

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



Dipartimento di Tecnica e Gestione dei Sistemi Industriali

Laurea in Ingegneria Meccanica

I NANOTUBI DI CARBONIO E
UNA LORO PARTICOLARE
APPLICAZIONE:
IL BUCKYPAPER

Relatore: Prof. Mirto Mozzon

Laureando: Andrea De Franceschi

ANNO ACCADEMICO: 2013-2014

INDICE

INDICE	2
INTRODUZIONE	6
1.1 Introduzione storica	6
1.2 Introduzione ai nanotubi al carbonio	8
STRUTTURA	10
2.1 Legami del carbonio	10
2.2 Struttura dei nanotubi di carbonio	12
2.3 Difetti nella matrice esagonale	15
SINTESI	18
3.1 Arco elettrico	19
3.2 Laser ablazione	21
3.3 Chemical Vapor Deposition	23
3.4 Meccanismi di crescita	25
3.5 Purificazione	27
3.5.1 Purificazione MWNT	27
3.5.2 Purificazione SWNT	28

PROPRIETÀ DEI NANOTUBI DI CARBONIO	30
4.1 Proprietà elettroniche	31
4.1.1 Proprietà elettroniche della grafite	31
4.1.2 Proprietà elettroniche dei nanotubi	34
4.1.3 Trasporto degli elettroni nei nanotubi	39
4.2 Proprietà magnetiche	40
4.3 Proprietà meccaniche	42
4.3.1 Previsioni teoriche	42
4.3.2 Osservazioni sperimentali: nanotubi a parete multipla	46
4.3.3 Osservazioni sperimentali: nanotubi a parete singola	49
4.4 Proprietà ottiche	50
4.4.1 Spettroscopia di assorbimento ottico	51
4.4.2 Spettroscopia di fluorescenza	54
4.5 Proprietà termiche	57
4.7 Proprietà chimiche	59
4.7.1 Funzionalizzazione dei nanotubi	60
BUCKYPAPER	62
COMPOSITI DI NANOTUBI DI CARBONIO	68
6.1 Preparazione dei compositi di nanotubi con matrice polimerica	69
6.1.1 Soluzione per miscelazione	69
6.1.2 Processo per fusione	70
6.1.3 In situ polymerization	70
6.2 Proprietà dei compositi	71
6.2.1 Proprietà meccaniche	71
6.2.2 Proprietà elettriche	73
6.3 Compositi nanotubi di carbonio con matrice in ceramica o metallica	74
CONCLUSIONI	76
BIBLIOGRAFIA	80

INTRODUZIONE

1.1 INTRODUZIONE STORICA

Il carbonio nelle sue varie forme è stato utilizzato in arte e tecnologia fin dalla preistoria: alcune delle prime pitture rupestri sono state prodotte utilizzando una miscela di carbone e fuliggine .

Carboncino, grafite e carbonio nero sono stati usati per il disegno, la scrittura e la stampa di materiali

Carbone e carbonella sono stati usati come combustibili per millenni e il carbone ha svolto un ruolo importante in quella che potrebbe essere considerata la prima tecnologia del genere umano , la fusione e la lavorazione di metalli. Il carbone è stato utilizzato in questo modo fino al XVIII secolo , quando cominciò a essere sostituito da coke, uno sviluppo che ha contribuito a stimolare la rivoluzione industriale . Con lo sviluppo dell'industria elettrica alla fine del XIX secolo , è aumentata la domanda per la grafite; l'americano Edward Acheson è accreditato per la produzione della prima grafite sintetica nel 1896.

Nel XX secolo l'invenzione delle fibre di carbonio, anno 1950, ha fornito agli ingegneri un nuovo materiale leggero e resistente.

I diamanti , come la grafite , sono noti fin dall'antichità , ma fino a poco tempo fa erano usati solo a scopo decorativo; lo sviluppo di un metodo sintetico commerciale ha aperto la strada per il loro uso industriale.

All'inizio degli anni '80, tuttavia, la scienza del carbonio era considerata come una disciplina matura che difficilmente avrebbe dato grosse sorprese.

La situazione è cambiata nel 1985 grazie a Harry Kroto dell'Università del Sussex e Richard Smalley della Rice University, in seguito alla sintesi della prima molecola di tutto-carbonio, buckminsterfullerene.

E' stata questa scoperta che ha portato alla sintesi di fullerene legati a nanotubi di carbonio e che ha reso la scienza di carbonio improvvisamente tanto di moda.

I primi nanotubi a base di carbonio furono generati utilizzando una scarica elettrica ad arco tra due elettrodi di grafite: fu infatti durante lo studio del fullerene che, nel 1991, Iijima osservò i nanotubi.

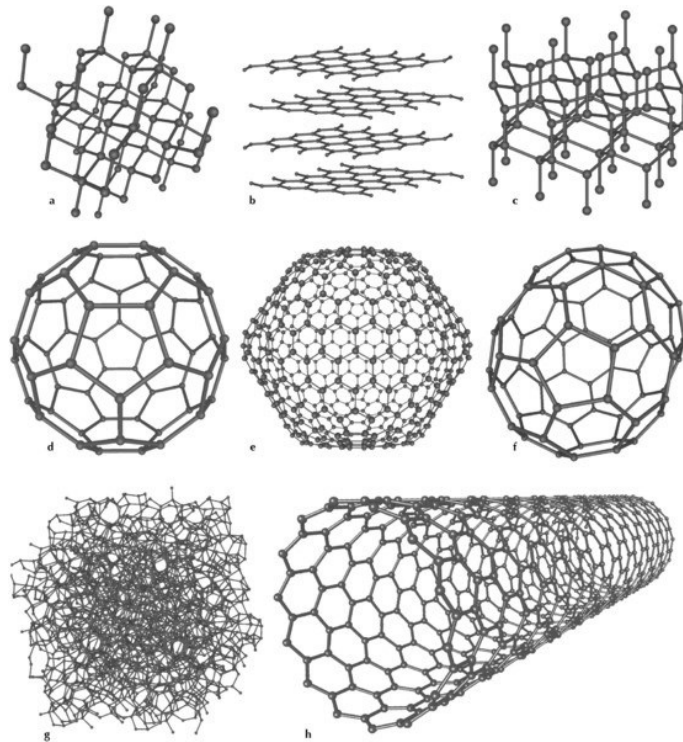


Figura 1.1 Forme allotropiche del carbonio.

In figura 1.1 sono rappresentate le varie forme allotropiche del carbonio:

- Diamond;
- Graphite;
- Lonsdaleite;
- C60 Buckminsterfullerene;
- C540 Fullerene;
- C70 Fullerene;
- Amorphous Carbon;
- Single Wall Nanotube.

1.2 INTRODUZIONE AI NANOTUBI AL CARBONIO

I nanotubi al carbonio hanno morfologie considerate equivalenti a quella di un foglio di grafene arrotolato in un tubo continuo a forma di cilindro cavo, con diametri che variano tra 1 a 100 nm, e possono arrivare fino a qualche millimetro in lunghezza rendendo i nanotubi il materiale più vicino all'ideale struttura di 1-D nella realtà.

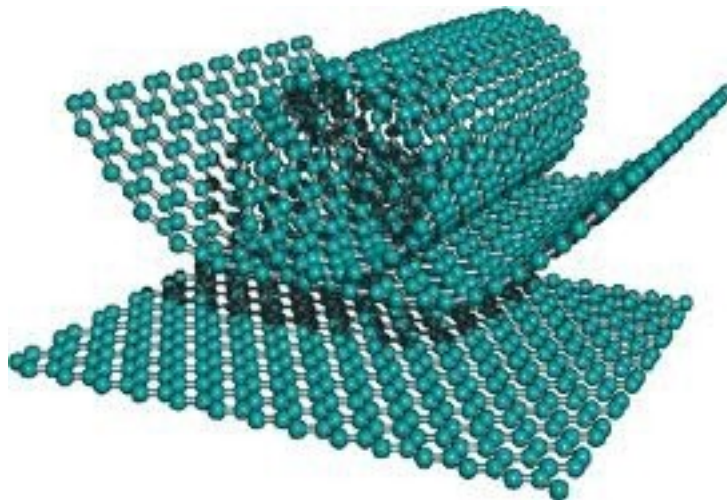


Figura 1.2 Semplificazione grafica di un nanotubo.

Tra le varie distinzioni che possono essere fatte dei Nanotubi di carbonio, si possono distinguere due tipi:

- Nanotubo al carbonio a parete singola o SWNT (Single-Walled Carbon Nanotube), costituito da un singolo foglio di grafene, avvolto su se stesso, a forma di cilindro;
- Nanotubo al carbonio a parete multipla o MWNT (Multi-Walled Carbon Nanotube) formato da più fogli di diametri diversi avvolti in modo coassiale uno sull'altro.

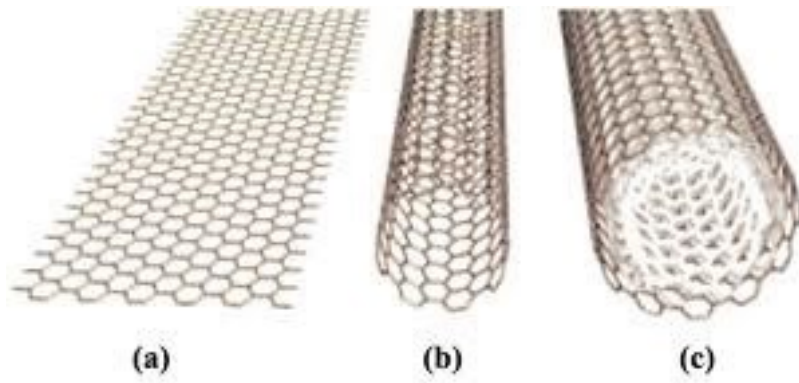


Figura 1.3 (a) Grafene; (b) Nanotubo a parete singola; (c) Nanotubo a parete multipla.

STRUTTURA

2.1 LEGAMI DEL CARBONIO

Un atomo libero di carbonio ha struttura elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$. Per formare legami covalenti, uno degli elettroni $2s$ è innalzato a $2p$ e le orbite sono allora ibridizzate in una delle tre possibili soluzioni. Nella grafite, uno degli orbitali $2s$ si ibrida con due elettroni $2p$ in modo da ottenere tre orbite sp^2 sfasate di 120° in un piano, con l'orbita rimanente in una configurazione p_z a 90° dal piano. L'orbita sp^2 forma legame covalente (o σ) tra atomi di carbonio nel piano della grafite mentre l'orbita p_z (o π) forma i deboli legami di van der Waals tra i piani.

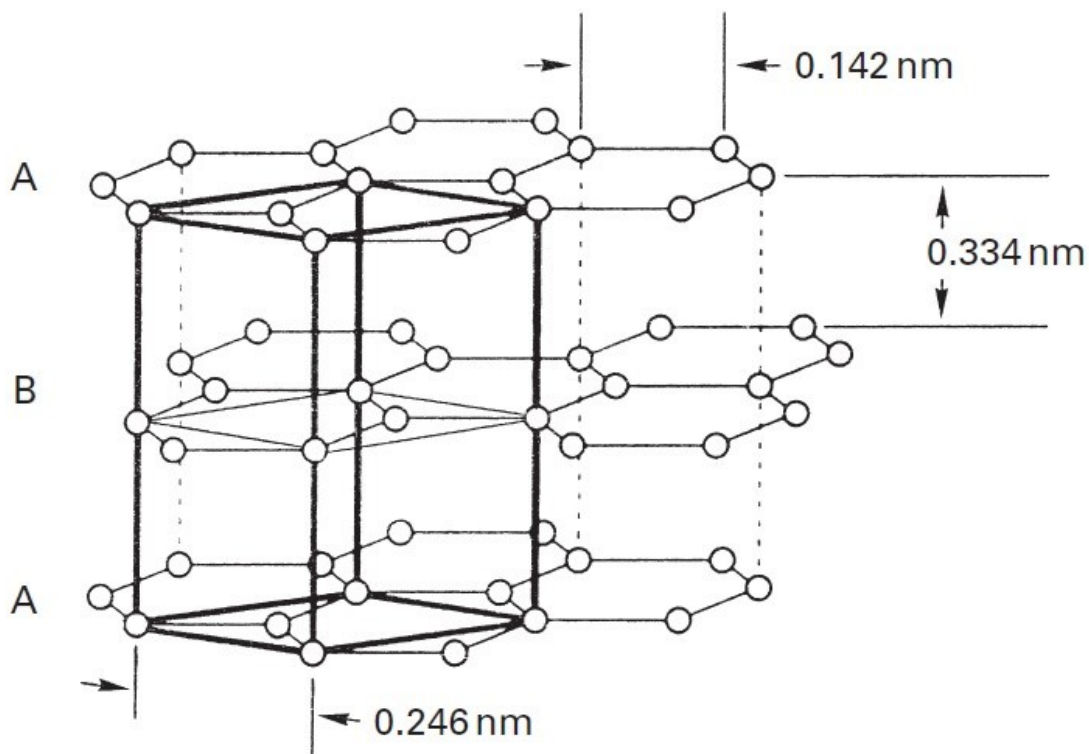


Figura 2.1 Rappresentazione della struttura della grafite.

Nel diamante, ogni atomo di carbonio è collegato con quattro atomi in una struttura tetraedrica. In questo caso il legame è un orbitale sp^3 e risulta dall'unione di un orbitale $2s$ e tre orbitali $2p$. Il diamante è meno stabile della grafite e si trasforma in grafite a 1700°C a pressione atmosferica.

Le molecole C_{60} consistono in atomi di carbonio uniti in una struttura icosaedrica fatta da venti esagoni e dodici pentagoni. Ogni atomo di carbonio è collegato con altri tre, formando essenzialmente un sp^2 , anche se ci sono caratteristiche del sp^3 dovute alle curvature.

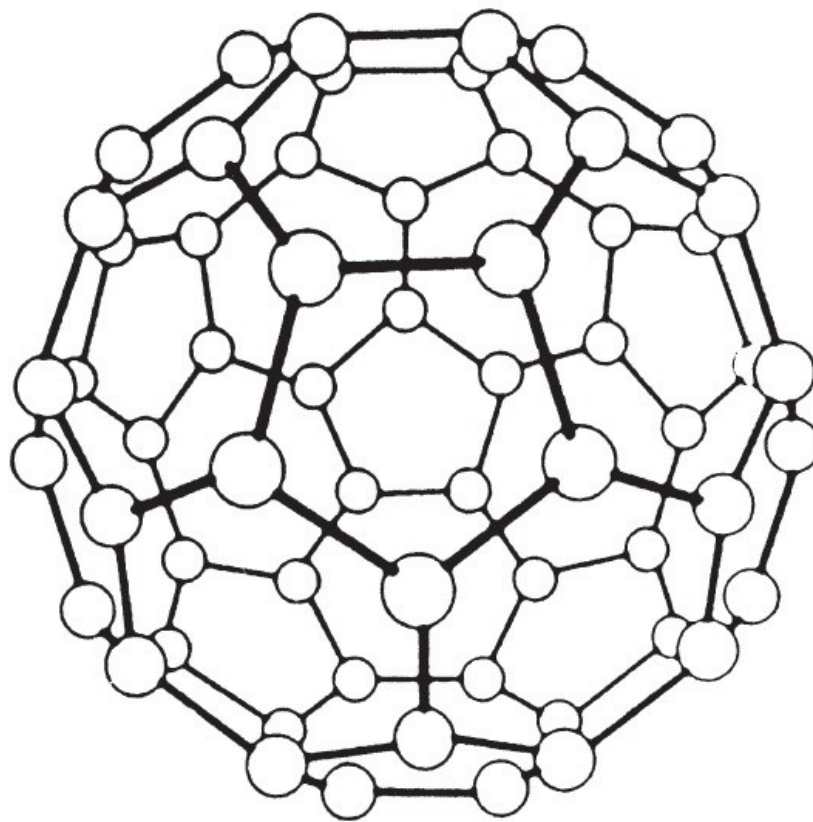


Figura 2.2 Rappresentazione della struttura del Fullerene C_{60} .

2.2 STRUTTURA DEI NANOTUBI DI CARBONIO

Il modo più semplice di specificare la struttura di un singolo tubo è in termini di un vettore, definito vettore \vec{C} , che unisce due punti rispetto all'origine della matrice del grafene.

Il cilindro viene prodotto arrotolando il foglio in modo tale che i due punti finali del vettore si sovrappongono. Grazie alla simmetria del reticolo a nido d'ape, molti dei cilindri prodotti in questo modo saranno equivalenti, ma c'è un 'cuneo irriducibile' comprendente un dodicesimo del reticolo grafene, all'interno del quale sono definite delle strutture di tubo uniche.

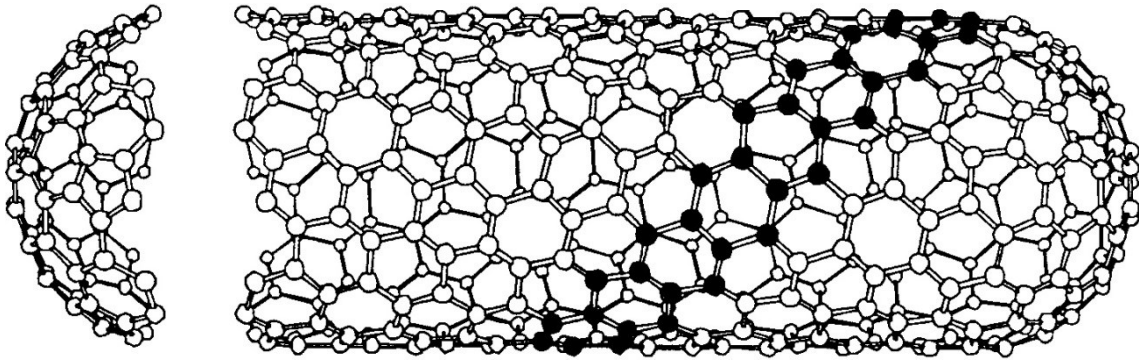


Figura 2.3 Rappresentazione della struttura esagonale dei nanotubi.

In essa immaginiamo una cella unitaria rettangolare, con lati di lunghezza C_h e T , e su ogni punto del reticolo del grafene a due dimensioni associamo una coppia di coefficienti interi, n e m , dei due versori a_1 e a_2 . Queste coppie sono usate per caratterizzare la chiralità del nanotubo di carbonio definendo il vettore di chiralità come:

$$\vec{C} = n \cdot a_1 + m \cdot a_2$$

la cui lunghezza indica la circonferenza del nanotubo.

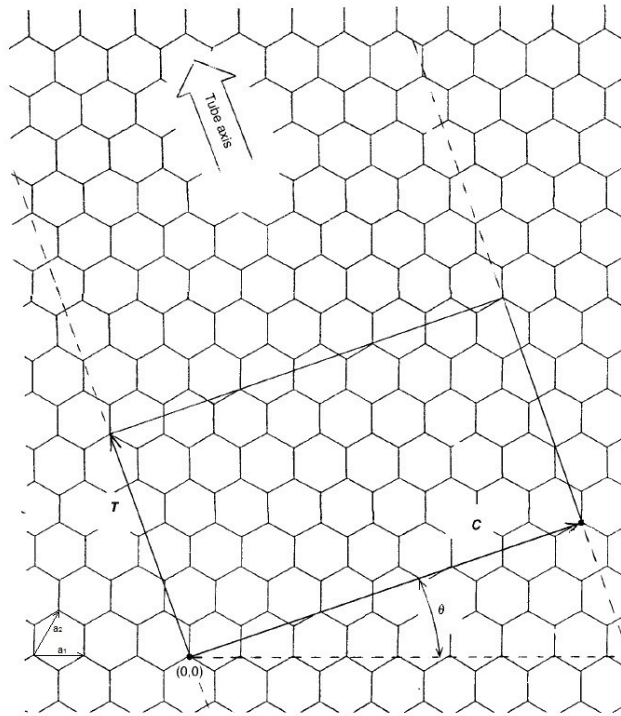


Figura 2.4 Rappresentazione dei vettori C e T.

Altri parametri che si possono calcolare attraverso gli indici di chiralità sono:

Il diametro D del nanotubo :

$$D = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + mn}$$

dove $a = 0.246$ nm.

Il vettore di traslazione T :

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2$$

dove $t_1 = \frac{2m+n}{d}$ $t_2 = -\frac{2n+m}{d}$ e d è un coefficienti rispetto a n e m.

L'angolo di chiralità :

$$\theta = \arctan \left[\sqrt{3} \frac{n}{2m+n} \right]$$

Attraverso l'angolo di chiralità e i coefficienti n e m si può suddividere i nanotubi al carbonio in 3 diverse classi, distinti dalle loro proprietà elettroniche:

- Armchair ($n = m$; $\theta = 30^\circ$);
- Zigzag ($m = 0$; $n > 0$; $\theta = 0^\circ$);
- Chiral ($0 < |m| < n$; $0 < \theta < 30^\circ$).

