



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO
SCUOLA DELLE SCIENZE DI BASE E APPLICARE

Dottorato di ricerca in Scienze Chimiche / Scuola delle Scienze di Base e Applicate

**Preparazione e caratterizzazione di compositi polimerici funzionali
a base di nanostrutture carboniose**

Settore scientifico disciplinare
Chim/02

TESI DI
ANTONINO CATALDO

COORDINATORE DEL DOTTORATO
PROF. PAOLO G.M. LO MEO

TUTOR
PROF. EUGENIO CAPONETTI
CO-TUTOR
DOTT. STEFANO BELLUCCI

CICLO XXV - ANNO ACCADEMICO 2012-2014

DOTTORATO







Presentazione

Obiettivo di questo lavoro è la realizzazione di materiali nanocompositi polimerici utilizzando come matrice la resina epossidica commerciale Epikote828 e come filler nanotubi di carbonio (CNT) e nanoplacchette di grafene (GNP) e la caratterizzazione funzionale per applicarli come schermi per interferenze elettromagnetiche.

Per correlare le proprietà funzionali alle proprietà morfologico-strutturali, i materiali sono stati analizzati mediante microscopia acustica a scansione (SAM) per valutare la dispersione del filler, spettroscopia Raman e per verificare risonanza magnetica nucleare in stato solido (ss-NMR) per studiare le interazioni filler-matrice e test di nanoindentazione per studiare l'effetto della presenza dei filler sulla struttura della matrice. Le proprietà morfologico-strutturali dei compositi, quindi, sono state correlate alle proprietà dielettriche ed elettromagnetiche mediante spettroscopia dielettrica: si è studiata la variazione della costante dielettrica e il comportamento come schermo per le microonde al variare della concentrazione di filler.

Si è trovato che:

- la struttura dei filler non viene modificata durante il trattamento effettuato per la preparazione dei materiali, ciò è stato evidenziato dalla spettroscopia Raman;
- l'aggiunta dei filler carboniosi modifica le proprietà della matrice migliorandone le proprietà meccaniche, come riscontrato dai test di nanoindentazione e dai tempi di rilassamento ottenuti dalla tecnica di ss-NMR;
- tra i filler, i CNT hanno migliorato più efficacemente le proprietà meccaniche (~50% della durezza rispetto alla matrice pura);
- le proprietà dielettriche ed elettromagnetiche dei nanocompositi testate mediante analizzatore di impedenza e analizzatore di rete vettoriale sono esaltate dalla presenza dei filler carboniosi
- tra i nanocompositi i materiali caricati con GNP manifestano le migliori proprietà schermanti (abbattimento di ~80% della radiazione incidente)



Le differenze sono state associate al cambiamento di dimensionalità, unidimensionale (1D) per i CNT e bidimensionale per le GNP (2D). La struttura bidimensionale consente la formazione di un network più esteso rispetto alla struttura unidimensionale a parità di concentrazione che migliora ed esalta le proprietà di schermatura elettromagnetica.



Ringraziamenti



Desidero ringraziare il direttore dell'Institute for Nuclear Problems Prof. S. Maksimenko e la prof.ssa P. Kuzhir della Belarus State University per avermi ospitato presso le loro strutture e per la loro preziosa collaborazione per la parte di caratterizzazione elettromagnetica



Desidero ringraziare la Prof.ssa R. Kotsilkova e il Prof. E. Ivanov della Bulgarian Academy of Science per avermi ospitato presso le loro strutture e per la loro preziosa collaborazione per la parte di caratterizzazione di nanoindentazione



Desidero ringraziare l'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare per il supporto finanziario grazie a una borsa di studio biennale, e i progetti europei FAEmCar e By-NANOERA per il supporto finanziario alle missioni all'estero.

Infine desidero ringraziare i colleghi del gruppo di ricerca del Prof. Caponetti, la Prof.ssa D. Chillura Martino, la Dott.ssa M. L. Saladino, il Dott. G. Nasillo, il Dott. A. Spinella, F. Armetta e S. Bastone, i colleghi del gruppo del Dott. Bellucci, Ing. F. Micciulla, S. Bistarelli, M. Mastrucci e le colleghe di dottorato I. Calabrese e M. Massaro per il loro supporto e la loro amicizia durante questi anni di dottorato.



*Alla mia famiglia, Mamma, Papà e Marco
per la loro lontana vicinanza senza il cui supporto
e sostegno non sarei riuscito a fare nulla*

*A Chiara
la più bella scoperta fatta in tre anni*

*Alla micella e agli amici sparsi per il mondo
che anche solo con una parola
mi sono stati vicino*



Indice

1.1 La Nanotecnologia.....	12
1.2 Nanotubi di carbonio (CNTs).....	19
Struttura dei nanotubi di carbonio	19
Single wall nanotubes (SWNTs)	20
Multi wall Nanotubes (MWNTs)	22
Proprietà elettriche.....	23
1.3 Grafene	25
Struttura	25
Proprietà elettriche.....	27
1.4 Nanocompositi.....	34
2. Parte sperimentale.....	40
2.1 Preparazione nanocompositi Epikote 828/CNT, Epikote 828/GNP.....	40
2.3 Tecniche di caratterizzazione	46
Microscopia acustica a scansione (SAM).....	46
Risonanza magnetica nucleare in stato solido (s-s NMR).....	47
Spettroscopia Raman	47
Nanoindentazione	48
Spettroscopia dielettrica	48
3. Risultati e discussione	49
3.1 Caratterizzazione morfologico stutturale.....	49
3.2 Caratterizzazione fuzionale	72
4. Conclusioni.....	81
Appendici	84
Attività scientifica.....	84
Spettroscopia ss-NMR.....	89
Test micromeccanici di nanoindentazione	99
Spettroscopia Raman	102
Microscopia acustica	109
Caratterizzazione dielettrica	113
Bibliografia.....	115



Lista delle figure

Figura 1 Vaso di Licurgo, Licurgo intrappolato da Ambrosia ©The Trustees of British Museum	12
Figura 2 La coppa di Licurgo osservata in luce riflessa (sinistra) e in luce trasmessa (destra) ©The Trustees of British Museum	13
Figura 3 Immagine al microscopio a Trasmissione Elettronica (TEM) di una particella in lega Ag-Au presente all'interno della matrice vetrosa della coppa ³ ©The Trustees of British Museum	14
Figura 4 (a) Cacciatori, G. di Paoluccio, 1510– 1515; (b) Grottesche, Mastro Giorgio, 1518; (c) Stemma Ricci, Mastro Giorgio 1522; (d) Stemma Vitelli, Mastro Giorgio 1527; (e) Caduta di Phaetonl, Mastro Giorgio, 1527; (f) Pico, Circe e Canente, Mastro Giorgio, 1528 (copyright C2RMF – photograph D. Bagault)	15
Figura 5 Richard Feynman durante una lezione al CalTech	16
Figura 6 Sequenza di immagini STM che illustrano la costuzione della scritta IBM ⁸	17
Figura 7 Crescita della letteratura nano. La linea verde indica il numero di nuove riviste di nanotecnologia lanciate ogni anno dal 1985 ad oggi; la linea blu è un conteggio cumulativo di tutte le riviste di nanotecnologia (comprese quelle che hanno cessato la pubblicazione); la linea rossa comprende solo i periodici correnti (definiti come le riviste che hanno pubblicato almeno un'edizione datata '2009' o '2010' al 30 ottobre 2010). sono incluse solo riviste che pubblicano ricerche scientifiche originali; newsletter, serie di libri, magazine e atti di conferenze sono state escluse. La linea viola indica il numero di riviste in 'nanoscienze e delle nanotecnologie' categoria del JCR.....	18
Figura 8 Numero annuo di pubblicazioni scientifiche per Nanotecnologie e Nanomateriali selezionati dal 2001 al 2010 Fonte: <i>Science Citation Index</i>	18
Figura 9 Schema di formazione dei nanotubi di Carbonio.....	19
Figura 10 Definizione della cella unitaria di un nanotubo di carbonio in cui sono tracciati i vettori dell'unità di cella(a_1 e a_2), il vettore chiralità C (corrispondente ad OA) e angolo di chiralità θ	20
Figura 11 .Rappresentazione dei principali indici chirali, sul piano di grafene, per la determinazione di CNT zig-zag ed Armchair.....	22
Figura 12 Micrografie al microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM), mostrano MWNTs con differenti diametri e numero di pareti.	23
Figura 13 Prova sperimentale della quantizzazione della conducibilità dei CNT.....	24
Figura 14 a) Rappresentazione del reticolo e b) del reticolo reciproco del grafene (Adattata da [1] ²³)	25
Figura 15: In alto la struttura a nido d'ape del grafene; in basso l'esemplificazione della costruzione di altre strutture grafiteche a partire dal grafene.....	26
Figura 16: Morfologia del grafene libero	27
Figura 17: Rappresentazione degli bande elettroniche π del grafene. Nello zoom, il dettaglio degli stati elettronici attorno al punto K (Adattata da ²³)	28
Figura 18: Diagramma delle bande elettroniche in funzione dello spazio del reticolo reciproco (Adattata da ²⁹).....	29



Figura 19: Dipendenza della mobilità dalla concentrazione dei portatori di carica	31
Figura 20: Determinazione della conducibilità minima in cinquanta dispositivi contenenti grafeni (Adattata da [11] ³³).....	32
Figura 21: Struttura a bande della grafite con due piani (grafene bilayer); il riquadro mostra la parziale sovrapposizione delle bande nel punto K (Adattata da ⁴⁰).....	33
Figura 22: Andamento della sovrapposizione di banda nel punto K in funzione del numero N_1 di piani della grafite (Adattata da ⁴⁰)	33
Figura 23 Meccanismo di espansione: a sinistra con una bassa e a destra con un'alta velocità di riscaldamento.....	42
Figura 24 Micrografie SEM a differenti ingrandimenti del campione di GNP ottenute con un potenza di irradiazione di 800W.....	43
Figura 25 Micrografie TEM di un campione di grafite Asbury® irradiata con microonde. Nelle immagini è possibile osservare: la presenza di GNP sovrapposte casualmente con dimensioni di 5-10 μm	44
Figura 26 Immagine acustica della superficie della resina epossidica pura.....	49
Figura 27 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica della superficie della resina epossidica pura.....	50
Figura 28 Immagine acustica del bulk della resina epossidica posta ad una profondità di 540 μm dalla superficie	50
Figura 29 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica della resina epossidica pura	51
Figura 30 Immagini in sezione del composito secondo due diversi piani trasversi della resina epossidica pura	52
Figura 31 Immagine acustica della superficie del campione Epoxy/GNP 1%.....	53
Figura 32 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica della superficie del campione Epoxy/GNP 1%	53
Figura 33 Immagine acustica del bulk del campione Epoxy/GNP 1% posto a 300 μm dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μm	54
Figura 34 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica del campione Epoxy/GNP 1% posto a 300 μm dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μm	54
Figura 35 Immagine acustica del bulk del campione Epoxy/GNP 1% posto a 600 μm dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μm	55
Figura 36 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica del campione Epoxy/GNP 1% posto a 600 μm dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μm	55
Figura 37 Immagini in sezione del composito secondo due diversi piani trasversi del campione Epoxy/GNP 1%	56
Figura 38 Immagine acustica della superficie del campione Epoxy/CNT 1%.....	57
Figura 39 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica della superficie del campione Epoxy/CNT 1%	57
Figura 40 Immagine acustica di bulk del campione Epoxy/CNT 1% posto a 200 μm dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μm	58



Figura 41 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica del campione Epoxy/CNT 1% posto a 200 μ m dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μ m (bulk).....	58
Figura 42 Immagine acustica di bulk del campione Epoxy/CNT 1% posto a 700 μ m dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μ m	59
Figura 43 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica del campione Epoxy/CNT 1% posto a 700 μ m dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μ m.....	59
Figura 44 Immagini in sezione del composito secondo due diversi piani trasversi del campione Epoxy/CNT 1%	60
Figura 45 Spettri Raman della resina pura (rosso), dei CNT (nero) e del composito Epoxy/CNT (rosa)	61
Figura 46 Spettri Raman della resina pura (verde), dei CNT (blu) e del composito Epoxy/CNT (rosso)	62
Figura 47 Spettri Raman della resina pura (rosso), dei GNP (rosa) e del composito Epoxy/GNP (porpora)	62
Figura 48 Spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR della resina pura (a), del composito Epoxy/CNT 1% (b) e del composito Epoxy/CNT 1% (c).....	64
Figura 49 Andamento dei valori di $T_{1\rho}\text{H}$ per la resina pura (nero), il composito Epoxy/CNT (rosso) e il composito Epoxy/GNP in funzione del chimica shift	65
Figura 50 Andamento dei valori di T_{CH} per la resina pura (nero), il composito Epoxy/CNT (rosso) e il composito Epoxy/GNP in funzione del chimica shift	67
Figura 51 Andamento dei valori di $T_{1\rho}\text{C}$ per la resina pura (nero), il composito Epoxy/CNT (rosso) e il composito Epoxy/GNP (verde) in funzione del chemical shift.....	68
Figura 52 Curve carico-displacement (sinistra) e valori di modulo elastico apparente (Δ) e durezza (\circ) (destra) ottenuti dopo 48 test di nanoindentazione sulla resina pura	70
Figura 53 Curve carico-displacement (sinistra) e valori di modulo elastico apparente (Δ) e durezza (\circ) (destra) ottenuti dopo 48 test di nanoindentazione sul composito Epoxy/CNT	70
Figura 54 Curve carico-displacement (sinistra) e valori di modulo elastico apparente (Δ) e durezza (\circ) (destra) ottenuti dopo 48 test di nanoindentazione sul composito Epoxy/GNP	71
Figura 55 Nanodurezza (sinistra) e modulo di Young (destra) dei compositi Epoxy/CNT e Epoxy/GNP in funzione della concentrazione	72
Figura 56 Permittività dielettrica parte reale (sinistra) e parte immaginaria (a destra) in funzione della frequenza per i nanocompositi caricati con CNT nel range di frequenze 20 Hz a 2 MHz.....	73
Figura 57 Permittività dielettrica parte reale (sinistra) e parte immaginaria (a destra) in funzione della frequenza per i nanocompositi caricati con GNP nel range di frequenze 20 Hz a 2 MHz.....	73
Figura 58 Permittività dielettrica parte reale (sinistra) e parte immaginaria (a destra) in funzione della frequenza per i nanocompositi caricati con CNT nel range di frequenze 0.1- 10 GHz.....	74



Figura 59 Permittività dielettrica parte reale (sinistra) e parte immaginaria (a destra) in funzione della frequenza per i nanocompositi caricati con GNP nel range di frequenze 0.1- 10 GHz.....	74
Figura 60 Uno spettro di permittività dielettrica in un ampio intervallo di frequenze. Sono mostrate la parte reale e immaginaria della permittività con rappresentati i vari processi.	75
Figura 61 Andamento della Trasmittanza per i compositi caricati con CNT in funzione della frequenza	77
Figura 62 Andamento della Trasmittanza per i compositi caricati con GNP in funzione della frequenza	77
Figura 63 Andamento della Riflettanza per i compositi caricati con CNT in funzione della frequenza	78
Figura 64 Andamento della Riflettanza per i compositi caricati con GNP in funzione della frequenza	78
Figura 65 Andamento dell'Assorbanza per i compositi caricati con CNT in funzione della frequenza	79
Figura 66 Andamento dell'Assorbanza per i compositi caricati con GNP in funzione della frequenza	79
Figura 67 Raffigurazione grafica dei sistemi studiati: a destra con i CNT, a sinistra le GNP (Adattata da ⁸¹).....	80
Figura 68 Depth-sensing indentation: curva P-h	99
Figura 69: Riassunto schematico per la procedura Oliver-Pharr per il calcolo di durezza e modulo elastico per una prova standard di nanoindentazione. INPUT: una generica curva Carico-Affondamento, OUTPUT: la durezza e il modulo elastico calcolati al carico massimo nel momento di inizio della fase di scarico.	101
Figura 70: Spettri Raman di alcune strutture carboniose (Adattata da ⁸⁴).....	102
Figura 71: a) Movimento di stretching sul piano dei legami C sp ² , b) movimento di breathing dell'anello carbonioso (Adattata da ⁸⁵).....	103
Figura 72: Meccanismi di attivazione dei processi Raman (Adattato da ⁸⁶)	103
Figura 73 Spettro Raman di un campione di SWNT.....	104
Figura 74: a) Spettri Raman del grafene e della grafite a confronto; b) picco 2D di grafene e grafite a confronto (Adattata da ⁸⁴).....	105
Figura 75: Evoluzione della forma e della posizione del picco 2D dal grafene alla grafite bulk (Adattata da ⁷⁴).....	106
Figura 76: Deconvoluzione del picco 2D per il grafene bilayer (Adattata da ⁷⁴).....	107
Figura 77: Meccanismi di attivazione del processo Raman del picco 2D per a) grafene monolayer; b) e per grafene bilayer (Adattata da ⁷⁴)	108
Figura 79 Rappresentazione di una slice di un campione generico in guida d'onda	113





1.1 La Nanotecnologia

Scienza, Tecnologia e Progresso sono tre parole chiave nella storia dell'umanità. Scienza e Tecnologia producono Progresso che, in maniera simbiotica, alimenta e stimola le prime verso innovazioni e miglioramenti. Un cerchio infinito, un esempio di moto perpetuo che non viola i principi della termodinamica, ma che anzi è ispirato da essi.

La voglia di conoscere le leggi della natura ha da sempre affascinato l'uomo che fin dagli albori ha cercato di controllarla e riprodurla per migliorare la sua condizione e viaggiare nella storia verso il progresso. La capacità di imitare la natura, più o meno consapevolmente, ha reso l'uomo protagonista nella Storia della Tecnologia: ruote per muoversi, barche per navigare, ali per volare.

La natura, fonte inesauribile di ispirazione, realizza le cose più complesse in maniera semplice, spingendo l'uomo ad un'eterna rincorsa per eguagliarla. Ed è prendendo a esempio le cose più semplici e piccole che l'uomo sta compiendo, negli ultimi decenni, passi da gigante con scarpette piccolissime, di dimensioni nanoscopiche.



Figura 1 Vaso di Licurgo, Licurgo intrappolato da Ambrosia ©The Trustees of British Museum

La corsa con queste minuscole scarpette è antica quanto il Mondo stesso: i primi tentativi del tutto casuali portarono alla realizzazione di oggetti unici per le loro caratteristiche. Così comparve nella storia il primo vetro dicroico di cui è rimasto ad oggi un solo esempio integro, la coppa di Licurgo, datata IV sec d.C. e conservato al British Museum di Londra. Questa coppa è un piccolo gioiello di Arte, Scienza e Tecnologia e fu definita la coppa più spettacolare del periodo¹.

La scena sulla coppa descrive un episodio dal mito di



Licurgo, re dei Traci (800 a.C. circa). Uomo di temperamento violento, attaccò Dioniso e Ambrosia, una delle sue menadi. Per punirlo, Ambrosia venne trasformata in vite con la quale Licurgo fu intrappolato e tenuto prigioniero. La scena riportata illustra Dioniso, Pan e un satiro mentre puniscono Licurgo a causa del suo comportamento malvagio.

Non è il soggetto rappresentato a rendere speciale la coppa, ma il “punto di vista” dal quale la si osserva. Infatti, se un osservatore guarda la coppa con luce riflessa, la coppa apparirà di colore verde, se invece la stessa luce viene posta all’interno della coppa e quindi l’osservatore la guarderà con luce trasmessa, essa apparirà di colore rosso. Questa caratteristica la rende un vetro dicroico, capace di interagire con la luce in maniera differente. Una magia, un miracolo. I mastri vetrai romani erano riusciti a creare qualcosa di stupefacente. Questo “miracolo” non è rimasto unico nella storia. Infatti negli anni 50 la NASA ha ricostruito questo particolare vetro capace di cambiare colore cambiando “prospettiva”².

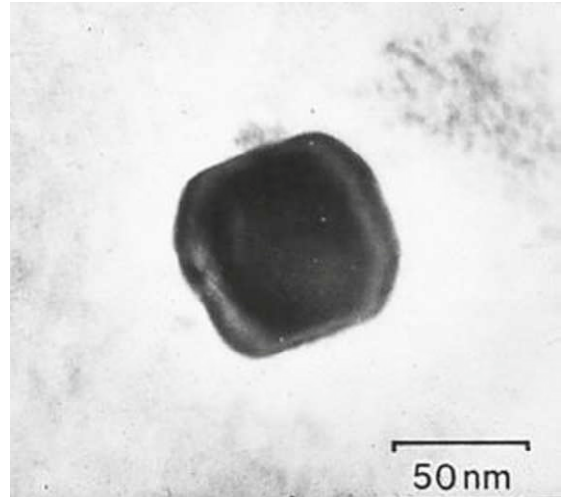


Figura 2 La coppa di Licurgo osservata in luce riflessa (sinistra) e in luce trasmessa (destra) ©The Trustees of British Museum

Il vetro dicroico moderno è realizzato depositando vari strati ultra-sottili di metalli (tipicamente Au e Ag), ossidi metallici (titania, allumina, zirconia) e o silica vaporizzati con un fascio elettronico in vuoto. Tecniche sofisticate che si sono sviluppate nell’ultimo secolo. Allora come hanno fatto gli artigiani romani del IV d.C. a dare questa particolarità alla coppa senza le attuali conoscenze? Cosa hanno introdotto nel vetro per renderlo così particolare? Qual è il loro segreto? Analisi condotte sulla coppa evidenziano che il vetro ha la tipica composizione silice-soda-calce caratteristica del periodo romano. Tuttavia sono presenti anche argento (300 mg/Kg) ed oro (40 mg/Kg), che nell’impasto vetroso precipitano in forma di minutissimi cristalli di lega Ag-Au.



Figura 3 Immagine al microscopio a Trasmissione Elettronica (TEM) di una particella in lega Ag-Au presente all'interno della matrice vetrosa della coppa³ ©The Trustees of British Museum



Le dimensioni dei cristalliti (circa 70 nm) sono sufficienti per causare la diffusione della luce, ma ancora troppo limitate per inibire completamente la trasparenza del vetro. Per questo motivo, osservando l'oggetto in luce riflessa, esso appare opaco e verde. Inoltre, poiché la radiazione blu viene diffusa in percentuale maggiore rispetto alla componente rossa, la radiazione luminosa (bianca) che attraversa il vetro appare rossa e la coppa assumerà questo colore se illuminata dall'interno^{3,4}. I mastri vetrai romani erano riusciti a manipolare la materia a livello nanoscopico.

Qualche decina di secoli più avanti nell'Italia centrale, faceva la comparsa fra i patriarchi della scienza del nano-mondo, un maestro ceramista, Mastro Giorgio Andreoli da Gubbio. Questo inconsapevole tecnologo divenne particolarmente famoso e apprezzato per una particolare decorazione a lustro con cui rifiniva piatti e vasi di ceramica. Il lustro è una particolare tecnica a maiolica: serve per impermeabilizzare la superficie porosa della ceramica tramite uno strato di smalto (di stagno o piombo). Questa tecnica di impermeabilizzazione era già nota sin dagli antichi egizi ed ebbe molto sviluppo presso la città di Maiorca dalla quale prende il nome. La particolarità che rende celebre il lustro di Mastro Giorgio è che le stoviglie ricoperte con il suo lustro possiedono delle colorazioni iridescenti color rosso o dorato. Per questa peculiarità le opere di questo artista sono esposte oggi nei più importanti musei del mondo.



Figura 4 (a) Cacciatori, G. di Paoluccio, 1510– 1515; (b) Grottesche, Mastro Giorgio, 1518; (c) Stemma Ricci, Mastro Giorgio 1522; (d) Stemma Vitelli, Mastro Giorgio 1527; (e) Caduta di Phaetonl, Mastro Giorgio, 1527; (f) Pico, Circe e Canente, Mastro Giorgio, 1528 (copyright C2RMF – photograph D. Bagault)

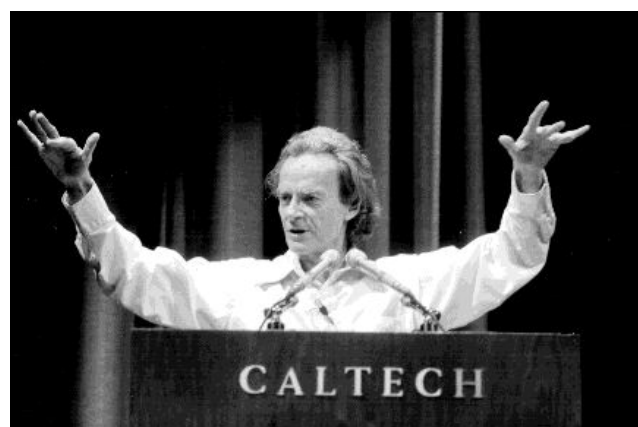
Gli eccellenti risultati raggiunti convinsero Mastro Giorgio a tenere nascosta la ricetta per la produzione del lustro e la portò con sé fino alla sua morte, avvenuta nel 1555. E fino ai giorni nostri nessuno è riuscito a riprodurre un simile effetto nella tecnica al lustro. Qual era il suo segreto? Cosa aggiungeva alla sua preparazione per rendere così uniche ed eccezionali le sue

opere? Tutto è rimasto un mistero fino a quando circa un decennio fa un gruppo di ricercatori⁵ analizzò per la prima volta alcune opere di Mastro Giorgio Andreoli da Gubbio. Le analisi condotte hanno evidenziato che nel sottilissimo strato di lustro (spesso all'incirca 200nm) sono presenti una miscela di piccolissime particelle di argento e rame. Se nello strato di lustro sono presenti solo particelle di argento, l'iridescenza è giallo-oro, se invece sono presenti particelle di rame, l'iridescenza è rosso-rubino. La simultanea presenza di queste due particelle dà una colorazione intermedia dovuta al rapporto Ag/Cu. Dunque anche Mastro Giorgio da Gubbio era riuscito a manipolare la materia a livello nanoscopico.



Tuttavia nonostante la testimonianza di tecniche in grado di manipolare la materia a livello atomico, nessuna scienza e nessuno scienziato si è interessato a questi fenomeni fino a quando nel 1959 un famoso fisico, Richard Feynman, durante una lezione plenaria tenuta ad un congresso dell'*American Physical Society* presso il *California Institute of Technology* parlò per la prima volta della possibilità di manipolare la materia a livello atomico ⁶.

Figura 5 Richard Feynman durante una lezione al CalTech



La lezione era intitolata "*There's plenty of room at the bottom*" ("C'è un sacco di spazio giù in fondo") durante la quale Feynman parlò di come la scienza e la chimica di allora potessero usare le proprie conoscenze per costruire delle

macchine a livello nanoscopico: una macchina che, controllata dall'uomo, costruisse delle macchine in scala 1:4 con le medesime fatture in grado di costruire delle macchine in scala 1:16 e così via, ottenendo infine miliardi di nanofabbriche per la produzione in parallelo di nano macchine, prospettando così di poter ingoiare il proprio dottore.

Una lezione di un pazzo visionario! O di un profeta! Certo è che quella lezione aprì la strada verso un nuovo campo della fisica e della scienza, come recitava il sottotitolo della lezione. Era nata l'era della Nanotecnologia.

Da quel giorno del 1959 passarono ventidue anni prima che G. Binnig e H. Rohrer nel 1981 inventarono per l'IBM il microscopio a scansione di tunneling (STM)⁷, e con questo microscopio riuscirono a realizzare quello che aveva predetto Feynman. Presero 35 atomi di xenon adsorbiti su una superficie di Nickel orientata (110) e grazie alla punta polarizzata del microscopio sistemarono questi atomi fino a formare la scritta della compagnia proprietaria del progetto.

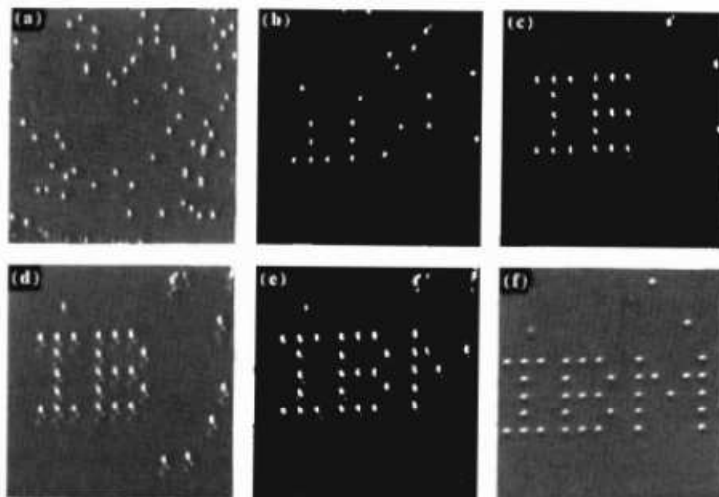


Figura 6 Sequenza di immagini STM che illustrano la costruzione della scritta IBM⁸

Una piccola sigla per un uomo, l'apertura verso un campo vasto e affascinante per la Scienza.

Da quella piccola scritta partì il viaggio della Scienza nel nano-mondo a cui contribuì qualche

anno dopo la scoperta dei fullereni e lo studio delle prime forme di nano-particelle.

Dal 1985 ad oggi sono stati centinaia i nanomateriali e le nanoparticelle sintetizzati^{9,10} e applicati nei più svariati settori: cosmetica, aerospazio, costruzioni, medicina¹¹⁻¹⁴. La nanotecnologia ha acquistato sempre più importanza: nel 1985 anno di pubblicazione della scoperta dei fullereni non esistevano riviste che si occupavano di nanotecnologie. La prima rivista dedicata esclusivamente alle nanotecnologie nacque nel 1991: *Nanotechnology* fece la sua comparsa, con la pubblicazione di appena 21 articoli nel suo primo anno di vita. Ai giorni nostri sono più di 60 le riviste specializzate in nanotecnologia o argomenti specializzati (come ad esempio *Journal of Nanoneuroscience*, *Nano Communication Networks* e *Cancer Nanotechnology*)¹⁵

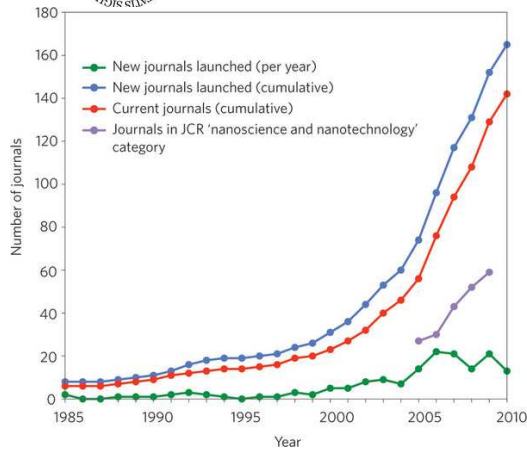


Figura 7 Crescita della letteratura nano. La linea verde indica il numero di nuove riviste di nanotecnologia lanciate ogni anno dal 1985 ad oggi; la linea blu è un conteggio cumulativo di tutte le riviste di nanotecnologia (comprese quelle che hanno cessato la pubblicazione); la linea rossa comprende solo i periodici correnti (definiti come le riviste che hanno pubblicato almeno un'edizione datata '2009' o '2010' al 30 ottobre 2010). sono incluse solo riviste che pubblicano ricerche scientifiche originali; newsletter, serie di libri, magazine e atti di conferenze sono state escluse. La linea viola indica il numero di riviste in 'nanoscienze e delle nanotecnologie' categoria del JCR.

Ma la crescita del numero di riviste specializzate è conseguenza dell'impennata nella produzione di articoli scientifici che hanno come soggetto le nanotecnologie ¹⁶ testimoniato dagli oltre 1000 articoli pubblicati da *Nanotechnology* ogni anno.

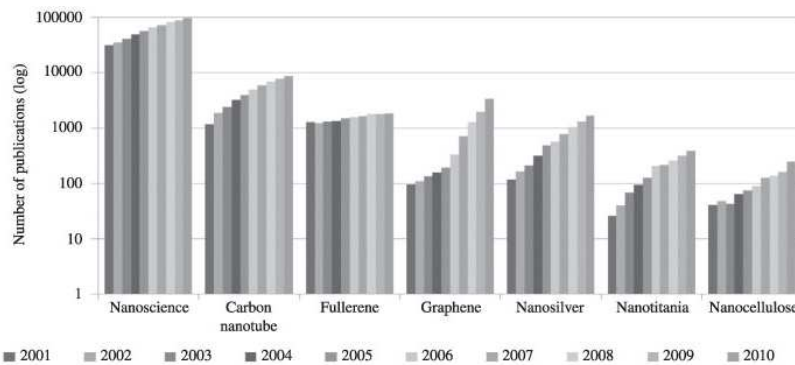


Figura 8 Numero annuo di pubblicazioni scientifiche per Nanotecnologie e Nanomateriali selezionati dal 2001 al 2010
Fonte: Science Citation Index

E fra le centinaia di migliaia di ricerche scientifiche, una buona fetta di queste è occupata dallo studio di nanostrutture carboniose e nanomateriali, principalmente nanotubi di carbonio e grafene (di cui ci occuperemo in questa tesi) e fullereni.



1.2 Nanotubi di carbonio (CNTs)

La storia dei nanotubi di carbonio cominciò nel 1985 con la scoperta della terza forma allotropica del carbonio da parte di H. W. Kroto, della University of Sussex e R. E. Smalley della Rice University¹⁷. Alla nuova classe di molecole fu attribuito il nome di fullereni, in onore dell'architetto R. Buckminster Fuller, progettista delle famose cupole geodetiche di cui questi composti richiamano la forma, mentre il nome di Buckyball o Buckminster fullerene rimase ad indicare la più famosa delle geometrie dei fullereni, il C₆₀, costituito da 60 atomi di carbonio disposti a formare 20 facce esagonali e 12 pentagonali. La scoperta dei nanotubi di carbonio si deve invece a Sumio Iijima dei NEC Labs di Tsukuba in Giappone il quale, nel 1991, osservando al TEM il prodotto di una scarica ad arco mirata alla produzione di fullereni, notò la presenza di "microtubuli di carbonio grafítico" che divennero in seguito noti come nanotubi di carbonio a parete multipla o MWNT (Multi Wall carbon NanoTubes), poiché costituiti da più pareti cilindriche concentriche¹⁸.

Due anni più tardi i nanotubi di carbonio a parete singola o SWNT (Single Wall carbon NanoTubes), furono scoperti in contemporanea dal gruppo di Iijima e da quello di Donald Bethune dell'IBM Almaden Research Center in California.

Struttura dei nanotubi di carbonio

Un nanotubo di carbonio, abbreviato CNT (Carbon NanoTube), può essere considerato come un cilindro cavo, ottenuto arrotolando su se stesso un foglio di grafene (ossia un singolo piano di grafite)

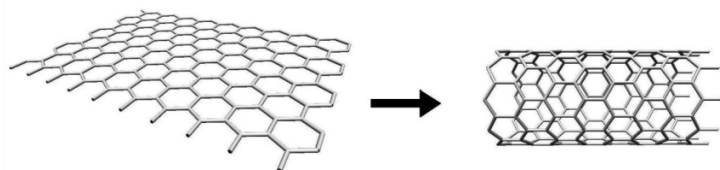


Figura 9 Schema di formazione dei nanotubi di Carbonio

Il legame tra gli atomi di carbonio è essenzialmente di



tipo sp , anche se, a causa della curvatura circolare, ha luogo un effetto di confinamento quantistico, con reibridazione degli orbitali σ - e ottenimento di tre legami σ leggermente fuori dal piano; per compensazione gli orbitali si troveranno maggiormente delocalizzati all'esterno del tubo. L'organizzazione descritta dona ai CNT maggiore resistenza meccanica, conducibilità elettrica e termica, reattività chimica e biologica, rispetto alla grafite, oltre a far sì che difetti topologici, come ettagoni e pentagoni, siano incorporati nel network esagonale, per formare CNT chiusi, piegati, di forma toroidale o ad elica; tutto ciò avviene mentre gli elettroni vengono localizzati nei pentagoni ed ettagoni, a causa della redistribuzione degli elettroni sugli orbitali. Per convenzione un CNT che consista del solo network esagonale viene detto privo di difetti, mentre esso viene considerato difettivo se contiene difetti topologici, come ettagoni e pentagoni, o altri difetti di tipo chimico e strutturale¹⁹.

