

# TECNOLOGIE

## PER LA NANOPRODUZIONE Sintesi di nanocarbonio in fiamma

*Girolamo Di Francia, CR-Enea - Loc. Granatello - Napoli.  
difrancia@portici.enea.it  
Brigida Alfano, Dip. di Scienza ed Ingegneria  
dei Materiali, M.S. Angelo - Napoli*

L'integrazione sempre più spinta della tecnologia elettronica comporta l'esplorazione dei fenomeni fisici e chimici collegati ai sistemi con dimensioni caratteristiche dell'ordine del nanometro, ed in particolare, lo studio di dispositivi le cui prestazioni sono direttamente legate alle proprietà quantistiche della materia. D'altro canto, lo sviluppo di applicazioni di questo tipo richiede il controllo accurato dei relativi processi di fabbricazione e cioè della nanotecnologia. Nell'articolo viene riportato il caso dell'utilizzo dei processi in fiamma per la sintesi di nanocarbonio.

La formazione di particelle, attraverso un flusso gassoso, è un ben noto processo per la produzione di manufatti di vario genere, dai carbon black ai pigmenti di titanio, dall'ossido di zinco a materiali avanzati come le fibre ottiche o i nanotubi di carbonio (Figura 1). La tecnica suscita notevole interesse perché non comporta formazione di liquidi ed in questo modo le particelle prodotte possono essere raccolte dal flusso di gas senza ulteriori passaggi, ottenendo, subito, materiali ad alto grado di purezza. Si presenta quindi, come una tecnica vantaggiosa anche economicamente a differenza dei processi di sintesi dei materiali che "vedono" le diverse fasi della materia e che comportano perciò costi specifici e dispendio di tempo per i necessari processi di separazione.

### Vie di sintesi delle nanoparticelle

La sintesi di particelle in flusso gassoso è generalmente realizzata attraverso due strade che prevedono o la conversione di gas in particelle, o la conversione di particelle in particelle, avendo, quindi rispettivamente, a monte del processo, gas precursori in un caso, e particelle precursori nell'altro (1). Nel passaggio gas-particella, è possibile accrescere la particella fino alla dimensione desiderata ed è questa la tecnica scelta, nella gran parte dei casi, per la produzione del carbonio nanostrutturato. Nel passaggio particella-particel-

la, invece, la dimensione della struttura che si forma è legata, sia alla grandezza delle particelle precursori, sia alla loro quantità. Noi ci occuperemo, nel seguito, della conversione da gas a particella. In questo processo un gas precursore viene iniettato in un bruciatore, tipicamente un semplice modello Bunsen, insieme con un gas combustibile ed un ossidante dando vita, per mezzo di un opportuno innesco, ad una fiamma. Il prodotto della reazione chimica dei gas, che avviene alle alte temperature della fiamma, è rappresentato da molecole. Ora, è osservazione comune che,

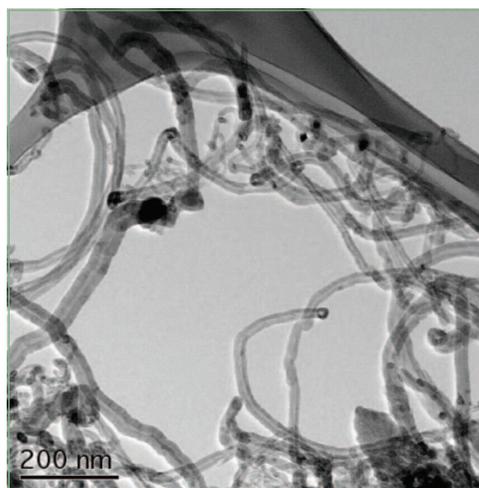


Figura 1 - Immagine TEM di nanotubi di carbonio a singola parete ottenuti mediante sintesi in fiamma (per gentile concessione di R. Vander Wal, NASA Glenn Research Center, Usa)

anche in assenza di precursori specifici, queste molecole possono interagire tra loro formando agglomerati di varia natura.

Per esempio, il comune carbon black viene spesso sintetizzato utilizzando fiamme di acetilene o propano. Nella Figura 2 viene descritto schematicamente come si arriva a formare questi agglomerati. Il processo può essere suddiviso in due fasi: nella prima fase, che ha luogo all'incirca nella zona della fiamma a temperatura più elevata, le molecole possono combinarsi velocemente in particelle primarie o attraverso collisioni molecolari (processo di coagulazione guidato) oppure attraverso la nucleazione di gruppi molecolari che non hanno ancora raggiunto quelle dimensioni critiche tali da garantire una stabilità termodinamica (processo di nucleazione guidato) (2).