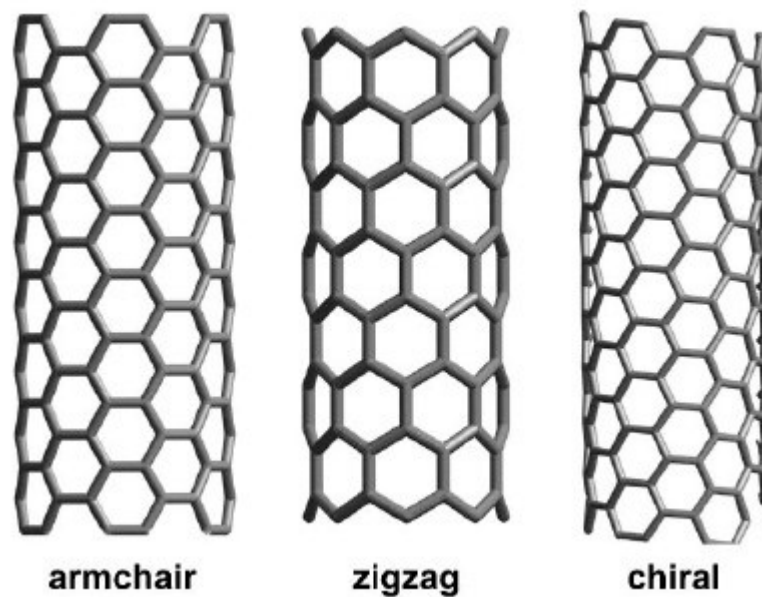


Figura 2.5 Rappresentazione delle classi dei nanotubi di carbonio.

I nanotubi al carbonio di tipo armchair sono metallici. Quelli di tipo zigzag e chiral possono essere semi-metallici con una banda proibita finita se $n - m = 3i$ (dove i è un intero e $m \neq n$) o semiconduttori in tutti gli altri casi. La banda proibita per i semi-metalli e per i semiconduttori sono inversamente proporzionali al diametro del tubo.

Combinando insieme differenti diametri e chiralità si possono ottenere diverse centinaia di nanotubi ognuno con le proprie proprietà meccaniche, elettriche, piezoelettriche e ottiche.

2.3 DIFETTI NELLA MATRICE ESAGONALE

Nei paragrafi precedenti si è parlato di nanotubi ideali, ma nella realtà queste nanostrutture presentano spesso vacanze, dislocazioni ed interstizialità nella struttura, ed imperfezioni nella geometrica.

Nanotubi contenenti curve a gomito brusche vengono spesso osservati in campioni prodotti da arco elettrico. E' stato visto che tubi armchair possono unirsi a tubi zigzag da una connessione a gomito usando un anello pentagonale nella zona esterna ed un anello ettagonale sulla zone interna.

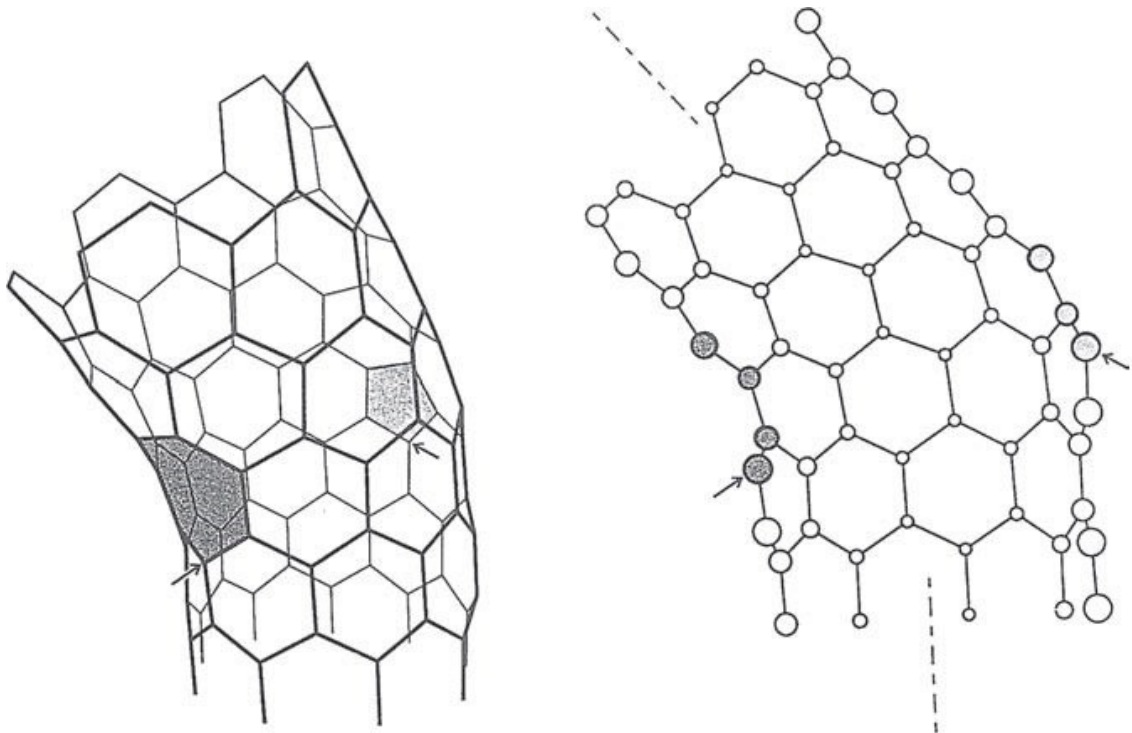


Figura 2.6 Collegamento a gomito.

Un'altra classe di difetti che è possibile nella struttura esagonale è la presenza di anelli pentagonali ed anelli ettagonali. Singoli anelli pentagonali ed ettagonali inducono una curvatura positiva o negativa nella struttura esagonale mentre, in coppie adiacenti, l'effetto si annulla così da mantenere la geometria intatta. I difetti possono verificarsi singolarmente oppure con un ordinamento "5-7-7-5".

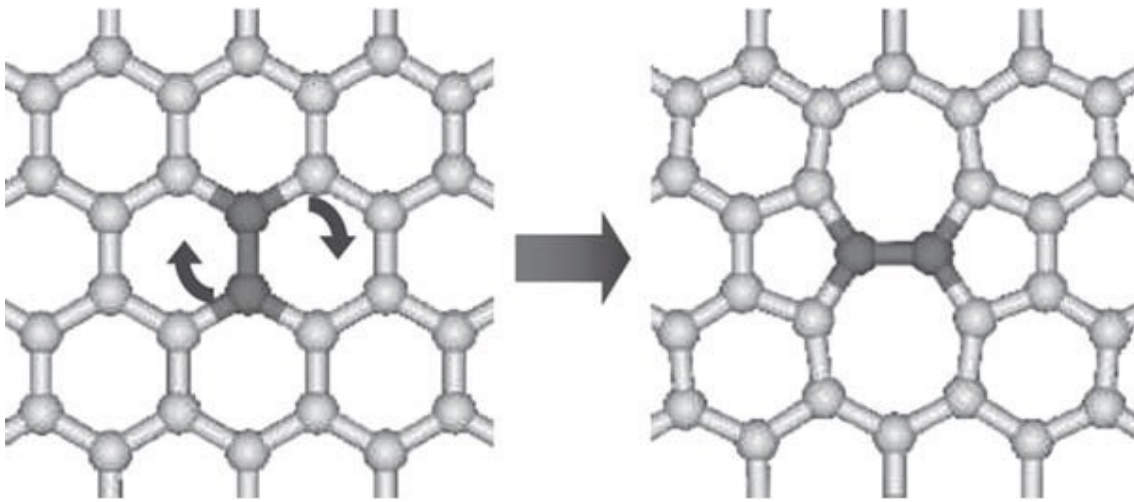


Figura 2.7 Rappresentazione del difetto "5-7-7-5".

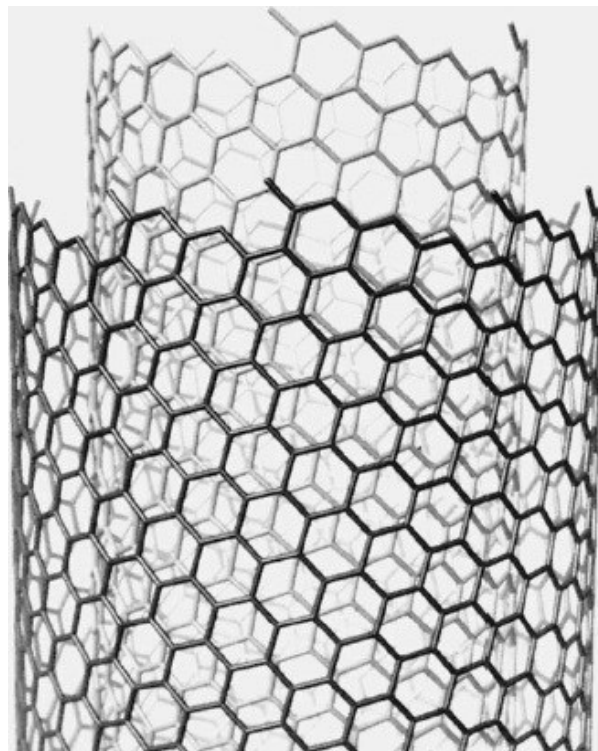
SINTESI

La produzione di CNT è stata studiata, negli anni, da diversi gruppi di ricerca.

Attualmente la si può suddividere in metodi fisici (arco elettrico e laser ablazione) e metodi chimici (Chemical Vapor Deposition).

I primi hanno un costo elevato di produzione, alta qualità, resa bassa, temperatura di esercizio elevata e problemi di industrializzazione del processo. Con entrambi i metodi è possibile sintetizzare nanotubi a parete singola e multipla ma con importanti differenze riguardanti il gas in atmosfera e la composizione degli elettrodi.

I secondi hanno un costo di produzione basso, alta resa, temperatura di esercizio più bassa, la possibilità di industrializzare il processo ma una qualità inferiore.



3.1 ARCO ELETTRICO

Una varietà di tipologie di macchine ad arco elettrico sono state impiegate per la sintesi dei nanotubi ma una camera a vuoto in acciaio inox è probabilmente la tipologia di uso più comune .

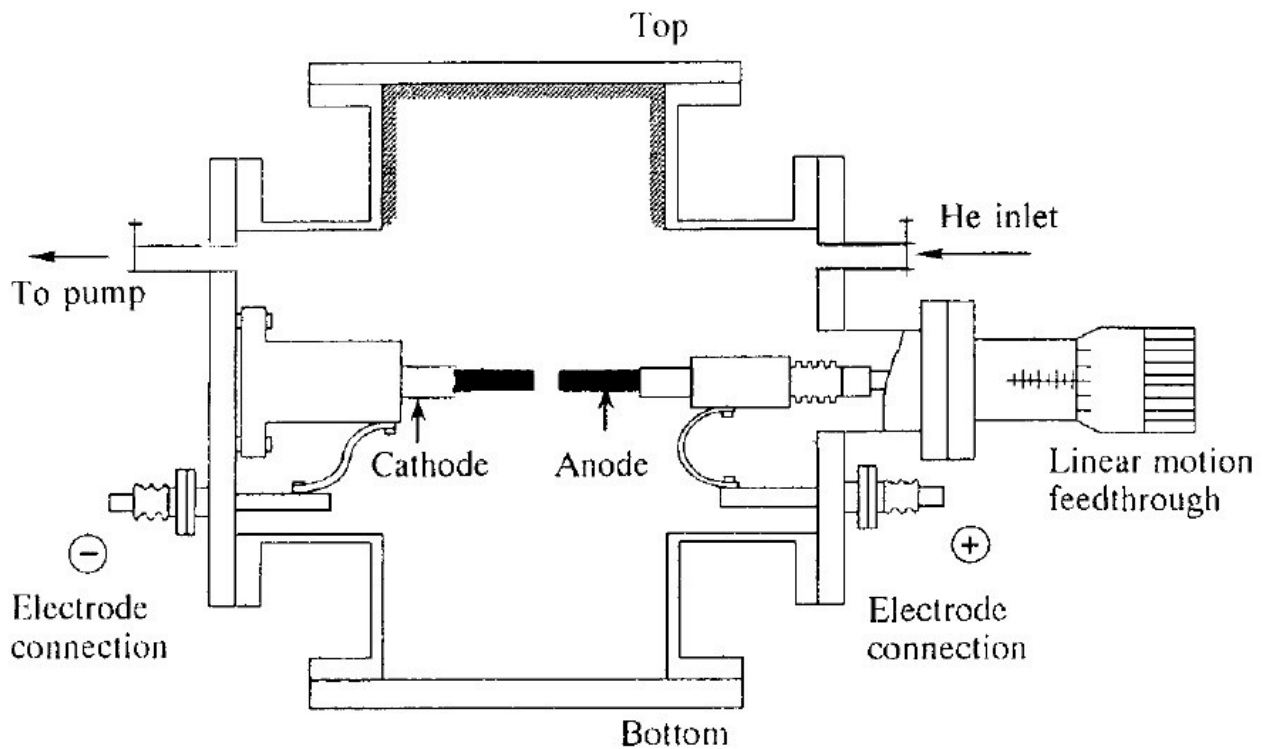


Figura 3.1 Rappresentazione schematica di macchina ad arco elettrico.

La camera deve essere resa a vuoto con una pompa a diffusione e collegata ad una linea di Helio.

Un flusso continuo di He a una data pressione, generalmente viene preferito rispetto ad una atmosfera statica del gas . Gli elettrodi sono due barre di grafite , di solito di elevata purezza , anche se non vi è alcuna prova che grafite pura sia necessaria dato che i nanotubi sono stati realizzati con successo utilizzando forme molto impure di carbonio, per esempio carbone, come elettrodi .

Tipicamente , l'anodo è un'asta lunga, di circa 6 mm in diametro e il catodo un'asta più breve di 9 millimetri di diametro. Un efficiente raffreddamento ad acqua del catodo ha dimostrato di essere essenziale nella produzione di nanotubi di buona qualità e anche l'anodo è spesso raffreddato . La posizione dell'anodo dovrebbe essere regolabile dall'esterno della camera , in modo che una distanza costante può essere mantenuto durante l' arco.

E' normalmente utilizzato un alimentatore DC ad una tensione di 20 V. La corrente dipende dal diametro delle barre , dalla loro separazione, dalla pressione del gas e così via, ma è solitamente nell'intervallo 50 - 100A.

Quando la pressione si è stabilizzata, la tensione dovrebbe essere applicata . All'inizio gli elettrodi non dovrebbero toccarsi, quindi nessuna corrente fluire.

L'anodo mobile viene gradualmente spostato più vicino al catodo finché non si verifica l'arco e, raggiunta la stabilità dello stesso, la distanza tra le aste dovrebbe essere mantenuta a circa 1 millimetro o meno; l'asta viene normalmente consumata ad una velocità di qualche mm al minuto.

Quando l'asta è consumata, l'alimentatore deve essere spento e la camera lasciata raffreddare. Il tasso di sintesi di nanotubi nel processo ad arco elettrico è piuttosto elevato: depositi sono tipicamente generati a tassi di 20-100 mg min⁻¹ . Tuttavia l'arco può essere sostenuto solo per pochi minuti.

Un certo numero di fattori hanno dimostrato di essere importanti nel produrre una buona qualità di nanotubi. Forse la più importante è la pressione dell'elio nella camera di evaporazione.

Un grande aumento del numero di nanotubi è ottenibile all'aumentare della pressione dell'elio fino a circa 60-70kPa che sembra essere la pressione ottimale per la produzione di nanotubi.

Un altro fattore importante nel metodo è la corrente: troppo elevata si tradurrà in un materiale sinterizzato rigido con pochi nanotubi liberi. Pertanto, la corrente dovrebbe essere tenuta il più basso possibile, compatibilmente con il mantenimento di un plasma stabile.

Un ulteriore fattore è un efficiente raffreddamento degli elettrodi e della camera per la produzione di nanotubi di buona qualità.

Se lo scarico dell'arco è stato effettuato correttamente , un deposito di forma cilindrica e omogenea dovrebbe formarsi sul catodo costituito da un guscio esterno duro, costituito da materiale fuso, e un nucleo fibroso morbido contenente nanotubi e nanoparticelle.

3.2 LASER ABLAZIONE

L'apparato utilizzato per la produzione di SWNT consiste in un forno riscaldato ad una temperatura di circa 1200°C e di un gas inerte (tipicamente argon) che fluisce attraverso un tubo di diametro 5cm ad una pressione costante di circa 60-70kPa.

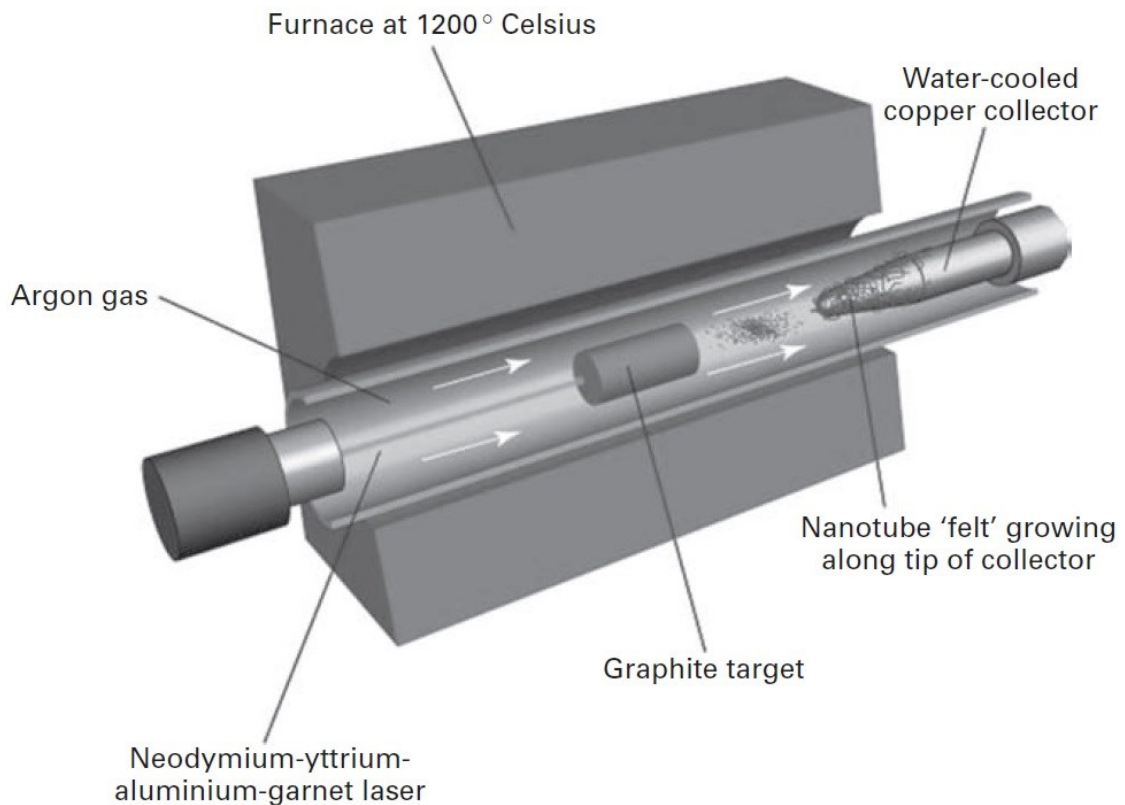


Figura 3.2 Macchina per laser ablazione.

Un target di grafite cilindrico drogato con piccole quantità di un metallo catalizzato (tipicamente 0,5-1,0 % ciascuno di Co e Ni) è montato al centro del forno . La vaporizzazione del bersaglio viene eseguita da un laser. In una tipologia di processo di maggiore qualità, un doppio impulso laser è stato utilizzato per fornire una maggiore vaporizzazione del bersaglio.

Una nuvola di vapore si forma, espande e si raffredda rapidamente. Durante il raffreddamento piccole quantità di carbonio condensano insieme ai catalizzatori formando nanotubi di carbonio che vengono raccolti. Il condensato ottenuto da questo processo è un insieme di nanotubi a singola o multipla parete insieme a nanoparticelle di carbonio.

3.3 CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Il processo di sintesi denominato Chemical vapor deposition (CVD) è il più promettente per quanto riguarda la produzione su larga scala di nanotubi a base di carbonio di elevata purezza. Esso consiste nell'esporre ad alte temperature una gocciolina di metallo liquido ad una fonte di carbonio. Il carbonio si scioglie su una faccia della gocciolina e precipita sull'altra faccia, dando luogo a un tubo circolare di grafite il cui diametro è determinato dalla dimensione della goccia di metallo.

