

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI
NAPOLI FEDERICO II



Dottorato di Ricerca in **Ingegneria dei Materiali e delle Strutture**

XXIII Ciclo

**SINTESI E CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE DI
MWCNTs PER DEFLUORURAZIONE TERMICA DEL PTFE**

ANTONIO PELUSO

Coordinatore

Tutor

Prof. Domenico Acierno

Dr. Gianfranco Carotenuto

A.A. 2009/2010

Indice

Introduzione	3
1. I Nanotubi di carbonio	6
1.1 Il Carbonio e le sue forme allotropiche: diamante e grafite	6
1.2 Il Fullerene	7
1.3 I Nanotubi di carbonio	8
1.4 Nanotubi a parete singola	9
1.5 Nanotubi a parete multipla	10
1.6 Struttura dei nanotubi di carbonio	11
1.6.1 Cella unitaria	13
1.6.2 Difetti nella struttura	15
1.7 Proprietà elettroniche	18
1.8 Proprietà ottiche	21
1.9 Proprietà meccaniche	24
1.9.1 Resistenza meccanica e modulo di Young	25
1.10 Proprietà termiche	30
1.11 Proprietà magnetiche	32
Bibliografia capitolo 1	35
2. I metodi di sintesi classici	38
2.1 Sintesi dei nanotubi	38
2.2 Metodi di crescita	39
2.3 Scarica ad arco	40
2.4 Ablazione laser	45
2.5 Chemical Vapor Deposition (CVD)	47
2.5.1 Preparazione del Substrato	50
2.5.2 Hot filament CVD	50
2.5.3 Microwave Plasma Enhancement CVD	51
2.5.4 Thermal CVD	52
2.5.5 Laser CVD	53
Bibliografia capitolo 2	54

3. La defluorurazione termica del PTFE	56
3.1 L'uso dei nanotubi nei compositi polimerici	56
3.2 Il Politetrafluoroetilene (PTFE)	59
3.3 Il processo di defluorurazione termica del PTFE	61
3.4 Strumentazione sperimentale per la produzione dei MW-CNTs	65
3.5 Produzione dei campioni	67
3.5.1 Campioni prodotti tramite miscelazione manuale	69
3.5.2 Campioni prodotti con la tecnica "Ball Milling"	70
3.6 Trattamento di purificazione dei campioni	75
3.6.1 Purificazione dei nanotubi di carbonio	75
3.6.2 Purificazione dei nanotubi prodotti in laboratorio tramite defluorurazione termica del PTFE	76
3.6.3 Produzione di nanocompositi CNTs/PS	78
Bibliografia capitolo 3	79
4. Risultati e discussioni	81
4.1 Caratterizzazione microscopica (SEM)	81
4.2 Caratterizzazione diffrattometrica (XRD)	89
4.3 Caratterizzazione strutturale mediante spettroscopia Raman	92
4.3.1 Spettroscopia Raman applicata ai nanotubi	94
4.3.2 Apparato sperimentale	98
4.3.3 Risultati sperimentali	100
4.4 Caratterizzazione ottica	105
4.4.1 Risultati sperimentali	108
Conclusioni	112
Ringraziamenti	114

Introduzione

Il termine “nanotecnologie” sta acquistando sempre maggiore popolarità: esso è, infatti, impiegato per descrivere una varietà di campi di ricerca e sviluppo, spesso di carattere interdisciplinare, entro i quali ci si confronta con strutture aventi dimensioni caratteristiche inferiori a 100 nm. Si potrebbe dire che riguarda lo studio e la manipolazione di “oggetti piccoli”, da 0.1 a 100 nm.

L’intuizione che si potesse giungere a manipolare e posizionare addirittura singoli atomi e molecole a questa “nanoscala” risale storicamente al fisico teorico Richard Feynman quando, nel 1959, espose una famosa relazione dal titolo “There’s Plenty of Room at the Bottom” (ovvero “C’è abbondanza di spazio là sotto”) al congresso annuale della American Physical Society. In quella occasione affermò che “i principi della fisica non sono contro la possibilità di manipolare le cose un atomo alla volta...è un qualcosa che può essere fatto”, e per illustrarne l’impatto proponeva di scrivere l’intero contenuto dei 24 volumi dell’Enciclopedia Britannica sulla punta di uno spillo! Tuttavia è solo negli anni ’80 che si registra il vero impulso alle nanotecnologie con l’invenzione del primo microscopio ad effetto tunnel (STM, Scanning Tunneling Microscope) da parte di Binnig e Rohrer, mediante il quale si riesce a “osservare” la materia fino ai singoli atomi. Nel 1990 si attualizza quanto prefigurato da Feynman quando alcuni ricercatori dell’IBM riescono a scrivere il logo aziendale impiegando un STM modificato per trascinare dei singoli atomi di xenon su una superficie di nichel.

Un altro determinante passo in avanti nello sviluppo delle nanotecnologie si ha quando, nel 1991, il fisico giapponese Sumio Iijima scopre casualmente i nanotubi di carbonio. Come per tutti i materiali di dimensioni nanometriche, anche i nanotubi manifestano caratteristiche tecniche che li rendono particolarmente attraenti nelle più svariate applicazioni [5-12]. Molteplici sono i settori d’impiego in cui si utilizzano le specifiche proprietà dei nanotubi di carbonio e molti altri sono i potenziali settori in cui la ricerca applicata sta investendo cospicue risorse. Ad esempio tali materiali sono

molto resistenti alla trazione. Si può anzi affermare che i nanotubi di carbonio, privi di difetti strutturali, costituiscono il materiale organico più resistente. I nanotubi sono inoltre molto leggeri ed estremamente flessibili, infatti possono essere piegati ripetutamente fino a 90° senza essere danneggiati. Tutte queste proprietà li rendono i migliori materiali oggi esistenti per essere impiegati come fibre di rinforzo nei materiali compositi ad alte prestazioni, in sostituzione e con proprietà di gran lunga superiori alle normali fibre naturali o artificiali finora usate, quali ad esempio le fibre di carbonio, il kevlar o le lane di vetro, per citarne qualcuna. Pur se il costituente base dei nanotubi di carbonio è il foglio grafítico, le buone proprietà di conduzione elettrica della grafite si ritrovano solo parzialmente nei nanotubi, che risultano degli ibridi elettronici. I nanotubi a singola parete possono infatti comportarsi come un metallo o come un semiconduttore a seconda delle caratteristiche geometriche, perché la loro conducibilità elettrica dipende dal diametro e dalla chiralità (direzione di arrotolamento del foglio grafítico rispetto all'asse del nanotubo). Inoltre le proprietà di conduzione elettrica dei nanotubi possono essere variate drogandoli, ad esempio con atomi di azoto o di boro. Tutte queste proprietà suggeriscono di utilizzare i nanotubi per la costruzione di dispositivi elettronici di dimensioni molto inferiori e di prestazioni molto superiori rispetto a quelli attuali costruiti sulla fisica del silicio. Con i nanotubi di carbonio si possono realizzare diodi, transistor, LED, laser a ultravioletti, celle fotovoltaiche, cannoni elettronici per la produzione di schermi al plasma ad altissima definizione e molto altro. Un'ulteriore proprietà dei nanotubi è la loro capillarità dovuta alla forma tubolare e all'elevato rapporto superficie/peso. Tale caratteristica rende i nanotubi ideali per l'adsorbimento di gas e la loro applicazione nella realizzazione delle celle a combustibile. I nanotubi reagiscono inoltre alla presenza di campi elettrici piegandosi e modificando in tal modo la loro frequenza di risonanza. Tale caratteristica potrebbe trovare applicazioni nel campo delle nanotecnologie, con la realizzazione di nanobalance e di attuatori elettromeccanici nanometrici. Possedendo i nanotubi tutte queste, e altre, proprietà non ci si può stupire se già molti prodotti commerciali li contengono e molti altri sono in fase di studio, di progettazione e di immissione sul mercato.

Questo lavoro di tesi si propone di studiare e sviluppare un nuovo metodo di sintesi dei nanotubi di carbonio, facile da realizzare, a basso costo ed in grado di ottenere grandi

quantità di prodotto in tempi molto brevi. Tale sistema, abbattendo i costi ed i tempi di produzione, permetterebbe l'uso dei nanotubi di carbonio in moltissime applicazioni industriali, e non solo in quelle ad altissima tecnologia.

Il sistema studiato e realizzato si basa sul processo chimico della defluorurazione termica del PTFE. Questo metodo di sintesi è stato sviluppato partendo da un polimero (il PTFE) e da un metallo, nel nostro caso il silicio, che ha la doppia funzione di riducente e di catalizzatore per la crescita e lo sviluppo dei nanotubi. La reazione di defluorurazione viene fatta avvenire utilizzando una strumentazione semplice ed a basso costo come un normale forno tubolare.

Il metodo di sintesi sviluppato in questo lavoro di tesi consente una produzione di grandi quantitativi di nanotubi multiwall, in tempi piuttosto rapidi ed a costi economici ragionevoli, permettendone così l'utilizzo anche in applicazioni non ad altissima tecnologia come, ad esempio, filler nei materiali nanocompositi polimerici.

A questo proposito è stato infatti realizzato un primo prototipo di nanocomposito a matrice polimerica con all'interno nanotubi utilizzando il polistirene.

1. I nanotubi di carbonio

1.1 Il Carbonio e le sue forme allotropiche: diamante e grafite

Il carbonio può esistere in natura sotto varie forme allotropiche: grafite, diamante, fullerene, nanotubi e molte altre. Tale possibilità è legata alla sua proprietà di formare diversi tipi di legami, ognuno caratterizzato da una particolare geometria [1]. Un atomo di carbonio possiede infatti quattro elettroni di valenza sugli orbitali più esterni ($2s$ e $2p$) che possono facilmente interagire tra loro dando luogo a nuovi stati elettronici ibridi e permettendo la formazione di legami tridimensionali, bidimensionali o lineari.

Le forme allotropiche che, nel corso degli anni, sono state maggiormente oggetto di studi sono la grafite e il diamante (figura 1.1). Nel diamante, i quattro elettroni di valenza occupano l'orbitale ibrido sp^3 dando luogo a quattro legami covalenti di tipo σ che legano ogni atomo di carbonio ad altri quattro atomi formando una struttura tetraedrica [2]. Gli elettroni sono fortemente localizzati nei legami covalenti tra gli atomi del carbonio, assorbono radiazione elettromagnetica nella regione dell'ultravioletto e non in quella del visibile e dell'infrarosso. Ciò rende il diamante la più dura delle sostanze, elettricamente isolante e di colore chiaro, che presenta, inoltre, elevato indice di rifrazione ed una eccezionale conducibilità termica. La grafite, invece, riesce ad accoppiare stabilmente soltanto tre degli elettroni di valenza di ciascun atomo di carbonio (ibridazione sp^2), lasciando il quarto elettrone libero. Ciascun atomo è legato a tre atomi adiacenti mediante legami covalenti di tipo σ , che sono sullo stesso piano con angoli tra loro di 120° . Ciò dà luogo ad una struttura planare, denominata grafene, riempita da esagoni in cui i vertici sono appunto gli atomi di carbonio. Il quarto elettrone di ciascun atomo si trova nell'orbitale di tipo π

(legame metallico tra i piani) che presenta lobi ortogonali al piano del foglio di grafene. Poiché tutti gli elettroni che non sono accoppiati stanno tra uno strato e l'altro, la grafite presenta ottime proprietà di conducibilità elettrica e termica. L'interazione degli stessi elettroni con la luce dà alla grafite il suo colore scuro. Gli atomi di carbonio di piani adiacenti, inoltre, sono legati mediante forze di van der Waals piuttosto deboli, per cui i vari strati di grafite scivolano molto facilmente l'uno sull'altro, rendendo la grafite morbida e friabile.

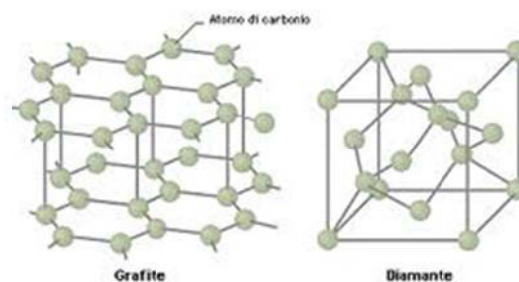


Figura 1.1: strutture della grafite e del diamante

1.2 Il Fullerene

Nell'agosto del 1985, Harry Kroto dell'Università del Sussex e Richard Smalley della Rice University di Houston, diedero inizio ad una serie di esperimenti sulla vaporizzazione della grafite. Rimasero subito impressionati da un risultato sorprendente: nella distribuzione dei clusters di carbonio in fase gassosa, il C_{60} risultava essere di gran lunga la specie dominante. Ulteriori studi dimostrarono che un cluster chiuso, contenente esattamente 60 atomi di carbonio, rappresentava una struttura eccezionalmente stabile e simmetrica [3]. Il lavoro fu ripreso da Kratschmer e Huffman che, a differenza di Kroto e Smalley, usarono un arco di carbonio per vaporizzare la grafite, riuscendo con questo metodo a produrre grandi quantitativi di C_{60} [4].

Si trattava di una nuova forma allotropica del carbonio, costituita da una struttura cava chiusa consistente di 60 atomi di carbonio, dovuta al ripiegamento delle superfici piane formate dagli atomi di carbonio nella grafite, cui fu dato il nome di fullerene, dal nome di una struttura geometrica complessa elaborata dall'architetto R.B. Fuller. Si tratta di "gabbie" approssimativamente sferiche formate da un arrangiamento regolare di strutture esagonali e pentagonali di atomi di carbonio. Il primo fullerene scoperto, il buckminsterfullerene (C_{60}) (figura 1.2), ha la forma tipica di un pallone da calcio, con un diametro di circa 1nm e contiene 60 atomi di carbonio. L'orbitale ibrido sp^2 della grafite è deformato per la reibridazione dei legami di tipo σ e π dovuta alla curvatura della struttura. Nella grafite gli orbitali che danno luogo ai legami π sono, infatti, tutti paralleli tra loro e perpendicolari al piano della grafite, dando luogo ad un piano con elettroni π sopra e sotto il piano. Ciò non accade, ovviamente, nella struttura del C_{60} , che non è planare e nella quale, invece, l'angolo tra i legami σ e l'asse che contiene l'orbitale che dà luogo al legame π è di 101.6° .

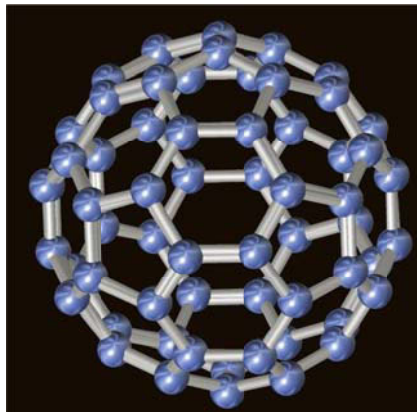


Figura 1.2: Il buckminsterfullerene

1.3 I Nanotubi di carbonio

La storia dei nanotubi di carbonio inizia nel 1991 quando, ai NEC Laboratories di Tsukuba lo scienziato giapponese Sumio Iijima [5] scoprì la possibilità di formare strutture a forma di tubi chiusi alle estremità, aventi diametro di pochi nanometri. Egli

infatti osservò, casualmente, dei filamenti di dimensioni nanometriche in un residuo di fuliggine prodotto dalla vaporizzazione di grafite per realizzare fullereni. In queste strutture che furono chiamate nanotubi di carbonio (**CNTs**), uno o più fogli sovrapposti di grafite si ripiegano a formare una struttura cilindrica vuota, le cui proprietà dipendono dalla disposizione atomica, dal diametro e dalla lunghezza dei tubi. Si parla rispettivamente di nanotubi a parete singola (**SW-CNTs**) e nanotubi a parete multipla (**MW-CNTs**).

1.4 Nanotubi a parete singola

I primi SW-CNTs sono stati prodotti nel 1993 per mezzo di un sistema ad arco elettrico con elettrodi composti da una miscela carbone-cobalto [6].

Un SW-CNT ideale può essere descritto come un tubo in carbonio formato da uno strato di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro, chiuso alle due estremità da due calotte emisferiche (Figura 1.3).

Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (le sue semisfere) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni. Per questa ragione i SW-CNTs possono essere considerati come una sorta di "fullereni giganti", e sono per questo motivo chiamati anche "buckytubes".

Nella realtà i nanotubi presentano spesso dei difetti strutturali o delle imperfezioni nella struttura geometrica (ad esempio la presenza di strutture pentagonali o ettagonali nel corpo del tubo) che deformano il cilindro.

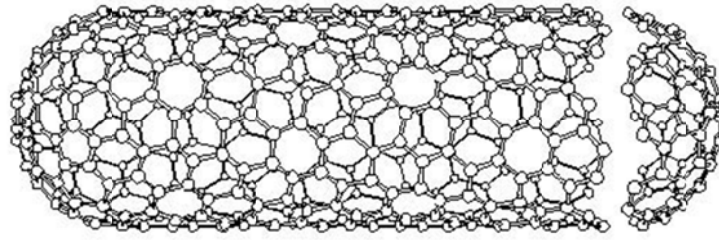


Figura 1.3 - SWCNT ideale, chiuso alle estremità da due semi-fullereni

Il diametro di un SW-CNT è compreso tra un minimo di 0,7 nm (corrispondente al doppio della distanza interplanare della grafite) e un massimo di 10 nm, ma nella stragrande maggioranza dei casi il diametro è inferiore ai 2 nm.

L'elevatissimo rapporto (104 – 105) tra lunghezza e diametro dei SW-CNTs consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali, e conferisce a queste molecole delle proprietà peculiari, che vedremo in seguito.

Ogni SW-CNTs è caratterizzato dal suo diametro e dal suo "vettore chirale" (n,n) o "elicità", cioè dalla direzione di arrotolamento della grafite in rapporto all'asse del tubo.

1.5 Nanotubi a parete multipla

I MW-CNTs sono nanotubi formati da più SW-CNTs concentrici, e vengono perciò chiamati nanotubi "a parete multipla".

Possono essere presenti dei legami tra le varie pareti (lip-lip interactions) che pare stabilizzino la crescita di questi nanotubi (*Fig. 1.4*). [7].

Il diametro dei MW-CNTs è di norma maggiore di quello dei SW-CNTs, e cresce con il numero di pareti, potendo arrivare fino a qualche decina di nanometri.

Il confine tra i nanotubi a pareti multiple e i nanofilamenti non è molto ben definito, e un MW-CNT di grandi dimensioni può essere considerato come un caso particolare di fibra tubolare. L'eventuale presenza di un grande numero di difetti strutturali o di interazioni tra pareti all'interno del tubo rende ancora più labile questa distinzione.

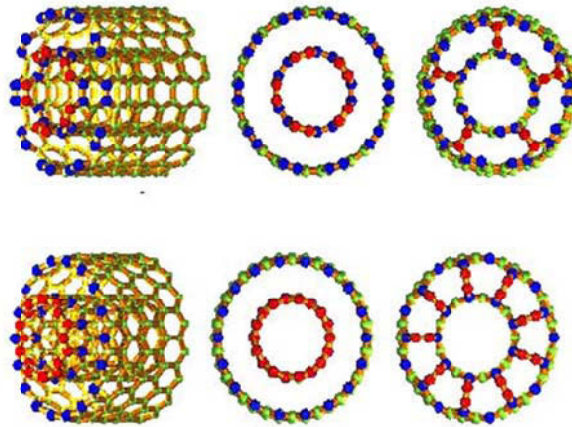


Figura 1.4 - Immagini generate al computer di MWCNTs con e senza interazioni tra le pareti

I MW-CNTs hanno spesso un grande numero di imperfezioni nella loro struttura, e mostrano un'estrema varietà di forme nella loro zona terminale.

1.6 Struttura dei nanotubi di carbonio

Come nei fullereni, anche nei nanotubi la curvatura circolare provoca la reibridazione dei legami σ e π per cui il legame π è maggiormente localizzato rispetto alla grafite. Ciò conferisce ai nanotubi maggiore resistenza meccanica, conducibilità termica ed elettrica, insieme alla capacità di essere biologicamente e chimicamente più attivi. Per una scelta di vettori primitivi \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 del reticolo esagonale (figura 1.5), un nanotubo ideale a parete singola è caratterizzato dal suo vettore chirale o elicità \mathbf{C}

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad nm \in D \quad (1.1)$$

che indica la direzione di arrotolamento della grafite in rapporto all'asse del tubo, e i cui estremi coincidono nel ripiegamento. La direzione del vettore chirale \mathbf{C} viene valutata attraverso l'angolo chirale θ definito come:

$$\theta = \text{tg}^{-1} \left[\sqrt{3} \frac{m}{m+2n} \right] \quad (1.2)$$

A causa della particolare simmetria rotazionale del grafene, ogni nanotubo con $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ ha un suo equivalente con $30^\circ \leq \theta \leq 60^\circ$ che varia solo per la diversa direzione di arrotolamento della grafite, da oraria ad antioraria.

Il vettore chirale è inoltre legato al diametro del nanotubo dalla relazione:

$$D = \frac{|C|}{\pi} = \frac{\alpha \sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.3)$$

dove $\alpha = |\mathbf{a}_1| + |\mathbf{a}_2|$ è la costante reticolare della grafite ($\alpha = 0,142 \text{ nm}$). I valori tipicamente osservati per il diametro dei SW-CNTs è compreso tra 0,6 e 2 nm, mentre nei MW-CNTs i nanotubi più esterni raggiungono larghezze dell'ordine dei 100 nm.

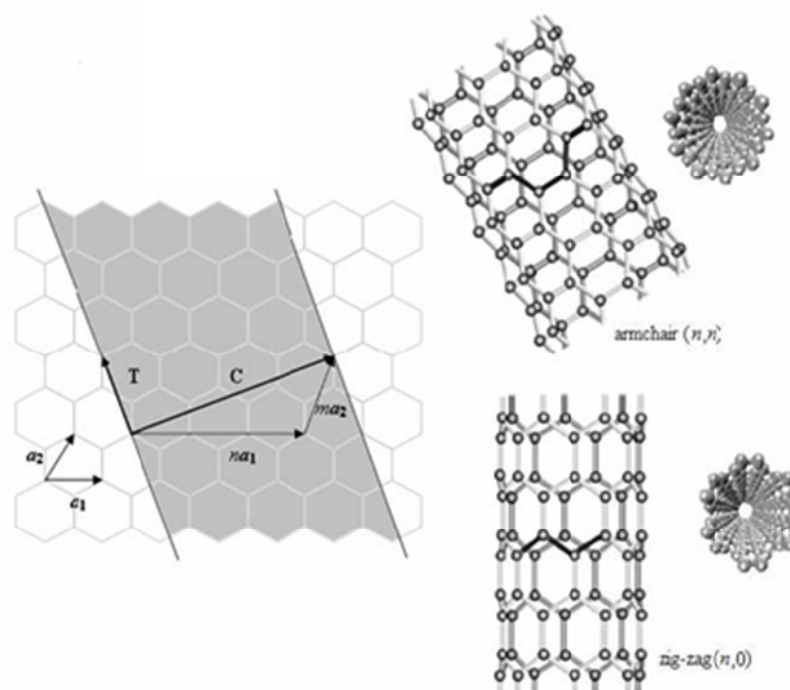


Figura 1.5 Formazione di un SWNT ideale da un foglio di grafite.

In figura 1.5 i vettori primitivi del reticolo esagonale definiscono un parallelogramma e l'avvolgimento lungo le direzioni (n,n) e $(0,n)$ dà luogo a due categorie di nanotubi, quelli di tipo armchair e quelli di tipo zig-zag, a seconda del profilo disegnato dagli atomi sulla superficie dei nanotubi. In termini di angolo chirale θ , risulta $\theta = 0^\circ$ per un nanotubo zig-zag e $\theta = 30^\circ$ per un nanotubo armchair. Viene anche definito un terzo tipo di nanotubi, chiamati chirali, per cui $0^\circ < \theta < 30^\circ$ e nei quali i lati degli esagoni sono progressivamente sfalsati e determinano un andamento a spirale. Per definire la cella elementare di un nanotubo introduciamo il vettore di traslazione \mathbf{T} : esso è il più piccolo vettore del reticolo perpendicolare al vettore chirale \mathbf{C} . Insieme \mathbf{C} e \mathbf{T} definiscono la cosiddetta cella elementare del nanotubo.

L'energia di deformazione dovuta alla formazione di un SW-CNT da un foglio di grafite è proporzionale a $1/D$ per tubo o $1/D^2$ per atomo. I nanotubi più larghi tendono, dunque, a collassare a meno che non siano supportati da forze o da tubi vicini, come accade nei MW-CNTs, in cui i nanotubi più esterni possono essere larghi un centinaio di nanometri mentre il diametro interno è superiore ai 2 nm. Le distanze tra le pareti dei tubi concentrici sono uguali alla separazione dei piani di grafite e pari a circa 0.34 nm. I MW-CNTs, dunque, non possono essere costituiti da soli tubi zig-zag, perché la distanza tra ciascuna coppia di tubi zig-zag coassiali vicini $(n,0)$ e $(m,0)$ è $\Delta D/2 = (0,123/\pi)(n-m)$ dalla (1.3) se $a = 0.246$ nm; questo valore non è mai vicino a 0.34 nm.

1.6.1 Cella unitaria

Se consideriamo un nanotubo come un cristallo unidimensionale, possiamo definire una cella unitaria di forma cilindrica lungo il suo asse. Nel caso di un nanotubo di tipo armchair, la larghezza della cella è uguale alla grandezza di \mathbf{a} , il vettore unitario del reticolo esagonale di grafite; per un nanotubo zig-zag invece la larghezza della cella è $\sqrt{3}\mathbf{a}$. Nei nanotubi chirali ad una simmetria minore corrisponde una cella più larga. Un metodo semplice per costruire queste celle è stato descritto da Jishi e Dresselhaus [8-10] (figura 1.6): si traccia una linea dritta passante per l'origine e normale a \mathbf{C} fino ad incontrare un punto reciproco sul reticolo esagonale.

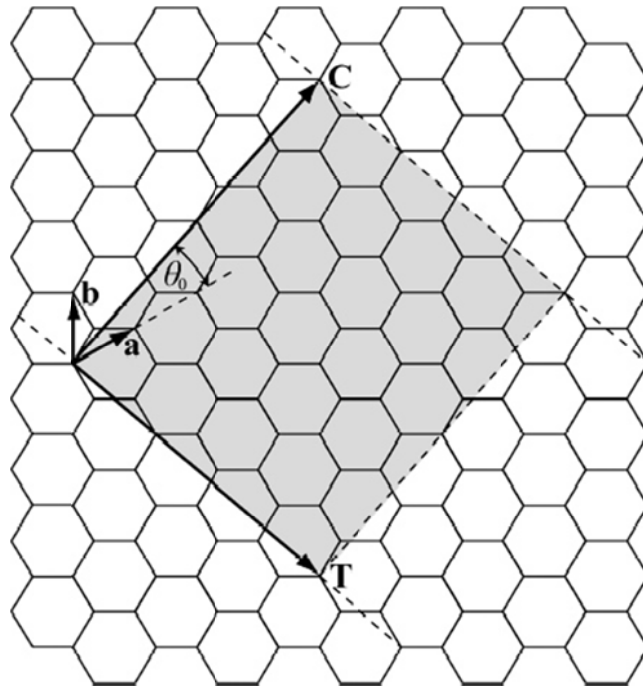


Figura 1.6 Metodo per tracciare la cella unitaria di un nanotubo. La cella è la zona evidenziata in grigio

La lunghezza della cella unitaria in direzione dell'asse del nanotubo è data dalla grandezza del vettore **T** che può venire espressa in termini di **C** (la grandezza di **C**) e del massimo comune divisore di n e m , che chiameremo d_H [2,9]. Se $n-m \neq 3rd_H$, dove r è un qualsiasi intero, allora:

$$T = \sqrt{3}C / d_H \quad (1.4)$$

Se invece $n-m = 3rd_H$, allora:

$$T = \sqrt{3}C / 3d_H \quad (1.5)$$

Può inoltre essere dimostrato che il numero di atomi di carbonio per cella in un nanotubo caratterizzato da (n,m) è $2N$, dove:

$$N = 2(n^2 + m^2 + nm)/d_H \quad \text{se } n-m \neq 3rd_H \quad (1.6)$$

e

$$N = 2(n^2 + m^2 + nm)/3d_H \quad \text{se } n-m = 3rd_H \quad (1.7)$$

Questa semplice espressione permette di calcolare rapidamente il diametro e la cella unitaria di un nanotubo.

1.6.2 Difetti nella struttura

Nella realtà i nanotubi presentano spesso dei difetti strutturali o delle imperfezioni nella struttura geometrica. (fig 1.7) Sperimentalmente sono state osservate strutture consistenti di MW-CNTs chiusi e deformati [11], ramificati (L,Y e T) [12] ed elicoidali [13], e di SW-CNTs deformati [14], chiusi [15] e toroidali [16]. La maggior parte di queste strutture presentano difetti topologici come pentagoni ed ettagoni che si inseriscono durante il processo di crescita nel nanotubo con reticolo esagonale. Tra le difettività più note vi è la *trasformazione di Stone-Wales* [17] che dà luogo a strutture pentagonali e dalle simulazioni sembra verificarsi anche nei nanotubi sotto deformazione meccanica. Nel caso di una vacanza strutturale, invece, i legami appesi si uniscono a formare strutture ettagonali.

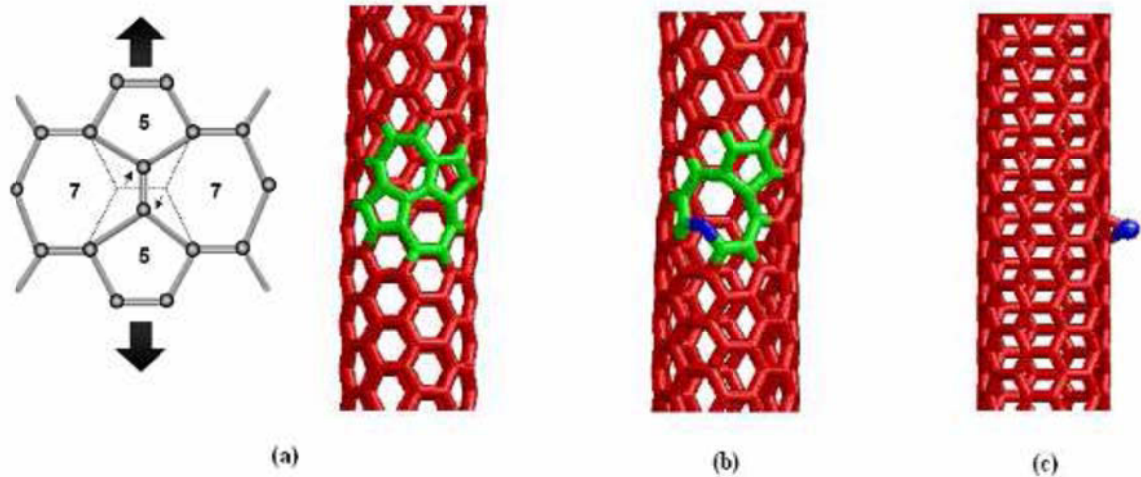


Fig 1.7 Difetti strutturali nei nanotubi di carbonio. Trasformazione Stone-Wales (a), vacanza strutturale (b), atomo fuori superficie (c).

