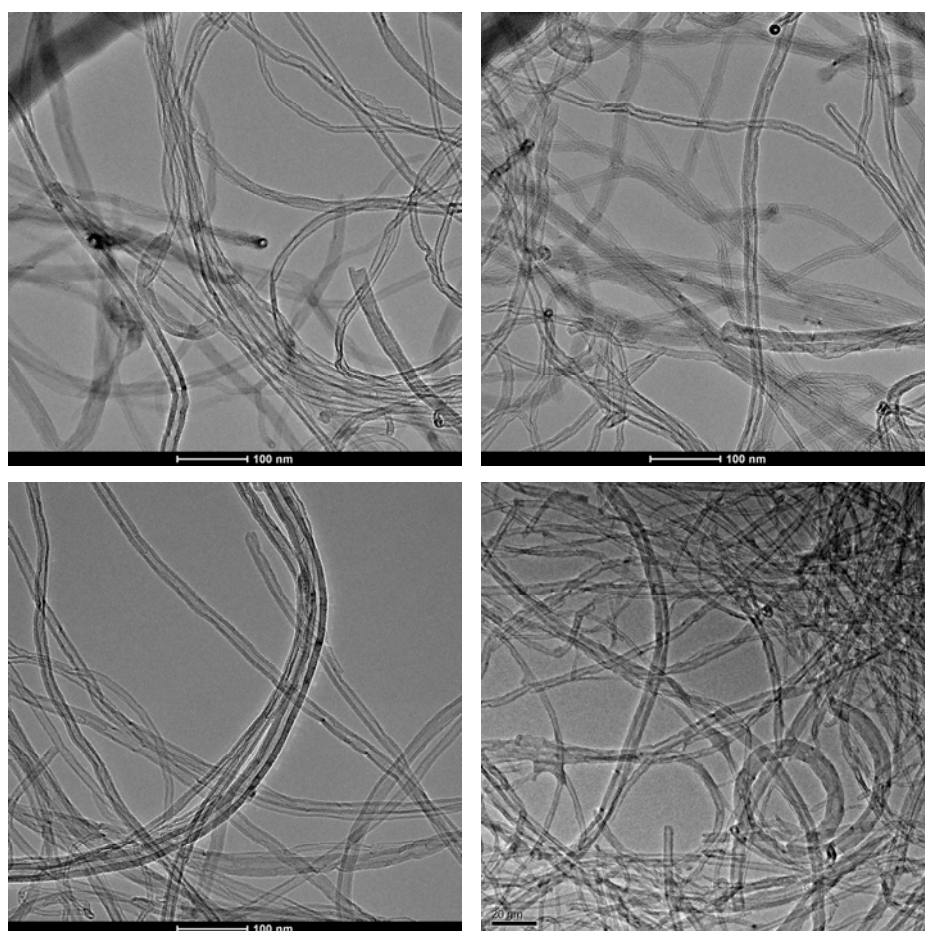


Figura 4.21 a Immagini TEM di nanotubi multiparete su catalizzatore Co-Fe/NaY a 700 °C (N° 21 Tab 4.2)

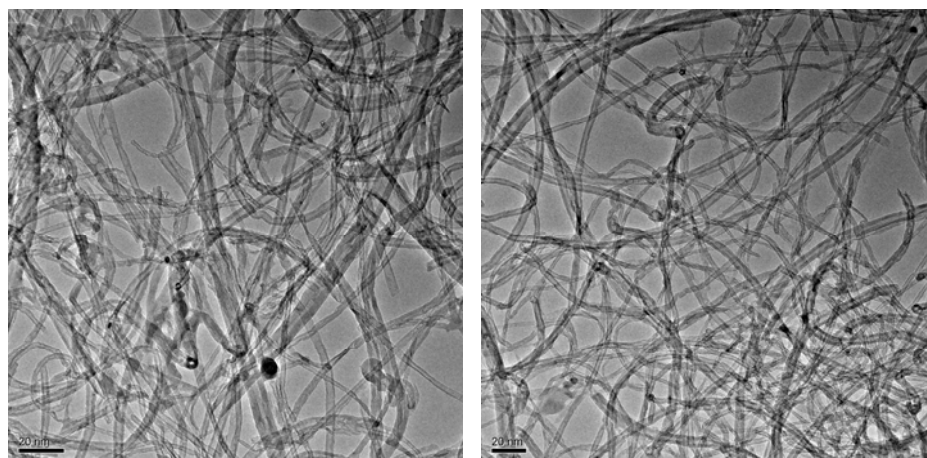


Figura 4.21 b Immagini TEM di nanotubi multiparete su catalizzatore Co-Fe/NaY a 700 °C (N° 21 Tab 4.2)

I tubi hanno il diametro compreso tra 10 e 30 nm. Occasionalmente si possono trovare CNT con diametri più grandi, intorno ai 50 nm. Le estremità dei tubi sono per lo più aperte, i canali centrali sono ben visibili. In rari casi si notano particelle di supporto e nanoparticelle metalliche all'interno dei canali (Figura 4.22 a) e b)), mentre non si ha presenza di carbonio amorfo. Si sono riscontrate talvolta anche strutture elicoidali (Figura 4.22 c)).

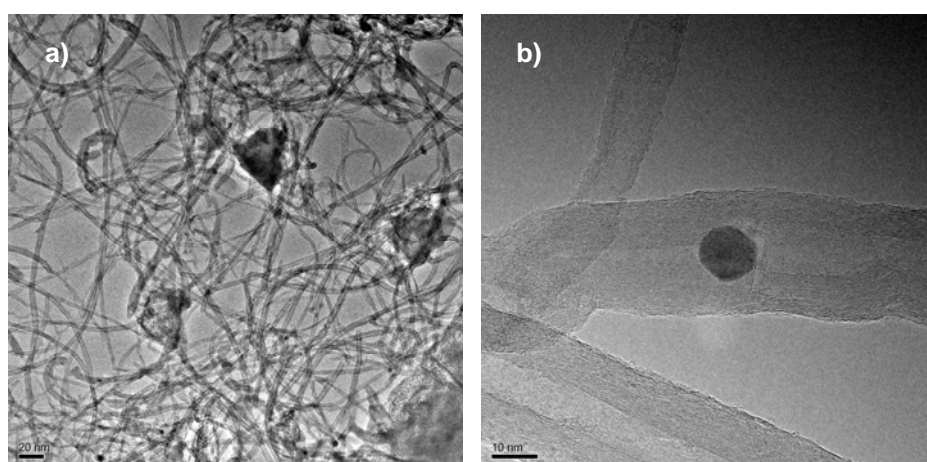


Figure 4.22 a) e b) Immagini TEM di nanotubi multiparete su catalizzatore Co-Fe/NaY a 700 °C (N° 21 Tab 4.2): a) particelle di supporto, b) nanoparticella di metallo

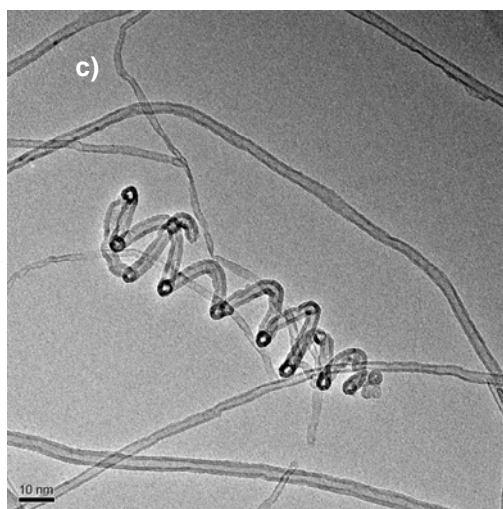


Figura 4.22 c) Immagini TEM di nanotubi multiparete su catalizzatore Co-Fe/NaY a 700 °C (N° 21 Tab 4.2): CNT elicoidale

Studiando successivamente le nanostrutture dei CNT ad ingrandimenti elevati (HRTEM), sono state osservate le sezioni dei CNT e tale studio ha confermato strutture a strati concentrici (Figura 4.23 a) e b)). Le immagini ad alta risoluzione (Figura 4.23 c) e d)) hanno anche confermato che le strutture sono in maggioranza ben definite, le pareti sono ben grafittizzate. Talvolta si notano delle anomalie alle pareti esterne e interne.