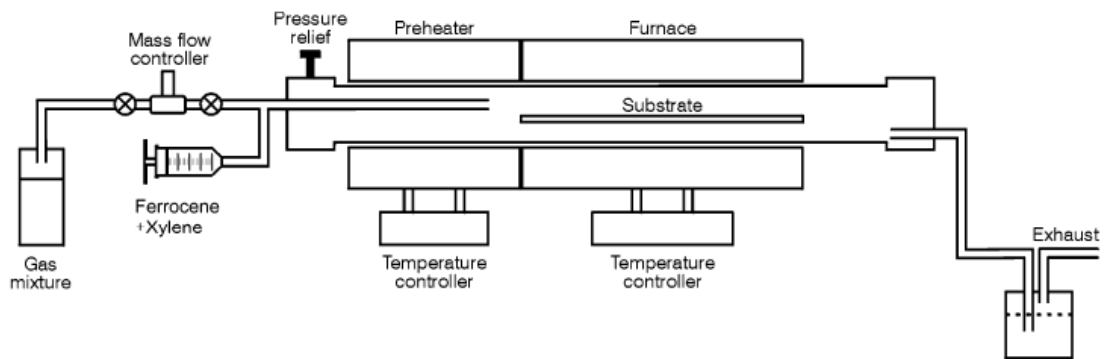


Figura 3.3 Schema di una macchina per CVD

Un sistema relativamente semplice consiste di un tubo di quarzo contenente un fornello all'interno del quale viene fatta passare una miscela di xilene e ferrocene mediante un flusso di gas inerte. Durante la decomposizione della miscela, che avviene a pressione atmosferica, e in un intervallo di temperatura che va dai 625°C ai 775°C, sulle nanoparticelle di un metallo allo stato liquido, in genere ferro, si deposita il carbonio proveniente dallo xilene e dal ferrocene, dando luogo ad allineamenti di MWNT puri sulle pareti del reattore in quarzo.

Una volta iniziata la crescita dei MWNT, in seguito alla deposizione di ferro sulla superficie in quarzo, la velocità di produzione è direttamente proporzionale all'area superficiale disponibile per gli idrocarburi che vengono decomposti. In ogni caso la crescita dei MWNT è istantanea e questi crescono rapidamente fino a raggiungere la massima lunghezza.

Oltre al ferro come catalizzatori vengono utilizzati altri metalli quali il nichel e il cobalto. La capacità di questi metalli di dar luogo a nanotubi di carbonio ordinati è dovuto a diversi fattori:

- attività catalitica nella decomposizione di composti volatili di carbonio;
- capacità di formare carburi metastabili;
- capacità del carbonio di diffondere attraverso e sopra i metalli molto rapidamente.

L'ultima proprietà permette di produrre nanotubi ordinati attraverso un meccanismo di diffusione e precipitazione. Questo significa anche che le strutture grafittiche si formano soltanto in prossimità della superficie metallica. Se si conducono reazioni lontano dal metallo vengono coprodotte altre forme indesiderate di carbonio, come ad esempio nanoparticelle di carbonio amorfo.

La sintesi attraverso CVD presenta molti vantaggi, primo fra tutti l'elevata purezza dei prodotti che si ottengono. Tuttavia le temperature utilizzate, significativamente più basse se paragonate a quelle dei metodi basati su laser e scarica ad arco, tendono a produrre nanotubi con strutture di grafene meno ben definite. Ciò può essere evitato sottoponendo i nanotubi a un trattamento termico in atmosfera inerte e a temperature comprese tra i 1800°C e i 2600°C. Questo processo di grafitizzazione non soltanto rimuove molti difetti strutturali ma è anche utile per eliminare ogni residuo del catalizzatore.

3.4 MECCANISMI DI CRESCITA

Diversi modelli di crescita sono stati proposti negli anni per spiegare la formazione di nanotubi ma tutt'ora un modello dimostrato non è stato trovato.

Per esempio Baker e Harris suggerirono un modello suddiviso in quattro fasi per la formazione di nanotubi su una superficie metallica usando come fonte per il carbonio un idrocarburo. Nella prima fase, l'idrocarburo si decompone sulla superficie per rilasciare idrogeno e carbonio. La seconda fase consiste nella diffusione del carbonio attraverso le particelle metalliche e la precipitazione sulla superficie per formare il corpo del filamento. La fornitura di carbonio sulla faccia ha una velocità maggiore rispetto alla diffusione nel metallo, causando un accumulo di carbonio sulla faccia frontale che deve essere rimossa per prevenire il blocco fisico della faccia attiva. Questo è seguito dalla diffusione superficiale e il carbonio forma una pellicola attorno al corpo del filamento principale durante la fase tre. Nella fase quattro avviene una copertura eccessiva, la disattivazione dei catalizzatori e la fine della crescita del tubo.

Come il modello di Baker e Harris, esistono diversi modelli di studio del meccanismo di crescita dei nanotubi ma ancora non si è arrivati ad una piena comprensione.

Con microscopi elettronici sono stati fatti degli esperimenti sulla dimensione dei nanotubi in funzione della dimensione dei catalizzatori.

In figura 3.4 è rappresentata la dipendenza della struttura del nanotubo, in base al diametro del catalizzatore, ottenuta dalla scomposizione di idrocarburi.

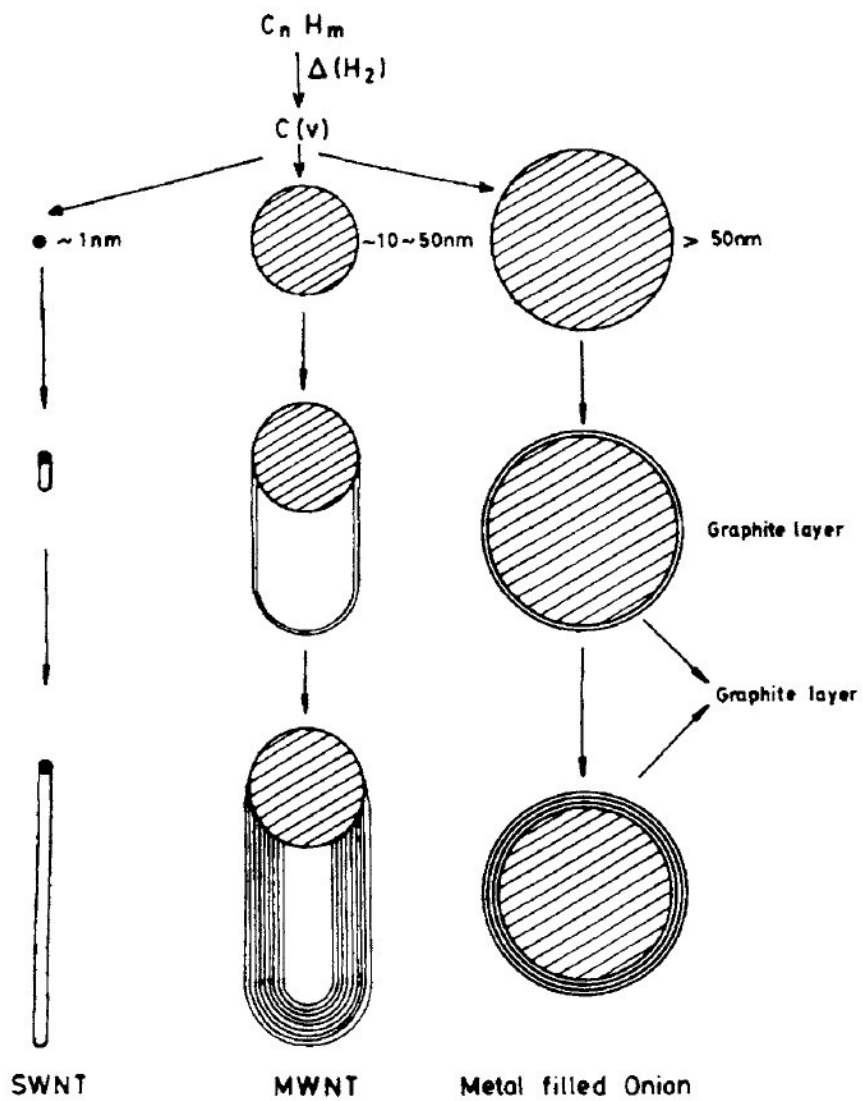


Figura 3.4 Correlazione catalizzatore e nanotubo.

3.5 PURIFICAZIONE

Il prodotto ottenuto nei processi di produzione è un insieme di diversi elementi che comprendono, oltre ai nanotubi di carbonio, nanoparticelle di carbonio e impurità. Quindi, per poter utilizzare i nanotubi, è spesso necessario purificare il prodotto.

3.5.1 PURIFICAZIONE MWNT

La purificazione dei MWNT presenta problematiche differenti in base al metodo di produzione utilizzato. Per la purificazione di nanotubi prodotti ad arco elettrico si utilizza un trattamento di ossidazione: si è notato che le nanoparticelle, con le loro strutture ricche di difetti, si ossidano molto più facilmente rispetto ai nanotubi con le loro strutture quasi perfette.

In questo modo si realizza un significativo arricchimento relativo di nanotubi ma solo a scapito di perdere di una parte considerevole del campione originale; pertanto, al fine di eliminare tutte le nanoparticelle, è necessario ossidare più del 99 % del campione grezzo. Quando il 95 % del materiale originale è ossidato, circa il 10-20 % del campione rimanente è costituito da nanoparticelle; un'ossidazione del 85 % non comporta arricchimento. Questi risultati suggeriscono che le reattività dei nanotubi e nanoparticelle verso l'ossidazione sono molto simili, Quindi esiste un campo molto ristretto tra la rimozione selettiva di nanoparticelle e la completa ossidazione del campione.

Negli anni, questo ed altri procedimenti sono stati sviluppati fornendo risultati più soddisfacenti ma recentemente, l'interesse si è spostato nella purificazione dei MWNT prodotti per catalizzazione dato il maggior interesse industriale.

Quando prodotti per catalizzazione i campioni di MWNT inevitabilmente contengono residui di metalli catalizzatori e di metallo di supporto, se usato. Queste impurità possono essere più dannose che le contaminazioni di carbonio che accompagnano la produzione ad arco. Comunque, la rimozione di questi materiali indesiderati può essere fatta in maniera relativamente facile.

Il metodo di maggior successo è un trattamento termico di ricottura ad alta temperatura (1600 – 3000 °C) che, oltre a rimuovere le impurità, migliora la struttura dei tubi.

Nel caso di nanotubi prodotti per CVD, viene spesso impiegato un trattamento acido in combinazione col trattamento termico; un esempio è l'utilizzo di HNO_3 e HCl seguito da un'ossidazione in aria a 510°C. Uno svantaggio dei trattamenti acidi è che posso danneggiare la struttura dei nanotubi mentre il trattamento tende a migliorarla.

3.5.2 PURIFICAZIONE SWNT

La purificazione dei SWNT presenta maggiori difficoltà rispetto ai MWNT ma richiede, allo stesso modo, un approccio differente in base alla tipologia di produzione. Quando prodotti per arco elettrico e laser ablazione, i nanotubi sono tipicamente accompagnati da grandi quantità di carbonio amorfo e particelle metalliche, che possono rivestire il carbonio mentre per produzioni con catalizzatori si hanno residui di materiale catalizzante e, in quantità inferiore, di carbonio amorfo.

Delle molte tecniche pubblicate per la purificazione, la maggior parte comportano un trattamento acido e/o un'ossidazione in fase gassosa. Inizialmente quando l'ossidazione venne applicata ai SWNT, si trovò che il trattamento distruggeva i nanotubi insieme alle impurità. Si scoprì in seguito che il problema si verificava con le particelle di materiale catalizzante presenti nel prodotto grezzo: in presenza di gas ossidanti le particelle metalliche catalizzavano l'ossidazione a bassa temperatura indiscriminatamente, distruggendo i SWNT. Quindi è necessario rimuovere le particelle catalizzanti prima di eseguire l'ossidazione; solitamente questo viene eseguito con un reflusso acido.

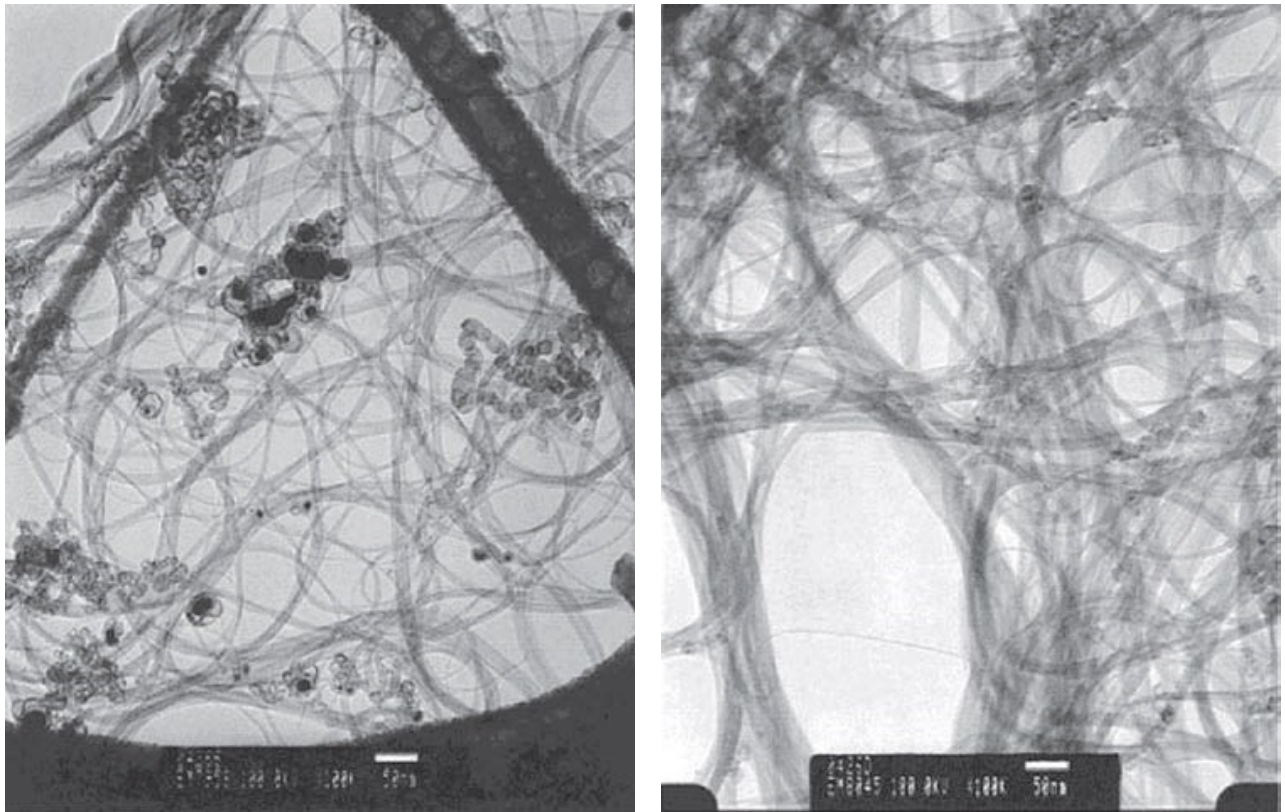


Figura 3.5 Immagine al microscopio del prodotto prima e dopo purificazione.

Usare un trattamento acido e di ossidazione per la purificazione può comportare la formazione di acido carbossilico e di altri gruppi alle estremità e a difetti lungo la parete laterale dei tubi che possono intaccare le proprietà del tubo.

E' possibile applicare tecniche fisiche per la purificazione quali filtrazione, cromatografia, centrifugazione e trattamento laser. Potenzialmente questi metodi hanno il vantaggio di essere meno distruttivi di quelli chimici e minor pericolo di modifiche chimiche dei tubi.

PROPRIETÀ DEI NANOTUBI DI CARBONIO

Una delle caratteristiche più sorprendenti di nanotubi di carbonio è che possono essere metallici o semiconduttori a seconda della loro struttura. La ricerca sulle proprietà elettroniche dei nanotubi di carbonio rappresenta un campo estremamente dinamico e in rapida evoluzione tuttavia, alcuni dei primi lavori in questo settore , sia teorici che sperimentali, hanno resistito alla prova del tempo, e molti dei documenti pionieristici sono diventati dei classici stabiliti.

Le proprietà meccaniche dei nanotubi di carbonio hanno attirato molto interesse quanto le loro proprietà elettroniche . E' ormai ben noto che i nanotubi sono le fibre più rigide e più forti mai prodotte. Il modulo di Young dei migliori nanotubi può essere 1000GPa, circa cinque volte superiore a quella dell'acciaio, mentre la loro resistenza alla trazione può arrivare fino a 63GPa, circa 50 volte superiore rispetto all'acciaio. Queste proprietà, insieme con la loro bassa densità, danno ai nanotubi un enorme potenziale in una vasta gamma di applicazioni strutturali.

4.1 PROPRIETÀ ELETTRONICHE

4.1.1 PROPRIETÀ ELETTRONICHE DELLA GRAFITE

Come ci si aspetterebbe dalla sua struttura, le proprietà elettroniche della grafite sono altamente anisotropiche. La mobilità degli elettroni all'interno dei piani è elevata, come risultato della sovrapposizione tra gli orbitali π su atomi adiacenti, e, alla temperatura ambiente, nel piano resistività di grafite ad alta qualità a singolo cristallo, è di circa $0,4 \mu\Omega\text{m}$. Tuttavia, la mobilità perpendicolare ai piani è relativamente bassa. I primi dettagliati calcoli della struttura di grafite, di PR Wallace nel 1947, sono state effettuati per la conduzione esclusivamente nei piani mentre furono ignorate eventuali interazioni tra i piani. La seguente espressione per l'energia, E_{2D} , di un elettrone in un punto definito dai vettori d'onda k_x, k_y è stata ottenuta:

$$E_{2D}(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2}$$

dove γ_0 è il l'integrale di trasferimento più prossimo e $a=0,246 \text{ nm}$ è il reticolo nel piano costante.

La cella unitaria per la grafite 2D contiene due atomi, quindi abbiamo quattro bande di valenza, tre σ e uno π . L'espressione precedente produce legame e antilegame π delle bande che appena toccano agli angoli della zona di Brillouin 2D esagonale, in modo che a 0 K la banda di legame π sarebbe completamente piena e la banda di antilegame π completamente vuota.

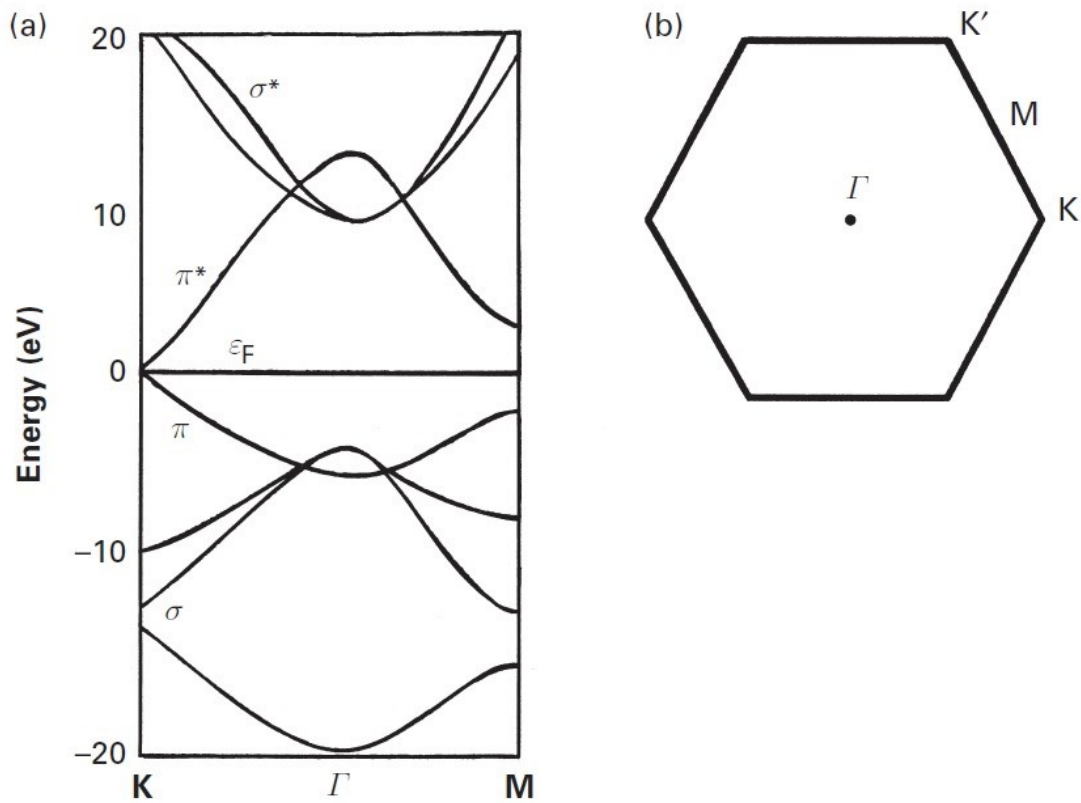


Figura 4.1 (a) Energia E rispetto alle curve k per grafite 2D lungo la direzione Γ -K nella zona di Brillouin; (b) schizzo della zona di Brillouin per grafite 2D.