I difetti portano a strutture speciali che hanno proprietà diverse dalle loro forme originali. Si osserva che più grandi sono i diametri dei CNTs, maggiori sono i difetti presenti. I MW-CNTs difettivi comprendono anche strutture non tubolari, come nanofibre di carbonio a parete multipla e strutture a bamboo. Altri tipi di strutture interessanti sono il cosiddetto *peapod*, nanotubo di carbonio con molecole C_{60} incluse al suo interno, e strutture in cui i difetti sono dati da impurezze che vengono incorporate nella struttura durante o dopo il processo di crescita del nanotubo, come ad esempio particelle catalizzatrici.

1.7 Proprietà elettroniche

Per studiare le proprietà elettroniche dei nanotubi bisogna partire dalle proprietà del foglio di grafite 2D. In figura 1.8 sono riportati i vettori primitivi del reticolo esagonale del grafene e quelli del reticolo reciproco.

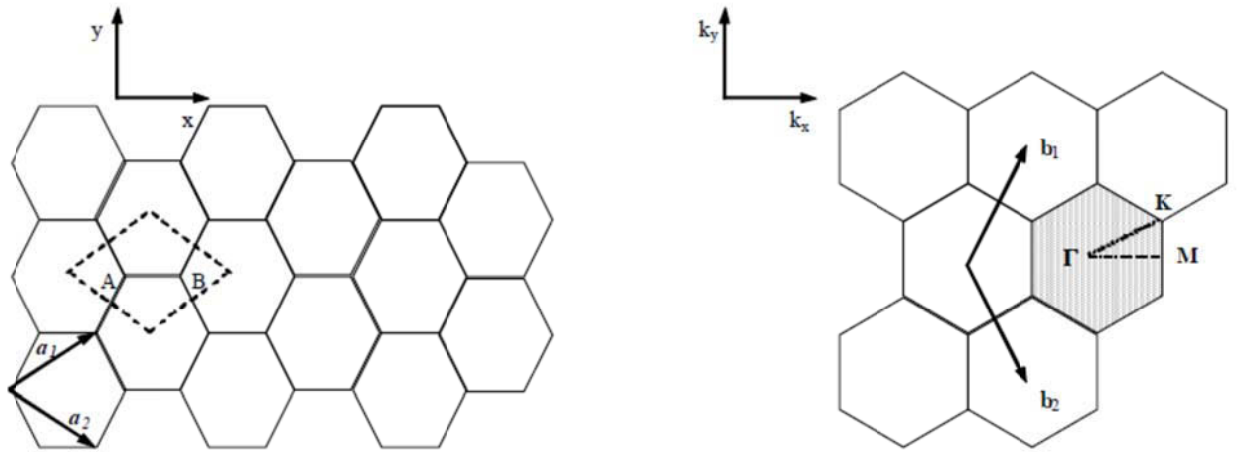


Fig 1.8 Sulla sinistra il reticolo diretto del grafene con la cella unitaria indicata tra le linee tratteggiate. Sulla destra il reticolo reciproco con la prima zona di Brillouin evidenziata in grigio

Quando la cella bidimensionale di grafite si ripiega in forma cilindrica a formare il nanotubo, la condizione di stazionarietà dell'onda associata all'elettrone quantizza il vettore d'onda $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ lungo la circonferenza del tubo:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = 2\pi q \quad q \text{ intero} \quad (1.8)$$

In termini delle componenti k_x e k_y risulta

$$(na_{1x} + ma_{2x})k_x + (na_{1y} + ma_{2y})k_y = 2\pi q \quad (1.9)$$

da cui, assumendo come riferimento la scelta di vettori primitivi del reticolo esagonale riportata nella figura 1.8

$$k_x = \frac{4\pi q}{a(n+m)\sqrt{3}} - \frac{n-m}{\sqrt{3}(n+m)} \quad (1.10)$$

Per mezzo della condizione (1.8), quindi, nello spazio del reticolo reciproco si osservano delle linee di quantizzazione spaziate di un valore

$$\Delta k = \frac{2\pi}{\sqrt{3a|C|}} = \frac{2}{D} \quad (1.11)$$

che dipende esclusivamente dal diametro del tubo. In figura 1.9 sono riportati i vettori d'onda ammissibili per ciascun tipo di nanotubo.

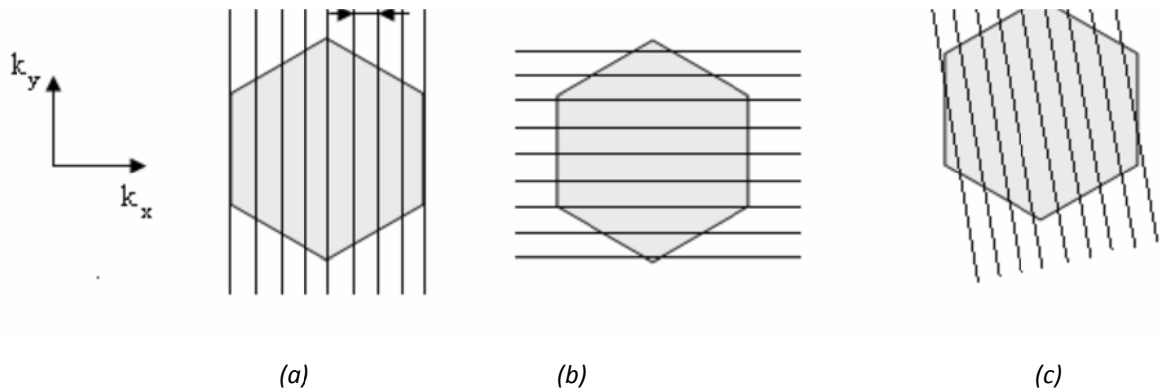


Figura 1.9 Vettori d'onda permessi per un nanotubo (a) armchair, (b) zig-zag e (c) chirale

Nell'approssimazione di elettrone fortemente legato, l'equazione di dispersione in termini di (k_x, k_y) è (figura 1.10):

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma \left[1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

in cui $a = 0.246$ nm e $\gamma = 2.5 - 3.2$ eV [18-26]. Se le linee di quantizzazione relative al foglio di grafite avvolto a cilindro attraversano i vertici dell'esagono, in corrispondenza dei quali le bande di valenza e di conduzione si toccano, il nanotubo presenta un comportamento metallico in quanto caratterizzato da band-gap nullo. Altrimenti si comporta da semiconduttore. In particolare si è dimostrato che il nanotubo ha comportamento metallico se $n - m = 3q$, mentre si comporta da semiconduttore se $n -$

$m \neq 3q$. Ciò suggerisce che un terzo dei nanotubi è di tipo metallico, due terzi di essi sono semiconduttori

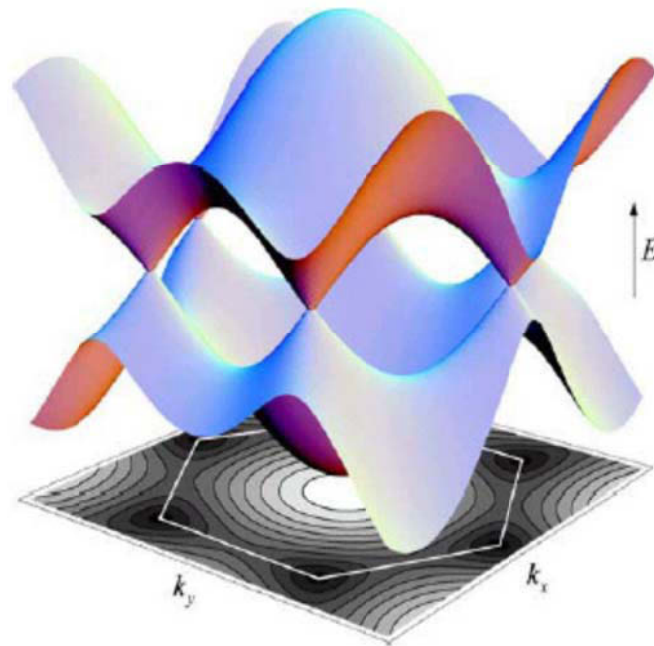


Figura 1.10 Rappresentazione tridimensionale delle bande energetiche del grafene e sua proiezione bidimensionale

Nei nanotubi semiconduttori, la distanza tra il minimo della banda di conduzione e il massimo della banda di valenza corrisponde al gap energetico:

$$\Delta E_{\text{gap}} = \frac{2a_0\gamma}{D} \quad (1.13)$$

con $a_0 = \hbar^2 / m_e e^2$, $\gamma = 2.9$ eV e D diametro.

La reibridazione dei legami σ e π dovuta alla curvatura provoca l'apertura di un piccolo band-gap ($\sim 0,202$ eV) per i nanotubi non metallici aventi $D < 1.5$ nm. L'allargamento del band-gap aumenta con il diminuire del diametro. Si può accettare in generale la condizione $n - m = 3q$ per la metallicità dei nanotubi e il band-gap e la struttura prevista dal modello-orbitale, a meno che i SW-CNTs non si intreccino a formare strutture a strisce o diano luogo a MW-CNTs. In tal caso, infatti, l'interazione tra i tubi

induce interessanti proprietà [18]. Per i tubi semiconduttori nelle strutture a corda, il band-gap è ridotto del 40%, e tutti i tubi semiconduttori in un MW-CNT tendono ad essere semi-metallici come la grafite a causa del band-gap ridotto, particolarmente in quelli con diametro maggiore, e della ricombinazione delle coppie lacuna-elettrone. La maggior parte degli esperimenti su campioni di MW-CNTs, in effetti, mostrano la loro dominante natura metallica o semimetallica.

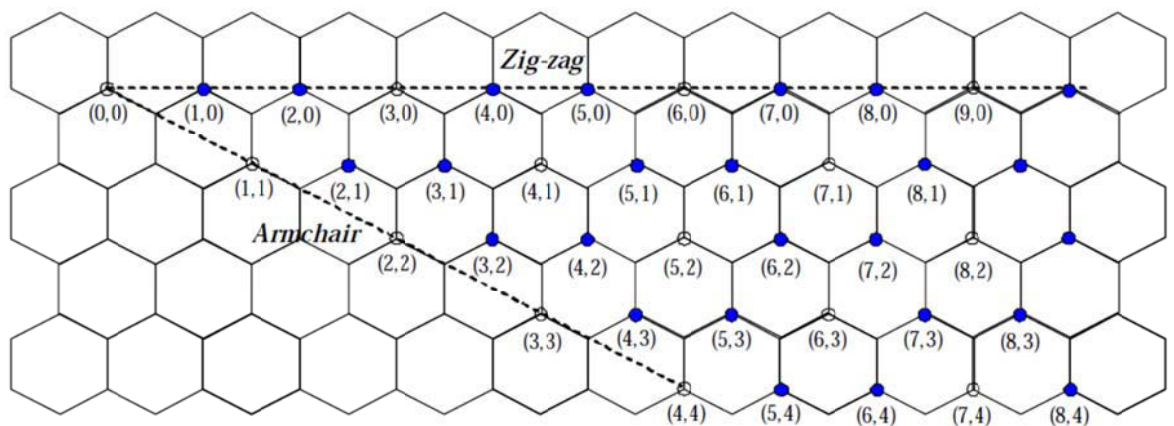


Figura 1.11 CNTs metallici e semiconduttori indicati rispettivamente con i cerchi bianchi e blu sulla mappa dei vettori chiralità (n,m)

Le proprietà di conduttività dei nanotubi vengono studiate, in particolare, perché in determinate condizioni essi si comportano come conduttori balistici, nei quali, cioè, non c'è scattering degli elettroni che attraversano il nanotubo, e quindi la conduzione avviene senza che il CNT si scaldi. Dalla teoria dei tubi conduttori balistici, in particolare, la conduttanza di un SW-CNT, una struttura a corda di SW-CNTs o di un MW-CNTs, risulta essere quantizzata e indipendente dalla lunghezza del tubo, a temperatura ambiente. Queste proprietà rendono i nanotubi interessanti per lo sviluppo di "nanocavi" o "cavi quantici" e per sostituire il silicio nel campo dei materiali per l'elettronica. I CNT sono il primo candidato nel passaggio dalla microelettronica alla nanoelettronica. I superconduttori, infatti, richiederebbero temperature di elio liquido e azoto ($\sim 7 - 180$ °K) economicamente svantaggiose. Per la conduttanza di un SW-CNT, un MW-CNT o una struttura di SW-CNTs a corda risulta

$$G = G_0 M = \left(\frac{2e^2}{h} \right) M \quad (1.14)$$

in cui $G_0 = (12.9 \text{ K}\Omega)^{-1}$ e M tiene conto di eventuali processi che influenzano la conduzione. Per un SW-CNT perfetto ($M = 2$) e il valore di resistenza secondo la 1.14 è $6.45 \text{ K}\Omega$, mentre il valore misurato sperimentalmente è $\sim 10 \text{ K}\Omega$ [19]. La resistività misurata per strutture a corda di SW-CNTs e per MW-CNTs, diminuisce con la temperatura, e i valori a temperatura ambiente sono compatibili o inferiori alla resistività della grafite ($\sim 0.4 \text{ }\Omega\text{m}$) [20].

1.8 Proprietà ottiche

Le proprietà ottiche ed opto-elettroniche dei nanotubi possono essere descritte a partire dalla struttura a bande o dalla densità degli stati (DOS) di un SW-CNT.

La DOS 1D di un SWNT può essere determinata dalla DOS della grafite ed assume l'espressione:

$$\rho(E) = \frac{4}{l} \frac{2}{\sqrt{3}\gamma a} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} g(E, E_m) \quad (1.15)$$

in cui

$$g(E, E_m) = \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - E_m^2}} \quad \text{con } |E| > |E_m|$$

$$g(E, E_m) = 0 \quad \text{con } |E| < |E_m|$$

$$|E_m| = \frac{|3q - n + m|\gamma a}{\sqrt{3}D}$$

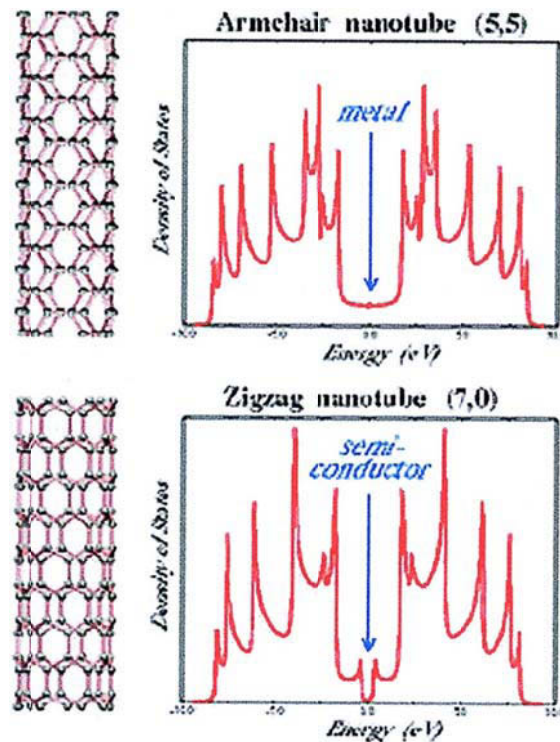


Figura 1.12 Densità degli stati per un CNT metallo e per uno semiconduttore

In corrispondenza della quantizzazione delle bande lungo la circonferenza del tubo, la densità degli stati presenta dei massimi che si dicono singolarità di van Hove (VHS). La separazione tra le prime singolarità immediatamente al di sopra e al di sotto del livello di Fermi, può essere indicata con ΔE_{sub} ed espressa dalla relazione [27]:

$$\Delta E_{\text{sub}} = \frac{3a_0\gamma}{D} \quad (1.16)$$

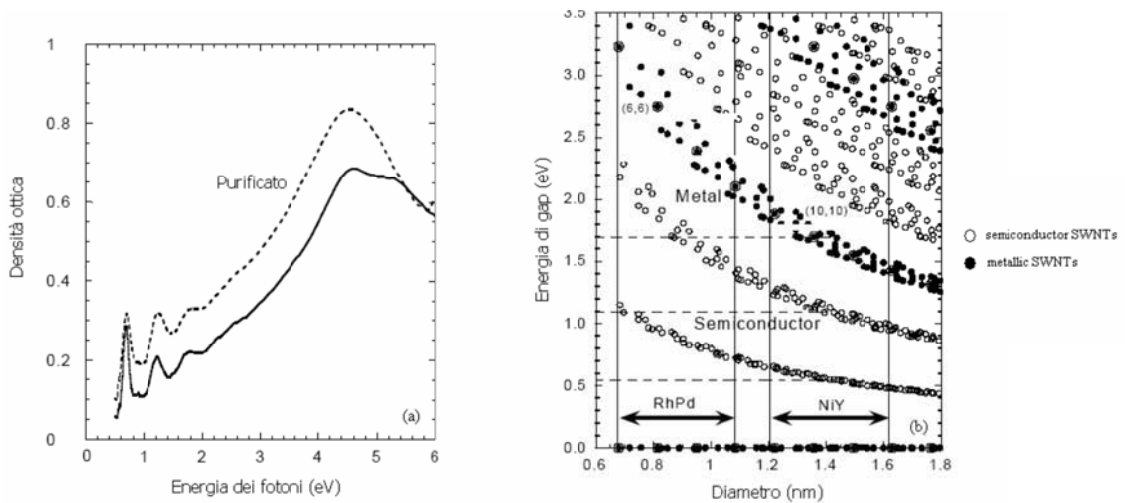


Figura 1.13 Spettro di assorbimento di SW-CNTs sintetizzati con NiY catalizzatore (a).
Energie di gap tra i picchi della DOS calcolate per $\gamma = 2.75$ eV (b)

La curva continua in figura 1.13 (a) mostra lo spettro ottico di assorbimento di SW-CNTs sintetizzati usando NiY come catalizzatore [21], in cui si osservano tre larghi picchi di assorbimento a 0.68, 1.2 e 1.7 eV. E' possibile accertare che i picchi non sono dovuti né all'assorbimento dei catalizzatori metallici rimasti nel campione né allo scattering della luce nella fuliggine. Eliminando sia il catalizzatore che la fuliggine mediante un'operazione di purificazione controllata con l'utilizzo di immagini TEM e diffrazione ai raggi X, lo spettro mostra, infatti, lo stesso aspetto dello spettro iniziale. Questo conferma che la struttura dello spettro è caratteristica dei SWNT. Le predizioni teoriche sono in buon accordo con ciò che viene fuori dalle osservazioni sperimentali. Calcolando le energie di gap tra i picchi della densità degli stati in funzione del diametro per i tubi superiori a (5,5) viene fuori il grafico di figura 1.13 (b), dal quale i SWNT sintetizzati a partire da NiY mostrano picchi di assorbimento a 0.55, 1.1 e 1.7 eV. La posizione del primo picco si discosta maggiormente dal valore teorico perché buona parte dell'intensità ottica è trasferita ai legami a causa della struttura quasi unidimensionale dei nanotubi. La lunghezza d'onda di assorbimento/emissione di un tubo semiconduttore ($= hc/E$) varia tra 300 e 3000 nm ovvero dall'ultravioletto al vicino infrarosso, per cui trovano potenziali applicazioni in dispositivi ottici come laser blu e rivelatori all'infrarosso.

Accanto al fenomeno della fluorescenza, sono state osservate sia per SWNT che per MWNT, proprietà opto-elettroniche di emissione indotta elettricamente e fotoconduttività. Gli elettroni e le lacune iniettate all'interno di un SWNT semiconduttore rimangono confinati nella struttura del tubo. Se il loro momento totale è zero, si ricombinano rilasciando l'energia di ricombinazione sotto forma di radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda che dipende dal diametro del tubo e tipicamente nell'infrarosso. Rispetto ad un diodo LED, che richiede la realizzazione di una giunzione p-n mediante drogaggio, un SWNT emettitore di luce non richiede drogaggio e, inoltre, consente il controllo dell'intensità di emissione e della posizione dello spot lungo l'asse del nanotubo. Il processo inverso consiste nella produzione di corrente elettrica all'interno di un SWNT mediante la fotoeccitazione del nanotubo, per cui un SWNT può essere utilizzato come canale di conduzione in un transistor FET. L'emissione luminosa da parte di MWNT può avvenire per mezzo degli elettroni introdotti nei nanotubi ad esempio mediante un STM. La radiazione emessa ha una lunghezza d'onda tra 600 e 1000 nm, e l'emissione è associata agli stati localizzati nelle punte dei tubi [22], come nel caso in cui l'emissione coincide con il fenomeno dell'emissione di campo, quando gli elettroni lasciano la punta dei nanotubi per effetto tunnel in presenza di campi elettrici applicati relativamente bassi, amplificati dalle dimensioni "a punta" dei nanotubi.

1.9 Proprietà meccaniche

Il piccolo diametro dei nanotubi ha aspetti molto importanti riguardo le caratteristiche meccaniche soprattutto se comparati con le tradizionali micro-fibre basate sul carbonio. L'effetto più importante da tenere in considerazione è l'opportunità di associare alta flessibilità e resistenza con un'alta rigidità, aspetto totalmente assente nelle fibre in carbonio classiche [28]. Queste proprietà dei CNT aprono la strada a nuove generazioni di materiali compositi ad alte performance. Grazie alle recenti innovazioni nel campo tecnologico, si è potuto studiare in maniera esauriente il comportamento meccanico dei CNT. Con l'ausilio di strumenti come il microscopio a

forza atomica (AFM) ed il microscopio elettronico ad alta risoluzione (HRTEM) si è riusciti a constatare la dipendenza di tale comportamento dalla struttura fisica dei nanotubi.

1.9.1 Resistenza meccanica e modulo di Young

La conoscenza del modulo di Young di un materiale è il primo passo per un suo possibile uso come elemento strutturale in un progetto. Questa grandezza rappresenta il rapporto fra lo sforzo tensile ed il risultante allungamento di un piccolo cilindro sotto trazione ad entrambi gli estremi ed è quindi importante perché ci fornisce indicazioni sulle forze che riesce a sopportare senza deformarsi permanentemente (unità di misura $\text{N/m}^2 = \text{Pascal}$). Il modulo di Young è direttamente proporzionale alla coesione di un solido e quindi al tipo di legame chimico esistente tra gli atomi che lo formano. Solidi molecolari con deboli legami di Van Der Waals hanno moduli inferiori ai 10 GPa, mentre quelli con legami covalenti (come grafite, diamante, ecc...) hanno valori molto alti (superiori ai 100 Gpa). Il modulo di Young dei CNTs è quindi relazionato ai legami covalenti di tipo sp^2 derivanti dal foglio di grafite arrotolato. La resistenza meccanica di un nanotubo in carbonio dipende da numerosi fattori, i più importanti dei quali sono però la forza dei legami atomo - atomo del materiale costitutivo e l'assenza di difetti strutturali nel reticolo cristallino. La presenza di difetti gioca infatti un ruolo fondamentale nei processi di rottura per trazione, dato che per rompere un provino completamente privo di difetti sarebbe necessario vincere nello stesso momento le forze di coesione presenti in tutta la superficie perpendicolare alla direzione di trazione. Nella realtà la presenza di difetti diminuisce enormemente la forza necessaria a rompere il provino. La causa di formazione di difetti nella struttura dei nanotubi si può presentare nei momenti di crescita e purificazione oppure può essere deliberatamente creata grazie a trattamenti chimici o ad irradiazione per avere infine la funzionalità desiderata [29,30]. In particolare si è visto da recenti studi che una irradiazione elettronica leggera su un fascio di nanotubi può migliorarne sensibilmente le caratteristiche meccaniche grazie a collegamenti inter-tubo indotti dalle radiazioni. E' altresì vero che una irradiazione troppo pesante porta invece ad un degrado delle

caratteristiche dovute ad un accumulo dei danni causati dalle radiazioni, specialmente a causa di “buchi” nella rete atomica del nanotubo [31]. Quando un nanotubo viene irradiato, le collisioni con le particelle energetiche (elettroni o ioni) portano ad avere “mancanze” (spostamenti degli atomi di carbonio colpiti) nella struttura atomica del nanotubo. Mentre gli elettroni portano ad avere mancanze singole, gli ioni pesanti riescono a staccare più atomi adiacenti contemporaneamente formando “buchi” più grossi [32]. La capacità dei nanotubi di saturare alcuni dei legami spezzati delle radiazioni porta a dei difetti nella struttura atomica [33,34]. (figura 1.14).

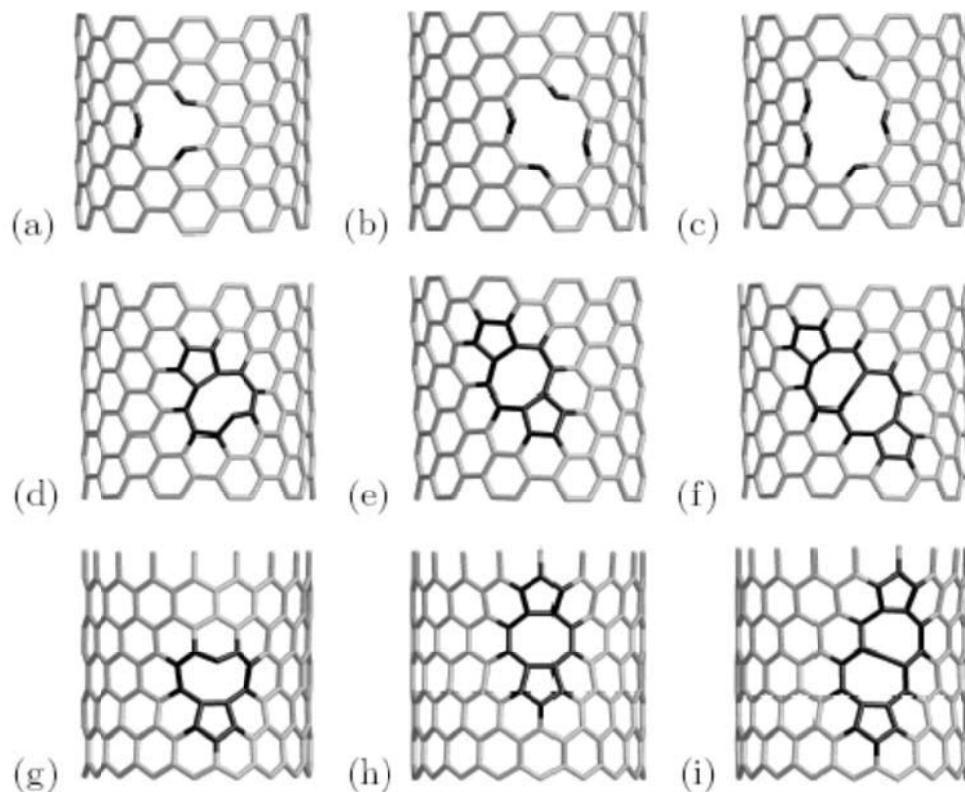


Figura 1.14 Struttura atomica di un SWNT con mancanze non ricostruite (a - c) e ricostruite (d - i). Mancanze singole (a, d, g), doppie (b, e, h) e triple (c, f, i).

Dagli studi effettuati si riscontra una debole relazione del modulo di Young con i difetti nella struttura del nanotubo: un’alta densità di “mancanze” (una ogni 50 Å) porta ad un decremento del modulo di Young di appena il 3%. Al contrario la presenza di difetti

fa diminuire la resistenza a trazione anche fino al 60% rispetto ad un nanotubo intatto. Per fortuna i peggioramenti riscontrati nelle caratteristiche sono attenuati dalla capacità di saturare le “mancanze” nel reticolo da parte dei nanotubi [35]. E' stato studiato che alla fine il peggioramento della resistenza a trazione è quantificabile con un 5 – 10 % nei tubi zigzag e del 10 – 15 % nei tubi armchair (figura 1.15).

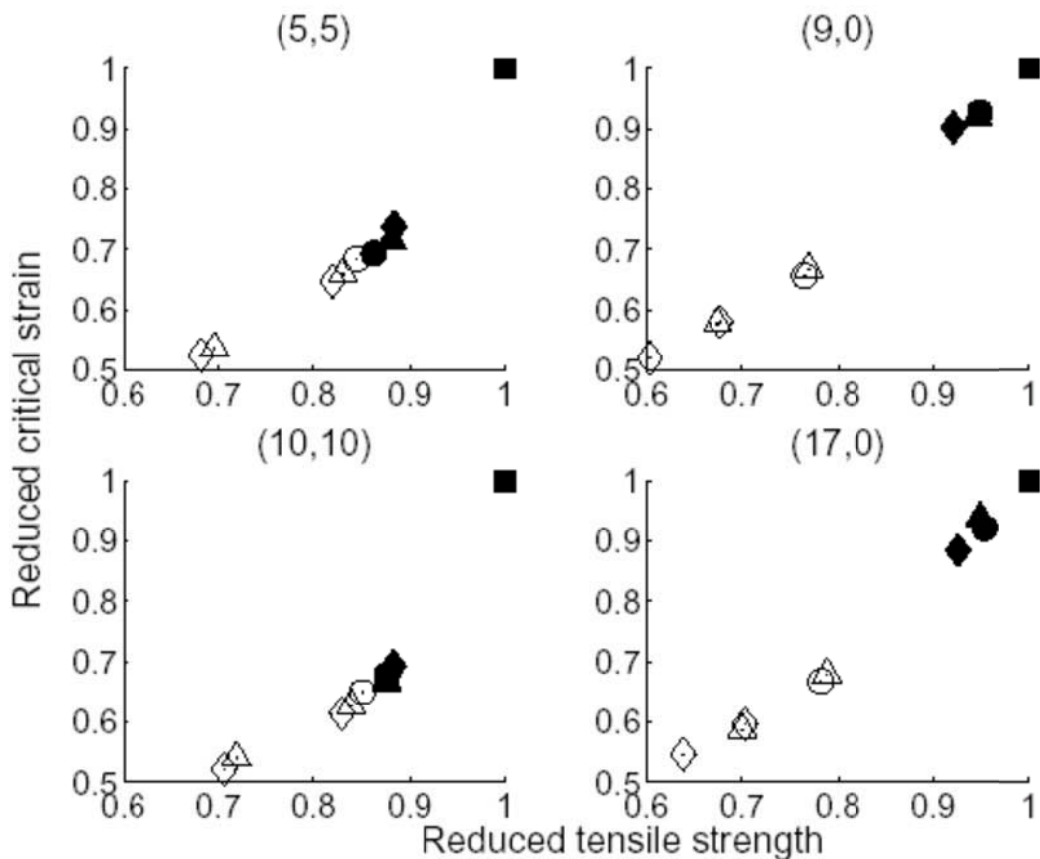


Figura 1.15 Resistenza a trazione e tensione critica di nanotubi con difetti. I simboli pieni rappresentano i nanotubi con “mancanze” ricostruite, i simboli vuoti quelli con “mancanze” non ricostruite. I quadrati sono i valori di riferimento dei tubi perfetti, i cerchi rappresentano i tubi con “mancanza” singola, i triangoli quelli con “mancanza” doppia e infine i rombi quelli con “mancanza” tripla. Armchair sulla sinistra e zigzag sulla destra

Questa differenza mette in luce la dipendenza della caratteristica tensile dalla chiralità dei nanotubi [36]. Per portare a rottura un nanotubo privo di difetti occorre quindi

spezzare tutti i legami covalenti carbonio - carbonio che lo compongono. Dato però che questi legami sono i più forti conosciuti in natura, ne consegue una resistenza meccanica elevatissima. Una fibra costituita da nanotubi di carbonio sarebbe quindi non solamente la più resistente mai fatta, ma addirittura la più resistente che sia possibile fare. E' stato calcolato che il modulo di Young teorico di un nanotubo possa arrivare sino a 4TPa, e la sua resistenza a trazione (tensile strenght) fino ad un valore di circa 220 GPa (100 volte più grande di quella dell'acciaio, ma a fronte di un peso 6 volte minore). Sono stati effettuati anche innumerevoli esperimenti per determinare una relazione tra queste caratteristiche meccaniche e le dimensioni dei nanotubi e/o il numero degli strati che li compongono (nel caso di MWNT). Come è facile immaginare tutti questi esperimenti danno risultati leggermente diversi tra loro a seconda del modello di analisi scelto e del tipo di nanotubo usato per le prove (in particolar modo nanotubi prodotti con metodi differenti hanno diverse caratteristiche di purezza e difetti). Nonostante questo il trend è sempre lo stesso e i valori numerici sono sempre confrontabili tra loro (figura 1.16) [37].