Single wall nanotubes (SWNTs)

Un SWNT (Single Wall NanoTube,) può essere descritto come un foglio di grafene arrotolato su se stesso e chiuso alle estremità da due semisfere di tipo fullerenico. Un nanotubo è generalmente caratterizzato dal diametro d e dall'angolo chirale θ ($0 = \theta = 30^\circ$).

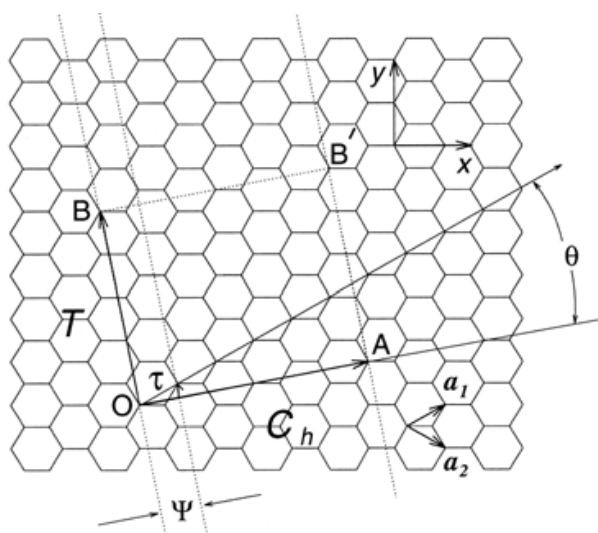


Figura 10 Definizione della cella unitaria di un nanotubo di carbonio in cui sono tracciati i vettori dell'unità di cella (a_1 e a_2), il vettore chiralità C (corrispondente ad OA) e angolo di chiralità θ .



Le tre tipologie di nanotubi, ovvero zig-zag, Armchair e chirale possono essere descritte partendo dal foglio di grafene (fig.9) e definendo parametri geometrici come il vettore di elicità (o chiralità) C e dell'angolo di elicità (o chiralità) che definiscono analiticamente i modi di arrotolamento e chiusura della superficie:

$$OA = C_h = na_1 + ma_2 \quad \text{con } (0 < |m| \leq n)$$

dove a_1 e a_2 sono i vettori di base e n , m due numeri interi. Il vettore chirale C descrive la circonferenza del nanotubo. L'angolo chirale θ è l'angolo compreso tra il vettore chirale C_h e la cosiddetta direzione di "zigzag" $(n,0)$. Gli interi (n,m) determinano d_t e θ :

$$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad \sin \theta = \frac{\sqrt{3} m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

dove a_{c-c} è la lunghezza del legame C-C

Arrotolando semplicemente il foglio di grafene nella direzione del vettore chirale C si ottiene un nanotubo del tipo (n,m) . Al fine di identificare un particolare nanotubo sono sufficienti i due indici n e m , riportati tra parentesi (n,m) . Si individuano così i tre tipi di nanotubi rappresentati in fig.10. Quando gli indici sono diversi tra loro siamo in presenza di nanotubi chirali ($n \neq m$); quando invece $n=0$ otteniamo nanotubi zig-zag (che hanno angolo di elicità di 0°), quando $n=m$ otteniamo gli armchair (angolo di elicità di 30°).

La cella unitaria del nanotubo, traslabile in una sola direzione, è definita dal rettangolo formato dal vettore chirale C e dal vettore di traslazione T (fig.9). Il vettore T rappresenta il più piccolo vettore reticolare, che sia perpendicolare al vettore chirale. Nonostante il SWNT più piccolo che possa essere chiuso da due metà di un fullerene C_{60} , risulti avere un diametro di 6.78 \AA , sono stati riportati nanotubi con diametri inferiori ai 4 \AA ($0,4 \text{ nm}$)^{20,21}.

La chiralità o elicità (ossia il vettore chirale) del nanotubo determina il suo comportamento da metallo o da semiconduttore:

- se $n-m = 3q$ Metallico
- se $n-m \neq 3q$ Semiconduttore



con q intero qualsiasi.

Soltanto un terzo dei CNT è metallico, mentre i rimanenti $2/3$ sono semiconduttori. Generalmente i SWNT si trovano riuniti in fasci (bundles), all'interno dei quali essi sono tenuti assieme da deboli legami di Van der Waals.

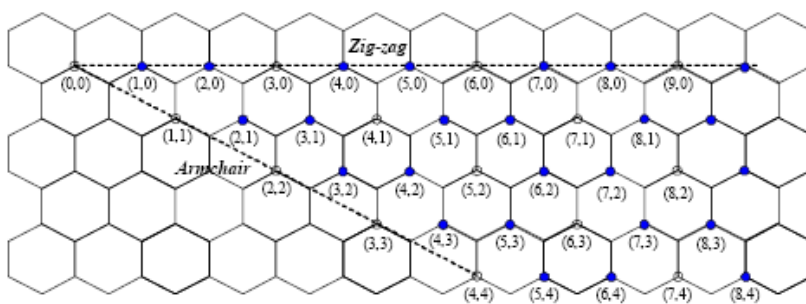


Figura 11 .Rappresentazione dei principali indici chirali, sul piano di grafene, per la determinazione di CNT zig-zag ed Armchair

Multi wall Nanotubes (MWNTs)

I nanotubi a pareti multiple sono costituiti da più fogli di grafene annidati uno dentro l'altro per formare un insieme di cilindri coassiali.

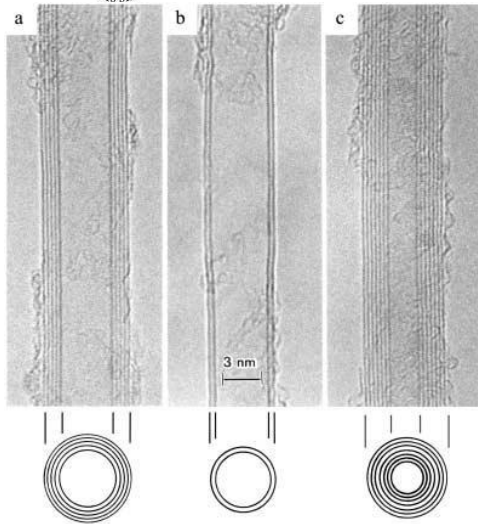


Figura 12 Micrografie al microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione (HRTEM), mostrano MWNTs con differenti diametri e numero di pareti.

Possono essere presenti dei legami tra le varie pareti (lip-lip interactions) che pare stabilizzino la crescita di questi nanotubi. Il diametro dei MWNT è di norma maggiore di quello dei SWNT, e cresce con il numero di pareti, potendo arrivare fino alle centinaia di nanometri.

Proprietà elettriche

Una delle proprietà più interessanti dei CNT è sicuramente quella di poter assumere un comportamento da metalli o semiconduttori a seconda della loro chiralità:

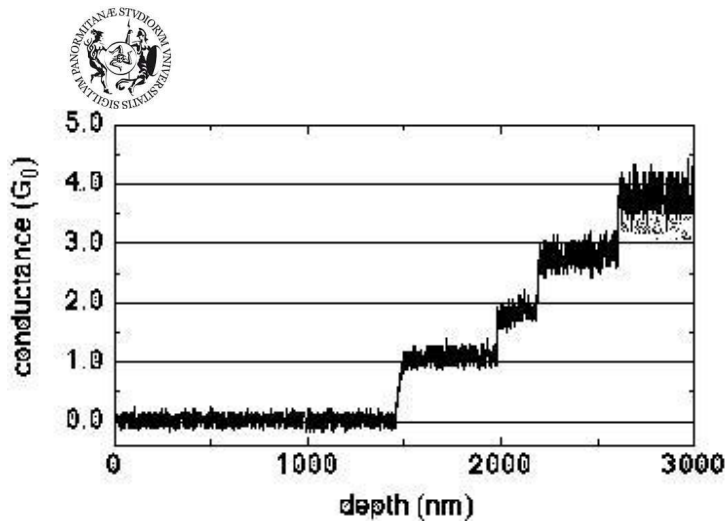


Figura 13 Prova sperimentale della quantizzazione della conducibilità dei CNT

Nello stato metallico la conducibilità elettrica dei nanotubi risulta molto alta: è stato calcolato che i CNT possono arrivare a trasportare correnti dell'ordine dei 10^9 A/cm², mentre il rame fonde a 10^6 A/cm² a causa dell'elevato surriscaldamento per effetto Joule. Una delle ragioni di questa elevatissima conducibilità è che ci sono pochi difetti per dar luogo a scattering elettronico, quindi una resistenza molto bassa. Altra differenza rispetto al rame è la capacità dei CNT di trasportare correnti, anche elevate, senza surriscaldarsi, grazie ad un fenomeno chiamato "conduzione balistica". Nel 1998, Frank et al. eseguirono misure sulla conducibilità elettrica su nanotubi facendo uso, attraverso un SPM (Scanning Probe Microscope) di una superficie di Hg per i contatti.

I risultati mostrarono che i CNT agiscono da conduttori balistici con un comportamento di tipo quantistico. La conducibilità dei MWNT presentava incrementi di $1G_0$ dove $G_0 = 2e^2/h$, allorché tubi diversi venivano toccati dal mercurio. Il valore trovato per G_0 è pari a $1/12,9$ k Ω . Si scoprì anche che il coefficiente del "quanto" di conduttanza poteva assumere sia valori interi che non interi, come $0,5 G_0$ ²².

Il gap di banda per un SWNT semiconduttore con diametro di circa 1 nm può variare tra 0,7 e 0,9 eV. Per un nanotubo metallico di tipo non armchair, con diametro < 1,5 nm, la reibridazione σ - π può portare alla comparsa di un piccolo gap dell'ordine dei 0,002 eV¹⁹. Quando si analizzano fasci di SWNT o un MWNT, bisogna tenere conto degli effetti di accoppiamento tra i diversi tubi, i quali possono portare alla comparsa di un piccolo gap per i



CNT metallici o ad una sua riduzione (~40%) per tubi semiconduttori in un fascio di SWNT. Giacché gli effetti di accoppiamento diminuiscono all'aumentare del diametro del tubo, per i MWNT questi effetti sono rilevabili solo nei tubi di diametro inferiore. Tutti i tubi semiconduttori nei MWNT tendono ad essere semi-metallici come la grafite, grazie alla riduzione del gap energetico per i tubi di diametro maggiore, mentre i piccoli gap, a volte riportati negli esperimenti, sono attribuiti alla presenza di difetti o ad una barriera nei contatti elettrici.

1.3 Grafene

Il grafene è, insieme ai nanotubi e ai fullereni, una delle nanostrutture allotropiche del carbonio che in questi ultimi decenni ha interessato la ricerca scientifica.

Struttura

Esso è costituito da una struttura a nido d'ape, mostrata in figura 14, spesso le dimensioni di un atomo: ai vertici degli esagoni si trovano gli atomi di carbonio distanti 1.42 \AA^{23} ; la struttura esagonale è scomponibile in due sotto-reticoli: uno che contiene esclusivamente gli atomi in giallo, identificato dai vettori a_1 e a_2 , e uno in cui un atomo rappresentato in giallo è circondato dagli atomi in blu, identificato dai vettori δ_1 , δ_2 e δ_3 . I due sotto-reticoli nello spazio reale sono illustrati in figura 14a; in figura 14b è raffigurato il reticolo nello spazio reciproco.

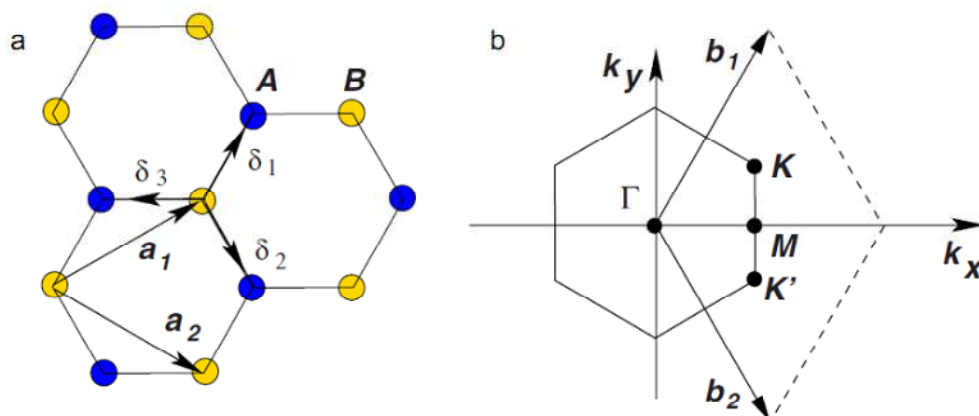


Figura 14 a) Raffigurazione del reticolo e b) del reticolo reciproco del grafene (Adattata da [1]²³)



In quest'ultimo si possono individuare i punti ad elevata simmetria nella zona di Brillouin: Γ , K, M e K'. Per via dello spessore atomico, il grafene è il primo materiale bidimensionale (2D). Per la sua dimensionalità, è considerato come precursore per la costruzione delle altre strutture grafiteche a differente dimensionalità come i fullereni (0D), i nanotubi di carbonio (1D) e la grafite (3D)²³ (figura 15).

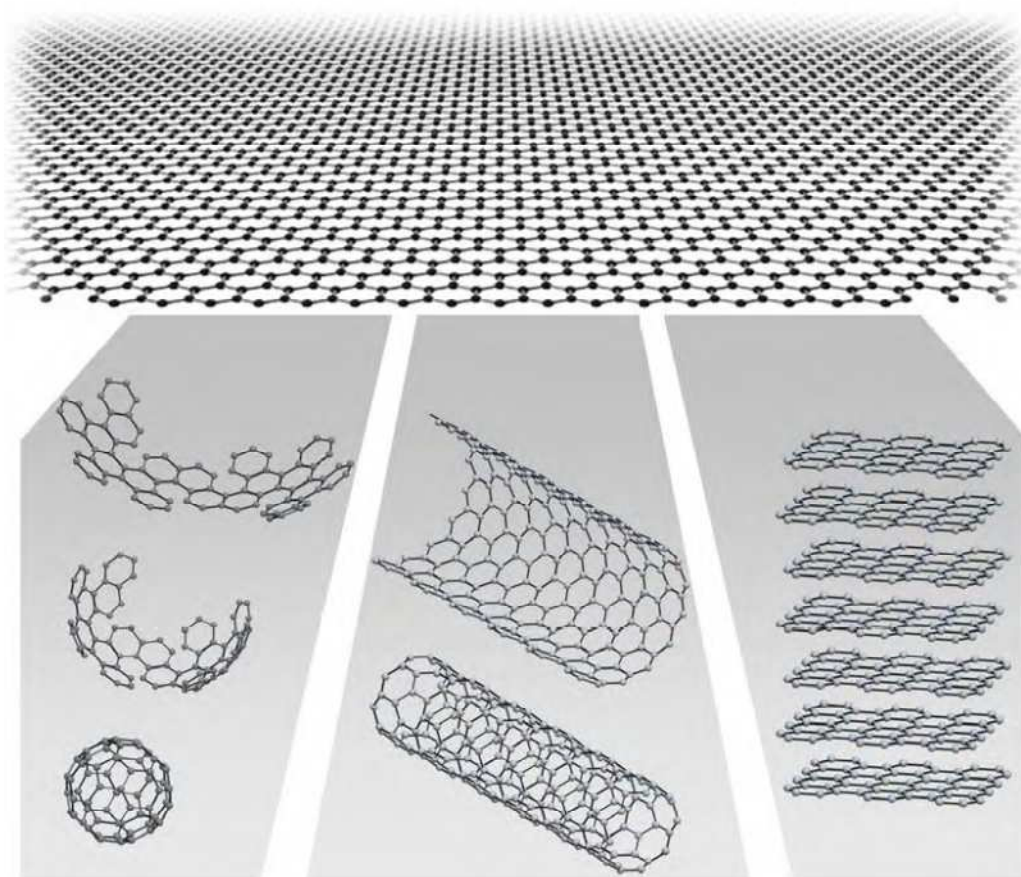


Figura 15: In alto la struttura a nido d'ape del grafene; in basso l'esemplificazione della costruzione di altre strutture grafiteche a partire dal grafene

La sua esistenza è stata per molti anni negata. Fino alla sua scoperta, avvenuta nel 2004 ad opera dei premi Nobel Geim e Novoselov²⁴, si credeva che il grafene esistesse solamente



come unità fondamentale non isolabile costituente la struttura tridimensionale della grafite. Questa ipotesi è suffragata dalla termodinamica: infatti calcoli termodinamici dimostrano che cristalli perfettamente bidimensionali sono instabili²⁵. Le fluttuazioni termiche che subiscono reticoli cristallini a bassa dimensionalità provocano dislocazioni la cui dimensione è dello stesso ordine delle distanze del reticolo a qualsiasi temperatura: questo induce la distruzione di tali strutture. Inoltre, la diminuzione della temperatura di fusione di film sottili dipendente dallo spessore del film nega l'esistenza di queste strutture^{26,27}. Infatti, estrapolando l'andamento fino a spessori atomici, si ricava che strutture con qualche decina di piani sovrapposti non possono esistere allo stato solido.

Come è stato possibile allora isolare lo strato monoatomico di atomi di carbonio verso cui oggi è nata una nuova corsa all'oro senza contraddire le teorie precedenti? La risposta è: il grafene libero non costituisce uno strato perfettamente piano, bensì uno strato ondulato (figura 16). Queste ondulazioni permettono al monostrato di acquisire spessore nella terza dimensione (seppur di qualche nanometro) riducendo l'energia libera²⁸.

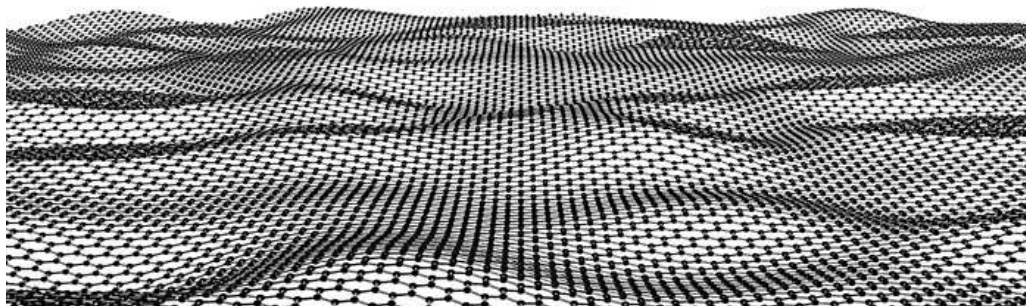


Figura 16: Morfologia del grafene libero

Proprietà elettriche

Come nella grafite, gli atomi di carbonio del grafene sono ibridati sp^2 : gli elettroni degli orbitali s , p_x e p_y formano i legami sul piano, mentre gli elettroni degli orbitali p_z sono liberi e, interagendo fra loro, formano una banda π . Il potenziale periodico che è associato al reticolo cristallino del grafene produce la particolare forma delle bande mostrata in figura 17.

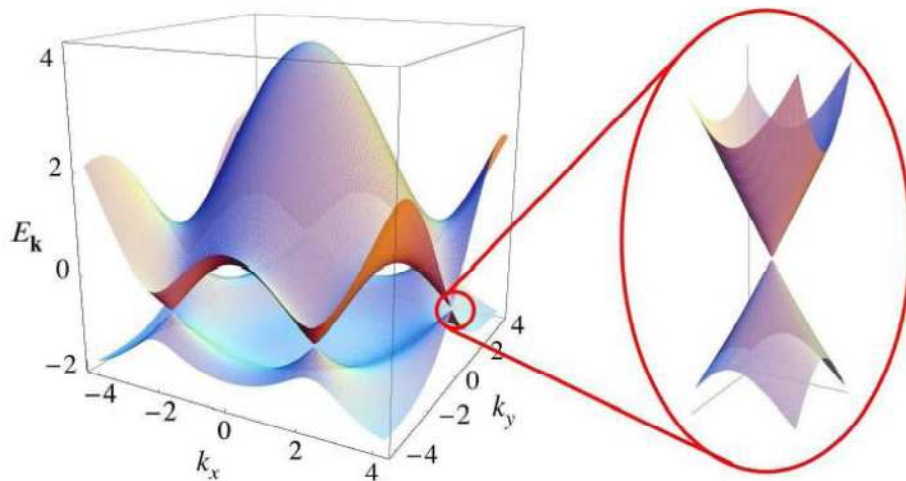


Figura 17: Rappresentazione degli bande elettroniche π del grafene. Nello zoom, il dettaglio degli stati elettronici attorno al punto K (Adattata da ²³)

È possibile ricavare la struttura elettronica del grafene usando una Hamiltoniana *tight-binding*^{29,30}. Poiché le bande σ di legame e antilegame sono ben separate in energia (>10 eV nel punto Γ , centro della zona di Brillouin, figura 18) esse possono essere trascurate in una derivazione semi-empirica, ricavando quindi la struttura elettronica esterna dalle sole bande π .

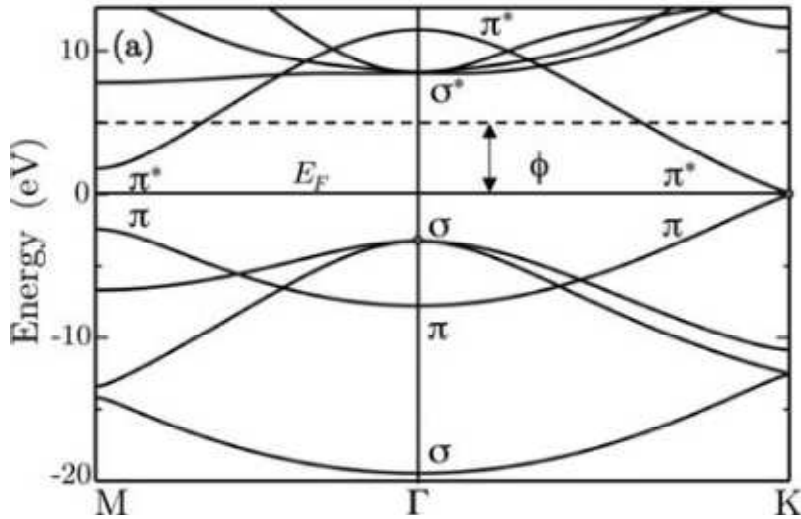


Figura 18: Diagramma delle bande elettroniche in funzione dello spazio del reticolo reciproco (Adattata da²⁹)

La sovrapposizione della funzione d'onda degli orbitali p_z con quelle degli orbitali s , p_x e p_y è rigorosamente zero per simmetria e di conseguenza gli elettroni appartenenti agli orbitali p_z , che formano i legami π possono essere trattati indipendentemente dagli altri elettroni di valenza. Questa approssimazione permette di ricavare la struttura elettronica esterna del grafene ed ottenere la relazione di dispersione dell'energia $E^\pm(k_x, k_y)$ considerando come interagenti solo atomi immediatamente adiacenti:

$$E^\pm(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3} k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}} \quad (\text{eq.1.1})$$

dove $a = \sqrt{3}a_{c-c}$ (con a_{c-c} lunghezza del legame C-C) mentre γ_0 rappresenta l'integrale di trasferimento tra gli orbitali π di atomi adiacenti (valori tipici per γ_0 sono 2.9–3.1 eV). I vettori $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ nella prima zona di Brillouin rappresentano l'insieme dei momenti angolari disponibili che gli elettroni possono assumere. Ciascun atomo possiede un elettrone p_z , poiché gli altri tre elettroni di valenza (s , p_x , p_y) sono impegnati nella banda σ . La banda (-) nell'equazione (1.1) risulta quindi totalmente occupata, mentre quella (+) è totalmente vuota. Queste due bande si toccano nel punto \mathbf{K} , noto come punto di Dirac²³; ciò conferisce al grafene un altro primato: quello di essere l'unico semiconduttore ad *Energy-gap* zero.



Tornando alla derivazione matematica ed espandendo l'equazione (1.1) intorno ai punti \mathbf{K} e \mathbf{K}' si ottiene un andamento lineare per la dispersione dell'energia:

$$E^{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_F |\boldsymbol{\kappa}| \quad (\text{eq.1.2})$$

dove $\boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$ e v_F è la velocità di gruppo (velocità di Fermi) degli elettroni, data da:

$$v_F = \frac{\sqrt{3}\gamma_0 a}{2\hbar} \sim 10^6 \text{ m/s} \quad (\text{eq.1.3})$$

La (1.2) rappresenta la soluzione dell'Hamiltoniana nei punti $\mathbf{K}(\mathbf{K}')$:

$$H = \pm \hbar v_F (\boldsymbol{\sigma} \cdot \boldsymbol{\kappa}) \quad (\text{eq.1.4})$$

Dove $\boldsymbol{\kappa} = -i$ e $\boldsymbol{\sigma}$ sono le matrici di pseudo spin di Pauli nello spazio dell'ampiezza degli elettroni nei due sotto-reticoli.

Dalla definizione dell'Hamiltoniana con le matrici di Pauli e dal risultato dell'andamento di dispersione dell'energia si determina che la funzione d'onda di questi elettroni viene rappresentata dall'equazione di Dirac³¹⁻³³, invece della classica equazione di Schrödinger per la materia allo stato solido. L'equazione di Dirac è utilizzata per descrivere il comportamento delle particelle relativistiche prive di massa. Per questo motivo, gli elettroni di conduzione del grafene possono essere considerati o come elettroni che hanno perso la loro massa a riposo o come neutrini che hanno assunto una carica negativa. Questa proprietà è di fondamentale importanza perché mette in relazione l'elettrodinamica quantistica con la fisica dello stato solido, aprendo la possibilità alla realizzazione di esperimenti condotti con particelle relativistiche in laboratorio.

Un'altra conseguenza della natura relativistica degli elettroni di valenza del grafene è l'elevata mobilità che mostrano: tale fenomeno è stato osservato e misurato per la prima volta dal gruppo di Manchester²⁴ su di un fiocco di grafene inserito in un dispositivo a più terminali di tipo Hall ed ha fornito valori di mobilità dei portatori eccezionalmente elevati, compresi fra 3000 e 10000 cm²/Vs, valori migliorabili fino a 10⁵cm²/Vs se si riesce a limitare la concentrazione di impurezze.

Tuttavia, anche altri semiconduttori, come il InSb, mostrano elevati valori di mobilità a temperatura ambiente, ma tali valori sono estrapolati per i semiconduttori bulk non drogati. Il



grafene, invece, continua a mostrare elevata mobilità anche a elevate concentrazioni di portatori di carica ($>10^{12}\text{cm}^{-2}$) (figura 19).

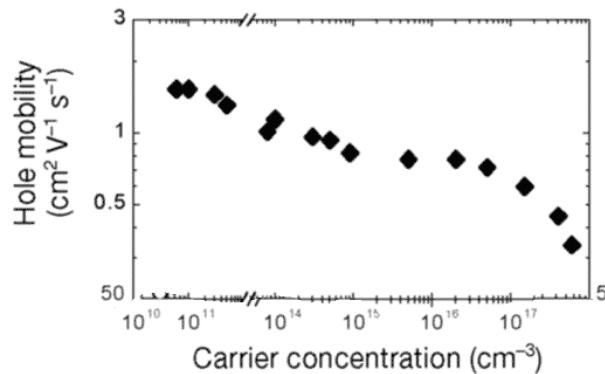


Figura 19: Dipendenza della mobilità dalla concentrazione dei portatori di carica

Questo conduce ad un trasporto di tipo balistico, detto così perché i portatori di carica si muovono nel reticolo senza subire scattering su distanze sub-micrometriche (fino a $\sim 0,3\mu\text{m}$ a 300K)^{34,35}.

Il grafene possiede quindi un'ottima conducibilità elettrica, che non si annulla nemmeno quando il livello Fermi è posto esattamente nei punti Dirac: una simile configurazione elettronica comporta l'assenza di portatori di carica e quindi l'assenza di conducibilità. Per sistemi che hanno come portatori fermioni di Dirac, parecchie teorie hanno previsto una conducibilità minima³⁶⁻³⁸, stimando un valore uguale a $\sigma_{min} = \frac{4e^2}{h\pi}$.

In letteratura³³ sono riportati i risultati della determinazione della conducibilità minima in condizione di neutralità, per una serie di dispositivi contenenti un foglietto di grafene monostrato. I risultati sono riportati in figura 20.

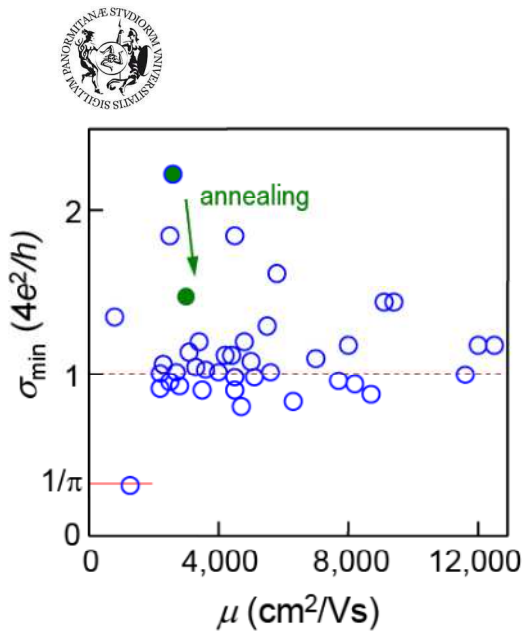


Figura 20: Determinazione della conducibilità minima in cinquanta dispositivi contenenti grafeni (Adattata da [11]³³)

Gli esperimenti mostrano che tutti i dispositivi possiedono una conducibilità minima in condizioni di neutralità, uguale al valore di $4e^2/h$, che si discosta dal valore teorico per $1/\pi$. Questa divergenza, divenuta nota come “*the mystery of a missing pie*”, non è ancora stata chiarita del tutto: potrebbe essere causata da una non legittimità delle approssimazioni teoriche sullo scattering di elettroni nel grafene o ad una non completa riproducibilità del sistema esaminato (per la presenza di difetti³⁸).

Le metodiche di produzione del grafene non sono ancora così raffinate da evitare la produzione di sottoprodotti: grafite con spessore che va da due ad alcune decine di piani, in cui i portatori di carica continuano a mimare il comportamento di particelle relativistiche³⁹. Questi sottoprodotti hanno notevoli proprietà elettriche a metà tra i grafeni e la grafite bulk: come già detto, il grafene è un semiconduttore a zero gap mentre la grafite mostra comportamento semi-metallico con una parziale sovrapposizione di banda di circa 41 meV nel punto K del reticolo di Brillouin⁴⁰. Il materiale costituito da due piani di grafene ha comportamento semimetallico come la grafite, però la sovrapposizione delle bande è estremamente piccola, solamente 0,16 meV in K (figura 21).

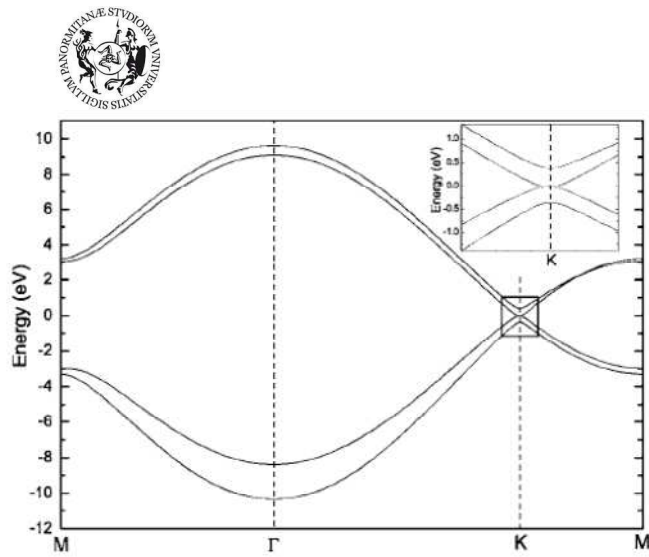


Figura 21: Struttura a bande della grafite con due piani (grafene bilayer); il riquadro mostra la parziale sovrapposizione delle bande nel punto K (Adattata da⁴⁰)

L'evoluzione dal grafene alla grafite bulk è graduale ed è mostrata in figura 22

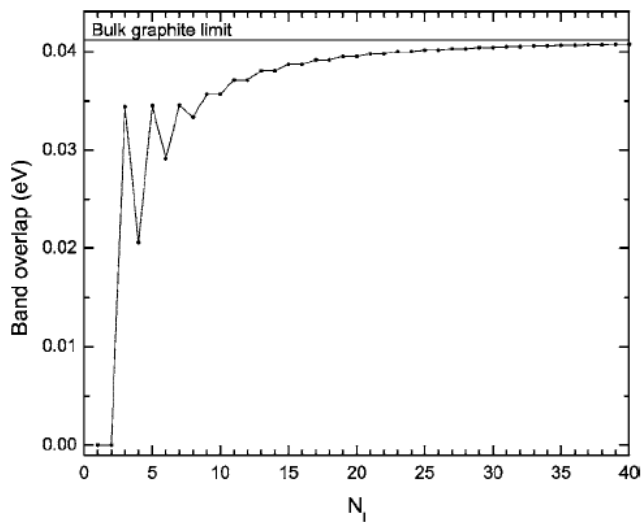


Figura 22: Andamento della sovrapposizione di banda nel punto K in funzione del numero N_l di piani della grafite (Adattata da⁴⁰)



Dal grafico si nota che a partire da grafite di 11 piani la differenza tra il valore della sovrapposizione fra le bande è minore del 10% rispetto al valore calcolato per la grafite bulk.

Per tale ragione si è deciso di estendere la definizione di grafene: grafene few layer è una grafite che contiene al massimo 10 piani di grafene.

Nella prosecuzione della tesi, con il termine grafene si indicherà sia il grafene monolayer sia quello few-layer.

1.4 Nanocompositi

Un “materiale composito” è un sistema di materiali composto da una miscela o combinazione di due o più micro o macrocomponenti che differiscono tra loro nella forma e nella composizione chimica e che sono essenzialmente insolubili l'uno nell'altro. I singoli materiali che formano i compositi sono chiamati costituenti e sono: la matrice - che può essere metallica, polimerica o ceramica ed è il componente presente in maggior quantità - ed il rinforzo - che si presenta sotto forma di fibre o particelle disperse all'interno della matrice e che conferiscono al composito le caratteristiche per le quali è conosciuto.

L'importanza tecnologica di un materiale composito risiede nel fatto che materiali distinti vengono combinati insieme per formare uno che possiede proprietà superiori, rispetto alle proprietà dei singoli componenti di partenza e dove ciascun costituente mantiene la propria identità nel composto finale senza dissolversi o fondersi completamente l'uno nell'altro. Esistono diversi metodi per classificare i materiali compositi. Un primo metodo è quello secondo il quale i compositi sono contraddistinti in base al tipo di matrice presente. Secondo questa classificazione, essi vengono distinti in :

- a) Compositi a matrice metallica (MMC);
- b) Compositi a matrice ceramica (CMC);
- c) Compositi a matrice polimerica (PMC).