Nella seconda fase, abbandonata la zona ad elevate temperature, le particelle si accrescono solo attraverso collisioni molecolari e, non essendovi più le condizioni per una completa coalescenza, si formano aggregati di particelle primarie. Qualche volta, gli aggregati sono tenuti assieme da legami deboli. Queste strutture sono chiamate agglomerati e possono nuovamente dividersi. Per questo motivo, gli aggregati sono anche denominati "agglomerati duri" per distinguerli dagli agglomerati che sono chiamati, per contrasto, "agglomerati soffici".

La morfologia di queste particelle ha consistenti implicazioni sul prodotto finale. Ad esempio, aggregati molto ramificati rendono il prodotto adatto a rinforzare elastomeri, mentre particelle non aggregate sono adatte per i pigmenti (3). Il meccanismo di crescita sopra descritto, se opportunamente controllato, può rivelarsi particolarmente adatto per la realizzazione massiva di materiali nanostrutturati ed in effetti, negli ultimi anni, diversi lavori apparsi su autorevoli riviste, hanno riportato l'applicazione di questa tecnica alla sintesi di nanotubi di carbonio, di nanoparticelle di ossidi semiconduttori e di metalli ed anche di materiali superconduttori. Nella Tabella riportiamo appunto, una selezione dei materiali sintetizzabili attraverso questa tecnica, ottenuta da alcuni dei lavori apparsi sull'argomento. L'apparato di processo che viene utilizzato è, in genere, abbastanza semplice ed i suoi elementi base sono schematicamente riportati in Figura 3. Esso è costituito da un bruciatore nel quale sono iniettati sia l'eventuale gas precursore sia il combustibile e l'agente ossidante. Il bruciatore è posto in una camera ad ambiente controllato, la cui funzione è da un lato proteggere la fiamma da perturbazioni esterne e, dall'altro, assicurare un rapido ricambio dei prodotti di reazione. I principali parametri del processo, che determinano le caratteristiche delle polveri prodotte, sono: la temperatura, gli additivi introdotti, il *residence time*, il mescolamento, la concentrazione dei gas precursori, il *cooling rate* e il tipo di substrato di raccolta. Il diametro della particella primaria  $d_p$  che si forma è legato principalmente alla temperatura  $T$  della fiamma, alla velocità di uscita del gas precursore  $U_0$ , alla loro concentrazione  $V_0$ , in accordo con quanto descritto nell'eq.1:

$$d_p \sim (V_0/U_0)^\lambda \quad (1)$$

dove

$$\lambda = 2\mu/(\rho u) \quad (2)$$

$\rho$ ,  $\mu$  ed  $u$  sono rispettivamente la densità, la viscosità e la velocità media delle molecole del gas:

$$u = (8k_B T/\pi m)^{1/2} \quad (3)$$

e dove  $m$  è la massa molecolare del gas e  $k_B$  è la costante di Boltzmann. Più precisamente, la crescita delle particelle avviene

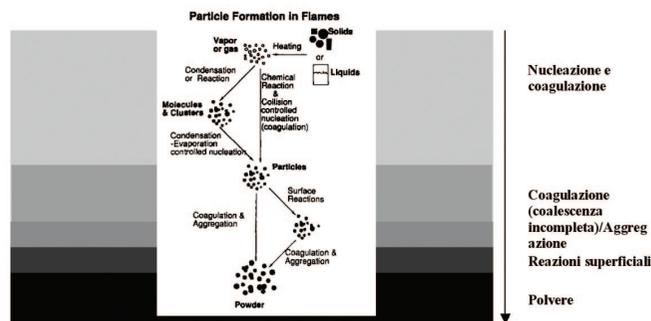


Figura 2 - Le due fasi della formazione e crescita di particelle nella conversione da gas-particella (tratto da (2))

secondo meccanismi diversi nella fase di nucleazione/coagulazione ed in quella aggregativa dominata dalle reazioni superficiali. Nella prima, l'accrescimento, molto rapido, è governato dalla sola chimica del processo e vale per il diametro della particella formata, la relazione:

$$d_p^{5/2} = d_{p0}^{5/2} + 10/\pi(6k_B T/\rho_p)^{1/2} V t \quad (4)$$

dove  $t$  è il *residence time*,  $V$  è il volume totale della polvere per unità di volume del gas,  $\rho_p$  è la densità della polvere e  $d_{p0}$  è il diametro della particella iniziale.

