



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI ROMA
“TOR VERGATA”**

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE E NATURALI

**DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE CHIMICHE
XXI CICLO**

**PREPARAZIONE DI MATERIALI NANOCOMPOSITI A BASE
CARBONIO PER APPLICAZIONI TECNOLOGICHE**

FRANCESCO TOSCHI

A.A. 2007/2008

Coordinatore: Prof. Bruno Crociani

Tutor: Prof.ssa Maria Letizia Terranova

Indice

1	INTRODUZIONE	3
2	I MATERIALI NANOCOMPOSITI	5
2.1	RESINE EPOSSIDICHE	6
2.1.1	Formulazione	7
2.1.2	Resine multifunzionali	10
2.1.3	Processo di reticolazione	11
2.2	POLIMERI CONDUTTORI	13
2.2.1	Modello a semiconduttore per i polimeri conduttori	14
2.2.2	Sintesi dei polimeri conduttori	18
2.2.3	Proprietà strutturali morfologiche e elettroniche	21
2.3	NANOTUBI DI CARBONIO	23
2.3.1	Struttura nanotubi di carbonio	24
2.3.2	Proprietà dei nanotubi di carbonio	28
3	TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	32
3.1	SPETTROSCOPIA RAMAN	32
3.2	MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE	35
3.3	MICROSCOPIA A FORZA ATOMICA	36
3.4	MICROSCOPIA ACUSTICA A FORZA ATOMICA	37
4	PREPARAZIONE DEI MATERIALI	38
4.1	SINTESI DEI NANOTUBI DI CARBONIO	38
4.1.1	La Tecnica di deposizione chimica da fase vapore (CVD)	38
4.1.2	Preparazione del Substrato	40
4.1.3	Hot Filament CVD (HF-CVD)	40
4.1.4	MicroWave Plasma Enhanced CVD (MWPE-CVD)	41
4.1.5	Thermal CVD (T-CVD)	42
4.2	TRATTAMENTO POST SINTESI DEI CNT	43
4.2.1	Purificazione e funzionalizzazione	43
4.2.2	Allineamento post sintesi dei CNT	45
4.3	NANOCOMPOSITO METALLO/CNT	47
4.4	NANOCOMPOSITO POLIMERO CONDUTTORE/CNT	47
4.4.1	Sintesi <i>in situ</i> del composito	47
4.4.2	Preparazione del composito per dispersione	50
4.5	NANOCOMPOSITO RESINA EPOSSIDICA/CNT	50
4.5.1	Pasta a base di resina epossidica Epotec H20E caricata con argento e SWCNT - PASTA A	51

4.5.2	Pasta a base di resina epossidica Epotec H81E caricata con oro e SWCNT - PASTA B	51
4.5.3	Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 caricata con SWCNT - PASTA C	51
4.5.4	Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 caricata con rame e SWCNT - PASTA D	52
4.5.5	Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 caricata con diamante - PASTA E	52
5	CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE	53
5.1	RISULTATI DELLE SINTESI OTTENUTE CON HF-CVD	53
5.2	RISULTATI DELLE SINTESI OTTENUTE CON MWPE-CVD	57
5.3	RISULTATI DELLE SINTESI OTTENUTE CON T-CVD	58
5.4	CARATTERIZZAZIONE DEI CNT TRATTATI	60
5.5	CARATTERIZZAZIONE DEI CNT ALLINEATI POST SINTESI	62
5.6	CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSITI METALLO/CNT	65
5.7	CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSITI	71
5.7.1	Caratterizzazione del PEDOT/CNT	71
5.7.2	Caratterizzazione del composito resina epossidica/CNT	74
6	APPLICAZIONI	84
6.1	DISSIPAZIONE DEL CALORE	84
6.1.1	Resistenza termica	85
6.1.2	Apparato di misura	87
6.1.3	Misure di resistenza termica	89
6.2	SENSORE RESISTIVO	94
6.2.1	<i>Set-up</i> del sensore	94
6.2.2	Pulizia del sensore e procedura di misura	96
6.2.3	Misure di adsorbimento di NH ₃ e NO ₂	98
6.3	MICRO-BILANCIA AL QUARZO	103
6.3.1	Set-up della micro-bilancia	104
6.3.2	Misure di adsorbimento di gas	105
7	CONCLUSIONI	110

Capitolo 1

INTRODUZIONE

Precursore della nanotecnologia fu il fisico statunitense Richard Feynman: nella lezione tenuta il 29 dicembre del 1959 all'American Physical Society, dal titolo *"There's plenty of space at the bottom"* (C'è un sacco di spazio alla base), Feynman illustrò i benefici che sarebbero venuti alla società se si fosse stati in grado di manipolare la materia realizzando manufatti con una precisione a livello atomico, vale a dire dell'ordine del nanometro. Lo scienziato aveva previsto correttamente l'impatto che la miniaturizzazione avrebbe avuto sulle capacità dei calcolatori elettronici e preconizzò lo sviluppo dei metodi attualmente utilizzati per produrre i circuiti integrati. Aveva previsto anche la nascita delle tecniche di microscrittura tramite fasci di elettroni e la possibilità di costruire macchine che operassero interventi su scala molecolare.

Il termine "Nanotecnologia", però, fu coniato nel 1976 da Eric Drexler, il quale definisce così la "sua" scienza: *"[...] una tecnologia a livello molecolare che ci potrà permettere di porre ogni atomo dove vogliamo che esso stia. Chiamiamo questa capacità nanotecnologia, perché funziona sulla scala del nanometro, 1 milionesimo di metro"*. Il prefisso nano- indica una grandezza matematica pari a 10^{-9} : si tratta dunque di una tecnologia a livello atomico, una scala che vede confondersi le applicazioni della chimica con quelle della fisica, l'ingegneria genetica con la quantistica.