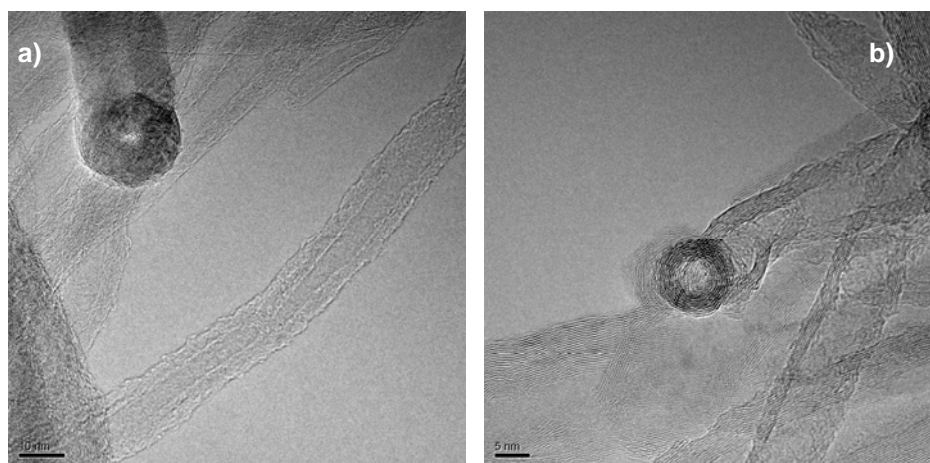


Figura 4.23 a) e b) Immagini HRTEM di nanotubi multiparete: nanotubi aperti con pareti concentriche, (N° 21 Tab 4.2)

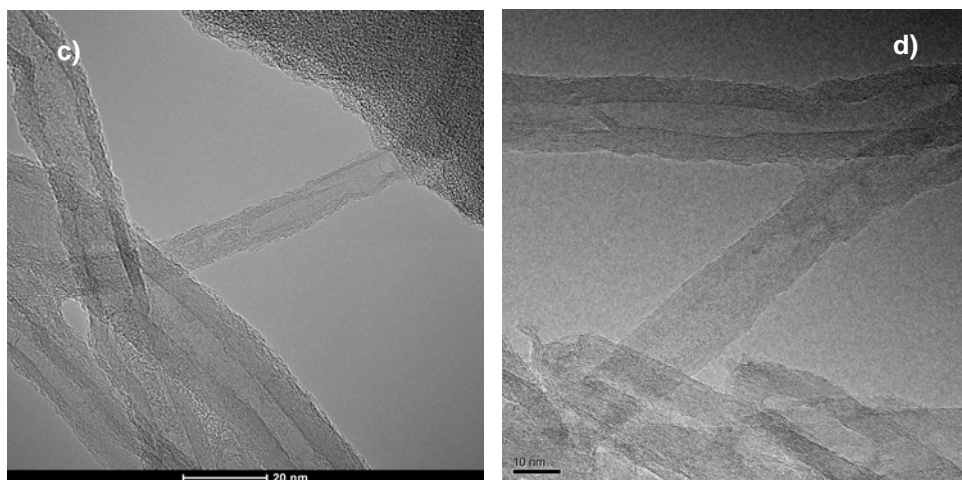


Figura 4.23 c) e d) Immagini HRTEM di nanotubi multiparete: strutture ben definite di CNT (N° 21 Tab 4.2)

E' possibile misurare il diametro esterno, il canale interno e stabilire il numero di pareti. Questo valore è calcolato tenendo presente che la distanza tra le pareti dei CNT è confermata essere 0,34 nm (dato che concorda con i valori riscontrati in letteratura). Nella Figura 4.24 è rappresentata una parte di nanotubo in cui il numero di pareti è circa 20. I CNT sono di buona qualità.

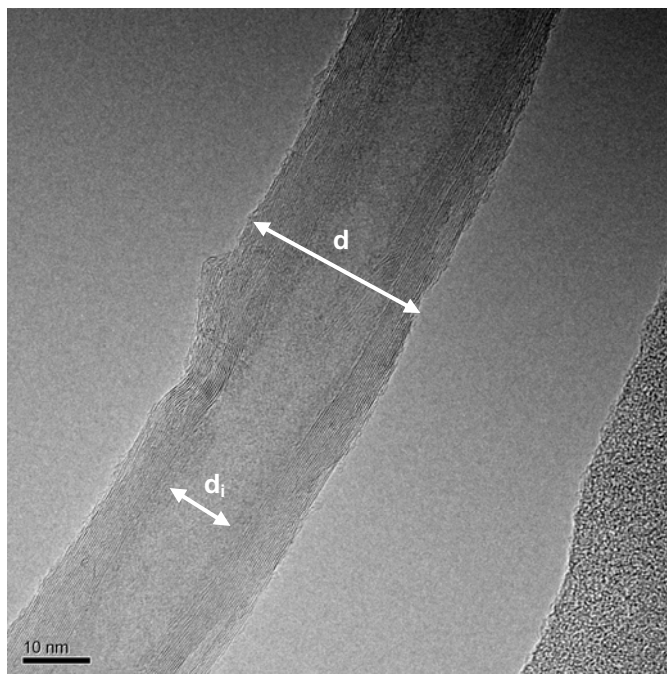


Figura 4.24 Immagine HRTEM di una porzione di nanotubo in cui sono ben visibili le pareti e da cui si calcola il diametro interno (d_i) e quello esterno (d), (N° 21 Tab 4.2)

4.3.2.3 Analisi termiche

I campioni sono stati studiati anche tramite analisi termiche (SHIMADZU DTG60). Le misure sono state effettuate in flusso d'aria fissato a 20 ml/min; la temperatura finale è stata fissata a 850°C. La rampa termica scelta è di 10 °C/min.

Dallo studio delle curve di analisi termica differenziale (DTA) è possibile avere informazioni sulle reazioni che avvengono, rendendo possibile fare delle ipotesi sulla composizione del campione.

Per le sintesi ad elevata quantità di prodotto depositato, le analisi termiche risultano essere molto simili.

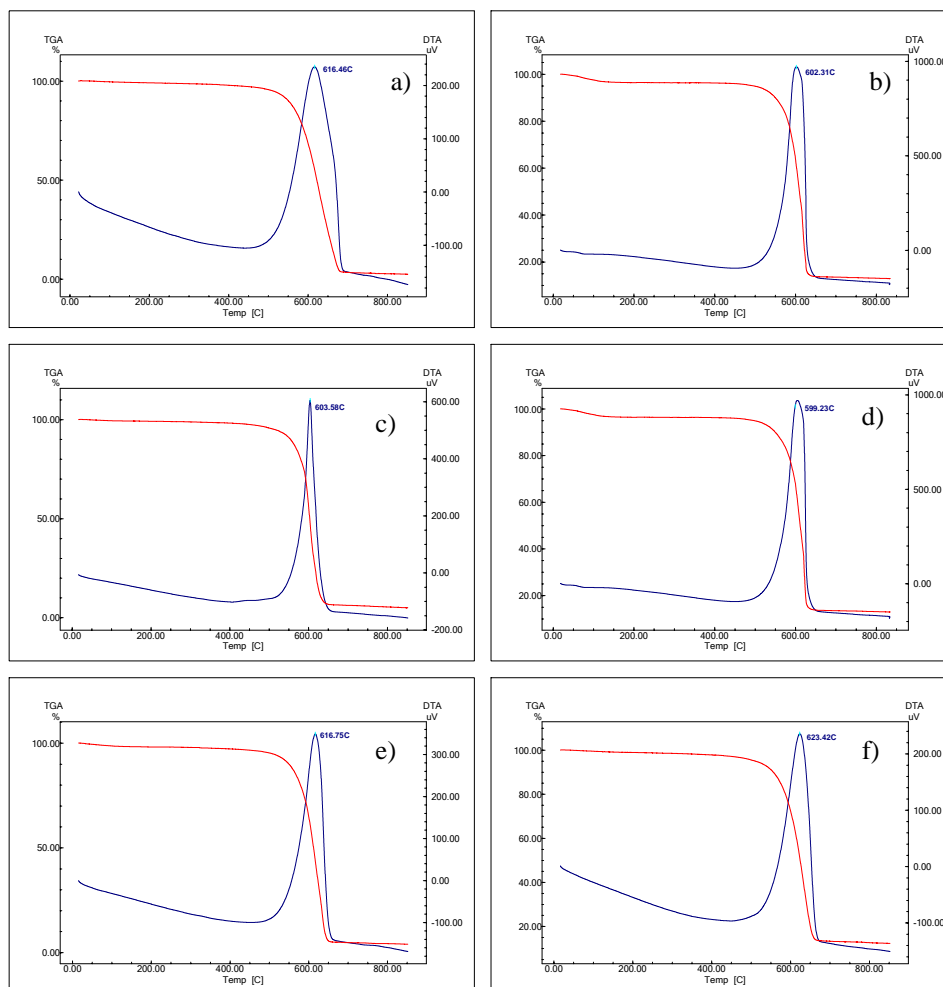


Figura 4.25 DTA – TGA di MWCNT ottenuti dalla decomposizione di etilene su catalizzatore Fe-Co/NaY, campioni: a) N° 15, b) N° 17, c) N° 18, d) N° 19, e) N° 20, f) N° 21, (Tab 4.4)

Nei campioni analizzati, corrispondenti alle sintesi in cui l'etilene è sorgente di carbonio, sono stati riscontrati nanotubi multiparete in percentuale variabile da 89 a 92%, residui dei metalli e del supporto catalitico in percentuale variabile tra 2 e 13% (Tabella 4.5).

Si ha la presenza di un unico processo di combustione nel range di 599 – 623 °C, ciò è indice della presenza dei soli nanotubi multiparete. La buona struttura, la grafittizzazione e l'uniformità dei nanotubi sono dimostrate dalla forma stretta del picco della DTA .

La buona qualità dei CNT evidenziata tramite le analisi termiche è stata riscontrata anche attraverso le analisi SEM e TEM (vedi paragrafo 4.3.2.1 e 4.3.2.2).

Tabella 4.5 Schema riassuntivo delle analisi termiche relative ai CNT ottenuti dalla decomposizione di etilene su catalizzatore Co-Fe/NaY

Campione N° (Tab. 4.4)	Rif. Fig. 4.25	Picchi DTA [°C]	Perdita in peso totale [%]	Combustione MWCNT (500-700 °C) [%]	Residui [%]
15	a)	616	98	92	2
17	b)	602	96	91	4
18	c)	603	95	89	5
19	d)	599	87	81	13
20	e)	617	97	91	3
21	f)	623	98	92	2

Nelle figure che seguono sono riportate le analisi termiche corrispondenti alla decomposizione dell'etilene su catalizzatore Co/NaY (Figura 4.26 a)) e su catalizzatore Fe-Co-Mo/NaY (Figura 4.26 b)). Nel caso di catalizzatore monometallico si riscontra un solo picco (586 °C) indice della combustione dei nanotubi multiparete in quantità calcolata pari al 76%. Il 15% rimasto è relativo al residuo del catalizzatore.