Quando, invece, le particelle formate hanno già dimensioni tali che le reazioni superficiali possano competere con quelle in fase gassosa per il controllo del prodotto, vale la seguente relazione:

$$d_p = d_{p0} + 2k_s MW_p C t / \rho_p \quad (5)$$

dove  $MW_p$  è il peso molecolare della polvere,  $k_s$  è la costante cinetica della reazione alla superficie e  $C$  è la concentrazione del precursore convertito a polvere (2). In Figura 4 è mostrato l'andamento del diametro di una particella in funzione della distanza  $L$ , del punto di raccolta dall'ugello del bruciatore quando sono le reazioni chimiche in fase gassosa a determinare la cinetica del processo. Il modello è ottenuto a partire dall'eq. (4), supponendo un processo di combustione da solo acetilene e nell'ulteriore ipotesi di conversione totale del combustibile in polvere.

Come ci si attende,  $d_p$  cresce rapidamente al crescere di  $L$ , ma il grafico mostra che particelle con diametro di poche decine di nanometri si formano e possono essere raccolte a pochi millimetri dall'ugello.

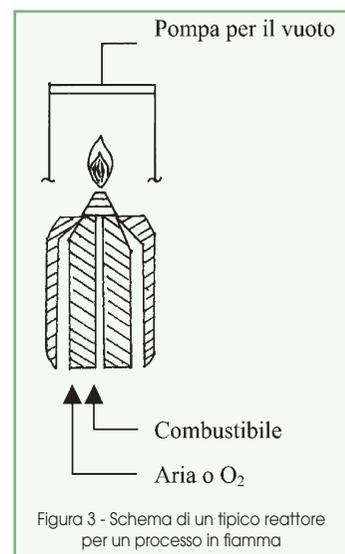


Figura 3 - Schema di un tipico reattore per un processo in fiamma

## Materiali di dimensioni nanometriche sintetizzabili con processi in fiamma

Prodotti	Procedura di sintesi
SiO <sub>2</sub> (Incompleta coalescenza)	Combustione di SiCl <sub>4</sub> in una fiamma di propano/O <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub> (il ferrocene aumenta l'area superficiale del 150%)	Combustione di SiCl <sub>4</sub> in una fiamma di CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> con ferrocene come dopante
TiO <sub>2</sub>	Combustione di cloruri metallici in una fiamma diffusa di H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> a 1.700-3.000 K
SiO <sub>2</sub> e GeO <sub>2</sub>	Combustione di TEOS e TEOG in una fiamma diffusa a flusso laminare di H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (30-100 nm)	Combustione di una soluzione di Al-acetilacetona in una fiamma alimentata da un idrocarburo o da H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (90-150 m <sup>2</sup> /g)	Combustione di SiH <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , o SiH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub> +N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
SiC (25 m <sup>2</sup> /g)	Combustione di SiH <sub>4</sub> e C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
MgO (particelle con Ø di 5 nm)	Decomposizione del sale metallico Mg(CH <sub>3</sub> CO) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O in una fiamma di CH <sub>4</sub> /aria
TiN (elevata purezza)	Combustione di NaK in una fiamma di TiCl <sub>4</sub> e N <sub>2</sub>
ZnO (10 nm)	Decomposizione del sale metallico Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Nanotubi di carbonio (5 nm di lunghezza)	Combustione in una fiamma di C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /aria con un bruciatore Bunsen
Nanotubi di carbonio (sintetizzati su substrati di catalizzatori metallici)	Combustione in una fiamma di C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> di una soluzione di un nitrato metallico e polvere di TiO <sub>2</sub> su fogli di molibdeno
Fullereni e nanostrutture fullereniche	Combustione di C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> e O <sub>2</sub>
Superconduttori YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub>	Combustione di Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BaCO <sub>3</sub> e CuO attraverso la tecnica <i>flame-quench-melt-growth</i> (FQMG)

I dati sono tratti da [2, 4-7]