In ognuno di questi sistemi la matrice costituisce una fase continua attraverso tutto il componente. Nei compositi “metallici” e “polimerici”, essendo la matrice già di per sé duttile, il compito del riempitivo è in genere quello di conferire rigidità al materiale finale, nonché caratteristiche specifiche a seconda della particolare applicazione. Nei compositi a matrice ceramica invece, essendo quest'ultima generalmente fragile, il compito del filler è quello di aumentarne la tenacità, che rimane comunque sostanzialmente modesta, al massimo di poco superiore a quella di una buona ghisa ($\sim 20 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$).

Il secondo tipo di classificazione fa invece riferimento al tipo ed alla forma del riempitivo utilizzato. Stando a questa classificazione i possibili rinforzi si distinguono in :

- particellari;
- a fibre corte;
- a fibre lunghe;
- whiskers.

Per ottenere un sostanziale incremento delle proprietà nel composito finale, il rinforzo deve essere aggiunto in frazioni volumetriche almeno dell'ordine del 10%. Tale rinforzo è considerato “particellare” se le sue dimensioni sono all'incirca uguali lungo tutti gli assi. In questa categoria rientrano quindi anche i fiocchi, le sfere e qualsiasi altra forma che garantisca una certa equiassialità. I whiskers presentano, al contrario, una elevata orientazione, con rapporti tra lunghezza e diametro (aspect ratio) dell'ordine dei 20-100. I whiskers e le particelle sono generalmente considerati dei rinforzi di tipo discontinuo, a meno di non arrivare a frazioni volumetriche che garantiscano la formazione di un network continuo all'interno della matrice. Quando le particelle sono utilizzate come riempitivo, con finalità che vanno dalla riduzione dei costi all'ottenimento di compositi antistatici, piuttosto che come rinforzo (come avviene ad esempio in molti compositi a matrice polimerica) si parla di “fillers”, o semplicemente cariche. Malgrado ciò, si può ottenere un rinforzo strutturale con l'utilizzo di fillers, anche quando questi vengono aggiunti per altri scopi, quali il ritardo di fiamma, la riduzione dei ritiri o l'aumento di conducibilità elettrica e termica.

Focalizzando la nostra attenzione sui compositi a matrice polimerica essi sono largamente utilizzati in diversi settori, in quanto offrono, rispetto ai semplici polimeri omogenei, maggiore



rigidità, maggiore tenacità e resistenza all'urto, riduzione di alcune proprietà quali conducibilità elettrica o la permeabilità ai gas come ossigeno e vapore d'acqua, nonché riduzione dei costi. Non è ovviamente possibile riunire i singoli benefici in un unico composito, ma occorre trovare un giusto bilanciamento tra le proprietà che maggiormente interessano ed eventuali effetti indesiderati quali ad esempio un più complesso comportamento reologico ed un maggiore difficoltà di lavorazione.

In questi compositi, di tipo convenzionale (cioè a cui è stato aggiunto un componente inorganico non nanostrutturato), vi è una netta separazione a livello macroscopico tra la fase organica e la fase inorganica, senza che vi siano interazioni significative tra loro e questo rappresenta un limite al miglioramento delle proprietà dei compositi polimerici. Per mezzo di un trattamento superficiale del materiale inorganico si può giungere al massimo ad una dispersione a livello microscopico. A tutto questo si aggiunge anche il fatto che nei compositi tradizionali la carica ha dimensioni microscopiche e presenta fattore di forma (l'aspect ratio) variabile in un ampio intervallo di valori (vengono infatti impiegate particelle, lamine, o fibre). Il fattore di forma risulta essere determinante per il successo del filler: infatti è necessario che il filler abbia un aspect ratio alto perché possa essere considerato agente di rinforzo. I nanocompositi sono il risultato di una ricerca indirizzata a superare questi limiti. Il termine "nanocomposito" descrive quel materiale sostanzialmente costituito da due fasi, una matrice - che come detto in precedenza sarà polimerica e dunque si parlerà di nanocomposito a matrice polimerica o più semplicemente di nanocomposito polimerico - ed un rinforzo, la cui caratteristica distintiva rispetto al composito tradizionale risiede nel fatto che almeno una delle dimensioni del rinforzo è dell'ordine dei nanometri.

Le "nanocariche" impiegate possono presentarsi come:

- nanoparticelle isodimensionali in cui le tre dimensioni sono dell'ordine del nanometro, come sferiche di silice o nanoinclusioni di semiconduttori;
- nanoparticelle bidimensionali in cui due delle tre dimensioni sono in scala nanometrica e la terza è più grande, formando una struttura elongata, come i nanotubi di carbonio;



-nanoparticelle lamellari in cui una sola dimensione è dell'ordine dei nanometri; in questo caso il rinforzo è presente nella forma di lamine con spessore di pochi nanometri e lunghezza che può variare da centinaia a migliaia di nanometri.

L'utilizzo di filler di dimensioni nanometriche (nanofiller) permette di raggiungere un elevato grado di dispersione del filler nel polimero; in questo modo si hanno proprietà meccaniche, termiche, ottiche e chimico-fisiche notevolmente superiori rispetto ai compositi tradizionali. Tuttavia, l'aspetto più interessante dell'utilizzo di nanofiller riguarda la possibilità di ridurre drasticamente la quantità da aggiungere al polimero: già a bassi contenuti di nanofiller (inferiori al 5% in peso per i nanofiller, contro percentuali maggiori del 15% in peso per un filler classico) si osserva un notevole incremento di alcune proprietà chimiche, fisiche e meccaniche quali permeabilità a gas, resistenza ai solventi, temperatura massima di utilizzo, stabilità termica e dimensionale, resistenza al calore, ritardo di fiamma e rigidità meccanica, minimizzando gli effetti indesiderati derivanti dall'aggiunta dei tradizionali additivi inorganici (aumento della densità, diminuzione della processabilità, alterazione della tenacità a frattura, opacità).

La giustificazione di questo comportamento va ricercata non tanto nell'effetto sinergico di interazione rinforzo-matrice sfruttato nei compositi di tipo tradizionale, quanto piuttosto in quello che viene tipicamente definito "nano-effect" e cioè l'enorme area di contatto che si viene a generare quando le cariche raggiungono dimensioni nanometriche. Ciò fa sì che si presenti una zona di interfaccia tra fase organica e inorganica molto estesa, varia tra i 2 e i 50 nm circa, in cui il materiale all'interfaccia può rappresentare fino al 50% del volume dell'intero materiale - ciò non avviene nei compositi tradizionali ove l'interfaccia costituisce una frazione molto piccola (solo l'1%) del volume di tutto il materiale. L'interfaccia controlla l'entità dell'interazione tra il filler ed il polimero, determinando le proprietà finali del composito. Ne consegue immediatamente che la maggiore sfida nello sviluppo dei nanocompositi, potrebbe essere il controllo della regione interfacciale, cioè "quella regione che comincia nel punto della fibra, in cui le proprietà differiscono da quelle della carica in bulk, e termina nel punto della matrice in cui le proprietà divengono uguali a quelle della matrice in bulk". Essa può



essere una regione dalla struttura chimica alterata, o nella quale è alterata la mobilità delle catene polimeriche, il grado di reticolazione o ancora la cristallinità.

Per migliorare, dunque, le proprietà dei nanocompositi, risulta fondamentale definire un processo di conoscenza e controllo della distribuzione della carica, della sua dispersione e dell'interfaccia matrice e carica stessa. Questi processi potranno essere diversi a seconda del tipo di matrice polimerica o di filler che si considera, ma, in ogni caso, per la preparazione dei nanocompositi il requisito fondamentale risiede nel cosiddetto “principio di eterogeneità” o “nanoeterogeneità”: ciò consiste nel fatto che le particelle di nanofiller devono essere singolarmente disperse nella matrice polimerica in modo tale che la natura eterogenea del materiale si evidenzi solo per campionamenti su scala nanometrica.

In teoria, ciascuna particella nanometrica dovrebbe contribuire allo stesso modo alle proprietà complessive del composito. Esistono diverse metodologie di preparazione dei nanocompositi polimerici, quali:

- mescolamento diretto: tecnica tradizionale per la realizzazione di compositi e usata anche per i nanocompositi. Si fa in modo di mescolare le fasi o mediante un processo meccanico o mediante l'utilizzo di uno spray. Si tratta di un processo abbastanza rapido e semplice, anche se presenta alcuni inconvenienti per alcuni polimeri l'introduzione di un nanofiller può causare o l'aumento di viscosità (rendendo il processo più difficoltoso) o può favorire o inibire la degradazione del polimero (ciò dipende dall'attività superficiale del nanofiller);

- polimerizzazione in situ: questa tecnica consiste nel fare assorbire il monomero, con l'ausilio di un solvente, negli spazi tra gli strati di filler e quindi provocare la polimerizzazione;

- intercalazione del polimero in soluzione: è un processo a due stadi dove nel primo stadio un appropriato solvente è intercalato nella fase inorganica per poi favorire il successivo ingresso del polimero; infine il solvente viene rimosso;

- intercalazione diretta del polimero fuso: il filler, opportunamente modificato, viene miscelato con il polimero a temperature superiori alla temperatura di transizione vetrosa.



La natura delle nanoparticelle inserite come filler può essere la più varia: nanoparticelle magnetiche, metalliche, ceramiche e molte altre ⁴¹⁻⁴⁶.

Un altro tipo di nanostrutture molto utilizzate come filler nella preparazione di nanocompositi sono le nanostrutture di carbonio ^{33,47-52}. Queste nanoparticelle carboniose sono molto utilizzate perché mostrano molti vantaggi: la materia prima utilizzata per la loro preparazione, il C, è molto abbondante e, in alcuni casi, a basso costo; le proprietà dei materiali ottenibili sono modificabili facilmente come grandezza delle particelle, numero di pareti o piani che li costituiscono; possiedono proprietà eccezionali dovute alla loro particolare struttura elettronica.

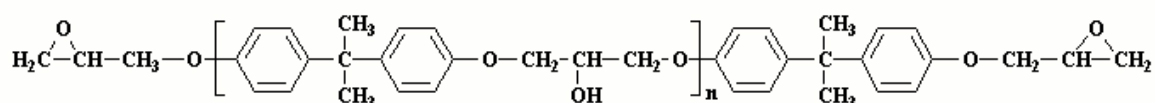
Quando vengono inserite come filler, i nanocompositi assumono molteplici proprietà: migliorano le proprietà meccaniche delle matrici, migliora la conduzione termica, acquistano proprietà elettriche e di shielding elettromagnetico ⁵³⁻⁶¹. I materiali nanocompositi polimerici basati su nanostrutture carboniose sono utilizzati: in elettronica per la realizzazione di dispositivi più leggeri rispetto ai tradizionali dispositivi e con la possibilità di miniaturizzare le apparecchiature e ottenere dispositivi flessibili; in sensoristica per la realizzazione di sonde più sensibili per la determinazione di inquinanti in diverse matrici, in campo ambientale e in campo clinico; in scienze dei materiali per la realizzazione di materiali più resistenti meccanicamente e termicamente ma molto leggeri; in aeronautica, per la costruzione di parti strutturali più leggere e resistenti e per la protezione degli strumenti di bordo dalle interferenze elettromagnetiche. In quest'ultimo ambito, i nanocompositi a base carbonio sono particolarmente utilizzati per la versatilità che consente loro di svolgere più funzioni contemporaneamente.



2. Parte sperimentale

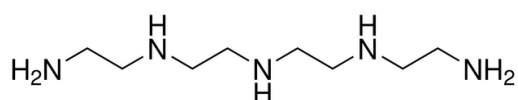
2.1 Preparazione nanocompositi Epikote 828/CNT, Epikote 828/GNP

I materiali compositi sono stati realizzati scegliendo come matrice polimerica la resina epossidica commerciale EPON™828, una resina a medio-bassa densità commercializzata dalla Shell Chemicals, la cui formula è di seguito riportata:



Questa resina epossidica è un derivato difunzionale di bisfenolo A ed epocloridrina che, una volta indurita con appropriati agenti, manifesta buone proprietà meccaniche, adesive, di resistenza chimica e dielettriche. È stata usata questa resina come matrice per i nanocompositi perché è utilizzata in ambito aerospaziale in quanto resiste bene a sollecitazioni meccaniche e perché la viscosità permette alle particelle di filler di non aggregarsi e garantisce una migliore omogeneità del campione.

Come agente di *curing* è stato deciso di utilizzare un agente preparato in laboratorio⁶² partendo da una poli ammina, la tetraetilenpentamina, di cui si riporta la formula:



L'ammina è stata modificata con la formaldeide mediante reazione di addizione nucleofila: i due reagenti sono mescolati in rapporto equimolare aggiungendo lentamente goccia a goccia in un bagno ad acqua (per mantenere la temperatura della soluzione inferiore a 50°C) la formaldeide all'ammina. Terminata l'aggiunta, la reazione è completata portando lentamente la soluzione a 110°C: la disidratazione è la *driving force* che porta a completezza la reazione. L'agente di *curing* ottenuto è indicato con la sigla **A1**.

Utilizzando la EPON™828 e l'A1 sono stati preparati i compositi inserendo come filler carboniosi nanotubi di carbonio (CNT) e nano placchette di grafene (GNP).

I CNT, disponibili commercialmente, sono stati acquistati presso la casa produttrice Heji. Inc., <http://www.nanotubeseu.com/nano/products/M4902/main.html>. Hanno un diametro esterno



compreso tra 8 e 15nm, densità apparente di 0.5 g/cm at 25°C, lunghezza compresa tra 10 e 200 μm , con un grado di purezza del 99%. L'analisi elementare, effettuata dalla casa produttrice mediante spettroscopia EDX, è riportata di seguito: C 99.76, Al 0.03, Cl 0.09, S 0.12.

Le GNP sono state preparate in laboratorio seguendo la tecnica di espansione termica assistita da microonde: la grafite espandibile Asbury®, di purezza 99.1% e contenente il 3.508% di zolfo, è posta in un crogiolo di ceramica e inserita in una cavità a microonde (forno a microonde casalingo) che opera a una potenza di 800W. Il meccanismo del processo di espansione prevede che lo shock termico subito dalla grafite espandibile faccia decomporre velocemente le sostanze intercalanti la grafite e provocandone l'espansione. Durante il trattamento a μW , il riscaldamento provoca la decomposizione degli intercalanti ad una temperatura di circa 140°C ($\pm 20^\circ\text{C}$). I gas che evolvono modificano la costante dielettrica dell'aria al punto che il campo elettrico delle MW supera il dielettrico generando un arco voltaico. Questo provoca il repentino aumento della temperatura oltre i 1000°C, decomponendo ulteriori sostanze intercalanti e autoalimentando il processo.

Il processo di espansione si conclude in una decina di secondi.

Il repentino aumento della temperatura è necessario per l'efficace espansione del materiale. Il concetto può essere facilmente visualizzato approssimando il processo di espansione della GIC all'espansione di un gas in un pistone che presenta alcune perdite. Si assuma che la parte inferiore e superiore del pistone siano due layer di grafene adiacente con in mezzo le sostanze intercalanti. Quando la velocità di riscaldamento è lenta, le sostanze intercalanti si decompongono in gas che spinge sul pistone ma una parte sfugge dal pistone: il processo di espansione non ha il massimo effetto. Quando il riscaldamento è veloce, le sostanze intercalanti si decompongono quasi istantaneamente e non hanno il tempo di percolare nelle fessure del pistone: il processo di espansione ha il massimo effetto.

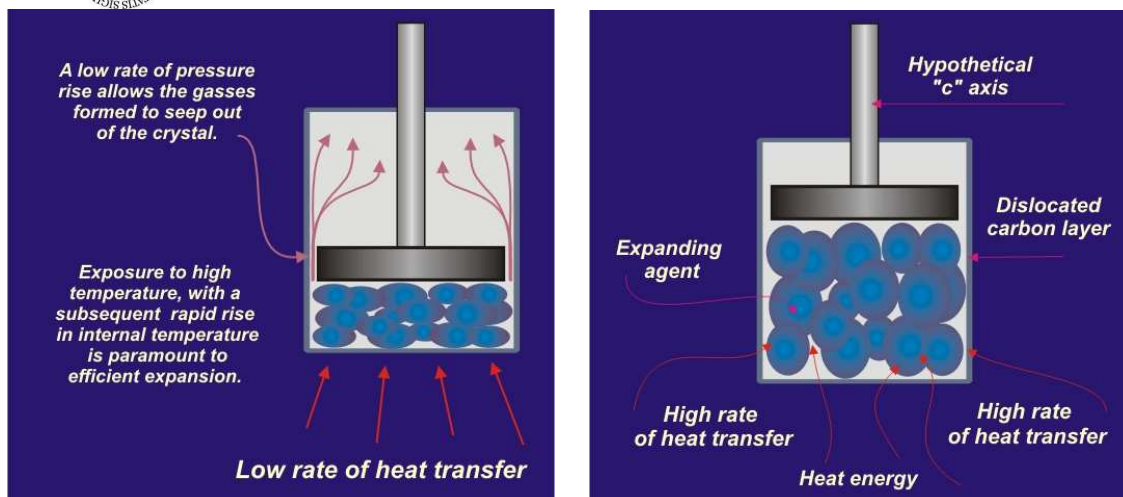


Figura 23 Meccanismo di espansione: a sinistra con una bassa e a destra con un'alta velocità di riscaldamento

Le particelle ottenute, di forma worm-like, vengono delicatamente sonicate in un bagnetto ad ultrasuoni e si ottengono le GNP.

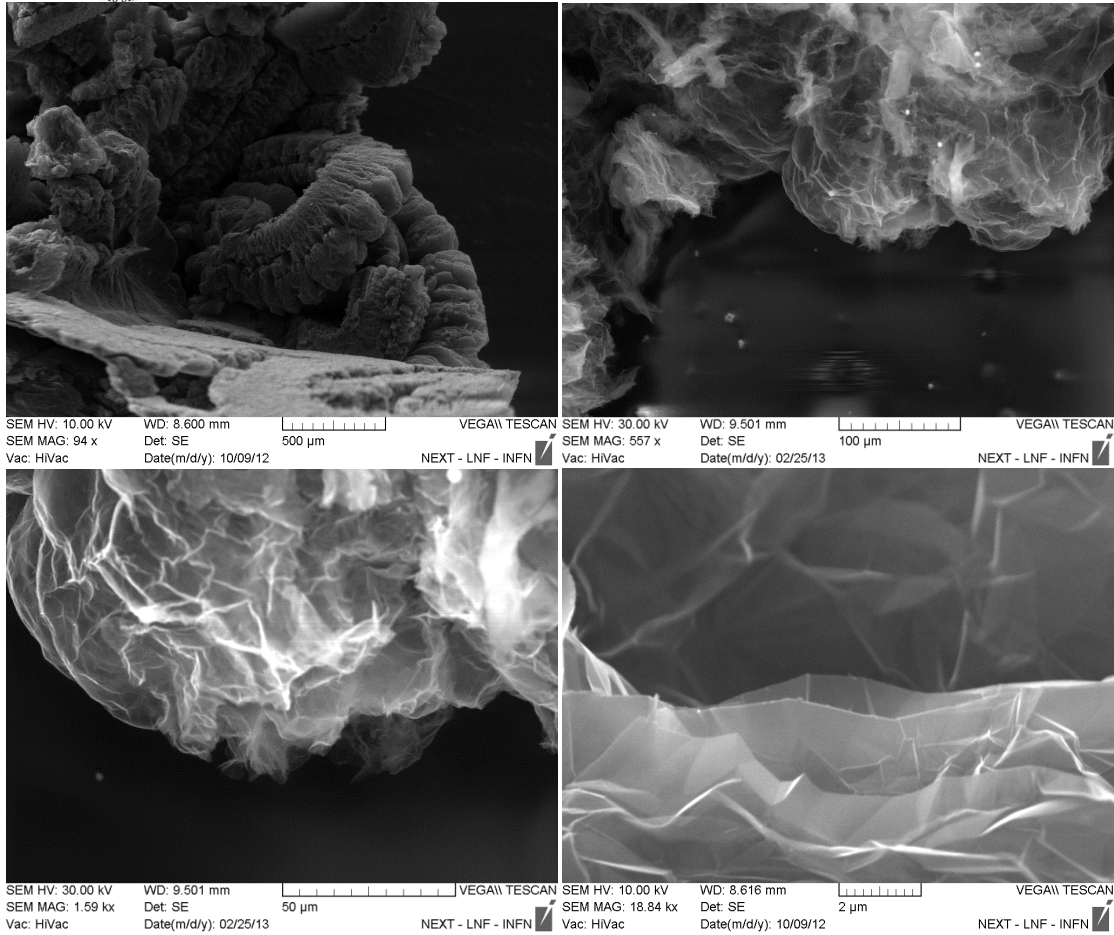


Figura 24 Micrografie SEM a differenti ingrandimenti del campione di GNP ottenute con un potenza di irradiazione di 800W

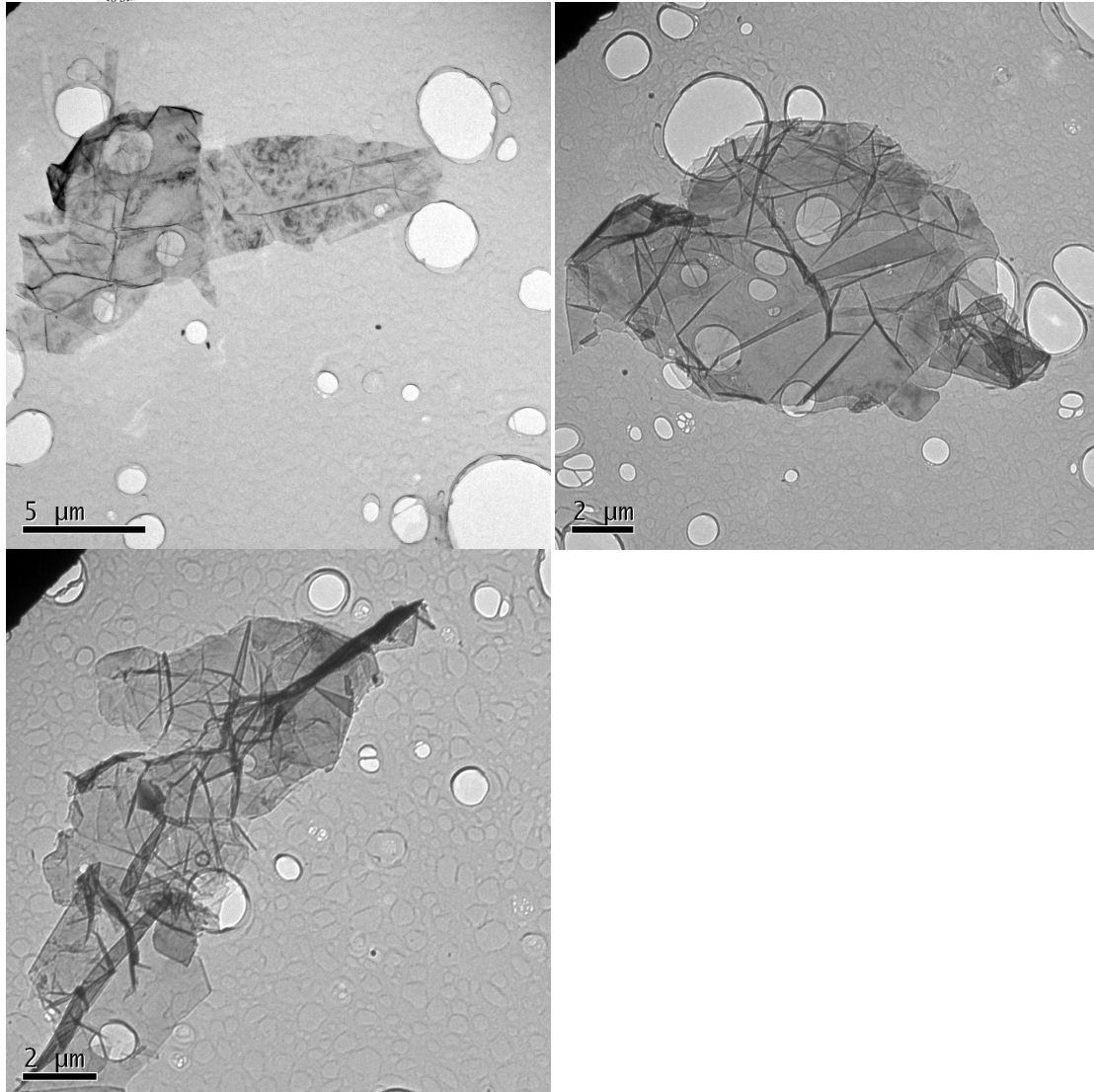


Figura 25 Micrografie TEM di un campione di grafite Asbury® irradiata con microonde. Nelle immagini è possibile osservare: la presenza di GNP sovrapposte casualmente con dimensioni di 5-10 μm

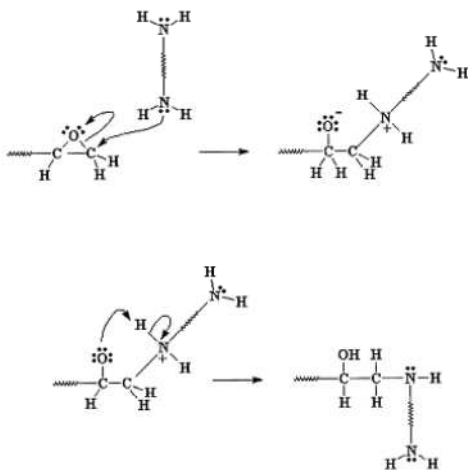
Le GNP così ottenute hanno uno spessore compreso tra 4 e 9nm, corrispondenti a 6-11 piani di grafene.

Si è scelto di studiare i compositi inserendo CNT di diametro 8-15nm e GNP perché possiedono un numero di piani paragonabili.

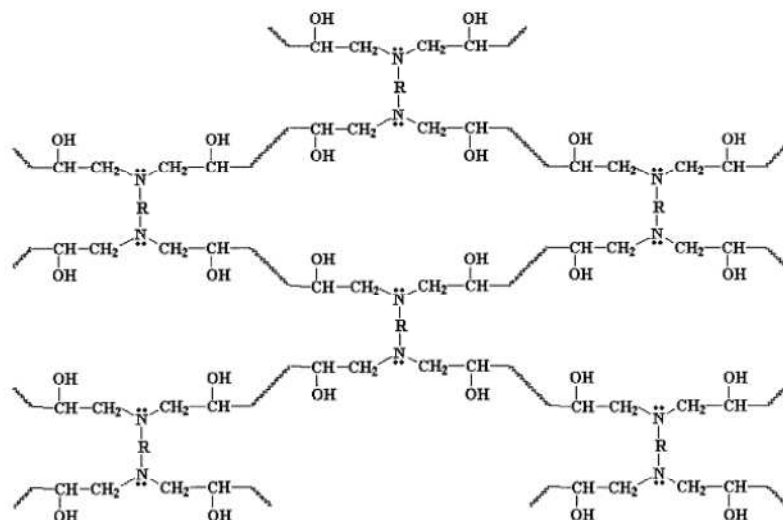
Di seguito è riportata la procedura di preparazione dei nanocompositi⁶³⁻⁶⁶: *in primis* la resina è posta sottovuoto alla pressione di 3-4mbar per 12h per eliminare l'aria presente all'interno;



quindi il filler è pesato e disperso in alcool isopropilico mediante l'utilizzo di un bagno ad ultrasuoni per 90 min; dopo la sonicazione il quantitativo di resina necessario per preparare il composito è aggiunto alla dispersione di filler e il tutto è posto in stufa alla temperatura di 150°C per evaporare l'alcol presente. Terminata l'evaporazione, la dispersione di filler in resina è posta in bagno ad ultrasuoni per un ulteriore trattamento di dispersione per 90 min; il processo prosegue con l'aggiunta dell'agente di *curing* e la lenta miscelazione manuale per sette minuti, la colatura negli appositi stampi; dopo un tempo di 20 min, il nano composito è posto nel forno a 40 °C per 1 h; infine, dopo un tempo di 20 h di presa all'aria, il nanocomposito subisce un ultimo trattamento termico di 4 h alla temperatura di 80 °C. La reazione di reticolazione è dovuta all'apertura dell'anello epossidico ad opera dei gruppi amminici dell'indurente secondo lo schema:



Alla fine della reazione di curing, il prodotto ha una struttura reticolare tridimensionale irregolare:



Per valutare l'evoluzione delle proprietà dei nanocompositi, sono stati preparati i materiali a concentrazione crescente di filler, da 0.25 a 2%_{w/w} per entrambi i filler considerando la resina pura come riferimento. Non sono stati realizzati compositi con concentrazione superiore al 2%_{w/w} di filler per problemi di dispersione del filler e di lavorabilità della resina in fase di indurimento.

2.3 Tecniche di caratterizzazione

I campioni nanocompositi Epikote828/CNT e Epikote828/GNP sono stati caratterizzati sia dal punto di vista strutturale che dal punto di vista funzionale.

Lo studio sulla dispersione del filler e l'omogeneità del campione è stato effettuato mediante l'uso combinato di diverse tecniche.

Microscopia acustica a scansione (SAM)

La Microscopia Acustica a scansione (SAM) è stata scelta per la capacità di indagare la materia grazie alle onde vibrazionali e che permettono la ricostruzione tomografica dei campioni tal quali. Questa tecnica ha consentito di valutare il grado di dispersione a livello microscopico dei filler nella matrice epossidica al variare dello spessore del campione.

Per l'osservazione al microscopio, i campioni sono stati tagliati con l'aiuto di una sega metallica e lappati per eliminare eventuali difetti dovuti al taglio.



Le indagini SAM sono state condotte presso l'Istituto di Fisica-Biochimica dell'Accademia Russa delle Scienze con un microscopio acustico ad impulsi SIAM-1 progettato e prodotto dai tecnici dello stesso Istituto. Il microscopio opera a una frequenza nominale di 50-200MHz.

I dati sono stati analizzati mediante il software ScanIAM. L'immagine si ottiene dalla ricostruzione attraverso l'analisi del pattern acustico a differenti profondità del campione. Nel pattern acustico sono raccolte le onde acustiche attraversano il campione. Disomogeneità nel campione producono riflessioni che sono registrate e forniscono l'immagine tomografica del campione.

Risonanza magnetica nucleare in stato solido (s-s NMR)

La spettroscopia NMR in stato solido (ss-NMR) è stata scelta per la capacità di indagare la materia grazie all'analisi dei tempi di rilassamento che permette l'individuazione di disomogeneità spaziali in una matrice. Questa tecnica ha consentito di valutare l'omogeneità della matrice e inoltre è stato valutato il grado di cura della resina.

Le misure NMR sono state condotte presso il Centro Grandi Apparecchiature del sistema di Laboratori UniNetLab dell'Università di Palermo a temperatura ambiente utilizzando uno spettrometro Bruker modello Avance II 400 MHz (9.4 T) operante a 100.63 MHz per il ^{13}C con una velocità di rotazione pari a 13 kHz per 1024 scansioni, un tempo di contatto di 1.5 μs ed un delay time di 2 s. L'ottimizzazione della condizione di Hartmann-Hahn⁶⁷ per tutti i campioni è stata ottenuta utilizzando un campione di adamantano.

Tutti i campioni sono stati posti in rotori di zirconia da 4 mm muniti di tappi KEL-F e riempiti di silice per evitare disomogeneità.

I valori di T_{CH} , $T_{1\rho\text{H}}$ e $T_{1\rho\text{C}}$ sono stati ottenuti con τ compreso tra 0.1 e 7.5 ms ed un tempo di contatto di 1.5 ms. L'errore associato a tutti i valori dei tempi di rilassamento è inferiore al 2%.

Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è stata scelta per la capacità di indagare la struttura delle nanostrutture carboniose. Questa tecnica ha consentito di studiare la struttura dei filler dopo il trattamento di preparazione e le interazioni filler-matrice.



La caratterizzazione Raman è stata condotta presso l'Istituto di Fisica dell'Accademia Nazionale delle Scienze dell'Ucraina con un microscopio Raman (Renishaw, Wotton-under-Edge, UK) operante con un laser di lunghezza d'onda $\lambda=633$ nm con uno spot di 1 μ m.

Nanoindentazione

La nanoindentazione è stata scelta per la capacità di fornire informazioni puntuali e molto precise riguardo le proprietà micromeccaniche di un materiale. Questa tecnica ha permesso di valutare il modulo di Young e la durezza con indicazioni riguardo l'omogeneità del campione. I test di Nanoindentazione sono state condotte presso l'Istituto di Meccanica dell'Accademia Bulgara delle Scienze di Sofia con un Nanomechanical Tester Bruker (USA). I test sono stati condotti monitorando continuamente il carico applicato e il displacement della testa del nanoindentatore. Il modulo di Young e la durezza dei materiali si ottengono dai dati registrati applicando il modello di Oliver-Pharr^{68,69}.

Prima dei test, la superficie dei campioni è stata resa piatta mediante un microtomo Leica RM2245 con un microscopio stereo Leica A60S e una lama di diamante (Leica Microsystems, Germany).

Spettroscopia dielettrica

La spettroscopia dielettrica è stata scelta per lo studio delle proprietà funzionali dei materiali nanocompositi. Questa tecnica ha permesso di misurare la permittività dielettrica e le proprietà schermatura elettromagnetica in diversi range di frequenza.

Le indagini sono state condotte presso i Laboratori Nazionali di Frascati e presso il dipartimento di Fisica dell'Institute fo *Nuclear Problem (INP)* dell'Università Statale Bielorussa di Minsk.

Per la caratterizzazione è stato utilizzato un analizzatore di impedenza operante nel range di frequenze 20Hz-2MHz presso INP, e un analizzatore vettoriale di rete Agilent E5071C ENA Network Analyzer operante nel range di frequenze 300 kHz -20 GHz. Per effettuare le analisi con l'analizzatore di impedenza, i campioni sono stati tagliati ed è stata applicata una vernice conduttiva (silver paint) sulle facce per permettere il contatto elettrico. Per effettuare le analisi



con l'analizzatore vettoriale, i campioni sono stati lavorati fino ad ottenere delle corone circolari di diametro esterno 6 mm e diametro interno 3 mm.

3. Risultati e discussione

3.1 Caratterizzazione morfologico strutturale

L'analisi morfologico-strutturale sui compositi realizzati è stata condotta utilizzando la microscopia acustica a scansione (SAM), la spettroscopia Raman, la spettroscopia NMR in stato solido (s-s NMR) e test di Nanoindentazione.