L'analisi termica del campione relativo al catalizzatore trimetallico evidenzia due picchi di combustione, uno (466 °C) relativo a specie di carbonio non ben grafitizzate (6%, tra 400 e 500 °C) l'altro (639 °C) corrispondente ai nanotubi multiparete (47 %, tra 500 e 700 °C) (Figura 4.26 b)). E' presente un residuo del 40%. Alla luce di queste ulteriori analisi, il catalizzatore bimetallico rimane il più attivo in termini di resa e qualità dei prodotti.

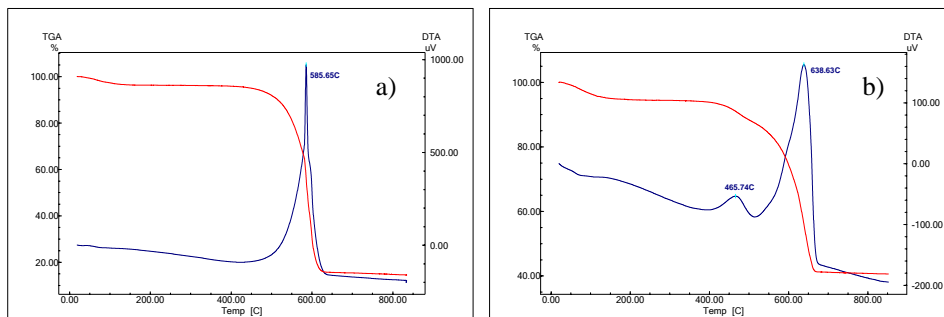


Figura 4.26 DTA – TGA di MWCNT ottenuti dalla decomposizione di etilene su: a) catalizzatore Co/NaY (campione N° 22 - Tab 4.4), b) catalizzatore Fe-Co-Mo/NaY (campione N° 23 - Tab 4.4)

4.4 Ottimizzazione dei parametri di sintesi utilizzando l'etilene

Partendo dai risultati descritti nel paragrafo precedente, nell'ottica di migliorare ulteriormente le rese, si è pensato di rivedere gli altri parametri che possono influenzare i rendimenti, quali, nello specifico, il catalizzatore utilizzato, la sua quantità nella sintesi, il tempo di reazione e la variazione del flusso di idrocarburo.

4.4.1 Studio del carbon deposit per diversi catalizzatori

La reazione presa come riferimento è quella avvenuta a 700 °C, il tempo è di 20 min, il rapporto tra i flussi etilene/azoto è pari a 1,93 e la quantità di catalizzatore utilizzato è stata 3 g. I catalizzatori differiscono tra di loro per la natura del supporto e per la percentuale di metalli presenti.

Da un'analisi del carbon deposit (Figura 4.27) si nota una differenza tra i catalizzatori supportati su zeolite, su silicalite e su SiO₂. Per gli ultimi due i valori restano sempre al di sotto del 40 %. Tra i risultati per i catalizzatori

monometallici quello a base di solo Fe risulta essere più efficace (174 %). L'attività dei catalizzatori bimetallici su supporto NaY cresce così: Fe-Mo < Co-Ni < Fe-Ni < Co-Fe. Nel caso di catalizzatori con tre metalli il *carbon deposit* è intorno al 100 %. Si conferma l'eccezionale attività del catalizzatore utilizzato nelle sintesi precedentemente analizzate.

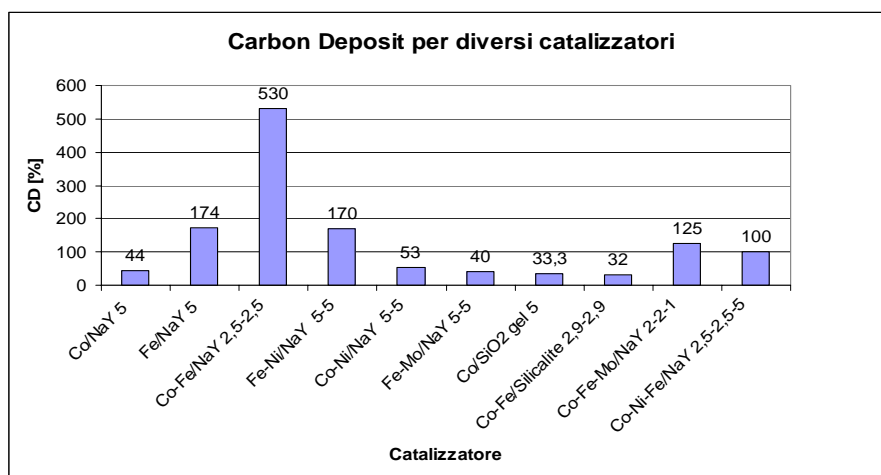


Figura 4.27 Confronto dei carbon deposit per diversi catalizzatori

4.4.2 Studio del carbon deposit al variare della quantità di catalizzatore

L'ottimo risultato di 530 % di *carbon deposit* è stato ottenuto diminuendo la quantità di catalizzatore da 7 a 3 g. Questi dati hanno fatto sì che si ritenesse opportuno fare una serie di esperimenti con quantità inferiori ai 3 g. Come si vede dalla Figura 4.28 al diminuire della massa di catalizzatore si è registrato un aumento di deposito in carbonio. In particolare, per valori di 0,25 g di catalizzatore, si è ottenuto un *carbon deposit* di 1243 %.

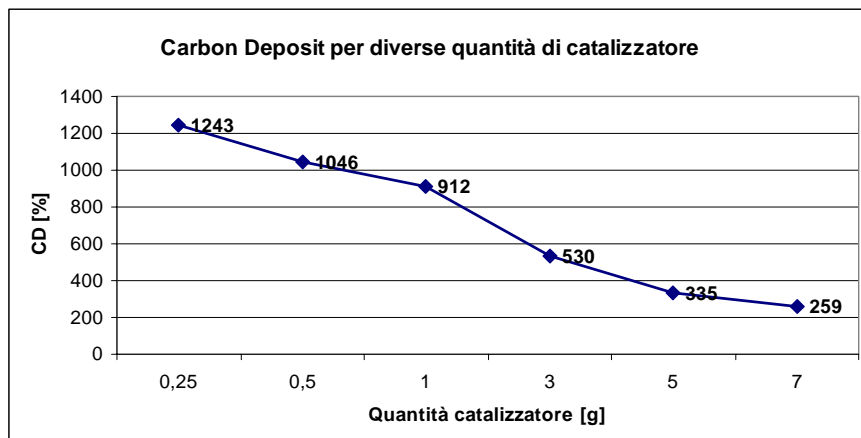


Figura 4.28 Valori di carbon deposit al variare della massa di catalizzatore

La buona qualità dei nanotubi ottenuti per differenti quantità di catalizzatore nella navetta è stata verificata anche tramite analisi termiche. Nelle Figure 4.29 e 4.30 sono riportati i grafici relativi alle analisi DTA e TGA. La perdita in peso totale per i campioni varia da 87% a 99%, questo significa che c'è un residuo non bruciato molto basso, inoltre la presenza di un unico picco DTA (nel range di temperatura compreso tra 599 e 622 °C) conferma la presenza dei soli nanotubi multiparete.

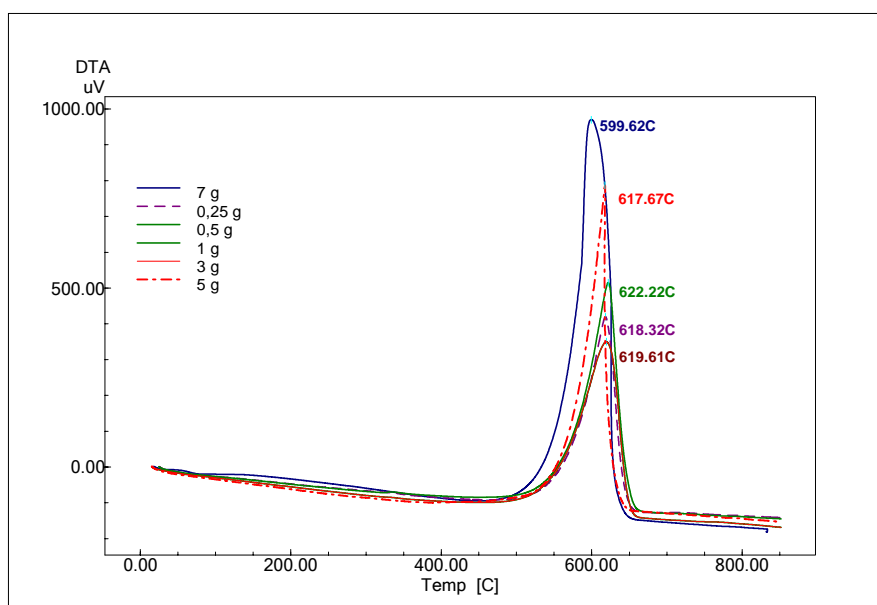


Figura 4.29 Analisi DTA al variare della quantità di catalizzatore (0,25 - 7 g)