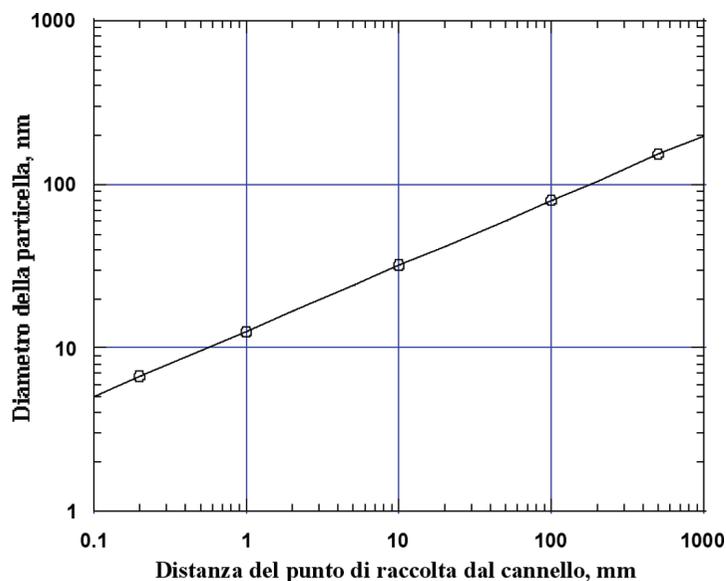


Figura 4 - Il diametro della particella in funzione del punto di raccolta secondo il modello di crescita valido nella fase di nucleazione/coagulazione

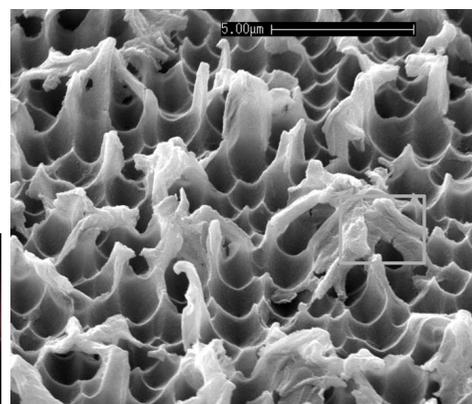
Più difficile da considerare è l'effetto del tipo di substrato, del *residence time* e del *cooling rate*. Il processo di raccolta delle particelle deve essere il meno invasivo possibile per l'ambiente di reazione, in modo cioè che temperatura, velocità e concentrazione restino il più possibile inalterati.

Allo scopo, idonei substrati vengono inseriti nella fiamma, all'altezza desiderata, per tempi molto brevi (da pochi ms a qualche secondo). Questi tempi modificano il meno possibile "l'ambiente fiamma" e d'altro canto fanno sì che il substrato resti "freddo" e quindi non abbia un'influenza diretta sulla chimica del processo. D'altro canto è opportuno che la superficie di raccolta sia la più ampia possibile in modo da aumentare la resa del processo. Non raro, infine, è l'uso di catalizzatori metallici, soprattutto quando si desiderano morfologie particolari, come è ad esempio quella dei nanotubi. Nel processo da noi messo a punto per la sintesi del nanocarbonio, il bruciatore utilizzato è un cannello modello Bunsen avente un diametro interno dell'ugello di uscita di 0,7 mm, alimentato da acetilene e ossigeno. L'ossigeno ha, nel nostro caso, solo la funzione di innescare più facilmente la reazione di combustione ed infatti, durante il processo, il suo flusso è ridotto a zero e l'acetilene, unico gas precursore, viene bruciato direttamente in aria. La scelta del tipo di combustibile è stata influenzata sia dal fatto che solo attraverso l'acetilene è possibile ottenere prodotti puri ad alto contenuto di carbonio, fino al 99,7%, sia dalla considerazione che, in accordo con il modello HACA (H-abstraction-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-addition), l'ossidazione provoca, soprattutto nei primi stadi della crescita, un freno ad un ulteriore accrescimento delle particelle prodotte (8).

In Figura 5 è riportata un'immagine della fiamma utilizzata per la sintesi. La fiamma è alta circa 12 cm e la sua temperatura, in prossimità dell'ugello, supera i 2.300 K.

Come mezzo di raccolta del materiale è stato scelto un wafer di silicio cristallino, reso poroso per dissoluzione elettrolitica in una soluzione di acido fluoridrico HF ed alcol isopropilico (Figura 5b). Le ragioni di questa scelta risiedono nella superficie specifica partico-

Figura 5 - A destra, la fiamma ottenuta dal bruciatore utilizzato per la produzione del carbonio nanostrutturato; a sinistra, immagine SEM del silicio poroso utilizzato come substrato di raccolta



