

2

Metodi di Sintesi

2.1 Introduzione

In letteratura sono molti i contributi relativi alla sintesi dei nanotubi di carbonio (CNT) ed essi sono correlati alla famiglia dei fullereni [1-4]. In questo capitolo vengono raccolte una serie di informazioni incrociate tra i lavori precedenti ed i nuovi articoli riguardanti la sintesi dei CNT.

Fin dalla loro scoperta, i CNT hanno riscosso grande interesse, sia per la spiegazione della scienza mono-dimensionale sia per la molteplicità di potenziali applicazioni degli stessi in molti settori. Sebbene Iijima è stato riconosciuto come il loro scopritore nel 1991 [5], le prime notizie su questi tubuli cavi di dimensioni nanometriche sono state fatte da ricercatori russi a metà degli anni 50 [6]. Nel 1960 il gruppo di ricerca di Roger Bacon ha prodotto i CNT [7]. Ma essi sono stati osservati probabilmente per la prima volta da Endo nel 1970, tramite microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM), mentre stava osservando delle fibre di carbonio ottenute per pirolisi di benzene e ferrocene a 1000 °C [8,9]; altrettanto Tibbetts descrisse dei materiali simili ai CNT nel 1984 [10]. Ad ogni modo, Iijima è stato il primo a riconoscere che i CNT erano fatti da tubi concentrici ciascuno dei quali formato da fogli di grafene arrotolati su sé stessi, mentre il modello proposto da Bacon era quello di fogli di grafene arrotolati a spirale. Iijima e Ichihashi osservarono inizialmente solo CNT multi-parete (MWCNT) (Figura 2.1) con numero di pareti che variavano da 2 a 20, ma in successive pubblicazioni [11], nel 1993, hanno confermato l'esistenza di

CNT a singola-parete (SWCNT) (Figura 2.2) ed hanno descritto le varie chiralità dei differenti SWCNT (Figura 2.3).

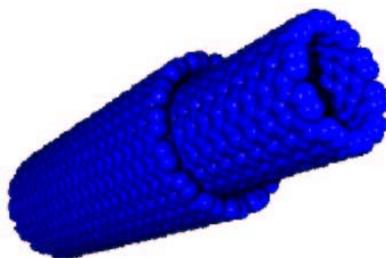


Figura 2.1 *Rappresentazione MWCNT*

Indipendentemente Bethune et al. osservarono SWCNT descritti nella stessa edizione di Nature [12]. Misure di resistenza elettrica, meccanica e termica sono state condotte per MWCNT molto prima che per i SWCNT.

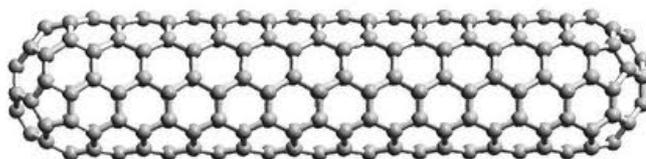


Figura 2.2 *Rappresentazione SWCNT*

Questo è giustificato del fatto che i MWCNT sono più facilmente riproducibili in grande scala rispetto ai SWCNT. Infatti la produzione in massa dei MWCNT è stata riportata meno di un anno dopo la pubblicazione di Iijima nel 1991 da Ebbesen ed Ayan [13]. Essi produssero, tramite il metodo ad arco elettrico utilizzato da Bacon ed Iijima, diversi grammi di MWCNT con purezza al 75%. Questa produzione ha aperto le porte allo studio in grande scala di questi interessanti materiali, ed ha portato a scoprire che i MWCNT possono sostituire materiali convenzionali in tanti campi specialmente per le proprietà di emissione di campo [14]. Allo stato attuale, Motorola, come qualche altra compagnia, ha un prototipo di display a base di MWCNT.

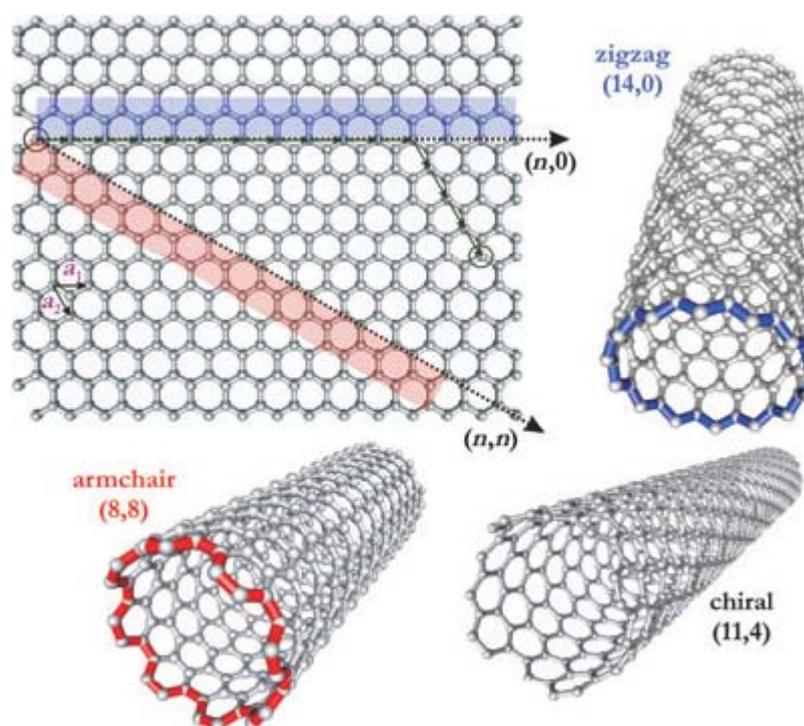


Figura 2.3 Visualizzazione dell'arrotolamento del foglio di grafene

I MWCNT vengono altresì utilizzati come rinforzo in polimeri, la concentrazione di CNT nei materiali compositi ha valore più basso rispetto alle fibre di carbonio precedentemente utilizzate [15-17]. Si utilizzano anche MWCNT allineati per applicazioni ad emissione di campo su diversi substrati. Ad ogni modo, i MWCNT sono utilizzati in molti campi di applicazione. Va notato che i MWCNT nei materiali non hanno ancora una uniforme densità ed ogni miglioramento nella cristallinità di tali materiali incrementa sempre più l'utilizzo degli stessi.

Allo stato attuale la maggior parte delle ricerche si orienta sui SWCNT, che possono essere prodotti a cristallinità più elevata rispetto ai MWCNT. I materiali risultanti hanno proprietà meccaniche, termiche ed elettriche che si avvicinano maggiormente ai valori teorici. Recentemente è stata prodotta una foresta di SWCNT allineati verticalmente e si è vista una

migliore emissione di campo rispetto ai MWCNT [18, 19]. L'ostacolo più grande dell'utilizzo in grande scala è il costo. Nonostante i grandi avanzamenti negli ultimi dieci anni, i SWCNT purificati sono più costosi dei MWCNT. Con il miglioramento del metodo di produzione, l'incremento in resa e purezza, questa differenza di costo diminuirà. Smalley, alla Rice University, ha messo a punto un reattore che utilizza monossido di carbonio ad alta pressione (metodo HiPco) che aveva l'obiettivo di produrre diversi grammi all'ora di SWCNT, ma i risultati non sono stati quelli attesi [20]. Un recente studio di Hata et al. [18] ha ridotto il costo dei SWCNT producendoli via CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition) ottenendoli alla purezza di 99.97%. L'integrazione tra una crescita estremamente efficiente ed un'alta qualità con l'utilizzo di un reattore ottimizzato per una produzione in continuo porterà all'utilizzazione dei SWCNT per applicazioni industriali.

I CNT hanno straordinarie proprietà elettroniche [20, 21] e risultano utili per applicazioni in sensori chimici e biologici [23 - 25]. Risulta, quindi, di fondamentale importanza il controllo della sintesi ed i metodi di purificazione per ottenere in modo selettivo i CNT. In termini di incremento del controllo legato alla crescita dei CNT il metodo CCVD è considerato il più promettente per la sintesi [26, 27-29]. Molte applicazioni in elettronica e per sensori richiedono diametri e chiralità specifici per i CNT. Ci sono numerosi studi sulla produzione di CNT con uniformità di diametri, ma attualmente un solo metodo di sintesi [30] ha portato ad un risultato con una distribuzione regolare dei diametri (CNT al 90% di cui il 67% di CNT sono semiconduttori).

2.2 Metodi di sintesi di CNT

La sintesi dei CNT avviene in diversi modi ed in determinate condizioni: tramite vaporizzazione laser [31], arco elettrico [5, 13], per decomposizione catalitica di idrocarburi in fase vapore (CCVD) [9, 32] (Tabella 2.1), o anche in fiamme di combustione [33].

Tabella 2.1 *Tecniche di sintesi dei nanotubi di carbonio*

METODO	Arco elettrico	Decomposizione catalitica di idrocarburi	Vaporizzazione laser
CHI	Ebbesen and Ajayan, NEC, Japan 1992 ^[13]	Endo, Shinshu University, Nagano, Japan ^[9]	Smalley, Rice, 1995 ^[31]
COME	Fra due elettrodi di grafite viene fatta passare una corrente di 100 A; il carbonio contenuto sull'elettrodo positivo sublima e si rideposita formando morfologie diverse di carbonio tra le quali i nanotubi.	Un gas idrocarburo in combinazione con azoto viene introdotto in una camera di reazione in cui è presente un catalizzatore metallico. In tali condizioni è possibile la crescita di nanotubi per decomposizione catalitica dell'idrocarburo.	E' una variante del metodo ad arco elettrico nel quale la miscela di carbonio e metallo è vaporizzata tramite laser.
RESA	30 - 90%	20 - 100 %	20 - 80%
SWNT	Tubi corti con diametro compreso tra 0,6 e 1,4 nm.	Tubi lunghi con diametro compreso tra 0,6 e 4 nm.	Tubi lunghi (5-20 micron) con diametro compreso tra 1 e 2 nm.
MWNT	Tubi corti con diametro interno compreso tra 1 e 3 nm e diametro esterno approssimativamente 10 nm.	Tubi lunghi con diametro esterno compreso tra 10 e 240 nm.	Tecnica di non grande interesse, troppo costosa. Sintesi di MWNT possibile.
PRO	Si producono facilmente SWNT, MWNT. I SWNT hanno pochi difetti strutturali, è un metodo non troppo costoso, le sintesi sono possibili open air.	Metodo facilmente scalabile per la produzione industriale. I nanotubi prodotti sono lunghi, il processo è semplice, si può controllare il diametro dei SWNT, si hanno purezze elevate.	Sono prodotti principalmente nanotubi a singola parete, si ha un buon controllo della dimensione dei diametri e pochi difetti nella struttura.
CONTRO	I nanotubi sono corti, in generale tutte le dimensioni sono casuali. E' necessaria una fase di purificazione consistente.	I nanotubi prodotti sono generalmente multiparete ma spesso pieni di difetti strutturali.	Tecnica molto costosa perchè richiede laser e potenze elevate, ma è una tecnica in via di ottimizzazione.