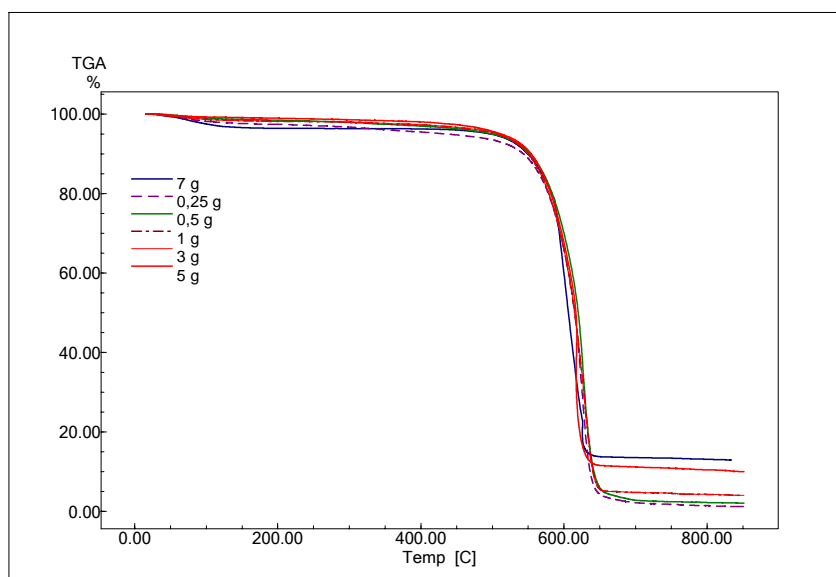


Figura 4.30 Analisi TGA al variare della quantità di catalizzatore (0,25 - 7 g)

A questo punto la quantità ottimale di catalizzatore è di 0,25 g. Nei successivi paragrafi si utilizza questa massa di catalizzatore (Co-Fe/NaY) con i seguenti parametri di sintesi: rapporto flussi etilene/azoto pari a 1,93, tempo di reazione 20 min, temperatura 700 °C. Bisogna sottolineare che la resa più elevata ottenuta con una quantità di catalizzatore inferiore è dovuta al diametro del reattore utilizzato. Infatti, i nanotubi riempiono completamente lo spazio a disposizione nel reattore e non possono crescere se la quantità di catalizzatore è più grande.

4.4.3 Carbon deposit per diverse percentuali di metalli

Per stabilire come la percentuale di metalli sulla zeolite fosse influente ai fini di una migliore resa, sono stati studiati catalizzatori variando la percentuale a partire da 1,6 % al 10 %. Ancora una volta è

risultato migliore l'uso del catalizzatore a 2,5-2,5 % in peso dei metalli Fe e Co come si vede in Figura 4.31.

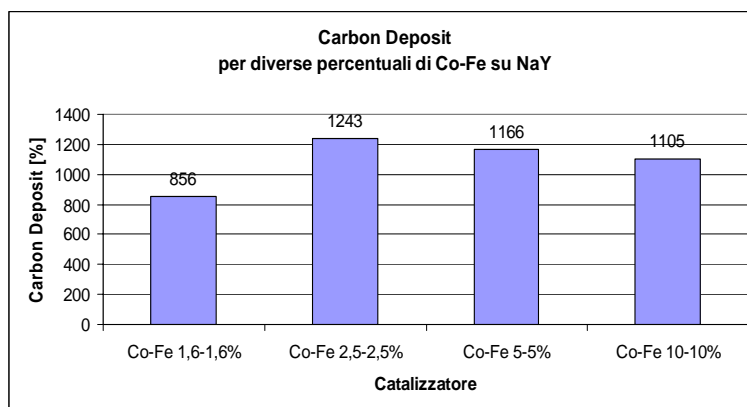


Figura 4.31 Variazione del carbon deposit per diverse percentuali di metalli: $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 20\text{ min}$, quantità di catalizzatore : 0,25 g

4.4.4 Variazione del tempo di reazione

La stessa sintesi è stata verificata a tempi di reazione diversi a partire dai 20 min fino a 60 min. Si è notato un aumento del carbon deposit all'aumentare del tempo di reazione (Figura 4.32).

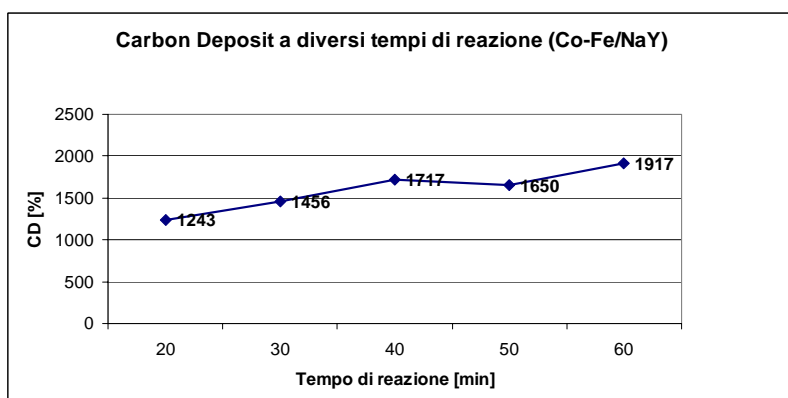


Figura 4.32 Valori di carbon deposit al variare del tempo di reazione: $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, quantità di catalizzatore: 0,25 g

Le analisi termiche confermano la buona qualità dei nanotubi all'aumento del tempo di reazione. Si nota la presenza di un unico picco DTA in tutti i

casi (Figura 4.33) e la perdita in peso totale varia da 88% a 98% (Figura 4.34).

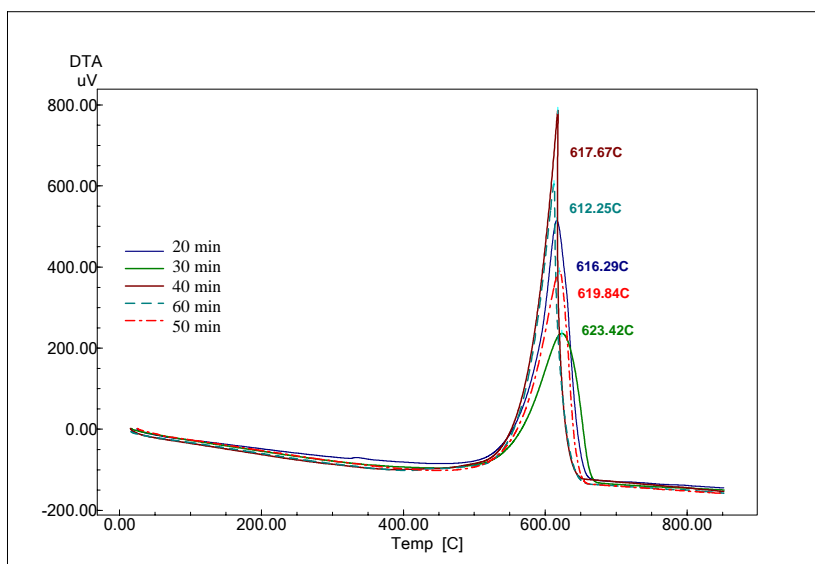


Figura 4.33 Analisi DTA al variare del tempo di reazione (20-30-40-50-60 min)

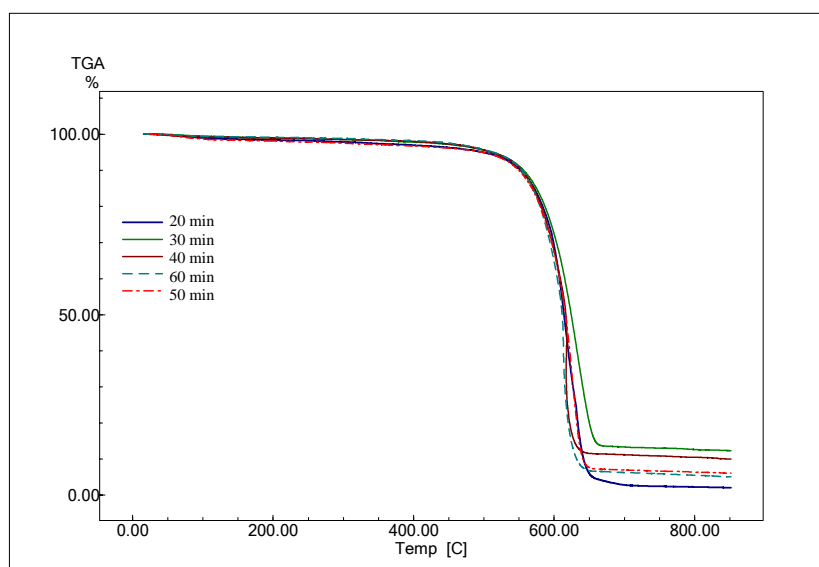


Figura 4.34 Analisi TGA al variare del tempo di reazione (20-30-40-50-60 min)

Il tempo di reazione di 60 min è risultato favorevole per ottenere un *carbon deposit* elevato (1917%) mantenendo una buona qualità del prodotto. Questo risultato potrebbe essere utilizzato per una produzione su larga scala. Infatti, con questa resa, i nanotubi sono puri al 95% circa e questi prodotti potrebbero essere utilizzati direttamente nella produzione di nanocompositi senza ulteriore purificazione.

4.4.5 Conclusioni

Sono stati preparati catalizzatori monometallici e bimetallici su zeolite NaY e sono stati sintetizzati nanotubi multiparete utilizzando l'etilene come sorgente di carbonio. Le reazioni hanno avuto luogo a 700 °C per 20 min. Il gas inerte utilizzato è stato l'azoto. Dalle varie analisi (SEM, TEM, analisi termiche) si rileva che la variazione della quantità di catalizzatore, utilizzato nella navetta durante la sintesi, e la variazione dei flussi di gas hanno portato a risultati significativi in termini di carbon deposit. Il valore più alto ottenuto è stato 530 % nel caso di utilizzo di catalizzatore bimetallico e rapporto C_2H_4/N_2 pari a 1,93.

