

Conclusioni e Sviluppi Futuri

L'obiettivo principale della tesi è stato l'ottimizzazione dei parametri di sintesi dei nanotubi di carbonio multiparete, finalizzata alla loro produzione in grandi quantità, mantenendo elevati livelli di qualità.

Una prima fase è consistita nella progettazione e nella realizzazione dell'impianto per la produzione dei nanotubi.

Tra le varie tecniche di sintesi possibili, è stata scelta la CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition).

Il metodo consiste nella decomposizione di un idrocarburo in fase vapore su un catalizzatore a base di metalli di transizione. Le temperature operative sono tra 600 e 1000 °C. Questo metodo è il più promettente per una serie di motivi:

- agevole controllo dei parametri di reazione,
- bassa temperatura di reazione,
- possibilità di ottenere alte rese,
- scalabilità,
- costo del processo relativamente basso.

I catalizzatori prevalentemente utilizzati sono stati preparati tramite impregnazione di sali di metalli di transizione su zeolite NaY. Successivamente è stato sperimentato l'impiego originale di pellet di zeolite A e di allumina come supporti.

I metalli di transizione scelti sono quelli maggiormente utilizzati in letteratura, cioè Fe, Co, Ni e Mo. Tali metalli sono stati testati da soli o in miscela. I catalizzatori risultati più attivi sono stati quelli bimetallici.

Una particolare attenzione è stata posta alla preparazione del catalizzatore: l'obiettivo è stato quello di renderlo il più omogeneo possibile, realizzando una buona dispersione delle nanoparticelle metalliche sul supporto.

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.

Inizialmente sono stati sintetizzati i nanotubi utilizzando l'acetilene come sorgente di carbonio e la zeolite NaY, impregnata con una soluzione di sali di metalli di transizione (Fe, Co e Fe-Co), come catalizzatore.

I parametri della reazione sono stati:

- Temperatura: 600 °C;
- Tempo di reazione: 60 min;
- Rapporto tra flussi acetilene/azoto: variabile;
- Quantità di catalizzatore: variabile.

Il più alto valore di carbon deposit ottenuto è stato pari al 29 %. I prodotti ottenuti sono stati caratterizzati tramite microscopia elettronica a scansione (SEM), microscopia elettronica a trasmissione (TEM) ed analisi termiche (TGA-DTA). Dalle immagini SEM si sono potute studiare la morfologia dei nanotubi e la presenza di prodotti secondari. Dalle analisi TEM è stato possibile esaminare le caratteristiche strutturali dei nanotubi quali diametri, numero di pareti, livello di grafitizzazione, occasionale presenza di difetti, dimensione di nanoparticelle di catalizzatore, apertura delle estremità dei nanotubi.

Le analisi termiche sono risultate utili nello studio della purezza dei campioni e per verificare la presenza di altri materiali carboniosi oltre ai

nanotubi. Queste tre tecniche hanno permesso di valutare la qualità dei prodotti ottenuti e di valutare la necessità o meno di effettuare una fase di purificazione.

In effetti, nel caso dell'utilizzo dell'acetilene, il confronto dei risultati delle varie analisi ha evidenziato la necessità di una successiva fase di purificazione, in quanto sono state ritrovate particelle di catalizzatore in quantità elevate.

Per limitare gli inconvenienti della fase di purificazione, è stato testato l'utilizzo dello stesso catalizzatore con un altro idrocarburo come sorgente di carbonio, mantenendo l'obiettivo di migliorare la qualità dei nanotubi prodotti. È stato scelto l'etilene, per il suo più ampio utilizzo industriale. I parametri di reazione sono stati:

- Temperatura: 700 °C;
- Tempo di reazione: variabile;
- Rapporto tra flussi di etilene/azoto: variabile;
- Quantità di catalizzatore: variabile.