2.2.1 Arco elettrico

L'arco elettrico è stato il primo metodo riconosciuto per la produzione sia di SWCNT che di MWCNT ed è stato ottimizzato per una produzione limitata di entrambi. Il metodo è simile al metodo Kratschmer-Huffman per generare fullereni ed alla procedura per ottenere filamenti di carbonio sviluppata da Roger Bacon oltre 30 anni fa (Figura 2.4) [7]. La sintesi tramite scarica ad arco utilizza una bassa tensione ($\sim 12-25$ V) ed un'alta corrente (da 50 a 120 A). La scarica è prodotta tra due elettrodi di grafite, distanti 1 mm, e di diametro compreso tra 5 e 20 mm. L'atmosfera di reazione è formata da un gas inerte, He o Ar, ad una pressione di 100-1000 Torr. Iijima ha prodotto i primi MWCNT attraverso questo metodo [5] ed ha scoperto che i CNT formati sul catodo erano insieme a fuliggine e fullereni. Iijima e Ichihashi, Bethune et al. sono stati i primi a pubblicare riguardo alla produzione di SWCNT [11, 12]. Sia Iijima che Bethune hanno scoperto che i SWCNT possono formarsi con l'aggiunta di un catalizzatore metallico sull'anodo, in particolare, Iijima ha utilizzato un anodo Fe:C in CH_4 :Ar, mentre Bethune ha utilizzato un anodo Co:C in He. Esistono diverse varianti per il processo di sintesi ad arco elettrico. Per la maggior parte attualmente si usano Ar ed He.

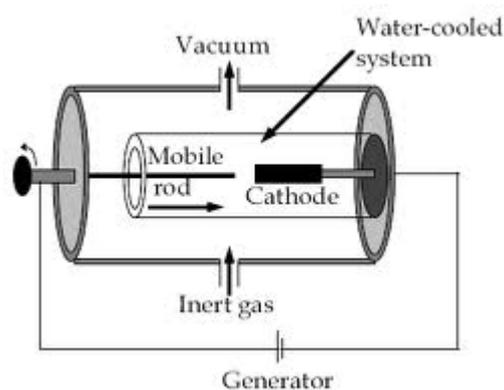


Figura 2.4 Schema della camera ad arco elettrico

Regolando il rapporto dei gas Ar:He, può essere controllato il diametro dei SWCNT; si ottengono diametri inferiori aumentando la quantità di Ar [33]. La distanza anodo-catodo può essere cambiata per variare l'intensità del plasma tra i due elettrodi. La pressione del gas influenza la resa percentuale in peso dei SWCNT [34]. I catalizzatori in genere utilizzati sono a base di Fe, Ni, Co, Mo da soli o in miscela. Risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando catalizzatori bimetallici. Nel prodotto finale sono presenti anche carbonio amorfo e nanoparticelle metalliche incapsulate [35, 36]. In generale, i CNT prodotti tramite questo metodo di sintesi hanno bisogno di purificazione prima dell'utilizzo.

2.2.2 Vaporizzazione laser

Il primo gruppo che su larga scala ha ottenuto la produzione di SWCNT è stato quello di Smalley alla Rice University nel 1996 (Figura 2.5) [31].

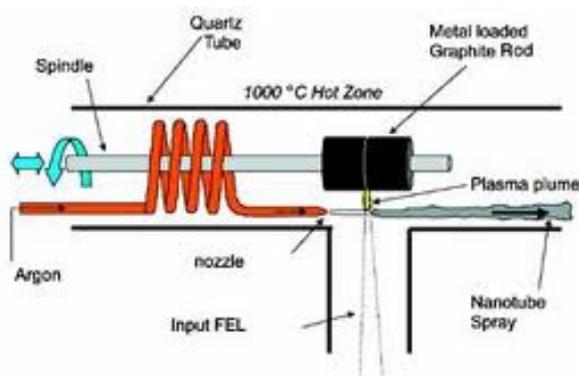


Figura 2.5 Rappresentazione schematica della camera per vaporizzazione laser

La tecnica di vaporizzazione laser prevede che un composto di grafite a base di cobalto e nickel sia posto in un forno a 1000 °C in atmosfera inerte di Ar o He a ~500 Torr e venga vaporizzato con un laser. Può essere utilizzato un

laser ad onda continua o ad onda pulsata. Nella grafite vaporizzata si formano delle particelle di catalizzatore metallico di dimensione nanometrica. Le particelle di metallo catalizzano la crescita dei SWCNT all'interno del plasma, ma si formano allo stesso tempo molti sottoprodotti. I CNT ed i sottoprodotti sono raccolti per condensazione a valle del bersaglio. La resa varia dal 20 all'80% in peso.

I sottoprodotti di sintesi sono costituiti da forme grafitiche di carbonio, carbonio amorfo, 'bucky-onions' (sfere concentriche fullereniche) che circondano particelle catalitiche e fullereni (C_{60} , C_{70} , ecc.). In linea di massima, l'arco elettrico e la vaporizzazione laser sono metodi simili, in entrambi si utilizza la grafite impregnata di metalli per produrre SWCNT ed entrambi i metodi portano alla produzione di MWCNT e fullereni se si utilizza la grafite pura. La distribuzione dei diametri per i SWCNT è approssimativamente compresa tra 1,0 e 1,6 nm.

2.2.3 Sintesi termica

Sintesi termica significa che la produzione di CNT avviene a temperatura moderata, dato che la zona calda del reattore non supera i 1200 °C. Fondamentalmente, diversamente dalle sintesi al plasma, la sintesi termica è riconducibile solo ad energia termica e, in molti casi, a specie catalitiche attive come Fe, Ni, Co per rompere i legami nella corrente sorgente di carbonio e la successiva produzione di CNT. In base alla sorgente di carbonio, talvolta Mo e Ru vengono aggiunti come promotori per rendere l'alimentazione più attiva per la formazione dei CNT. Le sintesi considerate termiche sono la CCVD, la HiPco e quella che avviene nelle fiamme.

2.2.3.1 CCVD (*Catalytic Chemical Vapour Deposition*)

La tecnica CCVD per la produzione di MWCNT è stata descritta per la prima volta da Endo et al. nel 1993 [38]. Nel 1996 Dai del gruppo di Smalley adattò con successo un metodo CVD basato su CO per produrre SWCNT alla Rice University [32]. La tecnica CCVD racchiude un largo range di tecniche di sintesi, dalla formazione di CNT in quantità in grammi alla formazione di SWCNT singoli su substrati di SiO₂ per l'utilizzo in elettronica. La tecnica CCVD porta anche alla produzione di MWCNT per utilizzarli come emettitori di campo [14]. In aggiunta, la CCVD nelle sue varie forme consente di ottenere SWCNT di alta qualità e con rese elevate rispetto agli altri metodi disponibili. La maggior parte dei metodi di produzione dei SWCNT sviluppati discende dal metodo CCVD di base. Semplicemente si fa passare una corrente di idrocarburo su uno stato di catalizzatore metallico ad una temperatura compresa tra 550 e 1200 °C e si ottengono i CNT (Figura 2.6).

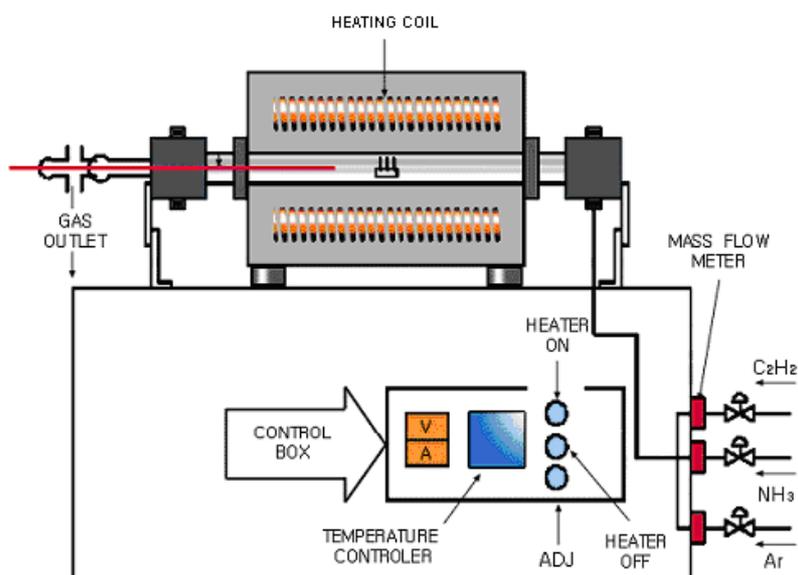


Figura 2.6 Schema di un forno per metodo CCVD

Con il metodo di CCVD possono prodursi SWCNT aventi diametri compresi tra 0,4 e 5 nm, ciò dipende dalle condizioni operative, dalla corrente di gas e dal catalizzatore. La resa può raggiungere il 99% ed il prodotto finale può essere esente da difetti. Tale tecnica verrà approfondita nel dettaglio nelle sezioni 2.3 e 2.4.