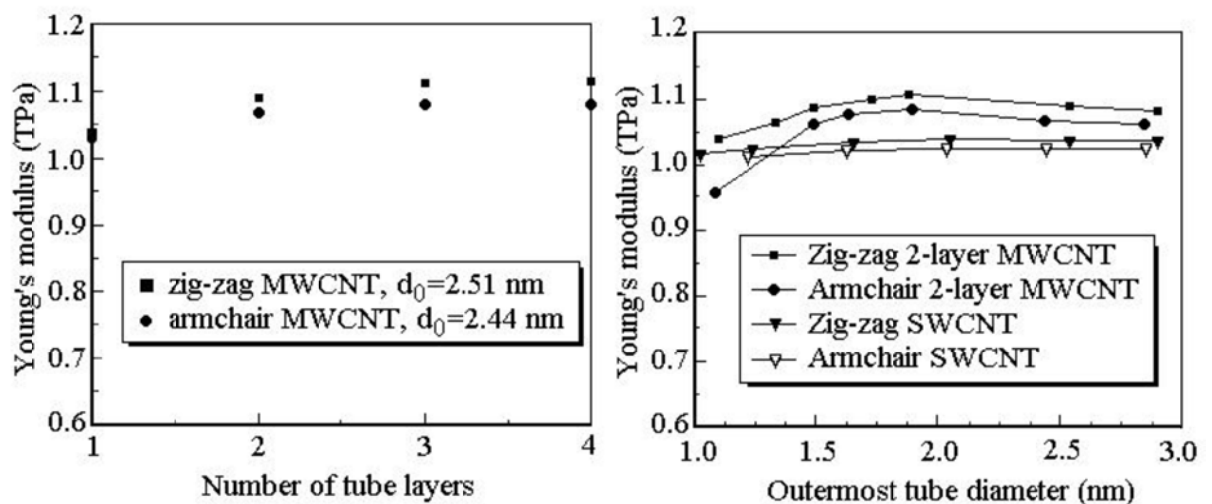


Figura 1.16 Modulo di Young misurato ponendo in trazione entrambi i capi del nanotubo. A sinistra confronto tra MW-CNT zig-zag e armchair al variare del numero di strati (d_0 diametro del tubo più interno). A destra confronto tra SW-CNT e MW-CNT di diversa chiralità (zig-zag e armchair) al variare del diametro (quello del tubo più esterno per quanto riguarda i MW-CNTs)

Possiamo dedurre dai grafici della figura 1.15 che il modulo di Young sia più elevato nei MW-CNTs rispetto ai SW-CNTs anche se dopo 3 strati si assesta e rimane praticamente invariato (grafico sulla sinistra). Dal grafico sulla destra, invece, si nota che, per quanto riguarda i SW-CNTs, una variazione del diametro non porta a variazioni sostanziali del modulo (possiamo affermare che ne sia indipendente); mentre per i MW-CNTs un aumento del diametro porta ad un aumento del modulo di Young solo se non si supera la dimensione di 1,5 nm dopodiché resta anch'esso praticamente costante. In entrambi i grafici si nota però come il modulo di Young sia superiore per nanotubi di tipo zig-zag rispetto agli armchair in accordo con le supposizioni che un cambio nella chiralità del nanotubo porti ad avere differenti caratteristiche meccaniche.

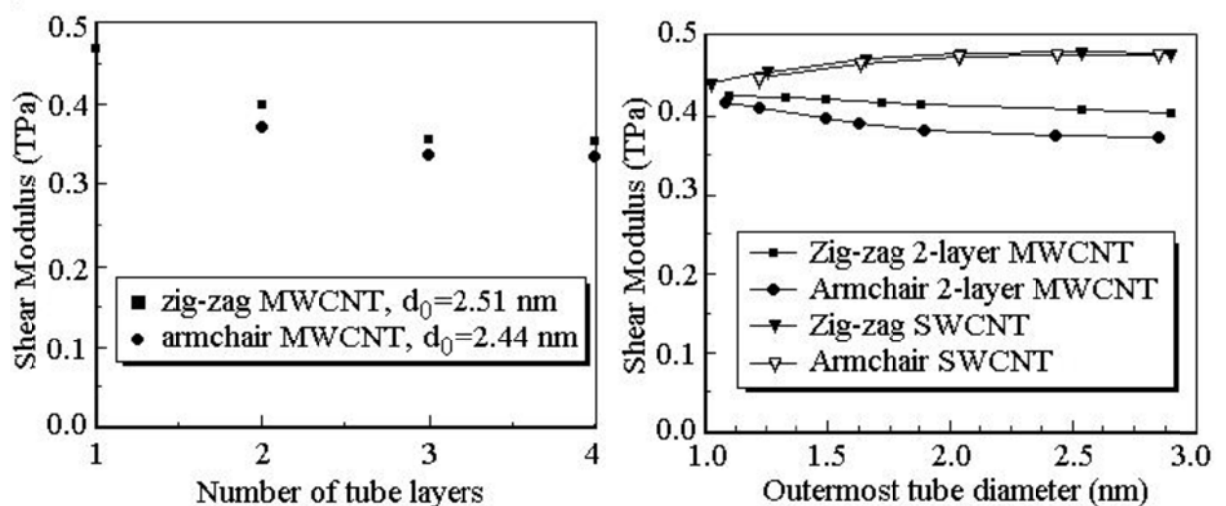


Figura 1.17 Modulo di torsione misurato facendo torcere il nanotubo attorno al proprio asse longitudinale ruotando i due estremi in direzioni opposte.

Le conclusioni che possiamo trarre dai grafici della figura 1.17 sono che il modulo di torsione nei MW-CNTs si comporta esattamente al contrario rispetto al modulo di Young, ovvero: diminuisce all'aumentare del diametro e degli strati che lo compongono arrivando comunque a stabilizzarsi dopo 3 strati (grafico a sinistra) o dopo aver superato il diametro di 1,7 nm (grafico a destra). Al contrario, nei SW-CNTs,

aumentando il diametro, il modulo di torsione cresce fino a stabilizzarsi allorchè si raggiunge la misura di 1,7 nm.

1.10 Proprietà termiche

Le proprietà termiche dei nanotubi di carbonio sono simili a quelle della grafite e del diamante a temperature elevate, mentre si osserva un comportamento anomalo alle basse temperature. A temperature $T > 100$ K il calore specifico di SW-CNTs, fasci di SW-CNTs e MW-CNTs, dipendono dalla temperatura in maniera molto vicina alla dipendenza lineare della grafite, che presenta un calore specifico di circa 700 mJ/gK [24]. A temperature più basse, invece, si osserva un comportamento differente dalla grafite e dal diamante, dovuto agli effetti di quantizzazione dei fononi. Il calore specifico è pari a 0.3 mJ/gK per un SW-CNT (10,10) rispetto al calore specifico circa nullo della grafite, mentre per un MW-CNT o un fascio di MW-CNTs varia tra 2 e 10 mJ/gK [24] (figura 1.18).

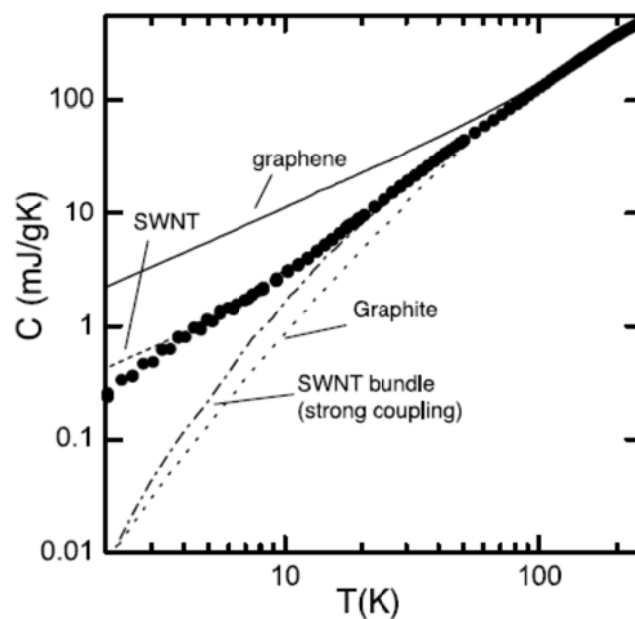


Figura 1.18 Confronto tra calore specifico del grafene, della grafite, di un SW-CNTs isolato e di fasci di SW-CNTs

Per quanto riguarda la conduttività termica, misure di conduttività su grossi campioni di SWNT e MWNT mostrano un comportamento simile alla grafite per MWNT. La conduttività termica a temperatura ambiente di strutture a “corda” di SWNT e di MWNT lungo la direzione assiale potrebbe variare tra 600 e 6000 W/mK, e dalle misure sperimentali vengono fuori valori superiori a 3000 W/mK per un singolo MWNT [38, 39]. Per SWNT, J. Hone, M. Withney e A. Zettle hanno suggerito un andamento lineare della conduttività in funzione della temperatura per temperature superiori a 7 K, proponendo un modello alle basse temperature per il quale:

$$K_{zz} = \sum C v_z^2 \tau \quad (1.15)$$

in cui K_{zz} è la pendenza della curva, C il calore specifico, v_z è la velocità del suono e τ è il tempo di rilassamento (figura 1.19)

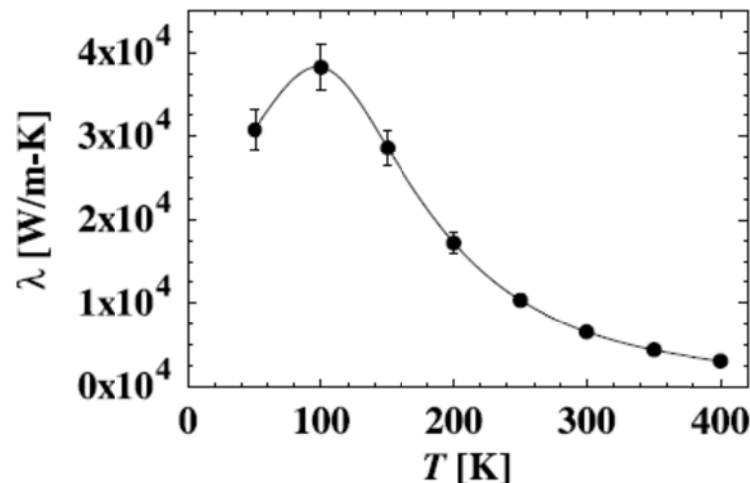


Figura 1.19 Conduttività termica di un nanotubo in funzione della temperatura

Oltre a dipendere dalla temperatura, la conduttività termica dipende dalla lunghezza dei nanotubi, dal raggio e dalla loro chiralità, per cui è possibile realizzare dispositivi nanometrici con differenti conduttività utilizzando nanotubi con diversa chiralità.

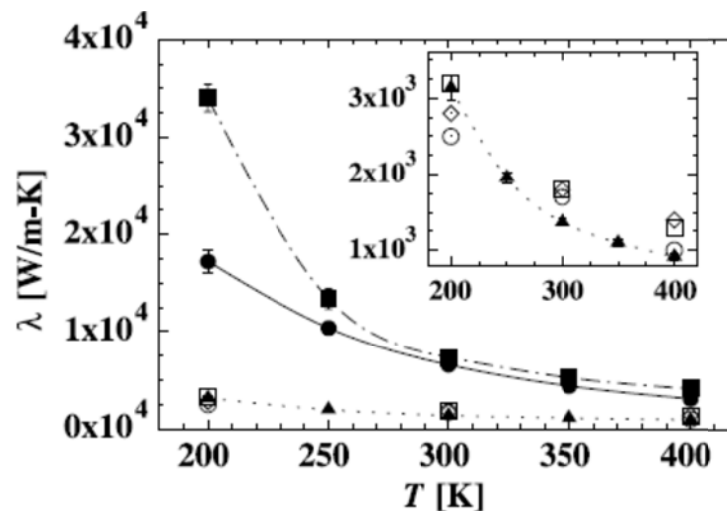


Figura 1.20 Confronto tra la conduttività termica dei nanotubi (linea continua), di un foglio di grafene 2D (linea punto-tratto) e della grafite (riquadro)

1.11 Proprietà magnetiche

Le proprietà magnetiche della grafite sono caratterizzate dalla presenza di correnti ad anello; ciò produce una suscettività magnetica negativa piuttosto grande, altamente anisotropa. Quando il campo magnetico è orientato perpendicolarmente ai piani, la suscettività χ_c è $22 \cdot 10^{-6}$ emu/g mentre, in caso di campo parallelo ai piani, χ_{ab} è $0.5 \cdot 10^{-6}$ emu/g. Si potrebbe allora pensare che le proprietà magnetiche di un nanotubo

possano essere approssimabili a quelle di un foglio di grafite arrotolato. Nel caso di tubi allineati perpendicolarmente al campo, la suscettività χ_{\perp} potrebbe essere approssimata a $(\chi_c + \chi_{ab}) / 2$ mentre, nel caso di tubi allineati parallelamente al campo, χ_{\parallel} si potrà approssimare a χ_c . Poiché $\chi_c \gg \chi_{ab}$, si avrebbe $\chi_{\perp} \gg \chi_{\parallel}$.

Alcuni studi fatti da Ramirez et al. dei Bell Labs in collaborazione con il gruppo di Smalley della Rice University [40] su vari campioni di nanotubi, inclusi alcuni non purificati, dallo zero assoluto a temperatura ambiente usando un magnetometro a SQUID, sono mostrati nella figura 1.21

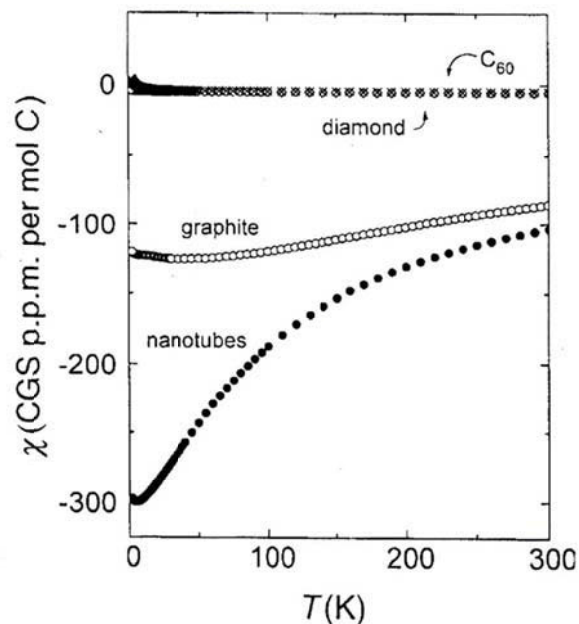


Figura 1.21 Suscettività magnetiche delle varie forme allotropiche del carbonio

I nanotubi mostrano un comportamento abbastanza diverso da quello delle altre forme allotropiche del carbonio; in particolare si può notare una elevata suscettività diamagnetica che aumenta al diminuire della temperatura. I risultati indicano chiaramente che i nanotubi posseggono una suscettività maggiore della grafite, anche se non è possibile stabilire se questa suscettività è parallela o normale agli assi del tubo poiché le misure sono state condotte con campioni orientati in maniera casuale. Ramirez giunse alla conclusione che questa maggiore suscettività era il risultato delle correnti ad anello che scorrevano attorno alle circonferenze dei nanotubi.

Wang e i suoi collaboratori della Northwest University [41] provarono a misurare le proprietà magnetiche utilizzando nanotubi allineati: ottennero risultati del tutto simili a quelli di Ramirez ma rilevarono anche la presenza di un certo grado di anisotropia. Fu inoltre trovato che $\chi_{||} = 1.1 \chi_{\perp}$ e che l'anisotropia aumentava con il decrescere della temperatura. Questi risultati rappresentano la prima evidente prova che i nanotubi hanno proprietà magnetiche anisotrope, ma bisogna ricordare che probabilmente l'allineamento dei nanotubi nei campioni testati non era eccezionale.

Misure su campioni di nanotubi con un grado di allineamento molto maggiore furono tentate dal gruppo di Losanna (Chauvet et al.) [42]. I risultati confermarono che i nanotubi erano diamagnetici ma, come mostrato in figura 1.22, $\chi_{||}$ fu trovata molto più grande di χ_{\perp} . Ciò contraddice i modelli teorici che consideravano la suscettività dei nanotubi simile a quella della grafite, tuttavia le ragioni di questa contraddizione non sono ancora chiare

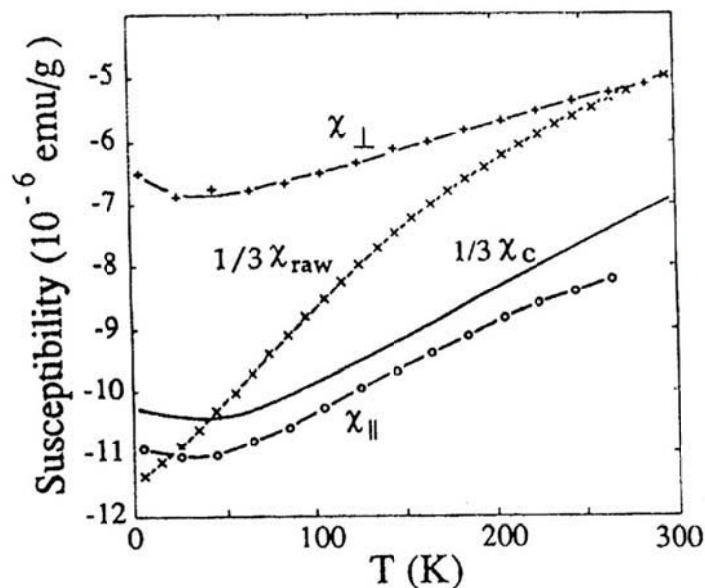


Figura 1.22 Grafico della suscettività magnetica in relazione alla temperatura per diversi campioni di nanotubi

Bibliografia

- [1] R.Saito, G.Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press (1999).
- [2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund, *Science of fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press (1996)
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath. S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, *C₆₀: Buckminsterfullerene*, *Nature*, **318**, 162 (1985)
- [4] W. Kratschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, *Solid C₆₀: a new form of carbon*, *Nature*, **347**, 354 (1990)
- [5] S. Iijima, *Nature*, **354**,56 (1991).
- [6] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. D. Vries, G. Gorman, others, *Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes*, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [7] M. Buongiorno-Nardelli, C.Brabec., *Lip-lip interaction and the growth of multi-walled carbon nanotubes*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 313 (1998).
- [8] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and R. Saito, *Physics of carbon nanotubes*, *Carbon*, **33**, 883 (1995)
- [9] R.A. Jishi, M.S. Dresselhaus and G.dresselhaus, *Symmetry properties of chiral carbon nanotubes*, *Phys. Rev. B*, **47**, 16,671 (1993)
- [10] R.A. Jishi, D. Inomata, K. Nakao, M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Electronic and lattice properties of carbon nanotubes*, *J. Phys. Soc. Japan*, **63**, 2252 (1994)
- [11] S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, *Nature*, **356**, 776 (1992).
- [12] B.C. Satishkumar et al., *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2530 (2000)
- [13] Z.Y. Zhong, S. Liu, and E.G. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **83**,423 (2003).
- [14] J. Han et al., *Phys. Rev. B*, **57**, 14983 (1998).
- [15] P. Kim et al., *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1225 (1999)
- [16] J. Liu et al., *Nature*, **385**, 780 (1997).
- [17] Erik T. Thostensona, Zhifeng Ren, Tsu-Wei Chou, *Composites Science and Technology* **61** 1899–1912 (2001)
- [18] P. Delaney et al., *Nature*, **391**, 466 (1998).
- [19] S. Iijima, T.Ichihashi, and Y.Ando, *Nature*, **356**, 776 (1992).

- [20] B.T. Kelly, *Physics of graphite*, Applied Science, London (1981).
- [21] J. Hone et al., *Science*, **289**, 1730 (2000).
- [22] J.M. Bonard et al., *Phys. Rev. Lett.*, **81**,1441(1998).
- [23] J.P. Salvetat, *Appl. Phys. A*, **69**, 255 (1999):
- [24] W. Li et al., *Phys. Rev. B*, **59**, R2514 (1999).
- [25] J. Hone et al., *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 215502 (2001).
- [26] S. Berber, Y.K. Kwon, and D. Tomànek, *Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes*, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000)
- [27] A.G. Pierri, A. Giorgio, *Carbon Nanotubes: characterization of electronic properties and applications*, La Comunicazione (2005)
- [28] R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: TitaniumAlloys*, ASM International, (1994).
- [29] D. P. Raymer, *Aircraft Desing: A Conceptual Approach*, 3rd ed. Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, (1999).
- [30] *Metals Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*, vol. 2, ASM International, (1990).
- [31] R. Gomer, *Field Emission and Field Ionization*, Harvard University Press, Cambridge, MA (1961).
- [32] J. A. Castellano, *Handbook of Display Technology*, Academic Press, San Diego, (1992).
- [33] A. W. Scott, *Understanding Microwaves*, John Wiley & Inc., New York (1993).
- [34] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, D. Colbertand R.E. Smalley, *Science*, **269**, 1550 (1995).
- [35] W. Zhu, G. Kochanski, and S. Jin, *Science*, **282**, 1471 (1998).
- [36] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, A. G. Ramirez, G. P. Kochanski, S. Jin, *Amorphousand Nanostructured Carbon*, ed. J. P. Sullivan, J. R. Robertson, B. F. Coll, T. B. Allen and O. Zhou (Mater. Res. Soc.)
- [37] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. P. Kochanski and S. Jin, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 873 (1999)
- [38] A. Rochefort ,*Electronic and transport properties of carbon nanotube peapods*, *Phys. Rev. B* **67**, 115401 (2003).

- [39] T. Shimada, T. Okazaki, R. Taniguchi, T. Sugai, H. Shinohara, K Suenaga, Y. Ohno, S. Mizuno, S. Kishimoto, T. Mizutani, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4067 (2002)
- [40] A.P. Ramirez, R.C. Haddon, O. Zhou, R.M. Fleming, J. Zhang, S.M. McClure and R.E. Smalley, *Magnetic susceptibility of molecular carbon: nanotubes and fullerite*, *Science*, **265**, 84 (1994)
- [41] X.K. Wang, R.P.H Chang, A. Patashinski and J.B. Ketterson, *Magnetic-susceptibility of buckytubes*, *J. Mater. Res.*, **9**, 1578 (1994)
- [42] O.Chauvet, L.Forro, W. Bacsa, D. Ugarte, B. Doudin and W.A. de Heer, *Magnetic anisotropies of aligned carbon nanotubes*, *Phys. Rev. B*, **52**, R6863 (1995)

2. I metodi di sintesi classici

2.1 Sintesi dei nanotubi

I nanotubi di carbonio sono generalmente prodotti attraverso tre tecniche principali: scarica ad arco (*Arc Discharge*), ablazione laser (*Laser Ablation*) e deposizione chimica da fase vapore (*Chemical Vapor Deposition – CVD*). Tuttavia, soprattutto negli ultimi tempi, numerosi gruppi di ricerca stanno studiando la possibilità di produrre nanotubi in maniera più economica. Tra questi nuovi metodi, ancora in fase di sviluppo, possiamo segnalare *l'elettrolisi di elettrodi in carbonio* e *la sintesi a partire da polimero*. E' inoltre in fase di sviluppo in Francia un metodo di sintesi che utilizza l'energia solare concentrata per mezzo di un forno solare a specchio parabolico per vaporizzare la grafite mescolata ad un catalizzatore (cobalto, nichel, ittrio) (figura 2.1). Questa tecnica è ancora in fase di sviluppo ed è stata sperimentata solamente con un piccolo forno da 2KW di potenza, ma si ipotizza la sua applicazione su forni più grandi (1000 KW) [1].

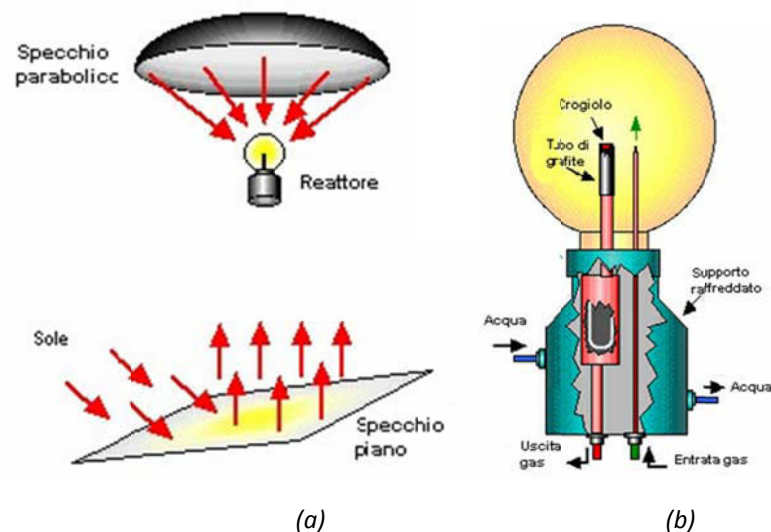


Figura 2.1 Sistema di produzione di nanotubi per mezzo di un forno solare.

(a) schema della posizione degli specchi solari e del reattore.

(b) dettaglio del reattore, in cui è visibile il blocco di grafite sottoposto a vaporizzazione. Il carbonio vaporizzato viene trasportato dai gas inerti fino alla zona raffreddata con acqua, dove viene raccolto sotto forma di nanotubi.

2.2 Metodi di crescita

Ci sono varie teorie sull'esatto meccanismo di crescita dei nanotubi. Una teoria considera particelle metalliche catalizzatrici depositate sulla grafite o su altri substrati e sostiene che la crescita avvenga su quelle di forma sferica o a forma ovoidale [2]. La deposizione si avrà solo su una metà della superficie (lato con curvatura minore per le particelle a forma ovoidale). Il carbonio diffonde lungo il gradiente di concentrazione e precipita sulla metà opposta, intorno e sotto il diametro bisecante. Tuttavia, esso non precipita dall'apice dell'emisfera, cosa che giustifica il cuore svuotato caratteristico di questi filamenti. I filamenti possono formarsi o per "estrusione" (nota anche come *crescita con radice*) in cui il nanotubo cresce dall'alto della particella metallica che rimane attaccata al substrato, o la particella si stacca e si alza sul capo del nanotubo che cresce, nota come *crescita con punta* (Figura 2.2). A seconda della dimensione della particella catalizzatrice, crescono SW-CNTs o MW-CNTs.

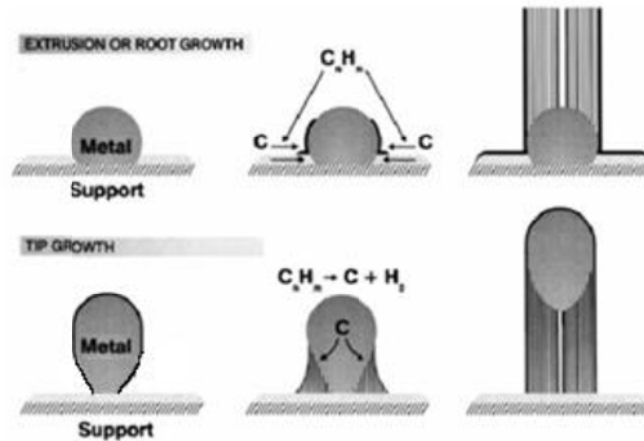


Figura 2.2 Possibili meccanismi di crescita dei nanotubi

2.3 Scarica ad arco

Il metodo della scarica ad arco, inizialmente usato per produrre fullereni C_{60} , è il modo più comune e più semplice per produrre nanotubi di carbonio. Questa tecnica produce una miscela di componenti e richiede di separare i nanotubi dalla fuliggine e dai metalli catalizzatori presenti nel prodotto grezzo. I nanotubi vengono creati attraverso la vaporizzazione ad arco di due bacchette di carbonio (elettrodi) poste l'una contro l'altra ad una distanza di circa 1 mm, in un recipiente che contiene gas inerti (elio, argon) a bassa pressione (tra 50 e 700 mbar). Studi recenti hanno mostrato che è possibile creare nanotubi anche con il metodo della scarica ad arco in azoto liquido in sostituzione ai gas [3]. Una corrente di 50-100 A, forzata da circa 20 V, crea una scarica ad arco tra i due elettrodi. La scarica vaporizza una delle bacchette di carbonio, che si riduce in dimensione, e produce un plasma di atomi e piccoli agglomerati di carbonio (clusters) ad alta temperatura (3000 °C) che in parte condensano e si depositano sull'altro elettrodo formando una piccola bacchetta (figura 2.3).

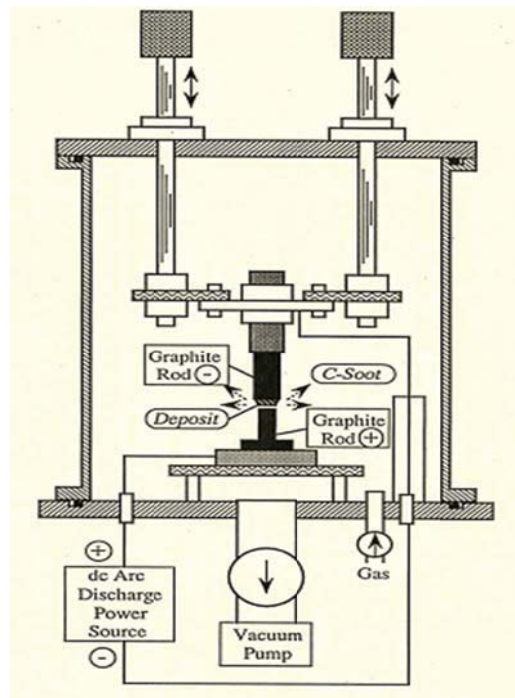


Figura 2.3 Apparato per la produzione di nanotubi con la tecnica dell'Arc Discharge

I due parametri più importanti da tenere in considerazione sono il controllo della corrente di arco e la selezione ottimale della pressione del gas inerte, che aumenta la velocità della deposizione, e viene inserito nella camera dopo aver inizialmente creato il vuoto mediante una pompa opportuna. Le temperature di crescita sono, in ogni caso, maggiori rispetto a tutti gli altri metodi di fabbricazione dei CNTs, il che garantisce la migliore cristallinità e perfezione dei tubi. Tuttavia, è difficile produrre CNTs allineati e occorre utilizzare tecniche parzialmente modificate per la produzione economica in larga scala.

Se entrambi gli elettrodi sono realizzati in grafite, il prodotto principale della scarica ad arco è costituito da MW-CNTs. L'assenza di particelle catalitiche rispetto alla sinterizzazione di SW-CNTs, consente di evitare processi di purificazione mediante acido pesante, per cui i MW-CNTs risultano abbastanza privi di difetti. I primi MW-CNTs di alta qualità, con diametro di 2–20 nm e lunghezza di parecchi micrometri, in quantità a livello del grammo [4], sono stati sintetizzati in presenza di elio ad una pressione di 500 torr. Applicando una differenza di potenziale agli elettrodi di circa 20 V il materiale che si deposita sull'elettrodo negativo consiste di due o più shell di carbonio insieme ad una serie di impurità. I processi di purificazione comportano

modifiche alla struttura dei MW-CNTs e alterazione delle pareti, per cui negli anni sono state introdotte una serie di varianti della tecnica della scarica ad arco mediante le quali si riescono ad ottenere MW-CNTs con elevato grado di purezza, e quanto più a basso costo in larga scala. Il diametro interno di questi MW-CNTs è compreso tra 1 e 3 nm, mentre il diametro esterno è dell'ordine di 10 nm. La *scarica ad arco in azoto liquido* (figura 2.4), ad esempio, consente di sintetizzare MW-CNTs altamente cristallini con la possibilità di produzione di massa senza la necessità di utilizzare gas inerte e garantire pressioni basse. Il prodotto di reazione contiene fino al 70 % di MW-CNTs, nei quali la spettroscopia rivela l'assenza dell'azoto [3].