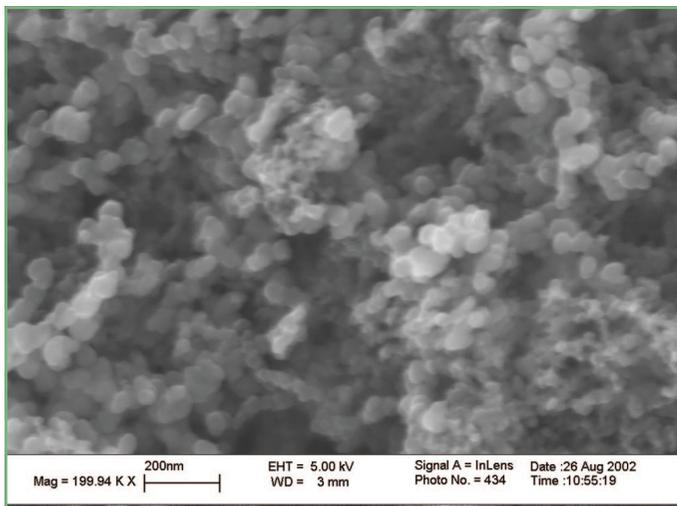


Figura 6 - Immagine SEM del materiale raccolto dopo il lavaggio in pentano. Sono ben visibili gli aggregati sferoidali di dimensioni medie intorno ai 20-30 nm

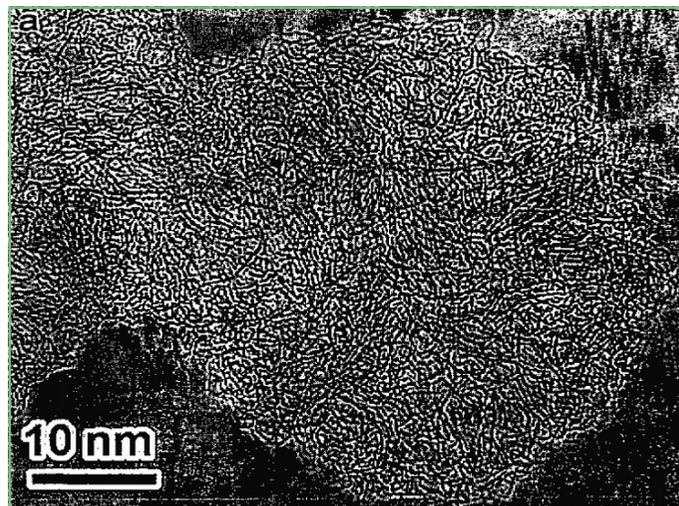


Figura 7 - Immagine a microscopia a trasmissione elettronica (TEM) (da (9))

larmente elevata, anche maggiore di  $100 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ , di questo tipo di substrati e nella loro facilità di realizzazione nelle forme e nelle dimensioni più adatte alla raccolta.

In questa fase del processo, il substrato di silicio poroso è stato, introdotto nella fiamma perpendicolarmente al cannello, posizionandolo a circa 5 mm dall'ugello, per circa due secondi.

I campioni di materiale, così ottenuti, sono stati lavati in pentano, per allontanare eventuali impurezze liberate durante il processo in fiamma, e fatti asciugare sotto flusso di azoto. Alcune tecniche d'indagine richie-dono il distacco del materiale dal substrato di silicio poroso. Possono essere utilizzate a questo scopo due metodologie differenti: una che utilizza l'abrasione meccanica del materiale ed una seconda in cui invece il distacco delle particelle viene prodotto utilizzando lo shock termico derivato dall'immersione dei provini di raccolta in azoto liquido.

In Figura 6 è riportata la morfologia del materiale raccolto così

come è osservato al SEM. Il carbonio prodotto è costituito da aggregati di unità sferoidali con dimensioni che si aggirano intorno a 20-30 nm. L'analisi granulometrica, ottenuta mediante Dynamic Light Scattering, conferma questi risultati mostrando che le particelle di carbonio, disperse in una soluzione di acqua deionizzata, etanolo e TritonX, hanno un diametro idrodinamico medio ancora intorno ai 20 nm.

L'area superficiale delle particelle prodotte, ottenuta tramite misure di fisisorbimento di  $\text{N}_2$ , è circa  $112 \text{ m}^2/\text{g}$ . Su campioni simili a quelli da noi prodotti sono state condotte analisi TEM osservando, come è riportato nella Figura 7, che gli strati aromatici si organizzano in una microstruttura grafitica caratteristica alla quale è stato dato, significativamente, il nome di "carbon onion" (9). In questa struttura gli atomi di carbonio si organizzano in strati planari perfettamente aromatici.