La struttura a bande di grafite tridimensionale è stata calcolata da Slonczewski, Weiss e McClure a metà degli anni 1950. Il modello mostra che le bande π si sovrappongono a circa 40 MeV, rendendo la grafite un semi-metallo con elettroni liberi e lacune a tutte le temperature. Quindi, risultano circa $10^{-4}N$ elettroni che giacciono nella banda di conduzione a 0 K, dove N è il numero di atomi, lasciando lo stesso numero di vuoti nella banda di valenza.

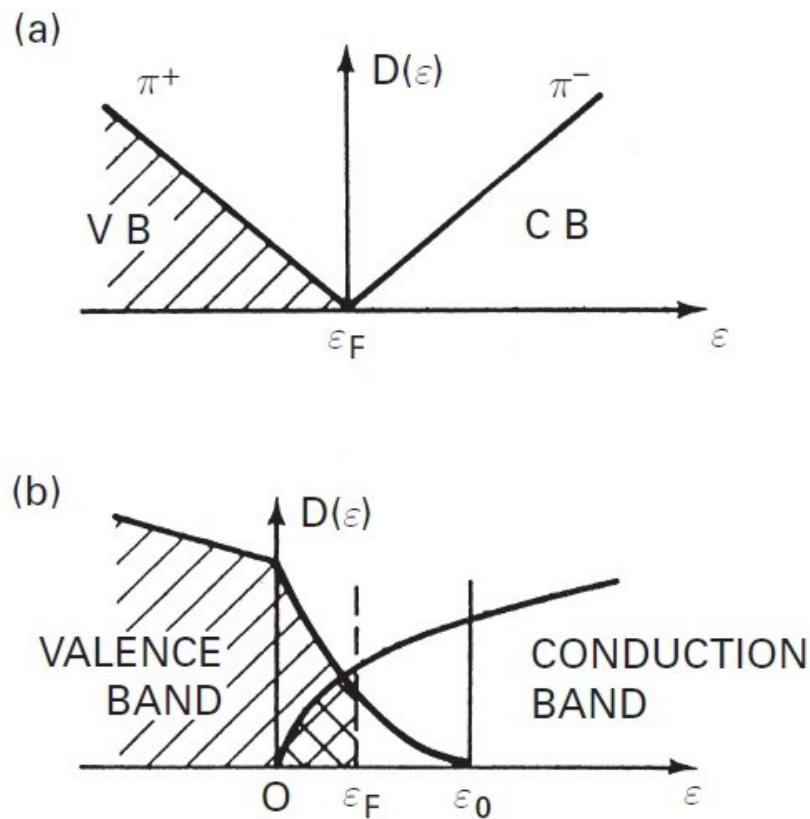


Figura 4.2 (a) Densità degli stati vicini al livello di Fermi di grafite 2D. (b) Schizzo della densità degli stati vicini al livello di Fermi di grafite 3D.

Il modello Slonczewski-Weiss-McClure permette di calcolare le proprietà di trasporto elettronico della grafite. Tuttavia, questi calcoli sono difficili, e una stretta correlazione con l'esperienza non è sempre ottenuta. I calcoli mostrano che la grafite ha una densità di atomi di trasporto nell'ordine di 10^{18} cm^{-3} , cioè circa un atomo ogni 104. Quindi la conducibilità è molto bassa rispetto, ad esempio, al rame che ha un rapporto 1. La densità di trasporto bassa è parzialmente compensata dalla mobilità relativamente elevata nel piano.

4.1.2 PROPRIETÀ ELETTRONICHE DEI NANOTUBI

Nel determinare la struttura a bande di grafite, si è ipotizzato che i piani di grafene siano infiniti in due direzioni, e le condizioni al contorno artificiali vengono introdotte su scala macroscopica al fine di determinare la struttura a bande. Per i nanotubi di carbonio, abbiamo una struttura che è macroscopica lungo l'asse della fibra ma con una circonferenza di dimensioni atomiche. Pertanto, mentre il numero di stati di elettroni ammessi nella direzione assiale sarà grande, il numero in direzione circonferenziale sarà molto limitato. Gli stati di elettroni ammessi possono essere pensati come sdraiare un numero di linee parallele nella zona grafene Brillouin 2D. Il nanotubo della zona di Brillouin viene costruito 'comprimendo' queste righe in un'unica riga. Questo sarà ora discusso più in dettaglio, sulla base del lavoro di Mildred Dresselhaus e collaboratori del MIT e Noriaki Hamada e colleghi del laboratorio di Iijima a Tsukuba.

Consideriamo prima i tubi armchair. Utilizzando l'espressione di una condizione al contorno periodica, i valori consentiti per il vettore d'onda in direzione circonferenziale possono quindi essere scritti come:

$$k_x^v = \frac{v 2n}{N_x \sqrt{3}a}$$

Prendendo l'esempio del 'archetypal' (5, 5) tubo armchair, v ha valori 1, ..., 5. Quindi, ci sono cinque modalità consentite nella direzione y in questo caso, in modo che le relazioni unidimensionali di dispersione energetica si trovano lungo cinque linee su entrambi i lati del centro della zona di Brillouin con un'ulteriore linea che passa per il centro, come mostrato in figura 4.3.

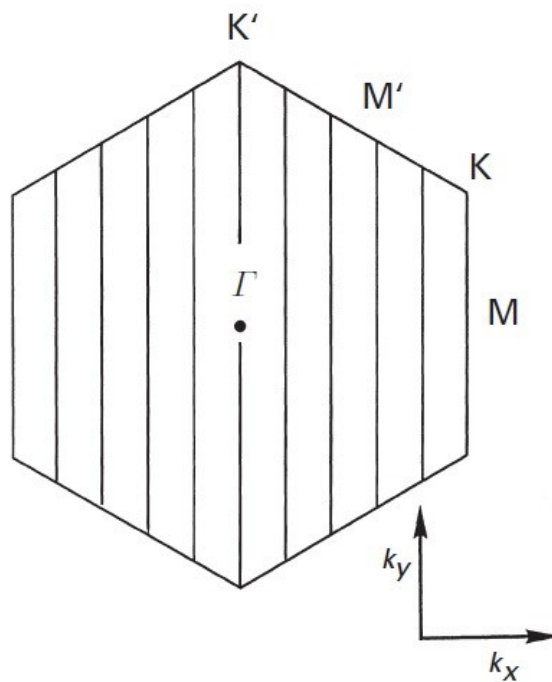


Figura 4.3 Esempio dei valori di k permessi nella zona di Brillouin per un nanotubo (5, 5) armchair.

E' stato notato sopra che la valenza e le bande di conduzione per la grafite sono degenerate al punto K. Pertanto, i nanotubi con un set di vettori d'onda che includono il punto K dovrebbero essere metallici. Per i tubi armchair è chiaro dalla figura 4.3 che l'orientamento della zona di Brillouin significa che ci sarà sempre un insieme di vettori consentiti passante per il punto K, che porta a concludere che tutti i tubi armchair sono metallici.

La relazione di dispersione di energia per un tubo armchair (5, 5) è ottenuta sostituendo i valori consentiti di k_x nell'equazione per l'energia E ed è mostrato in figura 4.4 (a).

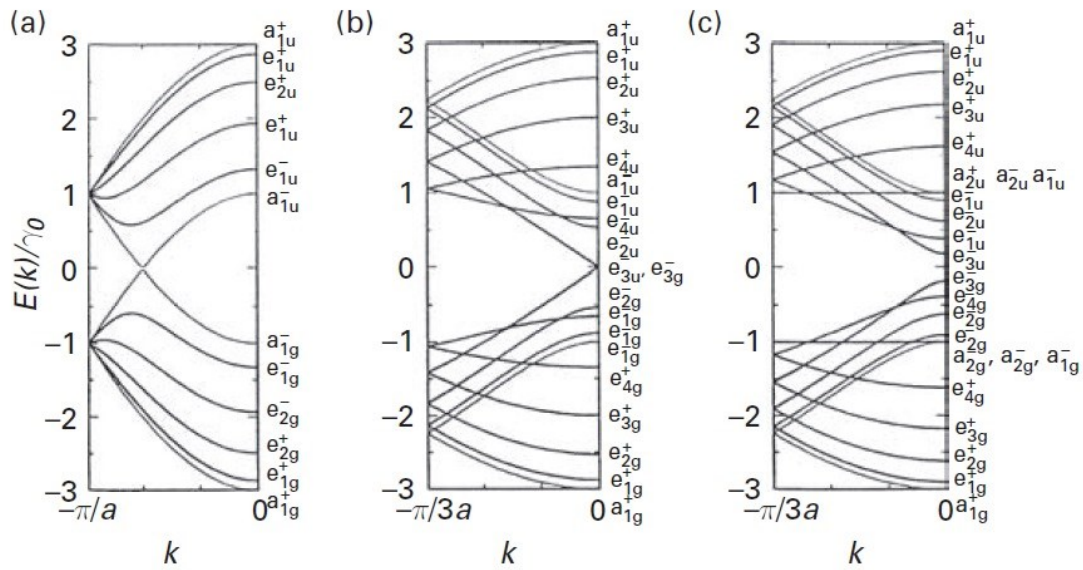


Figura 4.4 Relazioni di dispersione per (a) armchair (5,5); (b) zigzag (9,0); (c) zigzag (10,0).

Ogni banda può essere assegnata ad una rappresentazione irriducibile del gruppo di punti D_{5d} e ciò è indicato in figura 4.4. Le bande a sono non degenerate e le bande e sono doppiamente degenerate, quindi il numero totale di bande di valenza in questo caso è 10; i + e - indicano le bande spiegate e piegate rispettivamente. Si può notare che le bande di valenza e di conduzione si toccano in una posizione che è di due terzi della distanza da $k=0$ al bordo zona a $k=\pi/a_0$. I calcoli mostrano che tutti i tubi armchair hanno una struttura a bande simile.

Per i tubi a zig-zag i vettori d'onda consentite sono dati da:

$$k_y^v = \frac{v 2\pi}{N_y a}$$

per $v = 0, \dots, N_y$.

Così, per tubi (9 , 0) ci sono nove linee di vettori d'onda autorizzati, come mostrato in figura 4.5.

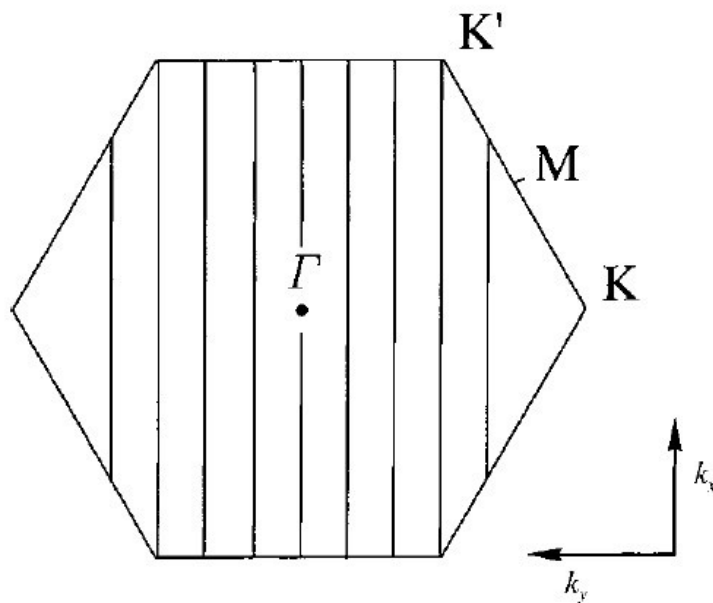


Figura 4.5 Esempio dei valori di k permessi nella zona di Brillouin per un tubo $(9, 0)$ zigzag.

La relazione di dispersione di energia per questo caso è mostrata in figura 4.4 (b), dove le bande sono assegnate a una rappresentazione irriducibile del gruppo di punti D_{9d} .

Qui, ci sono due bande a non degeneri ed otto bande e doppiamente degeneri per un totale di 18 bande. Le bande di valenza e di conduzione si toccano in $k = 0$, in modo che in questo caso il tubo è un metallo.

La ragione di questo è chiara dalla figura 4.5, dove si può vedere che una delle linee di vettori d'onda consentiti per questo tubo passa attraverso un punto K . Questo non è il caso per tutte le provette a zigzag ma si verifica quando n è divisibile per 3. Così, per un tubo $(10, 0)$ c'è un gap di energia tra la valenza e le bande di conduzione a $k = 0$, come illustrato in Figura 4.4 (c) e il tubo ci si aspetterebbe essere un semiconduttore. La densità elettronica degli stati per i tubi $(9, 0)$ e $(10, 0)$ zig-zag è mostrata in figura 4.6.

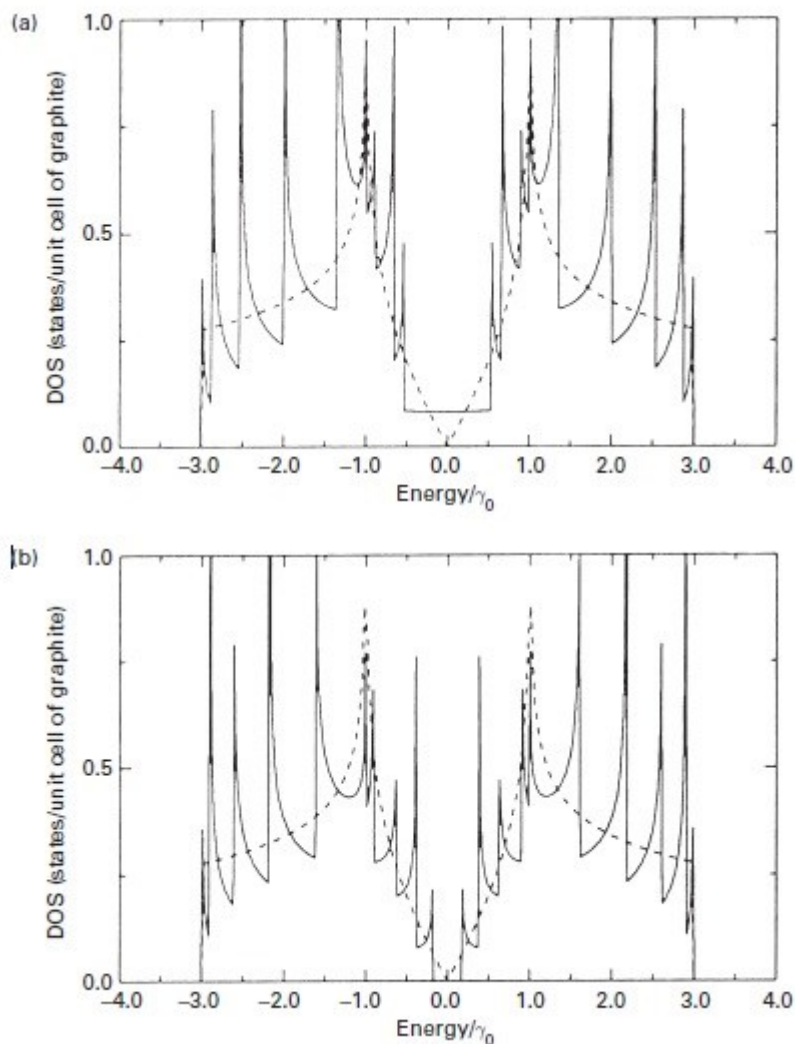


Figura 4.6 La densità elettronica degli stati per due tubi a zig-zag.
 (a) Tubo (9 , 0) metallico; (b) tubo (10 , 0) semimetallico.
 La linea tratteggiata mostra la densità di stati per un foglio di grafene 2D.

Si può notare una definita densità di stati al livello di Fermi per il tubo metallico (9 , 0) ed una minore densità di fuga di stati per il tubo semiconduttore (10 , 0).

I nanotubi chirali possono essere metallici o semiconduttori a seconda dell'angolo di chiralità e del diametro del tubo. La conduzione metallica si verifica quando $n-m=3i$ dove n ed m sono numeri interi che specificano la struttura del tubo ed i è un numero intero. Così circa un terzo dei tubi chirali sono metallici e due terzi sono semiconduttori.

Per riassumere si può dire che tutti i tubi a parete singola armchair dovrebbero essere metallici, mentre circa un terzo di zigzag e chiral dovrebbero essere metallici, con il resto che sono semiconduttori.

4.1.3 TRASPORTO DEGLI ELETTRONI NEI NANOTUBI

Si consideri inizialmente il comportamento di trasporto dei nanotubi metallici. La discussione di cui sopra ha dimostrato che gli stati elettronici consentiti per i nanotubi di carbonio sono molto limitati rispetto a quelli per la grafite. La conseguenza di ciò è che il comportamento di trasporto di nanotubi metallici è essenzialmente quello di un filo quantico, quindi la conduzione avviene attraverso stati elettronici ben separati e discreti. Allora la resistenza non aumenta uniformemente con la lunghezza del filo ma è la stessa, indipendentemente dalla lunghezza, presupponendo l'assenza dello scattering. Un aspetto importante del comportamento del filo quantico è che il trasporto lungo i tubi è balistico in natura. Il trasporto balistico si verifica quando gli elettroni passano lungo un conduttore senza provare alcuna dispersione di impurità e fononi; gli elettroni non incontrano alcuna resistenza e non dissipano energia nel conduttore. In altre parole, il materiale può condurre una corrente elevata senza scaldarsi, una caratteristica altamente desiderabile per la costruzione di circuiti nano scala.

Va notato, tuttavia, che la conduttanza non è infinita come in un superconduttore.

La grandezza della conduttanza quantistica, G_0 , è data da $2e^2/h$.

La teoria della conduzione quantizzata in nanotubi è stata discussa in numerosi gruppi di ricerca che hanno dimostrato che i nanotubi a parete singola hanno due canali di conduttività, così da avere una conduttanza pari a essere $2G_0$. Ciò equivale ad una resistenza di circa 6,5 k Ω , ancora una volta assumendo nessuna dispersione e contatti perfetti.

Il comportamento del filo quantico è stata ora osservato in entrambi i tubi multiwalled e a parete singola.

Il trasporto in SWNT semiconduttori è più complicato e sembra essere diffusivo anziché balistico. Tuttavia, gli esperimenti hanno trovato prove per una elevata mobilità nei SWNT semiconduttori. La natura precisa dei processi di scattering nei tubi semiconduttori non è ancora stata completamente stabilita.

4.2 PROPRIETÀ MAGNETICHE

Le proprietà magnetiche di grafite sono dominate dalla presenza di correnti ad anello, cioè orbite di elettroni circolanti sopra e sotto i piani reticolari esagonali che comprendono diversi atomi nel loro raggio. Ciò comporta una relativamente grande suscettibilità negativa che è altamente anisotropa. Allora quando il campo è orientato perpendicolare allo strato piano la suscettibilità, χ_c , è $22 \times 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$, mentre la suscettibilità con il campo parallelo ai piani, χ_{ab} , è $0,5 \times 10^{-6} \text{ emu g}^{-1}$. In un modello molto semplice, si potrebbe supporre che le proprietà magnetiche di un nanotubo di carbonio siano approssimabili a quelle di un foglio di grafene arrotolato. La suscettibilità dei tubi allineati perpendicolarmente al campo, χ_{\perp} , sarebbe quindi approssimabile a $(\chi_c + \chi_{ab}) \times 0.5$ e la suscettibilità dei tubi allineati parallelamente al campo, χ_{\parallel} , sarebbe approssimabile a χ_{ab} . Poiché $\chi_c \gg \chi_{ab}$, questo suggerirebbe che $\chi_{\perp} \gg \chi_{\parallel}$ per i nanotubi. Il lavoro teorico tende a confermare questo modello semplice.

Alcuni primi studi della suscettibilità magnetica dei nanotubi sono state effettuate da Arthur Ramirez e colleghi di Bell Labs, in collaborazione con il gruppo di Smalley dalla Rice University. Questi hanno studiato una varietà di campioni, compreso un campione non purificato di nanotubi, in un intervallo di temperature da zero assoluto a temperatura ambiente, utilizzando un magnetometro SQUID. I risultati sono mostrati nella figura 6.18.

Si può notare che il comportamento del nanotubo è del tutto diverso dalle altre forme di carbonio, le quali hanno una grande sensibilità diamagnetica (cioè χ negativo) che aumenta al diminuire della temperatura. I risultati indicano chiaramente che i nanotubi hanno una sensibilità maggiore della grafite, anche se non è possibile dire se questa suscettibilità è parallela o perpendicolare all'asse del tubo poiché le provette del campione sono state orientate in modo casuale.