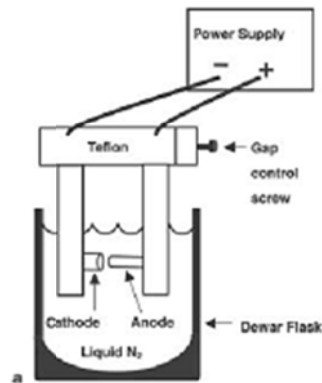


Figura 2.4 Scarica ad arco in azoto liquido

Con la tecnica della *scarica ad arco in campo magnetico* (figura 2.5), la sintesi viene controllata mediante l'azione di un campo magnetico attorno al plasma utilizzando elettrodi di grafite estremamente pura (> 99.999 %). Si producono, in tal modo, MWNT altamente puri (> 95 %) senza ulteriori purificazioni che alterano le pareti [5].

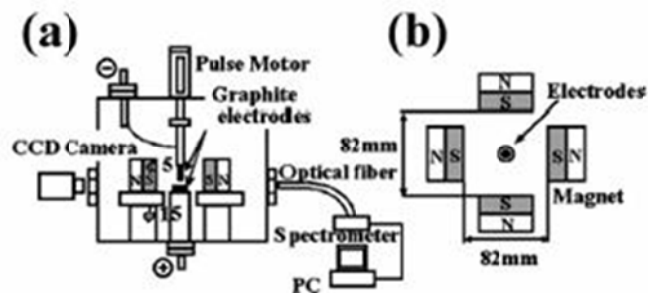


Figura 2.5 Scarica ad arco in campo magnetico

La produzione di massa, destinata alla fabbricazione dei materiali compositi, avviene abbastanza economicamente anche mediante la tecnica della *scarica ad arco rotante* (figura 2.6), in cui la rotazione aumenta il volume e la temperatura .

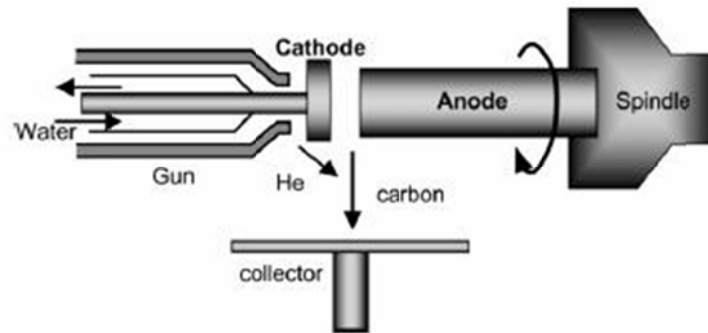


Figura 2.6 Scarica ad arco rotante

Per ottenere SW-CNTs con la tecnica della scarica ad arco, gli elettrodi vengono drogati con una piccola quantità di particelle catalitiche metalliche che, dunque, si ritrovano nel materiale depositato insieme alle altre impurità. Utilizzando un miscuglio gassoso di metano a 10 torr ed argon a 40 torr, ad una corrente di 200 A ed una differenza di potenziale di 20 V, Iijima e Ichihashi hanno sintetizzato per primi SW-CNTs , con diametro di circa 1 nm [6]. Utilizzando successivamente elettrodi in carbonio e particelle catalitiche di Co, Ni, e Fe con una corrente di 95 –105 A ed elio a 100–500 torr, sono stati sintetizzati SW-CNTs con diametro di circa 1.2 nm con particelle catalitiche di Co [7], mentre con un composto catalitico (Ni-Co, Co-Y o Ni-M), elio a pressione di 660 mbar, una corrente d'arco di 100 A ed una differenza di potenziale di 30 V, sono state prodotte strutture a corda con diametro di 5–20 nm [8]. Mediante il metodo della *scarica ad arco modificato*, che utilizza FeS al posto della grafite, sono stati sintetizzati SW-CNTs con dimensioni maggiori puri al 80% del volume [9]. Si tratta di esperimenti che hanno mostrato risultati molto variabili anche utilizzando particelle catalitiche dello stesso tipo. La quantità e la qualità dei nanotubi ottenuti dipende da una serie di parametri, quali la concentrazione del metallo, il tipo di gas, la corrente di scarica e la geometria del sistema.

La concentrazione delle particelle metalliche catalitiche incide sulla qualità dei nanotubi, perché la presenza di tali particelle nel prodotto di reazione richiede processi di purificazione in acido che alterano la struttura dei tubi. La forte concentrazione di particelle, in particolare se queste sono di Co e Mo, incide anche sul diametro dei tubi, che si riduce tra 0.6 e 1.2 nm [10]. La scelta del gas inerte consente di controllare leggermente il diametro dei SW-CNTs perché la conduttività termica ed il coefficiente di diffusione del gas incidono sulla condensazione degli atomi di carbonio e del metallo nei pressi del catodo. Ad esempio, è stato osservato che il diametro dei nanotubi diminuisce di circa 0.2 nm se il rapporto argon-elio aumenta del 10 %, rispetto alla presenza del solo argon che contribuisce alla formazione di SW-CNTs con diametro di 1.2 nm [11]. La distanza tra anodo e catodo può essere modificata fino a produrre un forte vortice attorno al catodo che accresce la vaporizzazione dell'anodo e la formazione dei nanotubi, mentre l'utilizzo di una particolare geometria dell'anodo può migliorare la resistenza all'ossidazione dei SW-CNTs. Realizzando una struttura a cappello, infatti, lo spettro Raman dei nanotubi dimostra la presenza di un numero ridotto di difetti rispetto ai metodi convenzionali [12]. Una variante particolarmente interessante dal punto di vista economico è, infine, la *sintesi ad arco in aria aperta* (figura 2.7) utilizzando un cannello per saldatura che incide sul bordo del target di grafite, drogata con Ni e Y e fissata ad un substrato. Attraverso il cannello il processo avviene in presenza del flusso di argon e la fuliggine prodotta dalla vaporizzazione del target si deposita sul substrato. Si ottengono tubi con diametro di 1.32 nm [13], ma evidentemente in piccole quantità perché parte della fuliggine si disperde in aria e parte del carbonio si ossida [13].

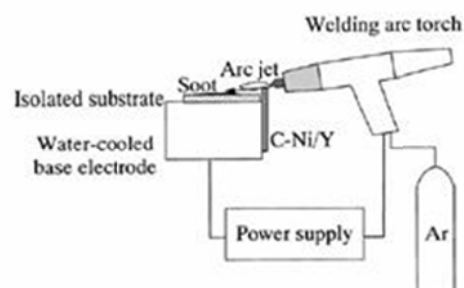


Figura 2.7 Scarica ad arco in aria aperta

2.4 Ablazione laser

La tecnica dell'ablazione laser o vaporizzazione laser (*Pulsed Laser Vaporization*) per la produzione dei nanotubi è stata utilizzata per la prima volta nel 1995 da Smalley et al. [14]. Facendo incidere intensi impulsi laser su di un target di carbonio, la spettroscopia di massa aveva messo precedentemente in evidenza la presenza di fullereni, la cui identificazione non era però stata possibile per le quantità troppo ridotte. Il gruppo di Smalley riuscì a produrre grosse quantità di fullereni C_{60} solo all'interno di una fornace ad elevata temperatura, giungendo successivamente alla produzione di nanotubi di carbonio a parete singola (figura 2.8).

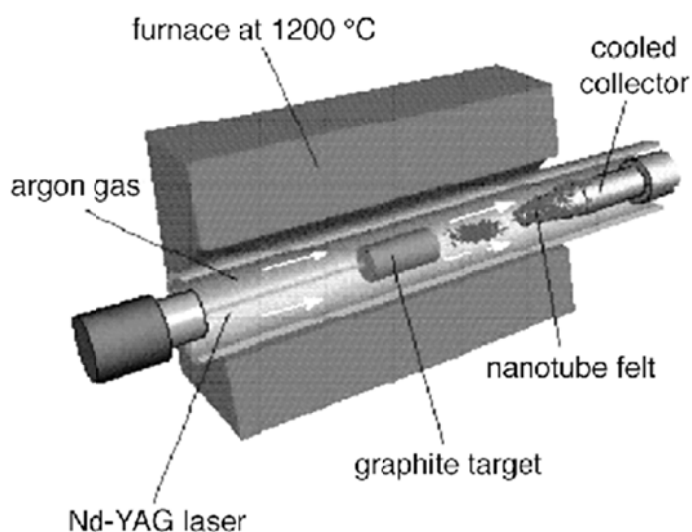


Figura 2.8 Apparato per la produzione di nanotubi con il metodo della Laser Ablation

Un fascio laser (generalmente YAG) viene introdotto tramite una finestra all'interno di un tubo di quarzo, e focalizzato verso un target di grafite eventualmente drogato con particelle catalitiche di Co, Ni, Fe o Y, localizzato al centro della fornace che contiene il tubo. Il target viene vaporizzato in presenza di un gas inerte ad alta temperatura (500–1000 °C). Pressione e flusso del gas vengono mantenuti costanti, per mezzo di un sistema di controllo, tipicamente a 1 cm/s e 500 torr rispettivamente. I CNTs prodotti

nella vaporizzazione della grafite, insieme alle particelle catalitiche e le altre impurità, vengono convogliati e raccolti su una trappola raffreddata ad acqua, mentre la superficie di vaporizzazione è mantenuta quanto più fresca possibile spostando il fuoco del laser o muovendo il target. Quando il vapore di grafite si raffredda, molecole ed atomi di carbonio condensano rapidamente formando cluster contenenti fullereni. Le particelle catalitiche condensano meno rapidamente ed attaccano i cluster impedendo la loro chiusura in strutture chiuse ed aprendo persino quelle già formate. A partire da questi cluster si ha la crescita di molecole tubolari e la formazione, quindi, dei nanotubi di carbonio, fin quando le particelle catalitiche non saranno divenute troppo grandi, il raffreddamento non consenta più la diffusione del carbonio lungo la superficie delle particelle catalitiche o le particelle.

I SW-CNTs sono formati in fasci tenuti insieme dalle forze di van der Waals. Dall'ablazione laser si producono anche fullereni, sia in presenza di catalizzatori nel bersaglio di grafite sia in loro assenza. Il metodo dell'ablazione laser è molto simile al metodo della scarica ad arco sia nell'uso del gas sia nell'uso di miscele di catalizzatori. I prodotti condensati ottenuti dall'ablazione laser sono costituiti da nanotubi di carbonio e nanoparticelle di carbonio. Se gli elettrodi sono costituiti da grafite pura vengono sintetizzati MW-CNTs, se invece la grafite è drogata con Co, Ni, Fe o Y vengono sintetizzati SW-CNTs uniformi. I SW-CNTs prodotti tramite l'ablazione laser hanno proprietà migliori e mediamente un diametro minore rispetto a quelli prodotti con la scarica ad arco. Sono inoltre più puri (purezza del 90%) e il rendimento migliora ulteriormente usando come catalizzatore una miscela di Ni/Y nel rapporto 4.2:1. Il diametro varia nell'intervallo 1-2 nm; per esempio usando come catalizzatore la miscela Ni/Co con un laser impulsato a 1470 °C si producono SW-CNTs con un diametro di 1.3-1.4 nm [15], usando un laser continuo a 1200 °C e come catalizzatore una miscela Ni/Y nel rapporto 2:0.5 il diametro medio è di 1.4 nm [16].

Un metodo per produrre grandi quantità di SW-CNTs è il *metodo del laser ad elettroni liberi ad impulsi ultra veloci (FEL, Free Electron Laser)* [17] (figura 2.9). Un getto di argon preriscaldato a 1000 °C viene portato vicino al bersaglio di grafite rotante, contenente il catalizzatore, dove deflette il materiale vaporizzato di 90° rispetto alla direzione del fascio incidente del FEL, spingendo via il vapore di carbonio dalla regione davanti al bersaglio.

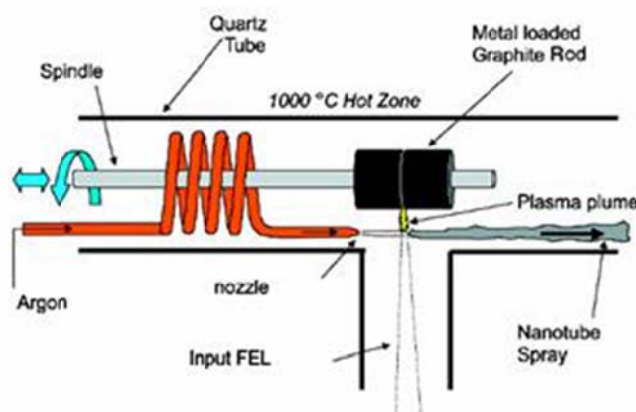


Figura 2.9 Schema dell'apparato per il FEL

Con questo metodo, il rendimento massimo è di 45 g/h che si ottiene usando come catalizzatore NiCo o NiY, una lunghezza d'onda di circa 3000 nm, in un ambiente di argon a 1000 °C. In tal modo vengono prodotti SW-CNTs in fasci di 8-200 nm con lunghezza tra 5-20 μm e diametro tra 1-1.4 nm.

Oltre alla produzione di nanotubi, la tecnica dell'ablazione laser consente di sintetizzare anche particolari nanostrutture denominate nanopunte a parete singola (*Single-Walled Nano Horns*), piccole particelle di carbonio vuote, presenti nella fuliggine da laser a CO_2 [18] e che possono essere utilizzate come supporto per le particelle catalitiche. Nella loro sinterizzazione gli impulsi laser hanno lunga durata (pochi millisecondi).

2.5 Chemical Vapor Deposition (CVD)

La Chemical Vapor Deposition è un metodo di deposizione che implica la dissociazione e la reazione chimica di reagenti gassosi in un ambiente altamente attivato, a cui segue la formazione di un prodotto solido; la miscela gassosa deve essere formata da una specie contenente carbonio (ad esempio metano, idrocarburi aromatici, alcool o chetoni) e un agente in grado di attivare tale specie. Una prima differenziazione importante tra le varie tecniche CVD è quella in base alla metodica di attivazione della miscela gassosa. Tra le varie possibilità si annoverano infatti:

- 1) Riscaldamento (come nel caso della CVD a filamento caldo (Hot Filament CVD: HF-CVD))
- 2) Attivazione tramite plasma
- 3) Una combinazione di attivazione chimica e termica (Thermal CVD)
- 4) Laser CVD

Sebbene i diversi reattori CVD differiscano profondamente sotto molti punti di vista, si possono tuttavia trovare delle caratteristiche comuni, come la presenza di una camera di deposizione, un portacampioni riscaldabile, una sorgente di gas e un sistema per il pompaggio dei gas di scarico. La camera di deposizione opera a basse pressioni (tranne nel caso della Combustion Flame CVD), di solito tra 1 mbar e 1 atm. È importante sottolineare come in ogni processo CVD ci sia la necessità di qualche percorso di reazione che converta il vapore in solido. Gli obiettivi del progetto della camera di deposizione è quello di fare in modo che questa deposizione avvenga solo dove e quando è previsto, tipicamente sul substrato, e non altrove; reazioni indesiderate, infatti, possono ricoprire le pareti della camera o otturare le vie d'uscita dei gas.

Un reattore CVD può essere a parete calda ("hot wall") o a parete fredda ("cold wall"): il primo è una sorta di forno, in cui il campione viene posto e scaldato indirettamente, di solito da tre resistenze che garantiscono un controllo accurato della temperatura (figura 2.10); lo svantaggio di questo sistema è la bassa efficienza di deposizione.

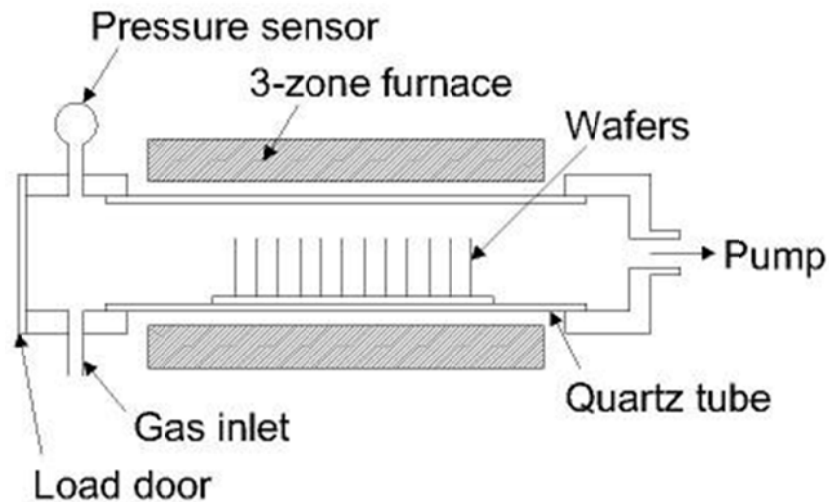


Figura 2.10 Reattore Hot Wall

Nel reattore a parete fredda, invece, viene riscaldato solamente il substrato, induttivamente o resistivamente; questo tipo di reattore è preferibile poiché massimizza l'efficienza di deposizione, annulla quasi del tutto la deposizione sulle pareti concentrandola sul substrato, sebbene i moti convettivi generati termicamente possano portare a gradienti di concentrazione e conseguentemente a una deposizione non uniforme. (figura 2.11)

La temperatura del substrato deve essere mantenuta tra i 700 e i 1000 °C.

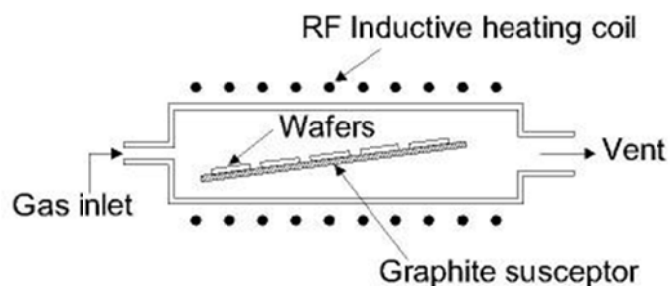


Figura 2.11 *Reattore Cold Wall*

2.5.1 *Preparazione del Substrato*

Per la preparazione del substrato si può procedere attraverso due differenti metodologie che comprendono la deposizione del catalizzatore o sotto forma di sali o mediante tecniche litografiche. Nel caso di deposizione da sali, si parte con una soluzione di sali di ferro o di nichel. Questi vengono disciolti in alcool isopropilico e la soluzione così ottenuta viene depositata goccia a goccia su di un substrato di silicio e quindi fatto evaporare l'alcool.

La deposizione può avvenire o con substrato freddo o riscaldato. A questo punto si otterrà un substrato ricoperto da sale di nichel o di ferro, che sarà immerso nella camera di sintesi, nella quale avverrà la riduzione dello ione metallico dei sali citati. Questa fase del processo avviene riscaldando il campione fino a 900°C, in una atmosfera fortemente riducente di idrogeno atomico per 5 minuti, e porta alla formazione di cluster metallici catalizzatori sulla superficie del substrato.

La preparazione del substrato mediante tecniche litografiche avviene in due fasi di lavorazione: la creazione delle cavità (etching dell'ossido di silicio) e la seguente realizzazione delle aree selezionate per la crescita dei nanotubi con metallizzazione realizzata mediante sputtering.

2.5.2 *Hot filament CVD*

L'HF-CVD è un metodo che permette di produrre delle ottime crescite di nanotubi, di controllare il loro allineamento ed ottenere un materiale con un buon grado di purezza. La configurazione tipica di figura 2.12 mostra la camera di deposizione al cui interno è posto un filamento metallico (tipicamente: tantalio, tungsteno, molibdeno o renio) che viene riscaldato a circa 2200°C per ottenere l'attivazione della miscela di idrogeno e del precursore, in un intervallo di pressione compreso 10 e 100 torr.

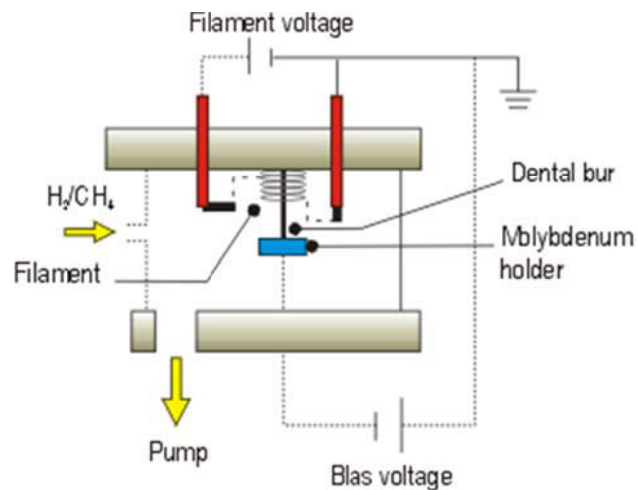


Figura 2.12 Apparato per Hot filament CVD

Il substrato su cui far avvenire la crescita di solito è posto in prossimità del filamento (a circa 10 mm) e portato ad una temperatura tra i 700°C e i 1000°C. Gli svantaggi di questa tecnica derivano dall'uso del filamento metallico, il quale carburandosi durante la sintesi, può divenire instabile e contaminare il deposito.

2.5.3 Microwave Plasma Enhancement CVD

Il metodo della deposizione chimica da vapore stimolata da plasma genera una scarica luminosa in una camera o in un forno di reazione tramite una tensione ad alta frequenza applicata a due elettrodi costituiti da due piatti paralleli (Figura 2.13).

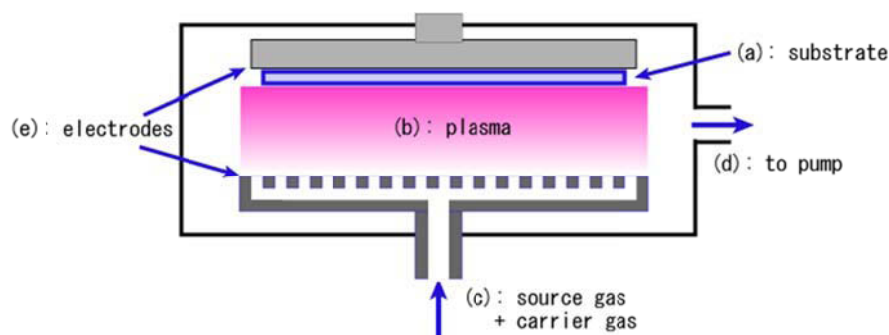


Figura 2.13 Apparato per PECVD

Il substrato è posto sull'elettrodo inferiore e, per ottenere un film uniforme di nanotubi, il gas di reazione viene introdotto dall'elettrodo opposto. Il metallo catalizzatore, Fe, Ni o Co, viene depositato sul substrato di Si, SiO₂ o vetro mediante sputtering e, dopo la formazione di clusters metallici, la scarica luminosa, generata dalla tensione ad alta frequenza, fa crescere i nanotubi di carbonio sulle particelle metalliche. Durante la scarica viene introdotto nella camera il gas di reazione contenente carbonio, come C₂H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ o CO. Il catalizzatore incide fortemente sul diametro dei nanotubi, sulla velocità di crescita, sullo spessore delle pareti, sulla morfologia e microstruttura. Sembra che il Ni sia il catalizzatore metallico più adatto per la crescita di MW-CNTs allineati [19]. Il diametro dei MW-CNTs così ottenuti è approssimativamente di 15 nm e la resa maggiore (circa il 50%) si ottiene a temperature relativamente basse (sotto 330 °C) [20].

2.5.4 Thermal CVD

Il diagramma schematico dell'apparato di sintesi dei CNTs mediante thermal CVD è riportato in figura 2.14. Il catalizzatore metallico (Fe, Ni, Co o una loro lega) viene depositato su di un substrato che successivamente viene attaccato in una soluzione di HF in acqua distillata e inserito in un tubo di quarzo all'interno di una fornace da CVD. Riscaldando il film di metallo catalizzatore mediante in gas di NH₃ ad una temperatura tra 750 e 1050 °C, si ha la formazione sul substrato di particelle catalitiche di dimensioni nanometriche sulle quali avviene la crescita di MW-CNTs mediante la sintesi CVD. Utilizzando Fe come catalizzatore il diametro dei nanotubi dipende dallo spessore del film, e varia tra 30 e 40 nm o tra 100 e 200 nm, per uno spessore rispettivamente di 13 nm e 27 nm [21].

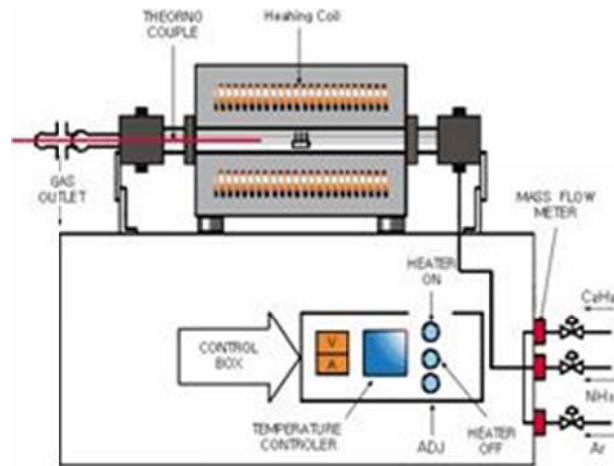


Figura 2.14 Apparato per Thermal CVD

2.5.5 Laser CVD

Nella Laser CVD un composto di catalizzatore Fe carbonile e gas di reazione viene decomposto termicamente per mezzo di un fascio laser da CO_2 continuo all'interno di un reattore, e si ha la crescita dei nanotubi di carbonio sulle particelle catalitiche di ferro (figura 2.15). Utilizzando un composto di $Fe(CO)_5$, etilene ed acetilene, su di un substrato di Si, si producono SW-CNTs con diametro tra 0.7 e 2.5 nm e MW-CNTs con diametro tra 30 e 80 nm [22].

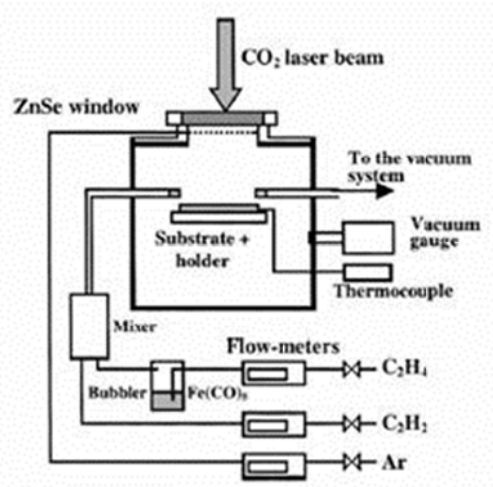


Figura 2.15 Apparato per Laser CVD

Bibliografia

- [1] C. Journet, P. Bernier, *Production of carbon nanotubes*, Appl. Phys. A, **67**, 1-9 (1998)
- [2] S.B. Sinnott, R. Andrews, D. Qian, A.M. Rao, Z. Mao, E.C. Dickey and F. Derbyshire, Chem. Phys. Lett., **315**, 25 (1999).
- [3] S.H. Jung, M.R. Kim, S.H. Jeong, S.U. Kim, O.J. Lee, K.H. Lee, J.H. Suh and C. K. Park, Appl. Phys. A, **76**, (2), 285-286 (2003)
- [4] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Large scale syntesis of carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett., **4**, 21, 3100-3103 (1992).
- [5] Anazawa, Kazunori, Shimotani, Kei, Manabe, Chikara, Watanabe, Hiroyuki, and Shimizu, Masaaki, App. Phys. Lett., **81**, 4 (2002).
- [6] S. Iijima and T. Ichihashi, *Growth model for carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett., **21**, 3100-3103 (1992).
- [7] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, *Cobalt-catalyzed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls*, Nature, **363**, 305 (1993).
- [8] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de La Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer, *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique*, Nature, **388**, 756-758 (1997).
- [9] H. Zhu, B. Jiang, C. Xu, D. Wu, *Synthesis of high quality single-walled carbon nanotubes by electric arc discharge in liquid environments*, Carbon, **41**, 12, 2393-2401 (2002).
- [10] Costa, Pedro, Xu, Cigang, Coleman, Karl, Sloan, Jeremy and Green, Malcolm L H, 2002
- [11] Farhat S., La Chapelle M. L., Loiseau A., Scott C. D., Lefrant S., Journet C. and Bernier P., Jour. Chem. Phys., **115**, 14, 6752-6759 (2001).
- [12] Huang H. J., Marie J., Kajiura H., and Ata M., Nano Lett., **2**, 10, 1117-1119 (2002).
- [13] Takikawa H., Ikeda M., Hirahara K., Hibi Y., Tao Y., Ruiz P. A., Sakakibara T., Itoh S., and Iijima S., Physica B: Condensed Matter (Amsterdam, Netherlands), **323**, 1-4 (2002).
- [14] H. W. Kroto et al., Nature, **318**, 162 (1993).

- [15] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi and S. Iijima, J. Phys. Chem. B, **103**, 30 (1999).
- [16] W.K. Maser, E. Munoz, A.M. Benito, M.T. Martinez, G.F. de la Fuente, Y. Maniette, E. Anglaret and J.L. Sauvajol, Chem. Phys. Lett., **292**, 4-6 (1998)
- [17] P.C. Eklund, B.K. Pradhan, U.J. Kim, Q. Xiang, J.E. Fischer, A.D. Friedman, B.C. Holloway, K. Jordan and M.W. Smith, Nano Lett., **2**, 6 (2002).
- [18] Iijima S. et al., Chem. Phys. Lett., **309** (3-4), 165 (1999).
- [19] Z.P. Huang, D.Z. Wang, J.G. Wen, M. Sennett, H. Gibson and Z.F. Ren, Appl. Phys. A, **74**, 387 (2002).
- [20] M. Chen, C.M. Chen and C.F. Chen, J. Mater. Sci., **37**, (17), 3561 (2002)
- [21] Park J. B., Choi G. S., Cho Y. S., Hong S. Y., Kim D., Choi S. Y., Lee J. H., and Cho K. I., Journal of Crystal Growth, **244**, 2, 211-217 (2002)
- [22] Lee, Seung Jong, Baik, Hong Koo, Yoo, Jae Eun and Han, Jong hoon, Diamond and Related Materials, **11**, 3-6, (2002).

3. La defluorurazione termica del PTFE

3.1 L'uso dei nanotubi nei compositi polimerici

I CNTs ormai non vengono più adoperati solo nella produzione di micro apparecchiature elettroniche, di transistor, di led e di qualunque altro prodotto di alta qualità, ma anche come *fillers* nei materiali compositi polimerici [1-4]. Questo grazie alle loro eccellenti proprietà meccaniche e alla buona conducibilità termica ed elettrica: i CNTs sono termicamente stabili fino a circa 2400 °C sotto vuoto, hanno una conducibilità termica che è circa doppia rispetto a quella del diamante e una capacità di trasporto di energia elettrica mille volte superiore a quella di un filo di rame.