La caratterizzazione SAM è stata condotta sui materiali nanocompositi per evidenziare eventuali difetti nella matrice, indotti dalla preparazione o dai filler carboniosi. Il campione di resina pura è stato studiato come riferimento. La superficie del campione di resina pura è mostrata nelle figure seguenti:

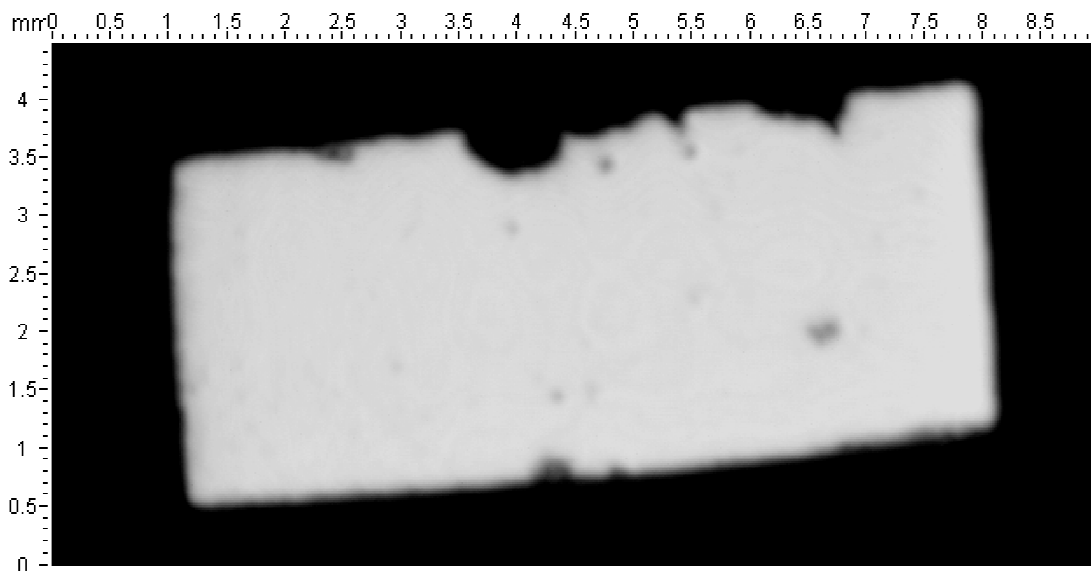


Figura 26 Immagine acustica della superficie della resina epossidica pura

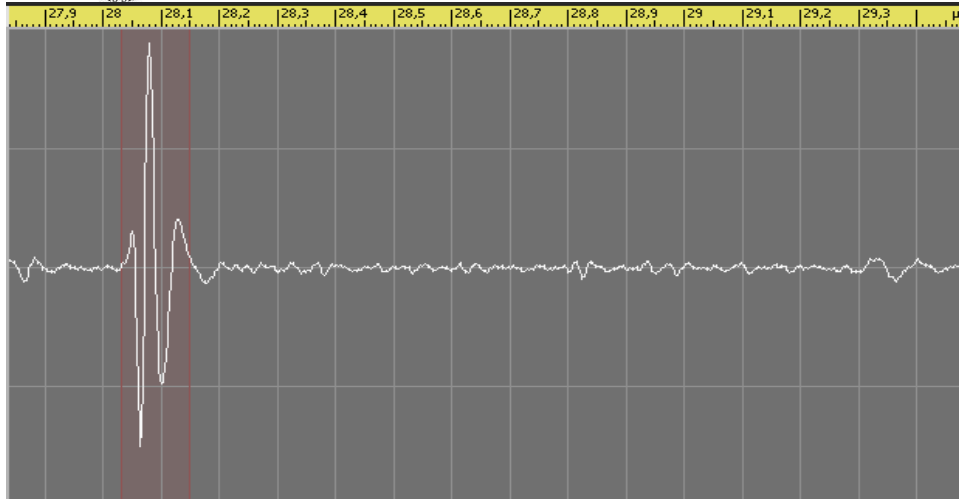


Figura 27 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica della superficie della resina epossidica pura

La superficie della resina epossidica pura, fig.27, appare con qualche difetto e alcune bolle superficiali. Il pattern acustico,fig.28, mostra un segnale pulito relativo alla superficie seguito da un tracciato con nessuna riflessione, e quindi nessuna discontinuità nel materiale. Tale osservazione è riscontrata nell'osservazione del bulk del materiale, riportato nelle figure 29,30:

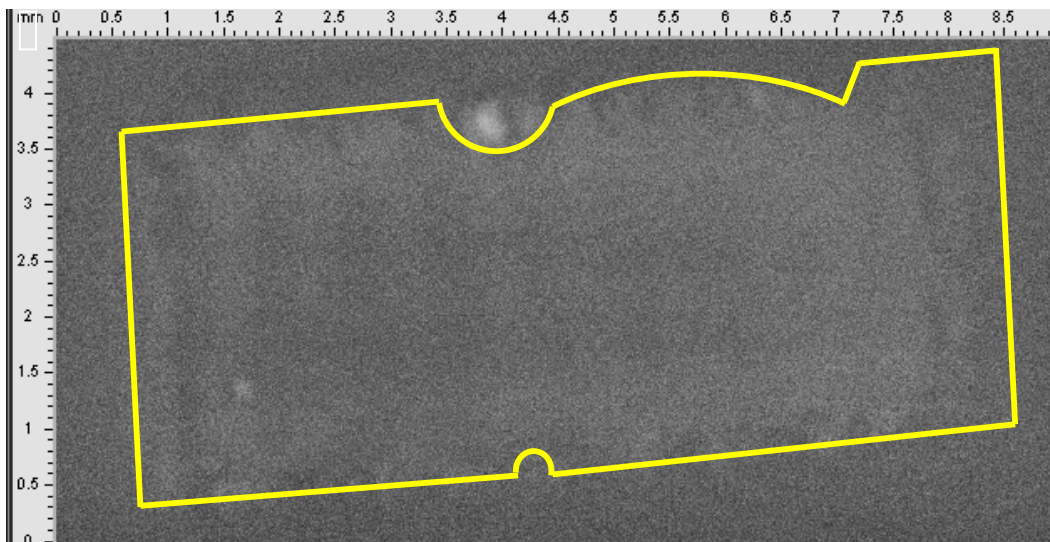


Figura 28 Immagine acustica del bulk della resina epossidica posta ad una profondità di 540µm dalla superficie

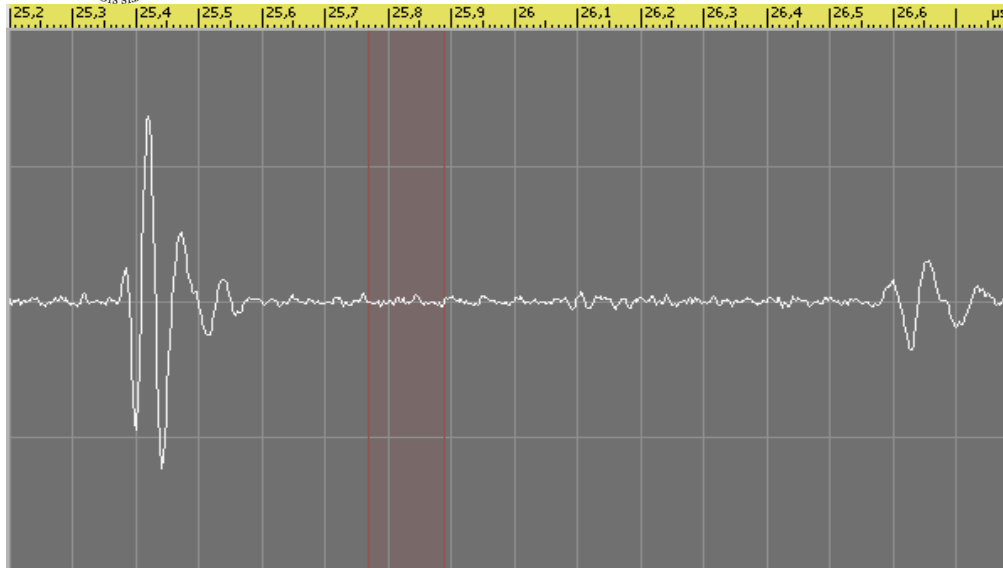


Figura 29 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica della resina epossidica pura

Il materiale bulk, fig.29, appare uniforme: la matrice polimerica risulta in tutti i punti omogenea, con la presenza di un piccolo light spot a sinistra dell'immagine. Il pattern acustico, fig.30, mostra i segnali di riflessione della superficie e della parte inferiore della resina, senza riflessioni all'interno del materiale. Le osservazioni SAM della resina epossidica pura sono completate dalla cross-section del campione, riportate nelle figure seguenti:

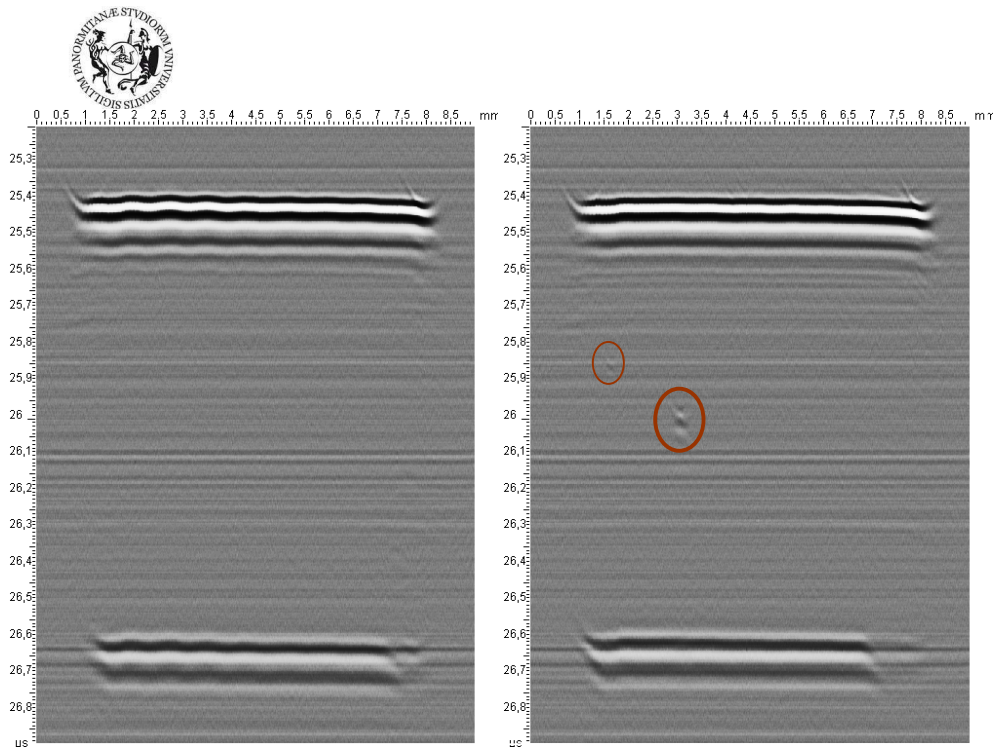


Figura 30 Immagini in sezione del composito secondo due diversi piani trasversi della resina epossidica pura

La cross-section a sinistra in fig. 40 mostra una sezione della resina perfettamente omogenea, evidenziato dalla mancanza di onde riflesse nel materiale bulk. La cross section a destra mostra un'altra sezione della resina in cui si notano due difetti, evidenziati dai cerchi rossi.

La microscopia acustica ha dimostrato che il processo di preparazione dei nanocompositi produce nel caso della resina pura un materiale omogeneo, con singoli difetti all'interno della matrice polimerica.

L'influenza dei filler carboniosi sulla resina epossidica è stata studiata analizzando i nanocompositi contenenti l'1% di filler carbonioso.

Nelle figure seguenti è rappresentata la superficie del composito Epoxy/GNP:

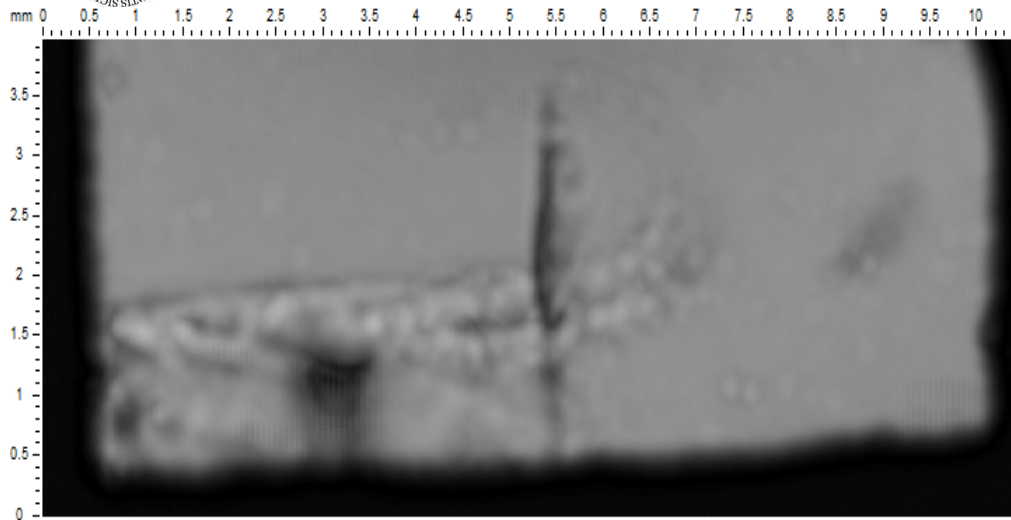


Figura 31 Immagine acustica della superficie del campione Epoxy/GNP 1%

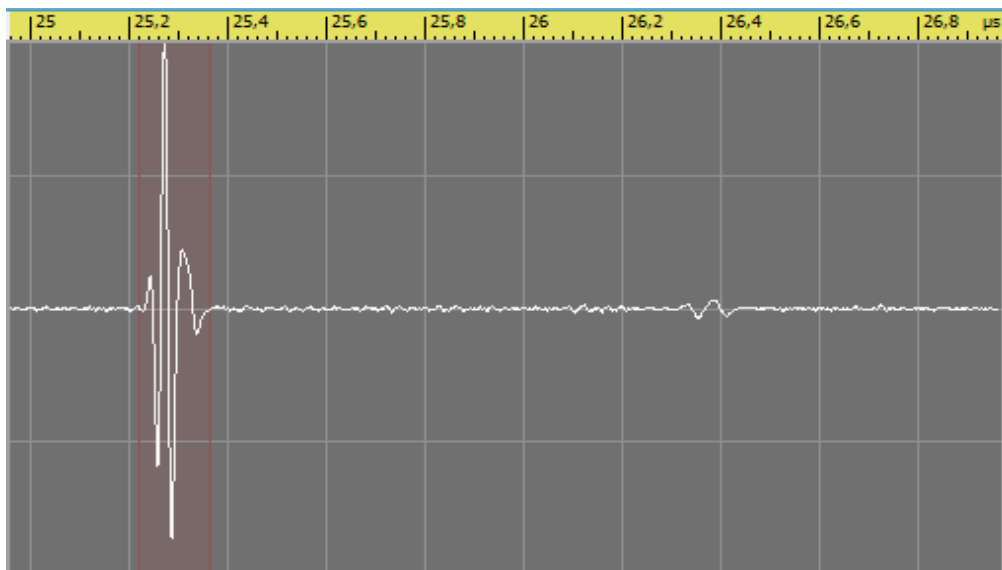


Figura 32 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica della superficie del campione Epoxy/GNP 1%

La superficie, fig.32, presenta alcuni difetti: cricche e presenza di bolle superficiali. Il pattern di acustico, fig.33, mostra la riflessione sulla superficie, in rosso, e quella sul fondo del campione, con un pattern sostanzialmente piatto che denota una buona omogeneità del campione. Nelle figure seguenti, figg.34 e 35, sono riportati l'immagine acustica e il pattern acustico per una sezione interna del composito:

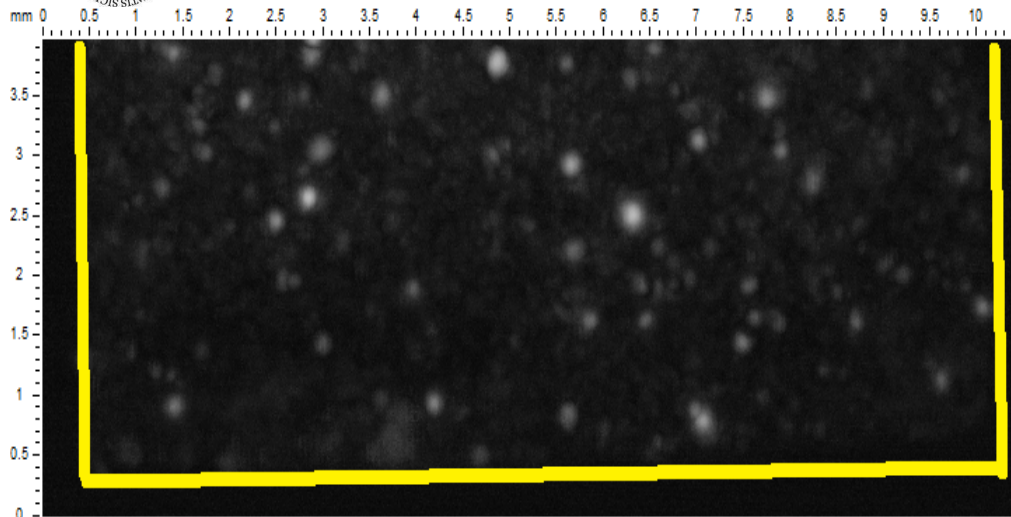


Figura 33 Immagine acustica del bulk del campione Epoxy/GNP 1% posto a 300 μ m dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μ m

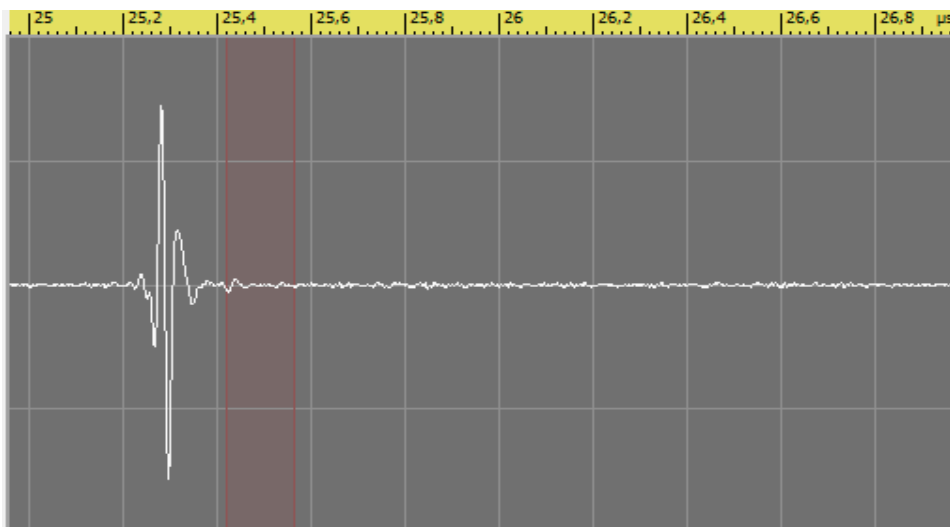


Figura 34 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica del campione Epoxy/GNP 1% posto a 300 μ m dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μ m

L'immagine acustica, fig.34, mostra la presenza di light spot dovuti alla presenza dei GNP, omogeneamente dispersi nella matrice: l'analisi della rispettiva parte dell'echo pattern, fig.35, mostra che le disomogeneità sono di lieve entità e non modificano in modo sostanziale le proprietà della matrice, in accordo con la natura dei filler aggiunti.

Tuttavia in alcuni punti sono state osservate disomogeneità come è possibile osservare nelle figure seguenti, figg.36 e 37:

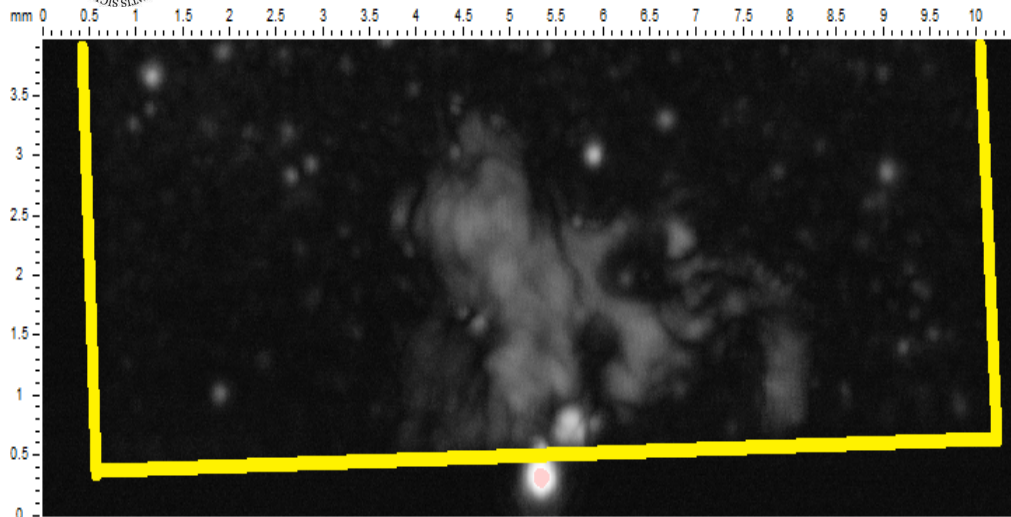


Figura 35 Immagine acustica del bulk del campione Epoxy/GNP 1% posto a 600 μ m dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μ m

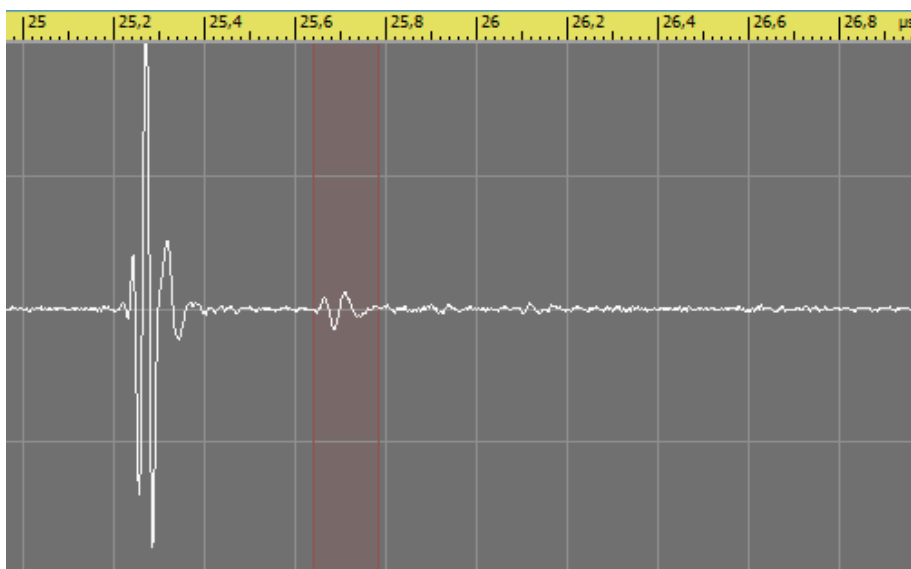


Figura 36 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica del campione Epoxy/GNP 1% posto a 600 μ m dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μ m

La figura 36 mostra un difetto all'interno della matrice epossidica: anche l'analisi dell'echo pattern, fig. 37, corrispondente mostra una sostanziale modifica nelle proprietà del materiale, dovuta probabilmente ad una variazione della densità del materiale causata dalla presenza del filler che ha irrigidito localmente la struttura durante il processo di curing.



La presenza dei difetti nella matrice epossidica è evidenziata anche dalle sezioni trasversali riportate di seguito:

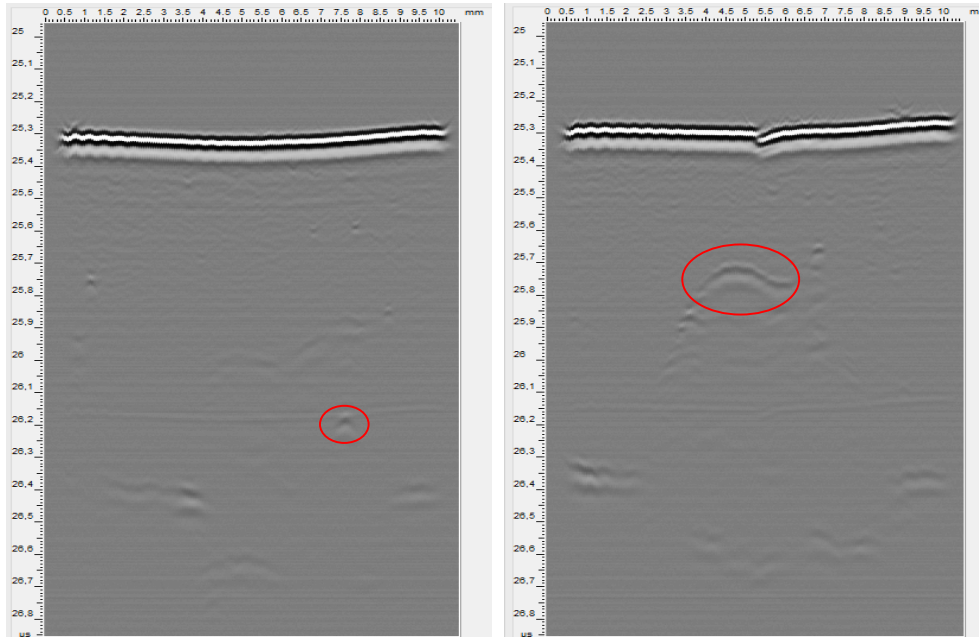


Figura 37 Immagini in sezione del composito secondo due diversi piani trasversi del campione Epoxy/GNP 1%

Rispetto alle immagini delle sezioni trasversali della resina pura, le sezioni del composito Epoxy/GNP 1% mostrano alcuni difetti all'interno della matrice, evidenziati in rosso fig.38, dovute ad un cambiamento indotto nella matrice dalla presenza dei GNP come filler. Nonostante ciò, i difetti sono localizzati, spessi non più di un centinaio di micron, garantendo comunque una buona omogeneità del materiale contenente GNP.

Infine è stato osservato il campione contenente i CNT all'1%_{w/w}, la cui superficie è mostrata nelle immagini 39 e 40:

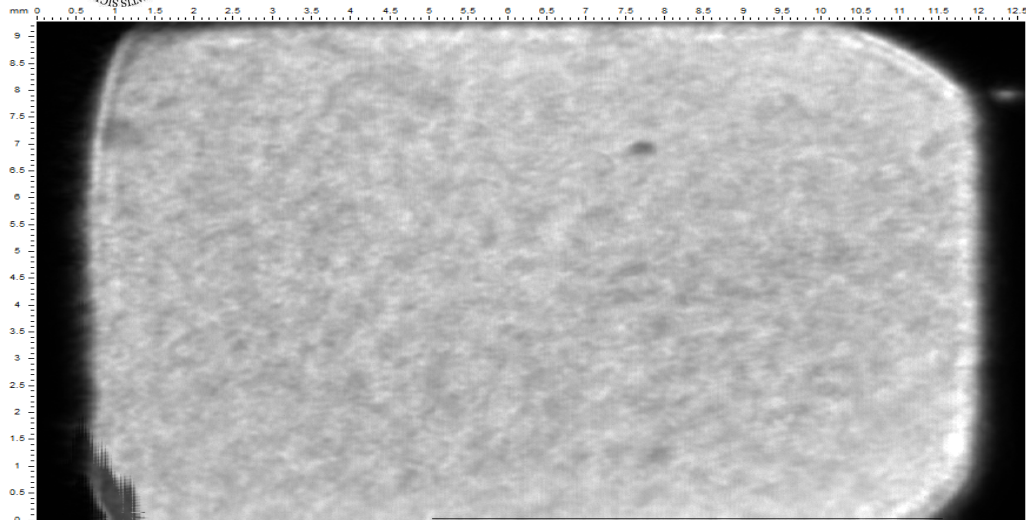


Figura 38 Immagine acustica della superficie del campione Epoxy/CNT 1%

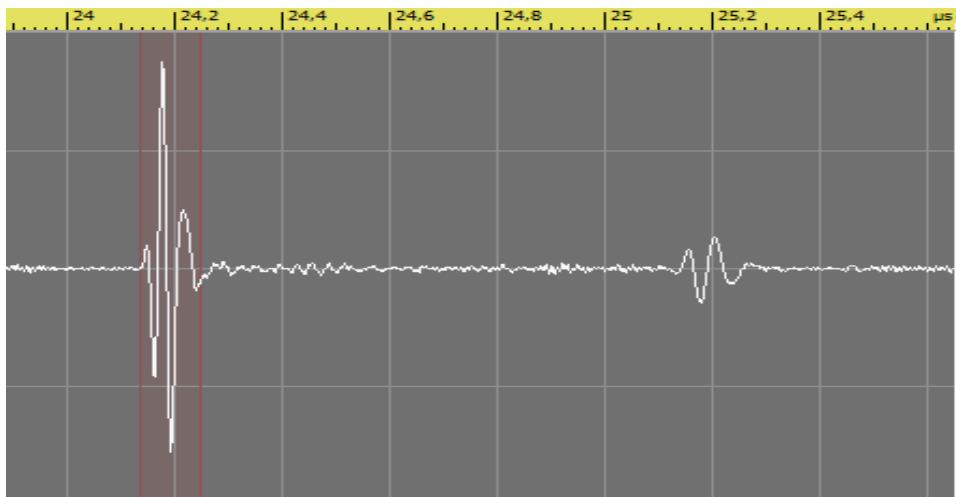


Figura 39 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica della superficie del campione Epoxy/CNT 1%

La superficie, fig.39, risulta abbastanza omogenea senza presenza di cricche o bolle superficiali. Nel pattern acustico, fig.40, sono presenti solo le riflessioni della superficie e del fondo, mostrando una buona omogeneità del campione. La successiva osservazione è stata condotta poco sotto la superficie ed è mostrata nelle figure 41 e 42:

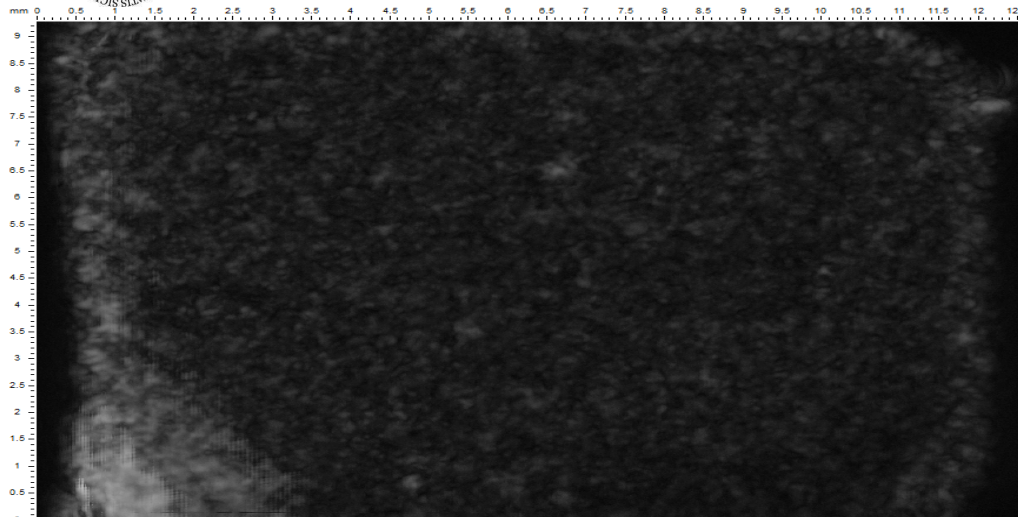


Figura 40 Immagine acustica di bulk del campione Epoxy/CNT 1% posto a 200 μ m dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μ m

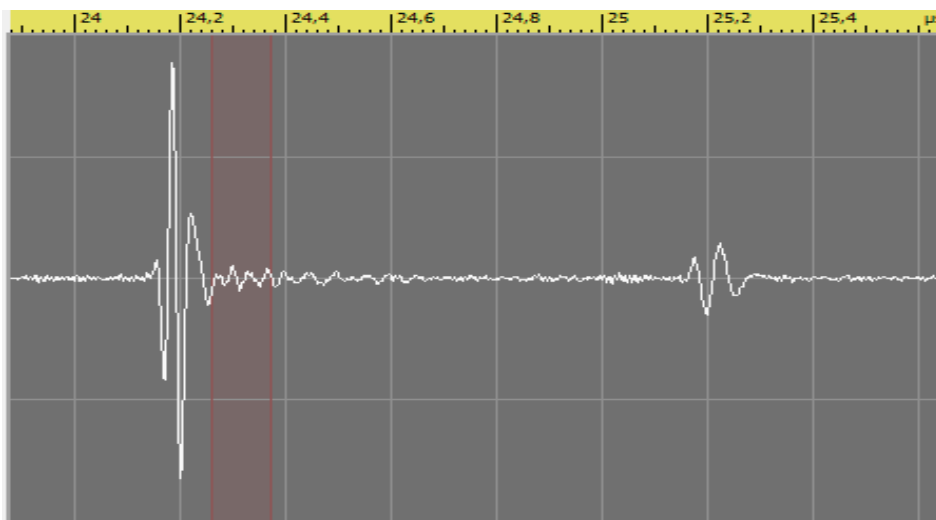


Figura 41 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica del campione Epoxy/CNT 1% posto a 200 μ m dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μ m (bulk)

L'immagine acustica, in fig. 41, mostra un'ottima omogeneità della matrice e un'ottima dispersione dei CNT in essa, nonostante nel pattern acustico, fig.42, siano visibili delle riflessioni: probabilmente sono presenti delle micro-zone in cui la matrice risulta più densa ad opera della presenza di CNT ma omogeneamente disperse e non riconoscibili nell'immagine acustica.



Per verificare l'omogeneità del materiale è stata fatta un'ulteriore osservazione in uno strato più interno, mostrato nelle immagini 43 e 44:

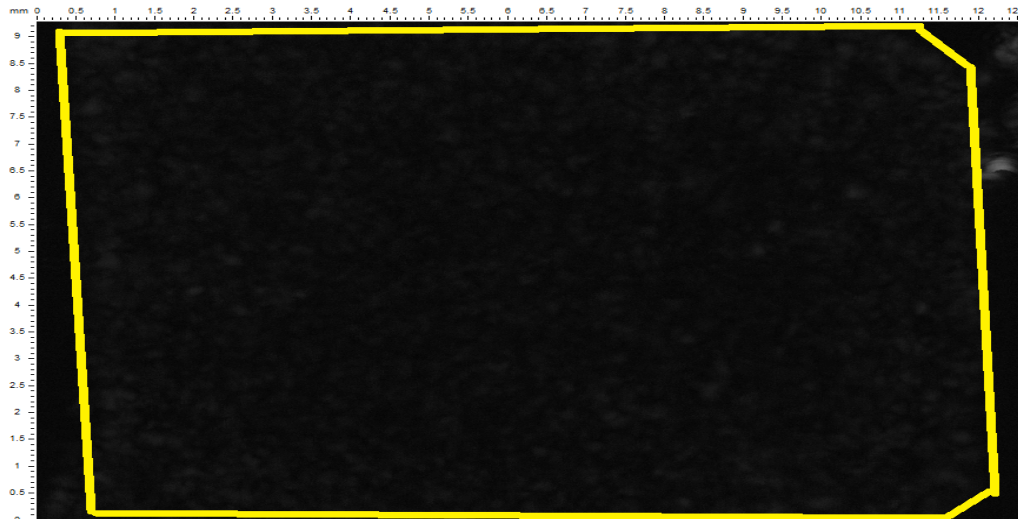


Figura 42 Immagine acustica di bulk del campione Epoxy/CNT 1% posto a 700 μ m dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μ m

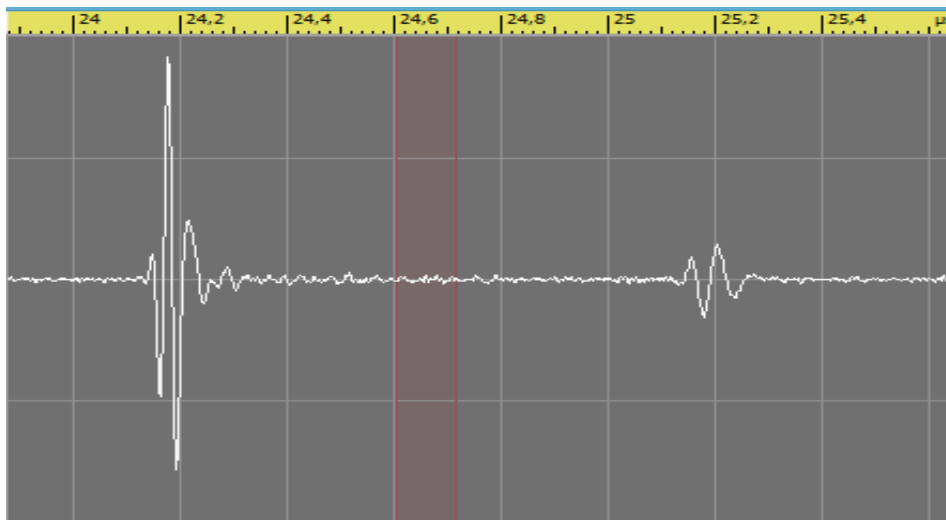


Figura 43 Echo pattern e posizione del gate elettronico (in rosso) che forma l'immagine acustica del campione Epoxy/CNT 1% posto a 700 μ m dalla superficie con uno spessore osservato di 200 μ m

Dall'immagine acustica, in fig.43, non sono riconoscibili light spot o zone disomogenee nella matrice: il materiale ottenuto risulta perfettamente omogeneo senza la presenza di aggregati di filler, come conferma anche il pattern del segnale echo, fig.44.