2.2.3.2 HiPco

Un tentativo per la produzione di SWCNT in grandi quantità è stato il cosiddetto metodo HiPco (Figura 2.7) [37, 38].

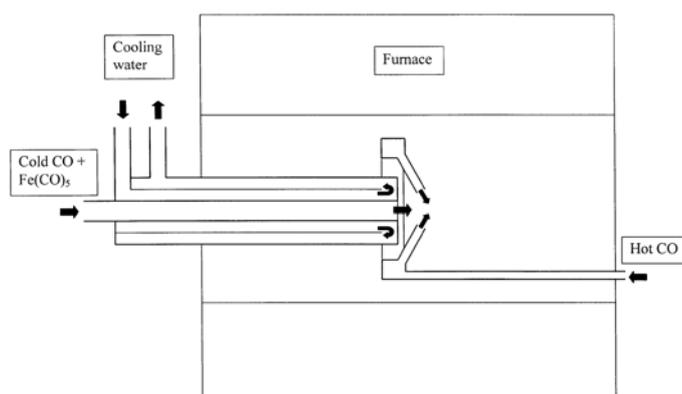


Figura 2.7 Schema della camera di combustione per il metodo HiPco

Nel metodo HiPco il catalizzatore metallico si forma in situ quando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ o $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sono iniettati nel reattore con un flusso di monossido di carbonio (CO) tra 900 a 1100 °C e ad una pressione di 30-50 atm. La reazione per ottenere i SWCNT è la disproporzione di CO da parte di particelle catalitiche di metallo di dimensione nanometrica. I SWCNT ottenuti da questo processo hanno un diametro compreso tra 0,7 e 1,1 nm. Regolando la pressione nel reattore e la composizione del catalizzatore, è possibile modulare la gamma dei diametri dei nanotubi [41]. I risultati ottenuti non sono incoraggianti.

2.2.3.3 Sintesi in fiamme

Sebbene non sia ancora un metodo praticabile per la produzione di SWCNT di alta qualità, la sintesi cosiddetta in fiamme ha le potenzialità per diventare un modo estremamente semplice ed economico per la produzione di CNT. Tramite fiamma è stata dimostrata la produzione di MWCNT fin dai primi anni '90 [42]. I primi ad avere mostrato la produzione di SWCNT tramite fiamma sono stati Vander Wal et al. [43], la fiamma idrocarburica era composta da ~10% di etilene o acetilene con particelle di Fe o Co (cobaltocene, ferrocene, cobalto acetilacetato) diluite in H₂, in He o Ar. Da allora, molti gruppi sono stati capaci di produrre SWCNT [48, 112] ed in un articolo scritto da Heigh et al. sono riportate le specifiche dei vari metodi per la produzione sia di MWCNT che di SWCNT [33]. Le rese attuali sono basse, ma questo metodo è molto attraente perché potenzialmente molto economico.

2.2.4 Sintesi PECVD

Il metodo PECVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition) è stato utilizzato per produrre sia SWCNT che MWCNT. PECVD è un termine generale, che racchiude diversi metodi di sintesi. Sistemi PECVD diretti possono essere utilizzati per la produzione di MWCNT utilizzati come emettitori di campo [49] e SWCNT [51] (Figura 2.8). Un PECVD remoto può essere utilizzato per produrre sia MWCNT che SWCNT [30] (Figura 2.9). Per la sintesi di SWCNT nel sistema PECVD diretto si riscalda il substrato da 550 a 850 °C, utilizzando una miscela di gas CH₄/H₂, ed applicando una potenza di 900 W insieme ad un campo magnetico applicato dall'esterno (500 mT). Il PECVD remoto, messo a punto da Li et al. ha

utilizzato una miscela di CH_4/Ar a 500 mT, con una potenza di solo 50-75 W [30].

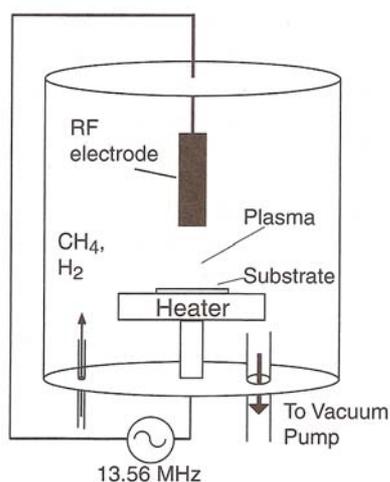


Figura 2.8 Sistema PECVD diretto

Per far crescere i SWCNT tramite HWCVD (hot-wire CVD), una corrente di idrocarburo, con disciolte molecole contenenti ferro, viene fatta passare su un filamento incandescente all'ingresso di un forno per facilitare la rottura, indotta dal plasma, dell'idrocarburo e la conseguente nucleazione dei CNT.

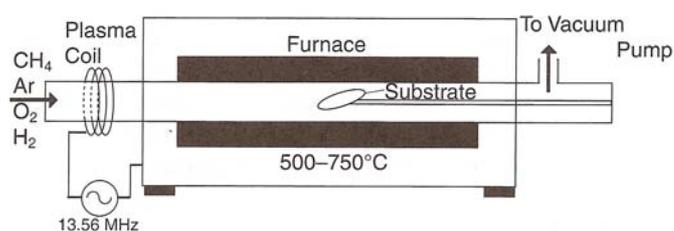


Figura 2.9 Sistema PECVD remoto

Per promuovere la crescita in fase vapore, un substrato può essere collocato a valle in una zona più fredda del forno ($\sim 450^\circ\text{C}$) in modo che i CNT si possano depositare a partire dalla fase vapore sul substrato [52]. Ciò è utile

perché con la riduzione della temperatura del substrato, la varietà di substrati sui quali possono essere sintetizzati i SWCNT aumenta. I metodi PECVD e HWCVD sono essenzialmente un incrocio tra la crescita basata sul plasma e la sintesi tramite CCVD. Al contrario dell'arco elettrico e della vaporizzazione laser, il carbonio usato per la sintesi PECVD proviene da gas CH_4 e CO , per cui non c'è bisogno di una fonte di grafite solida. E' utilizzato un plasma argon-assistito per ottenere C_2 , CH , ed altre specie reattive di carbonio (C_xH_y) per facilitare la crescita a bassa temperatura e pressione.

2.3 Il metodo CCVD

La tecnica CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition) per la sintesi di CNT comprende un gran numero di metodi e teorie. Ci sono migliaia di pubblicazioni degli ultimi 10 anni relative alla CCVD di CNT, in tutte vengono descritte distintamente le condizioni di crescita, i catalizzatori, i substrati, la qualità dei prodotti, i rendimenti ed i diametri [50, 114]. C'è un numero enorme di variabili differenziando le quali si ha la produzione di qualche grammo di CNT puri o la produzione di carbonio amorfo. Il metodo CCVD di seguito sarà analizzato secondo tre diverse direzioni: il meccanismo di crescita, la sorgente di carbonio ed il tipo di catalizzatore. E' importante notare che questi tre punti sono interdipendenti.

2.3.1 Meccanismo di crescita

Fin dai primi CNT, sia singola parete che multiparete, ottenuti tramite CCVD [32], sono stati proposti numerosi modelli per il loro

meccanismo di crescita [53-56]. A prescindere dal numero di pareti, la spiegazione della formazione dei CNT si basa sullo stesso meccanismo. Per cominciare, va osservato che ci sono alcune ipotesi semplificative confermate da numerosi esperimenti e che compaiono nella maggior parte delle teorie di formazione di CNT tramite CCVD: (1) una nanoparticella di catalizzatore attivo (Fe, Ni, Co, ecc) ed il facile accesso alla sorgente di carbonio sono essenziali per la formazione dei CNT, (2) idealmente, una volta che un nanotubo inizia a crescere, il diametro è impostato e non cambierà durante la crescita, (3) al momento della crescita, la particella di catalizzatore ed il nanotubo hanno dimensioni simili [57, 58], ciò porta all'assunzione che (4) una particella porta ad un unico nanotubo nella singola fase di crescita. Ci sono eccezioni (a volte evidenti) a ciascuna di queste ipotesi. Per la prima ipotesi, si deve rilevare che i CNT possono essere prodotti da nanoparticelle di carbonio grafítico riscaldato a temperatura elevata senza la necessità di un catalizzatore, anche se le applicazioni in questo campo sono limitate [59]. Per la seconda, ci sono casi in cui CNT lunghi hanno cambiato chiralità (anche senza cambiare significativamente diametro) lungo l'asse di crescita, ma ciò è dovuto ad un difetto durante la crescita e dovrebbe essere considerato una (ricorrente) eccezione piuttosto che una regola [60]. Inoltre, anche le ipotesi 3 e 4 sono state osservate direttamente, una situazione frequente è stata segnalata e spiegata ed è quella in cui si ha la formazione di fasci di CNT di piccolo diametro (1-3 nm) partendo da particelle di catalizzatore di 10 - 20 nm [61] e di fatto succede tramite la produzione per vaporizzazione laser [31]. Tuttavia, il controllo del diametro secondo quest'ultimo meccanismo di crescita presenta problemi anche nella migliore delle ipotesi. Comunque data la scarsa utilità di fasci di CNT, sarà preso in considerazione solo il meccanismo di formazione uno a uno a partire da nanoparticelle di diametro compreso tra 0,4 e 5 nm.