Un materiale di dimensioni nanometriche presenta proprietà chimico-fisiche considerevolmente differenti rispetto a quando è in forma massiva. Infatti, quando ci si avvicina alla scala dei nanometri, le dimensioni di un oggetto cominciano ad essere importanti nel determinare le sue caratteristiche poiché gli effetti quantistici non sono più trascurabili.

La nanotecnologia ha già immesso sul mercato i suoi primi prodotti: nel campo dell'informatica, testine read-write (con cui il computer legge i dati dall'hard disk e li registra); in altri settori, prodotti cosmetici (creme protettive) e di abbigliamento (costumi da nuoto in nanofibra capaci di rendere minimo l'attrito con l'acqua).

Perché il numero e il tipo di prodotti della nanotecnologia aumenti in modo significativo, tuttavia, sono ancora necessari diversi anni di ricerca. I principali ostacoli che gli studiosi si trovano oggi ad affrontare per rendere possibili le applicazioni nanotecnologiche riguardano in primo luogo i sistemi di interfaccia tra le porzioni nanotecnologiche di un prodotto e le altre sue parti.

Inoltre, devono essere ulteriormente perfezionati i processi di produzione delle nanostrutture, che devono garantire la stabilità chimico-fisica dei prodotti, condizione necessaria e imprescindibile per il loro corretto funzionamento.

A tal fine in questo lavoro di tesi sono stati sviluppati materiali nanocompositi, os-

sia compositi in cui è previsto l'inserimento di particelle nanometriche o di dimensioni molecolari all'interno di una matrice, possono presentarsi come materiali del tutto originali in quanto andrebbero ad accoppiare le proprietà di un sistema macroscopico a quelle di uno nanostrutturato.

Il contributo fornito dai nanotubi come sistema conduttivo e di rinforzo in matrici polimeriche è stato già dimostrato in diversi lavori sperimentali; il lavoro di questa tesi si è invece focalizzato sull'apporto che i nanotubi possono dare alla realizzazione di materiali compositi, a base di polimeri organici per la sensoristica di gas e la conducibilità termica.

In particolare, i compositi polimero conduttore / nanotubi sono stati sintetizzati per via elettrochimica e oggetto di caratterizzazione strutturale, morfologica e funzionale.

Per quest'ultima caratterizzazione del composito, sono state realizzate due tipologie differenti di sensori: un sensore di tipo resistivo ed una micro-bilancia al quarzo.

Invece compositi termo-conduttori, sono stati realizzati per blend di nanotubi di carbonio in matrici a base di resina epossidica. Anche su questi sistemi è stata eseguita una caratterizzazione strutturale, morfologica e funzionale. Per quest'ultima è stato realizzato ex novo, un apparato di misura di resistenza termica.

Capitolo 2

I MATERIALI NANOCOMPOSITI

Con il termine “*materiali compositi*” si indica una vasta gamma di materiali sia naturali che artificiali costituiti da una stretta combinazione, di natura fisico-chimica, di due o più sostanze diverse.

Un esempio classico di materiale composito naturale è costituito dalle ossa animali, mentre materiali compositi artificiali, sono attualmente molto usati nel campo civile e industriale come ad esempio, le malte di cemento o il cemento armato per l’ingegneria civile.

L’importanza tecnologica di un materiale composito, risiede nel fatto che, due o più materiali distinti vengono combinati insieme per formare un materiale composito che, possiede proprietà superiori, o in qualche modo rilevanti, rispetto alle proprietà dei singoli componenti. Ad esempio, la vetroresina, una materia plastica rinforzata con fibra di vetro, combina l’alta resistenza meccanica delle sottili fibre di vetro, con la duttilità e la resistenza chimica della plastica.

In generale, quando si parla di un materiale composito, si fa riferimento ad un sistema costituito da una matrice ospite, che può essere a base di un polimero organico, di un metallo oppure una ceramica, al cui interno viene introdotto un “*filler*”, che può essere anche esso di varia natura. I materiali compositi a matrice organica sono quelli che negli ultimi anni stanno destando più interesse, a causa delle molteplici applicazioni tecnologiche che possono presentare.

Comunemente, quando si parla di combinare in un unico sistema le proprietà di un composto organico con quelle di uno inorganico, si fa riferimento ai cosiddetti materiali ibridi. Secondo Judeinstein e Sanchez [1], questo tipo di materiale può essere classificato in due gruppi, a seconda della natura dell’interfaccia tra la fase organica e quella inorganica: nel primo gruppo, i composti organici ed inorganici sono legati tra loro solamente da deboli legami (legami ad idrogeno oppure interazioni di Van der Waals); nel secondo gruppo, le due fasi sono legate insieme mediante dei veri e propri legami chimici (covalenti o ionici). Di fatto, per comprendere e valutare opportunamente le proprietà di un materiale ibrido, sarebbe necessario capire quale tipo di interazione chimica si viene ad instaurare tra la fase organica ed inorganica del materiale stesso.

In questo contesto, la scienza dei materiali si sta focalizzando sempre più sullo studio di compositi a matrice organica, il cui “*filler*” inorganico è costituito da materiali nanostrutturati. Tale nuova classe di materiali viene solitamente indicata come

“nanocompositi”. In questi sistemi, le inclusioni nanometriche possono servire tanto come rinforzo per la matrice quanto per cambiare il comportamento elettrico o termico del materiale di base.