Infine di seguito sono riportate le immagini, fig.45, di due sezioni trasversali del composito Epoxy/CNT 1%

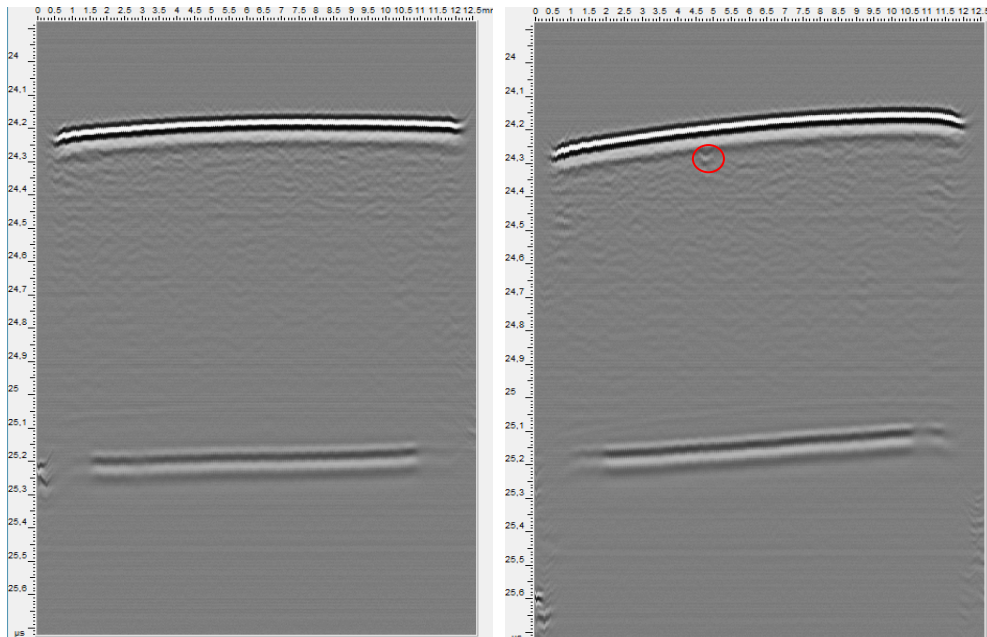


Figura 44 Immagini in sezione del composito secondo due diversi piani trasversi del campione Epoxy/CNT 1%

Le sezioni trasversali del composito mostrano una ottima omogeneità del campione: tutto il materiale bulk risulta uniforme, ad eccezione di un piccolo difetto, cerchiato in rosso, appena sotto la superficie.

L'analisi morfologica mediante microscopia acustica ha dimostrato che con la procedura di sintesi si ottengono dei materiali omogenei. L'aggiunta dei filler provoca la formazione di difetti, soprattutto per l'aggiunta di GNP, senza tuttavia compromettere l'integrità dei materiali.

Mediante spettroscopia Raman è stata monitorata la struttura dei filler all'interno della resina per verificare che la procedura di sintesi dei nanocompositi non abbia compromesso la loro integrità strutturale.

Lo spettro Raman acquisito per la resina pura è riportato in figura 46. Nella stessa figura sono riportati per confronto, gli spetti acquisiti per il nanocomposito Epoxy/CNT 1% e per il filler pristino:

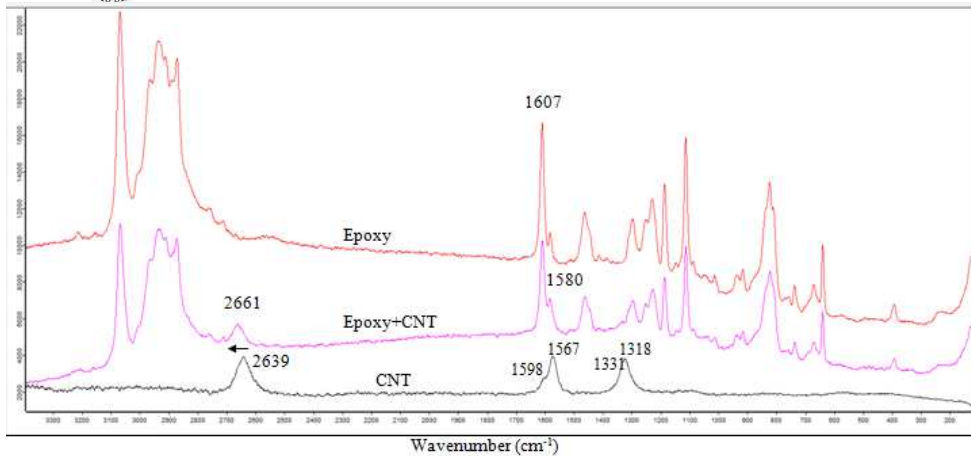


Figura 45 Spettri Raman della resina pura (rosso), dei CNT (nero) e del composito Epoxy/CNT (rosa)

Gli spettri mostrati in fig.46 rivelano che nel pattern del nanocomposito sono ben visibili, oltre i segnali della resina pura, anche quelli caratteristici dei CNT. I segnali appartenenti alla resina risultano pressoché invariati, ad eccezione fatta dei segnali a 1607 e 1580 cm^{-1} che si modificano nel nano composito, con un cambiamento nel rapporto delle intensità dei picchi dovuto alla sovrapposizione dei segnali dei CNT a 1598 e 1567 cm^{-1} (le bande G dei CNT). I segnali appartenenti ai CNT pristini, invece, si spostano a valori di lunghezza d'onda maggiori quando sono dispersi nella resina epossidica: la banda 2D a 2639 cm^{-1} spostata a 2661 cm^{-1} nel composito, e le bande D a 1331 cm^{-1} e a 1318 cm^{-1} spostate nel composito rispettivamente a 1340 e 1331 cm^{-1} . Lo spostamento dei segnali a 1331 e 1340 cm^{-1} è evidenziato dallo zoom degli spettri in fig.47.

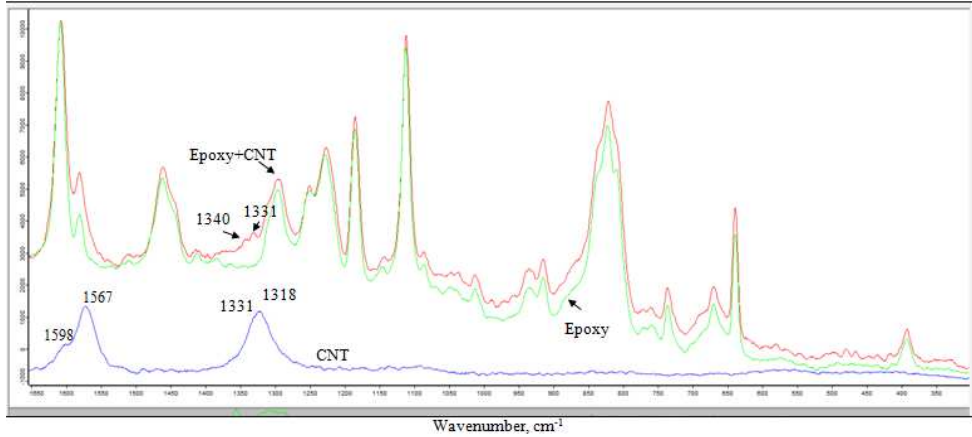


Figura 46 Spettri Raman della resina pura (verde), dei CNT (blu) e del composito Epoxy/CNT (rosso)

Lo shift dei segnali a valori maggiori di lunghezza d'onda può essere spiegato con l'apertura degli aggregati di CNT prodotti dall'intercalazione della resina grazie al trattamento con gli ultrasuoni usato per la preparazione dei nanocompositi. Ciò indica inoltre che vi è una interazione tra filler e matrice con un trasferimento dello stress vibrazionale dai CNT alla matrice, con un rafforzamento meccanico di quest'ultima⁷⁰⁻⁷³.

Gli spettri Raman della resina pura, del nanocomposito Epoxy/GNP 1% e del filler pristino sono riportati nella figura seguente:

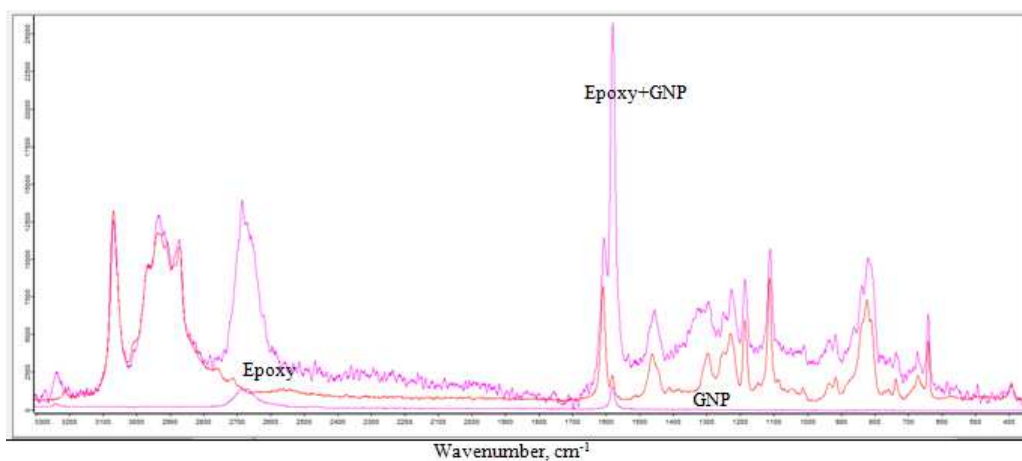


Figura 47 Spettri Raman della resina pura (rosso), dei GNP (rosa) e del composito Epoxy/GNP (porpora)



Gli spettri mostrati in fig.48 rivelano che nel pattern del nanocomposito sono ben visibili, oltre i segnali della resina pura, anche quelli caratteristici dei GNP. I segnali relativi alla resina epossidica non risultano variati dall'aggiunta di GNP.

I segnali relativi alle GNP pristini mostrano che i filler hanno uno spessore medio di 5-7 layer^{29,74}. Dopo il trattamento di sonicazione per la preparazione dei nanocompositi i segnali Raman risultano invariati: ciò significa che i filler non subiscono riaggregazione all'interno della matrice epossidica che si frappone fra le particelle di filler.

La caratterizzazione Raman dimostra che il processo di preparazione dei nanocompositi non danneggia i filler e che è funzionale per la dispersione di questi ultimi nella matrice, e rafforza le osservazioni SAM.

L'omogeneità dei materiali compositi realizzati è stata verificata mediante spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare in stato solido (ss-NMR)

Gli spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR registrati per la resina epossidica pura e per i nanocompositi contenenti CNT e GNP, concentrazione 1%, sono riportati nelle figure seguenti con l'attribuzione dei chemical shift:

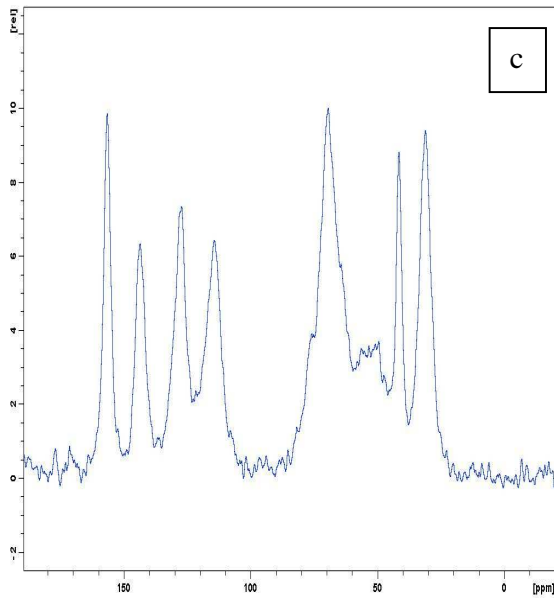
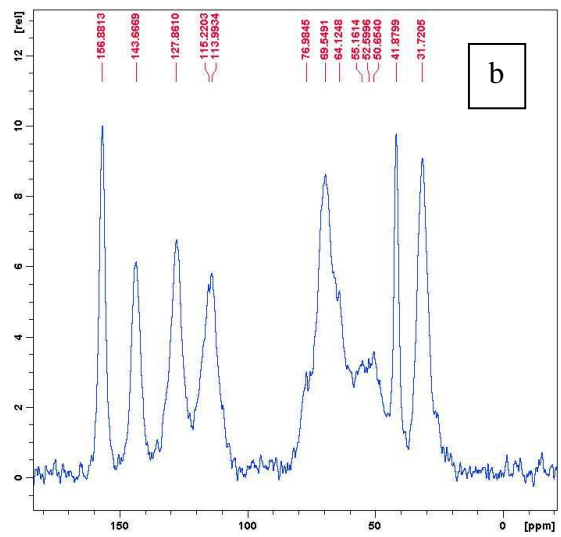
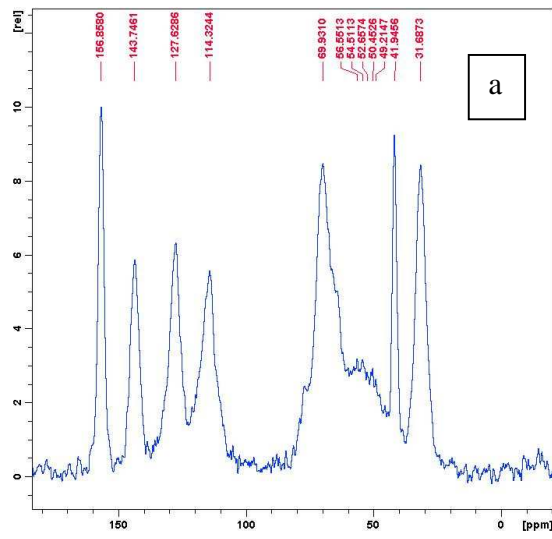
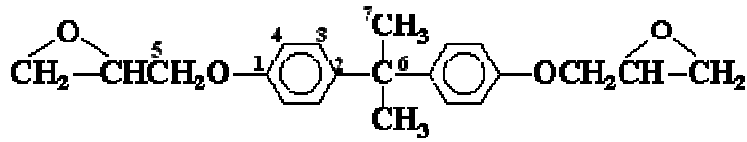


Figura 48 Spettri $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR della resina pura (a), del composito Epoxy/CNT 1% (b) e del composito Epoxy/CNT 1% (c)



L'analisi degli spettri NMR evidenzia che in tutti i casi il rapporto dei segnali relativi all'anello epossidico aperto e chiuso, rispettivamente a 69 e 52 ppm, è a favore del segnale dell'anello aperto e quindi la reticolazione della resina è completa e inoltre i filler non ostacolano il processo di curing.

Allo scopo di studiare le modifiche alla dinamica della matrice epossidica indotte dalla presenza dei filler, sono stati calcolati i tempi di rilassamento nucleare $T_{1\rho}H$, riportati nella tabella e nel grafico seguenti

Tabella 1 Valori di $T_{1\rho}H$ in funzione del chemical shift

Chemical Shift (ppm)	$T_{1\rho}H$ (μ sec) Pure Epoxy	$T_{1\rho}H$ (μ sec) Epoxy/CNTs	$T_{1\rho}H$ (μ sec) Epoxy/GNP
156,8	2.9	3.1	2.9
143,7	2.9	3.2	3.3
127,6	2.9	3.4	3.4
114,3	2.5	3.2	3.0
69,9	3.0	3.1	3.4
41,9	2.9	3.0	2.9
31,38	2.9	3.1	4.3

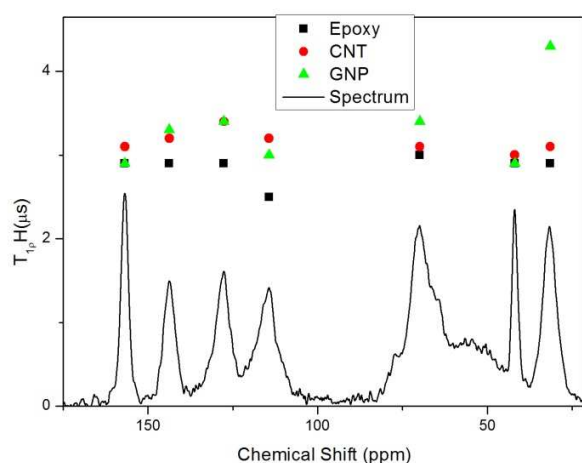


Figura 49 Andamento dei valori di $T_{1\rho}H$ per la resina pura (nero), il composito Epoxy/CNT (rosso) e il composito Epoxy/GNP in funzione del chimica shift



I tempi di rilassamento spin reticolo, $T_{1\rho}H$, in un sistema di riferimento rotante sono sensibili ai moti molecolari che si verificano nella regione dei kHz. In particolare sono inversamente proporzionali alla densità spettrale dei moti in una regione di spazio inferiore a qualche decina di nanometri⁷⁵⁻⁷⁸. I valori di $T_{1\rho}H$, per ciascun campione, sono distribuiti in uno stretto range, rivelando una omogeneità e uniformità della matrice e della densità di cross-link: la distribuzione dei filler risulta omogenea, come mostrato dalle misure di microscopia acustica. Inoltre l'incremento dei valori di $T_{1\rho}H$ per i nanocompositi rispetto alla resina pura manifesta una maggiore durezza dei nanocompositi: in particolare i valori dei $T_{1\rho}H$ per i segnali a 127 e 114 ppm, relativi ai segnali dei protoni dell'anello benzenico, subiscono il maggiore incremento, suggerendo una maggiore rigidità del sistema.

I valori di T_{CH} aggiungono informazioni riguardo la struttura molecolare e sono riportati nella tabella e nel grafico seguenti:

Tabella 2 Valori di T_{CH} in funzione del chemical shift

Chemical Shift (ppm)	T_{CH} (μsec) Pure Epoxy	T_{CH} (μsec) Epoxy/CNTs	T_{CH} (μsec) Epoxy/GNP
156,8	745	760	737
143,7	474	573	731
127,6	99,8	158	107
114,3	105	134	110
69,9	115	149	139
41,9	600	635	531
31,38	199	241	204

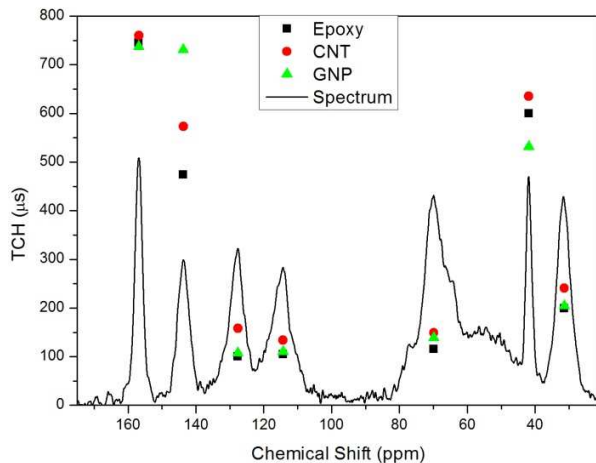


Figura 50 Andamento dei valori di T_{CH} per la resina pura (nero), il composito Epoxy/CNT (rosso) e il composito Epoxy/GNP in funzione del chimica shift

I tempi di cross polarizzazione sono un'indicazione della velocità di trasferimento della magnetizzazione dai nuclei abbondanti a quelli diluiti dovuta alle interazioni dipolari attraverso i legami e attraverso lo spazio in un range di pochi nanometri, in questo caso dai nuclei di ^1H ai nuclei di ^{13}C . I valori di T_{CH} dei nanocompositi sono maggiori di quelli della resina pura. La variazione dei valori di T_{CH} della resina pura rispetto ai valori dei nanocompositi può essere attribuita all'intercalazione dei filler fra le catene della matrice, causando una diminuzione della densità di protoni attorno ai nuclei di C. L'analisi degli spettri $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ CP MAS NMR e i valori di $T_{1\rho}\text{H}$ rivelano che tutti i campioni hanno lo stesso grado di reticolazione. L'ipotesi dell'intercalazione è inoltre in accordo anche con la caratterizzazione Raman.

Infine, l'analisi NMR è stata completata con lo studio dei tempi di rilassamento nucleare del carbonio, $T_{1\rho}\text{C}$, riportati nella tabella e nella figura seguenti:



Tabella 3 Valori di $T_{1\rho}C$ in funzione del chemical shift

Chemical Shift (ppm)	$T_{1\rho}C$ (μsec) Pure Epoxy	$T_{1\rho}C$ (μsec) Epoxy/CNTs	$T_{1\rho}C$ (μsec) Epoxy/GNP
156,8	96,9	97,4	49,5
143,7	43,4	29,3	16,2
127,6	2,0; 17,6	2,1; 15,2	1,7; 27,3
114,3	1,8; 37,8	1,2; 9,1	2,1; 19,6
69,9	7,6	6,3	9,0
41,9	21,4	17,4	20,3
31,38	21,7	23,9	17,7

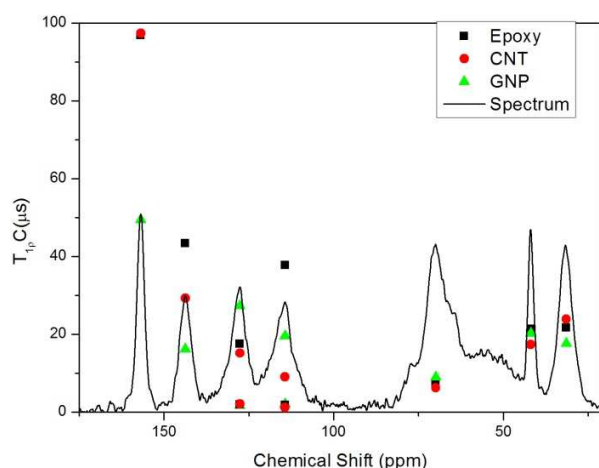


Figura 51 Andamento dei valori di $T_{1\rho}C$ per la resina pura (nero), il composito Epoxy/CNT (rosso) e il composito Epoxy/GNP (verde) in funzione del chemical shift

I valori di $T_{1\rho}C$ della resina pura sono maggiori di quelli dei nano compositi Epoxy/CNT e Epoxy/GNP. Il decremento dei valori di $T_{1\rho}C$ nei nano compositi rivela un incremento nella mobilità della matrice: è noto in letteratura^{77,79} che una maggiore mobilità nella fase amorfa rispetto alla fase ordinata indotta dall'agente di cura determina tempi di rilassamento lunghi associati alle zone ordinate e tempi corti associati alla fase amorfa. L'aggiunta del filler nella matrice epossidica produce la perdita di ordine della matrice: le particelle di filler si interpongono tra le catene della resina e interrompono l'ordine instaurato dall'agente indurente nella resina. Inoltre per i segnali del ^{13}C che risuonano a 127 e 114 ppm è stata riscontrata una



situazione particolare: i $T_{1\rho}C$ mostrano tipicamente un andamento di decadimento monoesponenziale, riscontrato in tutti i segnali tranne nei citati segnali sia per la resina pura che per i compositi in cui i segnali rilassano con un decadimento di doppio esponenziale.

Tale comportamento può essere associato a un rilassamento intermolecolare, per i valori di $T_{1\rho}C$ più bassi, e a un rilassamento intramolecolare, per i valori di $T_{1\rho}C$ più alti, dovuti a possibili interazioni π - π tra gli anelli benzenici di due catene differenti di resina epossidica. Il decremento per i valori di $T_{1\rho}C$ per il composito Epoxy/CNT rispetto alla resina pura mostra che i CNT si frappongono tra le catene di resina, con particolare preferenza per il sito che risuona a 114 ppm. L'andamento dei valori di $T_{1\rho}C$ per il composito Epoxy/GNP rispetto alla resina pura mostra che le GNP si intercalano fra le catene, preferendo anch'esse il sito che risuona a 114 ppm, ma inducendo un ordine locale più elevato per quanto riguarda il sito che risuona a 127 ppm, probabilmente dovuto al maggiore ingombro sterico che presenta per la presenza dei metili.

I test di nano indentazione sono stati effettuati per verificare l'effetto dell'aggiunta dei filler alla struttura della matrice.

I grafici seguenti mostrano le curve carico-displacement e i valori di modulo di Young e durezza per i nanocompositi con resina epossidica pura e caricata con CNT e GNP al 2%. Il massimo carico di 100mN è stato applicato per 10 sec per garantire che il contributo viscoelastico della matrice fosse trascurabile e che il modello di Oliver-Pharr⁶⁸ fosse affidabile.

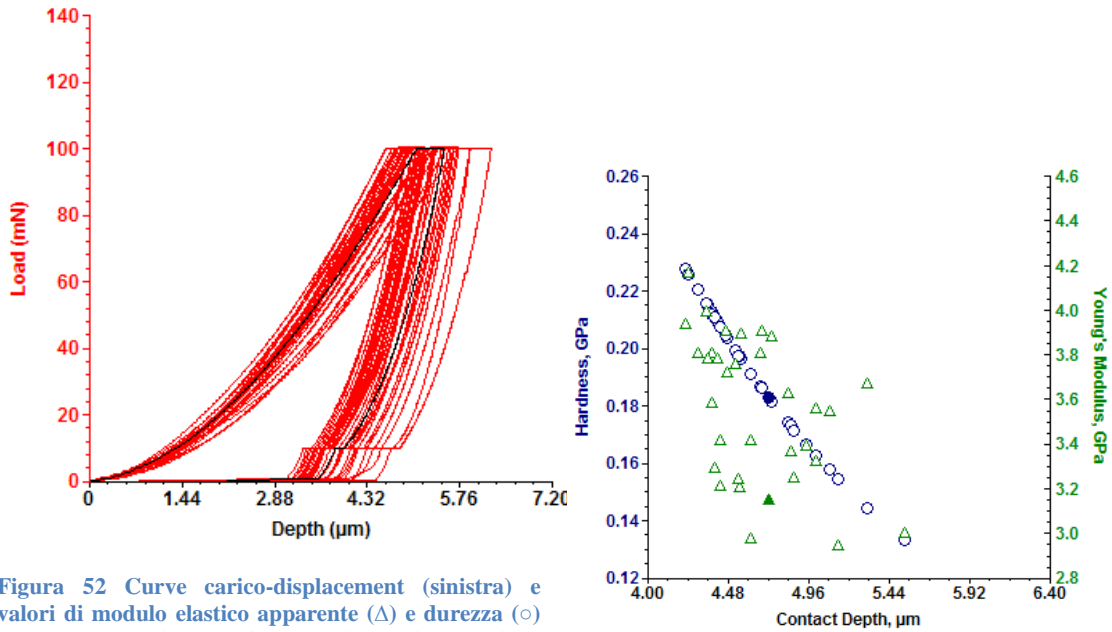


Figura 52 Curve carico-displacement (sinistra) e valori di modulo elastico apparente (Δ) e durezza (\circ) (destra) ottenuti dopo 48 test di nanoindentazione sulla resina pura

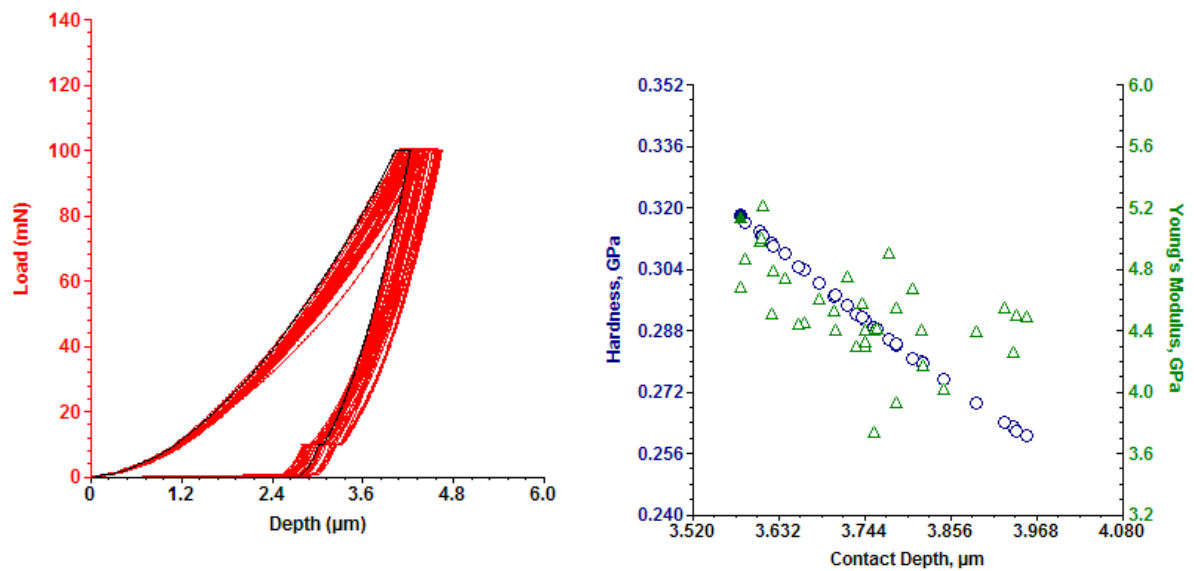


Figura 53 Curve carico-displacement (sinistra) e valori di modulo elastico apparente (Δ) e durezza (\circ) (destra) ottenuti dopo 48 test di nanoindentazione sul composito Epoxy/CNT

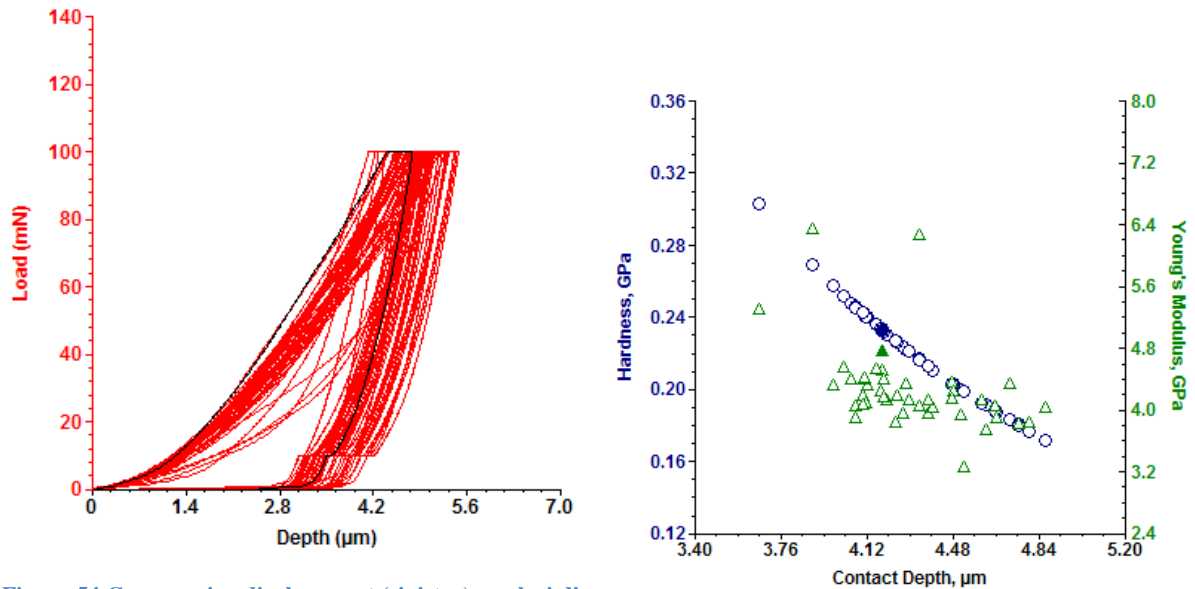


Figura 54 Curve carico-displacement (sinistra) e valori di modulo elastico apparente (Δ) e durezza (\circ) (destra) ottenuti dopo 48 test di nanoindentazione sul composito Epoxy/GNP

Come mostrato nei grafici, l'aggiunta del filler, sia CNT che GNP, sposta le curve di displacement a più bassi valori di penetrazione rispetto ai valori della resina pura: i materiali compositi hanno una migliore resistenza alla penetrazione e l'aumento della concentrazione del filler ha un effetto di rinforzo.

Queste osservazioni sono confermate dai valori della durezza e del modulo di Young che sono riportati nei grafici seguenti, fig.56, in funzione della concentrazione di filler aggiunto:

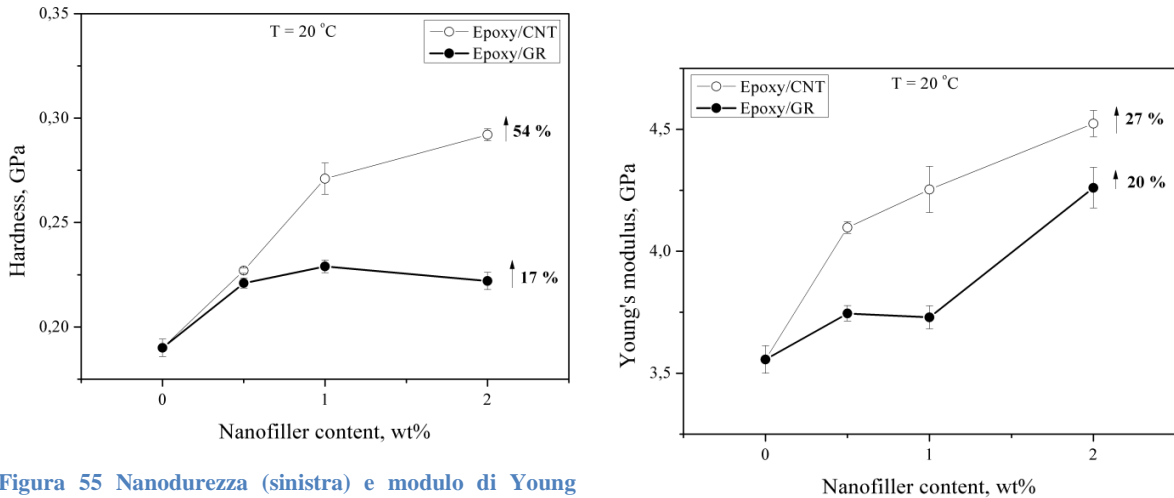


Figura 55 Nanodurezza (sinistra) e modulo di Young (destra) dei compositi Epoxy/CNT e Epoxy/GRP in funzione della concentrazione

I grafici mostrano un innalzamento del valore della durezza e del modulo di Young anche alle concentrazioni più basse di filler aggiunto. Questo miglioramento è più marcato per i compositi caricati con CNT per cui si ha un aumento del 54% per la durezza e del 27% per il modulo di Young. I compositi caricati con GNP aumentano i valori del 17% la durezza e del 20% il modulo di Young. La differente dimensionalità (1D e 2D) dei filler giustifica il differente miglioramento meccanico della matrice: le catene di resina epossidica si intrecciano con la struttura tubolare dei CNT provocando l'irrigidimento della struttura con conseguente aumento di durezza e Modulo di Young. La struttura planare dei GNP si interpone fra le catene di resina riducendone la mobilità attraverso il piano ma non lo scorrimento lungo il piano che determina la minore efficacia come rinforzo rispetto ai CNT.