La crescita di CNT tramite CCVD può essere suddivisa, a seconda della posizione del catalizzatore, in due tipi fondamentali: la cosiddetta crescita in fase gassosa e la crescita sul substrato. Entrambe queste modalità di crescita a loro volta possono essere suddivise in modelli di diffusione di carbonio nel volume e modelli di diffusione superficiale. Nella crescita in fase gassosa la formazione del catalizzatore e la crescita dei CNT si verificano letteralmente a “mezz'aria”. Nella crescita sul substrato, le nanoparticelle di catalizzatore o i precursori metallici sono depositati o su un substrato tipo SiO_2 o su una polvere ad alta superficie specifica, prima della crescita. La chimica di base per i due metodi che portano alla formazione di CNT è simile, tale formazione può avvenire per diffusione di carbonio superficialmente o per diffusione di carbonio nel volume:

1. Diffusione di carbonio superficialmente: la particella di metallo rimane solida, il carbonio scisso diffonde intorno alla superficie, i CNT si formano sul lato della particella di metallo. Poiché il carbonio si rompe continuamente sulla particella, il tubo continua a crescere. Si tratta di un meccanismo comune usato per spiegare la crescita a bassa temperatura, in particolare in presenza di catalizzatore a base di Ni [62].
2. Diffusione di carbonio nel volume: il carbonio come materia prima è "rotto" o ripartito sulla superficie della particella di metallo, similmente alla precedente diffusione. La nanoparticella di metallo scioglie il carbonio fino a raggiungere la saturazione, fino al punto che un nanotubo con una o più pareti cresce dalla superficie esterna. In questa situazione, il metallo può rimanere in forma solida o diventare un nano-gocciolina. Nel caso in cui si trasforma in un liquido, è facile immaginare la goccia dissolvete il carbonio fino a diventare saturo. A questo punto, un nanotubo inizia ad estrudere e lo scioglimento continuo di carbonio fornisce l'alimentazione per il

processo in fase vapore: idrocarburo → metallo – carbonio – liquido → carbonio solido cristallino (vapore – liquido - modello solido). Questo modello è stato originariamente proposto per spiegare la formazione di filamenti di silicio e germanio nel 1960 [63, 64] ed è stato esteso per spiegare la formazione di nanotubi da Saito et al. [65].

Entrambi i meccanismi sono stati osservati indirettamente tramite microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM), in cui il metodo di crescita dipende dalla temperatura, dal tipo di catalizzatore metallico e dal carbonio utilizzato come materia prima.

Durante la crescita su substrato la particella catalitica può restare al suo posto ed avere la funzione di "base" per la crescita del tubo (meccanismo "base-growth"), in questo caso l'interazione tra supporto e catalizzatore è forte, oppure può allontanarsi dal supporto, al quale resta collegata tramite il tubo (meccanismo "tip-growth") quando l'interazione tra supporto e catalizzatore è debole.

Nel primo caso il risultato finale sarà un tubo chiuso da una calotta in carbonio, nel secondo caso sarà invece chiuso dalla particella di catalizzatore (lei stessa spesso ricoperta da carbonio) (Figura 2.10).

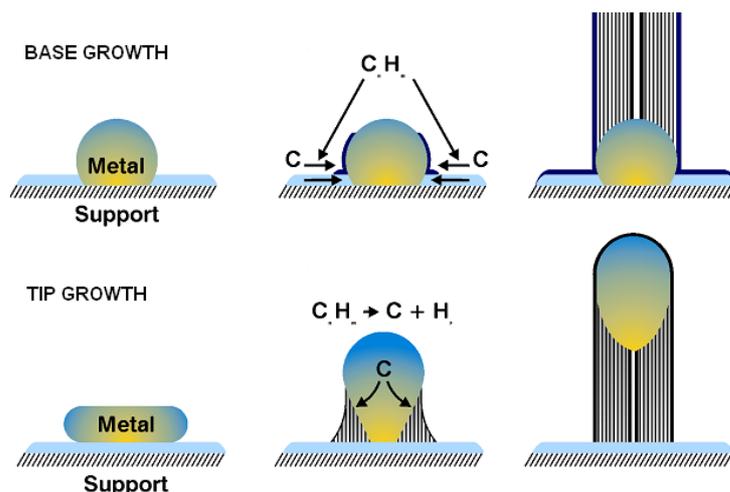


Figura 2.10 Schema dei meccanismi di crescita 'base-growth' e 'tip-growth'

Questi due meccanismi sono stati proposti e, indirettamente, osservati per la crescita delle fibre di carbonio, MWCNT e SWCNT, a seconda del tipo di catalizzatore, di idrocarburi di alimentazione e temperatura di reazione. Se la particella di catalizzatore, dopo la sintesi, si troverà alla base o all'estremità dei CNT ciò dipende in gran parte dal grado di interazione tra particella catalitica e supporto. Per esempio, Huang et al. utilizzano un metodo rapido di riscaldamento che riduce l'interazione delle nanoparticelle catalitiche con il supporto [66]. Come risultato, essi credono che la nanoparticella si stacchi dal substrato mentre i CNT crescono, e la crescita avviene secondo il meccanismo "tip-growth". Se lo stesso campione viene riscaldato lentamente, la particella catalitica rimane attaccata al substrato ed i CNT crescono secondo il meccanismo "base-growth". Gli studi su come manipolare le condizioni di crescita e l'utilizzo di determinati catalizzatori per favorire un meccanismo o l'altro continuano ad essere un importante argomento di ricerca.

Per una particella di catalizzatore di dimensione immutabile, la crescita di CNT dovrebbe continuare fino a quando è attiva l'alimentazione dell'idrocarburo, oppure fino a quando non viene tolto l'apporto di carbonio dalla zona di reazione o fino a quando la presenza di carbonio amorfo o grafítico che copre completamente la particella, blocca il gas. Inoltre, nel caso della "base-growth", la crescita potrebbe rallentare o fermarsi a causa di una lenta diffusione dell'idrocarburo fino alla nanoparticella nella parte inferiore dei CNT. Se nulla impedisce la diffusione di carbonio sulla nanoparticella, e nulla impedisce l'estrusione del nanotubo, la crescita dovrebbe essere continua. In realtà, avvengono reazioni concorrenti nel sito delle nanoparticelle, quali la formazione di gusci di grafite e di carbonio amorfo. Di conseguenza, in condizioni non ottimali di crescita, il carbonio amorfo ricopre la nanoparticella, impedendo alla materia prima di reagire con la particella stessa e bloccando la crescita. In alternativa, se il tubo in

formazione incontra una eccessiva forza esterna, l'energia per formare un nanotubo deve superare tale energia e si verrà a formare un guscio di carbonio grafítico; a questo punto si avrà la nanoparticella rivestita da un guscio in carbonio ed il conseguente non facile accesso del gas necessario alla crescita (Figura 2.11).

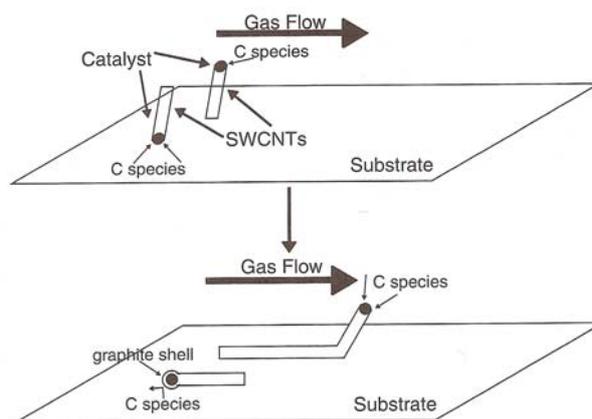


Figura 2.11 Schema del meccanismo di crescita [75]

2.3.2 Alimentazione

La prima sintesi di SWCNT che è stata effettuata con la tecnica CVD è avvenuta utilizzando CO come sorgente di carbonio [32]. Da allora, il metano [25, 112, 113], l'etilene [67, 68], l'acetilene [69], l'etanolo, il metanolo [70], il benzene [71], ed altri idrocarburi, sono stati usati con successo per produrre i CNT a varie temperature ed in presenza di diversi metalli [72]. Dal momento che gran parte della dinamica di crescita non è ben compresa, non c'è una materia prima che fornisce un chiaro vantaggio rispetto alle altre, anche se ci sono molte particolari applicazioni in cui l'una o l'altra materia prima eccelle. Una delle variazioni evidenti nella scelta delle materie prime è la reattività. Per esempio, il CH_4 è molto meno reattivo del C_2H_4 o del C_2H_2 . Come risultato, i SWCNT sono ottenuti da C_2H_4 già a $550\text{ }^\circ\text{C}$ [72], mentre la sintesi con CH_4 non è riportata al di sotto

di 680 °C [73]. Inoltre, il tenore di ossigeno nell'alimentazione può avere un effetto sulla qualità della crescita e sul rendimento. Molti metodi di crescita, come HiPco [38] e CoMoCAT [74], utilizzando con successo CO come materia prima, portano all'ottenimento di SWCNT di alta qualità e che sono più piccoli in diametro (0,7 - 1,5 nm) rispetto a quelli ottenuti tramite molti altri metodi che utilizzano idrocarburi convenzionali (1 - 5 nm). Come accennato in precedenza, la presenza di una quantità controllata di ossigeno, di OH o H₂O può portare a CNT più puri, impedendo la formazione di carbonio amorfo (che è più reattivo rispetto alla grafite solida, e quindi più sensibile a piccole quantità di ossidanti). A tal fine, il C₂H₅OH ha dimostrato di essere una materia prima di buon utilizzo, che ha portato alla formazione di SWCNT lunghi e mai osservati in altri casi [75]. Di fatto in tutti i metodi le specie di carbonio attivo vengono diluite in argon, idrogeno, azoto, elio, o una combinazione di questi quattro, ciò fornisce un ulteriore grado di libertà. Recentemente, l'uso di C₂H₄ mescolato con una quantità modesta di H₂O è stato utilizzato per l'ottenimento di CNT molto puliti e ad alta efficienza. L'uso di gas come H₂O, OH, o O₂ per migliorare le proprietà di crescita è ancora nella sua prima fase ma è senza dubbio il prossimo grande passo verso una produzione di SWCNT affidabile e a basso costo.