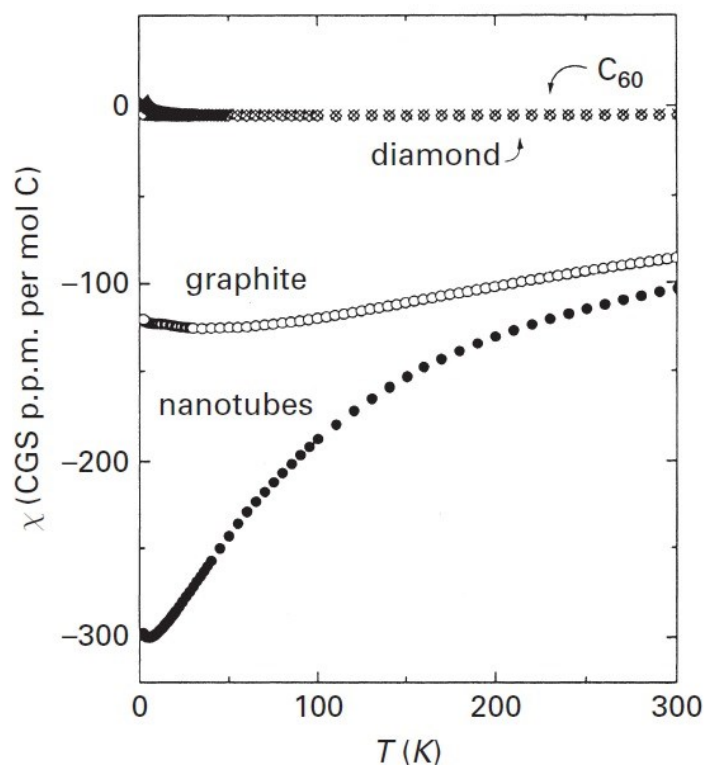


Figura 4.7 Suscettibilità termica delle forme allotropiche del carbonio.

Ramirez ha ipotizzato che la grande sensibilità dei nanotubi potrebbe derivare da correnti ad anello che scorrono intorno alle circonferenze del tubo.

I primi tentativi di misurare le proprietà magnetiche dei campioni di nanotubi allineati sono state fatte da Robert Chang e colleghi presso la Northwestern University, che effettuarono le loro misurazioni sui depositi colonnari che sono a volte prodotti sul catodo con arc-evaporation. Essi hanno suggerito che questi depositi sono costituiti da fasci di nanotubi allineati. Misure magnetiche su questo materiale ha prodotto risultati assai simili a quelli di Ramirez ma anche rivelato la presenza di un piccolo grado di anisotropia. Si è constatato che la suscettività magnetica con H parallelo all'asse del fascio era circa 1,1 volte quella della suscettività con H perpendicolare all'asse, e che questa anisotropia aumentata al diminuire della temperatura.

Questi risultati rappresentano la prima prova che i nanotubi di carbonio hanno proprietà magnetiche anisotrope ma va tenuto presente che il grado di allineamento alla fascia non è probabilmente elevato.

4.3 PROPRIETÀ MECCANICHE

4.3.1 PREVISIONI TEORICHE

Prima di discutere calcoli dettagliati delle proprietà meccaniche dei nanotubi, si possono effettuare alcuni semplici calcoli per illustrare la relazione tra il diametro di un nanotubo e la sua rigidità. Considerando dapprima un tubo con un diametro interno di 1 nm si assume uno spessore di parete di 0,34 nm, in modo che il diametro esterno sia 1,68 nm e l'area della sezione trasversale sia $1.43 \times 10^{-18} \text{ m}^2$. Se ora si applica un carico di trazione di 100 nN al tubo, questo si traduce in uno sforzo di circa $7 \times 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$.

L'allungamento corrispondente, assumendo un modulo di Young 1060 GPa, è di circa 6,6 %. Considerando ora un tubo con un diametro interno di 10,0 nm e un diametro esterno di 10,68 nm, il carico a trazione di 100 nN risulta in una sollecitazione di $9,05 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ ed allungamento di circa 0,85%. Questi dati dimostrano chiaramente il modo in cui la rigidità aumenta con diametro del tubo. Questo è coerente con l'osservazione che i nanotubi a parete singola, con diametro tipicamente dell'ordine di 1 nm, sono solitamente curvi mentre tubi a parete multipla tendono ad essere dritti.

In questo semplice calcolo, si è ipotizzato che il modulo di Young dei nanotubi sia uguale a quello di un foglio di grafene, cioè 1.060 GPa. Questo può essere solo approssimativo e un certo numero di gruppi hanno tentato il calcolo del modulo dei nanotubi con vari diametri e strutture, utilizzando una varietà di approcci. Alcuni dei primi calcoli dettagliati effettuati da Jian Ping Lu della University of North Carolina a Chapel Hill su tubi a parete singola con diametri 0,34-13,5 nm trovando un Modulo di Young di 970 GPa. Questo è un risultato vicino al modulo di un foglio di grafene ed è stato trovato che è indipendente dalla struttura del tubo o dal diametro. Poco tempo dopo, Angel Rubio dell'Università di Valladolid e colleghi hanno trovato valori leggermente superiori del modulo di Young (in genere 1.240 GPa) di tubi con una vasta gamma di strutture e diametri. A differenza di Lu , Rubio ha trovato che i moduli dipendevano sia dal diametro che e dalla struttura del nanotubo.

Una revisione degli studi computazionali ha trovato che i valori del modulo di Young sono nel range di 0,5-5,5 TPa. Questo piuttosto ampio range di valori previsti è in parte dovuto al fatto che diversi autori hanno scelto diversi valori dello spessore della parete di un tubo a parete singola. La maggior parte degli autori assumono uno spessore di parete pari alla distanza tra pareti adiacenti in un tubo multiwalled, cioè 0,34 nm.

Gli elevati valori di 5 TPa e sopra sono stati trovati in studi assumendo valori molto piccoli per lo spessore della parete.

È importante sottolineare che mentre il modulo può variare col diametro del tubo, la rigidità dei tubi sarà sempre tendente ad essere inferiore per tubi più grandi, come illustrato nel calcolo ingenuo sopra.

Il comportamento dei nanotubi in compressione è stato studiato alla North Carolina State University (NCSU).

Alcuni dei loro risultati sono illustrati nella figura 4.8.

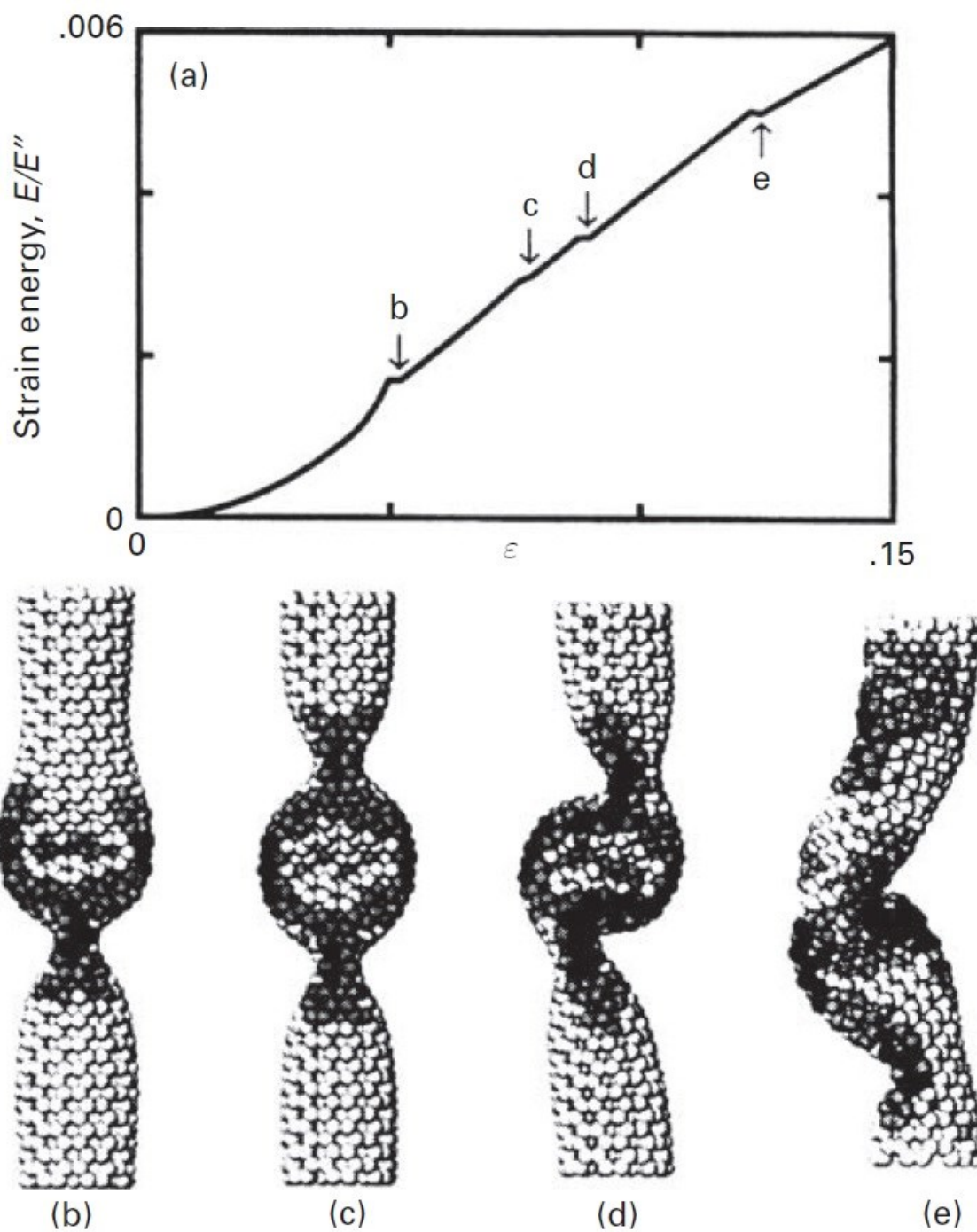


Figura 4.8 Simulazione dinamica molecolare di nanotubi armchair (7,7) in compressione assiale. (a) Grafico Energia di deformazione in funzione della deformazione longitudinale ϵ ; (b)-(e) cambiamenti morfologici corrispondenti alla singolarità delle curve di energia di deformazione.

Dal grafico si vede che a piccole deformazioni, l'energia di deformazione varia con ε^2 , come previsto dalla legge di Hooke, ma, a più alta deformazione, si osservano una serie di discontinuità e la curva di energia di deformazione diventa pressoché lineare.

Le discontinuità etichettate b-e corrispondono alle quattro configurazioni deformate mostrate nelle simulazioni.

Il comportamento dei nanotubi sotto carichi elevati di trazione, che porta ad eventuali fratture, è stato ampiamente studiato teoricamente. Ancora una volta il gruppo NCSU ha aperto la strada. I loro calcoli hanno dimostrato che la deformazione massima teorica a trazione di un tubo a parete singola è quasi il 20 %. Molti ricercatori ritengono che le prime fasi del meccanismo di frattura può comportare la formazione di difetti Stone - Wales (o difetto 5-7-7-5).

La frattura fragile di nanotubi è stato simulato dalla Nanyang Technological University, Singapore. Essi hanno scoperto che un difetto 5-7-7-5 si forma con un allungamento pari 0,24. All'aumentare dell'allungamento, un maggior numero di difetti si generano, e quando l'allungamento raggiunge 0,256, due legami si rompono portando alla formazione di due fori, come mostrato in figura 4.9.

Con l'aumento della tensione, più legami si rompono e i fori diventano più grandi fino al raggiungimento della frattura del tubo.

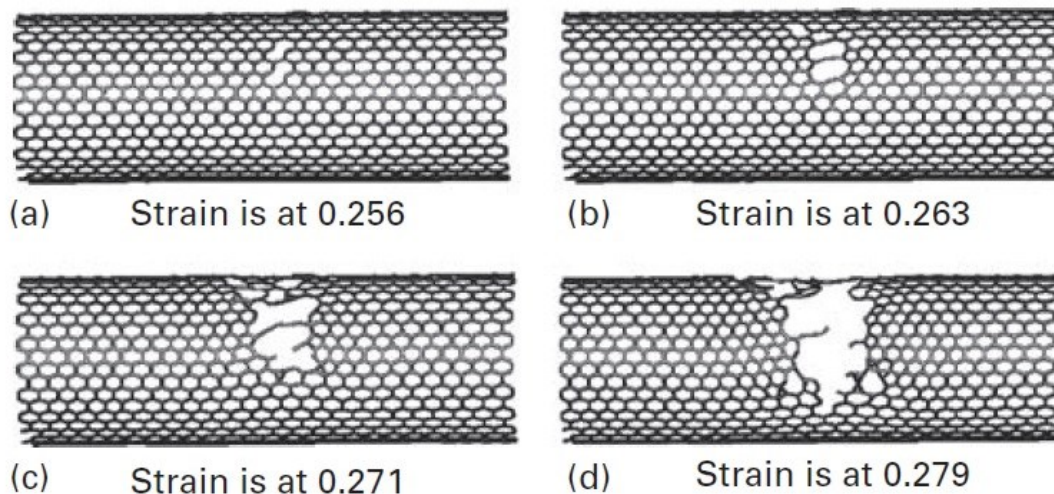


Figura 4.9 Simulazione della frattura fragile di un nanotubo a parete singola.

4.3.2 OSSERVAZIONI SPERIMENTALI: NANOTUBI A PARETE MULTIPLA

Osservazioni generali con microscopia elettronica a trasmissione forniscono alcuni spunti utili sulla rigidità e la resistenza dei nanotubi. Un'indicazione è che i nanotubi multiwalled prodotti ad arco sono abbastanza rigidi dato che generalmente appaiono abbastanza dritti nelle immagini TEM. Nanotubi fratturati sono difficilmente osservati, anche se campioni per TEM a volte sono preparati attraverso la macinazione del materiale con un solvente, in un pestello e mortaio. Nanotubi a parete singola di solito mostrano una maggiore curvatura dei nanotubi multiwalled ma questo è probabilmente perché sono in genere estremamente sottili (come indicato nella sezione precedente, aumenta la rigidità con l'aumento di diametro). Queste osservazioni indicano un elevato modulo di Young ed un elevato carico di rottura per i nanotubi.

Anche se i nanotubi rotti si vedono raramente, nanotubi piegati sono abbastanza comunemente osservati. Spesso, tubi piegati con fibbie regolarmente spaziate sono osservati. Colpisce il fatto che nessun strato rotto viene osservato nelle zone deformate, a dimostrazione della grande flessibilità degli strati di grafene.

E' stato dimostrato che quando la sollecitazione applicata ad un tubo viene rilasciata, il tubo può ritornare alla sua forma originale retta. Questo comportamento rispecchia una risposta diversa dei nanotubi rispetto alle fibre di carbonio convenzionali e tutte le altre fibre attualmente conosciute che sono molto più sensibili alla frattura quando sollecitate oltre il limite elastico. Si pone anche la possibilità affascinante che compositi potrebbero essere prodotti con la capacità di tornare nella posizione iniziale in seguito a deformazione.

Le prime misurazioni quantitative grazie alla TEM delle proprietà meccaniche dei nanotubi sono stati eseguite da Treacy, Ebbesen e Gibson nel 1996. Grappoli di nanotubi sono stati depositati su griglie TEM tale che tubi isolati si estendessero per una distanza considerevole nello spazio vuoto. I campioni sono stati quindi posti in un apposito supporto abilitato al riscaldamento da effettuare nel TEM. Sono state poi registrate le immagini di un certo numero di nanotubi singoli, liberamente vibranti a temperature fino a 800°C.

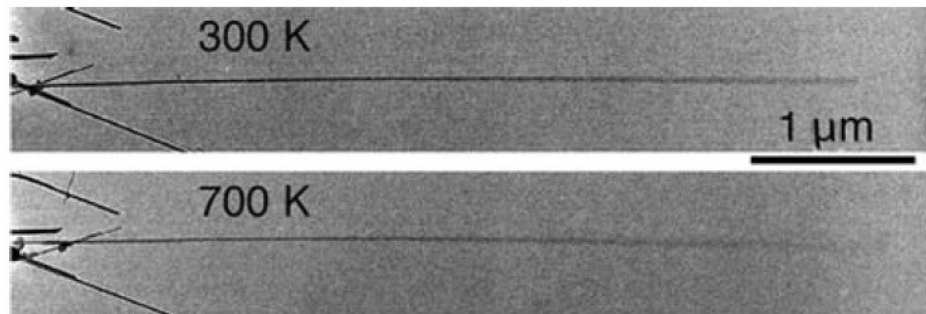


Figura 4.10 Immagini TEM di posa libera dei nanotubi multiwalled che mostrano la sfocatura delle punte a causa delle vibrazioni termiche

Analizzando l'ampiezza media quadratica in funzione della temperatura è stato possibile ottenere la stima modulo di Young. Questi variavano da 410 GPa a 4.15 TPa, con una media di 1,8 TPa. La grande diffusione dei valori risulta da incertezze nella stima delle lunghezze dei tubi ancorate e dalla presenza di difetti nelle strutture del tubo.

Charles Lieber e colleghi di Harvard sono stati probabilmente i primi ad utilizzare la microscopia a scansione di sonda per sondare le proprietà meccaniche dei nanotubi. Nel 1997 hanno descritto un metodo di fissaggio delle nanofibre ad una estremità e poi determinare la forza di piegatura delle fibre in funzione dello spostamento. Le fibre sono state dapprima disperse su un singolo substrato cristallino di MoS e poi riposte su questa superficie depositandovi rilievi quadrati di SiO attraverso una maschera. Questo ha lasciato molte fibre con una estremità intrappolata sotto le pastiglie e una estremità libera. I campioni sono stati poi ripresi da un microscopio a forza atomica AFM, consentendo la localizzazione delle nanofibre libere. Scansioni ripetute delle singole fibre hanno consentito di ottenere grafici forza laterale F in funzione dello spostamento d . Misure su nanotubi multiwalled prodotti ad arco hanno dato curve $F - d$ lineari per piccoli spostamenti ed i risultati implicavano un valore di circa 1.28 TPa per il modulo elastico. Si è constatato che i tubi possano ospitare grandi deformazioni senza rompersi tuttavia per deviazioni superiori a 10° è stato visto un brusco cambiamento nella pendenza della curva $F - d$.

In un articolo pubblicato poco dopo il lavoro di Harvard, Richard Superfine e colleghi della University of North Carolina a Chapel Hill descrivono anch'essi gli studi AFM di MWNT arco-sintetizzato sottoposti a grandi sollecitazioni di flessione. Ancora una volta si è constatato che i tubi possono essere piegati ripetutamente attraverso grandi angoli senza screpolarsi.

Nonostante la piegatura ripetuta, i nanotubi esposti a questo trattamento non hanno mostrato alcun segno di danno plastico. Questi esperimenti forniscono un'ulteriore prova della straordinaria resistenza dei nanotubi di carbonio.

Manipolare nanotubi di carbonio all'interno di un microscopio elettronico rappresenta una sfida ancora più grande rispetto a farlo utilizzando AFM, ma alcuni gruppi hanno perseguito questo metodo di studio. Nel 2000, John Cumings e Alex Zettl hanno condotto esperimenti di un TEM in cui è stata dimostrata l'estensione telescopica reversibile di tubi multiwalled ad arco cresciuto in cui sembra di non esserci quasi nessun attrito tra gli strati e nessuna prova di usura od affaticamento, suggerendo che l'uso di MWNT in sistemi nanomeccanici può essere una possibilità concreta. In uno studio successivo, il gruppo Zettl utilizzato lo stesso sistema, ha effettuato una serie di prove di trazione e flessione su singoli MWNT. In alcuni di questi test sono stati in grado di rompere i tubi e quindi calcolare i carichi di rottura: sono stati trovati valori di circa 150 GPa. Da studi flessionali, il modulo di Young dei tubi è stato stimato essere 900 GPa.

Da questi lavori, le proprietà meccaniche dei nanotubi multiwalled sono state ampiamente studiate con AFM e tutti gli studi hanno confermato che MWNT, almeno quelli prodotti da arco-evaporazione, hanno eccezionale rigidità e resistenza.

Tutti gli studi discussi finora hanno nanotubi multiwalled prodotti da arc- evaporazione . László Forró e colleghi a Losanna hanno misurato le proprietà meccaniche dei MWNT prodotti con elementi catalizzatori e, generalmente, si è visto che sono molto inferiori a quelli arco.

Nel primo studio, pubblicato nel 1999 hanno usato il metodo AFM per confrontare direttamente MWNT ad arco e MWNT con catalizzatori. Il modulo di Young medio per i quelli ad arco è risultato essere 870 GPa, mentre il dato medio per i tubi prodotti cataliticamente era solo 27 GPa. In uno studio successivo è stato dimostrato che i moduli elastici dei tubi CVD non erano significativamente migliorati mediante riscaldamento a temperature fino a 2400°C.

Il miglior valore per il modulo, anche dopo il trattamento termico, era ancora sotto i 100 GPa. Questo è un risultato molto importante: dimostra la superiorità strutturale intrinseca dei MWNT prodotti ad arco.

Chiaramente i tubi prodotti cataliticamente contengono difetti che è quasi impossibile da rimuovere. Questo non può essere vero per tutti i tubi dato che il gruppo Forró ha dimostrato che con un piccolo numero di strati (2 o 3 pareti) possono avere eccellenti proprietà meccaniche: moduli di Young fino a 1 TPa sono stati prodotti. Questo indica una densità di difetti molto inferiore rispetto ai MWNT per CVD e può indicare che i nanotubi a basso numero di pareti crescono con un meccanismo diverso.