3.2 Caratterizzazione funzionale

Sono state testate le proprietà dielettriche dei compositi caricati con CNT e GNP per determinare le proprietà funzionali come shielding elettromagnetico usando un analizzatore di impedenza per il range di frequenze compreso tra 20 Hz a 2 MHz e mediante analizzatore di rete per il range di frequenze compreso tra 0.1 e 10 GHz. Nei grafici seguenti sono riportati i



valori di permittività dielettrica per i nanocompositi alle diverse concentrazioni in funzione della frequenza:

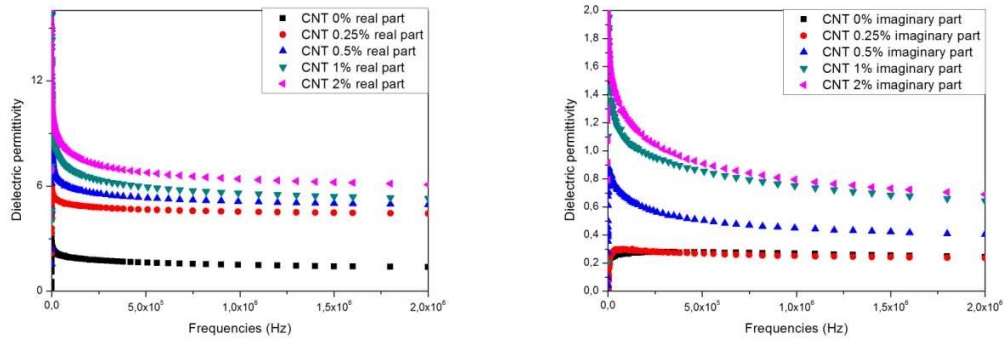


Figura 56 Permittività dielettrica parte reale (sinistra) e parte immaginaria (a destra) in funzione della frequenza per i nanocompositi caricati con CNT nel range di frequenze 20 Hz a 2 MHz

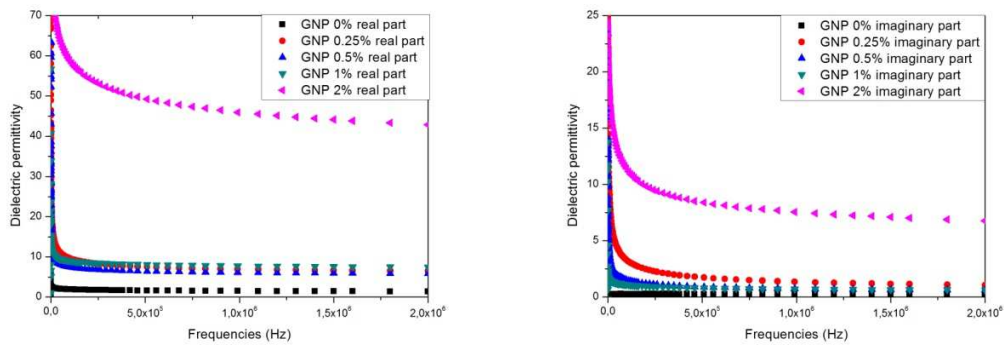


Figura 57 Permittività dielettrica parte reale (sinistra) e parte immaginaria (a destra) in funzione della frequenza per i nanocompositi caricati con GNP nel range di frequenze 20 Hz a 2 MHz

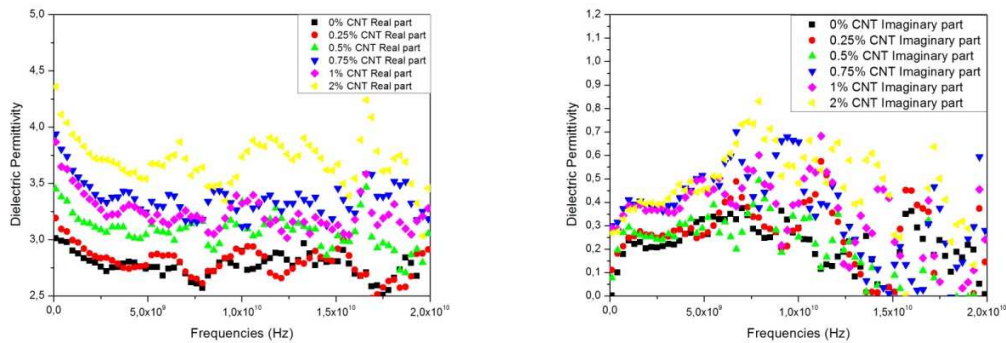


Figura 58 Permittività dielettrica parte reale (sinistra) e parte immaginaria (a destra) in funzione della frequenza per i nanocompositi caricati con CNT nel range di frequenze 0.1- 10 GHz

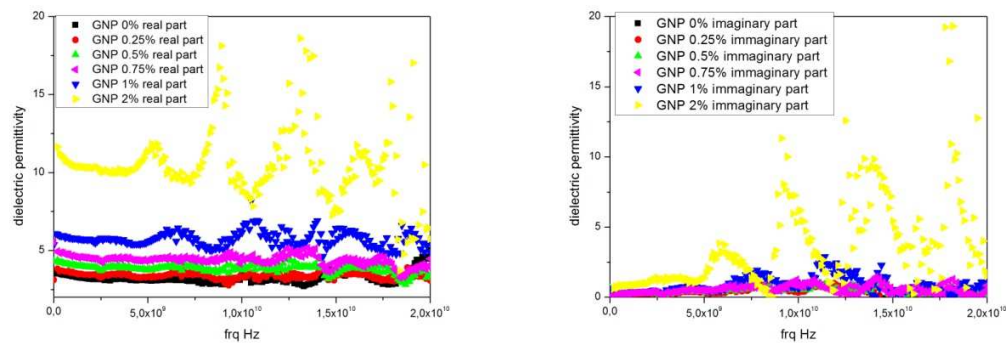


Figura 59 Permittività dielettrica parte reale (sinistra) e parte immaginaria (a destra) in funzione della frequenza per i nanocompositi caricati con GNP nel range di frequenze 0.1- 10 GHz

I grafici mostrano un incremento della costante dielettrica dei compositi anche alle più basse concentrazioni rispetto alla resina pura per tutte le frequenze. Il range esplorato (da 20 Hz a 10 GHz) permette di osservare i rilassamenti ionici e dipolari dovute alla perturbazione dell'onda elettromagnetica che attraversa i campioni, come raffigurato dalla figura seguente:

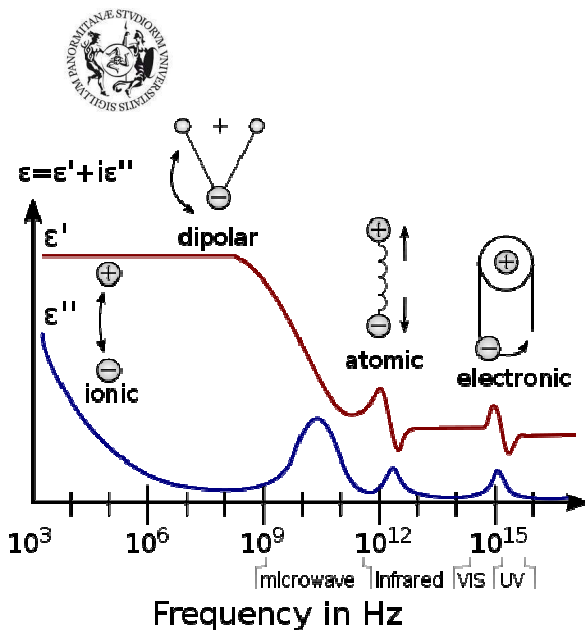


Figura 60 Uno spettro di permittività dielettrica in un ampio intervallo di frequenza. Sono mostrate la parte reale e immaginaria della permittività con rappresentati i vari processi.

A bassissime frequenze, il contributo principale è dovuto alla separazione di carica⁸⁰: poiché nei campioni non sono presenti ioni, il fenomeno è attribuibile alla regione di separazione di carica che si crea tra le particelle di filler e le catene di resina epossidica. Nella resina pura si osserva un piccolo decadimento, probabilmente dovuto alla ionizzazione di qualche gruppo polare (-OH o -NH₂). I valori di permittività dielettrica per i nanocompositi sono tutti più grandi rispetto alla resina pura: già a piccole concentrazioni, l'effetto dei filler carboniosi è efficace a migliorare e incrementare il valore di permittività dielettrica (ϵ^*). Tale effetto può essere spiegato mediante il modello di polarizzazione di Maxwell-Wagner-Sillars⁸⁰: i nanocompositi sono considerati come materiali non-omogenei in quanto la resina epossidica possiede una differente permittività rispetto ai filler che ospitano. Il potenziale elettrico prodotto da un campo elettrico esterno produce la separazione di carica e quindi il decadimento esponenziale della costante dielettrica. Maggiore sarà il valore di ϵ^* , maggiore sarà la regione di separazione di carica che si creerà e quindi la possibilità di donare cariche elettriche dal filler alla matrice epossidica. Dal confronto fra i compositi, Epoxy/CNT e Epoxy/GNP, osserviamo che i campioni caricati con GNP hanno valori di ϵ^* maggiori rispetto agli analoghi compositi caricati con CNT: questo effetto è legato alla diversa dimensionalità delle particelle di GNP (2D) rispetto ai CNT (1D). La maggiore superficie delle particelle di



GNP permette loro di interagire con un maggiore numero di catene di resina epossidica e quindi di polarizzarne di più in maniera più efficace. Di contro, i CNT hanno una ridotta capacità di polarizzare la matrice, ottenendo un miglioramento della ϵ^* .

A frequenze più alte, il contributo principale è dovuto al rilassamento dei dipoli presenti nel campione. In questo caso contribuiscono i gruppi ossidrilici della resina e i gruppi amminici dell'agente di cura. Anche in questo range di frequenze, i valori di permittività dielettrica dei materiali compositi sono maggiori rispetto a quelli della matrice e fra i materiali compositi, i compositi Epoxy/GNP risultano migliori rispetto ai compositi Epoxy/CNT. Analogamente al caso delle basse frequenze, le placchette di grafene aumentano la polarizzazione dei dipoli producendo un aumento più marcato del valore di permittività dielettrica rispetto all'effetto dei nanotubi.

Per l'utilizzo dei materiali nanocompositi in applicazioni di schermature per la compatibilità elettromagnetica, sono state testate le proprietà di schermatura elettromagnetica alle alte frequenze: infatti le frequenze più comuni alle quali operano i telefoni cellulari, una delle principali fonti di interferenza elettromagnetica esterna, sono compresi fra 900 e 2700 MHz, mentre le velocità di clock dei processori dei personal computer, che possono produrre interferenze interne con altre schede elettroniche, raggiungono velocità di circa 3 GHz.

Nei grafici seguenti è riportato il valore di trasmittanza in funzione della frequenza per i compositi Epoxy/CNT e Epoxy/GNP a diverse concentrazioni, utilizzando come riferimento la resina pura:

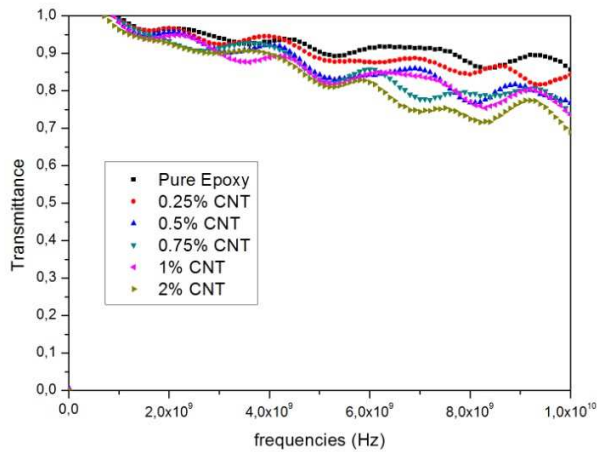


Figura 61 Andamento della Trasmittanza per i compositi caricati con CNT in funzione della frequenza

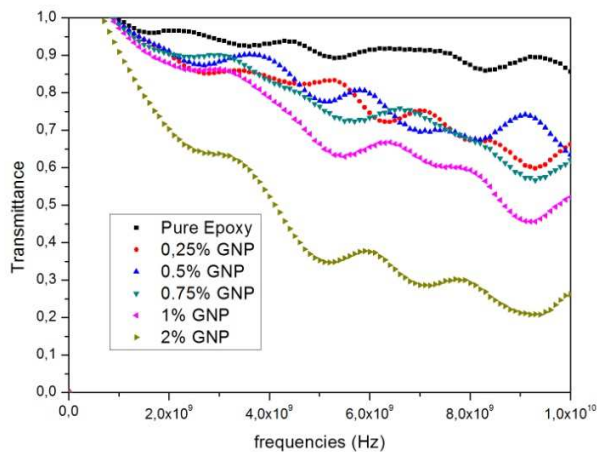


Figura 62 Andamento della Trasmittanza per i compositi caricati con GNP in funzione della frequenza

Tutti i compositi manifestano delle proprietà schermanti migliori rispetto alla resina pura. Dal confronto si osserva che i compositi Epoxy/GNP sono dei migliori schermi delle onde elettromagnetiche nel range delle microonde rispetto ai compositi Epoxy/CNT: i compositi con GNP bloccano fino all'80% circa delle microonde mentre i compositi con CNT bloccano fino al 45% della radiazione incidente.



Al fine di comprendere il meccanismo di funzionamento dei compositi come schermatura, sono stati calcolati i valori di riflettanza e assorbanza per tutti i nanocompositi, e sono riportati nei grafici seguenti:

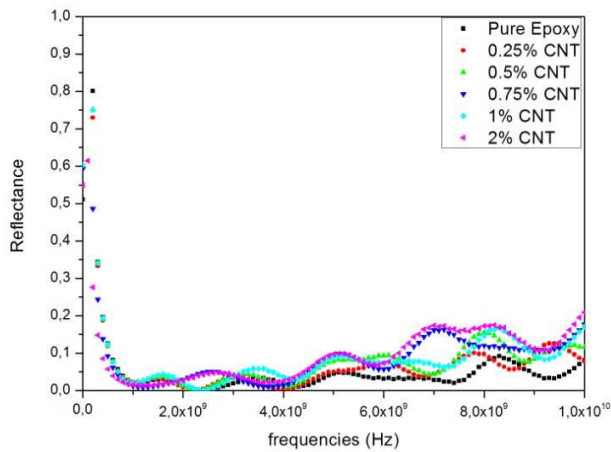


Figura 63 Andamento della Riflettanza per i compositi caricati con CNT in funzione della frequenza

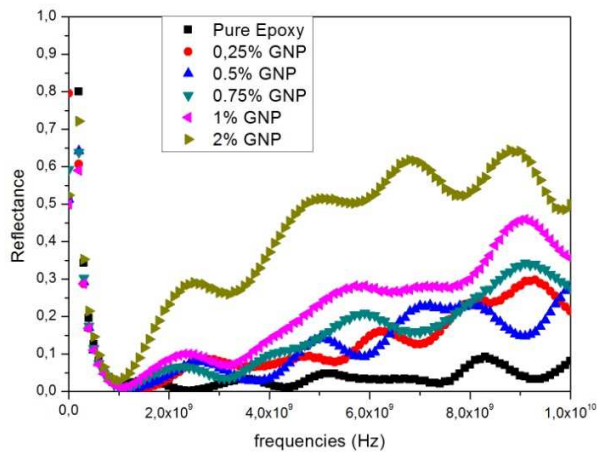


Figura 64 Andamento della Riflettanza per i compositi caricati con GNP in funzione della frequenza

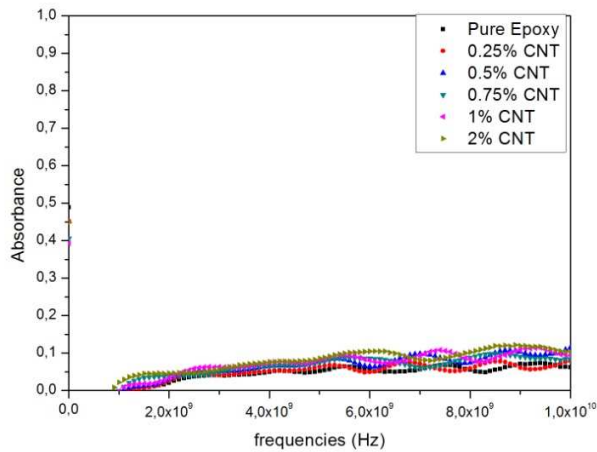


Figura 65 Andamento dell'Assorbanza per i compositi caricati con CNT in funzione della frequenza

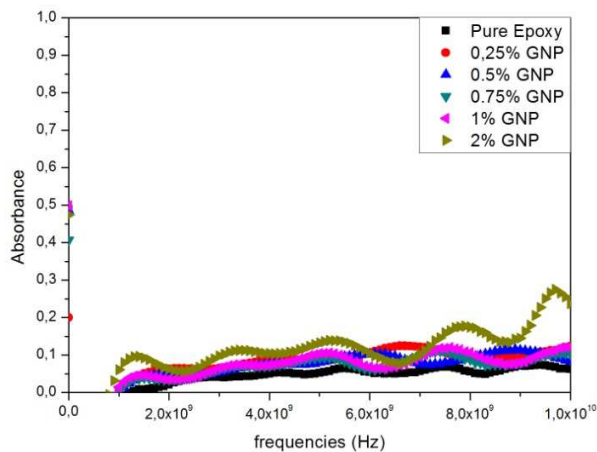


Figura 66 Andamento dell'Assorbanza per i compositi caricati con GNP in funzione della frequenza

Per tutti i compositi, l'assorbanza gioca un ruolo marginale per l'effetto schermante: i campioni assorbono circa il 10% della radiazione incidente. La riflettanza, invece, ha l'effetto preponderante come effetto schermante.

La dimensionalità del filler gioca un ruolo importante nelle proprietà funzionali: la bidimensionalità delle GNP permette di coprire, a parità di concentrazione, un'area maggiore e di creare delle connessioni con la matrice più estese che nel caso dei CNT. Di seguito sono schematizzati i due sistemi:

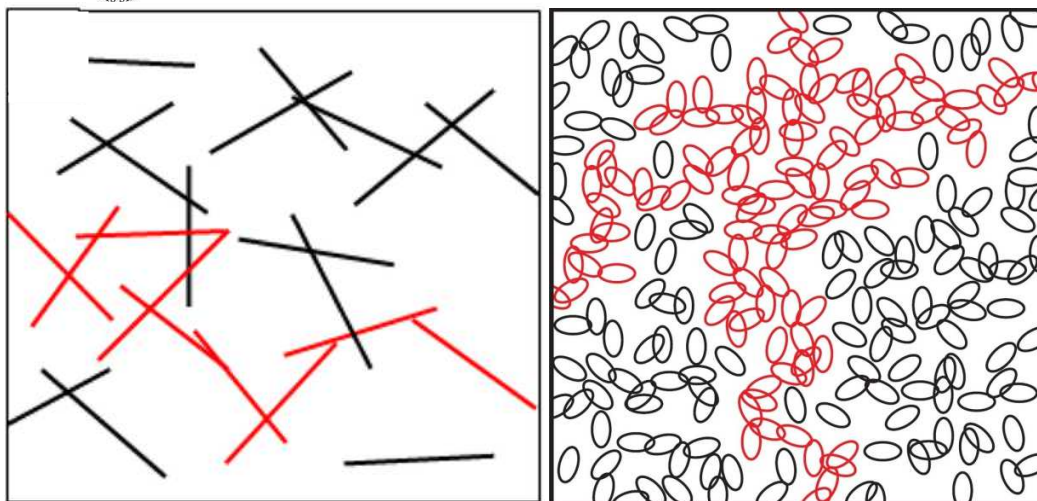


Figura 67 Raffigurazione grafica dei sistemi studiati: a destra con i CNT, a sinistra le GNP (Adattata da ⁸¹)

Dalle figure si evince che i punti di contatto fra le particelle di filler sono maggiori per le particelle bidimensionali che per quelle unidimensionali. Inoltre, anche le catene epossidiche della matrice interagiscono maggiormente con le particelle 2D con le quali hanno una superficie estesa per il contatto rispetto alle particelle 1D. Questo modello spiega inoltre il comportamento meccanico dei compositi. La matrice polimerica è rinforzata con l'aggiunta dei filler: le catene della resina sono ostacolate nel movimento dalla presenza delle particelle di CNT e GNP. Tuttavia con le particelle 2D (le GNP) le catene di resina epossidica possono scorrere sulla superficie delle stesse, mentre con le particelle 1D (i CNT) le catene di resina godono di un grado di mobilità inferiore e le prestazioni meccaniche risultano migliori.



4. Conclusioni

In questa tesi è stato presentato lo studio di caratterizzazione morfologico-strutturale e funzionale dei materiali nanocompositi polimerici con matrice epossidica Epikote828 e contenenti nanotubi di carbonio e nano placchette di grafene. La caratterizzazione morfologico-strutturale è stata condotta mediante le tecniche di microscopia acustica a scansione, spettroscopia Raman, risonanza magnetica in stato solido e nanoindentazione. La caratterizzazione funzionale di tipo dielettrico è stata condotta mediante un analizzatore di impedenza e un analizzatore di rete dalla quale sono stati ricavati i parametri di schermatura elettromagnetica.

I risultati delle tecniche di caratterizzazione sono stati combinati con successo mostrando una ottima complementarità tra le tecniche per ottenere un modello che spiegasse efficacemente il comportamento dei campioni oggetto di studio.

Il modello prevede che i filler carboniosi, omogeneamente dispersi nella matrice epossidica, agiscano in maniera differente a causa della loro differente dimensionalità: i CNT si intercalano fra le catene della resina impedendone il movimento, mentre le GNP si intercaleranno fra le catene che però avranno libertà di movimento lungo il piano delle particelle.

L'ipotesi di omogeneità di dispersione dei filler carboniosi nella matrice epossidica è stata verificata con l'uso della microscopia acustica a scansione che ha dimostrato che il processo di preparazione dei nanocompositi porta alla formazione di un materiale omogeneo, mostrando l'assenza di macroaggregati di filler. La caratterizzazione è stata affiancata alla spettroscopia Raman che ha dimostrato che il processo di produzione non ha danneggiato i materiali carboniosi e ha suffragato l'osservazione del microscopio acustico della efficace dispersione dei filler.

Tramite NMR in stato solido e test di Nanoindentazione sono stati osservati i diversi comportamenti dei filler all'interno della matrice epossidica che ha portato all'elaborazione del modello che prevede il diverso comportamento dei filler: a parità di concentrazione, le proprietà meccaniche dei compositi caricati con CNT risultano migliori rispetto agli analoghi



compositi caricati con GNP. L'analisi degli spettri ^{13}C ha escluso che si trattasse di un cambiamento nel processo di curing della resina. L'analisi dei tempi di rilassamento accoppiati con i valori dei test di Nanoindentazione ha portato alla formulazione della differente interazione dei filler con la matrice: i CNT si intercalano fra le catene di resina e a causa della loro forma tubolare 1D bloccano più efficacemente lo scorrere delle catene e migliorano più efficacemente le proprietà meccaniche della resina; le GNP, invece, si intercalano fra le catene epossidiche ma lo scorrere di quest'ultime viene impedito solo attraverso il piano delle particelle mentre hanno la possibilità di scorrere lungo il piano, per cui abbiamo un miglioramento delle proprietà meccaniche rispetto alla resina pura ma inferiore ai compositi caricati con CNT.

Inoltre, il modello risulta efficace anche nella spiegazione delle proprietà dielettriche e delle relative proprietà di shielding elettromagnetico. A causa della maggiore superficie, le GNP interagiranno con più catene di resina e avranno una polarizzazione; i CNT invece avranno minori punti di contatto per cui la polarizzazione risulterà più scarsa. Analogo comportamento si osserva per le proprietà di schermatura elettromagnetica: la superficie delle GNP permette di creare un network più esteso rispetto ai CNT anche a concentrazioni più basse. Ciò fa sì che l'efficienza di schermatura elettromagnetica sia maggiore per i compositi con GNP.

In conclusione, lo studio ha mostrato che i nanocompositi epossidici a base di nano strutture carboniose possono svolgere differenti funzioni in base alle applicazioni richieste: per applicazioni in cui è richiesto un miglioramento della risposta meccanica, il caricamento della resina sarà effettuato con CNT, per applicazioni in cui è richiesto un miglioramento delle proprietà dielettriche e di schermatura elettromagnetica, il caricamento della resina sarà effettuato con GNP. Per applicazioni miste, quali ad esempio in aerospazio in cui è richiesta una buona efficienza di schermatura elettromagnetica ma anche una buona risposta alle sollecitazioni meccaniche subite durante la fase di lancio, un buon compromesso è di utilizzare nanocompositi epossidici caricati con GNP in quanto l'efficacia di schermatura risulta di molto migliore rispetto ai nanocompositi con CNT e le proprietà meccaniche risultano soddisfacenti.



Ulteriori sviluppi nella comprensione del comportamento dei materiali e della validazione del modello proposto potrebbero giungere dallo studio di invecchiamento dei materiali: l'invecchiamento artificiale con luce solare o con raggi gamma porterebbe un decadimento delle prestazioni che potrebbe essere previsto dal modello formulato. Inoltre si otterrebbero informazioni sul tempo di vita del materiale utili per conoscere i tempi di intervento nella sostituzione del materiale messo in opera nelle applicazioni.



Appendici

Attività scientifica

Pubblicazioni

- 1- A. Cataldo, A. Spinella, E. Ivanov, F. Micciulla, R. Kotsilkova, E. Caponetti and S. Bellucci *Structural investigation and mechanical properties of epoxy resins nanocomposites through solid state NMR and nanoindentation*, in stesura
- 2- A. Cataldo, G. Nasillo, F. Micciulla, S. Bellucci and E. Caponetti *Graphene nanoplatelets (GNPs): new preparation method and their structural characterization*, in stesura
- 3- D. Bychanok,, P. Kuzhir,, A. Cataldo, F. Micciulla, M. Mastrucci, E. Caponetti, S. Maksimenko and S.Bellucci, *Epoxy and ceramic nanocomposite based on nanocarbon for electromagnetic shielding* , in preparazione

Altre Pubblicazioni

1. P. Kuzhir, A. Paddubskaya, A. Plyushch, N. Volynets, S. Maksimenko, J. Macutkevici, I. Kranauskaite, J. Banys, E. Ivanov, R. Kotsilkova, A. Celzard, V. Fierro, J. Zicans, T. Ivanova, R. Merijs Meri, I. Bochkov, A. Cataldo, F. Micciulla, S. Bellucci⁶ and Ph. Lambin *Epoxy composites filled with high surface area-carbon fillers: Optimization of electromagnetic shielding, electrical, mechanical, and thermal properties*, Journal of Applied Physics,114,16,4304,2013
2. P. Kuzhir, A. G Paddubskaya, M. V Shuba, S. A Maksimenko, A. Celzard, V. Fierro, G. Amaral-Labat, A. Pizzi, G. Valušis, J. Macutkevici, M. Ivanov, J. Banys, S. Bistarelli, A. Cataldo, M. Mastrucci, F. Micciulla, I. Sacco, E. Stefanutti, S. Bellucci; “Electromagnetic shielding efficiency in Ka-band: carbon foam versus epoxy/carbon nanotube composites” Journal of Nanophotonics, 6, 1, 061715 061715, 2012, International Society for Optics and Photonics



Partecipazione a seminari e scuole specialistiche

- 1- Prof. Leroy Cronin, *Engineering Systems using Molecules*, Palermo
- 2- Prof. Domenico Spinelli, *Sull'ossidazione diastereoselettiva dell'8-(4-bromofenil)-8-etossi-5-metil-8-H[1,4]tiazino[3,4-c][1,2,4]ossadiazol-3-one: una ricerca sperimentale e computazionale*, Palermo
- 3- Seminario, *La tutela della proprietà intellettuale e industriale*, Palermo
- 4- Prof. Vincenzo Barone, *Spettroscopia computazionale: un ponte tra i risultati sperimentali e loro interpretazione*, Palermo
- 5- Prof. Antonio Facchetti, *Materiali Organici ed Inorganici per "Printed Electronics"*, Palermo
- 6- Prof.ssa Carmela Aprile, *Materiali ibridi inorganici-organici*, Palermo
- 7- Prof. Marco A. Ciufolini, *ciclo di seminari sulla chimica farmaceutica*, Palermo
- 8- Workshop tecnico, *Labview*, Frascati
- 9- Giornate della Didattica, S. Giovanni in valle Aurina (Italia)- Grenoble (Francia), Partecipazione a Scuola di neutroni organizzata dalla SISN con lezioni teoriche ed esercitazione presso la facility di neutroni di Grenoble

Comunicazioni a congresso

- 1- G. Nasillo, A. Cataldo, E. Caponetti, "Graphene nanoplatelets (GNPs): new preparation method and their structural characterization" EMC2012: 15th European Microscopy Congress, Manchester (UK), 16-21 Settembre, poster
- 2- A.Cataldo, G. Nasillo, M. Floriano, E. Caponetti, S. Mangialardo, P. Postorino "Graphene nanoplates: exfoliation of graphite in water/ionic liquid mixtures and their characterization" Nanoscience & Nanotechnology 2012, Frascati, 1-4 Ottobre, poster
- 3- S. Bellucci, P. Kuzhir, A. Paddubskaya, S. Maksimenko, A. Cataldo, F. Micciulla, J. Banys, J. Macutkevic "Functional characterization in broadband of epoxy polymer structures with carbon Nanoinclusions" EPF2013, Pisa, 16-21 Giugno 2013, comunicazione orale



- 4- A.Cataldo, S. Bellucci, A. Celzard, J. Macutkevic, P. Kuzhir “E.M. Attenuation Performance of Exfoliated Graphite Composites for Microwave Applications” EPF2013, Pisa, 16-21 Giugno 2013, poster
- 5- A. Cataldo, S. Bellucci, P. Kuzhir, S. Maksimenko, D. Bychanok, C. Brosseau “Transport mechanisms and dielectric relaxation of epoxy nanocomposites in dc to microwave range” EPF2013, Pisa, 16-21 Giugno 2013, poster
- 6- A. Cataldo , J. Macutkevic , P. Kuzhir, A. Paddubskaya, S. Maksimenko, F. Micciulla, S. Bistarelli, J. Banys, A. Celzard, V. Fierro, S. Bellucci “Electrical transport in carbon black-epoxy resin composites at different Temperatures” ICCE21, Tenerife, Spagna, 21-27 Luglio 2013, comunicazione orale
- 7- A. Cataldo , J. Macutkevic , P. Kuzhir, A. Paddubskaya, S. Maksimenko, F. Micciulla, J. Banys, S. Bellucci “Nanocarbon broadband analysis, temperature dependent dielectric properties and percolation thresholds” ICEAA '13, Torino, 9-13 Settembre 2013, comunicazione orale
- 8- A. Cataldo, A. Spinella, E. Ivanov, R. Kotsilkova, E. Caponetti, F. Micciulla, S. Bistarelli, S. Bellucci “Structural investigation and mechanical properties of epoxy resins nanocomposites through solid state NMR and nanoindentation”, Nanoscience & Nanotechnology 2014, Frascati, 6-7 Ottobre 2014, comunicazione orale



Periodi di ricerca trascorsi all'estero

- 1- 27 Maggio - 9 Giugno, collaborazione scientifica presso l'Institute for Nuclear Problems della Belarusian State University, in Minsk (Bielorussia). Tutor: Prof. Polina Kuzhir
- 2- 24 Novembre - 7 Dicembre 2013, collaborazione scientifica presso l' Institute of Mechanics della Bulgarian Academy of Sciences in Sofia (Bulgaria) Tutors: Prof. Rumiana Kotsilkova and Prof. Evgeni Ivanov
- 3- 26 Maggio – 11 Giugno 2014 collaborazione scientifica presso l'Institute for Nuclear Problems della Belarusian State University, in Minsk (Bielorussia). Tutor: Prof. Polina Kuzhir
- 4- 2015 p.v., esperimenti presso il Center for Functional Nanomaterials (CNF) del Brookhaven National Laboratory (Upton, New York, USA) per svolgere il progetto dal titolo “Aging due to gamma radiation and artificial solar illumination: the electrical behavior of nanocomposite based on carbon nanostructures”

Borse di studio

2012-2014: Vincitore di una borsa di studio per neo laureati bandita dall'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare svolta presso i Laboratori Nazionali di Frascati sul tema “Compositi polimerici a base di nanotubi di carbonio e/o nanoplacchette di grafene”

Organizzazione di Conferenze Scientifiche e Workshop

- 1- 2013: Comitato organizzatore della conferenza internazionale Nanoscience and Nanotechnology 2013 (N&N 2013), organizzata dal gruppo di nanotecnologie NEXT dei Laboratori Nazionali di Frascati (Roma). La conferenza è stata tenuta presso i Laboratori Nazionali di Frascati, Roma, 30 Settembre-4 Ottobre 2013
- 2- 2014: Comitato organizzatore della conferenza internazionale Nanoscience and Nanotechnology 2014 (N&N 2014), organizzata dal gruppo di nanotecnologie NEXT dei Laboratori Nazionali di Frascati (Roma). La conferenza è stata tenuta presso i Laboratori Nazionali di Frascati, Roma, 6 - 7 Ottobre 2014



Altre attività

- 1- 2012, Esperto esterno nel progetto PON dal titolo “La chimica nella vita di ogni giorno” svolto presso il Liceo Scientifico “D’Alessandro” di Bagheria in collaborazione con il docente Prof.ssa Anna Maria Manicasteri, Febbraio – Maggio 2012
- 2- 2013, Docente nel mini-workshop “Nanoscienza e Nanotecnologia” svolto presso l’istituto ITIS “G. Galilei” di Arezzo con una lezione sulle Nanotecnologie applicate ai BB.CC.; 11-12 Marzo 2013
- 3- 2013-2014, attività di divulgazione durante le visite guidate e gli open day organizzati dal Servizio Informazione e Documentazione Scientifica (SIDS) dei Laboratori Nazionali di Frascati (LNF) presso gli stessi laboratori
- 4- 2013-2014, tutor del corso di “Microscopia elettronica” durante gli stage riservati agli studenti delle scuole secondarie organizzati dal Servizio Informazione e Documentazione Scientifica (SIDS) dei Laboratori Nazionali di Frascati (LNF) presso gli stessi laboratori
- 5- 2013-2014, tutor del corso di “Microscopia elettronica” durante i corsi di aggiornamento “Incontri di Fisica” dedicati agli insegnanti delle scuole secondarie organizzati dal Servizio Informazione e Documentazione Scientifica (SIDS) dei Laboratori Nazionali di Frascati (LNF) presso gli stessi laboratori



Spettroscopia ss-NMR

La Spettroscopia di Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) è una tecnica analitica molto potente che permette di ottenere dettagliate informazioni sulla struttura molecolare dei composti in esame.