2.3.3 Catalizzatore

Una grande varietà di specie catalitiche può essere usata per produrre i CNT tramite CCVD. È importante a questo punto notare che la parola *catalizzatore* è usata piuttosto indiscriminatamente nel campo dei CNT, in ogni caso il *catalizzatore* rimane nella sua forma originale dopo aver favorito la crescita di CNT. In realtà, diverse specie catalitiche, come Fe e Co, in molti casi effettivamente formano carburi metallici quando producono nanotubi, e rimangono carburi dopo la crescita. Sono stati

sintetizzati anche senza catalizzatore metallico fasci di nanotubi di carbonio allineati, all'interno dei pori di una membrana di allumina applicando etilene come fonte di carbonio [76]. Indifferentemente dalle materie prime, è stato accertato che Fe, Co, Ni sono tutti in grado di portare alla formazione dei CNT [77-82]. L'utilizzo di miscele bimetalliche o trimetalliche di Fe, Co, Ni con elementi come Y, Mo, Ru e Pt ha consentito un massiccio incremento in resa in determinate condizioni [83, 84]. Questi risultati sono empirici, la teoria non è generalmente accettata in pieno, nonostante ci siano centinaia di lavori sperimentali e teorici che analizzano gli effetti sulla resa utilizzando diverse concentrazioni di elementi in particolari condizioni di crescita. Specifiche miscele catalitiche, come ad esempio Fe/Mo e Co/Mo [74,85,86], sono state analizzate in profondità, utilizzando un solo tipo di fonte di carbonio. E' interessante il lavoro di Mizuno et al. che mostra come, mentre un tipico catalizzatore a base di Co/Mo è molto attivo in presenza di etanolo e meno attivo in CH₄, un catalizzatore a base di Fe/Mo è attivo in CH₄ e meno attivo in etanolo [87]. Questa osservazione è una delle molte che fanno capire come il quadro catalizzatore – crescita – dinamica – alimentazione non è ancora completo, e c'è molto ancora da imparare. Riguardo ai catalizzatori metallici scelti per la crescita, tali materiali possono assumere una delle tre forme di base, a seconda del tipo di campione desiderato: non supportato, supportato ed in fase vapore.

2.3.3.1 Catalizzatore non supportato

Il catalizzatore non supportato è preparato in modo tale che le nanoparticelle di catalizzatore si trovino direttamente sui substrati di crescita per favorire l'individuale nucleazione dei CNT (Figura 2.12 a e b). Questa procedura di preparazione può avvenire in diversi modi, ad esempio mediante

evaporazione termica in alto vuoto depositando un film sottile di Fe o Co, eventualmente seguito da un film di Mo, o immergendo il substrato in nitrati di Fe, Co, Mo, cloruri, o sali acetati e successivo essiccamento del campione. Sono comuni le tecniche di “spin-coating” o “drop-drying” per le varie soluzioni o sospensioni. La maggior parte di questi metodi possono essere facilmente modellati tramite fotolitografia per consentire discrete isole catalitiche dalle quali crescano i CNT. Questi tipi di catalizzatori variano da quelli estremamente semplici (come la deposizione di film sottili o l'ammollo di substrati in soluzioni saline [70]) che portano ad un vasto range per i diametri dei CNT, a quelli complessi e più specifici, come le proteine a base di ferritina [58], i dendrimeri [57] o micelle di copolimero a base di Fe [88].

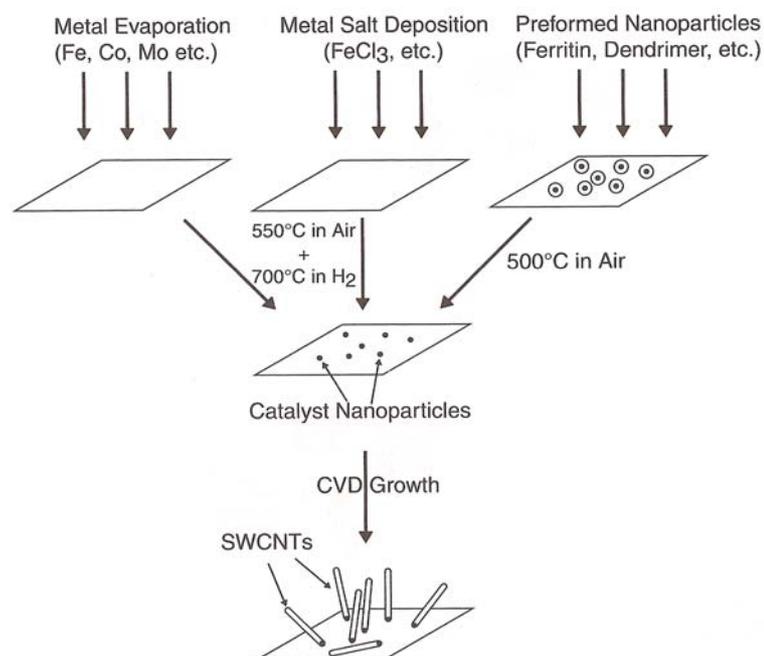


Figura 2.12 (a) Schema di preparazione di catalizzatore non supportato

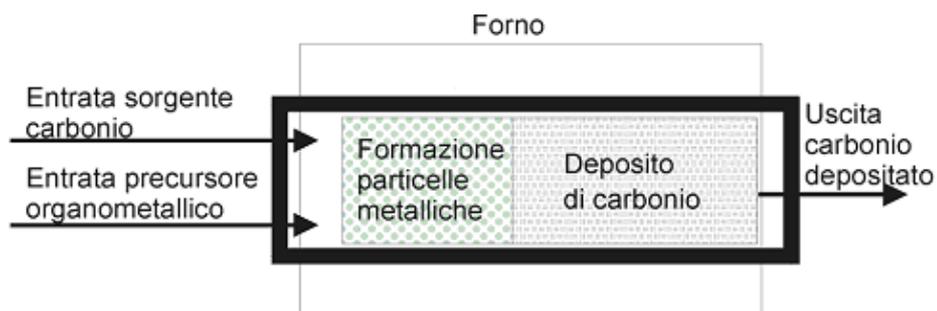


Figura 2.12 (b) Schema di funzionamento di un reattore per la produzione di CNT con catalizzatore non supportato

2.3.3.2 Catalizzatore supportato

I catalizzatori supportati sono stati studiati alla fine degli anni '90 per migliorare la resa durante la crescita tramite CCVD (Figura 2.13). L'area superficiale di questi materiali, abbastanza elevata e maggiore di 300 m²/g, porta a rendimenti molto alti di CNT, per esempio si hanno rendimenti maggiori del 500 wt % di SWCNT utilizzando etilene e Fe/Mo su MgO [70].

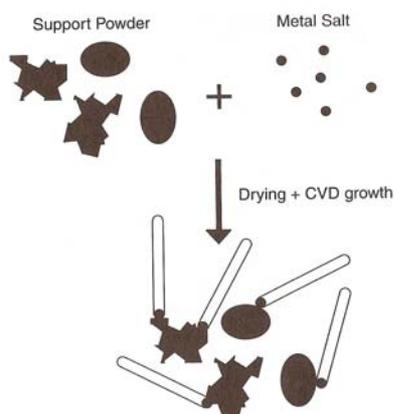


Figura 2.13 Schema di preparazione di catalizzatore supportato

Il catalizzatore è generalmente preparato per impregnazione utilizzando come materiale di supporto la silice [74, 81, 83], le zeoliti [70], l'allumina [81, 83] o MgO [90 - 92]. L'utilizzo di supporti meso-strutturati tridimensionali fatti di silice e allumina può anche portare al controllo del diametro dei CNT [89]. L'utilizzo del supporto può consentire la produzione di tubi su substrati che sono considerati non favorevoli alla crescita di CNT, come il Si, W, Pt o Au.

2.3.3.3 Catalizzatore in fase vapore

I catalizzatori in fase vapore sono utilizzati in molti dei più recenti metodi di CVD, come HiPco [39, 40], o sistemi verticali a vapore EtOH [19] (Figura 2.14).

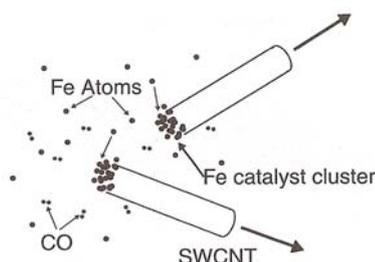


Figura 2.14 Rappresentazione schematica del processo Boudouard

In questi sistemi, un composto volatile contenente Fe o Ni, come il $\text{Fe}(\text{CO})_5$, il $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ o il $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, viene vaporizzato e rilasciato in un forno tra 900 e 1200°C attraverso una corrente di gas. I CNT si formano in fase vapore e condensano successivamente sulle superfici fredde. La crescita in fase gassosa è stata proposta a seguito del processo Boudouard, in cui le particelle di catalizzatore vengono continuamente aggregate nella zona calda del forno, simultaneamente alla produzione dei CNT [39, 40].

2.4 Studi recenti sul controllo della crescita dei CNT

Al fine di realizzare pienamente le applicazioni scientifiche e commerciali dei CNT, è essenziale essere in grado di controllare con precisione il risultato di ogni crescita. La sintesi completamente deterministica resta l'ultimo ostacolo per l'utilizzo su larga scala di dispositivi e materiali basati sui CNT. A seconda del contesto, la crescita deterministica può significare un preciso posizionamento, orientamento, lunghezza, diametro, chiralità o resa. Sono stati compiuti progressi notevoli nella realizzazione di ciascuno di questi obiettivi. Alcuni esempi sono illustrati di seguito.