Il loro impiego prevede una fase preliminare di “attivazione”, ovvero un trattamento chimico della superficie per favorire l'accoppiamento con la resina polimerica e la dispersione all'interno di essa (figura 3.1). I nanotubi in carbonio (come la maggior parte dei nanofiller) aumentano le proprietà strutturali, termiche e di barriera della resina polimerica base; inoltre accentuano le proprietà conduttive della matrice polimerica.

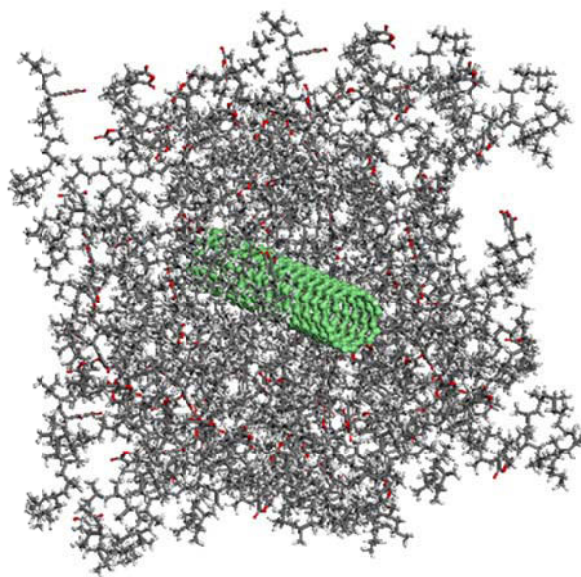


Figura 3.1 Simulazione di un nanotubo inserito in una matrice polimerica

Con questo sistema sono state sviluppate strutture nanocomposite rinforzate, quindi molto più resistenti dei normali polimeri compositi. Possono essere creati polimeri che siano utili nei settori che producano ritardanti di fiamma, o che utilizzino le proprietà dei nanotubi per sviluppare dei dissipatori termici. Ed ultimi e stravolgenti ritrovati, i polimeri conduttori, nei quali disperdendo nanotubi, si possono creare dei polimeri che siano capaci di condurre elettricità, e quindi estremamente interessanti per il settore dell'elettronica. In campo energetico si può pensare agli elettrodi delle batterie, infatti si stanno creando batterie ultraleggere che contengano degli elettroliti solidi, invece che liquidi. Si possono creare i cosiddetti elettrodi freddi, avendo i nanotubi notevoli capacità di dissipazione del calore. Gli studi avanzati nell'ambito delle celle a combustibile (fuel cells), vedono possibili applicazioni come dispositivi di stoccaggio. In campo elettronico possono essere sfruttati per la creazione di nanocircuiti integrati, o per i display a emissione di campo (FED – Field Emission Display). Potrebbero essere utili per la creazione di dispositivi di interconnessione, al posto dei circuiti stampati. Sarebbero utili per lampade a bassissimo consumo, potendo produrre luce scaldando il filamento a basse temperature e con basse energie. In campo medico sono in fase di studio sistemi di trasporto e rilascio di farmaci. Infatti all'interno dei fullereni e dei nanotubi, o sulla loro superficie esterna, si possono creare delle strutture molecolari complesse che diventano veicoli per portare farmaci in specifiche zone del corpo umano. Una delle applicazioni più interessanti del fullerene è la potenzialità di inibitore del virus dell'HIV, ovvero funzionando come una gabbia che lo intrappoli e ne inibisca l'azione dannosa. Altra applicazione in fase di studio avanzato sono le fibre muscolari artificiali, avendo i nanotubi tutte le caratteristiche tipiche dei muscoli, ovvero conducibilità elettrica, elasticità ed elevata resistenza. Di quanto succitato, però, molte applicazioni sono in fase di studio, mentre altre sono particolarmente interessanti e già consolidate nelle tecnologie presenti sul mercato. Una realtà sono i polimeri rinforzati nanocompositi, e vi sono anche alcuni metalli in cui sono stati dispersi nanotubi che ne enfatizzano le proprietà meccaniche. Tali polimeri trovano ampio utilizzo nelle racchette da tennis (figura 3.2). Altre applicazioni dei polimeri rinforzati con nanotubi sono state presentate nella Nissan, per i paraurti di una macchina sportiva. D'altra

parte i laboratori della IBM hanno elaborato il primo prototipo di transistor a nanotubo, sulla base dei diodi a nanotubo, dove due nanotubi, funzionando da semiconduttori, possono essere drogati e utilizzati esattamente come ottimo rimpiazzo del silicio e del germanio. Mentre altre entità come la Nantero stanno mettendo a punto un prototipo per l'immagazzinamento dei dati, che prevede delle capacità di storage di gran lunga migliori dei DVD, o delle moderne memorie a semiconduttore.



Figura 3.2 Racchetta da tennis costruita in polimero rinforzato da nanotubi

Dalla scoperta dei nanotubi di carbonio da parte di Iijima nel 1991, sono stati studiati e sviluppati numerosi metodi per la produzione di questi materiali carboniosi, i più importanti dei quali sono stati brevemente illustrati nel capitolo precedente. Queste tecniche richiedono abitualmente apparecchiature specifiche, procedure di calibrazione spesso costose e, soprattutto, non risultano essere particolarmente adatte alla produzione su larga scala. Al fine di poter rendere conveniente l'uso dei nanotubi in compositi a base polimerica si sono resi necessari metodi alternativi che permettessero la produzione di grandi quantitativi di nanotubi a prezzi quanto più possibile contenuti. Molti di questi nuovi metodi si basano sulla sintesi a partire da polimero bulk.

In questo lavoro di tesi è stato sviluppato e studiato un metodo di sintesi che permette di produrre grandi quantitativi di MW-CNTs a partire dal politetrafluoretilene (PTFE),

un polimero particolarmente adatto a questo scopo in quanto composto principalmente da carbonio.

3.2 Il Politetrafluoroetilene (PTFE)

Il politetrafluoroetilene è prodotto mediante polimerizzazione per addizione iniziata da radicali liberi dei TFE sotto pressione e in un mezzo acquoso (figura 3.3), data l'estrema esotermicità della reazione (Figura 3). Si ottiene così un polimero che, a seconda delle effettive condizioni di processo impiegate, appare sotto forma di resina granulare o di dispersione acquosa con un contenuto solido pari a circa il 60-65% in peso. Inoltre, una resina in polvere fine (dispersione coagulata) può essere prodotta mediante l'uso di un iniziatore e di un'agente emulsionante quando il mezzo acquoso viene agitato moderatamente. I granuli e la polvere sono usati preferenzialmente in processi di stampaggio ed estrusione mentre la dispersione è impiegata per rivestimenti, impregnazione e produzione di composizioni caricate con riempitivi. In generale, si ottiene un polimero con un peso molecolare medio numerico dell'ordine di 10^8 o superiore [5-7], non reticolato a struttura lineare, come suggerito sperimentalmente dal netto punto di fusione, dal suo elevato grado di cristallinità appena dopo polimerizzazione e dalla sua abilità di orientarsi[8]. Infatti, appena polimerizzato, il politetrafluoroetilene vergine non fuso presenta una cristallinità nell'intervallo 93-98% [9].

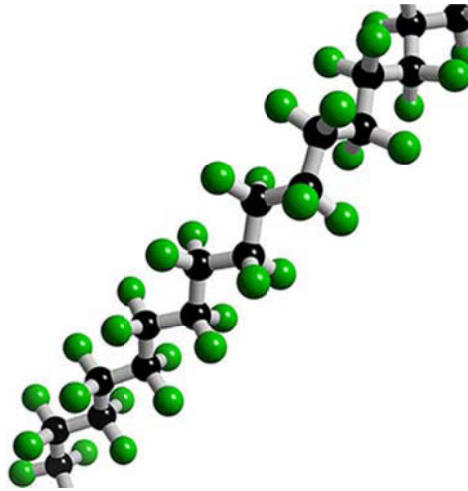


Figura 3.3 Struttura del PTFE

Le straordinarie proprietà del PTFE, quali inezia chimica, insolubilità nei comuni solventi, elevata aderenza delle superfici, stabilità termica e fotodegradativa, sono una diretta conseguenza della struttura fluorocarburica ossia costituita solo da atomi di cloro e atomi di fluoro e caratterizzata da un'elevata resistenza dei legami principali carbonio-fluoro e carbonio-carbonio. Inoltre la dimensione degli atomi di fluoro è tale da consentire la formazione di una guaina protettiva sugli atomi di carbonio costituenti lo scheletro del polimero preservandoli da attacchi di natura chimica. È da notare che il punto di fusione del PTFE vergine, appena polimerizzato, è pari a 342 °C. A questa temperatura il polimero passa da un solido bianco ad un gel trasparente. Questo primo processo di fusione è irreversibile, con una corrispondente irreversibile riduzione di cristallinità. Ulteriori trattamenti termici confermano che la reale temperatura di fusione del polimero si verifica a 327 °C. Il punto di fusione del PTFE sembra aumentare con la pressione applicata con la velocità di 0,154 °C/atm [10].

La combinazione di proprietà elettriche con elevata resistenza dielettrica e perdita di elettrica estremamente bassa è sorprendente. La costante dielettrica (rappresentante l'abilità di un materiale di immagazzinare energia elettrostatica rispetto al vuoto) e il fattore di dissipazione (indice di come l'energia elettrica viene assorbita quando il materiale dielettrico è esposto ad un campo elettrico alternante) del PTFE assumono valori tra i più bassi rispetto a

tutti materiali solidi noti. Queste caratteristiche sono ancora legate al fatto che la struttura del PTFE è altamente simmetrica rispetto agli atomi di fluoro, uniformemente distribuiti lungo la catena principale. Le proprietà fisiche di un tipico Teflon sono raccolte in tabella 3.1.

Proprietà fisiche del PTFE	Valore
<i>Peso Specifico</i>	2100-2300 Kg/m ³
<i>Indice di Rifrazione</i>	1,35
<i>Calore Specifico</i>	1,04 J/g
<i>Tg</i>	126 °C
<i>Tm</i>	324 °C
<i>Coefficiente di Espansione Termica Lineare</i>	10 K·10 ⁵
<i>Temperatura di distorsione al calore</i>	130 °C
<i>Conducibilità Termica</i>	0,23 W/K·m
<i>Costante Dielettrica</i>	2,0 KHz
<i>Resistenza Tensile</i>	14-35 Mpa
<i>Resistenza a Compressione</i>	11-12 Mpa
<i>Assorbimento di Acqua</i>	<0,01 %

Tabella 3.1 Proprietà fisiche del PTFE

3.3 Il processo di defluorurazione termica del PTFE

Come accennato precedentemente, in questo lavoro di tesi è stato sviluppato un nuovo processo che permette di sintetizzare nanotubi multiwall (MW-CNTs) su larga scala;

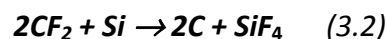
tale sistema si basa sulla tecnica di defluorurazione di un fluoropolimero. Tale sistema è piuttosto semplice e necessita solamente dell'utilizzo di un polimero comune come il politetrafluoroetilene (PTFE) e di un catalizzatore metallico come il silicio; inoltre non richiede alcuna apparecchiatura di particolare complessità.

In questo processo, la grande quantità di calore generata durante la reazione chimica rende possibile il raggiungimento delle alte temperature necessarie alla grafitizzazione ed alla crescita dei nanotubi. Questo processo chimico richiede l'utilizzo di miscele omogenee e ben compattate di Si e PTFE; in particolare il silicio viene utilizzato come riducente e il PTFE come fonte per la formazione di carbonio. Il PTFE reagisce con la superficie dei cristalli di silicio, portando così alla formazione di catene di atomi di carbonio in quanto la forza del legame silicio-fluoro è maggiore di quella del legame carbonio-fluoro. Il silicio risulta essere inoltre uno dei migliori catalizzatori per la formazione di CNTs [11] e, alle alte temperature generate dal processo di reazione, i CNTs possono crescere con un basso contenuto di impurezze poiché si forma solo un unico sottoprodotto di tipo gassoso (il SiF_4) [12].

La reazione chimica di defluorurazione avviene secondo il seguente schema:



Che, utilizzando PTFE e silicio, diviene nella nostra sperimentazione:



La tecnica di preparazione dei nanotubi di carbonio multiwall sopra descritta si basa su un metodo di combustione chimica che consiste nella defluorurazione del PTFE ad opera del silicio a temperature che consentono la crescita dei CNTs sulla superficie catalitica del silicio stesso. In particolare, il carbonio ha un valore di elettronegatività piuttosto elevato (2.55 nella scala di Pauling); tuttavia esso è meno elettronegativo

degli atomi di fluoro (3.98 nella scala di Pauling) e inoltre gli atomi di carbonio confinanti con quelli di fluoro hanno numero di ossidazione positivo (figura 3.4).

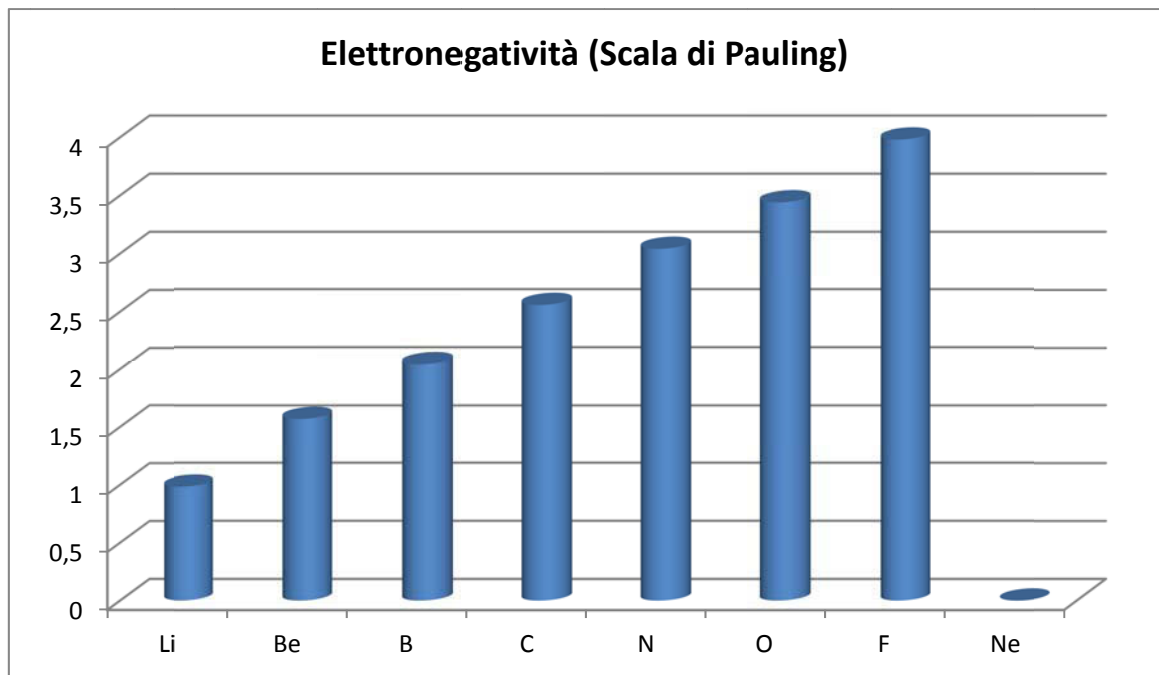


Figura 3.4 Elettronegatività degli elementi del secondo periodo

Il PTFE è un polimero lineare in cui gli atomi di carbonio sono legati attraverso semplici legami covalenti σ . Altri legami covalenti nel PTFE coinvolgono il carbonio e gli atomi di fluoro. Il carbonio, nel PTFE, ha numero di ossidazione +2: tale stato è inusuale e parecchio instabile. Di conseguenza, il PTFE viene visto come un materiale energetico ed ha avuto applicazioni anche nel campo militare nella fabbricazione di traccianti ad infrarossi in quanto le sue reazioni possono sviluppare un grande quantitativo di calore[13]. In particolare, una reazione chimica redox allo stato solido può avvenire se il PTFE viene posto in contatto con un metallo zero valente a determinate condizioni di temperatura.

Il PTFE in polvere viene ridotto a carbonio reagendo con una serie di metalli zero valenti (Si, Zn, Ni etc) ad una temperatura sufficiente per far partire la reazione [12]; in questa situazione si possono formare diversi composti del carbonio (C, SiC, Al₄C₃, B₄C, etc) a seconda del metallo utilizzato. A causa dell'elevata instabilità del carbonio nello

stato di ossidazione +2, durante le reazioni redox si sviluppa una grande quantità di calore con la possibilità, per il materiale, di raggiungere temperature dell'ordine dei 3000-4000 °C. A temperature così elevate il carbonio prodotto ha una natura altamente grafitizzata e, di conseguenza, se si utilizza un metallo con proprietà catalitiche per la crescita dei nanotubi, vengono a formarsi tali strutture, in aggiunta ad un minore quantitativo di altre fasi solide.

Il silicio è un metallo riducente molto conveniente per la crescita dei nanotubi e la reazione produce un prodotto di ossidazione allo stato gassoso (SiF_4).

Poiché il silicio ha la doppia funzione di gli atomi di carbonio nelle molecole di PTFE e di catalizzare la formazione dei CNTs, è necessario operare in eccesso di silicio. L'interazione chimica tra PTFE e silicio avviene sulla superficie dei grani di silicio e, di conseguenza, i due reagenti devono essere ben miscelati tra loro ed è richiesta un'interfaccia ben estesa e continua. Per prevenire l'ossidazione del silicio, la reazione deve essere fatta avvenire sottovuoto in maniera da aumentarne la resa rimuovendo i sottoprodotti gassosi (SiF_4).

La defluorurazione termica del PTFE sembra essere, in definitiva, un metodo molto conveniente per una produzione su larga scala di nanotubi di carbonio multiwall. I principali vantaggi del processo sono sicuramente:

- 1) Una reazione auto sostenibile senza l'utilizzo di ulteriore calore
- 2) L'uso di una strumentazione sperimentale estremamente semplice
- 3) Condizioni di temperatura sufficientemente basse
- 4) Possibilità di produzione di nanotubi su larga scala

3.4 Strumentazione sperimentale per la produzione dei MW-CNTs

La parte sperimentale del lavoro di tesi è stata svolta in laboratorio utilizzando un sistema messo a punto appositamente per le reazioni di defluorurazione. L'apparecchiatura utilizzata si basa su di un forno tubolare della Barnstead International (Thermolyne Furnace 30400 series) (figura 3.5) composto da una camera di riscaldamento, una strumentazione digitale in grado di mostrare le varie opzioni e di controllare un eventuale superamento dei valori di temperatura consentiti e da un dispositivo di sicurezza. La camera di riscaldamento è riscaldata attraverso quattro resistenze elettriche poste all'interno di un materiale refrattario ed è isolata da fibre di ceramica. La temperatura è misurata attraverso l'uso di una termocoppia posta sotto la camera del forno e ben isolata dal calore generato.

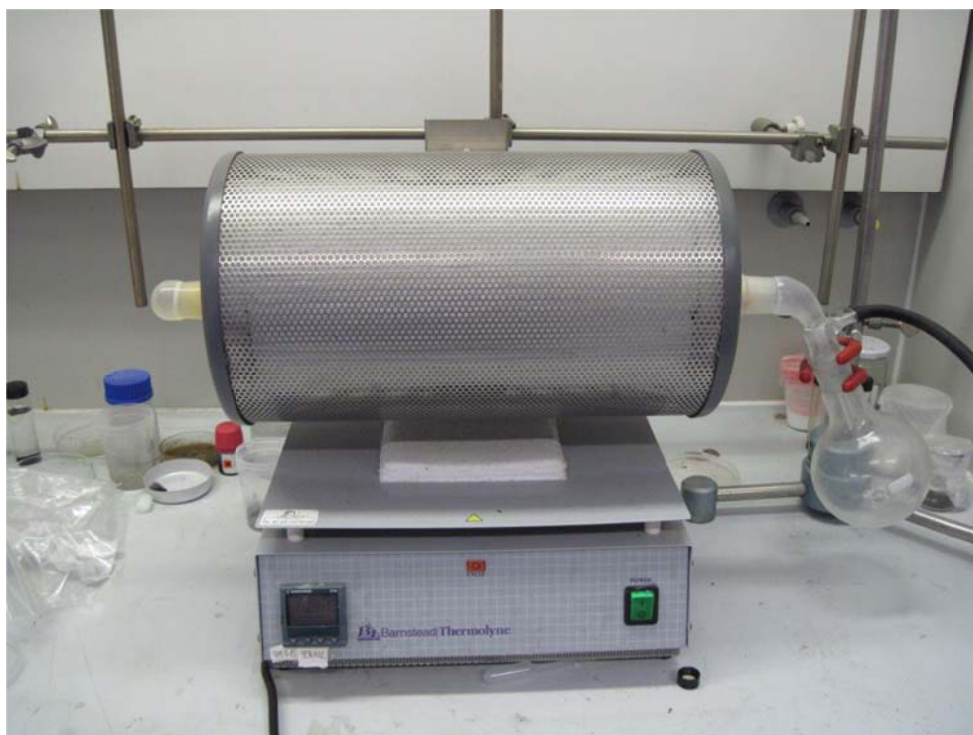


Figura 3.5 Barnstead Thermolyne 30400 series

Questo tipo di forno è ottimizzato per essere utilizzato a temperature comprese tra i 204 °C e i 1083 °C ed è programmabile sulla base di una serie di schemi pre-memorizzati con periodi di riscaldamento (ramp), di mantenimento della temperatura impostata (dwell) e di raffreddamento (end) (figura 3.6).

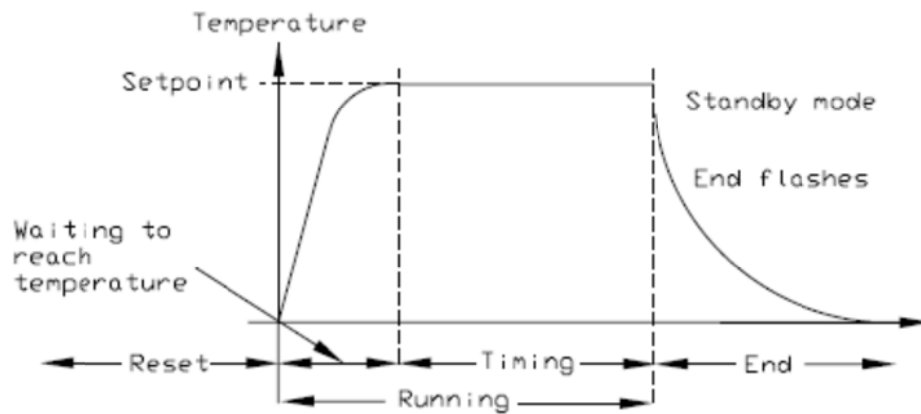


Figura 3.6 Schema di funzionamento del Barnstead Thermolyne 30400 series

All'interno della camera di riscaldamento del forno è stato inserito un tubo di quarzo costruito su misura (Microglass) (figura 3.7).



Figura 3.7 Tubo di quarzo prodotto su misura dalla Microglass

Una delle estremità del tubo di quarzo è stato connesso, attraverso un raccordo, ad un pallone di vetro per la raccolta di eventuali sottoprodotti, a sua volta collegato con un tubo ad una pompa ad olio, necessaria per lavorare in condizioni di vuoto. I campioni preparati vengono posti su di una barchetta in ceramica all'interno del tubo di quarzo. Lo schema generale dello strumento fin qui descritto è illustrato in figura 3.8.

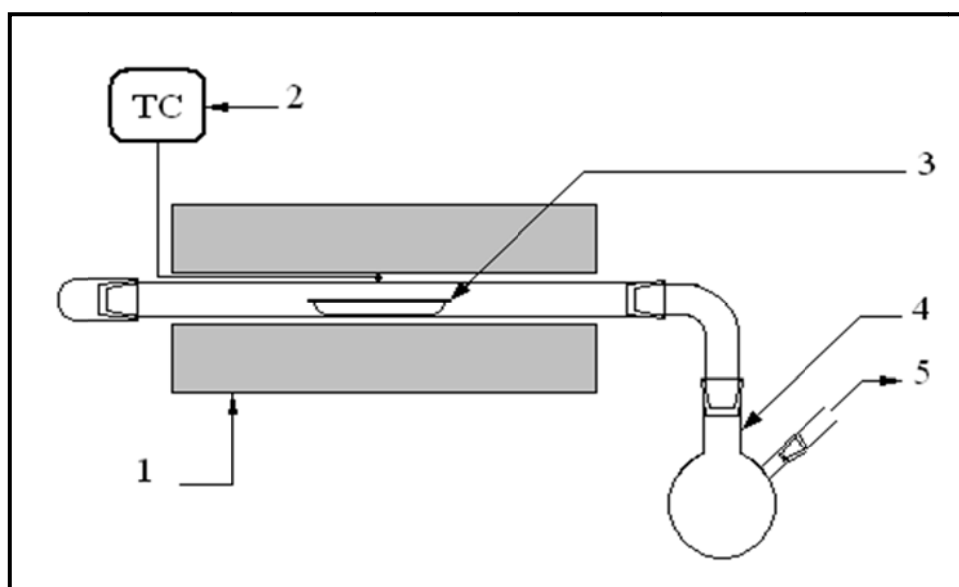


Figura 3.8 Schema della strumentazione necessaria alla produzione di MW-CNTs per defluorurazione termica. 1-Forno tubolare; 2-Termocoppia per il controllo della temperatura; 3-Barchetta in ceramica contenente il campione; 4-Pallone di vetro; 5-Tubo verso la pompa ad olio

3.5 Produzione dei campioni

Tutti i campioni sono stati prodotti a partire da silicio in polvere (1μ , Aldrich) e Politetrafluoroetilene (Aldrich); la miscelazione dei componenti è avvenuta secondo due tecniche distinte: semplice agitazione manuale e utilizzo di un mulino vibrante a

sfere (tecnica *Ball Milling*). Il miscelatore è stato utilizzato per produrre campioni con un grado di omogeneizzazione molto più elevato e per confrontare i risultati ottenuti utilizzando i due diversi metodi.

In entrambi i casi la polvere di silicio e PTFE è stata successivamente trasformata in pasticche per mezzo di una pressa idraulica Retsch PP 25 (figura 3.9). Questo tipo di pressa ha un range da 0 a 30 tonnellate ed è in grado di produrre pasticche di 32 o di 40 mm. E' possibile inoltre lavorare sottovuoto collegando il die ad una opportuna pompa attraverso un foro presente sul lato sinistro della pressa. I campioni, una volta sotto forma di pasticca, sono stati inseriti nel forno tubolare per far avvenire la reazione di defluorurazione.



Figura 3.9 Pressa idraulica Retsch PP 25

3.5.1 Campioni prodotti tramite miscelazione manuale

In questo tipo di campioni le polveri di silicio e PTFE vengono miscelate in una vial e agitate manualmente per circa 5 minuti (figura 3.10).



Figura 3.10 Miscela Si-PTFE agitata manualmente

Sono state esaminate tre composizioni della miscela Si-PTFE:

- 1) Miscela con rapporto stechiometrico Si-PTFE
- 2) Miscela con Si in eccesso del 5%
- 3) Miscela con Si in eccesso del 10%

Per tutte e tre le composizioni si è partiti da un quantitativo di 1 g di silicio e da PTFE rispettivamente pari a 0.28 g per il caso 1), 0.294 g per il caso 2) e 0.308 g per il caso 3). E' stato ritenuto preferibile operare in condizioni di eccesso di silicio poiché il silicio, nella reazione di defluorurazione del PTFE, ha la doppia funzione di riducente e di catalizzatore.

Le miscele così preparate sono state trasformate in pasticche nella pressa idraulica descritta precedentemente, lavorando sotto vuoto per 10 minuti a 7 tonnellate e, successivamente poste nel forno tubolare per far avvenire la reazione.

Il forno è stato programmato (vedere paragrafo 3.4) con una rampa di riscaldamento di 10 °C al minuto, dwell time di 60 o 90 minuti a $T = 550, 600$ o 650 °C.

Le caratteristiche dei campioni prodotti con la tecnica della miscelazione manuale sono schematicamente riportate nella tabella 3.2.

Nome campione	Miscela	T di reazione	Dwell time
HM1	10% Si exc	550 °C	60 min
HM2	10% Si exc	600 °C	60 min
HM3	10% Si exc	650 °C	60 min
HM4	10% Si exc	650 °C	90 min
HM5	5% Si exc	650 °C	60 min
HM6	5% Si exc	650 °C	90 min
HM7	1:1	650 °C	60 min

Tabella 3.2 Tipologia dei campioni prodotti con miscelazione manuale

3.5.2 Campioni prodotti con la tecnica “Ball Milling”

La tecnica *Ball Milling* viene utilizzata per miscelare in maniera altamente omogenea sostanze differenti e ridurre la dimensione delle particelle. Essa può inoltre indurre cambiamenti strutturali nelle sostanze e reazioni chimiche a temperatura ambiente. Il processo di miscelazione abbraccia una complessa varietà di fratture, macinazione,

deformazioni plastiche ad alta velocità, comminazione intima tra le sostanze etc. La miscelazione delle sostanze avviene attraverso l'utilizzo di particolari mulini a sfere che possono funzionare secondo tre schemi differenti: mulino a sfere rotante (*rolling ball mill*), mulino a sfere planetario (*planetary ball mill*) e mulino a sfere vibrante (*vibrating ball mill*).

Il mulino a sfere rotante è costituito in genere da un contenitore cilindrico tappato (giara), posto su due alberi di trasmissione, che ruota attorno ad un asse orizzontale. La giara viene parzialmente riempita con il materiale da tritare più le sfere di macinazione. La velocità di rotazione del meccanismo deve rimanere al di sotto di una certa velocità critica, ovvero quella velocità al di sopra della quale le sfere d'acciaio (che sono responsabili della triturazione delle particelle) iniziano a ruotare lungo il bordo del cilindro senza causare più ulteriore triturazione.

Il mulino a sfere planetario, più piccolo del precedente, utilizzato principalmente nei laboratori per la macinazione di campioni di materiali in dimensioni molto piccole, è costituito da almeno una giara per la macinazione disposta eccentricamente su una cosiddetta ruota solare, la cui direzione del movimento è opposta a quella dei contenitori per la macinazione (rapporto: 1:-2 o 1:-1 o altro). Le sfere in questi contenitori di macinazione sono soggette a movimenti rotazionali sovrapposti e la differenza di velocità tra le sfere e le giare produce un'interazione tra le forze di attrito e quelle di impatto, liberando energia ad alta dinamica e producendo un grado di riduzione delle dimensioni molto elevato ed efficace.

Il mulino a sfere vibrante è invece costituito da una o più giare, tenute ferme ognuna su di un braccetto di trasmissione che vibra secondo una frequenza che è possibile impostare.

Nella preparazione dei nostri campioni in laboratorio si è preferito utilizzare un mulino di quest'ultimo tipo, il Retsch MM 200 (figura 3.11). Questo genere di mulino è stato sviluppato appositamente per permettere la macinazione e l'omogeneizzazione di piccoli quantitativi di sostanze in maniera rapida ed efficace.



Figura 3.11 Retsch MM 200

Infatti, a causa del tempo di miscelazione molto breve, i campioni non si riscaldano particolarmente, permettendo così di operare a temperatura ambiente, senza bisogno di raffreddamento.

Le giare di macinazione dell'MM 200 effettuano un'oscillazione radiale in posizione orizzontale. L'inerzia delle sfere fa sì che esse impattino violentemente contro il campione e le giare stesse, polverizzandolo. Inoltre il movimento delle giare combinato con quello delle sfere, intensifica la miscelazione.