Dalle analisi SEM e TEM si è visto che il prodotto finale è di buona qualità; in pochi casi è stata riscontrata la presenza di materiale di supporto e nanoparticelle metalliche. Non è necessaria la fase di purificazione poiché c'è un alto tenore di nanotubi nel prodotto finale. Il passo successivo è stato quello di approfondire lo studio della relazione che intercorre tra i parametri di reazione e la quantità e qualità del prodotto.

Sono stati testati diversi catalizzatori preparati utilizzando differenti supporti e variando le percentuali di metalli catalitici. Dopo aver stabilito il catalizzatore più attivo nella sintesi (in rapporto al massimo carbon deposit raggiunto) ne è stata ottimizzata la quantità da utilizzare nelle reazioni.

Anche il tempo di reazione è stato studiato. Le migliori condizioni che hanno portato ad un valore di 1917 % di *carbon deposit* sono state osservate per: 700 °C, 60 min di reazione, rapporto dei flussi di gas pari a 1,93, catalizzatore a base di Co-Fe/NaY (2,5-2,5 % wt) e quantità dello stesso pari a 0,25 g.

4.5 MWCNT ottenuti da pellet impregnati

Oltre alla zeolite NaY usata come supporto nella preparazione del catalizzatore è stato condotto uno studio sull'utilizzo di pellet come supporto. In particolare sono stati utilizzati dei pellet di zeolite A e di allumina. Il catalizzatore, in entrambi i casi, è stato preparato per impregnazione dei pellet con una percentuale di Fe e Co al 2,5-2,5 %.

Le sintesi sono avvenute a 700 °C, per 20 min, con un rapporto etilene/azoto pari a 1,93. Bisogna sottolineare che un tappeto denso di nanotubi di carbonio può essere formato su catalizzatori appositamente preparati su allumina [44]. Per questo motivo è interessante testare l'utilizzo di pellet di allumina attraverso una preparazione più semplice. I pellet di zeolite A sono studiati per paragonare due supporti differenti.

4.5.1 MWCNT ottenuti da pellet di zeolite A

La Figura 4.35 mostra i nanotubi cresciuti su pellet di zeolite A, la resa ottenuta (15%), non dimostra buoni livelli di attività catalitica nelle condizioni di sintesi prescelte. In effetti dalle immagini SEM (Figura 4.35) si nota la presenza elevata della zeolite A. Aumentando l'ingrandimento (Figura 4.35 d) si evidenziano meglio i nanotubi formati su questo

catalizzatore, essi si presentano aggrovigliati, di lunghezza non elevata e con diametri di circa 60 nm.

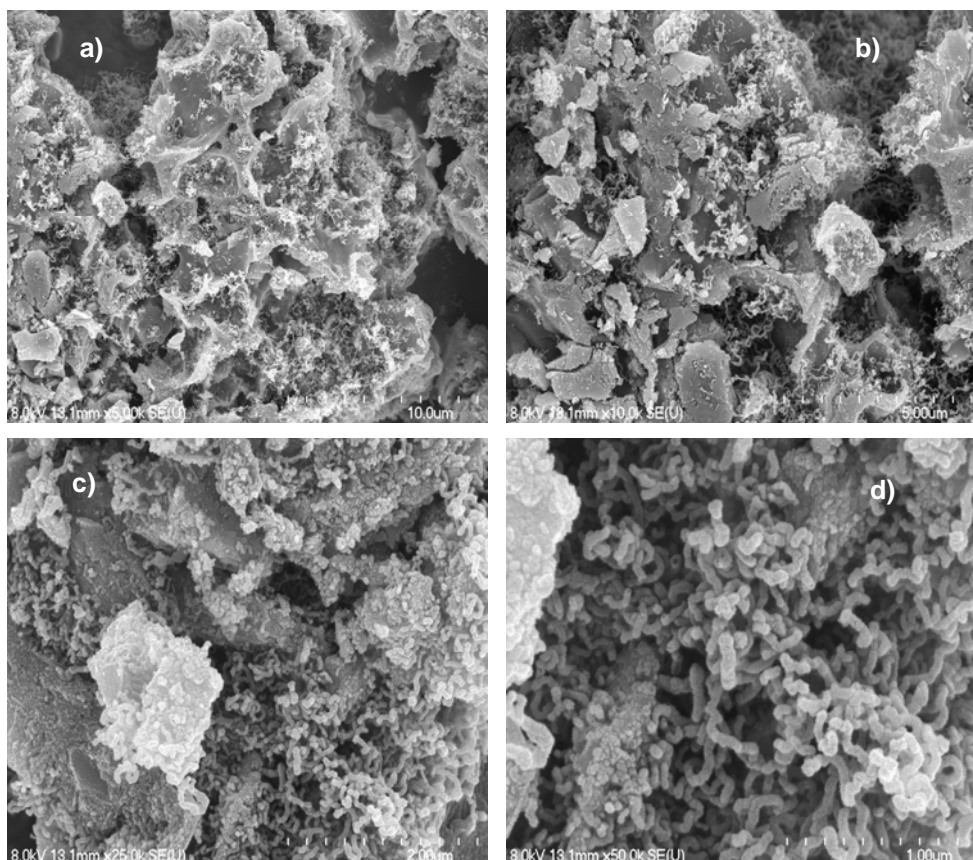


Figura 4.35 Nanotubi di carbonio su pellet di zeolite A (Co-Fe 2,5-2,5 %) a vari ingrandimenti: a) 10 μ m, b) 5 μ m, c) 2 μ m, d) 1 μ m

4.5.2 MWCNT ottenuti da pellet di allumina

Nel caso dei pellet di allumina il carbon deposit ottenuto è stato pari al 113% e questo risultato ha motivato uno studio più approfondito delle caratteristiche morfologiche e strutturali dei nanotubi prodotti. Di seguito sono riportate le analisi SEM (ESEM FEG QUANTA 200) per lo studio morfologico a bassi ingrandimenti (Figura 4.36).

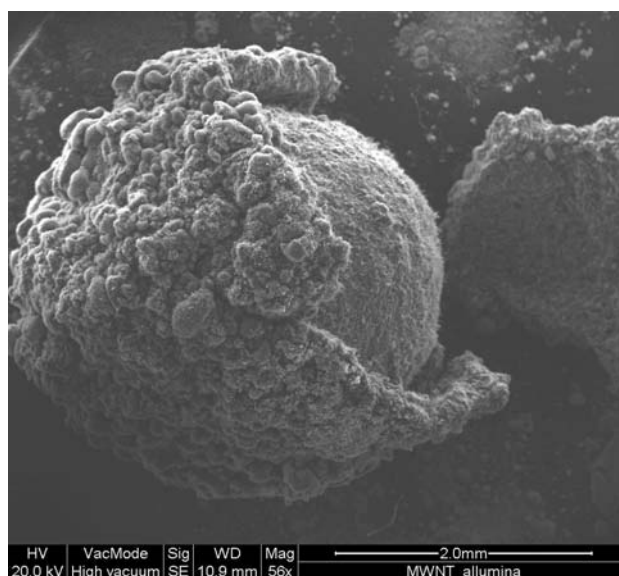


Figura 4.36 Nanotubi di carbonio cresciuti su pellet di allumina (Co-Fe 2,5-2,5 %)

Nella Figura 4.36 si può osservare la struttura sferica dell'allumina impregnata dopo la reazione. Tutta la superficie è stata attiva nella crescita dei nanotubi come si evidenzia dall'immagine. I nanotubi sono cresciuti ricoprendo tutta la sfera uniformemente con uno spessore di circa 220 μm . Per ingrandimenti più alti si possono vedere fasci e grovigli di nanotubi (Figura 4.37)

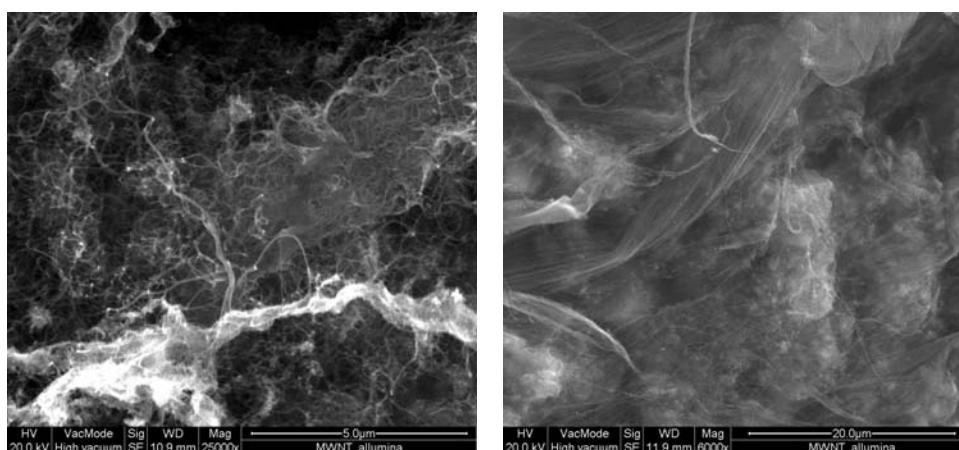


Figura 4.37 Immagini SEM di CNT prodotti su pellet di allumina (Co-Fe 2,5-2,5 %)

Nella Figura 4.38 sono riportate le immagini a più alti ingrandimenti in cui si possono osservare meglio le caratteristiche morfologiche dei CNT. Essi sono lunghi qualche decina di micron ed in alcuni casi si riscontrano nanotubi elicoidali sotto forma di “nanospring” (Figura 4.38 c) e d)).