2.4.1 Controllo della posizione e dell'orientazione

Per tutte le applicazioni elettroniche ed i sensori, il posizionamento preciso e l'orientazione dei CNT sono critici. C'è sempre la possibilità di far crescere i CNT alla rinfusa, sospenderli in una soluzione e poi depositarli su un substrato. Tuttavia, per le grandi dimensioni ad alte prestazioni e la produzione di dispositivi riproducibili, è vantaggioso poter far crescere i CNT in determinate aree, senza la necessità di manipolazione dopo la crescita degli stessi. A tal fine, ci sono stati molti progressi nel controllo della posizione e orientamento ed è stata raggiunta la realizzazione di matrici di CNT ben orientate.

2.4.1.1 Modellazione del catalizzatore

Kong [26] è stato uno dei pionieri del gruppo di Dai nel 1998 presso la Stanford University a studiare la crescita su substrato (Figura 2.15). Questo approccio ha rappresentato il primo grande passo dalla produzione

di massa di CNT in polvere alla crescita di CNT individuali per l'utilizzo in transistor (FET), interconnessioni, o come sensori chimici, biologici e meccanici.

Prima di questo progresso, qualsiasi dispositivo elettronico fatto di CNT richiedeva la sospensione e il deposito degli stessi, ciò aveva aumentato la formazione di fasci, di difetti come risultato dei processi di purificazione e sospensione.

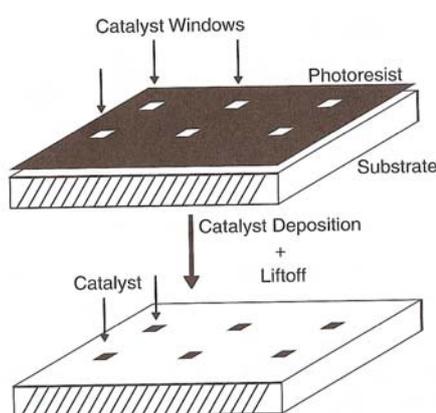


Figura 2.15 Schema di preparazione di catalizzatore tramite fotolitografia

Nella crescita basata su substrato, vengono utilizzati metodi standard di litografia (a fascio di elettroni o fotolitografia) per modellare fori in cui depositare il catalizzatore supportato o non supportato. Potendo variare la morfologia del catalizzatore la crescita dei CNT diventa controllabile.

2.4.1.2 CNT allineati in sospensione

Per certe applicazioni, come cavi di interconnessione, oscillatori e antenne, sono pratici e utili tubi sospesi tra sostegni o contatti elettrici. A tal fine, Cassel et al. [93], e Franklin e Dai [94] hanno prodotto CNT quasi orientati

creciuti tra sostegni in silicio. Tramite il metodo di 'contact printing' è stato utilizzato un catalizzatore liquido a base di Fe/Mo su allumina sopra i sostegni. Durante la crescita tramite CVD, i CNT hanno formato dei ponti tra le estremità dei sostegni adiacenti. Dal momento che i CNT sono cresciuti secondo il meccanismo 'base growth' utilizzando questo particolare catalizzatore, si è visto come i CNT si sono sviluppati nello spazio prima di raggiungere il sostegno adiacente. Questo tipo di CNT sospesi non è ottenibile con qualsiasi altro tipo di metodo di sintesi conosciuto. Il gruppo di Dai ha anche ottenuto con successo CNT allineati sospesi tra contatti elettrici tramite l'utilizzo di un campo elettrico a più di $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ [30]. L'allineamento è dovuto alla grande polarizzabilità dei CNT. Sottoposti a campo elettrico, i CNT agiscono come un dipolo forte, dando luogo ad una forte tendenza ad allinearsi con il campo. Questi sono stati i primi risultati di CNT allineati.

2.4.1.3 CNT allineati su substrati

Il metodo di allineamento in campo elettrico funziona anche per CNT cresciuti su un substrato, ciò ha permesso a Ural et al. di produrre un gran numero di CNT lunghi ed altamente allineati [28] (Figura 2.16).

La produzione di nanotubi allineati senza campo elettrico è stata recentemente realizzata da Liu presso la Duke University con un metodo a rapido riscaldamento, in cui il substrato è stato immerso in un forno caldo.

Si è ipotizzato che le particelle di catalizzatore, saltando dalla superficie, si immettano nel flusso laminare dei gas, producano i CNT nel seguire tale flusso.

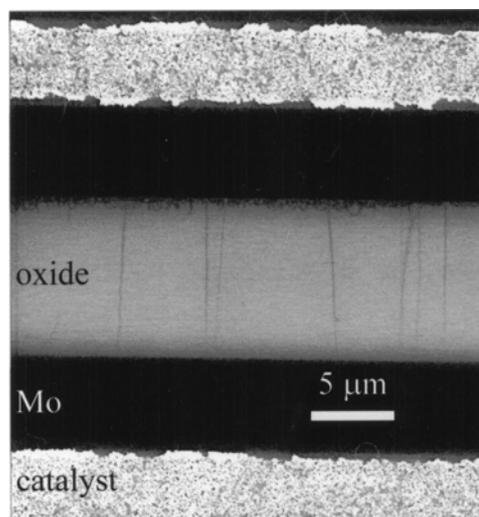


Figura 2.16 Immagine SEM di CNT allineati e cresciuti in un campo elettrico

Il nanotubo aderisce al substrato attraverso l'interazione di van der Waals, sviluppandosi in modo allineato con lunghe dimensioni [21]. Dopo la pubblicazione di Liu ci sono stati diversi articoli che trattano dell'allineamento in fase gas, ed in alcuni non è previsto il rapido step di riscaldamento [75, 95-97] (Figura 2.17).

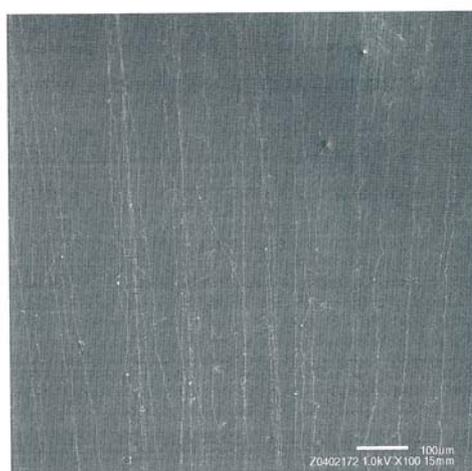


Figura 2.17 Immagine SEM di CNT allineati

2.4.2 Crescita di CNT ultralunghi

Con la tecnica CCVD si è anche in grado di produrre nanotubi estremamente lunghi (fino a 4 cm). I primi a riportare tale risultato sono stati Kim et al, che hanno registrato una crescita del tubo fino a 400 μm utilizzando un catalizzatore a base di Fe particelle ed un flusso di gas di $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_4/\text{H}_2$ a 900 °C [68]. E' emerso che la tecnica CCVD consente alle particelle di catalizzatore di rimanere attive per lunghi periodi, facilitando la formazione di CNT estremamente lunghi. CNT lunghi 4 cm sono stati prodotti anche da Zheng et al. al Los Alamos National Laboratory utilizzando l'etanolo [75]. La lunghezza è stata effettivamente limitata dalla dimensione del substrato, i CNT più lunghi sono cresciuti al bordo del substrato. Ottimizzando le concentrazioni di gas portante, la temperatura, il catalizzatore, sembra che i CNT potrebbero potenzialmente crescere secondo qualsiasi lunghezza e densità desiderate. Ogni pubblicazione sulla crescita di CNT lunghi ed allineati attribuisce come meccanismo di formazione quello 'tip growth'.

2.4.3 CNT ad alta resa

Come accennato in precedenza, con l'aggiunta di una quantità definita di H_2O alla miscela standard di etilene/argon, Hata et al. hanno ottenuto CNT fitti e cresciuti verticalmente fino a 2,5 mm [19] (Figura 2.18).

Essi giustificano il successo di questo approccio eseguendo una serie di esperimenti di controllo, che dimostrano che l' H_2O , aggiunta in determinate concentrazioni, attacca efficacemente il carbonio amorfo, senza rovinare i CNT a 750 °C.



Figura 2.18 *Nanotubi cresciuti verticalmente*

Come risultato, utilizzando l'acqua come ossidante selettivo, hanno raggiunto una situazione di crescita in cui le particelle di catalizzatore non diventano inattive per la presenza di uno strato di carbonio amorfo. La migliore condizione trovata finora, utilizzando tale metodo, permette di avere rendimenti fino al 99,98%. Questo risulta essere un procedimento per ottenere CNT di gran lunga più puri rispetto a qualsiasi altro metodo attualmente esistente.

Il problema della disattivazione del catalizzatore durante la sintesi di MWCNT tramite CCVD utilizzando un catalizzatore ferro-cobalto supportato su allumina e l'influenza dell'idrogeno su di esso sono stati studiati e quantificati in [115]. È stato mostrato sperimentalmente che la velocità di reazione rimane costante e massima solo per un certo intervallo di tempo, e dopo questo tempo il catalizzatore si disattiva e la sua attività catalitica diventa gradualmente pari a zero. Ciò è dovuto alla progressiva deposizione di carbonio amorfo sulla superficie del catalizzatore che porta all'ostruzione dei siti attivi.

La presenza di idrogeno influenza la disattivazione del catalizzatore durante la sintesi di CNT. In effetti, per una certa pressione parziale di etilene, la disattivazione del catalizzatore rallenta con l'aumento della pressione parziale di idrogeno. Il ruolo principale dell'idrogeno è di ritardare e rallentare la disattivazione del catalizzatore, confermando i risultati di precedenti

studi qualitativi che stabilivano che l'idrogeno promuove la produzione di nanotubi di carbonio piuttosto che la produzione di fuliggine. In conclusione, la presenza di idrogeno aumenta la produzione specifica di nanotubi di carbonio perché mantiene più a lungo l'attività catalitica al massimo livello e non influenza la velocità iniziale specifica di reazione.