Il grado e la qualità della miscelazione sono molto influenzati dal tipo di giare e di sfere scelte per la macinazione: nel nostro caso, per ridurre al minimo la contaminazione, sono state scelte giare in PTFE (figura 3.12)



Figura 3.12 Giara in PTFE per il Retsch MM 200

e sfere dal cuore di acciaio inossidabile ricoperte in PTFE (figura 3.13)



Figura 3.13 Sfere in acciaio inossidabile ricoperte di PTFE

Per il quantitativo di miscela Si-PTFE da noi macinato in ogni singola operazione di milling, si è reso necessario l'utilizzo di due sfere all'interno di ogni giara.

Anche in questo caso sono stati esaminati tre tipi di composizione della miscela: stechiometrica, con il 5% e con il 10% di silicio in eccesso. La miscela è stata posta all'interno delle giare insieme alle sfere ed è stata trattata nel mulino ad una frequenza di 15 Hz per 2 o 5 minuti a seconda delle sessioni di macinazione. Una volta terminato il processo di *ball milling*, si è proceduto come nel caso dei campioni prodotti per miscelazione manuale: la miscela è stata trasformata in pasticche (figura 3.14) ed è stata messa nel forno tubolare valutando diversi tempi e temperature di reazione.



Figura 3.14 Campione prodotto con tecnica ball milling

In tabella 3.3 è possibile vedere le caratteristiche dei vari campioni prodotti con la tecnica del *ball milling* appena descritta:

Nome campione	Miscela	t_{BM}	T di reazione	Dwell time
BM1	10% Si exc	2 min	650 °C	60 min
BM2	10% Si exc	5 min	650 °C	60 min
BM3	10% Si exc	2 min	650 °C	90 min
BM4	5% Si exc	2 min	650 °C	60 min
BM5	1:1	2 min	650 °C	60 min

Tabella 3.3 *Tipologia di campioni prodotti mediante tecnica di ball milling*

3.6 Trattamento di purificazione dei campioni

3.6.1 Purificazione dei nanotubi di carbonio

Il processo di sintesi dei CNTs richiede una fase successiva di purificazione per separare i nanotubi dalle impurità o per rendere più omogenea la distribuzione delle dimensioni. I sistemi di purificazione 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.

Per separare i nanotubi dalle altre forme di carbonio presenti nel prodotto finale di sintesi è possibile utilizzare differenti metodi fisici o chimici : *filtrazione* [14], *centrifugazione* o *microfiltrazione di soluzioni trattate agli ultrasuoni* [15], *cromatografia*, *ossidazione* o *riduzione selettiva*. L'ossidazione può essere effettuata con soluzioni ossidanti (ad esempio una miscela acido solforico - permanganato di potassio) o per ossidazione in presenza di ossigeno ad alta temperatura[16,17]. La riduzione è effettuata con idrogeno ad alta temperatura (900°C per 4,5 h [16]). Sia l'ossidazione che la riduzione sfruttano la maggiore reattività chimica del carbonio amorfo e dei fullereni rispetto a quella dei nanotubi. A causa della presenza di strutture pentagonali (meno stabili di quelle esagonali) le parti terminali dei tubi sono più reattive di quelle centrali e sono spesso distrutte dai trattamenti di purificazione per ossidazione e riduzione, dando così origine a dei nanotubi aperti. Essendo molto

difficile ossidare (o ridurre) le forme di carbonio indesiderate senza distruggere allo stesso tempo una gran parte dei tubi, occorre trovare un compromesso tra quantità e purezza dei CNTs prodotti.

Inoltre, a causa del loro stesso meccanismo di formazione, i nanotubi hanno molto spesso una particella di catalizzatore metallico ad una delle estremità. Tale particella deve essere necessariamente eliminata per ottenere un prodotto finale puro. Per ottenere questo risultato si possono utilizzare metodi chimici come l'ossidazione e il trattamento con acidi, oppure fisici come la sublimazione sotto vuoto a alta temperatura. [18]. Tutte le tecniche utilizzate in letteratura presentano il grave difetto di non essere sufficientemente selettive nella loro azione: i procedimenti di ossidazione e di riduzione distruggono anche i nanotubi ed occorre distruggere fino al 99% del materiale presente all'inizio del procedimento per avere dei campioni finali sufficientemente puri [19,20].

3.6.2 Purificazione dei nanotubi prodotti in laboratorio tramite defluorurazione termica del PTFE

Per rimuovere le particelle di silicio presenti nei campioni prodotti in laboratorio si è scelta la tecnica del trattamento con acidi. Sono stati studiati e valutati due tipi di reazioni, una più aggressiva e l'altra più blanda .

Nel primo caso è stata prodotta una soluzione così composta:

80% acqua

10% acido fluoridrico al 48%

10% acido nitrico

Tale soluzione è stata versata in un recipiente plastico al cui interno erano precedentemente stati posti i nanotubi (figura 3.15). La reazione è stata fatta avvenire per circa 2 ore.



Figura 3.15 Purificazione dei nanotubi utilizzando HF e HNO₃

Al termine della reazione la miscela composta dalla soluzione di HF e HNO₃ è stata separata dai nanotubi e quindi rimossa, centrifugando a 9000 rpm per circa 10 minuti. Il prodotto rimasto è stato successivamente sottoposto ad un ciclo di lavaggi in acetone e ad un trattamento ad ultrasuoni.

Nel tentativo di preservare quanto più possibile l'integrità dei nanotubi durante i processi di purificazione, è stato utilizzato un secondo procedimento, più blando, basato esclusivamente sull'utilizzo di acido fluoridrico al 48%: i nanotubi sono stati immersi in HF e lasciati reagire per circa 72 ore secondo il seguente schema:



Si è poi proseguito come, come nel caso precedente, attraverso centrifugazione e successivi lavaggi in acetone per separare i nanotubi dall'acido fluoridrico.

3.6.3 Produzione di nanocompositi CNTs/PS

I nanotubi sintetizzati con il metodo della defluorurazione termica del PTFE sono stati successivamente inglobati in una matrice polimerica al fine di valutarne le caratteristiche e le proprietà come filler in compositi polimerici. Questo tipo di utilizzo, come già detto all'inizio di questo capitolo, dovrebbe essere tra le principali applicazioni dei CNTs prodotti con il nostro sistema di sintesi.

Il nanocomposito CNTs-polimero è stato sintetizzato in situ partendo da un campione di nanotubi del tipo HM4 (tabella 3.2) e da polistirene fornito dalla Aldrich, utilizzando tecniche di solution casting. Sono state esaminate varie concentrazioni, tra cui quella del 10% di CNTs. Il polistirene è stato sciolto in cloroformio e i CNTs sono stati dispersi nello stesso solvente; le due soluzioni sono quindi state miscelate e poste sotto agitazione magnetica per 3 ore al fine di migliorarne l'omogeneità. Il solvente è stato poi lasciato evaporare ottenendo così un film di CNTs/PS che è stato modellato per ottenere un campione finale di forma circolare di circa 2 cm di diametro.

Bibliografia

- [1] Collins P.G., Zettl A., Bando H., Thess A., Smalley R.E., *Science*, **278**: 100 (1997).
- [2] Dresselhaus M.S., *Nature*, **391**: 19 (1998).
- [3] Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S., *Science*, **287**: 637 (2000).
- [4] Shyu Y.M., Hong F.C.N., *Mater. Chem. Phys.*, **72**: 223 (2001).
- [5] B.C. Arkles, M.J. Shireson, *The molecular weight of PTFE wear debris*, *Wear* **39**, 177 (1976)
- [6] R.C. Doban, A.C. Knight et al, Paper, 130th Meeting Am. Chem. Soc., Atlantic City, 1956
- [7] TFE fluorocarbon resin molding and extrusion materials, ASTM D 1457-69, Am. Soc. Test. And Mat., Philadelphia, 1969
- [8] W.E. Hanford, R.M. Joyce, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2082 (1946)
- [9] C.A. Sperati, H.W. Starkweather, *Fortschr. Hoch-polymer. Forsch*, **2**, 465 (1961)
- [10] P.L. McGeer, H.C. Duus, *J. Chem Phys.*, **20**, 1813 (1952)
- [11] Huczko A., Lange H., Chojecki J., Cudzilo S., Zhu Y.Q. et al., *J.Phys. Chem. B*, **107**:2519-24 (2003).
- [12] Cudzilo S., Bystrzejewski M., Lange H., Huczko A., *Carbon*, **43**: 1778-1814 (2005)
- [13] Huczko A., Lange H., Bystrzejewski M., Rummeli M.H., Gemming T. and Cudzilo S., *Cryst.Res.Technol.*, **40**: 334-339 (2005).
- [14] S. Bandow, et al., *Purification of single wall nanotubes by microfiltration*, *J. Phys. Chem* **101**, 8839 (1997).
- [15] K. B. Shelimov, R. O. Esanaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, *Purification of single wall nanotubes by ultrasonically assisted filtration*, *Chem. Phys. Lett.* **282**, 429-434 (1998).
- [16] A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.F. Colomer et al, *Synthesis of single and multi-wall nanotubes over supported catalyst*, *Appl. Phys. A* **67**, 11-22 (1998).
- [17] J. F. Colomer, P. Piedigrosso, J. Willems et al, *Purification of catalytically produced carbon nanotubes*, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 3753-3758 (1988).

- [18] J. M. Lambert, P. M. Ajayan, J. M. Planeix et al, *Improving condition towards isolating single-shell carbon nanotubes*, Chem. Phys. Lett. **226**, 364-371 (1994).
- [19] T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Purification of nanotubes* - Nature **367**, 519 (1994).
- [20] A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy lucas, *Optimisation of catalytic production and purification of buckytubes*, J. Mol Catal. **107**, 159-168 (1996).

4. Risultati e discussioni

Tutti i campioni prodotti sono stati caratterizzati mediante microscopia a scansione elettronica (SEM), spettroscopia Raman e diffrazione a raggi X. Inoltre le proprietà ottiche sono state studiate attraverso spettrofotometria UV-visibile.

4.1 Caratterizzazione microscopica (SEM)

La morfologia dei campioni prodotti sia a partire da semplice miscelazione manuale, che mediante la tecnica del ball milling è stata analizzata utilizzando un E-SEM QUANTA 2000 (figura 4.1).



Figura 4.1 ESEM QUANTA 2000

Il microscopio elettronico a scansione FEI QUANTA 2000 ESEM è un apparecchio di ultima generazione che viene adoperato per l'osservazione di campioni biologici e non

biologici, anche senza la preparazione dei campioni solitamente necessaria per campioni idratati incompatibili con l'alto vuoto ed impossibili da indagare con metodi di microscopia elettronica convenzionale. In altre parole, tale microscopio è provvisto di 3 diverse modalità di lavoro: "High Vacuum", "Low Vacuum" ed ESEM.

La modalità classica "High Vacuum", idonea per campioni conduttivi o resi tali da metallizzazione, può essere sostituita dalla modalità "Low Vacuum" o con la modalità ambientale ESEM, che consente di osservare campioni idratati, senza preparazione tradizionale. Il sistema microanalitico applicato all'ESEM consente di analizzare gli elementi chimici dei campioni, sia in maniera qualitativa che quantitativa. Nel microscopio a scansione FEI Quanta 2000 ESEM il sistema microanalitico è compatibile con tutte e 3 le modalità di funzionamento dello strumento ed è sensibile anche agli elementi a basso peso atomico. Il rivelatore per elettroni backscattered (BSE) applicato all'ESEM consente di evidenziare la presenza di elementi ad alto peso atomico. I sistemi per la digitalizzazione dell'immagine, applicati al TEM ed all'ESEM, consentono di ottenere l'immagine direttamente in formato digitale, con grosso risparmio di tempo e di costi.

Nell'analisi SEM particolare attenzione si è posta nel valutare le differenze tra le varie percentuali di silicio con cui sono stati caricati i campioni e quelle dovute al differente tipo di miscelazione utilizzato. Tutti i campioni, prima di essere analizzati, sono stati ricoperti con un leggero strato di grafite, al fine di migliorare il contrasto e quindi la qualità delle immagini ottenute.

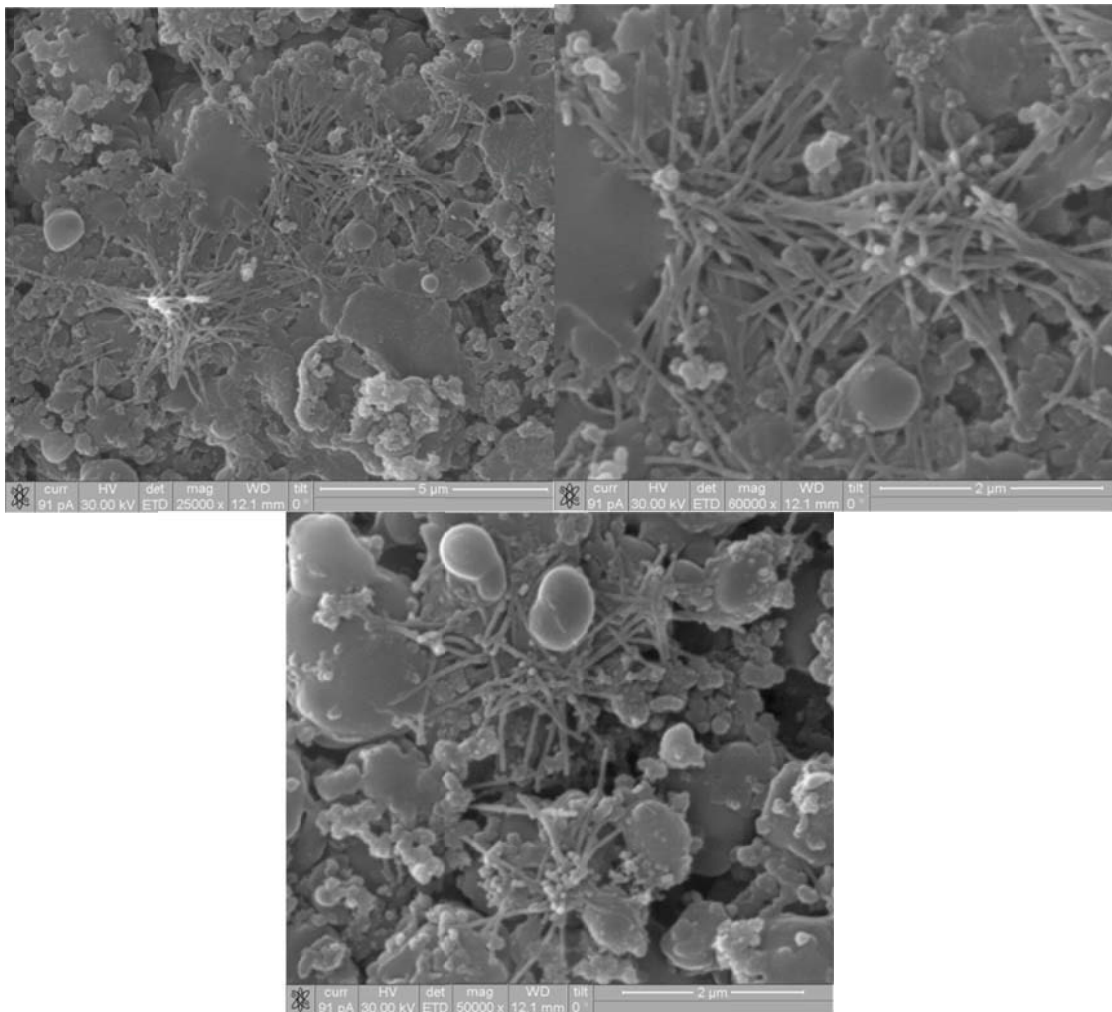


Figura 4.2 Micrografie SEM di campioni di tipo HM4

Nella figura 4.2 sono mostrate le micrografie SEM per un campione del tipo HM4 (vedere tabella 3.2), prodotto con la tecnica di miscelazione manuale, con il 10% di silicio in eccesso, 650 °C di temperatura di reazione e 90 minuti di dwell. Si possono chiaramente identificare i nanotubi di carbonio che partono dal substrato di silicio. Utilizzando un software di analisi delle immagini (Sigma Scan Pro 5) si è potuto stimare il diametro dei CNTs in 35-50 nm, tipico dei nanotubi del tipo multiwall.

I campioni di tipo HM4 sono quelli che danno un migliore risultato nell'ambito della produzione a partire da miscelazione manuale: variando la temperatura di reazione il quantitativo di nanotubi presenti risulta essere nettamente inferiore mentre, se si

scende al di sotto del 10% di silicio in eccesso, il processo di reazione da origine a carbonio amorfo e non a CNTs.

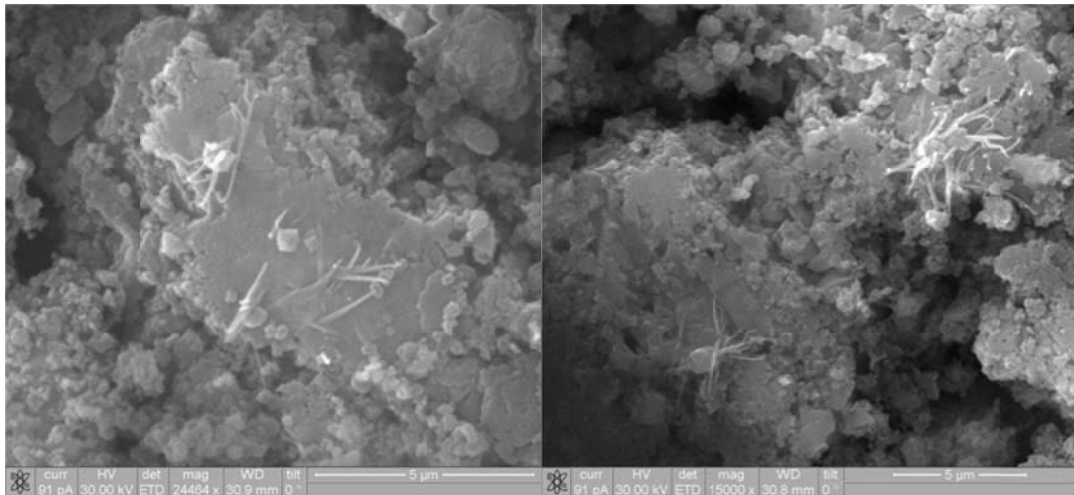


Figura 4.3 Micrografie SEM di un campione del tipo HM2

A conferma di quanto appena descritto, nella figura 4.3 è possibile osservare le immagini SEM per un campione del tipo HM2 (tabella 3.2), prodotto con lo stesso sistema dell'HM4 mostrato in precedenza, ma con una temperatura di reazione di 600 °C e con dwell time pari a 60 minuti (anzichè 90 come per l'HM4). In questo caso i MW-CNTs risultano essere presenti in quantitativo inferiore e con una geometria maggiormente irregolare.

Se variamo invece la sola temperatura di reazione riportandola a 650 °C, lasciando invariato a 60 minuti il dwell time (campione di tipo HM3) otteniamo nanotubi in quantitativo ridotto rispetto all'HM4, ma dalla geometria piuttosto regolare (figura 4.4)

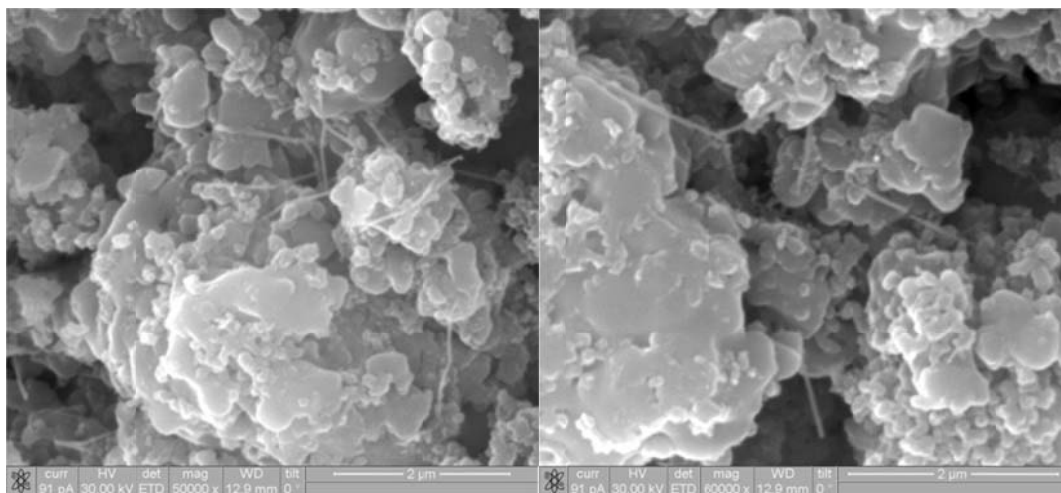


Figura 4.4 Micrografie SEM di un campione di tipo HM3

Nel caso di campioni prodotti ad esempio con quantitativo di silicio in eccesso pari al 5%, o comunque inferiore al 10%, la nostra tecnica non dà origine a MW-CNTs, ma semplicemente a carbonio amorfo. Ciò è confermato dalla figura 4.5, nella quale è mostrata una micrografia SEM di un campione del tipo HM6 (tabella 3.2)

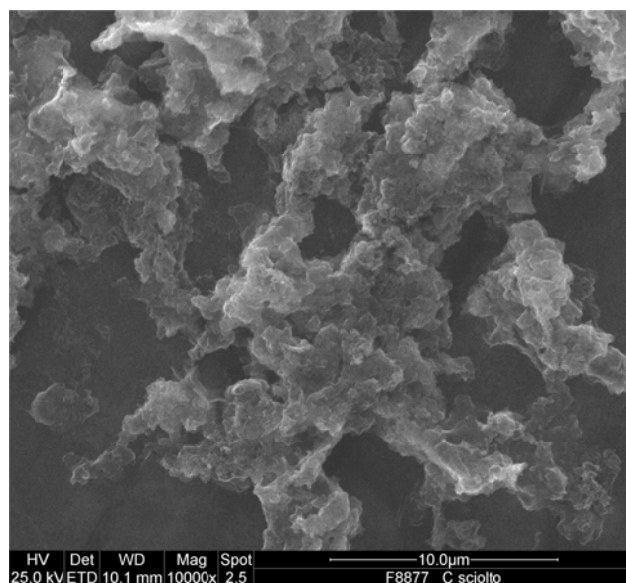


Figura 4.5 Micrografia SEM di un campione di tipo HM6

L'assenza di CNTs nei campioni con un eccesso di silicio inferiore al 10% conferma l'ipotesi, già esplicitata nel precedente capitolo, che sia necessario lavorare con silicio in eccesso in quanto, nel processo della deflorurazione termica del PTFE, il silicio ha il doppio ruolo di catalizzatore e di riducente.

Osservazioni per lo più analoghe a quanto già visto nel caso dei campioni prodotti da miscelazione manuale possono essere fatte osservando al SEM i diversi tipi di campioni prodotti con la tecnologia del ball milling.

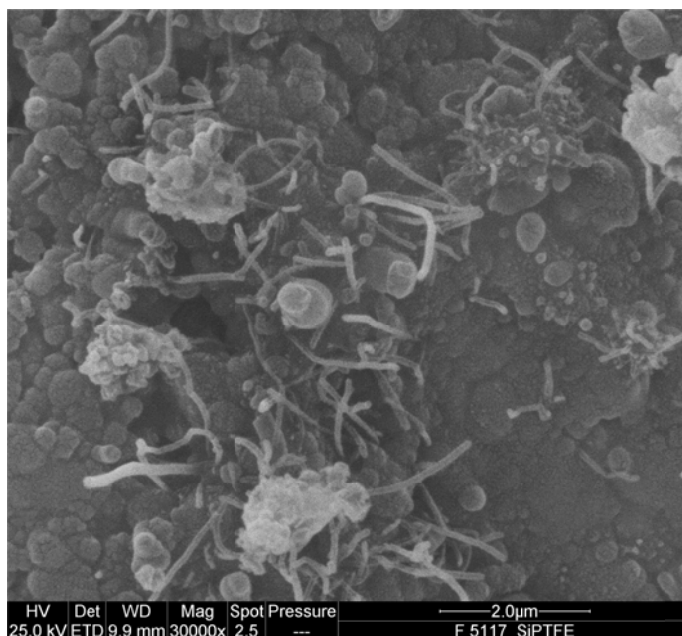


Figura 4.6 Micrografia SEM di un campione di tipo BM2

Nella figura 4.6 è mostrata una micrografia SEM di un campione di tipo BM2 (tabella 3.3), prodotto con la tecnologia del ball milling con il 10% di eccesso di silicio, 650 °C di tempo di reazione e dwell time pari a 90 minuti. Anche nel caso di utilizzo della tecnologia del ball milling, i campioni prodotti con questo tipo di parametri, del tutto similari a quelli di tipo HM4, sono quelli che portano a risultati migliori. Analizzando le immagini con il software Sigma Scan Pro 5, possiamo notare questa volta un diametro dei nanotubi pari a circa 80 nm, sempre caratteristico dei nanotubi multiwall, ma

sensibilmente più grande rispetto a quanto trovato per i campioni prodotti utilizzando la miscelazione manuale. Ciò è probabilmente dovuto ad una migliore omogeneizzazione delle polveri data dal trattamento effettuato. I CNTs sembrano inoltre avere una geometria abbastanza regolare ed essere separati l'un l'altro, a differenza dei nanotubi prodotti da miscelazione manuale che, spesso, si presentano piuttosto ammassati.

Anche in questo caso, se si lavora con un eccesso di silicio inferiore al 10%, il processo non dà luogo alla crescita di nanotubi, come mostrato in figura 4.7 nella quale è possibile vedere un'immagine SEM di un campione del tipo BM4 (tabella 3.3).

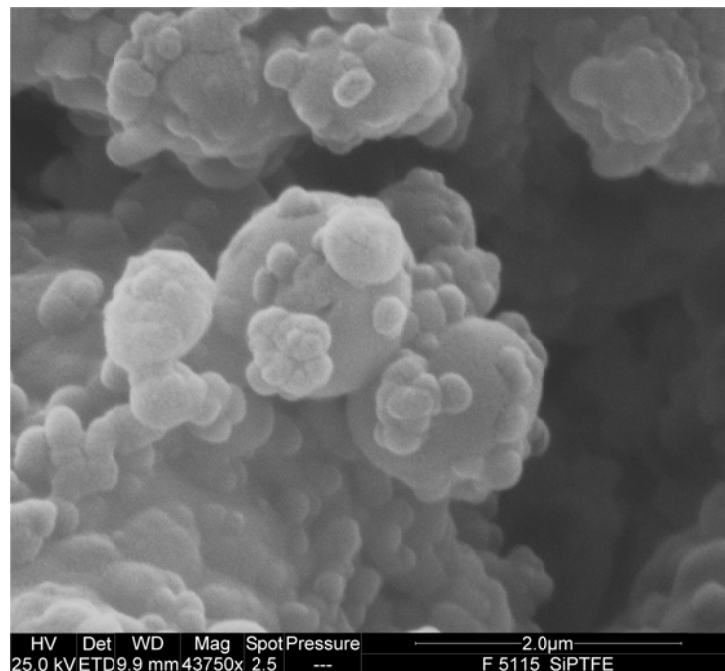


Figura 4.7 Micrografia SEM di un campione del tipo BM4

Non si notano invece differenze apprezzabili se si varia il tempo di miscelazione nel mulino prima di procedere alla fase di defluorurazione termica. Se infatti passiamo da un tempo di miscelazione di 5 minuti, come nel caso del campione BM2 appena visto, ad un tempo pari a 2 minuti, come nel caso del campione di tipo BM1 mostrato in figura 4.8, il risultato sembra essere molto simile.

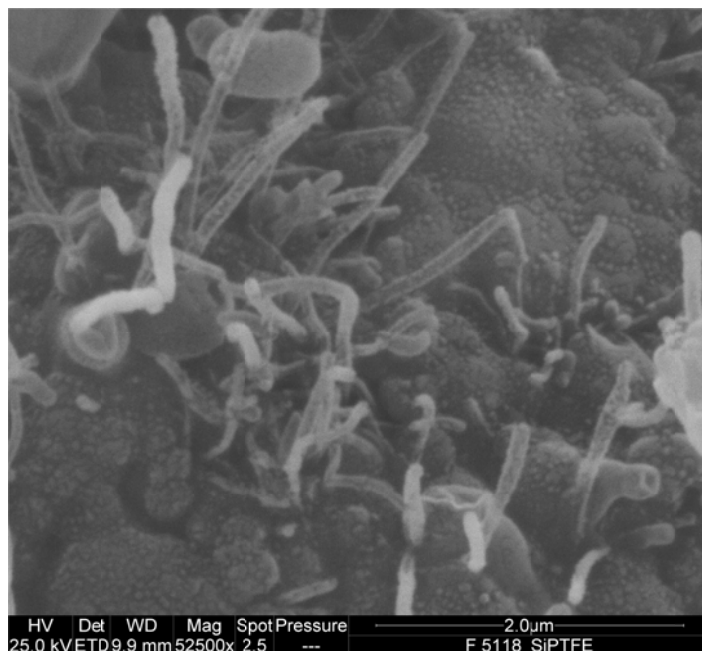


Figura 4.8 Micrografia SEM di un campione di tipo BM1

E' stato inoltre analizzato al SEM anche il campione di CNTs e polistirene prodotto mediante solution casting. In questo caso il prodotto è stato prima fratturato in azoto liquido e ne è stata quindi osservata la sezione trasversale di frattura. Come si può osservare dalla figura 4.9, i CNTs fuoriescono visibilmente dalla sezione di frattura.

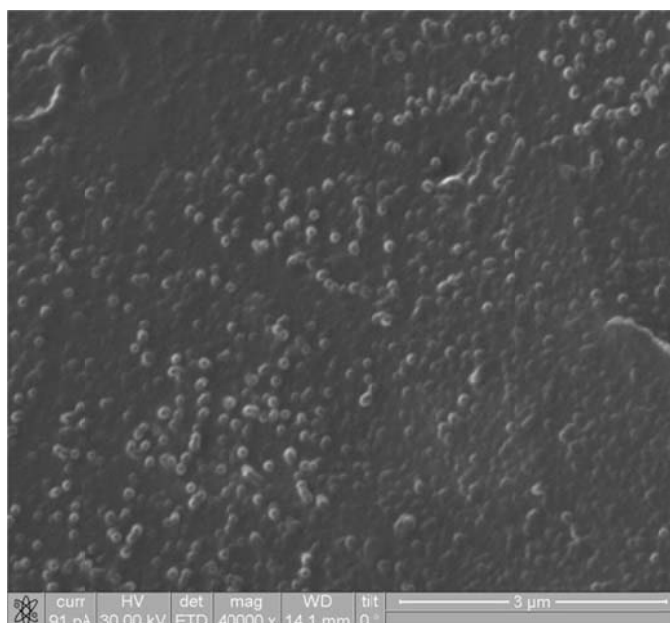


Figura 4.9 Micrografia SEM della sezione di frattura del campione CNTs/PS

La figura 4.9 ci dimostra inoltre che è possibile produrre nanocompositi a partire da CNTs prodotti mediante defluorurazione termica del PTFE inseriti in una matrice polimerica senza particolari danni ai nanotubi stessi.

4.2 Caratterizzazione diffrattometrica (XRD)

L'analisi diffrattometrica a raggi X è stata effettuata utilizzando un diffrattometro ad alta risoluzione per polveri Rigaku DMAX-IIIC, con radiazioni $\text{CuK}\alpha$ e lunghezza d'onda pari a $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.

A causa della loro natura, a pressione atmosferica, le principali caratteristiche strutturali dei nanotubi di carbonio sono simili a quelli del reticolo esagonale della grafite; in particolare risultano essere ben visibili il riflesso (002) e quello (004).