4.3.3 OSSERVAZIONI SPERIMENTALI: NANOTUBI A PARETE SINGOLA

Misurare le proprietà elastiche dei tubi a parete singola presenta una sfida ancora maggiore rispetto per MWNT e ci sono stati pochissimi misurazioni sui singoli SWNT. Ebbesen, Treacy e altri sono stati i primi a eseguire tali misurazioni nel 1998. Utilizzando metodi simili a quelli utilizzati per MWNT, cioè osservando le vibrazioni alla temperatura ambiente in un TEM, hanno trovato il modulo di Young medio di 1,25 TPa. Questo è piuttosto simile ai valori tipici trovati per MWNT ad arco.

Mentre gli esperimenti sui singoli SWNT sono straordinariamente difficili, le proprietà meccaniche di 'corde' fatte da SWNT sono piuttosto facili da studiare. Ruoff e collaboratori hanno misurato il carico di rottura e il modulo di Young di SWNT prodotti da ablazione laser. Da queste misure sono stati in grado di determinare i valori per singoli tubi e hanno trovato una tensione media di 30 GPa e modulo medio di 1,0TPa. L'allungamento massimo di un tubo a parete singola sotto trazione è risultato essere 6%, molto inferiore al 20% previsto dalla teoria.

Un gruppo, guidato da Jean-Paul Salvetat e László Forró, ha misurato le proprietà meccaniche di 'corde' SWNT preparate ad arco trovando i moduli elastico pari a 1 TPa e il modulo a taglio pari a 1GPa.

Un gruppo di Rice utilizzando il metodo con AFM per misurare la resistenza alla trazione delle funi a parete singola con nanotubi prodotti dalla vaporizzazione laser, ha ottenuto valori pari a circa 45GPa, con un allungamento massimo del 5,8 %.

Questi studi dimostrano che i SWNT hanno eccezionali proprietà meccaniche, indipendentemente dal metodo di preparazione.

4.4 PROPRIETÀ OTTICHE

Le proprietà ottiche dei materiali di carbonio variano dalla trasparenza scintillante dei diamanti al nero profondo della fuliggine. I diamanti devono la loro trasparenza al fatto che tutti gli elettroni sono associati con i legami sp^3 che assorbono solo la luce infrarossa, in modo che la luce visibile passa direttamente attraverso. La loro lucentezza risulta da un altissimo indice di rifrazione e la capacità di disperdere la luce visibile nelle sue componenti spettrali. La fuliggine, d'altra parte, come tutte le forme finemente suddivise di carbonio sp^2 , ha un'abbondanza di elettroni π capaci di assorbire la luce in una vasta gamma di lunghezze d'onda, dando un colore nero. La grafite non ha il colore nero opaco del carbonio sp^2 più finemente suddiviso, come si può vedere confrontando il segno tracciato da una matita a quello effettuato da un carboncino. Questo perché il carattere metallico della grafite conferisce proprietà riflettenti.

I campioni di nanotubi di solito appaiono neri, tuttavia strati molto sottili di tubi possono essere trasparenti. Questo perché la profondità di penetrazione per i nanotubi è piuttosto grande. La profondità di penetrazione è la distanza che la radiazione elettromagnetica, di una lunghezza d'onda specifica, può penetrare nel materiale.

4.4.1 SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO OTTICO

La spettroscopia di assorbimento ottico non è stata ampiamente utilizzata per studiare nanotubi di carbonio. I relativamente pochi studi che sono stati effettuati hanno coinvolto quasi esclusivamente tubi a parete singola. Uno dei più importanti di questi è stato pubblicato da Hiromichi Kataura presso la Tokyo Metropolitan University nel 1999.

Figura 4.11 mostra spettri di assorbimento di SWNT preparati e purificati. Tre grandi picchi di assorbimento a circa 0.68, 1.2 e 1.7 eV possono essere visti, sovrapposto l'ampio assorbimento dovuto al plasmon π .

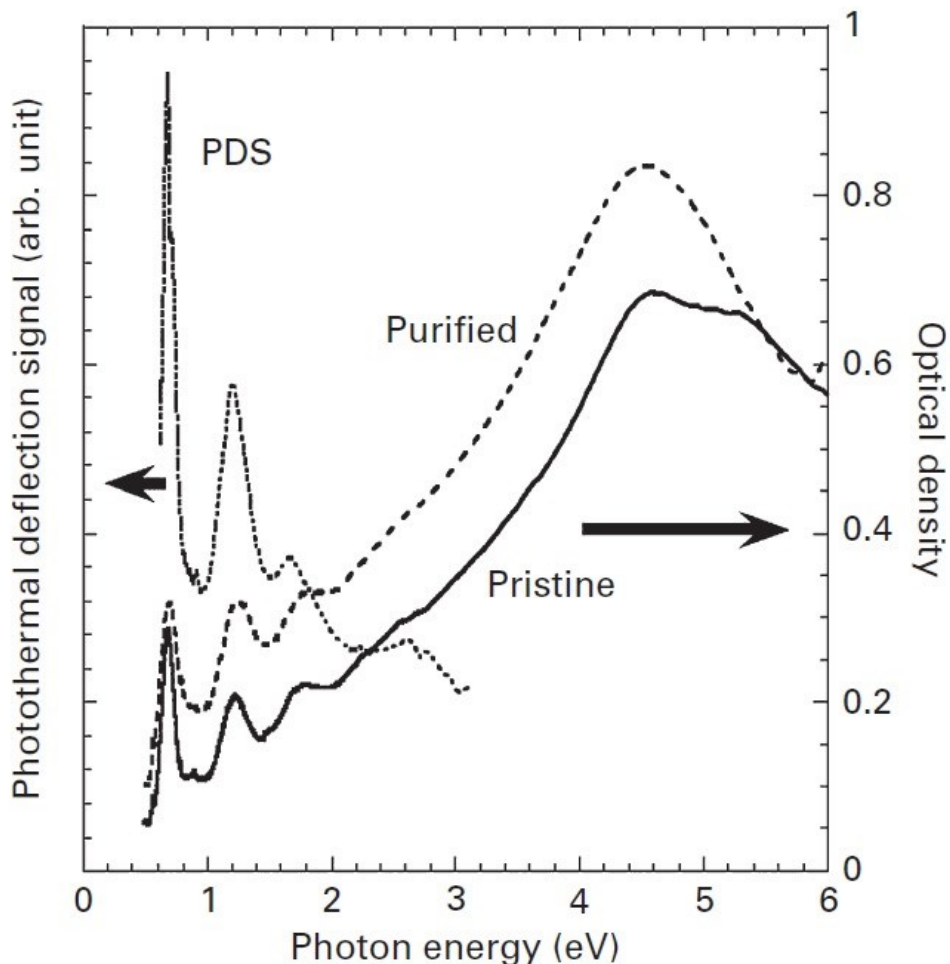


Figura 4.11 Spettri di assorbimento ottico dei SWNT preparati con il procedimento ad arco.

È stato anche dimostrato che le posizioni di questi picchi variavano leggermente in spettri di SWNT con differenti distribuzioni di diametro. Questo è prevedibile poiché le bande di assorbimento sono dovute a transizioni tra picchi nelle densità degli stati nella struttura elettronica dei tubi. Le posizioni di queste singolarità nelle densità degli stati dipendono dalla struttura e diametro del tubo.

Kataura ha determinato le energie di gap teoriche tra picchi speculari nelle densità degli stati per un gran numero di tubi a parete singola. Il grafico risultante, mostrato in figura 4.12, è venuto per essere conosciuta come il grafico di Kataura.

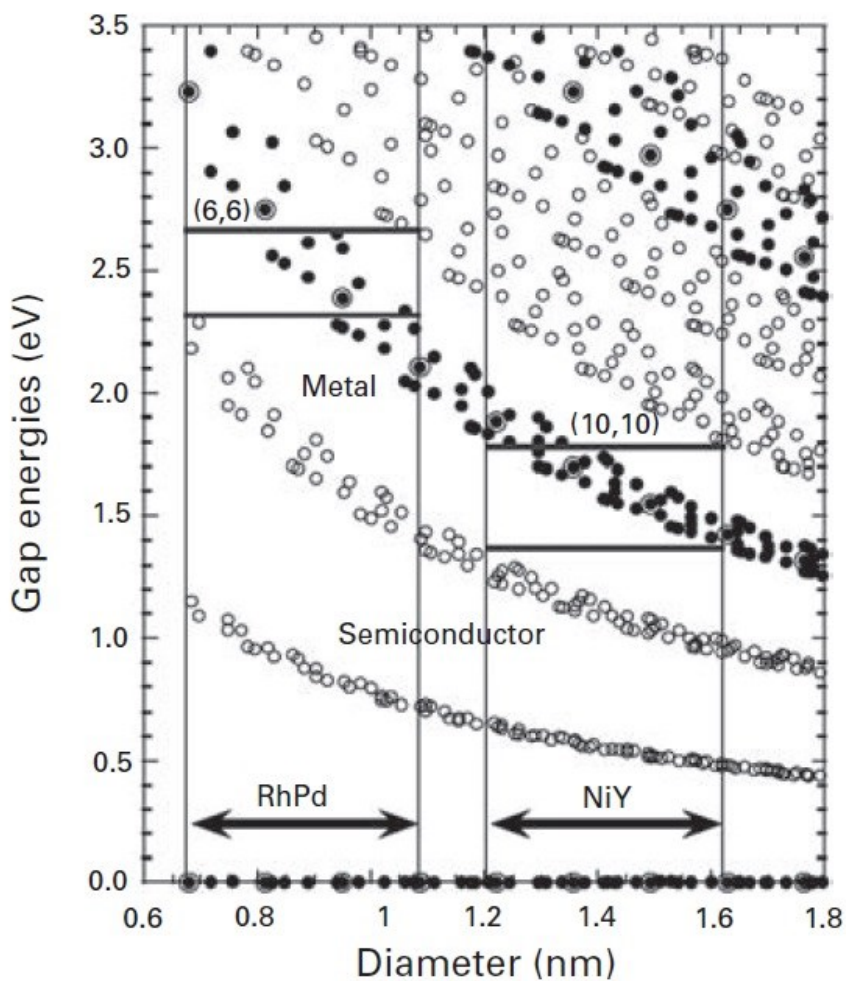


Figura 4.12 Il grafico di Kataura

Il diagramma mostra dove dovrebbero essere osservati picchi in uno spettro di assorbimento per tubi con una determinata gamma di diametri. Ad esempio, tubi con diametri di 1 nm avrebbero picchi a circa 0,8, 1,6 e 2,3 eV (picchi a energie superiori sarebbero sommersi da plasmon π). Il grafico di Kataura mostra perché la spettroscopia di assorbimento ottico semplice è di scarsa utilità nell'identificazione della struttura dei nanotubi: le caratteristiche di assorbimento dei nanotubi con diverse strutture spesso si sovrappongono, rendendo impossibile un incarico inequivocabile. Tuttavia, la scoperta della fluorescenza nei nanotubi a parete singola da un gruppo di Rice nel 2002 ha aperto la strada per la determinazione della struttura attraverso la spettroscopia ottica.

4.4.2 SPETTROSCOPIA DI FLUORESCENZA

Il primo studio a dimostrare la fluorescenza in nanotubi a parete singola coinvolse l'effettuare misure spettroscopiche su campioni in cui i fasci di nanotubi sono stati separati in tubi isolati attraverso l'incapsulamento in micelle cilindriche. La spettroscopia ottica di questi campioni ha poi rivelato una serie di picchi di emissione nel vicino infrarosso (circa 800-1600 nm) che sono stati attribuiti alla fluorescenza di tutti i gap di banda dei nanotubi semiconduttori. La fluorescenza può essere compresa facendo riferimento alla figura 4.13 che mostra schematicamente la densità degli stati per un nanotubo semiconduttore.

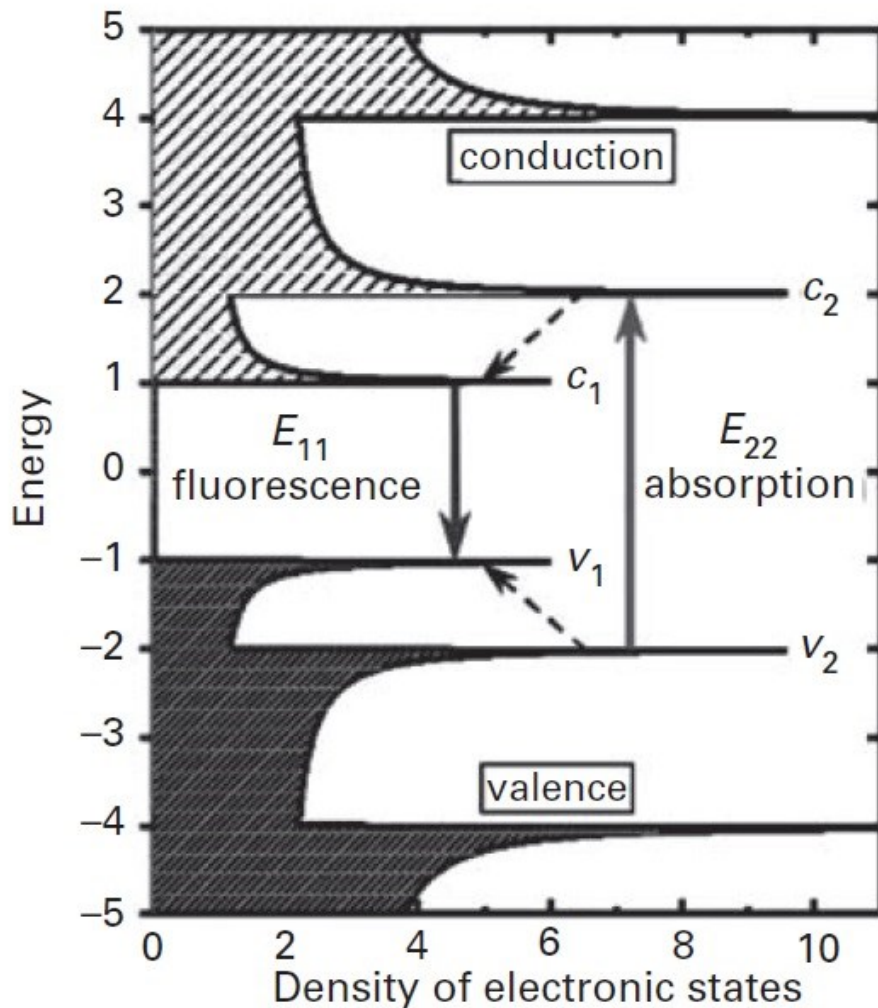


Figura 4.13 Schema della densità degli stati elettronici di un singolo nanotubo.

Fluorescenza si verifica quando l'assorbimento della luce in energia del fotone E22 è seguita da emissione di fluorescenza vicino E11. I valori di E11 e E22 dipendono dalla struttura del nanotubo.

Il grafico di Kataura mostra che i nanotubi con strutture diverse possono avere valori simili di E11, quindi è necessario considerare sia le lunghezze d'onda di eccitazione sia le lunghezze d'onda di emissione per separare le caratteristiche spettrali di particolari nanotubi. Il gruppo Rice ha rappresentato le lunghezze d'onda di eccitazione e di emissione utilizzando grafici 2D del tipo mostrato in figura 4.14. Qui le macchie scure all'interno dell'ovale rappresentano le transizioni da singoli nanotubi.

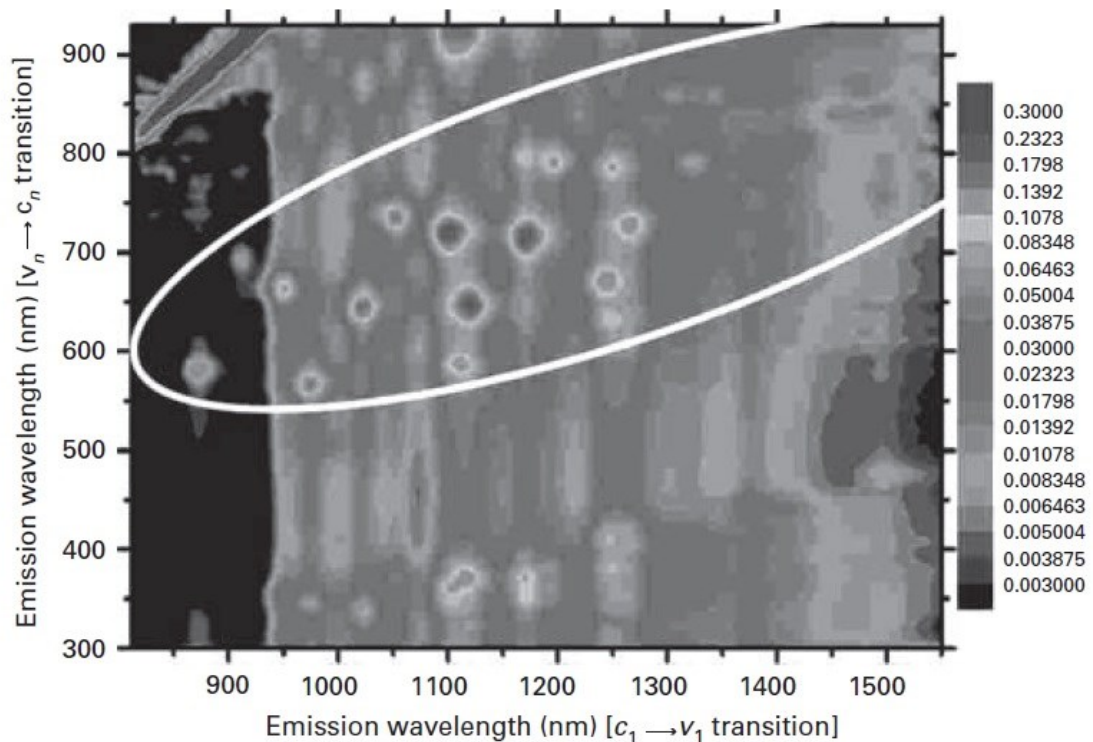


Figura 4.14 Grafico dell'intensità di fluorescenza rispetto le lunghezze d'onda d'eccitazione e di emissione per SWNT.

Tuttavia, queste caratteristiche spettrali non sono ancora state assegnate a strutture (n , m). Per effettuare queste assegnazioni, la spettroscopia di risonanza è stata effettuata sugli stessi campioni. Combinando questi risultati con un'analisi dettagliata dei dati spettrofluorimetrici, ad ogni transizione ottica potrebbe essere associata una specifica struttura (n , m) di nanotubi. Il risultato di questo lavoro è una potente tecnica per la determinazione della struttura dei nanotubi.

È importante notare, tuttavia, che solo nanotubi semiconduttori espongono fluorescenza, così circa un terzo dei tubi non sarà rilevato da questa forma di spettroscopia. Per il campione di nanotubi HiPco studiato dal team di Rice, è stato trovato un pregiudizio significativo verso strutture vicine alle armchair. Non sono stati rilevati i tubi a zig-zag ed i nanotubi armchair non sarebbero naturalmente stati visti dal momento che sono tutti metallici.

4.5 PROPRIETÀ TERMICHE

Carburi cristallini mostrano la più alta conducibilità termica misurata fra tutti i materiali conosciuti. Per il diamante puro la conducibilità termica k è di 2000-2500 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ mentre per la grafite la conduttività nel piano a temperatura ambiente può raggiungere 2000 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Per i nanotubi di carbonio, i valori previsti sono ancora più elevati: i calcoli di David Tománek e colleghi hanno prodotto un valore di 6600 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ per un caso isolato di nanotubo (10, 10) a temperatura ambiente.

I primi lavori sperimentali sulle proprietà termiche dei nanotubi è stata effettuata su funi o fasci di tubi. Il gruppo di Alex Zettl a Berkeley ha misurato la conducibilità termica delle stuoie SWNT, fatta di fasci di corde aggrovigliate. Inizialmente, i valori ottenuti a temperatura ambiente della conducibilità termica delle stuoie non erano alti, circa 2 - 35 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Tuttavia, questi valori non hanno tenuto conto della natura altamente casuale del groviglio di corde. Un tentativo di tradurre questi numeri in una conducibilità termica per le singole corde ha prodotto valori nella gamma 1750 - 5800 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Misure di conducibilità termica di stuoie SWNT sono inoltre stati effettuati a temperature fino a 7 K. È stato accertato che la dipendenza dalla temperatura di k differiva nettamente da quella della grafite. Nella grafite di alta qualità, la conducibilità termica nel piano, che è dominata da fononi acustici, varia in T^{2-3} fino a 150K. La conduttanza termica a bassa temperatura dei campioni di SWNT studiati da Zettl e colleghi varia linearmente con la temperatura ed estrapolata a zero a $T = 0$.