La difficoltà principalmente incontrata durante la preparazione dei nanocompositi (e che costituisce d'altra parte un'avvincente sfida per la realizzazione di questi materiali) è la necessità di ottenere una intima miscelazione tra il sistema nanostrutturato e la matrice polimerica. Le problematiche che in genere si incontrano durante la fase di sintesi consistono in:

1. necessità di miscelare e di distribuire specie individuali di nanoparticelle / nanofibre nel bulk della matrice polimerica;
2. indurre una compatibilità chimica (adesione) tra le nanoparticelle / nanofibre e il mezzo polimerico.

Negli ultimi anni sono state sviluppate diverse metodologie di sintesi di nanocompositi a base di nanoparticelle e polimeri organici; qui di seguito viene presentata una lista riassuntiva [2]:

1. mescolare nanoparticelle in una soluzione del polimero in un opportuno solvente e successivamente evaporare il solvente;
2. introduzione meccanica delle nanoparticelle all'interno dei pori della matrice polimerica;
3. formazione in situ di nanoparticelle o polimerizzazione di monomeri in presenza di nanoparticelle, tecnica nota come “sintesi in situ”.

2.1 RESINE EPOSSIDICHE

La parola “epossido” deriva dal greco “*epi*” sopra e “*oxy*” acido.

I primi studi sui sistemi epossidici risalgono probabilmente agli inizi del '900, quando il chimico russo Prileschajev scopre che dalla reazione delle olefine con l'acido perossibenzoico si ottengono gli epossidi. A metà degli anni trenta, il tedesco P. Schlack richiede il brevetto per una preparazione di sistemi poliamminici ad alto peso molecolare, ottenuta attraverso la reazione delle ammine con i componenti che contengono più di un gruppo epossidico. Nella descrizione del brevetto si legge: reazione dei componenti epossidici dell'epicloridrina con il bisfenolo A.

Le resine epossidiche sono materiali polimerici termoindurenti largamente usate in rivestimenti protettivi o altre applicazioni, quali materiali elettronici, compositi strutturali, pavimentazioni e adesivi. Sono caratterizzate dalla presenza di due o più gruppi epossidici per molecola (figura 2.1)[3].

Le resine epossidiche vengono sottoposte a trattamenti termici (“*curing*”), che mediante un agente indurente, promuovono reazioni di reticolazione, ottenendo materiali polimerici infusibili, fragili e con buone proprietà meccaniche. Questi materiali termoindurenti mostrano una combinazione di proprietà quali, un'eccellente resistenza meccanica e chimica, alla corrosione, buone proprietà termiche, elettriche e stabilità dimensionale. Agendo sulla formulazione della miscela di reazione, cioè modificando il contenuto di resina epossidica, agenti indurenti e eventuali cariche e modificanti, è possibile variare e bilanciare opportunamente queste proprietà, al fine di ottenere un materiale specifico per l'uso a cui è destinato.



Figura 2.1: Struttura chimica dei gruppi epossidici contenuti a) all'interno e b) come terminale di catena in polimeri a basso peso molecolare

2.1.1 Formulazione

Prima della reticolazione, la miscela di reazione è costituita da resine epossidiche, formate da una miscela di oligomeri a peso molecolare non elevato con scarse proprietà meccaniche e termiche, un indurente e eventuali modificanti reologici, quali diluenti, cariche, agenti tenacizzanti, ecc [4].

La miscela reattiva, composta dalla resina epossidica e dall'indurente, forma una struttura reticolata quando sottoposta ad un opportuno trattamento termico in un appropriato intervallo di temperatura.

A seconda del tipo e della quantità di ogni componente si riescono ad ottenere polimeri termoindurenti con prestazioni differenti, ottenendo così materiali con proprietà mirate a seconda della loro applicazione.

Le resine epossidiche sono oligomeri, a diverso peso molecolare, contenenti gruppi reattivi epossidici, solitamente sui terminali di catena. Il numero di gruppi epossidici presenti in ogni catena determina la funzionalità della resina, che influenza la sua reattività durante il processo di curing. In commercio si trovano resine bi-, tri- e tetra-funzionali, ma le multifunzionali, cioè con più di due gruppi epossidici per catena, raggiungono elevate prestazioni, grazie a una elevata densità dei nodi di reticolazione.

Nella caratterizzazione di una resina epossidica non curata i parametri più importanti da valutare, mediante prove descritte dagli standard ASTM, sono:

- peso equivalente epossidico (EEW),
- temperatura di transizione vetrosa (T_g),
- viscosità (η),
- peso molecolare (M_w) e relativa distribuzione,
- struttura molecolare.

L'EEW è il peso di resina richiesto per ottenere un equivalente di gruppi epossidici. E' un indice del contenuto di gruppi reattivi e quindi del contenuto stechiometrico dei gruppi epossidici nelle resine soggette a *curing*.

$$EEW = \frac{PM}{f} \quad (2.1)$$

dove PM è il peso molecolare della resina e f è il numero di gruppi funzionali per macromolecola. EEW è determinato sperimentalmente tramite titolazione dell'anello

Le resine DGEBA si trovano sottoforma di miscela sia allo stato liquido (LER) sia solido (SER), a seconda del peso molecolare M_w . Le caratteristiche della resina al variare del peso molecolare sono illustrate nella sottostante tabella 2.1.

Resina	n^a	EEW	Peso Molecolare (M_w) ^b	Viscosità a 25 °C (MPa*S)
LER Bassa viscosità	<0.1	172-176	350	4000-6000
LER Media viscosità	0.1	175-185	370	7000-10000
LER Standard	0.2	185-195	380	11000-16000
SER tipo 1	2	450-650	1500	160-250
SER tipo 4	5	800-950	3000	450-600
SER tipo 10	35	4000-6000	20000	10000-40000

a) n è il grado di polimerizzazione medio

b) M_w è il peso molecolare medio misurato mediante GPC usando polistirene standard

Tabella 2.1: Proprietà di vari tipi di DGEBA

Il DGEBA puro è un solido cristallino, con temperatura di fusione a 43°C e peso epossidico equivalente (EEW) di 170. Le tipiche resine liquide (LER) sono liquidi viscosi con basso M_w e numero di unità ripetitive n di circa 0.2.