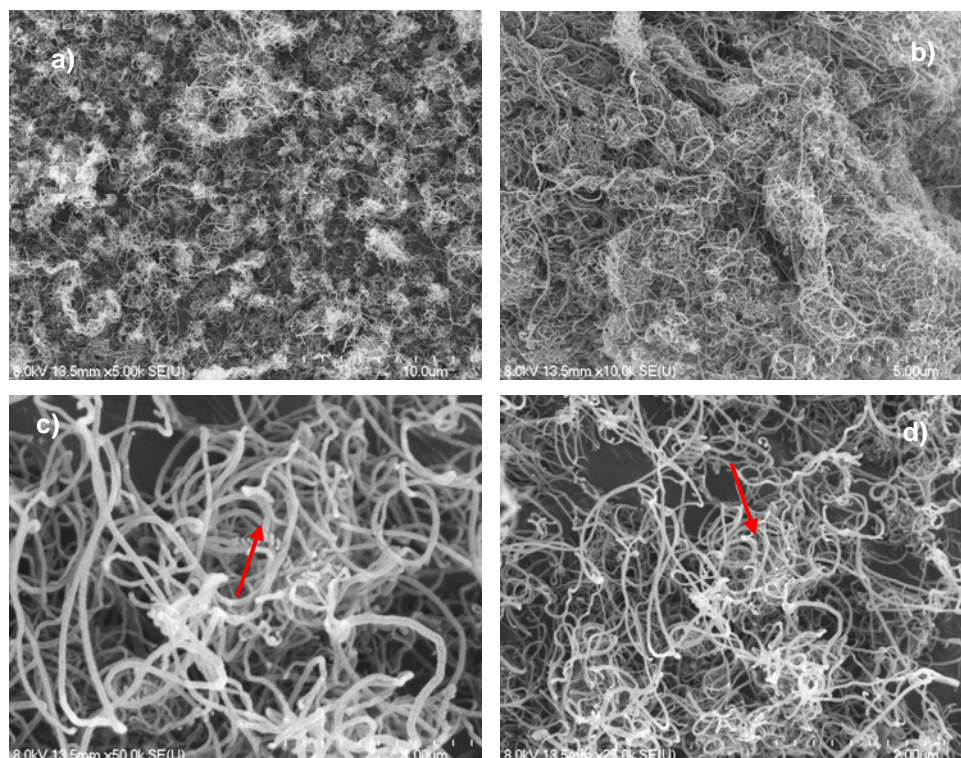


Figura 4.38 Immagini SEM dei CNT prodotti su pellet di allumina (Co-Fe 2,5-2,5 %):
le frecce rosse indicano la presenza di “nanospring”

I nanotubi di carbonio cresciuti su allumina sono stati caratterizzati anche tramite analisi FESEM ed HRTEM (Eni S.p.A., Centro Ricerche di San Donato Milanese):

- **FESEM:** Microscopio Hitachi S-4000 Field Emission (accelerazione 5-10kV) equipaggiato con microanalisi EDX Quantum. I campioni sono stati osservati sia ‘as-synthesised’, sia dopo dispersione in

isopropanolo e sonicazione per verificare che non ci fossero alterazioni della morfologia

- **HRTEM:** Microscopio JEOL 3010 (accelerazione max 300 kV; $C_s=0.57$ mm; risoluzione max 1.7 Å). I campioni sono stati analizzati a 200kV; sono stati dispersi in isopropanolo e ultrasonicati ed infine depositi su una griglia di rame per l'analisi TEM.

La microanalisi EDX rivela la presenza nel campione del supporto alluminico, ben visibile nelle micrografie FESEM (Figura 4.39) e di residui del catalizzatore utilizzato per la sintesi (Fe e Co). Morfologicamente il campione si presenta come un “groviglio” di nanotubi di carbonio intorno al supporto alluminico (Figura 4.40); tale morfologia è analoga a quella pubblicata in molti lavori [38] e viene talvolta definita “spaghetti-like” [39]. Un'analisi dettagliata ad alti ingrandimenti (Figure 4.41 e 4.42) rivela che i nanotubi hanno diametri variabili (tipicamente 10-40nm), nonché diverse lunghezze e curvature. L'analisi mediante HRTEM conferma questa variabilità (Figure 4.43, 4.44 e 4.45) e rivela la presenza di aspetti caratteristici di questo tipo di sistemi: la presenza di “kinks” [40] o “buckling” [41], diametri e spessori (numero di layer grafiteici) delle pareti variabili, curvature, difetti [40] intrappolamento di catalizzatore, es. Co, a formare punte chiuse o anelli [38] (Figure 4.46, 4.47 e 4.48). L'analisi in alta risoluzione mostra chiaramente la presenza di spacing grafiteici ($d = 0.34$ nm) a formare le pareti dei nanotubi (Figura 4.46), analogamente a quanto ampiamente pubblicato in letteratura [38].

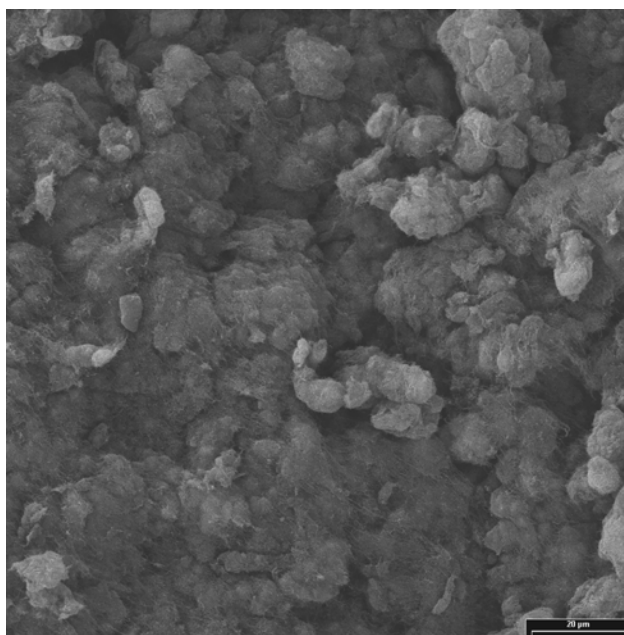


Figura 4.39 Immagine FESEM (15kV) a medi ingrandimenti che mostra la crescita dei nanotubi sul substrato alluminico (Co-Fe 2,5-2,5 %)

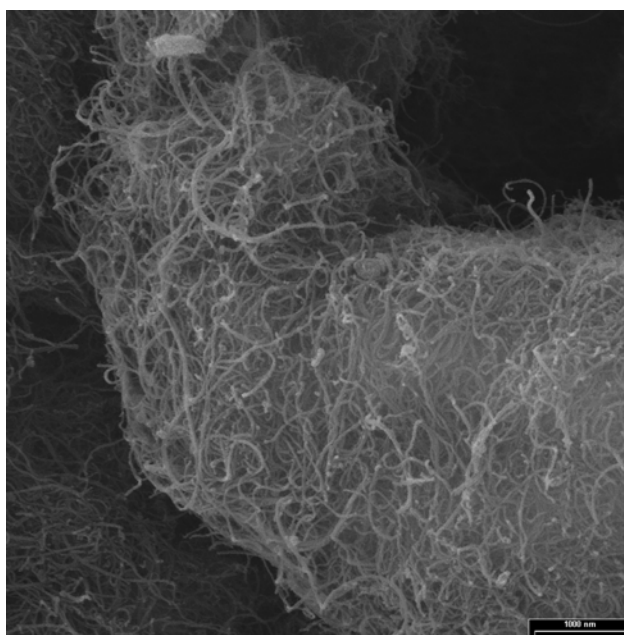


Figura 4.40 Immagine FESEM (15kV) che mostra la crescita dei nanotubi sul substrato alluminico (Co-Fe 2,5-2,5 %)

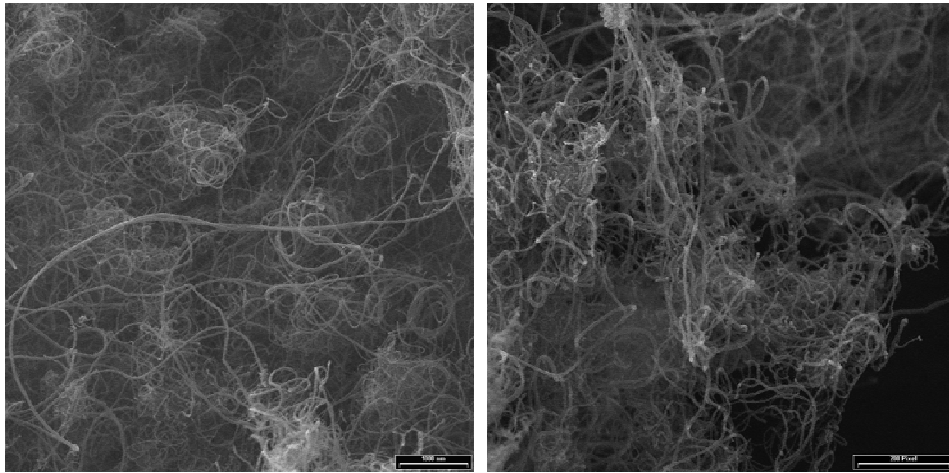


Figura 4.41 Immagine FESEM (15kV) che mostra i diversi spessori e le diverse lunghezze dei nanotubi (Co-Fe 2,5-2,5 %)