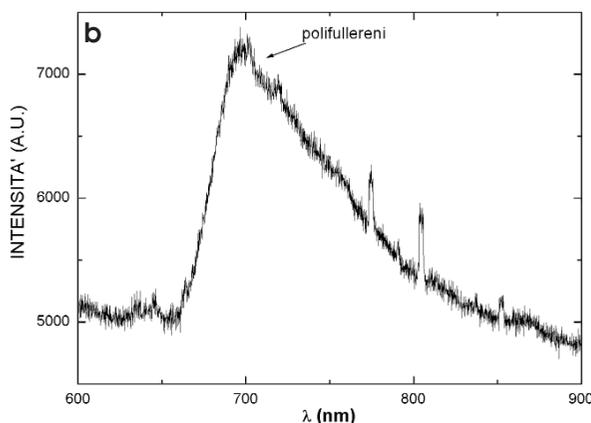
Però, questi strati non sono sempre paralleli tra di loro, ma possono talvolta intersecarsi dando vita ad una struttura turbostratica.

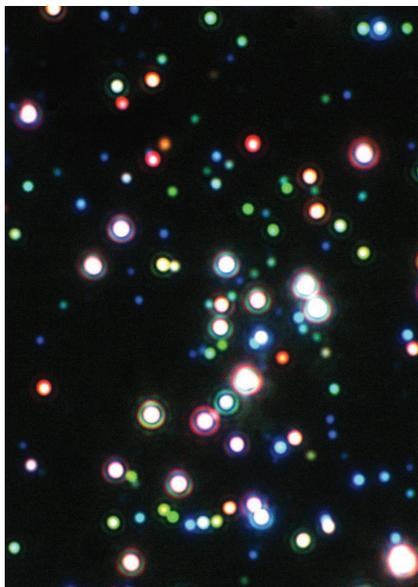
È dunque possibile che oltre agli anelli esagonali si formino, durante il processo in fiamma, anche anelli pentagonali, i quali, però, portano ad un incurvamento del piano.

Se il numero degli anelli pentagonali prodotti è sufficiente, può accadere che il piano si chiuda rapidamente su se stesso, producendo fulleneri.

La presenza di queste strutture può essere rivelata attraverso misure di fotoluminescenza.

Figura 8 - a) Sospensione di acqua deionizzata, etanolo, TritonX e nanoparticelle di carbonio in cuvetta di quarzo; b) spettro di fotoluminescenza del carbonio nanostrutturato in soluzione





Il materiale raccolto, disperso in una cuvetta in quarzo utilizzando la stessa soluzione messa a punto per le prove di granulometria, è stato eccitato utilizzando un laser He-Cd con la riga spettrale a 441 nm.

In queste condizioni è osservabile un'emissione con un picco intorno a 700 nm (1,78 eV) ascrivibile, come ben noto, alla ricombinazione radiativa di polifullereni (10) (Figura 8).

## ABSTRACT

### **Technologies for the Nano-Production. Flame Synthesis of Nano-Carbon**

*It is curious that self-adjusting processes, currently under investigation as suitable tools for nanomaterials assembly, are often well known, although re-interpreted, physical-chemical processes. This is for instance the case for the flame synthesis.*

*In this paper we show how a pure acetylene flame provides both the source synthesis energy and the feed material for the fabrication of carbon nanoparticles and how they can be collected for material characterization and/or device fabrication.*

### **Bibliografia**

- (1) K.A. Kuster, S.E. Pratsinis, *Powder Technol.*, 1995, **82**, 78.
- (2) S.E. Pratsinis, *Energy Combust. Sci.*, 1998, **24**, 197.
- (3) C. Oh, C.M. Sorensen, *J. Aerosol Sci.*, 1997, **28**, 937.
- (4) S. di Stasio, *Carbon*, 2001, **39**, 109.
- (5) L. Vander Wal Randal, *Chme. Phys. Lett.*, 2000, **324**, 217.
- (6) P. Hebgén *et al.*, Combustion Synthesis of Fullerenes and Fullerenic Nanostructures, Detp. Chem. Eng., Dept. Mat. Sci. and Eng., Massachusetts 02139.
- (7) A. Gencer *et al.*, *Physica C*, 1997, **279**, 165.
- (8) M. Frenklach, *Phys. Chem.*, 2002, **4**, 2028.
- (9) S. Iijima *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **309**, 165.
- (10) T.L. Makarova, *Semiconductors*, 2001, **35**, 243.