2.4.4 Controllo del diametro e della chiralità

Il controllo del diametro è stato sempre una sfida per la sintesi CCVD. Diversamente dagli altri metodi di sintesi come l'arco elettrico e l'HiPco, tramite i quali si producono CNT a diametri piccoli, la tecnica CCVD produce storicamente SWCNT con diametro compreso tra 0,4 e 5 nm. Molto è stato fatto per ridurre tale differenza: lo sviluppo di determinati catalizzatori, la formazione di nanoparticelle singole e l'ottimizzazione delle condizioni di crescita. La selezione della chiralità è ancora difficile, dal momento che CNT a diverse chiralità, sia semiconduttori che e metallici, hanno quasi gli stessi diametri. Molto è stato fatto nella separazione post-sintesi [98 - 107] e resta da vedere se il processo di post-crescita o un adeguato metodo di sintesi sarà utile ad affrontare questo problema.

2.4.4.1 Nanoparticelle per ottenere CNT a diametri ridotti

Ci sono stati diversi tentativi di strutturare direttamente nanoparticelle individuali non supportate, basati sul presupposto che, se si può controllare il diametro preciso delle nanoparticelle, il diametro del nanotubo risultante sarà allo stesso modo controllato. Per esempio, Li et al. hanno utilizzato ferritina [58], per la produzione di particelle di diametro ridotto. Hanno

cominciato con l'apo-ferritina, che è ferritina decurtata del Fe, e successivamente hanno caricato manualmente gli atomi di Fe nella ferritina. Per decantazione di ferritina a vari livelli di concentrazione, sono stati capaci di produrre nanotubi con diversi intervalli di diametro. La ferritine con circa 300 atomi di Fe caricati hanno portato a SWCNT di diametro compreso tra 0,8 e 1,5 nm, mentre ferritine con circa 1200 atomi de Fe hanno portato a SWCNT di 1-3 nm. L'anno successivo, Choi et al. hanno sviluppato un secondo metodo per la formazione di particelle utilizzando dendrimeri come agenti catturanti il Fe, che hanno dato un intervallo in diametro di soli 1-2 nm [57].

2.4.4.2 CoMoCAT

Bachilo et al. hanno sviluppato un metodo che viene indicato come CoMoCAT. Si basa sull'utilizzo di un supporto di silice mesoporosa con un rapporto variabile di Co e Mo, utilizzando CO come gas di alimentazione. Dalle misure di fluorescenza, sembra che siano presenti soltanto uno o due chiralità da semiconduttori [108]. I ricercatori di questo gruppo hanno studiato l'interazione di cobalto, molibdeno ed il carbonio in profondità al fine di ottenere un catalizzatore che dia alto rendimento e che si presenti in maniera altamente uniforme [74, 85, 109, 110]. Il metodo è così efficace per la produzione di CNT che Resasco ha fondato una società, Southwest Nano, basata sulla produzione CNT derivati da questo processo.

2.4.4.3 PECVD per la produzione di CNT a diametro ridotto

Un altro approccio alla distribuzione di diametri ridotti è l'ingegnerizzazione del metodo di crescita stessa. Tramite i metodi come arco elettrico e

vaporizzazione laser si ottengono nanotubi di piccolo diametro ed in un intervallo relativamente ristretto da 0,8 a 1,6 nm. Modificando un sistema al plasma, utilizzando un catalizzatore a base di ferritina, Li et al. sono stati in grado di produrre CNT con diametro compreso tra 0,8 e 1,5 nm [30]. Ed in aggiunta la percentuale di tubi semiconduttori è stata ~90%. Si tratta di una deviazione significativa da quello che ci si aspetta da una distribuzione casuale di chiralità (67%). Tuttavia, non è chiaro il motivo per cui vi è una certa preferenza di crescita di CNT semiconduttori. Calcoli teorici rivelano che nanotubi con gap a larga banda richiedono meno energia per essere formati rispetto all'energia necessaria per la formazione di nanotubi metallici [111]. E' possibile che i piccoli diametri delle nanoparticelle accoppiati a condizioni termiche blande favoriscano la crescita di nanotubi con gap a larga banda. Il metodo PECVD consente inoltre la crescita di CNT a temperatura bassa (550 °C), direttamente su substrato [111].

2.5 Conclusioni

In conclusione, ci sono stati progressi enormi sulla sintesi dei nanotubi dal 1991 fino ad oggi. Alcuni degli ostacoli che separano i CNT da un uso commerciale, come la resa, la purezza e l'allineamento sono stati recentemente affrontati in modo soddisfacente. Tuttavia, rimangono ancora sfide per il controllo della chiralità e del diametro. Per molte applicazioni, come sensori chimici e biologici, l'attuale livello di controllo può essere quasi sufficiente per la distribuzione commerciale. Tuttavia, al fine di realizzare gli obiettivi più ambiziosi nell'utilizzo di CNT e sfruttare appieno le loro straordinarie proprietà in elettronica resta ancora da fare molto.

Bibliografia

1. M. Terrones, *International Materials Reviews* 49, 325 (2004)
2. H. Dai, *Accounts of Chemical Research* 35,1035 (2002)
3. H. Dai, *Carbon Nanotubes* 80, 29 (2001)
4. L. Liu, S. Fan, H. Dai, *MRS Bulletin* 29, 244 (2004)
5. S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991)
6. L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Zurn. Fisic. Chim.* 26, 88 (1952)
7. R. Bacon, *J of Appl Phys* 31 (1960)
8. A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Carbon* 14, 133 (1976)
9. A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *J of Crystal Growth* 32, 335 (1976)
10. G.G. Tibbetts, *J of Crystal Growth* 66, 632 (1984)
11. S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363, 603 (1993)
12. D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, L. Vazquez, R. Beyers, *Nature* 363, 605 (1993)
13. T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Nature* 358, 220 (1992)
14. S.S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tomblor, A.M. Cassell, H. Dai, *Science* 283, 512 (1999)
15. P.J.F. Harris, *International Materials Reviews* 49, 31 (2004)
16. K.T. Lau, D. Hui, *Composite Part B: Engineering* 33, 263 (2002)
17. O. Breuer, D. Sundararaj, *Polymer Composites* 25, 630 (2004)
18. K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, *Science* 306, 1362 (2004)
19. Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M.H. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, *Chem Phys Lett* 385, 298 (2004)
20. Y.L. Li, L.A. Kinloch, A.H. Windle, *Science* 304, 276 (2004)
21. P.J. Burke, *Solid-State Electronics* 48, 1981 (2004)
22. A. Javey, L. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H.J. Dai, *Nature* 424, 654 (2003)
23. L. Wang, *Analyst* 130, 421 (2005)
24. Q.E. Pengfei, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, O. Wang, H. Dai, S. Peng, K.J. Cho, *Nano Letters* 3, 347 (2003)
25. J. Kong, N.K. Franklin, C.W. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K.J. Cho, H. Dai, *Science* 287, 622 (2000)
26. J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassell, C.E. Quate, H. Dai, *Nature* 395, 878 (1998)
27. S.M. Huang, X.Y. Cai, J. Liu, *J of American Chem Society* 125, 5636 (2003)
28. A. Ural, Y.M. Li, H. Dai, *Appl Phys Lett* 81, 3464 (2002)
29. Y.G. Zhang, A.L. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y.M. Li, N. Morris, E.

- Yenilmez et al. Appl Phys Lett 79, 3155 (2001)
- 30.Y.M. Li, D. Mann, M. Rolandi, W. Kim, A. Ural, S.Hung, A. Javey, J. Cao et al., Nano Letters 4, 317 (2004)
- 31.A. Thess, K. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C.H. Xu, Y.H. Lee et al., Science 273, 483 (1996)
- 32.H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chem Phys Lett 260, 471(1996)
- 33.M.J. Height, J.B. Howard, J.W. Tester, J.B.V. Sande, Carbon 42, 2295 (2004)
- 34.S. Farhat, M.L. de La Chapelle, A. Loiseau, C.D.Scott, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, J. Chem Phys 115, 6752 (2001)
- 35.E.T. Waldorff, A.M. Waas, P.P. Friedmann, M. Keidar, J Appl Phys, 95, 2749 (2004)
- 36.A. Fonseca, J. B.Nagy, in *Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Differing Applications*; Biro, L.P., Bernardo, C.A. Tibbetts, G.G, Lambin, Ph, Eds.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 372, 75 (2001)
- 37.C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, , M.L. de la Chapelle, S. Lefrant et al., Nature 388,756 (1997)
- 38.M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi, H.W. Kroto, J Phys and Chem Solids 54, 1841 (1993)
- 39.P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, K.K. Bradley, E. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Chem Phys Lett 313, 91 (1999)
- 40.M-J. Bronikowski, P.A Willis, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 19, 1800 (2001)
- 41.M.I. O'Connell, S.M. Bachilo, C.B.Huffman, V.C. Moore, M.S.Strano, E.H. Haroz et al., Science 297, 593 (2002)
- 42.H. Richter, K. Hernadi, R. Caudano, A. Fonseca, H.N. Migeon, J. B.Nagy et al, Carbon 34, 427 (1996)
- 43.R.L.Vander Wal, T.M. Ticich, , V.E. Curtis, Chem Phys Lett 323, 217 (2000)
- 44.L.M. Yuan, K.Saito, W.C. Hu, Z. Chen, Chem Phys Lett 346, 23 (2001)
- 45.RL. Vander Wal, Combustion and Flame 130, 37 (2002)
- 46.W. Merchan-Merchan, A. Saveliev, L.A. Kennedy, A. Fridman, Chem Phys Lett 354, 20 (2002)
- 47.L.M. Yuan, K. Saito, C.X. Pan, F.A. Williams, A.S. Gordon, Chem Phys Lett 340, 237 (2001)
- 48.M.D. Diener, N. Nicholson, J.M. Alford, J Phys Chem B, 104, 9615 (2000)