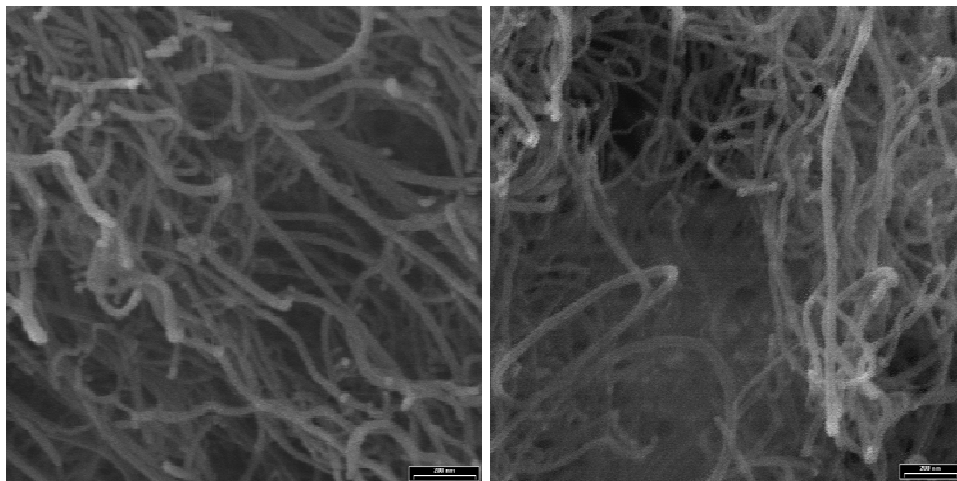


Figura 4.42 Immagini FESEM (15kV) ad alti ingrandimenti dei MWCNT su substrato alluminico (Co-Fe 2,5-2,5 %)

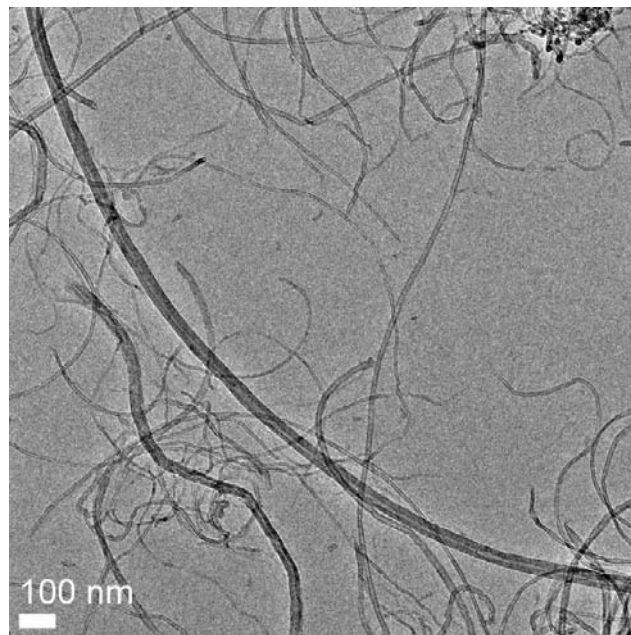


Figura 4.43 Immagine TEM (200kV) del campione MWCNT su substrato alluminico (Co-Fe 2,5-2,5 %); sono evidenti nanotubi di carbonio con diametri diversi (min 10nm; max: 40nm).

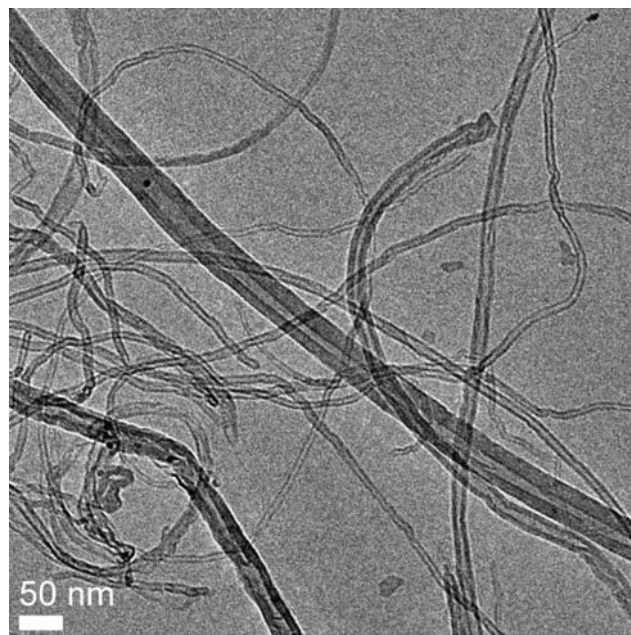


Figura 4.44 Immagine TEM (200kV) del campione MWCNT su substrato alluminico (Co-Fe 2,5-2,5 %); sono evidenti nanotubi di carbonio con diametri diversi (min 10nm; max: 40nm).

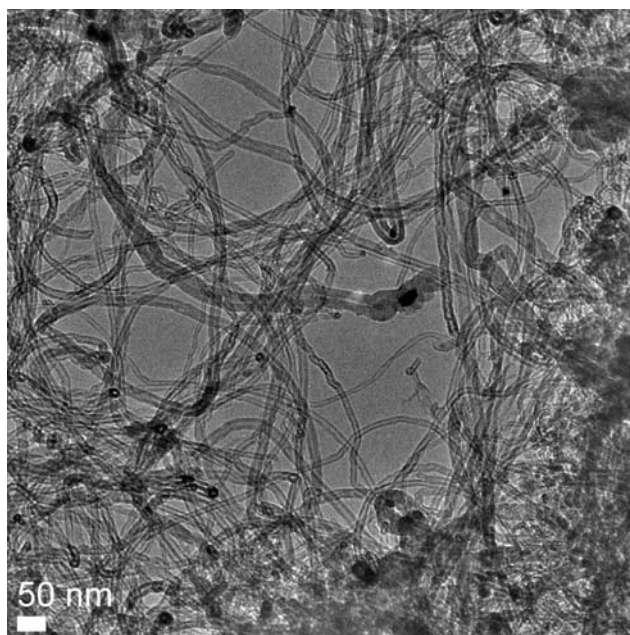


Figura 4.45 Immagine TEM (200kV) del campione MWCNT su substrato alluminico (Co-Fe 2,5-2,5 %): è evidente la presenza dell'allumina, la presenza di "coils", di curvature e di residui di catalizzatore.

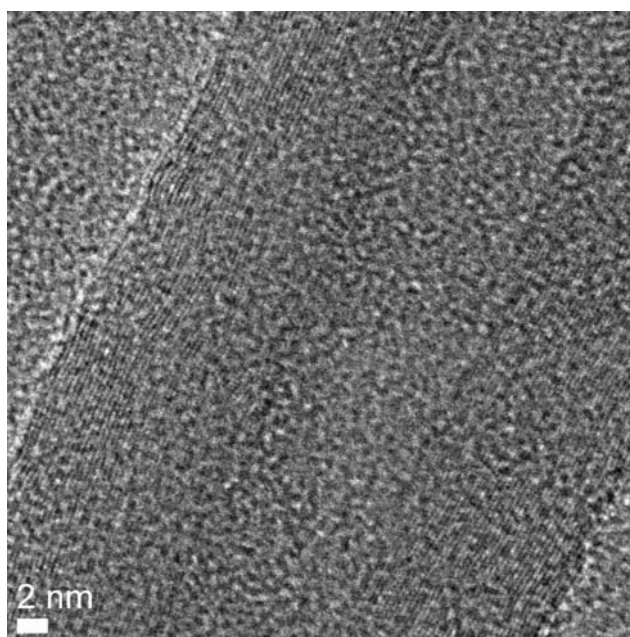


Figura 4.46 Immagine HRTEM (200kV) in cui sono evidenti le pareti multiwall con spacing grafiteo ($d=0.34\text{nm}$)

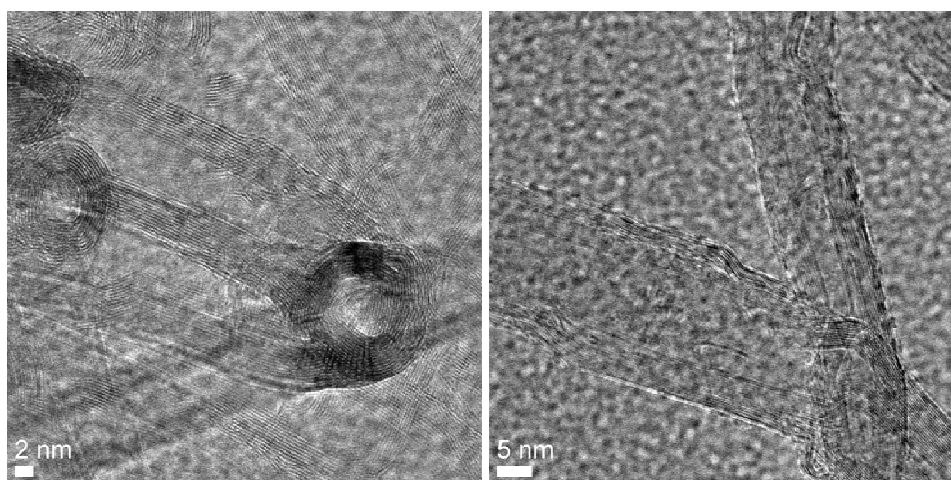


Figura 4.47 Immagine HRTEM (200kV) in cui sono evidenti la presenza di “coils” (sinistra) e di “kinks” o “bundling” (destra)