Solitamente le LER sono utilizzate nella produzione di resine epossidiche solide ad alto peso molecolare, oppure vengono sottoposte a trattamenti di curing, con vari agenti reticolanti (anidridi, ammine alifatiche, fenoli, poliammidi) a seconda delle prestazioni finali desiderate. Le caratteristiche di queste resine epossidiche sono dovute al:

- bisfenolo A, che grazie alla presenza nella sua struttura di anelli aromatici, conferisce durezza e resistenza anche ad alte temperature;
- ai legami eteri, responsabili della resistenza chimica;
- ai gruppi epossidici e ossidrilici, che conferiscono proprietà adesive e reagiscono con un'ampia varietà di agenti curanti.

L'uso delle LER è particolarmente efficace nella formulazione di termoindurenti per rivestimenti, compositi, pavimentazioni, dove la loro bassa viscosità facilita i processi di lavorazione. Le resine epossidiche solide ad alto peso molecolare (SER) hanno un numero di unità ripetitive n (o grado di polimerizzazione) variabile tra 2 e 35. A seconda del grado di polimerizzazione si hanno vari tipi di SER, che si differenziano per M_w , EEW e viscosità. Le resine solide subiscono trattamenti di curing per formare un solido reticolato. Più è lunga la catena (ovvero più è elevato n), maggiore sarà la flessibilità della resina curata, in quanto i gruppi epossidici finali, da cui partiranno le ramificazioni essendo più distanziati tra loro, riducono la densità di reticolazione nell'unità di volume. E' anche vero però che esistono reazioni di reticolazione che coinvolgono i gruppi ossidrilici, ottenendo particolari strutture, che posseggono nodi di reticolazione interni alla catena, con diverse prestazioni.

Le glicidilammine si formano per reazione dell'epicloridrina con un'ammina alifatica o con un'ammina aromatica. Sono liquidi molto viscosi o semisolidi a temperatura ambiente e sono preferite per applicazioni ad alta temperatura. Le resine più importanti in questa classe sono quelle multifunzionali (figure 2.3 e 2.4), come la tetraglicidil-metilen- dialinina (TGMDA) e la triglicidil p-amminofenolo (TGPAP).

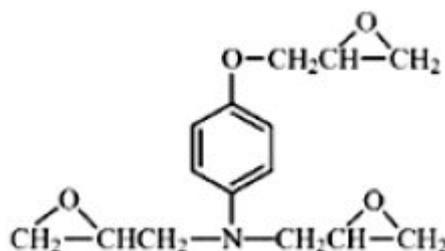


Figura 2.3: Triglicidil p-amminofenolo (TGPAP)

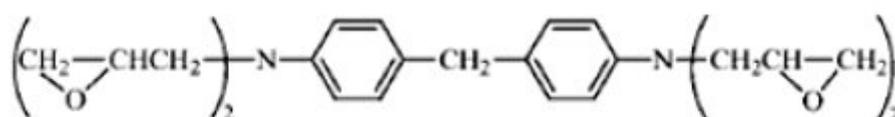


Figura 2.4: Tetraglicidil metilen dialinina

Le cicloalifatiche (figura 2.5) si distinguono dalle altre epossidiche poiché contengono un gruppo epossidico all'interno di una struttura piuttosto che su un terminale di catena e hanno viscosità molto bassa e proprietà termiche e meccaniche abbastanza elevate.

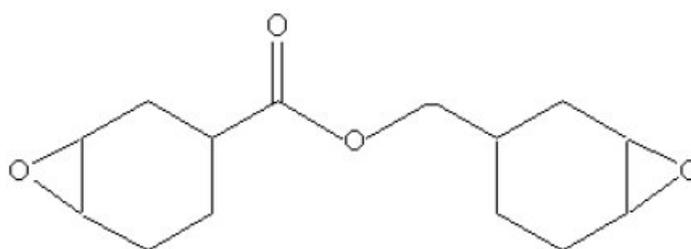


Figura 2.5: Resina cicloalifatica

E' importante notare che a differenza delle epossidiche a base Bisfenolo-A, le cicloalifatiche reagiscono lentamente con le ammine a temperatura ambiente.

2.1.2 Resine multifunzionali

La multifunzionalità della resina non curata, ovvero la presenza di più di 2 gruppi epossidici in una singola catena polimerica, fornisce un'alta densità di nodi di reticolazione nel prodotto curato che aumenta la resistenza chimica, termica (T_g) e le proprietà

meccaniche. La classe di resine multifunzionali più diffusa è costituita dalle Eposs-Novolacche (EPN), gli Eposs cresoli Novolacche (ECN) e le Bisfenolo-A Novolacche (BPAN) (figura 2.6).

Le novolacche fenoliche e cresoliche sono ottenute da un processo a due stadi. Combinando fenolo o cresolo con formaldeide si ottiene una resina fenolo-formaldeide, la quale reagisce in seguito con epiclorigrina per formare una resina epossidica. Le novolacche fenoliche sono liquide a temperatura ambiente, mentre quelle cresoliche sono solide.

La caratteristica di entrambe è di raggiungere eccellenti prestazioni termiche a costi relativamente contenuti. La resina BPAN è prodotta per reazione tra bisfenolo-A e formaldeide con catalizzatore acido, seguita da reazione di epossidazione. Con questa resina si riescono ad ottenere dopo curing eccellenti prestazioni ad alte temperature.