Per valutare le differenze strutturali tra i nanotubi da noi sintetizzati in laboratorio con il metodo della defluorurazione termica del PTFE rispetto ai nanotubi di tipo commerciale e raffrontarli con un pattern della grafite in polvere, si è ritenuto opportuno analizzare ai raggi X anche un campione di grafite in polvere fornito dalla Aldrich e uno di nanotubi prodotti industrialmente dalla Sun.

In figura 4.10 è possibile vedere il diffrattogramma della grafite in polvere Aldrich: si notano la presenza di un intenso riflesso a circa $26,6^\circ$, corrispondente al piano (002) e di un altro riflesso, di minore intensità, collocato a circa 55° , attribuibile al piano (004).

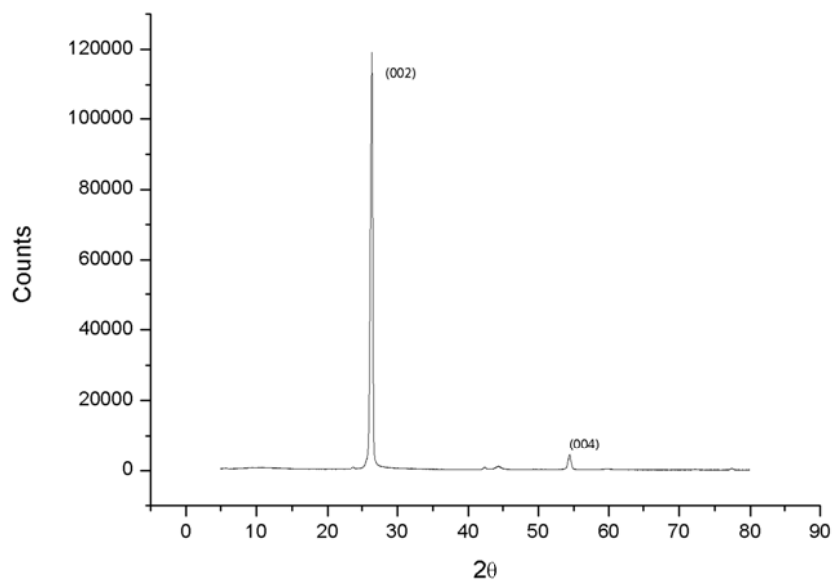


Figura 4.10 *Diffattogramma XRD della grafite in polvere*

In figura 4.11 è invece possibile osservare il diffattogramma dei nanotubi commerciali Sun:

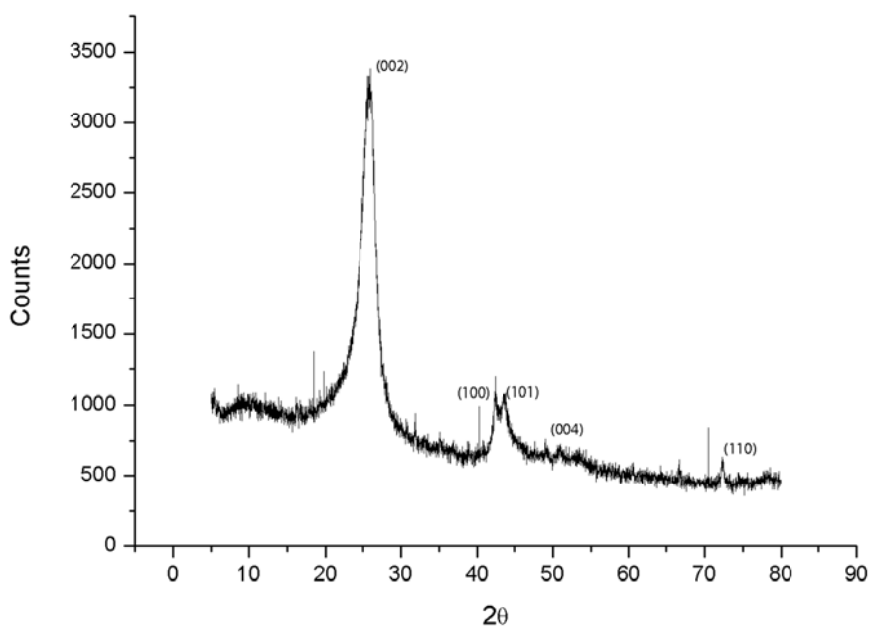


Figura 4.11 *Diffattogramma XRD dei nanotubi commerciali Sun*

In figura 4.12 è mostrato un diffrattogramma XRD di un campione di tipo HM4 (tabella 3.2): la natura del fondo del diffrattogramma indica la presenza di una elevata quantità di carbonio amorfo. Si può vedere inoltre il caratteristico riflesso (002) simile a quello della grafite e caratteristico di tutti i nanotubi di carbonio. Tale riflesso, abitualmente presente a valori di circa $2\theta = 26,6^\circ$, viene rilevato nel nostro caso a $2\theta = 28^\circ$. Sono visibili anche il riflesso (004) a circa $2\theta = 56^\circ$, quello dei piani (100) a $2\theta = 47,2^\circ$ e quello dei piani (110) a $2\theta = 76,3^\circ$. Facendo un confronto con i nanotubi commerciali si noterà che i picchi nel diffrattogramma relativo al campione HM4 risultano essere tutti spostati in avanti: ciò è probabilmente dovuto alla presenza di una grande quantità di difetti nei CNTs da noi preparati.

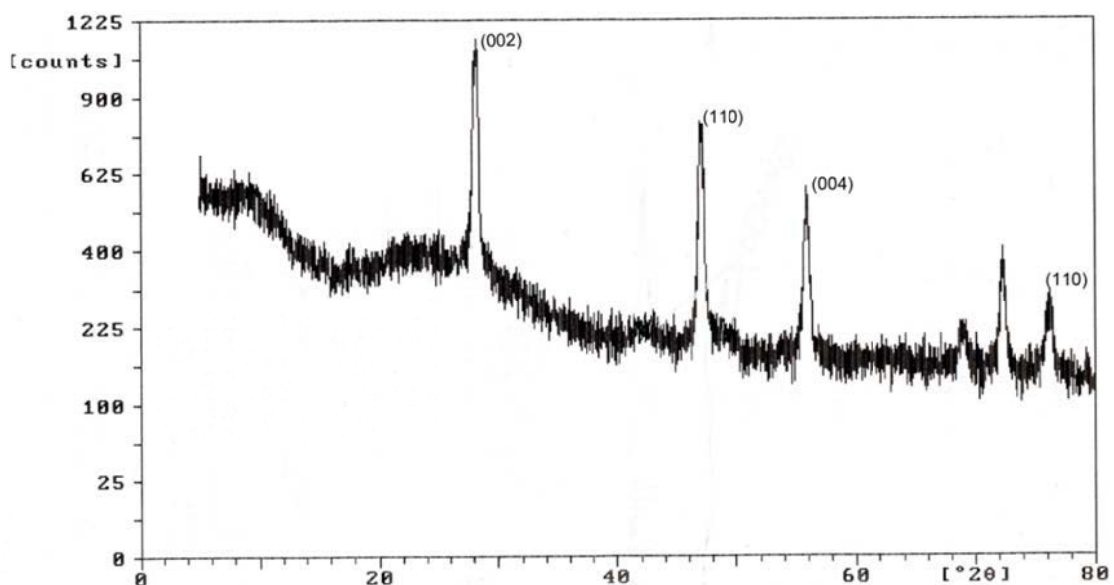


Figura 4.12 Diffrattogramma XRD di un campione di tipo HM4

4.3 Caratterizzazione strutturale mediante spettroscopia

Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di indagine superficiale che si basa sul principio di eccitazione dei livelli energetici della materia. Con questa tecnica sperimentale si possono ottenere informazioni sulle proprietà rotazionali, vibrazionali ed elettroniche di qualsiasi tipo di materiale.

Sul campione da analizzare si invia un raggio laser di frequenza ν e si registrano le riemissioni di fotoni da parte della superficie colpita; i picchi rilevati sono l'anti-stokes ($h\nu' > h\nu$), lo stokes ($h\nu' < h\nu$) e il Rayleigh ($h\nu' = h\nu$). Per poter comprendere l'effetto di riemissione fotonica bisogna supporre che due atomi legati fra loro siano assimilabili a due palline unite da una molla; quando queste vengono stimulate da forze esterne al sistema cominciano a vibrare ad una frequenza pari a:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (4.1)$$

La (4.1) è meglio conosciuta come legge di Hooke e μ rappresenta la massa ridotta delle due particelle e vale:

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.2)$$

Da questa formula si può notare che nel caso in cui si verifichi un aumento di K (dato da un rafforzamento dei legami) o una diminuzione di μ (data da atomi che presentano una massa piccola), l'assorbimento Raman avviene ad una frequenza superiore. In regime di meccanica classica tale oscillazione segue una tradizionale funzione di potenziale che presenta un punto di minimo (equilibrio) ed infiniti punti continui in cui il sistema può trovarsi in qualsiasi tempo t durante la vibrazione $V = \frac{1}{2} kr^2$.

Secondo la meccanica quantistica la medesima funzione di potenziale è invece divisibile in livelli discreti secondo la formula:

$$e = hv (n + \frac{1}{2}) \quad (4.3)$$

e il sistema può giacere solo all'interno di questi. Le emissioni Raman interessano l'ambito della fisica quantistica; le linee di stokes, anti-stokes e Rayleigh dipendono solo dai salti energetici quantizzati degli elettroni stimolati.

Supponendo di analizzare il comportamento di un elettrone allo stato fondamentale $g=0$, si può verificare una situazione nella quale esso si trovi inizialmente sul livello vibrazionale $v=0$, salti sul livello virtuale m e ricada, in ultimo, sul livello $v=1$ (stokes); nello stesso modo può accadere che da $v=1$, l'elettrone balzi allo stato virtuale m' e decada poi su $v=0$ (anti-stokes); infine, sempre da $v=0$, l'elettrone può salire allo stato m e ricadere su $v=0$ (Rayleigh). Il segnale più marcato e netto è quello di Rayleigh, tuttavia sono i picchi di stokes e antistokes che forniscono il maggior numero di informazioni utili ai fini dell'indagine.

La loro intensità dipende dalla probabilità di Boltzman di trovare un elettrone su un livello $v=1$ (più eccitato) e su $v=0$ (meno eccitato); da ciò si ottiene che il rapporto fra le due popolazioni elettroniche è pari a:

$$\frac{N_{(v=1)}}{N_{(v=0)}} = e^{-\Delta E/KT} \quad (4.4)$$

dove K è la costante di Boltzmann e T è la temperatura di esercizio. Il segnale di antistokes risulta così meno intenso rispetto a quello di stokes. Il numero di picchi della spettroscopia Raman è pari al numero di modi vibrazionali della molecola considerata ($3n-6$ in generale o $3n-5$ per molecole lineari, dove n è il numero di atomi legati fra di loro). Esistono alcune varianti della spettroscopia Raman come, ad esempio, la Raman risonante, in cui il fascio laser eccita gli elettroni fino a portarli ad un livello $g=1$ con emissioni più marcate, e la fluorescenza, in cui i gap energetici non coinvolgono i livelli virtuali m , ma solamente il salto tra $g=0$ e $g=1$ e i gap tra i vari sottolivelli vibrazionali v .

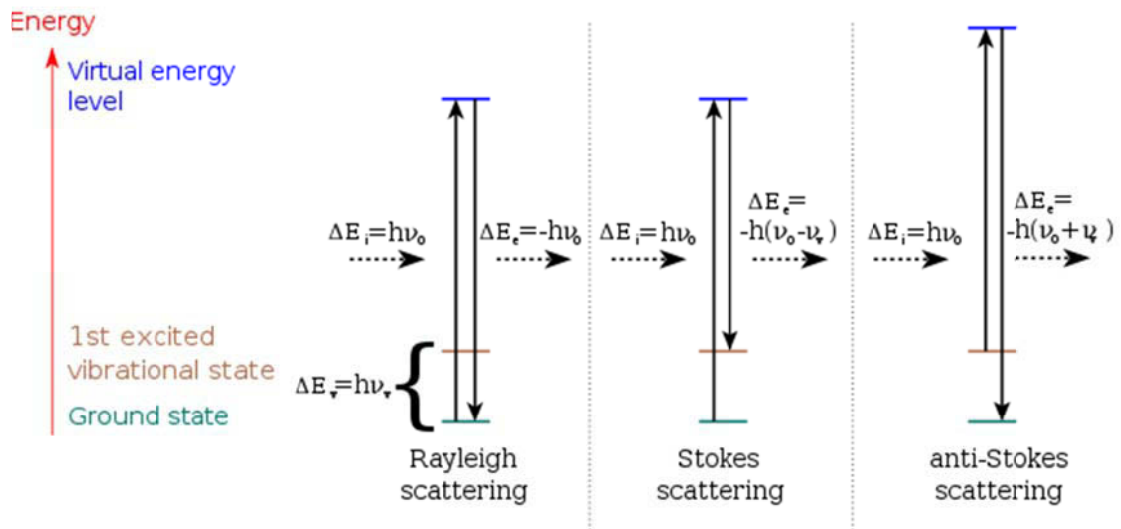


Figura 4.13 Livelli energetici Raman

4.3.1 Spettroscopia Raman applicata ai nanotubi

La spettroscopia Raman dopo il SEM è stata la tecnica più utilizzata per caratterizzare i CNTs; prima ancora del STM e delle misure di trasporto ha potuto definire la struttura e le proprietà elettroniche dei nanotubi.

Per capire come la radiazione interagisca con i nanotubi bisogna concentrarsi sulla loro struttura elettronica. Come si è visto nel capitolo 1, questa deriva dalla struttura 2D di un foglio di grafene che, a causa del confinamento radiale della funzione d'onda, lo porta ad un sistema 1D. Il continuo della densità degli stati (DOS) nel grafene si divide in una serie di livelli localizzati nei CNTs (singolarità di van Hove (vHS)).

Le transizioni nei nanotubi sono descritte in maniera semplificata assumendo che avvengano tra le vHS negli stati di valenza e di conduzione, fermo restando le regole di selezione per le transizioni permesse. Sono indicate solitamente con E mettendo a pedice i due stati ed ad apice S o M se avviene in un CNT semiconduttore o metallico. Il gap di energia varia a seconda del nanotubo; un utile strumento per l'identificazione delle transizioni è rappresentato dal diagramma di Kataura dove si riportano le energie di transizione in funzione del diametro. In questo modo è possibile individuare molto

semplicemente quali saranno i nanotubi interagenti con la radiazione incidente conoscendo l'energia di quest'ultima.

L'interpretazione del fenomeno Raman nei CNTs è una tematica ancora aperta, complessa e controversa. Il fenomeno (figura 4.14 a,b,c) è interpretato ammettendo che il sistema, sottoposto a radiazione monocromatica (laser) ad energia E_{laser} , sia eccitato ad un livello molto instabile (livello virtuale, che non corrisponde a nessun livello stazionario della molecola, indicato con le linee grigie tratteggiate in figura 4.14 a). La radiazione crea una coppia buca-elettrone; l'elettrone nello stato eccitato scattera con emissione di un fonone di energia $\hbar\omega_{ph}$, quindi la coppia si ricombina con emissione di un fotone ad energia E_2 . Quando entrambi gli stati elettronici intermedi sono virtuali il processo è detto non risonante (figura 4.14 a). Se E_1 è in grado di eccitare un elettrone ad uno stato elettronico reale, ovvero la sua energia combacia con quella di due stati reali del nanotubo (step 1 in figura 4.14 b), il processo viene detto risonante. Se anche il secondo stato in cui ricade l'elettrone è uno stato reale allora siamo in condizioni di Raman doppiamente risonante (figura 4.14 c).

Di solito la spettroscopia Raman implica solo i fononi, essendo indipendente dalla struttura elettronica del materiale e dall'energia del laser usata per l'eccitazione. Il segnale Raman *scattering* proveniente dai nanotubi è piuttosto basso. La condizione di Raman risonante dipende fortemente dalla densità stati elettronici dei CNTs disponibili per la transizione ottica. Comunque l'efficienza di scattering diventa molto alta in condizioni di Raman risonante, questo si verifica quando E_{laser} corrisponde alla differenza di energia tra il livello fondamentale ed uno permesso del nanotubo.

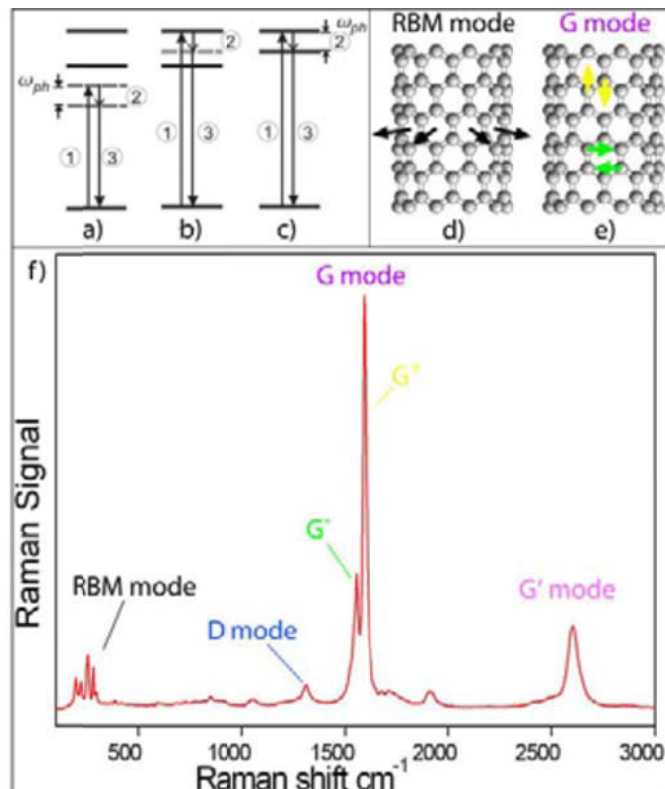


Figura 4.14 a) Raman scattering non risonante, **b)** Raman singolarmente risonante, **c)** risonanza doppia o multipla. Le linee continue rappresentano stati reali mentre quelle grigie tratteggiate stati virtuali. **d)** ed **e)** moti vibrazionali caratteristici dei CNTs attivi al Raman. **f)** Spettro Raman di CNTs

Il Raman è uno strumento utilissimo all'identificazione della struttura elettronica e fononica dei nanotubi: quando applicato su CNTs singoli è possibile eccitare solamente tubi con E_{ij} simile all'energia del laser utilizzato, isolandone il segnale. La spettroscopia Raman, applicata ad un materiale contenente molti nanotubi produce uno spettro composto dai segnali provenienti da tutti i CNTs in risonanza con E_{laser} . Per avere una mappatura di tutti i nanotubi presenti in un materiale si dovrebbero utilizzare diversi laser con diverse energie in modo da coprire tutti i gap elettronici presenti.

Lo spettro Raman ottenuto osservando nanotubi si presenta (figura 4.14 f) con una serie di bande caratteristiche che si possono dividere tra una regione a bassa energia (RBM mode) ed una ad alta energia (G e D mode).

Alle basse energie si ha il modo caratteristico dei nanotubi, non presente in nessuna altra forma di carbonio: il *Radial Breathing Mode* (RBM). Il segnale deriva dalla

vibrazione radiale totalmente simmetrica del nanotubo tangenziale rispetto al suo asse principale (schema figura 4.14 d). La banda compare tra i 400 ed i 100 cm^{-1} ed è utilissima per definire il diametro dei nanotubi, ovvero la loro distribuzione se eseguita su bundles. La relazione tra diametro e frequenza è data da:

$$\omega_{\text{RBM}} = \frac{A}{d_t} + B \quad (4.5)$$

dove A e B sono due parametri determinati sperimentalmente con B derivante dall'interazione del nanotubo con l'intorno.

Il *D-Mode*, che cade tra 1300-1400 cm^{-1} , non è una banda "propria" del nanotubo. Spettri Raman riportati in letteratura ed ottenuti su SWNT isolato presentano un segnale in questa zona molto basso, se non assente. Il segnale è caratteristico del diamante (1332 cm^{-1} , picco stretto e poco intenso), in cui tutti gli atomi di carbonio sono ibridati sp^3 . E' presente anche in materiali come carbon black e nanocristalli di grafite (picco intenso e largo); in questo caso è riferibile ai difetti strutturali .

E' stato quindi, per i nanotubi, messo in correlazione con difetti presenti che ne riducono la simmetria: come presenza di eteroatomi, vacanze, ripiegamenti del tubo, tagli o altri difetti geometrici. Negli spettri ottenuti da bulk invece, esso si correla alla presenza di altre forme di carbonio come quello amorfo, risultando un importante mezzo di analisi della purezza del materiale. Un' attenta analisi di questo modo evidenzia, oltre alla bassa intensità, una larghezza di banda molto piccola, da 40 a 7 cm^{-1} , a differenza di quella manifestata da altre forme di carbonio che, oltre ad essere più intensa, si presenta ad energie leggermente maggiori e con larghezze di banda da 40 a 100 cm^{-1} .

Ad energie attorno ai 1600 cm^{-1} vi è il più intenso tra i modi Raman visibili in un nanotubo: esso viene indicato con la lettera G, da grafite. Il *G-Mode* corrisponde ai modi tangenziali dei piani grafitici (schema figura 4.14 e) e darebbe origine ad un segnale multi picco (6 per l'esattezza) di cui due molto più intensi, abitualmente considerati come principali. Il segnale attorno ai 1600 cm^{-1} è strutturato in due picchi (figura 4.14 e,f) indicati con G^+ , in cui gli atomi di C si spostano lungo piano grafitico, e G^- , in cui il moto degli atomi avviene nella direzione circonferenziale. La forma di questo picco si differenzia tra CNTs metallici e semiconduttori, evidenziando nella G^-

un allargamento per i metallici mentre si presenta stretta per semiconduttori. L'allargamento è legato alla presenza di elettroni liberi. La forma del G^+ è legata invece al trasferimento di carica tra il nanotubo eccitato ed il suo contorno ed è stato notato che nanotubi sospesi in un agente disperdente, che causava uno strato isolante tra di essi, presentavano restringimenti della banda.

La spettroscopia Raman si presenta come uno strumento potentissimo, utilizzabile sul singolo CNT o su bulk; dall'accurata analisi degli spettri possono essere estratte informazioni come il diametro dei nanotubi, la metallicità, la presenza di difetti su singolo o la purezza sul bulk, ed il loro intorno chimico. Il Raman presenta alcuni svantaggi come la necessità di utilizzare varie lunghezze d'onda del laser qualora si voglia una esaustiva e completa caratterizzazione del campione.

4.3.2 Apparato sperimentale

Il tipico schema di un sistema per la misurazione Raman si può riassumere in tre blocchi:

- 1) Una sorgente luminosa
- 2) Uno strumento di analisi delle frequenze diffuse (monocromatore)
- 3) Un rivelatore che raccolga il segnale dopo le analisi

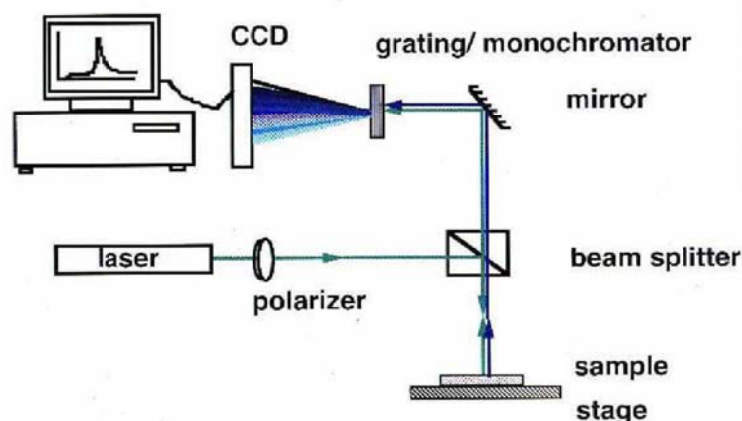


Figura 4.15 Schema di un microscopio Raman

Come si vede in figura 4.15, nell'insieme questi tre blocchi sono connessi da un sistema di ottiche (filtri, polarizzatori, lenti) che hanno il compito di trasportare il raggio incidente sul campione da analizzare e poi il raggio in uscita sul monocromatore e questo verso il rivelatore. La sorgente luminosa può essere costituita da una lampada ad incandescenza, di cui si utilizza una particolare riga spettrale, oppure da una sorgente laser. Quest'ultima è la più usata perché è capace di fornire un'intensità dello scattering Raman maggiore di quello fornito dalla lampada. Il sistema di analisi deve avere la capacità di selezionare tutte le frequenze presenti nella luce diffusa, in modo da permettere la separazione e la lettura delle varie componenti Raman. Il sistema migliore per operare in questo senso è quello di utilizzare un reticolo di diffrazione, chiamato monocromatore, che deve essere in grado di selezionare ogni singola frequenza dello spettro in uscita. Per quanto riguarda il rivelatore, ne esistono due tipi: i tubi fotomoltiplicatori e i rivelatori a camera CCD. In entrambi i casi lo scopo è quello di leggere un segnale luminoso molto piccolo e di trasformarlo in un chiaro segnale in corrente, in maniera tale da poter essere processato da un'opportuna rete analogica e poi trasformato in un segnale digitale, dando così origine allo spettro visualizzato all'interfaccia dello strumento.

Nella maggior parte dei casi si utilizzano dei filtri sia per attenuare l'intensità della luce incidente, sia per selezionare meglio la frequenza della stessa. Si possono utilizzare anche dei polarizzatori per ottenere una luce polarizzata secondo una certa direzione o delle lenti che riescono a ridurre la dimensione della regione del campione che andiamo ad analizzare mediante la riduzione dello spot luminoso.

Nel nostro caso è stato utilizzato un monocromatore Horiba Jobin TriAx equipaggiato con un CCD raffreddato ad azoto liquido e con un reticolo da 1800 fori/mm che permette una risoluzione finale dello spettro di 4 cm^{-1} (figura 4.16).

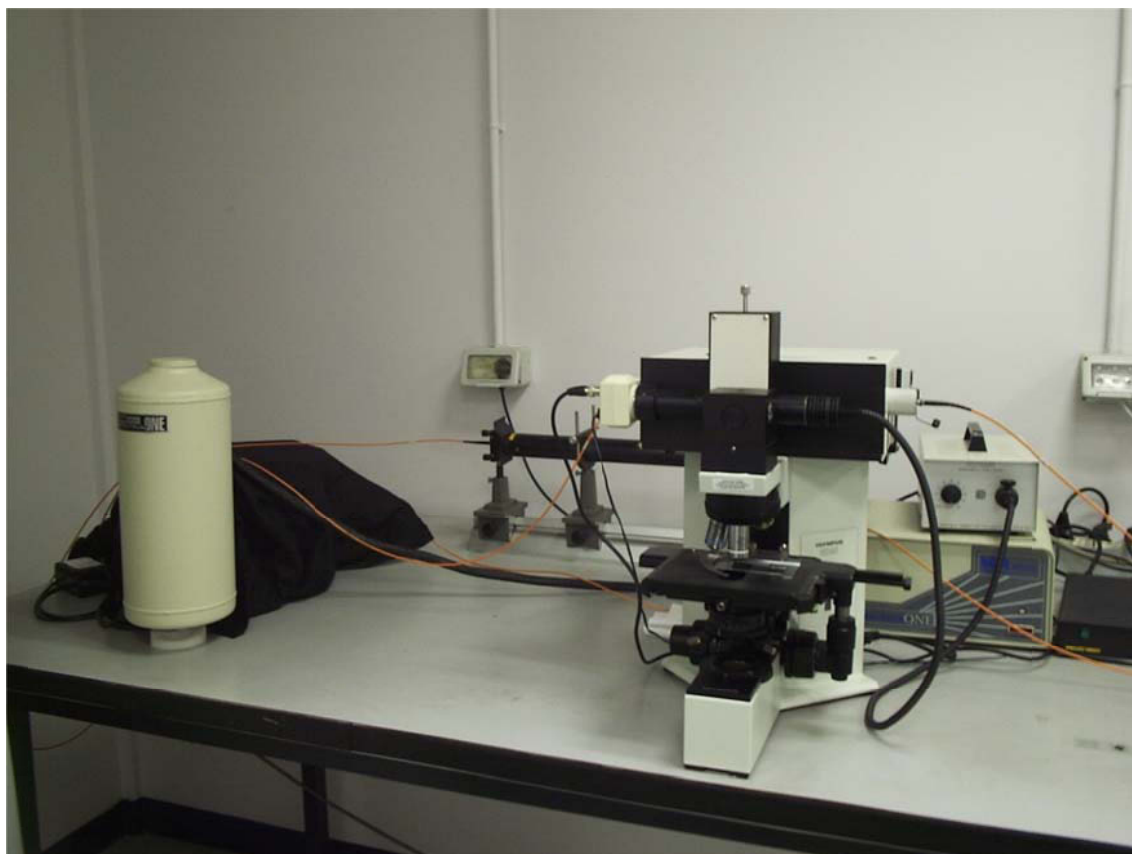


Figura 4.16 Sistema Raman Horiba Jobin presente nei laboratori CNR-I.Cib di Pozzuoli

I campioni sono stati eccitati da un laser He-Ne avente lunghezza d'onda di 632 nm (1.96 eV), utilizzando un obiettivo 100X. Per ridurre il rumore di fondo ed aumentare la leggibilità dei dati spettroscopici in uscita dal sistema, si è utilizzato un algoritmo di decomposizione multicomponente basato sul sistema *wavelet*.

4.3.3 Risultati sperimentali

L'analisi spettroscopica Raman è stata effettuata per ottenere informazioni sulla qualità e sul grado d'ordine dei MW-CNTs da noi sintetizzati con il metodo della defluorurazione termica del PTFE. Sono stati esaminati campioni ottenuti con diverse percentuali di silicio a differenti temperature di processo, sia a partire da miscelazione manuale che utilizzando la tecnica del ball milling.

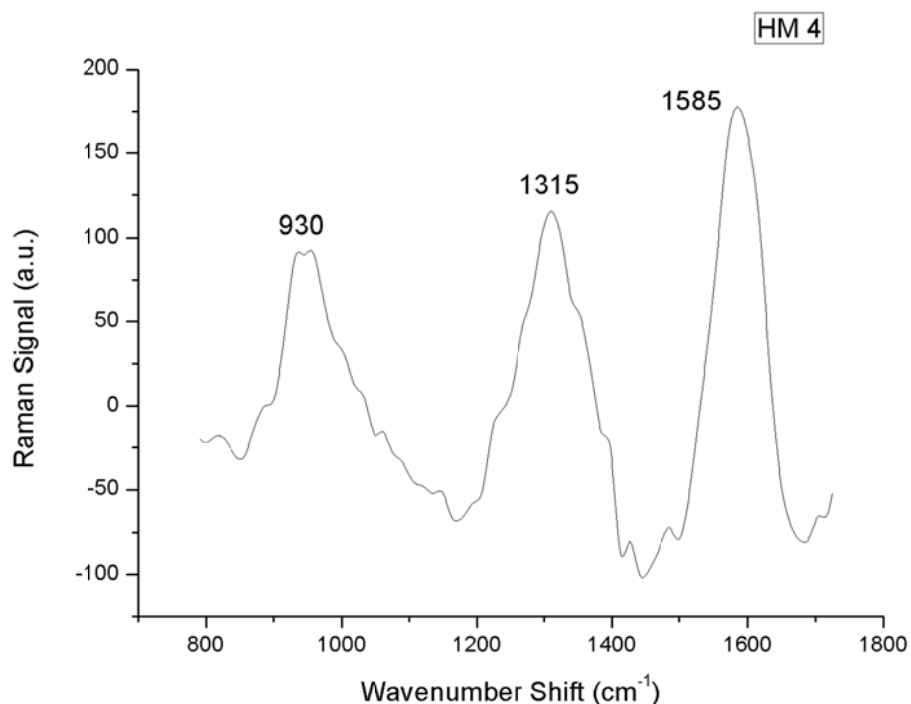


Figura 4.17 Spettro Raman di un campione di tipo HM4

In figura 4.17 è mostrato lo spettro Raman di un campione di tipo HM4, prodotto a partire da miscelazione manuale, con il 10% di silicio in eccesso, temperatura di reazione di 650 °C e dwell time di 90 minuti, come indicato in tabella 3.2. Lo spettro è caratterizzato da due larghi picchi rispettivamente a 1315 cm^{-1} e a 1585 cm^{-1} . Il primo dei due rappresenta il D-mode ed è quindi indicativo dei difetti strutturali presenti nei nanotubi, mentre il secondo picco è assegnato al G-mode, dovuto alle vibrazioni nel piano di grafite. In questo caso si nota che il G-mode risulta essere più alto del D-mode. Il primo picco visibile invece nello spettro di figura 4.17, centrato intorno a 930 cm^{-1} è dovuto alla presenza di carbonio amorfo.