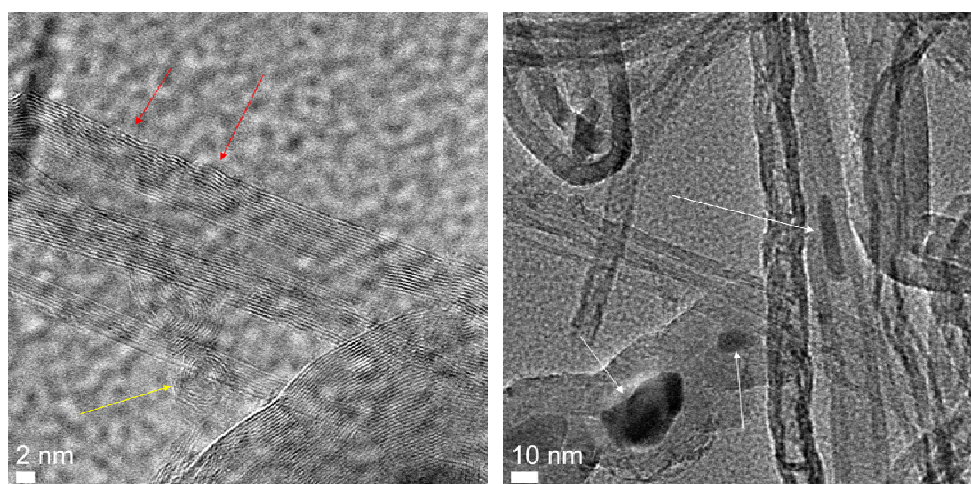


Figura 4.48 Immagine HRTEM (200kV) in cui sono evidenti la presenza di difetti (freccia rossa), anelli (freccia gialla), residui di catalizzatore (freccie bianche).

4.5.3 Conclusioni

Oltre ai catalizzatori a base di NaY, di SiO₂ e silicalite sono stati presi in esame supporti sotto forma di pellet. Precisamente si tratta di zeolite A e di allumina. I catalizzatori sono stati preparati per impregnazione di una soluzione di sali di metalli a base di Co e Fe con una percentuale in peso pari a 2,5-2,5 %. Le condizioni di sintesi sono state scelte in base alle

condizioni ottimali ottenute dai precedenti studi utilizzando l'etilene come sorgente di carbonio.

I pellet di allumina sono risultati più attivi nella formazione di MWCNT rispetto ai pellet di zeolite A. La percentuale di carbon deposit nel primo caso è stata del 113 %, mentre nel secondo caso del 15 %. Entrambi i prodotti sono stati studiati tramite analisi microscopiche (SEM e TEM). Dalle immagini si riscontra una qualità più bassa per i nanotubi prodotti su zeolite A, mentre tutta la superficie dei pellet di allumina risulta essere attiva nella formazione dei CNT.

Questo studio deve essere approfondito per arrivare alle condizioni in cui possa crescere un tappeto denso di nanotubi. Si deve ottimizzare, per esempio, la quantità di catalizzatore per unità di pellet per raggiungere le condizioni utilizzate per un tappeto denso di nanotubi su allumina [44].

Bibliografia

1. S. Iijima, *Physica B* 323, 1, (2002)
2. J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, E.P. Krinichnaya, A.V. Krestinin, R.O. Loutfy, A.P. Morawsky et al., *Carbon* 39, 761 (2001)
3. T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan, *Nature* 358, 220 (1992)
4. N. Tombros, L. Buit, I. Arfaoui, T. Tsoufis, D. Gournis, P.N. Trikalitis et al., *Nano Lett* 8, 3060 (2008)
5. T. Tsoufis, P. Xidas, L. Jankovic, D. Gournis, A. Saranti, T. Bakas et al., *Diam Relat Mater* 16, 15 (2007)
6. T. Tsoufis, L. Jankovic, D. Gournis, P.N. Trikalitis and T. Bakas, *Mater Sci Eng B* 152, 44 (2008)
7. A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, J. B.Nagy, *Materials* 3, 3092 (2010)
8. C.L. Cheung, A. Kurtz, H. Park and C.M. Lieber, *J Phys Chem B* 106, 2429 (2002)
9. H. Ago, S. Imamura, T. Okazaki, T. Saito, M. Yumura and M. Tsuji, *J Phys Chem B* 109, 10035 (2005)
10. Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, *J Phys Chem B* 105, 11424 (2001)
11. W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou and W.Y. Zhou et al., *Science* 274, 1701 (1996)
12. Hernadi, K.; Konya, Z.; Siska, A.; Kiss, J.; Oszko, A.; B.Nagy, J.; Kiricsi, I. *Mat. Chem. Phys.* 77, 536 (2003)
13. C. Oncel and Y. Yurum, *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct* 14, 17 (2006)
14. N. Zhao, C. He, Z. Jiang, J. Li and Y. Li, *Mater Lett* 60, 159 (2006)
15. Q. Li, H. Yan, J. Zhang and Z. Liu, *Carbon* 42, 829 (2004)
16. L.P. Biro, S. Lazarescu, Ph. Lambin, P.A. Thiry, A. Fonseca, J. B.Nagy and A.A. Lucas, *Phys. Rev. B* 56, 12490 (1997)
17. D. Gournis, M.A. Karakassides, T. Bakas, N. Boukos, D. Petridis, *Carbon* 40, 2641 (2002)
18. M. Corrias, Y. Kihn, P. Kalck and P. Serp, *Carbon* 43, 2820 (2005)
19. Y. Li, X. Zhang, L. Shen, J. Luo, X. Tao and F. Liu et al., *Chem Phys Lett* 3, 895 (2002)

20. H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, *Chem Phys Lett* 260, 471 (1996)
21. P. Ramesh, N. Kishi, T. Sugai and H. Shinohara, *J Phys Chem B* 110, 130 (2006)
22. P. Ciambelli, D. Sannino, M. Sarno, A. Fonseca,; J. B.Nagy, *Carbon* 43, 631 (2005)
23. C.H. Cheng, T.H. Bae, B.A. McCool, R.R. Chance, S. Nair and C.W. Jones, *J Phys Chem C* 112, 3543 (2008)
24. Y. Chen, D. Ciuparu, S. Lim, Y. Yang, G.L. Haller, L. Pfefferle, *J Catal* 225, 453 (2004)
25. W.E. Alvarez, F. Pompeo, J.E. Herrera, L. Balzano, D.E. Resasco, *Chem Mater* 14, 1853 (2002)
26. P. Umek, J.W. Seo, K. Hernadi, A. Mrzel, P. Pechy, D.D. Mihailovic et al., *Chem Mater* 15, 4751 (2003)
27. T. Hayashi, Y. Ahm Kim, T. Matoba, M. Esaka, K. Nishimura, T. Tsukada et al., *Nano Lett* 3, 887 (2003)
28. K.S. Triantafyllidis, S.A. Karakoulia, D. Gournis, A. Delimitis, L. Nalbandian, E. Maccallini, P. Rudolf *Microporous and Mesoporous Materials* 110, 128 (2008)
29. E. Flahaut, A. Govindaraj, A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset, C.N.R. Rao, *Chem Phys Lett* 300, 236 (1999)
30. E. Dervishi, Z. Li, Y. Xu, V. Saini, F. Watanabe, A.R. Biris et al., *Particul Sci Technol: An Int J* 27, 222 (2009)
31. H. Kathyayini, N. Nagaraju, A. Fonseca and J. B.Nagy, *J Mol Catal A: Chem* 223, 129 (2004)
32. J. Cheng, X. Zhang, Z. Luo, F. Liu, Y. Ye, W. Yin et al., *Mater Chem Phys* 95, 5 (2006)
33. T. Zhang, L. Kumari, G.H. Du, W.Z. Li, Q.W. Wang, K. Balani, A. Agarwal, *Composites: Part A* 40, 86 (2009)
34. K. Hernadi, A. Fonseca, J. B.Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, *Appl Cat A: General* 199, 245 (2000)
35. W. Kim, H.C. Choi, M. Shim, Y.M. Li, D.W. Wang, H. Dai, *Nano Letters* 2, 703 (2002)
36. C. Klinke, J-M Bonard, K.Kern, *Surf Sci* 492, 195 (2001)
37. A. Fonseca, K. Hernadi, J. B.Nagy, D. Bernaerts, A. A.Lucas, *J. Mol. Catal A: Chem* 107, 159 (1996)
38. E.T. Thostenson, Z. Ren e T. Chou, *Composites Science and Technology* 61, 1899

- (2001)
39. J.G. Lavin, S. Subramoney, R. S. Ruoff, S. Berber, D. Tomanek, Carbon 40, 1123 (2002)
40. J. F. Despres, E. Daguerre e K. Lafdi, in “Carbon Nanotubes”, ed. Endo, Iijima e Dresselhaus, Pergamon, Exeter 1996
41. Q. Kong, J. Zhang, Polymer Degradation and Stability 92, 2005 (2007)
42. K. Y. Tran, B. Heinrichs, J-F Colomer, J-P Pirard, S. Lambert, Appl Cat A: General 318, 63 (2007)
43. K. Hernadi, A. Gaspar, J. W. Seo, M. Hammida, A. Demortier, L. Forró, J. B. Nagy, I. Kiricsi Carbon 42, 1599 (2004)
44. G. Otieno, A.A. Koos, F. Dillon, A. Wallwork, N. Grobert, R. I. Todd, Carbon 48, 2212 (2010)