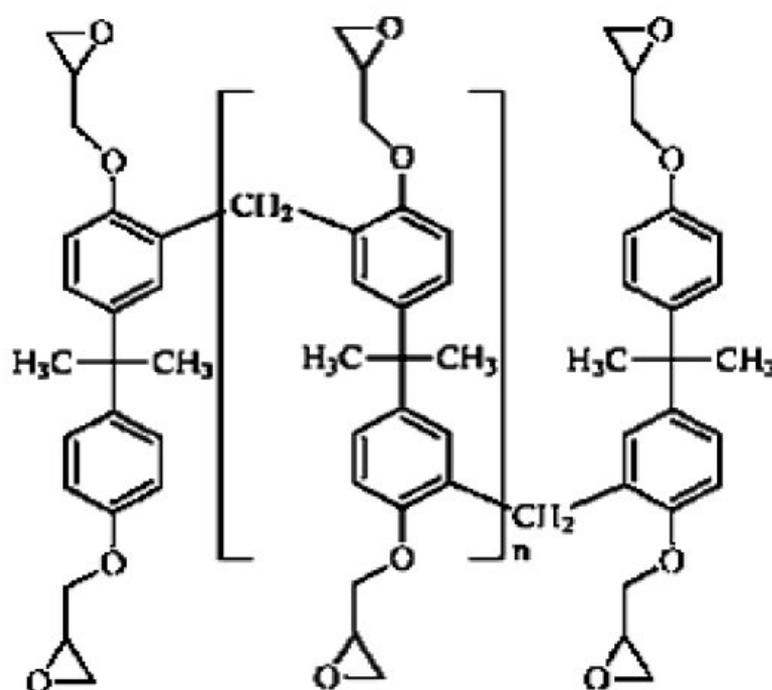


Figura 2.6: Bisfenolo-A Novolacca

2.1.3 Processo di reticolazione

Le resine epossidiche finora esaminate sono miscele di oligomeri che vengono trasformate in termoindurenti solidi, infusibili e insolubili dal processo di curing, grazie ad appropriati agenti reticolanti. Il *curing* è l'insieme delle reazioni che porta alla reticolazione della resina epossidica in un intervallo opportuno di temperatura. Nelle figure 2.7, 2.8 e 2.9 è riportato il processo di reticolazione dovuto alla reazione dei gruppi epossidici con quelli amminici.

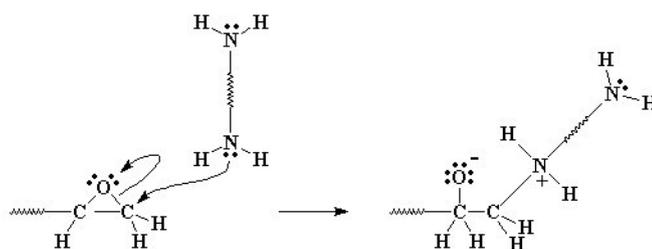


Figura 2.7: Reazione tra l'azoto della diammina il carbonio dell'epossido

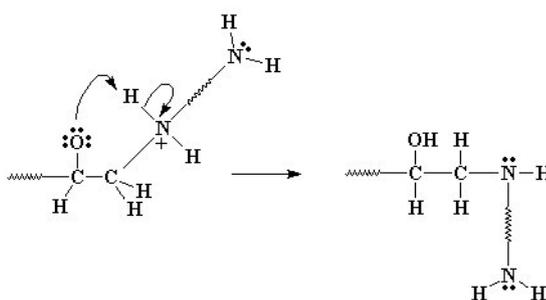


Figura 2.8: Rottura del legame C-O dell'epossido. L'ossigeno dell'epossido strappa un idrogeno della diammina. Si forma un gruppo alcolico e uno amminico