La spettroscopia NMR misura l'assorbimento di radiazione elettromagnetica in molecole immerse in un forte campo magnetico. Questo assorbimento avviene ad opera dei nuclei di particolari atomi (tipicamente ^1H o ^{13}C).

Quindi con l'NMR si esaminano direttamente i nuclei atomici e non gli elettroni. Ogni informazione sull'intorno chimico viene dedotta osservando il comportamento dei nuclei atomici.

Sono osservabili all'NMR solo i nuclei che hanno un momento magnetico nucleare di spin che si può orientare in un campo magnetico applicato. Il momento magnetico nucleare di spin μ è dato dalla relazione

$$\mu = \gamma I h/2\pi$$

dove γ è il rapporto giromagnetico, I è il numero quantico di spin nucleare, h è la costante di Plank.

Lo spin nucleare viene prodotto dalle particelle che costituiscono il nucleo, protoni e neutroni. Queste si comportano come se fossero in rotazione (spin) attorno al loro asse, e hanno spin $1/2$.

In molti atomi (come nel ^{12}C) gli spin sono tutti appaiati, uno in opposizione all'altro e quindi si annullano reciprocamente e il nucleo atomico ha uno spin risultante I uguale a zero. In alcuni atomi, però, (come in ^1H e in ^{13}C) il nucleo possiede uno spin risultante I diverso da zero. Le regole per determinare lo spin nucleare si possono così riassumere:

- 1) Se i protoni e i neutroni sono entrambi pari, allora il nucleo ha spin zero.
- 2) Se i protoni e i neutroni sono gli uni pari e gli altri dispari, allora il nucleo ha spin semi intero ($1/2$, $3/2$, $5/2$, ...).
- 3) Se i protoni e i neutroni sono entrambi dispari, allora il nucleo ha spin intero (1 , 2 , 3 , ...).

Rientrano nel primo caso ^{12}C e ^{16}O che hanno $I = 0$ e quindi non hanno momento magnetico di spin e non sono osservabili all'NMR.



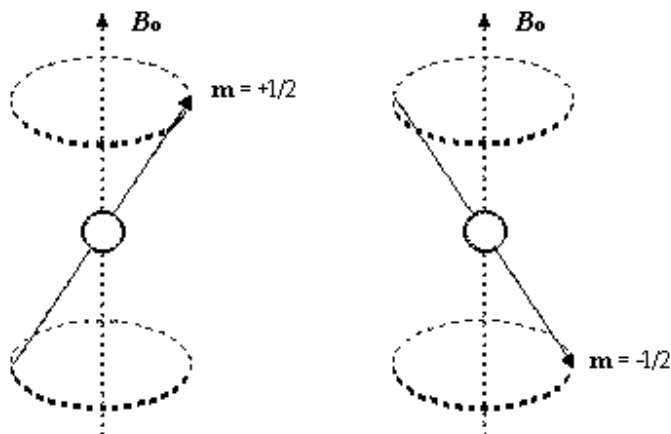
Rientrano nel secondo caso ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{31}P e ^{15}N che hanno $I = 1/2$ e quindi sono osservabili all'NMR.

Rientrano nel terzo caso ^2H e ^{14}N che hanno $I = 1$ e quindi anche questi sono osservabili all'NMR.

Quando un nucleo dotato di spin viene immerso in un campo magnetico, il nucleo è sottoposto ad una coppia di forze che lo fanno ruotare per allinearli col campo magnetico esterno.

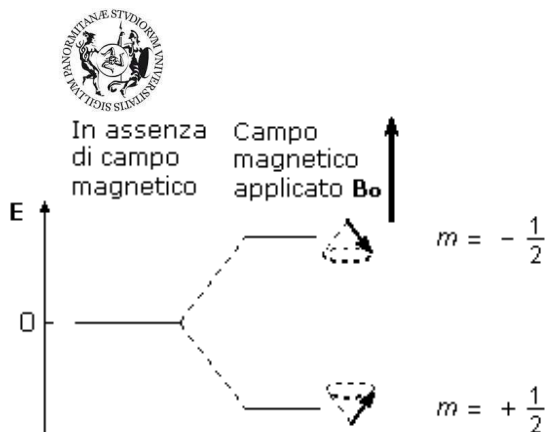
Le possibili orientazioni che il nucleo può assumere in un campo magnetico sono governate dal numero quantico m che può assumere i valori da $-I$ a $+I$ (con incrementi di una unità) e quindi può assumere $2I+1$ valori diversi. Nel caso di un nucleo con spin $1/2$ (come ^1H) ci sono 2 possibili orientazioni:

una con $m = -1/2$ e una con $m = +1/2$.



Come si vede nella figura precedente, il momento magnetico nucleare m non è perfettamente allineato col campo, ma continua ad oscillare attorno al campo magnetico applicato B_0 compiendo un moto di precessione simile a quello di una trottola.

I due stati possibili del nucleo non hanno la stessa energia, ma lo stato con $m = +1/2$ (allineato con il campo) si trova ad energia leggermente più bassa di quello con $m = -1/2$ (opposto al campo)

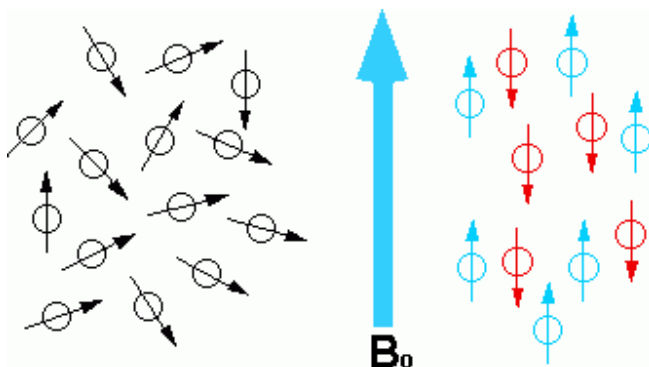


Il moto di precessione dei momenti magnetici nucleari avviene con una frequenza proporzionale alla differenza di energia tra i due livelli detta frequenza di Larmor data dalla formula

$$\nu = g B_0 / 2\pi \text{ (in Hertz)}$$

dove g è il rapporto giromagnetico che dipende dal nucleo in esame. All'aumentare del campo applicato B_0 , aumenta la frequenza di Larmor e quindi la differenza di energia tra i livelli.

Poichè la differenza di energia tra i due livelli è piccolissima, dell'ordine di $9 \cdot 10^{-6} \text{ kcal mol}^{-1}$, la popolazione di nuclei nei due stati è praticamente identica con una piccolissima prevalenza per lo stato a bassa energia allineato con il campo. A temperatura ambiente, in un campo magnetico di 1.41 Tesla (60 MHz) abbiamo un nucleo in più nello stato di bassa energia ogni duecentomila nuclei, in un campo di 7.05 Tesla (300MHz) abbiamo 5 nuclei in più nello stato di bassa energia ogni duecentomila nuclei.



Eppure sono proprio questi pochi nuclei in eccesso allineati con il campo magnetico B_0 quelli che permettono di generare il segnale NMR.



Si noti che con un campo magnetico più intenso (7.05 T) c'è una maggiore differenza di energia tra i livelli e quindi una maggiore frequenza di Larmor (300 MHz) e un maggior numero di nuclei in più allineati con il campo (5 su duecentomila) e quindi una maggiore sensibilità nell'analisi NMR

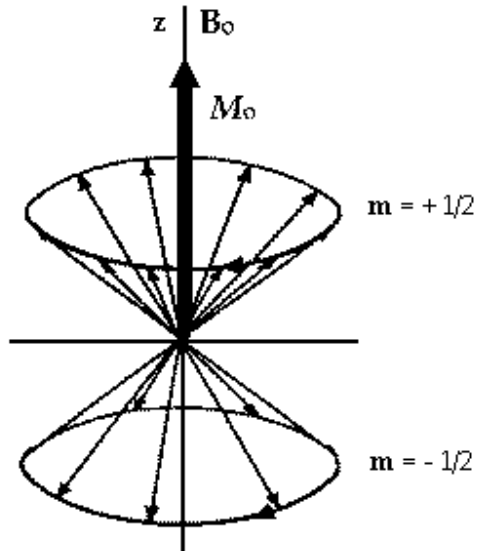
Se il campione viene irradiato con una radiazione elettromagnetica di frequenza uguale alla frequenza di Larmor, ci sarà una interazione della componente magnetica della radiazione con i momenti magnetici nucleari (anche questi oscillanti alla frequenza di Larmor). L'energia della radiazione potrà così essere trasferita ai nuclei. Ogni assorbimento di radiazione comporta un cambiamento di orientazione dello spin nucleare che ruoterà da allineato con il campo ad opposto al campo. Quando si verifica questa transizione di spin, si dice che i nuclei sono in risonanza con la radiazione applicata, da qui il nome di Risonanza Magnetica Nucleare, NMR.

Anche nello stato di massima eccitazione, la popolazione dei nuclei nei due livelli permessi sarà circa uguale, data la piccolissima differenza di energia tra i livelli. Lo stato eccitato sarà solo leggermente più popolato di quello fondamentale con un rapporto di popolazioni invertito, cioè, in un campo di 7.05 Tesla (300MHz) ci potranno essere 5 nuclei in più nello stato di alta energia ogni duecentomila nuclei.

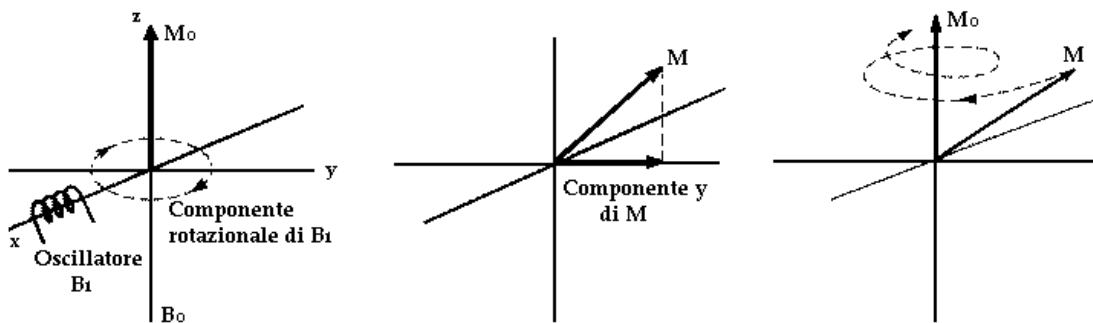
Il segnale NMR negli strumenti più moderni viene generato con il metodo ad impulso.

Con questa tecnica tutti i nuclei di una specie vengono eccitati contemporaneamente da un impulso di radiofrequenza che contiene tutto l'intervallo di frequenze necessario.

Per capire come l'impulso di radiofrequenza interagisce con i nuclei in esame dobbiamo introdurre un vettore chiamato Magnetizzazione Macroscopica M_0 che è la risultante di tutti i momenti magnetici nucleari. Dato che esiste un leggero eccesso di nuclei che si trovano allineati col campo magnetico B_0 , M_0 sarà piccolo e allineato col campo. Indichiamo questa direzione come asse z.



Se ora il campione viene irradiato lungo l'asse x con un impulso di radiofrequenza che contiene anche la frequenza ν di Larmor dei nuclei in esame (ad es ^1H), i nuclei assorbiranno energia e subiranno una transizione di spin. A livello macroscopico si osserva che il vettore Magnetizzazione Macroscopica M_0 ruota allontanandosi dall'asse z per avvicinarsi al piano xy iniziando un moto di precessione attorno all'asse z.





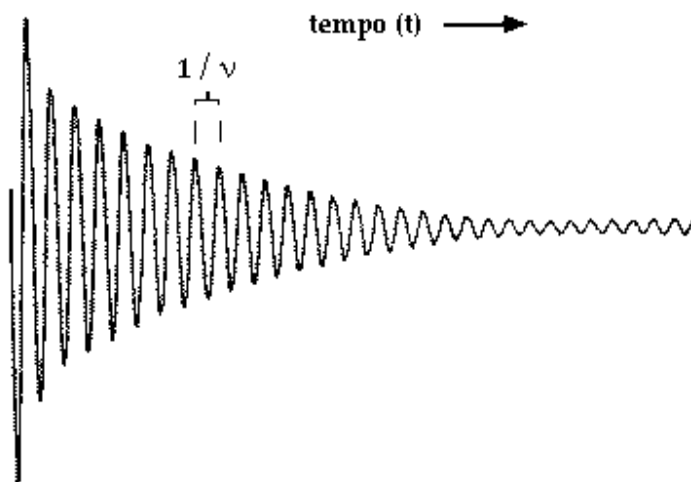
A questo punto l'impulso di radiofrequenza cessa ed entra in funzione un circuito ricevente che ha lo scopo di misurare l'oscillazione della componente y del vettore M . E' un po' come se, dopo aver gridato di fronte a una parete rocciosa, restassimo in silenzio per ascoltare l'eco.

L'energia assorbita dai nuclei viene lentamente ceduta agli atomi vicini a causa di fenomeni detti di rilassamento e il vettore M , compiendo delle spirali di precessione attorno all'asse z , si riporta al valore iniziale M_0 , posizione per la quale la componente M_y vale zero.

La durata $t(p)$ dell'impulso di radiofrequenza deve essere determinata con precisione per produrre un forte segnale NMR. Se $t(p)$ è tale da piegare M_0 di 90° , allora si produrrà il vettore M_y massimo. In genere $t(p)$ è di alcuni microsecondi.

Il segnale raccolto è un segnale oscillante con frequenza ν , la frequenza di Larmor del nucleo in esame, che si smorza nel tempo e che viene detto FID (Free Induction Decay), libero decadimento dell'induzione.

In figura è illustrato il FID del CH_3I per l'atomo di idrogeno.



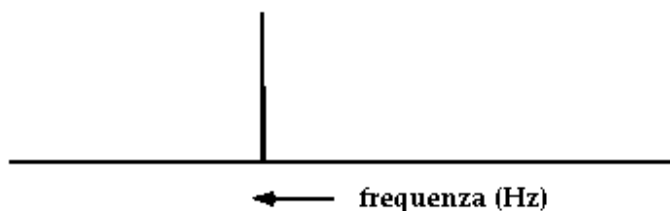


Dato che nella molecola CH_3I gli idrogeni sono equivalenti, avranno tutti la stessa frequenza di risonanza. Nel grafico questa frequenza è facilmente individuabile misurando la lunghezza d'onda (la distanza tra due creste successive) e calcolandone il reciproco, secondo la formula:

$$n = 1 / \lambda$$

dove n è la frequenza e λ è la lunghezza d'onda.

Si ottiene così il seguente grafico in funzione delle frequenze, chiamato spettro NMR, che mostra la frequenza assorbita dagli atomi di idrogeno nella molecola CH_3I :

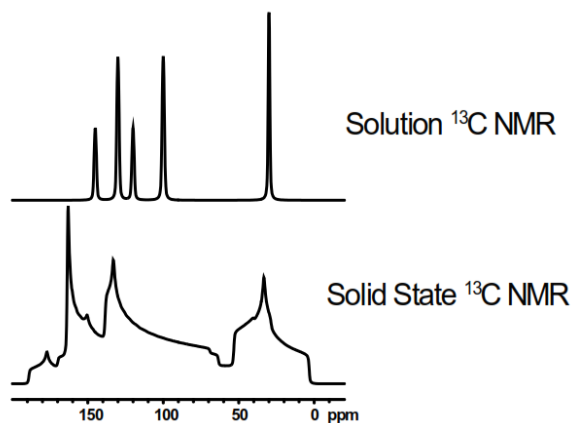


Se il campione contiene nuclei con differenti frequenze di risonanza, questi vengono tutti eccitati contemporaneamente dall'impulso di radiofrequenza e quindi il segnale raccolto sarà una curva complessa, chiamata interferogramma, data dalla combinazione di più FID, uno per ogni frequenza assorbita dai nuclei.

Per poter risalire alle singole frequenze che combinandosi tra loro hanno generato il tracciato complesso, è necessario applicare una procedura matematica detta Trasformata di Fourier che permette di passare dal grafico in funzione del tempo, il FID, al grafico in funzione delle frequenze, lo spettro NMR.

Se l'esperimento NMR è condotto in soluzione, gli spettri consisteranno in una serie di segnali molto stretti, dovuti alla media delle interazioni anisotrope NMR causate dal movimento random in soluzione.

Invece in un esperimento NMR in stato solido (solid-state NMR, s-s NMR) gli spettri saranno costituiti da una serie di segnali molto larghi causato dall'effetto delle interazioni dipendenti dall'orientazione spaziale.



Tutte le interazioni NMR sono anisotrope e sono descritte dal tensore Cartesiano di secondo rango che è una matrice 3x3 e descrive l'orientazione delle interazioni NMR rispetto al sistema di assi cartesiani della molecola

$$\mathcal{H} = \mathbf{I} \cdot \overline{\mathbf{A}} \cdot \mathbf{S} = \begin{bmatrix} I_x & I_y & I_z \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_{xx} & A_{xy} & A_{xz} \\ A_{yx} & A_{yy} & A_{yz} \\ A_{zx} & A_{zy} & A_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix}$$

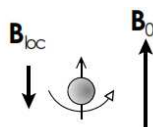
Utilizzando il tensore cartesiano, si separa la parte di spin dell'Hamiltoniana è separata dalla dipendenza spaziale anisotropa



Cartesian tensor.

$$\mathcal{H}_{CS} = \gamma \mathbf{I} \cdot \bar{\sigma} \cdot \mathbf{B}_0$$

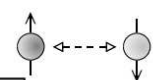
chemical shielding



$$\mathcal{H}_{DD} = \sum_{i \neq j} \hbar \gamma_i \gamma_j r_{ij}^{-3} \left(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{I}_j - \frac{3(\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{I}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right)$$

$$= \sum_{i \neq j} \mathbf{I}_i \cdot \bar{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{I}_j$$

dipolar interaction

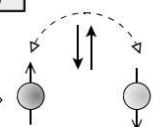


$$D_{\alpha\beta} = \hbar \gamma_i \gamma_j r_{ij}^{-3} (\delta_{\alpha\beta} - 3e_\alpha e_\beta),$$

$\alpha, \beta = x, y, z$; e_α : α -component of unit vector along r_{ij}

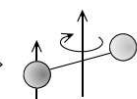
$$\mathcal{H}_J = \sum_{i \neq j} \mathbf{I}_i \cdot \bar{\mathbf{J}} \cdot \mathbf{I}_j$$

indirect spin-spin (J) coupling



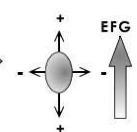
$$\mathcal{H}_{CR} = \sum_i \mathbf{I}_i \cdot \bar{\mathbf{C}}_i \cdot \mathbf{J}$$

spin-rotation coupling



$$\mathcal{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} \sum_i \mathbf{I} \cdot \bar{\mathbf{V}} \cdot \mathbf{I}$$

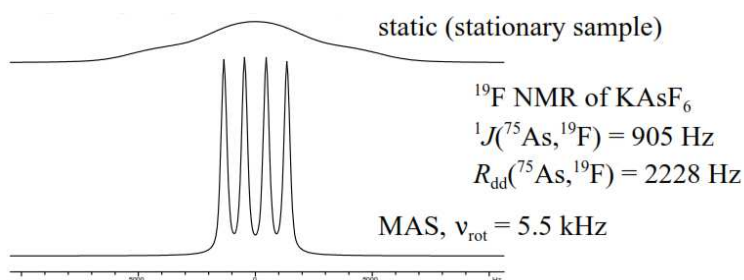
quadrupolar coupling



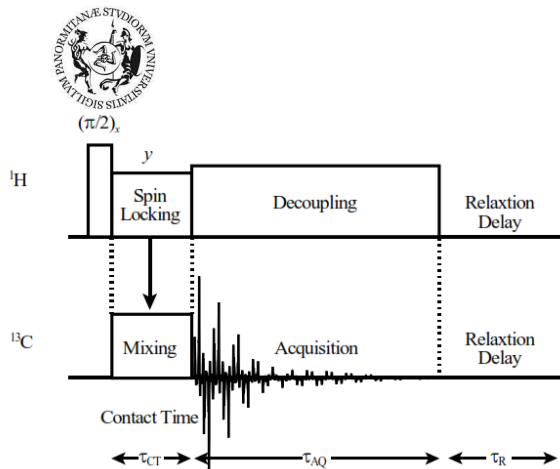
$$\bar{\mathbf{V}} = \{V_\alpha, V_\beta\}; \alpha, \beta = x, y, z$$

Questi interazioni contengono al loro interno il termine $(3\cos^2\theta-1)$. Durante un esperimento condotto in soluzione le componenti vanno a zero per la isotropia dovuta al movimento randomico delle molecole.

Durante un esperimento in stato solido si inserisce un moto artificiale ponendo il campione in rapida rotazione con un angolo di 54.74° rispetto al campo magnetico esterno: il termine $(3\cos^2\theta-1)$ va a zero quando l'angolo assume questo valore^{82,83}. Questa tecnica è chiamata *magic angle spinning (MAS)*



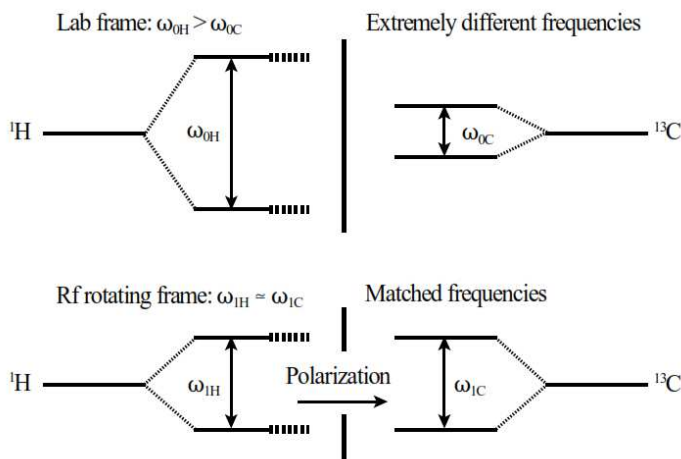
Un'altra tecnica molto importante utilizzata in s-s NMR è la cross polarizzazione. Con questa tecnica si trasferisce la polarizzazione da nuclei abbondanti (quali ^1H e ^{19}F) a nuclei più diluiti per aumentare la sensibilità di quest'ultimi. Lo schema della cross polarizzazione è mostrato nella figura seguente



Il primo impulso di $\pi/2$ solo i protoni sono eccitati, a seguire durante il tempo di contatto la polarizzazione è trasferita ai nuclei meno abbondanti, in questo caso ^{13}C . Dopo questo tempo i sistemi vengono disaccoppiati, si raccoglie il segnale relativo al ^{13}C e successivamente un tempo morto di rilassamento garantisce che tutto il sistema sia pronto per un nuovo esperimento.

Per ottenere una efficiente cross polarizzazione i campi di radiofrequenza dei nuclei diluiti devono essere uguali a quelli dei nuclei abbondanti soddisfacendo la condizione di Hartmann-Hahn

$$\gamma_{\text{C-13}} B_{\text{C-13}} = \gamma_{\text{H-1}} B_{\text{H-1}}$$





Test micromeccanici di nanoindentazione

La nanoindentazione è una tecnica che permette di determinare la durezza H ed il modulo di Young E di un materiale.

Una prova di indentazione prevede la penetrazione lenta di un indentatore di definita geometria tramite l'applicazione controllata (e misura in controeazione) del carico normale P e la misura continua dell'affondamento h . Il risultato tipico di una prova di indentazione è quindi rappresentato dalla curva P/h , di cui si riporta un esempio nel caso di indentatore piramidale:

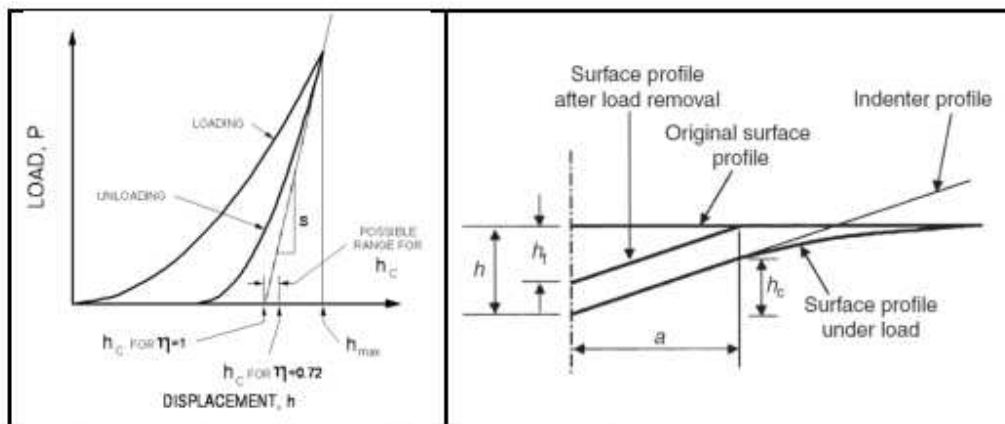


Figura 68 Depth-sensing indentation: curva P-h

Tale curva è composta da:

- 1 tratto di carico (loading), in cui si hanno deformazioni di tipo elasto-plastico, il cui ammontare relativo varia al variare del carico massimo applicato;
- 2 tratto di scarico (unloading), in cui si ha il recupero elastico del materiale a seguito della rimozione controllata dell'indentatore.

Il modulo elastico ridotto (reduced modulus, che descrive il contatto elastico tra il campione e l'indentatore) è semplicemente ricavato dalla misura della rigidità di contatto e dell'area di contatto, effettuate al momento dell'inizio della fase di scarico, tramite la seguente relazione derivante dalla soluzione di Sneddon per il contatto elastico tra un cono ed una superficie piana:



$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_{proj}}}$$

Dove β e' un fattore correttivo (relativo alla geometria dell'indentatore).

L'area di contatto A_{proj} può essere calcolata in modo continuo a partire dalla profondità di indentazione h_c :

$$A_{proj} = f(h_c)$$

In cui la funzione $f(h_c)$, nota come funzione d'area è correlata all'area in sezione caratteristica dell'indentatore; tale funzione viene calcolata tramite calibrazione su campione standard in Silica amorfa (SiO_2).

Dalla misura del modulo ridotto, e conoscendo il rapporto di Poisson e le proprietà dell'indentatore, si può ricavare il modulo elastico del materiale

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}$$

Dove con il pedice s si intendono le proprietà del campione e con il pedice i le proprietà dell'indentatore.

La durezza del materiale è immediatamente calcolabile, una volta nota la funzione d'area:

$$H = \frac{P_{max}}{A_{proj}|_{h_{max}}}$$

Questo metodo (denominato metodo di Oliver-Pharr⁶⁸) è schematizzato in figura.

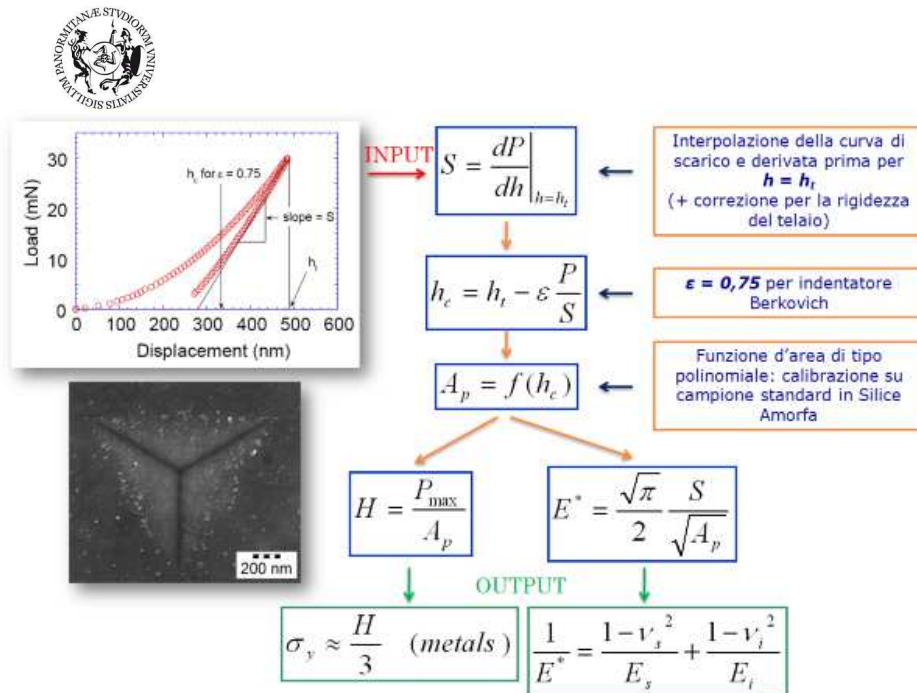


Figura 69: Riassunto schematico per la procedura Oliver-Pharr per il calcolo di durezza e modulo elastico per una prova standard di nanoindentazione. INPUT: una generica curva Carico-Affondamento, OUTPUT: la durezza e il modulo elastico calcolati al carico massimo nel momento di inizio della fase di scarico.



Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman (Raman spectroscopy) è uno dei più importanti metodi di caratterizzazione di CNT, in quanto non è una tecnica distruttiva. È un processo di scattering anelastico che coinvolge i fotoni incidenti sul campione e i fononi della molecola che inducono un cambiamento della polarizzabilità di un legame di quest'ultima. Tutte le forme allotropiche del carbonio sono Raman-attive.

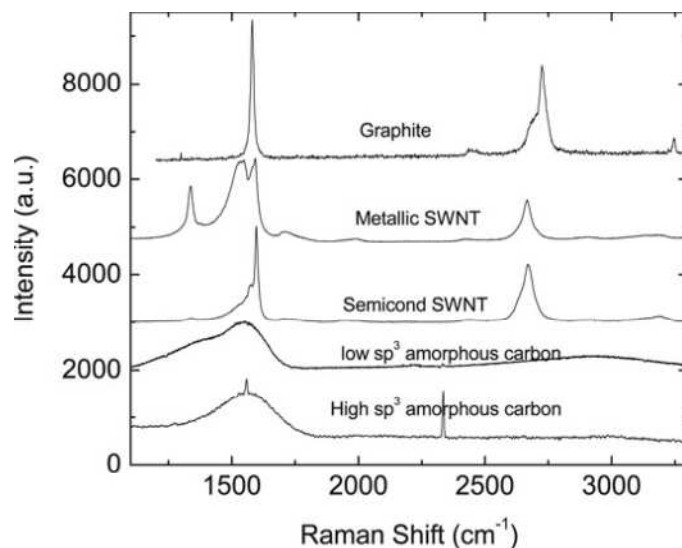


Figura 70: Spettri Raman di alcune strutture carboniose (Adattata da⁸⁴)

Tutti i sistemi mostrano dei picchi in comune nella regione 800-2000 cm^{-1} . I principali picchi che vengono osservati in uno spettro Raman di strutture carboniose sono il picco G e il picco D.

Il picco G corrisponde ai fononi E_{2g} al centro della zona di Brillouin (Γ point) che comportano lo stretching di legame di una coppia di C ibridati sp^2 (figura 27a), e si trova a $\sim 1580 \text{cm}^{-1}$. Il picco D è dovuto al “breathing” degli anelli esagonali che formano il reticolo cristallino (figura 27b) e corrisponde a fononi trasverso-ottici intorno a \mathbf{K} e si trova a $\sim 1350 \text{cm}^{-1}$ quando il campione viene eccitato a 514 nm.

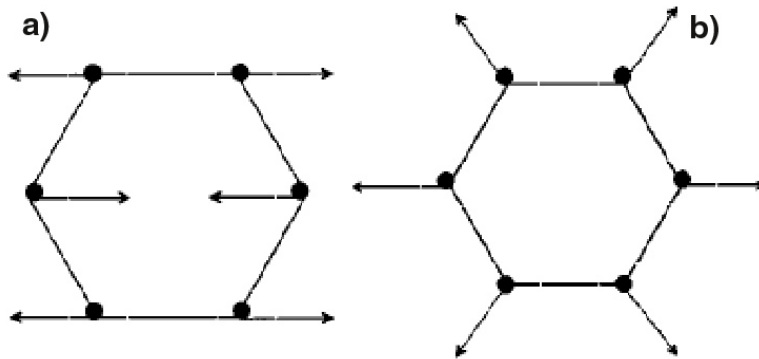


Figura 71: a) Movimento di stretching sul piano dei legami C sp^2 , b) movimento di breathing dell'anello carbonioso (Adattata da ⁸⁵)

In figura è mostrata una rappresentazione dei meccanismi di attivazione che portano al segnale nello spettro Raman delle bande G e D.

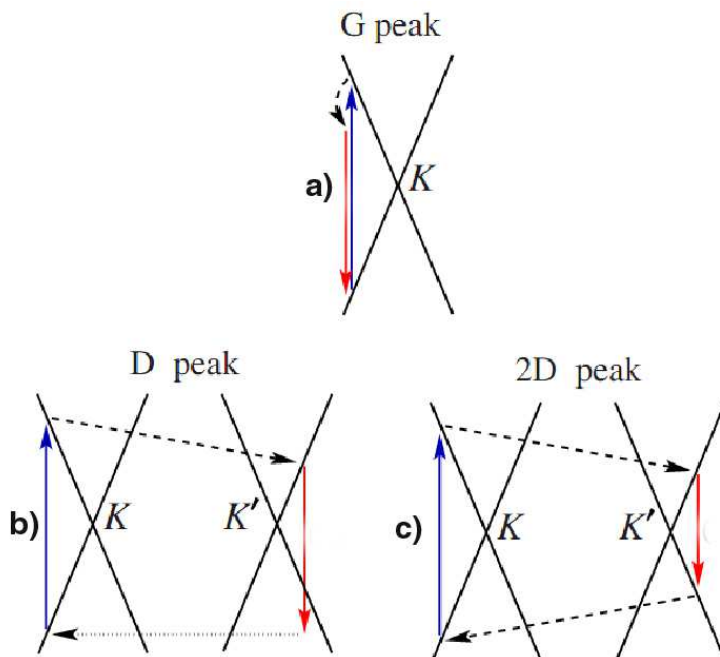


Figura 72: Meccanismi di attivazione dei processi Raman (Adattato da ⁸⁶)



Il picco G è dovuto ad una transizione verticale di un elettrone colpito dalla luce incidente: ricadendo l'elettrone emette un fotone che possiede lo stesso momento angolare del fotone incidente (figura 6a).

Il processo di attivazione del picco D avviene tra due coni di Dirac (figura 6b): (i) il laser induce l'eccitazione di una coppia elettrone-lacuna; (ii) l'elettrone interagisce con un fonone scambiando energia e momento $q \sim \mathbf{K}$; (iii) un difetto permette lo scattering inverso garantendo la conservazione del momento; (iv) ricombinazione elettrone-lacuna⁸⁶.

Intorno ai 2700 cm^{-1} è presente un terzo picco: è un *overtone* del picco D, a cui viene attribuito il nome di picco 2D. Il meccanismo di attivazione (figura 6c) è analogo a quello del picco fondamentale eccetto per la conservazione del momento, garantita in questo caso da due fononi con vettore d'onda opposto (\mathbf{q} e $-\mathbf{q}$).

Ciò fa sì che in una struttura carboniosa priva di difetti siano presenti i picchi G e 2D ma non il picco D^{84,86}.