Sembra che non ci sono ancora stati misurazioni della conduttività termica di singoli tubi a parete singola e certamente tali esperimenti rappresenterebbero una grande sfida sperimentale. Le misurazioni sono state effettuate su singoli nanotubi multiwalled, tuttavia, e ancora una volta sono state trovate alte conducibilità, almeno per i tubi prodotti ad arco. Il gruppo di Paul McEuen a Berkeley ha utilizzato un dispositivo di microfabbricazione per misurare la conducibilità termica dei MWNT prodotti da arco-evaporazione con cui sono stati trovati valori superiori a 3000 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente. La conducibilità termica dei MWNT prodotti cataliticamente sembra tuttavia essere molto inferiore: un gruppo di ha prodotto array di tubi su substrati di silicio e, usando un metodo chiamato riflessione pulsata fototermica, ha trovato valori di circa 200 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Come la conduzione elettronica, la conduzione del calore in nanostrutture può diventare quantizzata; questo perché a temperature prossime allo zero assoluto, solo un numero limitato di fononi rimane attivo in piccoli dispositivi.

Con i loro diametri estremamente piccoli ed elevata rigidità, SWNT sono buoni candidati per la misura della conduttanza termica quantizzata grazie alla presenza di un fonone libero dell'ordine di $1 \mu\text{m}$. Takahiro Yamamoto e colleghi hanno dimostrato che la conduttanza termica derivata dal fonone di un SWNT semiconduttore presenta una quantizzazione universale nel limite di bassa temperatura, indipendente dal raggio o dalla geometria atomica. Questo non è ancora stata confermato sperimentalmente tuttavia alcuni studi hanno prodotto risultati che riflettono gli effetti quantistici in una dimensione. Oltre la realizzazione di studi dettagliati delle proprietà termiche dei nanotubi di carbonio, il gruppo di Alex Zettl ha utilizzato i nanotubi per fabbricare un raddrizzatore termico, un dispositivo che indirizza il flusso di calore; è stato ottenuto caricando un'estremità di un tubo con un materiale ad alta densità di massa. E' stato dimostrato che il sistema ha mostrato conduttanza termica asimmetrica con maggiore flusso di calore nella direzione di diminuzione della densità di massa. Tale 'diodo termico' potrebbe essere utile per prevenire il surriscaldamento in dispositivi microelettronici.

4.7 PROPRIETÀ CHIMICHE

Le prime intuizioni sulla chimica dei nanotubi di carbonio sono cresciute in seguito agli sforzi di aprire e riempire i tubi nei primi anni '90. Questi dimostrano chiaramente un aspetto di base della chimica dei nanotubi: sono più reattivi alle estremità.

Infatti, la reazione di nanotubi con acidi e altri reagenti potrebbe essere squisitamente selettiva. Da questi primi lavori, l'interesse per la funzionalizzazione dei nanotubi di carbonio è cresciuta rapidamente. In molti studi il fine della funzionalizzazione è stato semplicemente di solubilizzare i tubi, collegando specie idrofile a queste strutture normalmente idrofobiche. Tuttavia la modificazione chimica dei nanotubi si sta rivelando preziosa in un'ampia gamma di settori, dalla preparazione di compositi di nanotubi di carbonio alla produzione di sensori. Oltre alla funzionalizzazione covalente, vi è un grande interesse per la 'funzionalizzazione non covalente', cioè collegando molecole di nanotubi senza effettivamente formare legami chimici. Il vantaggio di questo approccio è che evita di distruggere la struttura dei tubi, consentendo la conservazione delle loro proprietà. Funzionalizzazione non covalente può essere realizzata formando legami di van der Waals fra gruppi planari e le pareti del tubo o avvolgendo molecole ad elica attorno ai tubi.

4.7.1 FUNZIONALIZZAZIONE DEI NANOTUBI

La funzionalizzazione delle estremità e dei difetti dei nanotubi si verificano quando gli acidi vengono utilizzati nella purificazione di nanotubi e durante l'apertura. Tra gli acidi e le miscele di acidi che sono stati utilizzati per questo sono HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$.

Tali trattamenti portano alla formazione di carbossili ed altri gruppi nei siti attaccati dall'acido. Ulteriori funzionalizzazioni possono essere ottenute per reazione con questi gruppi.

La funzionalizzazione dei fianchi dei nanotubi di solito comporta il trattamento diretto di tubi "incontaminati". Alcune importanti considerazioni sulla reattività dei fianchi dei nanotubi possono essere acquisite da una considerazione sulla chimica del fullerene: studi di differenti fullereni hanno dimostrato che la loro reattività in reazioni di addizione dipende fortemente dalla curvatura.

Un aumento della curvatura del guscio risulta in una maggiore pyramidalization degli atomi sp^2 e quindi una maggiore tendenza a subire reazioni di addizione. Nel caso dei nanotubi, la curvatura è notevolmente inferiore a quella dei piccoli fullereni come il C70, così la funzionalizzazione dei fianchi si verifica solo se viene utilizzato un reagente altamente reattivo. Ne consegue altresì che i nanotubi di piccolo diametro sono suscettibili ad una maggiore reattività rispetto ai tubi di diametro maggiore.

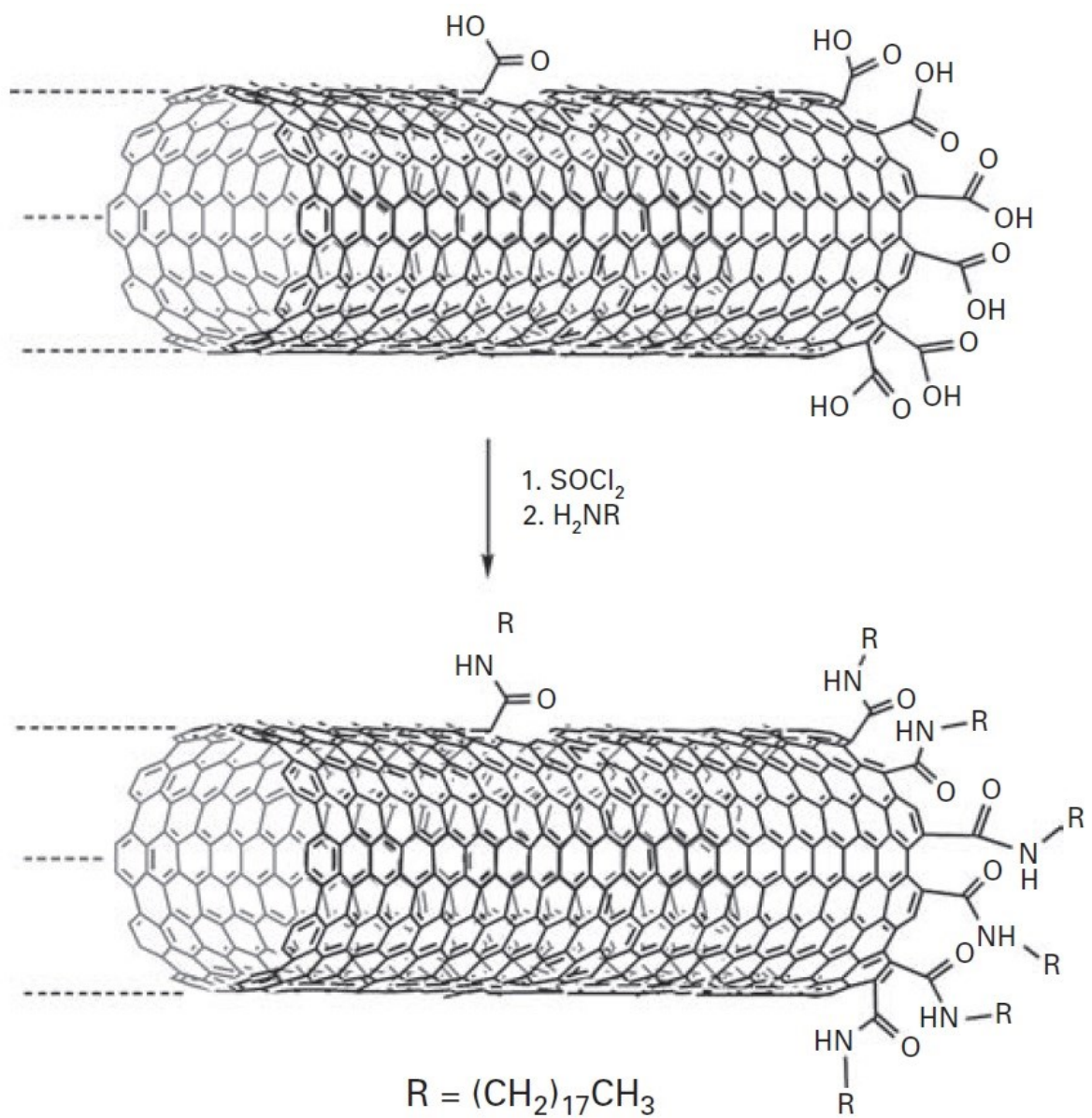


Figura 4.15 Funzionalizzazione all'estremità di un nanotubo.

BUCKYPAPER

Buckypaper è un sottile foglio formato da un aggregato di nanotubi di carbonio. In origine era fabbricato come un modo per gestire i nanotubi di carbonio ma viene anche studiato e sviluppato in applicazioni da diversi gruppi di ricerca, mostrando caratteristiche che lo potrebbero impiegare in vari campi di applicazione come armatura del veicolo, armatura personale e l'elettronica di nuova generazione e display.

Nel 1998, Andrew Rinzler della Rice University e collaboratori hanno descritto un metodo semplice per purificare grandi quantità di nanotubi a parete singola prodotte dalla vaporizzazione laser. Il metodo prevedeva il riflusso della fuliggine in un 2-3M acido nitrico per 45 h, centrifugazione e lavaggio con acqua deionizzata, filtraggio e cottura sottovuoto. Il prodotto finale era costituito da una pellicola sottile e flessibile in cui i tubi venivano tenuti insieme come le fibre di un foglio di carta. Senza l'intenzione di farlo, gli autori avevano prodotto una nuova forma di materiale nanostrutturato di carbonio: buckypaper (un nome appropriato, in quanto il processo di preparazione è simile a l'antica arte della fabbricazione della carta). Sebbene i nanotubi che compongono la carta non sono ultra-puri, buckypaper ha dimostrato di avere alcune interessanti proprietà.

Alcune immagini SEM di campioni a film sottile SWNT prodotti dalla Karlsruhe, Germania, con una tecnica simile a quella di Rinzler sono mostrati in figura 5.1.

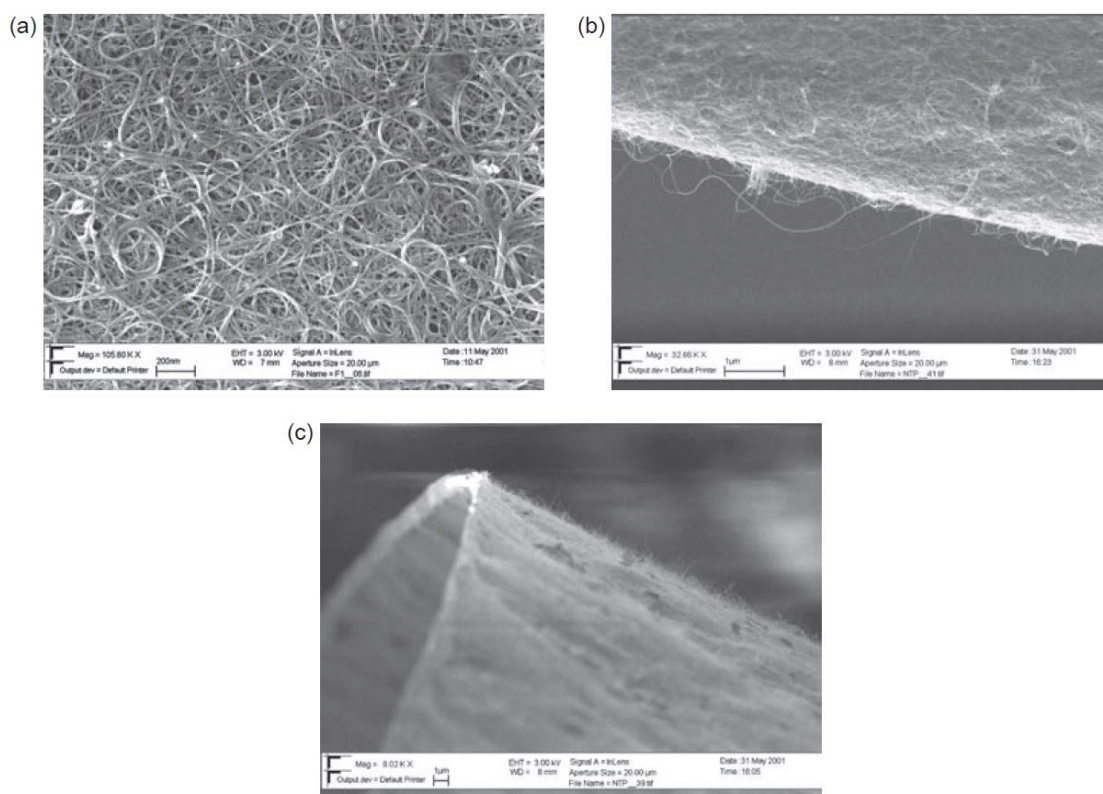


Figura 5.1 Immagini SEM di film SWNT. (a), (b) immagini della superficie in cui viene eseguita la sospensione prima della filtrazione; (c) immagine di un foglio curvo.

Le foto illustrano l'integrità strutturale della carta e il modo in cui può essere formato in forme curve. Le proprietà meccaniche e meccanismi di rottura del buckypaper sono stati studiati dallo stesso gruppo tedesco. Le prove di trazione sono state effettuate su un film SWNT di spessore 14 μm ottenendo tensioni dell'ordine di 10-20 MPa. Per esaminare i meccanismi di rottura, i film sono stati incollati su anelli in rame da 3 mm. L'indurimento del collante mediante essiccazione a temperatura ambiente ha prodotto una contrazione tale che il film fosse sottoposto a forze di trazione. Un piccolo foro è stato quindi fatto nel centro di ciascun campione usando un ago appuntito, per indurre lacerazione.

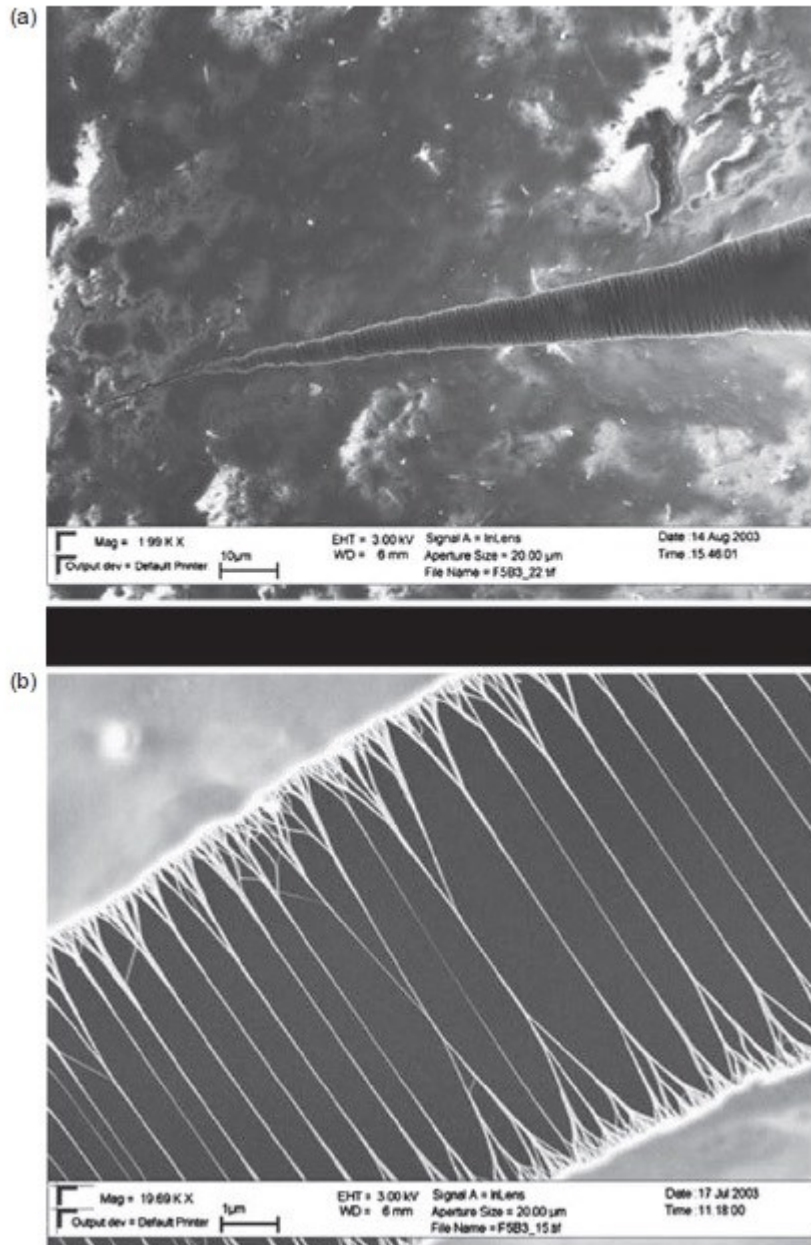


Figura 5.2 (a) Film cracking; (b) Le regioni strette delle fessure venivano spesso colmate da fili SWNT tesi

I metodi generalmente accettati per fare film CNT comportano l'uso di tensioattivi non ionici, ad esempio Triton X-100 e sodio lauryl solfato, che migliora la loro dispersibilità in soluzione acquosa. Queste sospensioni possono essere filtrate con una membrana sotto pressione positiva o negativa per produrre un film uniforme. L'interazione della forza di van der Waals tra la superficie dei nanotubi e il tensioattivo può spesso essere meccanicamente resistente e abbastanza stabile e quindi non vi sono garanzie che tutto il prodotto tensioattivo venga rimosso dalla pellicola CNT dopo la formazione.

Lavaggio con metanolo, un solvente efficace nella rimozione di Triton X, è stato trovato nel causare fessurazioni e deformazioni del film. È stato trovato anche che Triton X può portare a lisi cellulare.

Al fine di evitare effetti collaterali avversi dalla possibile presenza di tensioattivi, un processo di produzione alternativa che può essere utilizzato prevede una compressione frit, la quale non richiede l'uso di tensioattivi o modifica della superficie. Le dimensioni possono essere controllate attraverso la dimensione dell'alloggiamento della siringa e attraverso la massa di nanotubi di carbonio aggiunti. Gli spessori con questo processo sono generalmente maggiori rispetto a quello con l'utilizzo dei tensioattivi e sono stati sintetizzati da 120 micron fino a 650 micron. Il metodo di compressione frit permette la rapida fusione di buckypaper e buckydiscs con recupero del solvente e il controllo sulla geometria 2D e 3D.

La crescita di nanotubi multi parete allineati è stata usata nella sintesi dei film attraverso l'effetto domino. In questo processo, "foreste" di MWNT sono spinti a terra in una sola direzione, comprimendo il loro orientamento verticale nel piano orizzontale, che si traduce nella formazione di buckypaper di elevata purezza senza bisogno di un'ulteriore purificazione o trattamento richiesto.

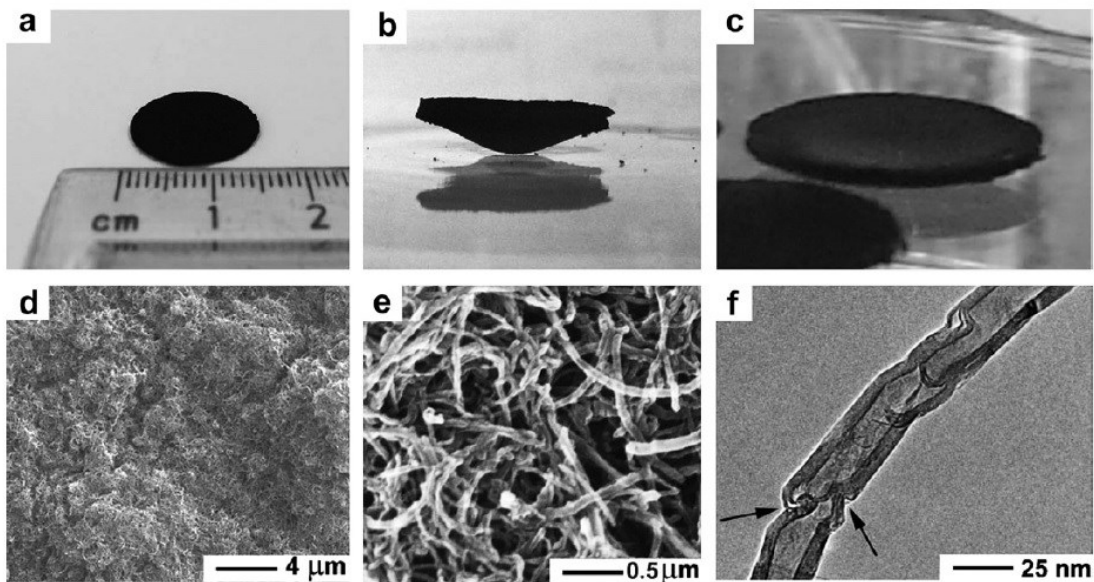


Figura 5.2 In funzione della tensione superficiale del solvente, la compressione frit di MWNT porta: (a) buckypaper planare; (b-c) buckydiscs a forma di cupola con una superficie inferiore convessa e concava; (d) immagine SEM mostra che la superficie buckypaper sembra ondeggiare; (e) Rete intricata di MWNT orientata in modo casuale così da lasciare una struttura porosa; (f) immagine TEM rivela la natura a compartimenti dei MWNT.