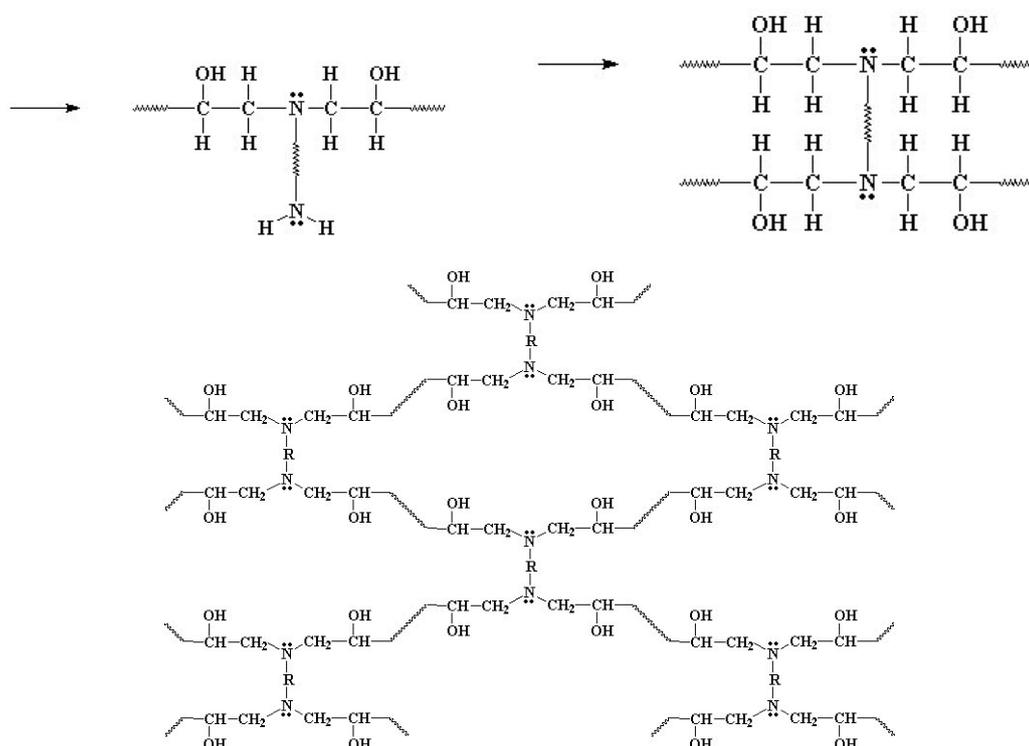


Figura 2.9: La reazione procede per tutti gli idrogeni della diammina. Fino ad ottenere una reticolazione completa.

2.2 POLIMERI CONDUTTORI

Un polimero conduttore è un polimero organico che oltre alle proprietà meccaniche caratteristiche di un materiale polimerico convenzionale, possiede proprietà elettriche intrinseche che lo rendono in grado di condurre corrente elettrica. Si parla quindi di polimeri intrinsecamente conduttori per differenziarli dai più comuni materiali plastici resi conduttivi per aggiunta di particelle metalliche e/o di carbonio.

I polimeri conduttori (CP), noti anche come polimeri coniugati conduttivi o conduttori organici polimerici, derivano la loro conduttività intrinseca dal sistema di elettroni π delocalizzati lungo la catena polimerica principale. In figura 2.10 vengono illustrati i CP che si distinguono per maggior interesse scientifico ed applicativo.

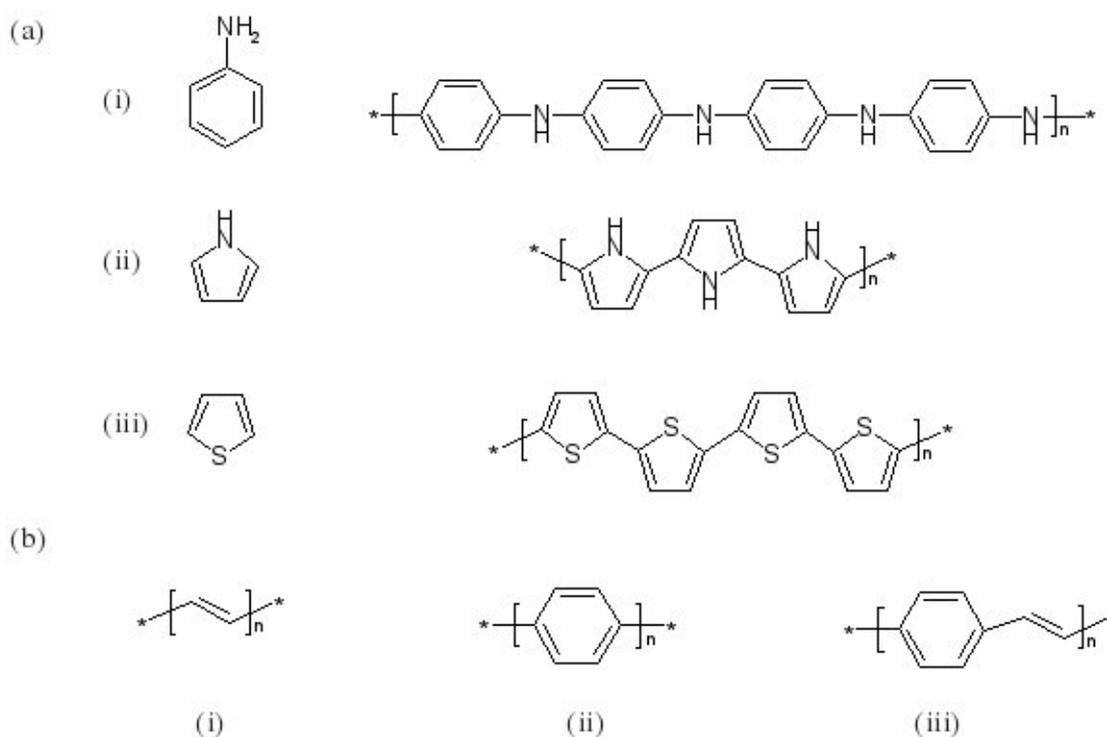


Figura 2.10: (a) illustrazione schematica dell' unità monomerica (sinistra) e del polimero (destra) per tre comuni CP: (i) polianilina; (ii) polipirrolo; (iii) politiofene; (b) struttura di altri tipici CP: (i) poliacetilene, (ii) poli(p-fenilene), (iii) poli(p-fenilene vinilene)

Molti polimeri conduttori erano ben conosciuti ed utilizzati nella loro forma non conduttiva molto prima che venisse accertata la loro capacità di condurre corrente elettrica. Lo studio dei polimeri conduttori come tali è, infatti, iniziato con la scoperta che il poliacetilene, esposto a vapori di bromo o iodio, va incontro ad un repentino e rilevante aumento della conduttività elettrica [6].

Tale fenomeno, risultato di reazioni di ossido-riduzione che portano alla formazione di centri di carica responsabili della conducibilità del materiale, viene ora indicato come “drogaggio” del polimero in quanto ne permette la transizione da uno stato non conduttivo ad uno metallico in un modo simile a quello già noto per i semiconduttori inorganici. Infatti, il modello teorico, oggi universalmente utilizzato per interpretare le proprietà elettroniche dei CP, è il modello a “bande di energia” sviluppato negli anni

'50 per i solidi inorganici, il quale permette di razionalizzare molte delle proprietà tipiche (elettriche, ottiche, elettrocromiche) di questi materiali.