I più importanti segnali per i CNT sono mostrati in figura 29

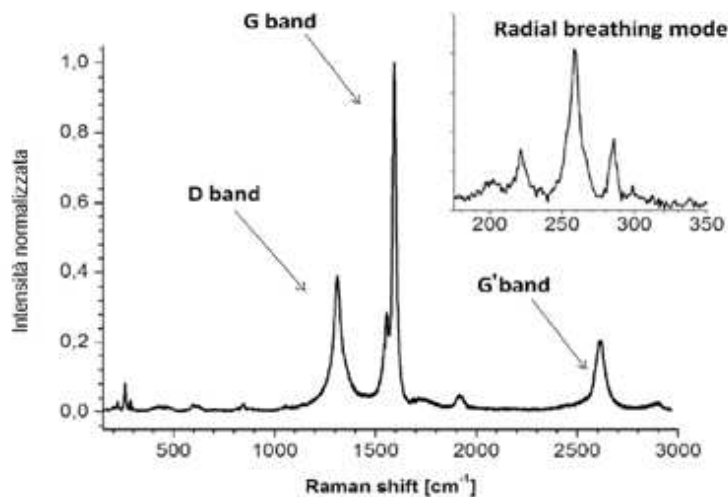


Figura 73 Spettro Raman di un campione di SWNT

I segnali a numeri d'onda ($\bar{\nu}$) minori di 300 cm^{-1} dipendono dal diametro del CNT (RBM: Radial Breathing Mode, ω_{RBM}) secondo la relazione $\omega_{\text{RBM}} = A/d + B$, dove A e B sono parametri determinati



sperimentalmente e d corrisponde al diametro del nanotubo. In particolare: per $A = 223.5 \text{ nm cm}^{-1}$, $B = 12.5 \text{ cm}^{-1}$ e $d = 1 \text{ nm}$ si ottiene $\omega_{\text{RBM}} = 236 \text{ cm}^{-1}$.

A circa 1340 cm^{-1} si trova una banda chiamata D-band (D: Disorder) riconducibile alla presenza di difetti nello scheletro carbonioso. A $\bar{\nu}$ maggiori (tra 1500 e 1600 cm^{-1}) è presente la G-band che è riferita alla presenza nello scheletro del CNT di carboni ibridizzati sp^2 . Tra i 2450 ed i 2650 cm^{-1} è osservabile un segnale del secondo ordine che è dovuto alla prima overtone della D-band. Questa banda è spesso chiamata G'-band.

Per quanto riguarda i grafeni permette una veloce ed univoca identificazione dei monolayer ed inoltre consente di monitorarne doping, difetti, disordine, modificazioni chimiche ed investigare natura e qualità dei bordi^{74,84,87,88}.

Lo spettro Raman per il grafene monolayer di elevata qualità cristallografica (privo di difetti) è mostrato in figura .

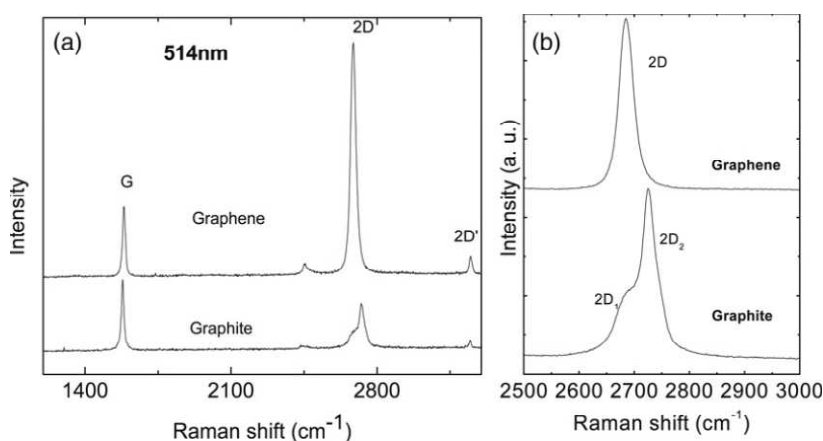


Figura 74: a) Spettri Raman del grafene e della grafite a confronto; b) picco 2D di grafene e grafite a confronto (Adattata da⁸⁴)

Nello spettro Raman del grafene sono presenti solamente i picchi G e 2D, confermando la necessità di difetti nella struttura per consentire il processo Raman per il picco D.

La banda 2D ha particolare importanza per l'individuazione univoca del grafene. Dalla figura 7 si nota una differenza del picco 2D nel grafene e nella grafite bulk^{74,84} il picco 2D della grafite è la convoluzione di due componenti, $2D_1$ e $2D_2$, e mostrano un'intensità circa $1/4$ e $1/2$, rispettivamente, del picco G, mentre il picco nel grafene è frutto di un unico segnale,



molto stretto e circa quattro volte più intenso del picco G. In figura 31 è mostrata l'evoluzione del picco 2D dal grafene alla grafite:

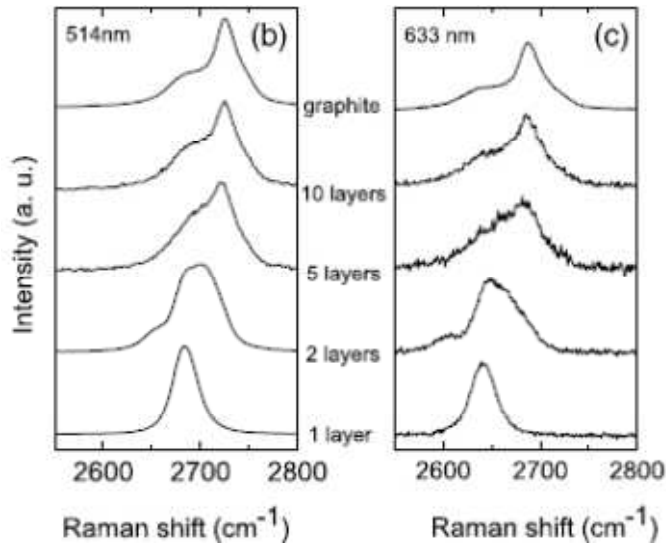


Figura 75: Evoluzione della forma e della posizione del picco 2D dal grafene alla grafite bulk (Adattata da ⁷⁴)

L'evoluzione del picco riflette l'evoluzione nella struttura a bande in funzione del numero di layer⁴⁰. Questa variazione permette quindi di distinguere univocamente i grafeni e i grafeni few-layer dalla grafite bulk. Nel caso dei grafeni costituiti da dieci layer, la distinzione dalla grafite bulk risulta difficile in quanto il picco mostra le stesse caratteristiche del picco per la grafite bulk.

Nel caso del grafene bilayer, invece, il picco 2D si scompone in quattro componenti (figura 32) 2D_{1B}, 2D_{1A}, 2D_{2A} e 2D_{2B}, di cui le componenti 2D_{1A} e 2D_{2A} sono le componenti più intense:

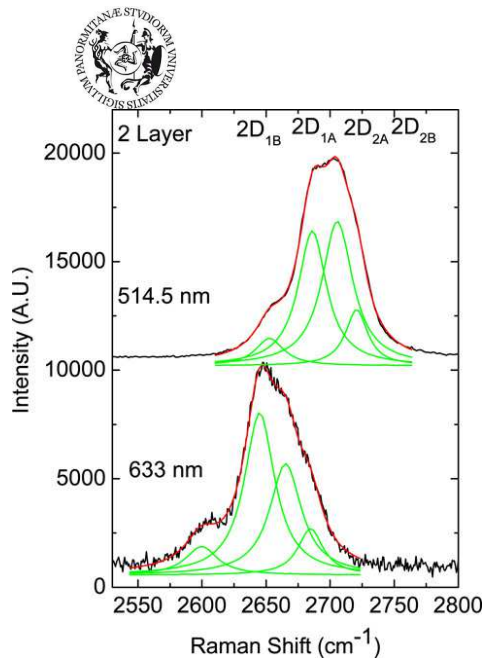


Figura 76: Deconvoluzione del picco 2D per il grafene bilayer (Adattata da⁷⁴)

Lo split della singola componente al picco del grafene nei quattro contributi del bilayer è da attribuire all'evoluzione della struttura a bande (figura 33): infatti l'interazione dei due piani di grafene causa la divisione delle bande π e π^* in quattro bande^{40,74}. Questa situazione elettronica garantisce che ci siano quattro processi che conducono alla formazione del picco 2D (figura 33).

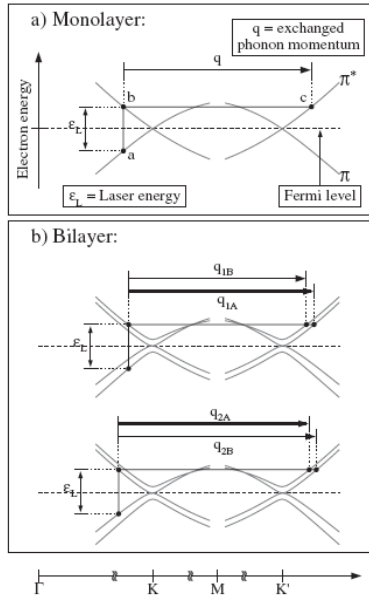


Figura 77: Meccanismi di attivazione del processo Raman del picco 2D per a) grafene monolayer; b) e per grafene bilayer (Adattata da ⁷⁴)



Microscopia acustica

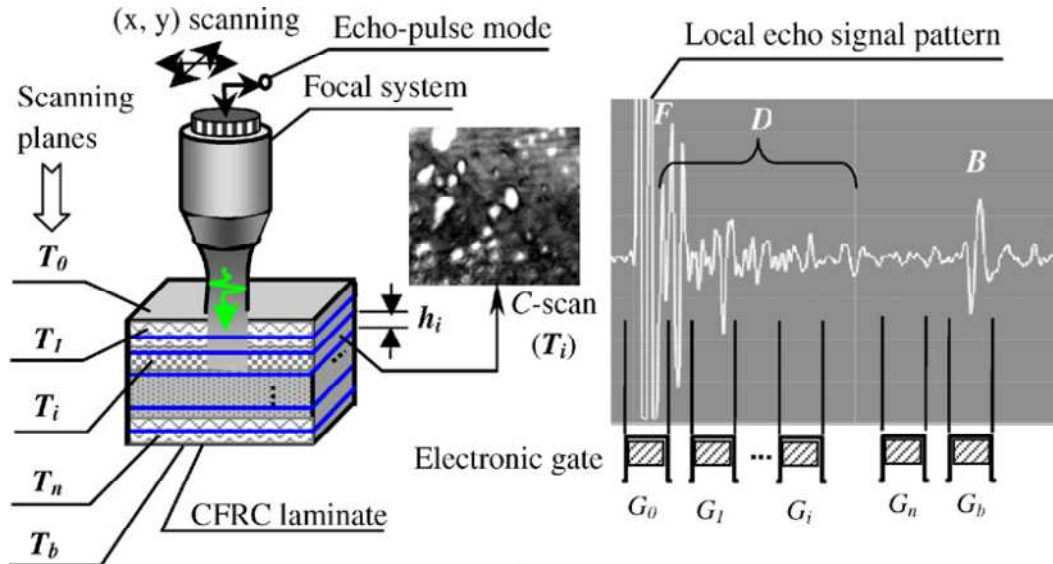
La microscopia acustica è una tecnica che utilizza le onde elastiche, in particolare gli ultrasuoni, per costruire immagini microscopiche di sezioni di piccoli oggetti che in generale sono opachi alla luce. Prima che nella microscopia, l'impiego di onde elastiche per la costruzione di immagini di oggetti macroscopici immersi in mezzi opachi alla luce è stata fatta, per es., nell'ecografia medica o in alcune tecniche di analisi non distruttiva⁸⁹⁻⁹¹. I primi lavori nel campo risalgono agli inizi degli anni Settanta e si devono a gruppi di lavoro dell'università di Stanford, in California (USA). Oggi, in varie parti del mondo, sono in studio, costruzione e uso vari prototipi di microscopi acustici, specificatamente indicati per visualizzare tessuti biologici o microcircuiti elettronici. L'uso degli ultrasuoni, che sono non ionizzanti e si possono propagare in quasi tutti i mezzi materiali, consente di ottenere informazioni in vivo degli oggetti, senza dover ricorrere a tecniche invasive o distruttive, e di poter operare su oggetti di natura assai diversa. Il contrasto che consente di poter definire oggetti diversi, nel caso del microscopio acustico, dipende dalla differenza d'impedenza acustica (cioè il prodotto della densità del mezzo per la velocità di propagazione in esso degli ultrasuoni) tra i mezzi materiali costituenti gli oggetti, ed è solitamente ben maggiore di quello che si ha nel caso del m. ottico. Inoltre, la risoluzione del microscopio acustico, cioè la capacità di distinguere i dettagli più piccoli di un'immagine direttamente dipendente dalla lunghezza d'onda della radiazione con cui si "illumina" l'oggetto, è confrontabile e in taluni casi anche nettamente superiore a quella del microscopio ottico, dal momento che si è in grado di operare con frequenze acustiche sufficientemente elevate (dell'ordine di qualche GHz), per le quali le corrispondenti lunghezze d'onda sono confrontabili, o inferiori, a quelle della luce ($\approx 0,5\mu\text{m}$).

Microscopio acustico a scansione

Il funzionamento di un tipico microscopio acustico si basa sulla generazione di un fascio acustico, di frequenza sufficientemente elevata, che viene focalizzato in una zona di spazio nella quale si muove, per scansione, l'oggetto da visualizzare. L'intensità del fascio acustico viene così "modulata" dalla trasparenza acustica dell'oggetto nel punto attraversato dal fascio, sicché la successiva rivelazione, o "demodulazione" del fascio acustico fornisce l'informazione



della trasparenza dell'oggetto. Un opportuno sistema di visualizzazione su schermo fornisce, infine, scansionata per punti, l'immagine dell'oggetto analizzato



La realizzazione sperimentale della "sorgente" di ultrasuoni è generalmente integrata con quella della lente di focalizzazione: un blocchetto di materiale particolarmente poco dissipativo (solitamente una sbarretta di zaffiro sintetico, Al_2O_3) è sagomato a simmetria cilindrica secondo la forma indicata in fig., con una faccia lavorata a planeità e quella opposta a sfericità. Sulla prima si dispone un trasduttore piezoelettrico, ottenuto generalmente per assottigliamento di un trasduttore spesso preventivamente incollato alla superficie, così da ottenere frequenze di risonanza, e quindi di emissione, assai elevate, dell'ordine di qualche GHz. La seconda faccia, di forma sferica, funge da lente di focalizzazione del microscopio. Infatti, immergendo in un liquido (generalmente acqua) l'estremità a forma sferica della sbarretta di zaffiro, si viene a costituire un diotro per il fascio di ultrasuoni che attraversi la superficie sferica, e il fascio si focalizza quindi a una distanza dalla superficie lungo l'asse, data da dove v_Z e v_A sono le velocità di propagazione degli ultrasuoni nello zaffiro e nell'acqua, rispettivamente, e R è il raggio di curvatura della superficie diottrica.

Gli elevati valori delle frequenze di lavoro, se da un lato permettono di ottenere valori elevati del potere risolutivo dello strumento, dall'altro ne condizionano l'efficienza globale, dal momento che a più alti valori delle frequenze corrispondono più alti valori dell'assorbimento



della radiazione acustica, sia nel solido (zaffiro) costituente lente e sorgente, sia e ancor di più nel liquido (acqua), dove si dispone l'oggetto da visualizzare. Per diminuire, pertanto, il cammino ottico degli ultrasuoni nel liquido si deve ridurre il raggio di curvatura R , il cui valore limite è comunque condizionato dalla capacità di lavorazione e dal limite di diffrazione dovuto all'apertura della lente. Valori tipici di R per frequenze dell'ordine del GHz sono di circa 0,1 mm. È da osservare, peraltro, che la forte differenza d'impedenza acustica tra i due mezzi, solido e liquido, confinanti attraverso il diottro, provoca una forte diminuzione dell'aberrazione sferica della lente nel caso acustico rispetto all'equivalente caso ottico in cui si usassero lenti della stessa apertura: questo vantaggio permette di evitare una complicata lavorazione asferica del diottro e di ottenere immagini non degradate da aberrazione.

Relativamente al liquido di trasmissione, da questo dipende il potere risolutivo dello strumento. Con l'acqua che – come si è detto in precedenza – è il mezzo più largamente impiegato a tale scopo, il limite inferiore di dettagli che si è in grado di visualizzare in microscopia acustica è dell'ordine di 0,1 μm , inferiore quindi a quello del caso ottico: per scendere al di sotto di questo valore, occorrerebbe far uso di frequenze acustiche alle quali l'assorbimento renderebbe vano il miglioramento della risoluzione. Al fine di migliorare il potere risolutivo, si è impiegato come mezzo di trasmissione l'elio liquido, nel quale l'assorbimento degli ultrasuoni è in pratica trascurabile. Tuttavia, è facile prevedere che l'impiego dell'elio liquido, con la vincolante condizione di lavorare a bassissima temperatura e la conseguente complessità tecnologica, sarà limitato a rarissimi casi pratici.

Per la rivelazione del segnale acustico modulato dalla trasparenza locale del campione, si replica di fatto la medesima struttura della lente ottica e del trasduttore già descritti in precedenza per la generazione del fascio. Si offre, pertanto, la duplice possibilità: d'impiegare la medesima struttura fisica della generazione, nel caso in cui si sfrutti la riflessione del fascio ultrasonoro da parte del campione, ovvero di replicarne la struttura, nel caso in cui si operi per trasparenza. La modulazione dell'intensità del fascio ultrasonoro, infine, diviene modulazione del fascio elettronico di uno schermo a raggi catodici, cosicché un opportuno meccanismo di scansione sincrona del fascio sulla superficie del campione permette di ottenere sullo schermo l'immagine di questo.



Il microscopio acustico, come si è brevemente accennato all'inizio, trova applicazioni principalmente nella biologia, nella medicina e nella microelettronica, con una differenziazione di base: che nei primi due casi esso è complementare al m. ottico e opera in un campo di lunghezze d'onda a quello superiore, quindi con risoluzione inferiore, mentre nel terzo si pone praticamente come unico mezzo di visualizzazione diagnostica. Nelle applicazioni biomediche, la visualizzazione acustica permette di operare in vivo e senza colorazione dei tessuti su campioni di spessore variabile sino a circa 100 μm . Nelle applicazioni alla microelettronica, il microscopio acustico permette di visualizzare i primi strati al di sotto della superficie di un microcircuito e avere quindi informazioni relative alla precisione di scrittura dei microcircuiti e all'eventuale presenza di difetti sotto la superficie. In questo caso, com'è ovvio, la microscopia acustica offre l'insostituibile vantaggio rispetto a quella ottica di visualizzare al di là di strati opachi alla luce.



Caratterizzazione dielettrica

La misura della costante dielettrica complessa del materiale permette di studiare i meccanismi di polarizzazione e di conduzione.

La misura è condotta su una *slice* di materiale messa in una guida d'onda e consiste nella misura dell'onda trasmessa e riflessa dal campione⁹².

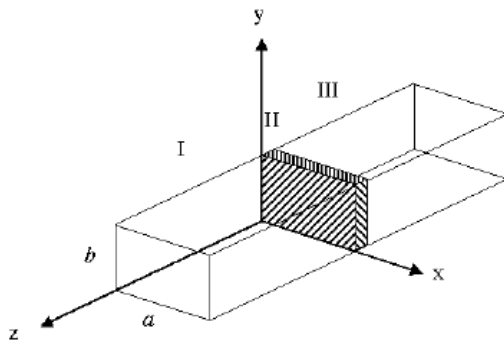


Figura 78 Rappresentazione di una slice di un campione generico in guida d'onda

Consideriamo una guida d'onda di dimensioni $a \times b$ e piazziamo il campione in mezzo ad essa, il campione dielettrico ha uno spessore di τ e si estende da $z=0$ a $z=-\tau$. A causa della propagazione dell'onda passante nella guida d'onda, il potenziale elettrico nelle tre regioni è dato da:

$$\begin{aligned} \psi_I &= \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) [C_1 e^{jk_z z} + C_2 e^{-jk_z z}] & z \geq 0 \\ \psi_{II} &= \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) [C_3 e^{jk_z z} + C_4 e^{-jk_z z}] & 0 \geq z \geq -\tau \\ \psi_{III} &= \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right) \cdot C_5 e^{jk_z z} & -\tau \geq z \end{aligned}$$

Il vettore d'onda k_z nelle regioni I e III è:

$$k_z = \frac{\pi}{\lambda a} \sqrt{4a^2 - \lambda^2}$$

Il vettore d'onda k_{z2} nella regione II è descritto dall'equazione:



$$k_{z2} = \frac{\pi}{\lambda a} \sqrt{4\epsilon a^2 - \lambda^2}$$

dove ϵ è la costante dielettrica complessa.

Le componenti degli operatori E e H si ottengono applicando le relazioni

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\nabla \times (\psi \hat{z}) \\ \vec{H} &= -j\omega\epsilon (\psi \hat{z}) + \frac{1}{j\omega\mu} \nabla \nabla \cdot (\psi \hat{z}) \end{aligned}$$

Applicando quindi la condizione di continuità al contorno per i limiti $z=0$ e $z=-\tau$ otteniamo che il coefficiente di trasmissione è dato dalla formula

$$T = \frac{C_3}{C_1} = \frac{2(k_{z2}/k_z)}{2(k_{z2}/k_z) \cos(k_{z2}\tau) + j[(k_{z2}/k_z)^2 + 1] \sin(k_{z2}\tau)}$$

Se $k_{z2}\tau$ è piccolo, l'equazione per il coefficiente di trasmissione si semplifica in

$$T = \frac{1}{\left\{ 1 + \frac{(k\tau)^2}{8} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^2 + j \frac{(k\tau)^2}{2(k_z\tau)} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^2 \right] \right\} - \epsilon \left[\frac{(k\tau)^2}{2} - j \frac{(k\tau)^2}{2(k_z\tau)} \right]}$$

da cui si può ricavare la costante dielettrica complessa con l'equazione

$$\epsilon = \frac{\left\{ 1 + \frac{(k\tau)^2}{8} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^2 + j \frac{(k\tau)^2}{2(k_z\tau)} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\lambda}{a}\right)^2 \right] \right\} - \frac{1}{T}}{\left[\frac{(k\tau)^2}{2} - j \frac{(k\tau)^2}{2(k_z\tau)} \right]}$$

in cui $k=2\pi/\lambda$.

Nota questa equazione, si registrano gli spettri in riflessione e trasmissione e si risolvono numericamente le equazioni ottenendo la ϵ .



Bibliografia

1. Harden, D. B. Glass of the Caesars: Catalog of Exhibition Organized By the Corning Museum, the British Museum and the Romisch-Germanisches Museum. (Olivetti, 1987).
2. High Tech Art: Chameleon Glass. (NASA, 1993).
3. Freestone, I., Meeks, N., Sax, M. & Higgitt, C. The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bull.* **40**, 270–277 (2007).
4. Barber, D. J. & Freestone, I. C. An Investigation of the Origin of the Colour of the Lycurgus Cup by Analytical Transmission Electron Microscopy. *Archaeometry* **32**, 33–45 (1990).
5. Padeletti, G. et al. First-time observation of Mastro Giorgio masterpieces by means of non-destructive techniques. *Appl. Phys. A* **83**, 475–483 (2006).
6. Feynman, R. P. There's Plenty of Room at the Bottom. *Eng. Sci.* **23**, 22–36 (1960).
7. Binnig, G. & Rohrer, H. Scanning Tunneling Microscopy. *IBM J Res Dev* **44**, 279–293 (2000).
8. Bai, C. *Scanning Tunneling Microscopy and Its Application*. (Springer Science & Business Media, 2000).
9. Kittelson, D. B. Engines and nanoparticles: a review. *J. Aerosol Sci.* **29**, 575–588 (1998).
10. Mohanraj, V. J. & Chen, Y. Nanoparticles - A review. *Trop. J. Pharm. Res.* **5**, 561–573 (2007).
11. Zhu, W., Bartos, P. J. M. & Porro, A. Application of nanotechnology in construction. *Mater. Struct.* **37**, 649–658 (2004).



12. Mu, L. & Sprando, R. L. Application of Nanotechnology in Cosmetics. *Pharm. Res.* **27**, 1746–1749 (2010).
13. Baur, J. & Silverman, E. Challenges and Opportunities in Multifunctional Nanocomposite Structures for Aerospace Applications. *MRS Bull.* **32**, 328–334 (2007).
14. Pourrezaei, K. Application of nanotechnology to medicine. in Proceedings of the 23rd Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, 2001 **4**, 4087–4088 vol.4 (2001).
15. Grieneisen, M. L. The proliferation of nano journals. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 825–825 (2010).
16. Milanez, D. H., Amaral, R. M. do, Faria, L. I. L. de & Gregolin, J. A. R. Assessing nanocellulose developments using science and technology indicators. *Mater. Res.* **16**, 635–641 (2013).
17. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
18. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
19. Meyyappan, M. *Carbon Nanotubes: Science and Applications*. (CRC Press, 2004).
20. Sun, L. F. et al. Materials: Creating the narrowest carbon nanotubes. *Nature* **403**, 384–384 (2000).
21. Wang, N., Tang, Z. K., Li, G. D. & Chen, J. S. Materials science: Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays. *Nature* **408**, 50–51 (2000).
22. Frank, S., Poncharal, P., Wang, Z. L. & Heer, W. A. de. Carbon Nanotube Quantum Resistors. *Science* **280**, 1744–1746 (1998).



23. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
24. Novoselov, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666–669 (2004).
25. Peierls, R. E. Quelques propriétés typiques des corps solides. 177–222 (1935).
26. Venables, J. A., Spiller, G. D. T. & Hanbucken, M. Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399 (1984).
27. Evans, J. W., Thiel, P. A. & Bartelt, M. C. Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds. *Surf. Sci. Rep.* **61**, 1–128 (2006).
28. Meyer, J. C. et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* **446**, 60–63 (2007).
29. Charlier, J.-C., Eklund, P. C., Zhu, J. & Ferrari, A. C. in *Carbon Nanotubes* (eds. Jorio, A., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S.) 673–709 (Springer Berlin Heidelberg, 2008). at http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-72865-8_21
30. Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **71**, 622–634 (1947).
31. Novoselov, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197–200 (2005).
32. Juričić, V., Vafek, O. & Herbut, I. F. Conductivity of interacting massless Dirac particles in graphene: Collisionless regime. *Phys. Rev. B* **82**, 235402 (2010).
33. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **6**, 183–191 (2007).
34. Du, X., Skachko, I., Barker, A. & Andrei, E. Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 491–495 (2008).



35. Areshkin, D. A., Gunlycke, D. & White, C. T. Ballistic Transport in Graphene Nanostrips in the Presence of Disorder: Importance of Edge Effects. *Nano Lett.* **7**, 204–210 (2007).
36. Fradkin, E. Critical behavior of disordered degenerate semiconductors. II. Spectrum and transport properties in mean-field theory. *Phys. Rev. B* **33**, 3263–3268 (1986).
37. Gorbar, E. V., Gusynin, V. P., Miransky, V. A. & Shovkovy, I. A. Magnetic field driven metal-insulator phase transition in planar systems. *Phys. Rev. B* **66**, 045108 (2002).
38. Tworzydło, J., Trauzettel, B., Titov, M., Rycerz, A. & Beenakker, C. W. J. Sub-Poissonian Shot Noise in Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 246802 (2006).
39. Sadowski, M. L., Martinez, G., Potemski, M., Berger, C. & de Heer, W. A. Landau Level Spectroscopy of Ultrathin Graphite Layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 266405 (2006).
40. Partoens, B. & Peeters, F. M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Phys. Rev. B* **74**, 075404 (2006).
41. Wilson, J. L. et al. Synthesis and magnetic properties of polymer nanocomposites with embedded iron nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **95**, 1439–1443 (2004).
42. Ajayan, P. M., Schadler, L. S. & Braun, P. V. *Nanocomposite Science and Technology*. (John Wiley & Sons, 2006).
43. Sternitzke, M. Structural ceramic nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.* **17**, 1061–1082 (1997).
44. Esumi, K., Isono, R. & Yoshimura, T. Preparation of PAMAM– and PPI–Metal (Silver, Platinum, and Palladium) Nanocomposites and Their Catalytic Activities for Reduction of 4-Nitrophenol. *Langmuir* **20**, 237–243 (2004).



45. Nicolais, L. & Carotenuto, G. Metal-Polymer Nanocomposites. (John Wiley & Sons, 2004).
46. Caseri, W. R. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties. *Mater. Sci. Technol.* **22**, 807–817 (2006).
47. Pichler, T. Molecular Nanostructures: Carbon ahead. *Nat. Mater.* **6**, 332–333 (2007).
48. Compton, O. C. & Nguyen, S. T. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *Small* **6**, 711–723 (2010).
49. Soldano, C., Mahmood, A. & Dujardin, E. Production, properties and potential of graphene. *Carbon* **48**, 2127–2150 (2010).
50. Baughman, R. H., Zakhidov, A. A. & Heer, W. A. de. Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications. *Science* **297**, 787–792 (2002).
51. Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J. & Gun'ko, Y. K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon* **44**, 1624–1652 (2006).
52. Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S. & Govindaraj, A. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 7752–7777 (2009).
53. Cabrera, C. R. & Miranda, F. *Advanced Nanomaterials for Aerospace Applications*. (CRC Press, 2014).
54. Kuzhir, P. et al. Epoxy composites filled with high surface area-carbon fillers: Optimization of electromagnetic shielding, electrical, mechanical, and thermal properties. *J. Appl. Phys.* **114**, 164304 (2013).



55. Bellucci, S. et al. Nanocarbon broadband analysis, temperature dependent dielectric properties and percolation thresholds. in 2013 International Conference on Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA) 536–539 (2013). doi:10.1109/ICEAA.2013.6632295
56. Macutkevic, J. et al. Epoxy resin/carbon black composites below the percolation threshold. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13**, 5434–5439 (2013).
57. Bychanok, D., Volynets, N., Brosseau, C., Micciulla, F. & Amaral-Labat, G. ELECTROMAGNETIC PROPERTIES OF CARBON BLACK BASED EPOXY RESIN COMPOSITES IN MICROWAVES. in 230–233 (WORLD SCIENTIFIC, 2013). doi:10.1142/9789814460187_0057
58. Macutkevic, J. et al. Broadband dielectric/electric properties of epoxy thin films filled with multiwalled carbon nanotubes. *J. Nanophotonics* **7**, 073593–073593 (2013).
59. Stankovich, S. et al. Graphene-based composite materials. *Nature* **442**, 282–286 (2006).
60. Hone, J. et al. Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials. *Appl. Phys. A* **74**, 339–343 (2002).
61. Zheng, M. et al. Structure-Based Carbon Nanotube Sorting by Sequence-Dependent DNA Assembly. *Science* **302**, 1545–1548 (2003).
62. Sacco, I. Rivestimento epossidico nanostrutturato per circuiti elettronici di uso aeronautico. (Università degli studi di Roma ‘Sapienza’, 2007).
63. Bellucci, S., Balasubramanian, C., Micciulla, F. & Rinaldi, G. CNT composites for aerospace applications. *J. Exp. Nanosci.* **2**, 193–206 (2007).



64. Bellucci, S., Balasubramanian, C., De Bellis, G., Micciulla, F. & Rinaldi, G. Screening Electromagnetic Interference Effect using Nanocomposites. *Macromol. Symp.* **263**, 21–29 (2008).
65. Bellucci, S., Micciulla, F., Sacco, I., De Bellis, G. & Rinaldi, G. Mechanical and electrical characterization of epoxy nanocomposites for electromagnetic shielding devices in aerospace applications. in *IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility*, 2009. EMC 2009 89–96 (2009). doi:10.1109/IEMC.2009.5284702
66. Bellucci, S., Coderoni, L., Micciulla, F., Rinaldi, G. & Sacco, I. The electrical properties of epoxy resin composites filled with Cnts and carbon black. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 9110–9117 (2011).
67. Hartmann, S. R. & Hahn, E. L. Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame. *Phys. Rev.* **128**, 2042–2053 (1962).
68. Oliver, W. c. & Pharr, G. m. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* **7**, 1564–1583 (1992).
69. Oliver, W. c. & Pharr, G. m. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* **19**, 3–20 (2004).
70. Puglia, D., Valentini, L., Armentano, I. & Kenny, J. M. Effects of single-walled carbon nanotube incorporation on the cure reaction of epoxy resin and its detection by Raman spectroscopy. *Diam. Relat. Mater.* **12**, 827–832 (2003).



71. Valentini, L. et al. Dielectric behavior of epoxy matrix/single-walled carbon nanotube composites. *Compos. Sci. Technol.* **64**, 23–33 (2004).
72. Bokobza, L. Raman spectroscopic characterization of multiwall carbon nanotubes and of composites. *Express Polym. Lett.* **6**, 601–608 (2012).
73. Ivanov, E., Borovanska, I., Milosheva, B. & Kotsilkova, R. *Experimental Nano and Micro Mechanics of Nanostructured Materials.* (Bulgarian Academy of Sciences, 2012).
74. Ferrari, A. C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
75. Boyer, R. F. Dependence of mechanical properties on molecular motion in polymers. *Polym. Eng. Sci.* **8**, 161–185 (1968).
76. Fawcett, A. H. *Polymer spectroscopy.* (Wiley, 1996). at <http://www.bcin.ca/Interface/openbcin.cgi?submit=submit&Chinkey=204805>
77. Farrar, T. C. & Becker, E. D. *Pulse and Fourier Transform NMR: Introduction to Theory and Methods.* (Elsevier, 1971).
78. Campbell, I. D. & Dwek, R. A. *Biological spectroscopy.* (1984). at <http://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201300369041>
79. Guo, M. Comments on the Structural Heterogeneity and Molecular Motion in Poly(vinyl chloride) (PVC) and Poly(ether–ester) Characterized by Solid State NMR. *Macromolecules* **30**, 1234–1235 (1997).
80. Kremer, F. & Schönhals, A. *Broadband Dielectric Spectroscopy.* (Springer Science & Business Media, 2003).



81. Alamusi et al. Piezoresistive Strain Sensors Made from Carbon Nanotubes Based Polymer Nanocomposites. *Sensors* **11**, 10691–10723 (2011).
82. Andrew, E. R., Bradbury, A. & Eades, R. G. Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed. *Nature* **182**, 1659–1659 (1958).
83. Lowe, I. J. Free Induction Decays of Rotating Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2**, 285–287 (1959).
84. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
85. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61**, 14095–14107 (2000).
86. Basko, D. M., Piscanec, S. & Ferrari, A. C. Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene. *Phys. Rev. B* **80**, 165413 (2009).
87. Malard, L. M. et al. Probing the electronic structure of bilayer graphene by Raman scattering. *Phys. Rev. B* **76**, 201401 (2007).
88. Casiraghi, C. et al. Raman Spectroscopy of Graphene Edges. *Nano Lett.* **9**, 1433–1441 (2009).
89. Lemons, R. A. & Quate, C. F. Acoustic microscope—scanning version. *Appl. Phys. Lett.* **24**, 163–165 (1974).
90. Briggs, A. An introduction to scanning acoustic microscopy. (Oxford University Press . Royal Microscopical Society, 1985). at <<http://www.bcin.ca/Interface/openbcin.cgi?submit=submit&Chinkey=122146>>



91. Chubachi, N. et al. in *Acoustical Imaging* (eds. Lee, H. & Wade, G.) 255–260 (Springer US, 1990). at <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-3692-5_27>
92. Chung, B.-K. Dielectric constant measurement for thin material at microwave frequencies. *Prog. Electromagn. Res.* **75**, 239–252 (2007).