- 49.M. Meyyappan, L. Delzeit, A. Cassell, D. Hash, Plasma Sources, Science and Technology 12, 205 (2003)
- 50.A. Szabó, C. Perri, A. Csató, G. Giordano, D. Vuono, J. B.Nagy, Materials 3, 3092 (2010)
- 51.T. Kato, G. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Tohji, K. Motomiya, Chem Phys Lett 381, 422 (2003)
- 52.A.H. Mahan, J.L. Alleman, M-J. Heben, P.A. Parilla, K.M. Jones, A.C. Dillon, Appl Phys Lett 81, 4061 (2002)
- 53.J.C. Charlier, S. Iijima, Carbon Nanotubes 80, 55 (2001)
54. S. Amelinckx, X.B. Zhang, D. Bernaerts, X.F. Zhang, V. Ivanov, J. B.Nagy, Science 265, (1994)
55. J. B.Nagy, G. Bister, A. Fonseca, D. Méhn, Z. Kónya, I.Kiricsi, Z.E. Horváth, L.P. Biró, J Nanosci Nanotech 4, 326 (2004)
56. P.J.F. Harris, Carbon 45, 229 2007)
57. H.C. Choi, W. Kim, D.W. Wang, H. Dai, J Phys Chem B 106, 12361 (2002)
- 58.Y.M. Li, W. Kim, Y.G. Zhang, M. Rolandi, D.W. Wang, H. Dai, J Phys Chem B 105, 11424 (2001)
- 59.S. Botti, R. Ciardi, M.L. Terranova, S. Piccirillo, V. Sessa et al., Appl Phys Lett 80, 1441 (2002)
- 60.S.K. Doorn, M.J. O'Connell, L.X. Zheng, Y.T.T. Zhu, S.M. Huang, J. Liu, Physical Review Letters 94, 16802 (2005)
- 61.L. Gavillet, A. Loiseau, C. Journet, F. Willaime, F. Ducastelle, J.C. Charlier, Physical Review Letters 87, 275504 (2001)
- 62.R. Seidel, G.S. Duesberg, E. Unger, A.P. Graham, M. Liebau, F. Kreupl, J Phys Chem B 108, 1888 (2004)
- 63.R.S. Wagner, W.C. Ellis, Appl Phys Lett 4, 89 (1964)
- 64.R.S. Wagner, C.L. Doherty, W.C. Ellis, Journal of Metals 16, 761 (1964)
- 65.Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, T. Hayashi, Chem Phys Lett 236, 419 (1995)
- 66.S. Huang, M. Woodson, R. Smalley, L. Liu, Nano Letters 4, 1025 (2004)
- 67.K. Hernadi, A. Fonseca, J. B.Nagy, A. Siska, I. Kiricsi, Appl Cat A: General 199, 245 (2000)
- 68.W. Kim, H.C. Choi, M. Shim, Y.M. Li, D.W. Wang, H. Dai, Nano Letters 2, 703 (2002)
- 69.B.C. Satishkumar, A. Govindaraj, R. Sen, C.N.R Rao, Chem Phys Lett 293, 47 (1998)

- 70.S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, *Chem Phys Lett* 360, 229 (2002)
- 71.S. Bai, F. Li, Q.H. Yang, H.M. Cheng, J. Bai, *Chem Phys Lett* 376, 83 (2003)
- 72.H.W. Liao, J.H. Hafner, *J Phys Chem B* 108, 6941 (2004)
- 73.A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, U-J. Kim, G.G. Chen, P.C. Eklund, *Nano Letters* 2, 525 (2002)
- 74.B. Kitiyanan, W.E. Alvarez, J.H. Harwell, D.E. Resasco, *Chem Phys Lett* 317,497 (2000)
- 75.L.X. Zheng, M.J. O'Connell, S.K. Doorn, X.Z. Liao, Y.H. Zhao et al., *Nature Materials* 3, 673 (2004)
- 76.P. Ciambelli, D. Sannino, M. Sarno, A. Fonseca, J.B.Nagy, *J Nanosci Nanotech* 4, 779 (2004)
- 77.P. Ciambelli, D.Sannino, M. Sarno, A. Fonseca,; J. B.Nagy, *Carbon* 43, 631 (2005)
- 78.K. Hernadi, Z. Konya, A.Siska, J.Kiss, A. Oszko, J. B.Nagy, I. Kiricsi, *Mat Chemm Phys* 77, 536 (2002)
- 79.Z. Konya, J. Kiss, A. Oszko, A. Siska, I. Kiricsi, *Phys Chem Chem Phys.* 3, 155 (2001)
- 80.K. Hernadi, A. Fonseca, P. Piedigrosso, M. Delvaux, J. B.Nagy, D. Bernaerts, J. Riga, *Cat Lett* 48, 229 (1997)
- 81.N. Nagaraju, A. Fonseca, Z. Konya, J. B.Nagy, *J Mol Cat A* 181, 57 (2002)
- 82.I. Willems, Z. Kónya, J.-F. Colomer, G.Van Tandeloo, N.Nagaraju, A. Fonseca, J. B.Nagy, *Chem Phys Lett* 317, 71 (2000)
- 83.A.M. Cassell, J.A. Raymakers, J. Kong, H. Dai, *J Phys Chem B* 103, 6484 (1999)
- 84.S.C. Lyu, B.C. Liu, S.H. Lee, C.Y. Park, H.K. Kang, C.W. Yang, C.J. Lee, *J Phys Chem B* 108, 1613 (2004)
- 85.J.E. Herrera, D.E. Resasco, *J Catal* 221, 354 (2004)
- 86.W.E. Alvarez, F. Pompeo, J.E. Herrera, L. Balzano, D.E. Resasco, *Chemistry of Materials* 14, 1853 (2002)
- 87.K. Mizuno, K. Hata, T. Saito, S. Ohshima, M. Yumura, S. Iijima, *J Phys Chem B* 109, 2632 (2005)
- 88.Q. Fu, S.M. Huang, J. Liu, *J Phys Chem B* 108, 6124 (2004)
- 89.A.H. Jayatissa, K.Guo, *Vacuum* 83, 853 (2009)
- 90.P.A. Hu, X.B. Wang, Y.Q. Liu, B. Wang, D.B. Zhu, *Synthetic Metals* 135, 833 (2003)
- 91.M.A. Ulla, R. Spretz, E. Lombardo, W. Daniell, H. Knozinger, *Applied Catalysis B: Environmental* 29, 217 (2001)

- 92.S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z.X. Shen, K.L. Tan, *Chem Phys Lett* 350, 19 (2001)
- 93.A.M. Cassell, N.R. Franklin, T.W. Tomblor, E.M. Chan, J. Han, H. Dai, *Journal of the American Chemical Society* 121, 7975 (1999)
- 94.N.R. Franklin, H. Dai, *Advanced Materials* 12, 890 (2000)
- 95.Z. Yu, S.D. Li, P.J. Burke, *Chemistry of Materials* 16, 3414 (2004)
- 96.T. Durkop, S.A. Getty, E. Cobas, M.S. Fuhrer, *Nano Letters* 4, 35 (2004)
- 97.S.D. Li, Z. Yu, C. Rutherglen, P.J. Burke, *Nano Letters* 4, 2003 (2004)
- 98.R. Krupke, E. Hennrich, M.M. Kappes, H.V. Lohneysen, *Nano Letters* 4, 1395 (2004)
- 99.Z. Chen, Z. Wu, J. Sippel, A.G. Rinzler, *AIP Conference Proceedings* 723, 69 (2004)
- 100.C.A. Dyke, M.P. Stewart, J.M. Tour, *Journal of the American Chemical Society* 127, 4497 (2005)
- 101.M. Zheng, A. Jagota, M.S. Strano, A.P Santos, P. Barone et al., *Science* 302, 1545 (2003)
- 102.R. Krupke, E. Hennrich, *Advanced Engineering Materials* 7, 111 (2005)
- 103.V.W. Brar, G.G. Samsonidze, A.P. Santos, S.G. Chou et al., *J. Nanoscience and Nanotechnology* 5, 209 (2005)
- 104.M.S. Strano, *Journal of the American Chemical Society* 125, 16148 (2003)
- 105.N. Park, Y.Miyamoto, K. Lee, W.I. Choi, J. Ihm, J.J. Yu, S.W. Han, *Chem Phys Lett* 403, 135 (2005)
- 106.K.H. An, J.S. Park, C.M. Yang, S.Y. Jeong, S.C. Lim, C. Kang, J.H. Son, M.S. Jeong, Y.H. Lee, *Journal of the American Chemical Society* 127, 5196 (2005)
- 107.L. An, Q.A. Fu, C.G. Lu, J. Liu, *Journal of the American Chemical Society* 126, 10520 (2004)
- 108.S.M. Bachilo, L. Balzano, J.E. Herrera, E. Pompeo, D.E. Resasco, R.B. Weisman, *Journal of the American Chemical Society* 125, 11186 (2003)
- 109.W.E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna, D.E. Resasco, *Carbon* 39, 547 (2001)
- 110.D.E. Resasco, W.E. Alvarez, E. Pompeo, L. Balzano, J.E. Herrera, B. Kitiyanan, A. Borgna, *Journal of Nanoparticle Research* 4, 131 (2002)
- 111.Y.M. Li, S. Peng, D. Mann, J. Cao, R. Tu, K.J. Cho, H. Dai, *Journal of Physical Chemistry B* 109, 6968 (2005)
- 112.R.L. Vander Wal, T.M. Ticich, V.E. Curtis, *Journal of Physical Chemistry A* 104, 7209 (2000)
- 113.C. Valles, M.Perez-Mendoza, W.K. Maser, M.T. Martinez, L. Alvarez, J.L. Sauvajol, A.M. Benito, C.Valles, *Carbon* 47, 998 (2009)

114.K. Kakehi, S.Noda, S. Maruyama, Y.Yamaguchi, Appl Surf Sci 254, 6710 (2008)

115.S.L. Pirard, G. Heyen, J-P. Pirard App Catalysis A: General 382, 1 (2010)