I possibili usi del buckypaper che sono oggetto di ricerca:

- Protezione antincendio: materiale di copertura con uno strato sottile di buckypaper che migliora significativamente la resistenza al fuoco dovuta alla riflessione efficiente del calore dal denso, compatto strato di nanotubi di carbonio o fibre di carbonio.
- Se esposto a una carica elettrica, il buckypaper potrebbe essere utilizzato per illuminare schermi di computer e televisori. Potrebbe essere più efficiente, più leggero e potrebbe consentire un livello più uniforme di luminosità rispetto ai correnti a tubo a raggi catodici (CRT) e display a cristalli liquidi (LCD).
- Poiché singoli nanotubi di carbonio sono uno dei materiali più termicamente conduttivi conosciuti, buckypaper si presta allo sviluppo di dissipatori che permetterebbe a computer e altre apparecchiature elettroniche di disperdere il calore in modo più efficiente di quanto sia attualmente possibile. Questo, a sua volta, potrebbe portare ad ancora maggiori progressi nella miniaturizzazione elettronica.
- Films potrebbero anche proteggere i circuiti elettronici e dispositivi all'interno di aerei da interferenze elettromagnetiche che possono danneggiare le apparecchiature e modificare le impostazioni. Allo stesso modo, questi film potrebbe consentire agli aerei militari di proteggere le loro "firme" elettromagnetiche, che possono essere rilevate tramite radar.
- Buckypaper potrebbe agire come una membrana filtrante per intrappolare microparticelle in aria o liquido . Poiché i nanotubi in buckypaper sono insolubili e possono essere funzionalizzati con una varietà di gruppi funzionali, possono rimuovere selettivamente composti o possono agire come sensore.
- Prodotto in quantità abbastanza elevate e ad un prezzo economicamente sostenibile, compositi buckypaper potrebbero servire come blindatura efficace.
- Buckypaper può essere usato per coltivare tessuto biologico, come le cellule nervose.
- Buckypaper può essere elettrificato o funzionalizzato per favorire la crescita di tipi specifici di cellule.
- Il coefficiente di Poisson dei nanotubi di carbonio buckypaper può essere controllato e ha esibito un comportamento auxetic, in modo da essere utilizzato come muscoli artificiali.

COMPOSITI DI NANOTUBI DI CARBONIO

Molte delle proprietà eccezionali dei nanotubi di carbonio possono essere meglio sfruttate integrando i nanotubi in qualche forma di matrice. Le proprietà meccaniche eccezionali, in particolare, hanno spinto l'enorme interesse per la produzione di materiali compositi contenenti nanotubi.

In molti casi, questi compositi hanno impiegato matrici polimeriche ma c'è anche interesse in altri materiali come matrice, ceramiche e metalli su tutti.

Preparare tali composti non è privo di difficoltà, tuttavia, a causa della tendenza dei nanotubi a stare insieme, a formare legami tra tubi e matrice e problemi connessi con le proprietà fisiche di alcune miscele nanotubo - matrice.

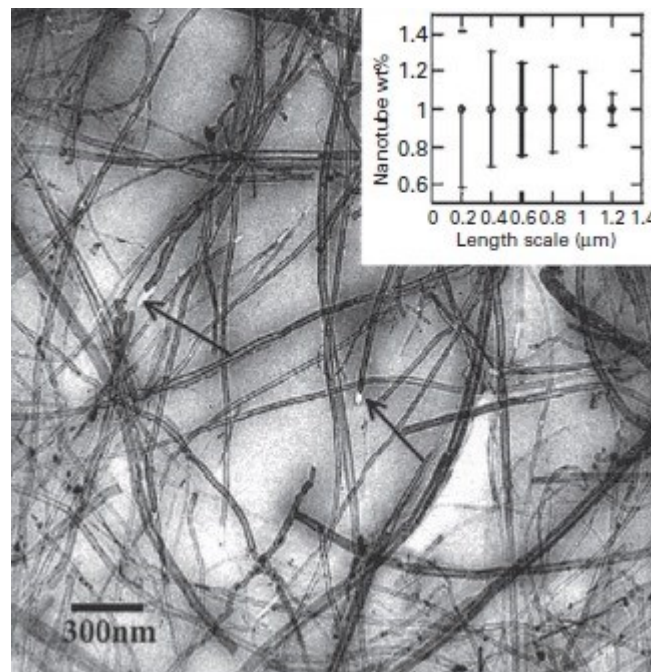


Figura 6.1 Immagine TEM di un film sottile di composito MWNT / polistirolo preparato dalla soluzione di miscelazione con agitazione ultrasonica. Inserto mostra la distribuzione delle lunghezze di nanotubi

6.1 PREPARAZIONE DEI COMPOSITI DI NANOTUBI CON MATRICE POLIMERICA

6.1.1 SOLUZIONE PER MISCELAZIONE

Forse il metodo più semplice per la preparazione di compositi nanotubi / polimero comporta la miscelazione di dispersioni di nanotubi con soluzioni di polimero e poi evaporare i solventi in modo controllato. Questo metodo è stato usato con una gamma di polimeri, compreso l'alcole polivinilico, polistirene, policarbonato e altri. Al fine di facilitare la solubilizzazione e miscelazione, i nanotubi sono spesso funzionalizzati prima di aggiungere alla soluzione di polimero. In un primo esempio di questo approccio, Windle e colleghi hanno utilizzato trattamenti acidi per disperdere MWNT prodotti cataliticamente in acqua e poi fatti compositi nanotubi / PVA semplicemente miscelando una di queste dispersioni con una soluzione acquosa del polimero e gettando le miscele come film. Sono stati compiuti studi successivi dell'effetto di funzionalizzazione covalente sulle proprietà composite e problemi possono sorgere con la compatibilità dei gruppi funzionali con la matrice polimerica. Per evitare questo, i nanotubi possono essere funzionalizzati con polimeri che sono strutturalmente simili o identici ai polimeri della matrice. Questo approccio è stato utilizzato da Ya-Ping Sun da Clemson University e collaboratori per produrre compositi SWNT / PVA e da Jonathan Coleman del Trinity College di Dublino per legare SWNT con polimeri alogenati. Un'alternativa alla funzionalizzazione covalente è quella di aggiungere un tensioattivo alla sospensione del nanotubo. Il vantaggio è che la struttura dei tubi non viene perturbata.

Funzionalizzazione dei nanotubi o l'aggiunta di un tensioattivo, non è sempre necessaria per preparare un polimero composito utilizzando la soluzione per miscelazione.

Un potenziale problema con la soluzione di miscelazione è che i nanotubi possono agglomerarsi durante l'evaporazione del solvente, portando ad una distribuzione non omogenea nella matrice. Questo può essere alleviato da spin-casting, che riduce il tempo di evaporazione.

Un'altra tecnica che è stata usata per produrre fibre di nanotubi / polimero è Electrospinning.

6.1.2 PROCESSO PER FUSIONE

La soluzione per miscelazione è limitata a polimeri che si dissolvono nei comuni solventi. Un'alternativa è quella di utilizzare polimeri termoplastici (cioè polimeri che si ammorbidiscono e sciolgono quando riscaldati), e quindi applicare tecniche di lavorazione a caldo. Lo svantaggio è raggiungere dispersioni omogenee di nanotubi in fusi è generalmente più difficile che con soluzioni ed alte concentrazioni di tubi sono difficili da raggiungere a causa delle alte viscosità della miscela. Tuttavia, la dispersione di nanotubi può essere migliorata utilizzando shear mixing. Inoltre, la lavorazione del fuso si presta a tecniche come estrusione e stampaggio ad iniezione.

6.1.3 IN SITU POLYMERIZATION

Un metodo alternativo per la preparazione di compositi nanotubi / polimero è di usare il monomero piuttosto che il polimero come materiale di partenza, e quindi eseguire polimerizzazione in situ.

Wolfgang Maser e collaboratori sono stati tra i primi a utilizzare questo metodo, per preparare un composito MWNT / polianilina. Essi hanno dimostrato che i compositi con MWNT fino al 50% in peso possono essere prodotti in questo modo. Misure di trasporto sul composito hanno rivelato grandi cambiamenti nel comportamento elettronico, confermando forte interazione tra nanotubi e polimero. Da questo primo lavoro, molti altri compositi di nanotubi / polimero sono stati realizzati utilizzando polimerizzazione in situ, inclusi MWNT / polistirene, MWNT / poliuretano, MWNT / polipirrolo e MWNT / nylon.

6.2 PROPRIETÀ DEI COMPOSITI

6.2.1 PROPRIETÀ MECCANICHE

Gran parte del lavoro sulla preparazione di compositi nanotubi / polimero è stata guidata dal desiderio di sfruttare la rigidità e la resistenza dei tubi. Anche quando l'interesse si è concentrato su altre proprietà, la capacità di nanotubi di migliorare le caratteristiche meccaniche di un polimero è stato spesso un vantaggio prezioso.

Le proprietà meccaniche dei compositi nanotubi / polistirene sono stati studiati dal gruppo del Kentucky. Sono stati usati due campioni di MWNT cataliticamente prodotti, uno con una lunghezza media di circa 15 micron, l'altro con una lunghezza media di circa 50 micron. Con l'aggiunta di 1 % in peso di nanotubi hanno ottenuto un aumento del 36 % e del 42 % nella rigidità elastica del polimero rispettivamente per tubi corti e lunghi. In entrambi i casi è stato osservato un aumento del 25 % nella resistenza alla trazione.

Calcoli teorici, effettuati ipotizzando un modulo nanotubo di 450 GPa, ha determinato un aumento di 48 % e 62 % nella rigidità del polimero per tubi corti e lunghi. Lo stretto contratto, entro il 10 %, tra i moduli composti sperimentali e teoricamente previsti indicano che i carichi di trazione esterni sono stati trasmessi con successo per i nanotubi di tutta l'interfaccia tubo - polimero. A concentrazioni più elevate di nanotubi, i cambiamenti nelle proprietà meccaniche dei compositi erano più pronunciati. Per compositi MWNT / polistirolo contenenti 2,5-25% in volume, il modulo di Young è aumentato progressivamente da 1,9GPa a 4,5 GPa, con i maggiori incrementi verificatosi quando il contenuto MWNT era pari o superiore al 10%. Tuttavia, la dipendenza della resistenza alla trazione con la concentrazione di nanotubo è più complessa. Alle concentrazioni più basse ($\leq 10\%$ in volume), la resistenza alla trazione è diminuita dal valore del polimero ordinario di circa 40 MPa.

Un gruppo dalla Pennsylvania ha trovato che il modulo elastico della fibra di PE è stato migliorato da 0,65GPa a 1,25 GPa con l'aggiunta del 5% in peso di SWNT. Lo stesso gruppo ha anche riferito risultati eccellenti con loro compositi SWNT / nylon: l'incorporazione del 2% in peso di SWNT ha prodotto un miglioramento del 214% nel modulo elastico e un aumento del 162% nello snervamento rispetto al nylon puro.

Queste proprietà erano indubbiamente in parte dovuto al fatto che sono stati usati nanotubi funzionalizzati, producendo un forte legame nanotubo-polimero.

Forse le più imponenti proprietà meccaniche sono state osservate con le fibre SWNT / PVA preparati da Baughman e colleghi. Questi avevano modulo di Young fino a 80GPa, resistenza a trazione di 1.8 GPa e l'alta tenacità, suggerendo applicazioni come giubbotti antiproiettile.

6.2.2 PROPRIETÀ ELETTRICHE

Così come le proprietà meccaniche, le proprietà elettriche dei compositi di nanotubi di carbonio / polimeri sono state ampiamente studiate in un numero di categorie distinte. In alcuni casi sono stati utilizzati i nanotubi per aumentare la conduttività relativamente bassa di polimeri non conduttori a basso costo. Altri studi hanno coinvolto l'incorporazione di nanotubi in polimeri conduttori.

Studi pubblicati suggeriscono che i nanotubi di carbonio costituiscono una grande promessa nel ridurre la carica elettrostatica dei polimeri non conduttori. I nanotubi hanno anche altri vantaggi rispetto ai riempitivi convenzionali, quali fibre di carbonio, in quanto sono più suscettibili al trattamento e possono essere più facilmente dispersi in tutta la matrice. Oltre agli studi disponibili in letteratura, vi è indubbiamente una grande quantità di lavoro commerciale in corso sull'uso dei nanotubi per ridurre la carica elettrostatica della plastica. In realtà, plastiche contenenti nanotubi vengono già utilizzate in prodotti commerciali. Questi includono tubazioni del carburante nelle automobili, dove i nanotubi aiutano a dissipare ogni carica pericolosa. Polimeri termoplastici contenenti nanotubi sono utilizzati anche in alcune parti di automobili esterne, in modo che possano essere collegati a terra durante la verniciatura elettrostatica.

Considerando i compositi in cui la matrice è un polimero conduttivo la maggior parte degli studi in questo campo hanno coinvolto polianilina (PANI), un polimero conduttore, con molte caratteristiche interessanti, come la lavorabilità e la stabilità ambientale. C'è stato interesse nell'aggiunta di nanotubi in questo polimero, sia per garantire una maggiore conducibilità che per migliorare le proprietà meccaniche. I nanotubi sono stati trovati avere una forte influenza sulle proprietà di trasporto del polimero. Pertanto, la resistività a temperatura ambiente del composito è risultato essere un ordine di grandezza inferiore a quella di polianilina puro, mentre la resistività a bassa temperatura era molto più piccola di quella del PANI o di MWNT.

6.3 COMPOSITI NANOTUBI DI CARBONIO CON MATRICE IN CERAMICA O METALLICA

Le ceramiche hanno rigidzze elevate e stabilità termica ma relativamente bassi carichi di rottura. Incorporando nanotubi di carbonio in una matrice ceramica ci si potrebbe aspettare di produrre un composito sia con durezza che stabilità ad alta temperatura. Tuttavia, ottenere una dispersione omogenea di tubi in un ossido, con forte legame tra tubi e matrice, presenta invece più di una sfida. Vari approcci sono stati adottati per l'incorporazione di nanotubi in ossidi e queste saranno ora riassunti, cominciando con i tentativi di produrre compositi nanotubi / allumina.

Alain Peigney dell'Università di Tolosa e colleghi sono stati tra i pionieri in questo campo. Essi hanno sviluppato una tecnica geniale che coinvolge l'impregnare la ceramica con metalli catalitici, quali Fe, con lo scopo di sviluppare nanotubi, producendo il precursore di un composito nanotubo / ossido. Le polveri risultanti possono essere pressate a caldo per formare il composito finale. Le proprietà meccaniche di questi compositi, tuttavia, sono state generalmente piuttosto deludenti. Un problema è che i nanotubi possono essere danneggiati durante la pressatura a caldo e così le forze di frattura dei compositi sono spesso solo leggermente superiori a quelli delle ceramiche puri.

Migliori proprietà meccaniche sembrano essere state realizzati con compositi nanotubi / ceramici realizzati con la tecnica della sinterizzazione spark - plasma (SPS). In questo processo, il materiale campione è disposto in uno stampo di grafite tra gli elettrodi in acciaio inox, a cui viene applicata la pressione. Impulsi di corrente (fino a 20 000 A), vengono poi passate attraverso lo stampo e attraverso il campione. Questo riscalda il campione e risulta in scintille prodotte tra le particelle adiacenti. Questo trattamento favorisce la formazione di un collo tra le particelle e rapida sinterizzazione. Un importante vantaggio di SPS è che permette alle polveri ceramiche di essere ricotte a temperature più basse e per tempi molto più brevi rispetto ad altri processi di sinterizzazione e quindi porta alla realizzazione di ceramica completamente densa o compositi con microstrutture nanocristalline. A differenza di altri procedimenti utilizzati per preparare compositi nanotubi / ossido, SPS non danneggia i nanotubi.

I materiali compositi contenenti fibre di carbonio convenzionali in una matrice metallica come alluminio o magnesio sono utilizzati in numerose applicazioni specialistiche. Tali compositi combinano bassa densità ad alta resistenza e modulo che li rende particolarmente attraenti per l'industria aerospaziale. Vi è un crescente interesse per l'aggiunta di nanotubi di carbonio a matrici metalliche.

Lavoro pionieristico è stato realizzato da Toru Kuzumaki e colleghi dell'Università di Tokyo ha descritto la preparazione di un composito di nanotubi / alluminio nel 1998. Il loro metodo consisteva miscelazione di un campione di nanotubi con una polvere fine Al, montare il composto in una guaina argento 6 mm e poi disegno e riscaldamento del filo a 700 ° C in un forno a vuoto . Il risultato è stato un filo composito in cui i nanotubi sono parzialmente allineati lungo la direzione assiale. I carichi di rottura dei fili compositi così preparati erano paragonabili a quelli di Al puro ma i fili compositi mantengono questa forza dopo ricottura prolungata a 600°C mentre la forza di puro Al diminuisce di circa il 50 % dopo questo trattamento.

Una grande quantità di lavoro è stata effettuata su compositi nanotubi / alluminio da questi primi studi e in molti casi sono stati trovati miglioramenti significativi delle proprietà meccaniche rispetto al metallo puro. Una quantità limitata di lavoro è stato fatto su nanotubi da incorporare in altri metalli come il titanio e magnesio.

CONCLUSIONI

Pochi materiali possono essere stati più intensamente studiati rispetto ai nanotubi di carbonio. Come conseguenza della enorme quantità di lavoro svolto su queste strutture dal 1991, ora abbiamo una ricchezza di informazioni sulle loro proprietà elettroniche, meccaniche, termiche, ottiche e come collegare o immettere cose al di fuori o dentro ai tubi.

Siamo in grado di manipolare i nanotubi ed incorporarli in matrici polimeriche, ceramiche o metalliche. Attualmente, però, ci sono ancora relativamente pochi prodotti contenenti nanotubi sul mercato. I pochi prodotti commerciali che sono emersi, sono in settori altamente specializzati. Sarebbe giusto dire, quindi, che i nanotubi di carbonio non hanno ancora adempiuto il loro potenziale.

La ragione principale di questo è abbastanza semplice: sono ancora troppo costosi. Il prezzo di nanotubi a parete singola è attualmente di oltre 100 dollari al grammo, rispetto ai circa 30 dollari al grammo per l'oro. Chiaramente c'è ancora molto lavoro da fare per migliorare la qualità e la resa della produzione di nanotubi.

In una conferenza nel 1993 Richard Smalley ha riassunto la sua opinione sulla questione più importante nella ricerca di nanotubi parafrasando Bill Clinton: 'E' il meccanismo, stupido'. In questa fase iniziale dello sviluppo del soggetto, Smalley si rese conto che una scienza sul nanotubo completamente matura potrebbe essere costruita solo sul solido fondamento di una comprensione del meccanismo di crescita. Senza una tale comprensione ci sarebbero poche speranze di sviluppo di tecniche per la preparazione di nanotubi con strutture definite o per la sintesi di massa di nanotubi di alta qualità.

Più di vent'anni dopo, il problema centrale della scienza sul nanotubo è ancora il meccanismo.

Anche se sono stati compiuti progressi, i meccanismi di crescita di entrambi i nanotubi a singola e multipla parete rimangono controversi. In particolare, il meccanismo dettagliato di formazione del tubo a parete multipla nell'arco rimane oscuro. Questo nonostante il fatto che alcune delle proprietà più spettacolari dei nanotubi siano state dimostrate utilizzando MWNT ad arco.

In un certo senso, quindi, la scienza sul nanotubo è davanti a se stessa. Noi sappiamo come fare transistor a singolo elettrone da singoli nanotubi di carbonio ma non sappiamo come preparare i nanotubi con una struttura definita. Forse è il momento per un cambiamento nell'enfasi della ricerca sul nanotubo, di distanza da alcune di queste aree più spettacolari verso la questione fondamentale: capire come queste strutture stupefacenti effettivamente crescono.

BIBLIOGRAFIA

- PETER J. F. HARRIS, "Carbon Nanotube Science: Synthesis, Properties and Applications" Cambridge University Press 2009
- LIMING DAI, "Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications" 2006
- WHITBY RLD et al., "Geometric control and tuneable pore size distribution, Carbon" (2008), doi:10.1016/j.carbon.2008.02.028
- M. MEYYAPPAN, "CARBON NANOTUBES SCIENCE AND APPLICATIONS"
- KAZUYOSHI TANAKA, TOKIO YAMABE, KENICHI FUKUI, "The Science and Technology of Carbon Nanotubes" 1999