2.2.1 Modello a semiconduttore per i polimeri conduttori

I materiali vengono classificati in tre categorie a seconda delle loro proprietà di conduzione elettrica a temperatura ambiente: isolanti, semiconduttori e conduttori.

La sovrapposizione di stati elettronici individuali in tutti questi sistemi produce delle bande elettroniche che, in maniera schematica, si possono dividere in banda di valenza, data dalla sovrapposizione dei livelli elettronici di valenza e banda di conduzione derivata dalla combinazione di livelli energetici non di legame.

Se la differenza di energia tra le due bande (bandgap) è elevata (per esempio superiore ai 3 eV), gli elettroni di valenza difficilmente potranno essere eccitati nella banda di conduzione e a temperatura ambiente il materiale risulterà un isolante.

Se la differenza è piccola (per esempio dell'ordine di 1 eV), allora gli elettroni potranno essere eccitati dalla banda di valenza a quella di conduzione per mezzo di eccitazione termica ed il materiale avrà un comportamento semiconduttore.

I CP sono materiali semiconduttori a causa dell'estesa coniugazione dei legami π particolare la sovrapposizione degli orbitali π porta alla formazione della banda di valenza mentre quella degli orbitali π^* porta alla formazione della banda di conduzione con un bandgap tipicamente compreso nell'intervallo (1.5 - 3) eV [7].

Per un materiale per il quale non esiste differenza di energia tra le bande, si riscontra la presenza di un'unica banda (data dalla sovrapposizione tra le due) parzialmente riempita da elettroni che va a garantire una conduzione metallica al materiale stesso.

Per visualizzare dove i CP sono localizzati nell'ambito delle tre categorie di conduzione appena descritte, può essere utile osservare i confronti, riportati in figura 2.11, tra i valori di conduttività di diversi materiali.

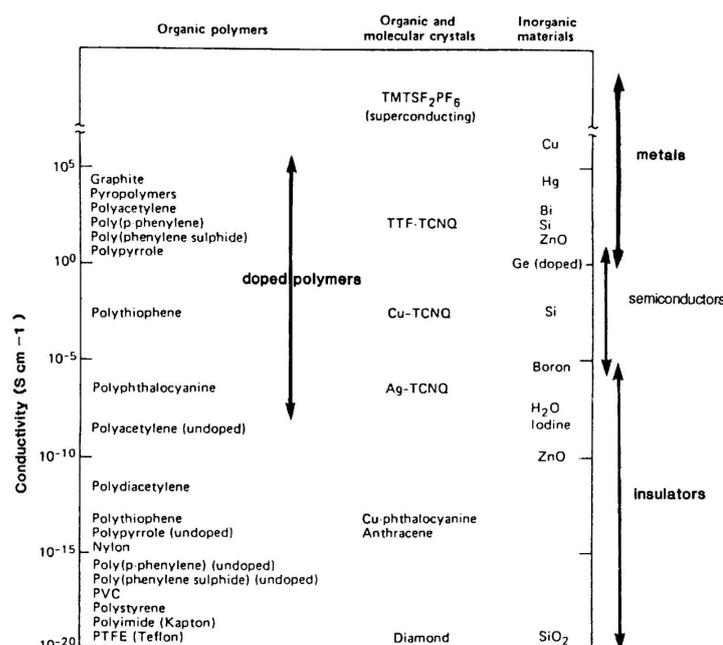


Figura 2.11: confronto della conduttività di differenti tipologie di materiali

I modelli utilizzati nella fisica dello stato solido per lo studio dei materiali semiconduttori, sono quelli che permettono la migliore comprensione delle proprietà fisiche dei CP ed infatti vengono ormai comunemente adottati da chi lavora nel campo dei polimeri conduttori.

Nei semiconduttori convenzionali, la rimozione o l'aggiunta di elettroni può essere realizzata tramite l'uso di fotoeccitazione oppure tramite l'introduzione di impurità note come "droganti". L'impurità può o fornire un elettrone alla banda di conduzione (CB), dando luogo ad una conduzione elettrica mediante elettroni (n-doping), oppure sottrarre un elettrone dalla banda di valenza (VB), generando una conduzione elettrica mediante lacune (p-doping) (figura 2.12). Gli elettroni e le lacune sono, quindi, i portatori di carica responsabili della conduzione elettrica di questi materiali.

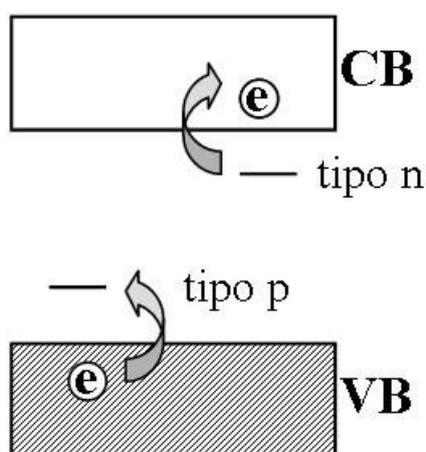


Figura 2.12: drogaggio nei semiconduttori convenzionali

Tuttavia, la struttura rigida che caratterizza questi sistemi (causata dalla elevata coordinazione dell'atomo centrale) fa sì che la rimozione o l'aggiunta di elettroni porti alla formazione di stati carichi, ionizzati o eccitati, che mantengano pressappoco la stessa struttura o geometria dello stato fondamentale. Ciò che contraddistingue i CP, invece, è che la loro natura polimerica, associata alla bassa coordinazione, permette molta più flessibilità e suscettibilità alle distorsioni strutturali. L'introduzione di cariche porta infatti ad un rilassamento o, meglio, ad una distorsione strutturale del polimero intorno alla carica e tale distorsione, che è energeticamente favorita, permette la stabilizzazione della carica stessa. Gli effetti di questi rilassamenti strutturali possono essere meglio visualizzati andando a considerare come avvengono i processi di ionizzazione in una molecola organica in accordo alla trattazione di Franck-Condon. Nella figura 2.13a sono mostrati i profili di energia potenziale caratteristici di un processo di ionizzazione per una molecola.