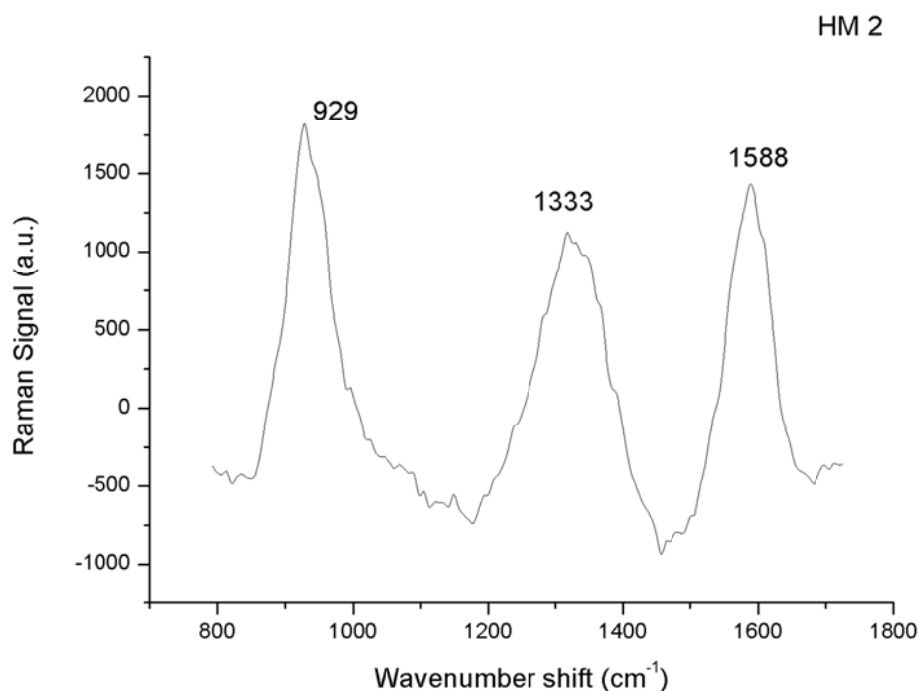


Figura 4.18 Spettro Raman di un campione di tipo HM2

In figura 4.18 è invece mostrato lo spettro Raman di un campione di tipo HM2, prodotto sempre utilizzando la miscelazione manuale delle polveri, con il 10 % di silicio in eccesso, ma trattato a temperatura più bassa, ovvero 600 ° C. Il primo picco visibile a 929 cm^{-1} è sempre dovuto alla presenza di carbonio amorfo. Anche questa volta si nota che il G-mode, identificato nel picco centrato a 1588 cm^{-1} , risulta essere più alto del D-mode, visibile a 1333 cm^{-1} ; tuttavia tale differenza risulta essere minore rispetto a quella osservata nello spettro del campione HM4, indice della maggiore difettosità dell'HM2.

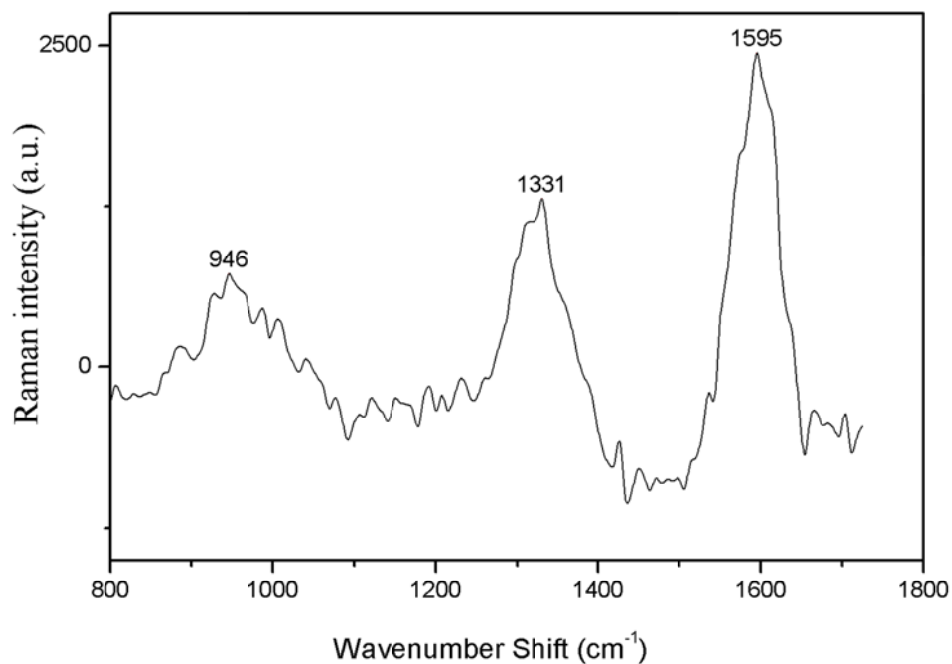


Figura 4.19 Spettro Raman di un campione di tipo BM3

Si è quindi passati all'analisi Raman dei campioni prodotti con la tecnologia del ball milling: in figura 4.19 è mostrato lo spettro Raman di un campione di tipo BM 3, con il 10% di silicio in eccesso, a 650 °C e con dwell time pari a 90 minuti. Si nota una differenza maggiore tra l'altezza del picco G-mode (centrato a 1595 cm^{-1}) e quello D-mode (centrato a 1331 cm^{-1}), indice di una minore difettosità nella struttura dei nanotubi.

A titolo di confronto è stata fatta l'analisi Raman anche di un campione sintetizzato utilizzando un rapporto esattamente stechiometrico tra silicio e PTFE. Tale tipo di composizione, come già illustrato nei paragrafi riguardanti le osservazioni SEM, non sembra essere in grado di garantire un prodotto di qualità per lo meno accettabile.

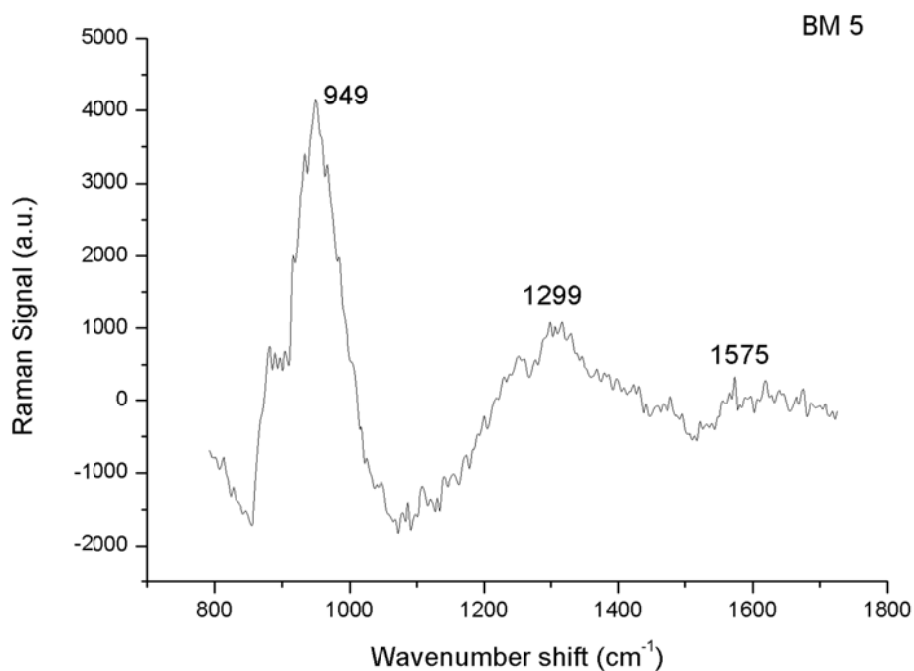


Figura 4.19 Spettro Raman di un campione di tipo BM5

In figura 4.19 è possibile osservare lo spettro Raman di un campione di tipo BM 5, prodotto a partire da condizioni stechiometriche tra silicio e PTFE, con una temperatura di reazione di 650 °C e dwell time pari a 60 minuti. In questo caso ci si può facilmente rendere conto che il picco più alto è addirittura quello dovuto alla presenza di carbonio amorfo, centrato a 949 cm^{-1} e, comunque il picco riconducibile al G-mode (centrato a 1575 cm^{-1}) risulta essere più basso di quello riconducibile al D-mode (centrato a 1299 cm^{-1}). Ciò è indice di un'elevata difettosità della struttura e di una forte presenza di carbonio amorfo e ci conferma quindi quanto già visto precedentemente: per ottenere nanotubi multiwall con il metodo della defluorurazione termica del PTFE è necessario operare in eccesso di silicio di almeno il 10%.

4.4 Caratterizzazione ottica

La spettrofotometria UV/VIS si basa sull'assorbimento selettivo, da parte di molecole, delle radiazioni con lunghezza d'onda compresa fra 10 nm e 780 nm. Tale gamma spettrale si può suddividere in tre regioni:

- 1) UV lontano (10 - 200 nm)
- 2) UV vicino (200 - 380 nm)
- 3) Visibile (380 - 780 nm)

Questo tipo di assorbimento comporta l'eccitazione degli elettroni di valenza, la quale richiede energie tanto più elevate quanto più grande è la distanza fra il livello elettronico di partenza e di arrivo delle transizioni. Tale fenomeno lo si può sfruttare a fini analitici, irraggiando il campione in esame con una radiazione, a lunghezza d'onda conosciuta, di intensità fittizia (I); rilevando poi l'intensità della radiazione emergente ($I-x$) si definisce trasmittanza la grandezza:

$$T = \frac{(I-x)}{I} \quad (4.6)$$

Ricordando che ogni singola sostanza da analizzare assorbe ad una lunghezza d'onda specifica, la legge che descrive questo tipo di assorbimento, è *la legge di Lambert-Beer*, la quale è applicabile soltanto nel caso di radiazioni monocromatiche.

La sua formulazione è:

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (4.7)$$

dove A è l'assorbanza, " b " il cammino ottico, " c " è la concentrazione e " a " è un coefficiente che dipende dalla concentrazione e dalla lunghezza d'onda.

L'assorbanza è definibile come:

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (4.8)$$

Le proprietà ottiche dei campioni sono state analizzate attraverso l'uso di uno spettrofotometro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 850.



Figura 4.20 Spettrofotometro Uv-vis Perkin Elmer Lambda 850

Il Lambda 850 ha un'eccellente sensibilità di misura tra 175 e 900 nm, con una risoluzione fino a 0,05 nm e fornisce un controllo ed una flessibilità ottimali sul campione.

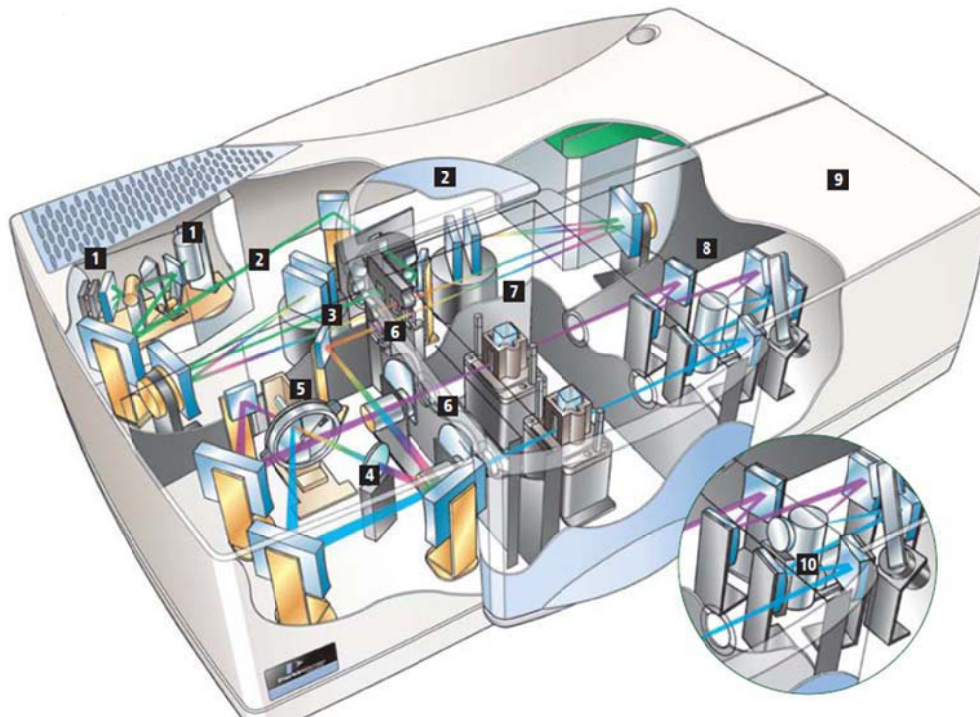


Figura 4.21 Schema del Perkin Elmer Lambda Series spectrometer

In figura 4.21 è mostrato lo schema di funzionamento dello spettrofotometro utilizzato in laboratorio per effettuare misure UV-vis sui campioni di nanotubi sintetizzati; in particolare è possibile distinguere:

- 1) **Sorgente luminosa alogena al tungsteno e deuterio**
- 2) **Doppio reticolo monocromatore olografico**, per consentire una misura efficace anche in caso di luce molto bassa
- 3) **Common beam mask**, permette precisi aggiustamenti dell'altezza del fascio in maniera da poter rispondere a campioni di diverse misure
- 4) **Common beam depolarizer**, corregge la polarizzazione per avere misure più accurate
- 5) **Chopper**, passa attraverso campione e raggio incidente. Un design a quattro segmenti permette una lettura dei singoli bianchi per campione e fascio incidente, aumentando così l'accuratezza della misura
- 6) **Sampler and reference beam attenuator**, per una misura estremamente sensibile ed accurate su campioni altamente assorbenti

- 7) **Large sample compartment**, permette un facile accesso ad un'ampia varietà di accessori e tipi di campioni
- 8) **High-sensitivity Photomultiplier and Peltier-controlled PbS Detectors**, consente una totale copertura dei range UV e visibile
- 9) **Second Sampling Area**

4.4.1 Risultati sperimentali

La spettroscopia ottica sui nanotubi prodotti attraverso la defluorurazione termica del PTFE ci ha consentito di avere una valutazione sui parametri di assorbimento degli ultravioletti e della luce visibile ed esaminarli in funzione di possibili usi applicativi. Sono stati esaminati campioni a diverse percentuali di carica e successivamente è stato fatto un confronto con i nanotubi commercializzati dalla Sun per capirne le eventuali differenze di comportamento rispetto a quelli sintetizzati da noi in laboratorio.

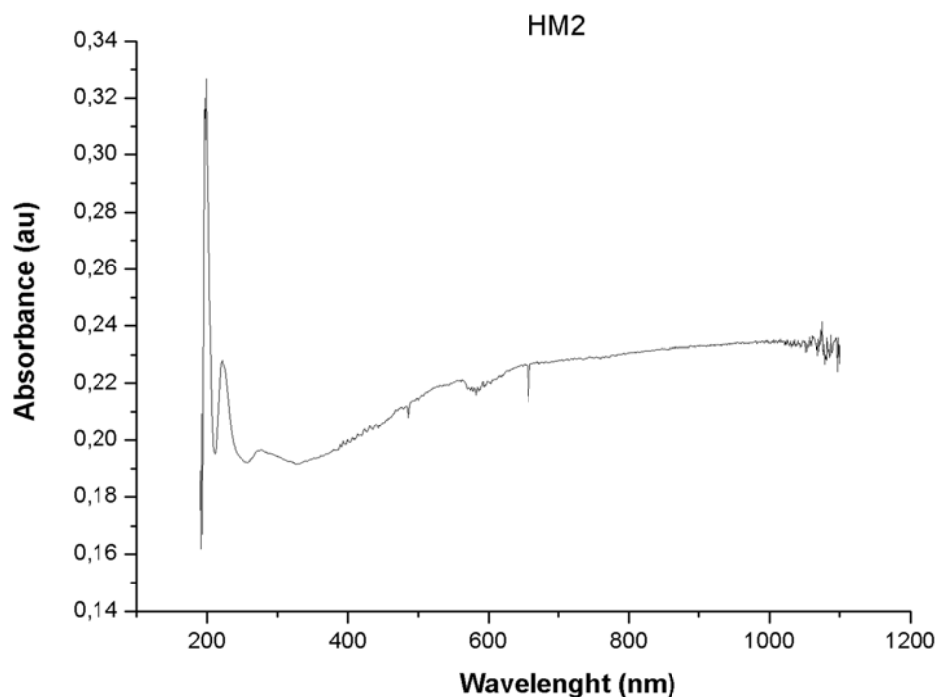


Figura 4.22 Spettro di un campione del tipo HM 2

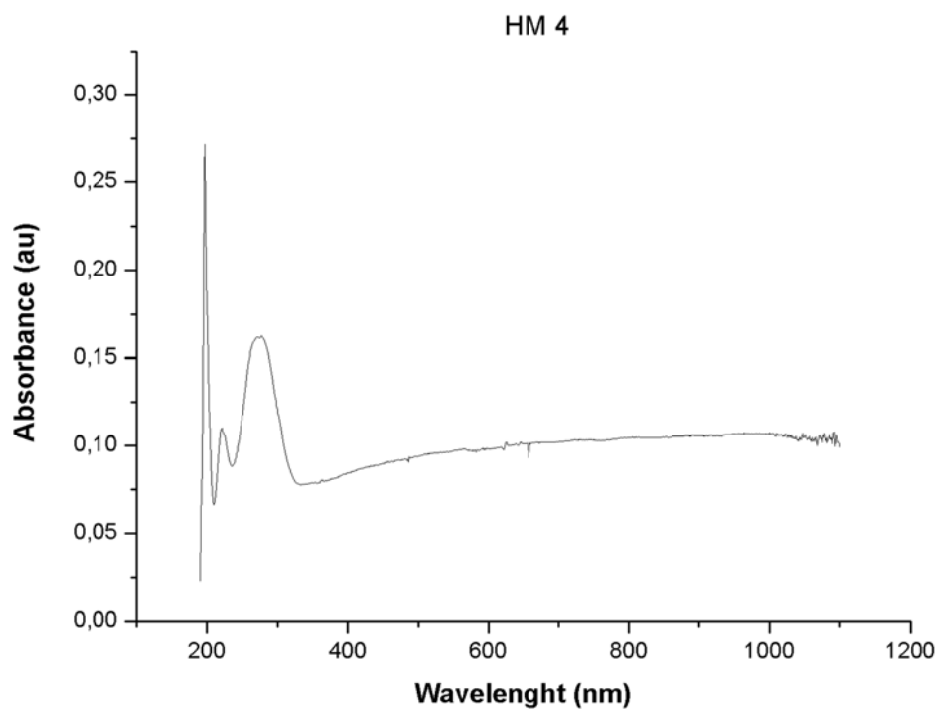


Figura 4.23 Spettro di un campione di tipo HM 4

Nelle figure 4.23 e 4.24 sono mostrati gli spettri di assorbimento rispettivamente per un campione di tipo HM 2 e per uno di tipo HM 4 (tabella 3.2), entrambi prodotti a partire da miscelazione manuale, con silicio in eccesso del 10% ma a temperature e dwell time diversi. Nella regione dell'UV si nota, per entrambi i campioni un picco di assorbimento centrato rispettivamente intorno a 275 nm e a 273 nm. Nel caso del campione HM 4 tale picco risulta essere molto più alto e ben identificabile. La trasparenza nella regione del visibile, come immaginabile, risulta essere piuttosto scarsa per entrambi i campioni.

A titolo di confronto è stato fatto lo spettro di assorbimento per un campione di nanotubi commerciali prodotti dalla Sun con il sistema della CVD. Tale spettro è visibile in figura 4.24.

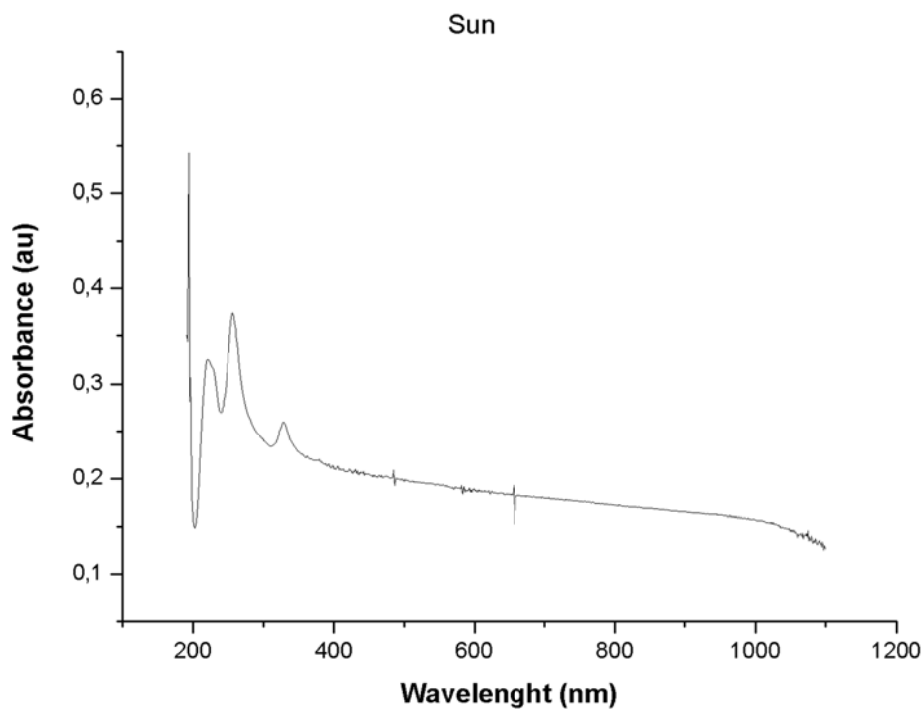


Figura 4.24 Spettro di un campione commerciale prodotto dalla Sun

Anche in questo caso è visibile, nella regione dell'UV, un picco di assorbimento centrato a 257 nm; inoltre è possibile rilevare un altro picco significativo, seppur di minore intensità, centrato intorno a 330 nm.

In figura 4.25 è invece mostrato il confronto tra gli spettri di assorbimento dei nostri prodotti rispetto al prodotto commerciale Sun, ottenuto mediante CVD.

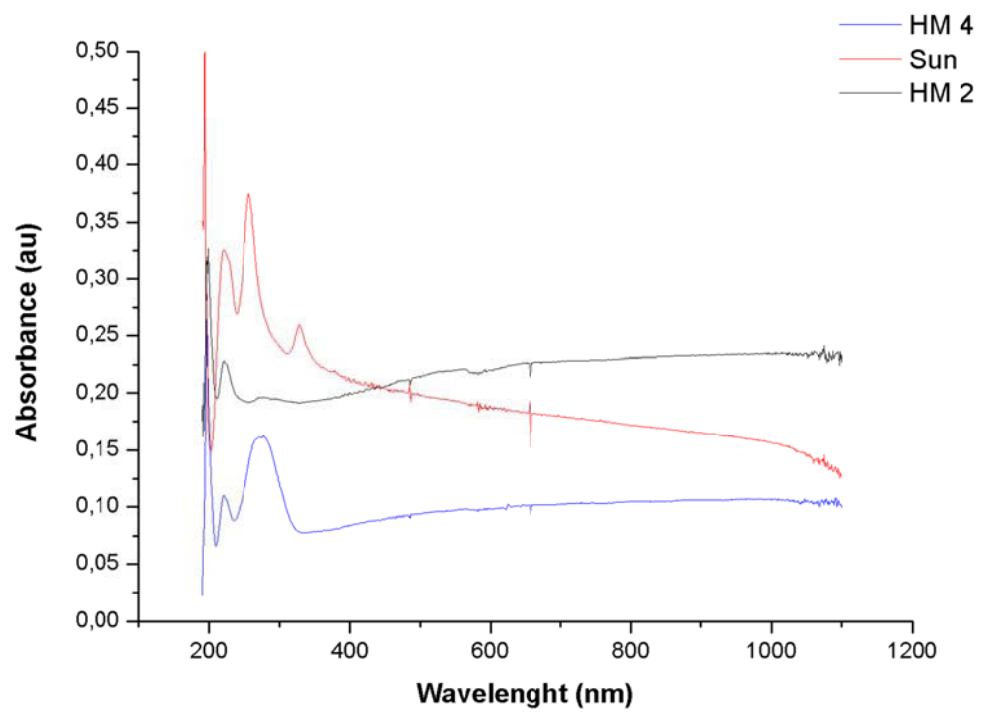


Figura 4.25 Confronto tra i campioni prodotti in laboratorio e campione commerciale Sun.

Conclusioni

Il lavoro svolto durante questi tre anni di dottorato ci ha permesso di studiare una tecnica innovativa per la produzione di nanotubi di carbonio basata sulla defluorurazione termica del PTFE. Gli aspetti più importanti che ci hanno fatto propendere verso la scelta di studiare e mettere in pratica tale tecnica sono stati la semplicità di produrre grandi quantitativi di CNTs in poco tempo, grazie all'utilizzo di materiali di partenza facilmente reperibili e di un'apparecchiatura semplice e poco invasiva, e all'economicità dell'intero processo, prerogativa essenziale per un possibile utilizzo applicativo in ambito industriale e non del nostro sistema.

La prima parte del lavoro è stata maggiormente finalizzata alla messa a punto del processo di sintesi e all'ottimizzazione della miscela di reagenti necessari alla produzione dei nanotubi. Si è deciso di operare in condizioni di vuoto per migliorare la reazione e di utilizzare come catalizzatore il silicio in quanto, come studiato in letteratura, esso risulta essere uno dei migliori catalizzatori per la crescita dei nanotubi.

Sono state investigate varie composizioni delle miscele silicio-PTFE da avviare al processo di sintesi. Tali miscele sono state ottenute attraverso l'utilizzo di due tecniche diverse, una basata sulla miscelazione manuale, l'altra invece messa a punto grazie all'ausilio di un mulino vibrante a sfere (tecnica di ball milling). E' stato notato che, avendo in questo processo il silicio la doppia funzione di riducente e di catalizzatore, bisogna operare sempre con un eccesso di questo materiale; in particolare le migliori condizioni sono state riscontrate con miscele aventi silicio in eccesso in un quantitativo non inferiore al 10%.

Sono successivamente stati studiati vari parametri per migliorare la produzione; tra questi sono risultati particolarmente importanti la temperatura a cui far avvenire la reazione di defluorurazione e il tempo di permanenza all'interno del forno tubolare della miscela silicio-PTFE.

Parecchie energie sono state spese nei vari tentativi di purificazione dei nanotubi ottenuti. Si stima infatti dalla letteratura che, in processi di produzione di CNTs a

partire da polimeri, oltre il 70% del prodotto vada perso nei successivi tentativi di purificazione a causa dell'elevata aggressività di questi trattamenti.

Per cercare di evitare quanto più possibile problemi derivanti da quanto appena detto, sono stati tentati due approcci alla purificazione dei nanotubi da noi prodotti: un primo approccio che possiamo definire piuttosto blando, basato esclusivamente sull'utilizzo di una soluzione di acido fluoridrico al 48% in acqua e un secondo approccio, più aggressivo, utilizzando oltre all'acido fluoridrico anche piccoli quantitativi di acido nitrico come agente ossidante. In entrambi i casi, tuttavia, il quantitativo di nanotubi danneggiati o completamente distrutti è risultato essere la maggioranza di quelli prodotti.

La seconda parte del lavoro si è invece concentrata sulle tecniche di analisi per esaminare la morfologia e la struttura dei CNTs da noi prodotti in laboratorio.

Sono state effettuate analisi microscopiche attraverso l'utilizzo di un SEM per studiare la morfologia dei campioni. Per ciò che riguarda uno studio più approfondito da un punto di vista strutturale si è proceduto attraverso la spettroscopia Raman e la diffrazione a raggi X. Sono state inoltre effettuate prove con l'ausilio della spettroscopia UV-visibile per studiare il comportamento ottico dei nanotubi.

I CNTs da noi prodotti si sono rivelati essere di tipo multiwall, con diametri compresi tra i 35 e gli 80 nanometri a seconda del tipo di miscelazione e dei parametri di reazione utilizzati. Essi inoltre sembrano avere una geometria piuttosto regolare e, in molti casi, essere separati uno dall'altro e non raggomitolati come spesso accade.

A conclusione del lavoro di tesi si è proceduto alla realizzazione di un primo campione di nanocomposito ottenuto inglobando nanotubi sintetizzati da noi in laboratorio in una matrice polimerica (polistirene); ciò per verificare il possibile utilizzo dei nostri prodotti come filler nei nanocompositi polimerici.

Ringraziamenti

Alla fine di questo lavoro di tesi, iniziato tre anni fa (anche se sembra ieri!), ci tengo particolarmente a ringraziare le persone che, in questo periodo, mi sono state più vicine. Innanzi tutto la mia famiglia che mi ha sempre incoraggiato ad andare avanti non solo nel lavoro, ma in tutti i campi; poi ovviamente gli amici del laboratorio di materiali nanostrutturati dell'IMCB di Portici che hanno condiviso con me le gioie e i dolori (sì, lo so che si dice sempre così!) di questo triennio, facendomi sempre sentire a casa ed essendo con me prodighi di consigli (non tutti ascoltati, ma faccio mea culpa!). Se è vero, e lo è, che buona parte della riuscita di un progetto di lavoro è fatta dall'ambiente in cui si viene inseriti....allora a me è capitato il migliore possibile!

Ora io potrei uscirmene dicendo che il mio più sentito ringraziamento va ai componenti presenti e passati del laboratorio, ma so che in questo caso, domani mattina, quando avrò finito di scrivere queste pagine e sarò, come tutti i giorni (vabbè si fa per dire), in laboratorio a Portici e i miei amici vorranno leggerle rischierei il linciaggio!!!! Mi accingo quindi nell'impossibile impresa di elencarli tutti senza dimenticare nessuno (cosa quasi impossibile): Angela, Mariano, Lorelai, Milena, Giorgio e il nostro „ultimo acquisto” Francesco!

Un particolare ringraziamento va al Dr. Gianfranco Carotenuto, responsabile di questa gabbia di matti e mio tutor durante il triennio di dottorato, per avermi sempre saputo indirizzare ed essermi stato vicino in questi anni.

Desidero inoltre ringraziare il Dr. Sergio De Nicola e il Dr. Carlo Camerlingo dell'Istituto di Cibernetica del CNR di Pozzuoli che mi hanno ospitato presso i loro laboratori di spettroscopia Raman, aiutandomi e consigliandomi nello svolgere il lavoro e nella sua interpretazione. Un analogo ringraziamento va al Dr. Daniele Pullini del Centro Ricerche Fiat di Torino che ha fatto altrettanto per quanto riguarda la microscopia SEM.