Dalle analisi effettuate (SEM, TEM, analisi termiche) si è rilevato 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 pari al 530 % nel caso di utilizzo di catalizzatore bimetallico e rapporto C_2H_4/N_2 pari a 1,93. Il prodotto finale è stato di buona qualità; in pochi casi è stata riscontrata la presenza di materiale di supporto e di nanoparticelle metalliche. Visto l'elevato tenore di nanotubi ottenuto, non è stata necessaria la fase di purificazione che prevede l'utilizzo di HF, evitando così i rischi in termini di sicurezza e il deterioramento in termini di qualità di prodotto.

Il valore eccezionale di carbon deposit nel caso dell'etilene è stato il punto di partenza per un'ulteriore ottimizzazione dei parametri di sintesi.

E' stata condotta a questo punto un'analisi parametrica per studiare gli effetti e le interazioni dei principali fattori sulla resa e sulla qualità dei nanotubi prodotti. Lo studio comparativo dei campioni sintetizzati, modificando gradualmente un parametro alla volta ha permesso di realizzare gli obiettivi prefissati.

Sono stati sistematicamente studiati gli effetti delle variazioni dei seguenti fattori: flusso dell'idrocarburo, percentuali di metalli di transizione, tipo di supporto, tempo di reazione e quantità di catalizzatore utilizzata durante la sintesi.

Il massimo valore di carbon deposit (pari a 1917 %) si è ottenuto alle seguenti condizioni: 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.

L'aspetto più interessante è che questo notevole risultato in termini di carbon deposit è associato ad un'ottima qualità dei nanotubi ottenuti. Le immagini TEM ad alta risoluzione evidenziano un buon livello di grafitizzazione, consentono di stabilire parametri strutturali quali il numero di pareti, i diametri interni ed esterni, la trascurabile presenza di nanoparticelle metalliche e di residui catalitici. Ciò è confermato anche dalle analisi termiche che mostrano un unico picco in corrispondenza del processo di combustione dei nanotubi.

Il risultato più originale di questo lavoro di tesi consiste fondamentalmente nei valori delle rese in deposito di carbonio ottenute. Allo stato dell'arte non risultano articoli scientifici che riferiscano rese così elevate in corrispondenza di condizioni di sintesi equivalenti. Nel capitolo 4

è stato condotto uno studio comparativo con i lavori paragonabili presenti in letteratura.

I risultati ottenuti motivano una possibile estensione su larga scala. La produzione di nanotubi in grandi quantità rappresenta la sfida cruciale per le loro future applicazioni. Significativi progressi degli ultimi anni includono la messa a punto di metodi e protocolli di sintesi CVD innovativi. Lo studio sperimentale, condotto per l'ottimizzazione dei parametri, rappresenta una condizione essenziale per il progetto e la realizzazione degli impianti per la loro produzione commerciale. In questo caso il fattore costo diventa cruciale. In primo luogo l'utilizzo ottimale delle potenzialità del catalizzatore, poi l'ottimizzazione dei flussi di gas sorgenti di carbonio risultano decisivi per lo scale-up industriale.

Questa tesi di dottorato potrà servire come base per studi ulteriori sull'ottimizzazione del processo produttivo.

Per esempio, l'uso di un reattore a letto fluidizzato o di un reattore rotante potrà migliorare l'efficienza sia del catalizzatore che della sorgente di carbonio utilizzata.

Un altro risultato originale, anche per la praticità di utilizzo, ha riguardato l'uso di pellet di allumina o di zeolite impregnati in una soluzione di sali di metalli a base di Fe e Co. Anche in questo caso i risultati sono stati più che soddisfacenti e non esistono in letteratura altri studi che documentano sperimentazioni di questo tipo.

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). In

alcuni campioni è stata riscontrata la presenza di nanotubi di lunghezza dell'ordine delle decine di micron. Dalle immagini si evidenzia comunque 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.

Questi ultimi risultati necessitano ulteriori approfondimenti e possono costituire il punto di partenza per promettenti direzioni di sviluppo. Si può ottimizzare, per esempio, la quantità di catalizzatore per unità di pellet per raggiungere le condizioni utilizzate per un tappeto denso di nanotubi su allumina.