La ionizzazione può avvenire seguendo due vie ed in particolare, per la molecola sarà conveniente distorcersi nello stato ionizzato se l'energia di rilassamento E_{rel} sarà più grande dell'energia di distorsione E_{dis} . Inoltre si può notare come la distorsione nello stato fondamentale della molecola, comporti uno spostamento dell'HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) ad energie più elevate e del LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) ad energie più basse (figura 2.13b).

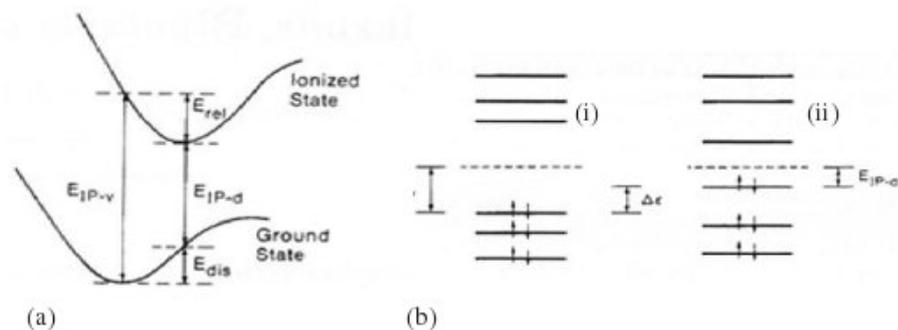


Figura 2.13: (a) illustrazione delle energie coinvolte in un processo di ionizzazione molecolare; (b) illustrazione schematica dei livelli di energia di una molecola nella configurazione elettronica dello stato fondamentale avente la geometria di equilibrio di (i) lo stato fondamentale, (ii) lo stato di prima ionizzazione

Distorsioni strutturali: polaroni e bipolaroni

Analogamente a quanto appena descritto per una molecola, si può considerare una distorsione geometrica locale dello stato fondamentale di un CP avente la struttura a bande di un semiconduttore. Questo processo implica una variazione nella struttura a bande del polimero e la comparsa di stati elettronici localizzati nel bandgap, a causa dello spostamento a più alte energie dell'HOMO e a più basse energie del LUMO.

Se si rimuove un elettrone da uno di questi stati localizzati (per esempio tramite ossidazione o p-doping del polimero), si otterrà un elettrone nell'orbitale HOMO, localizzato nel gap. La rimozione di elettroni dagli stati localizzati richiede un'energia che risulta minore di quella necessaria a rimuovere elettroni dalla VB di una quantità $\Delta\varepsilon$ (figura 2.14). Se $\Delta\varepsilon$ è minore dell'energia richiesta dal processo di distorsione iniziale, la formazione della carica localizzata sarà preferita. Questa carica localizzata è chiamata polarone nel linguaggio della fisica della materia condensata.

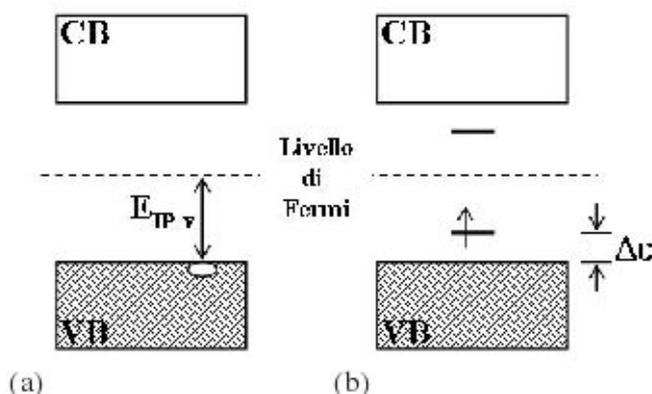


Figura 2.14: illustrazione della struttura a bande di un polimero nel caso di (a) processo di ionizzazione verticale; (b) formazione di un polarone. Il potenziale chimico, o livello di Fermi, è preso come livello di riferimento

Dal punto di vista chimico, il polarone è semplicemente un radicale catione con

spin $\frac{1}{2}$ associato ad una distorsione strutturale del polimero o, più semplicemente, un portatore di carica che si manifesta con una localizzazione della carica elettrica in una regione della catena polimerica caratterizzata da una deformazione.

Anche se la formazione del polarone è stata, finora, introdotta come effetto della rimozione di un elettrone a seguito di una distorsione locale della struttura del polimero, in realtà il processo reale avviene esattamente nella direzione opposta. Ossia l'estrazione di un elettrone da un polimero coniugato non degenera (la stragrande maggioranza dei casi) causa una distorsione locale nella struttura che serve a stabilizzare la carica associata alla rimozione dell'elettrone stesso. Questa distorsione del polimero intorno alla carica (manifestazione di un accoppiamento vibronico o elettrone-fonone) consiste in cambiamento di geometria caratterizzato dalla permutazione dell'alternanza fra legami doppi C=C e singoli C-C su una certa regione della catena. Questo "local bond re-arrangement" o coppia radicale-catione si manifesta, nella struttura a bande, attraverso stati localizzati simmetricamente rispetto al bandgap, con il livello a più bassa energia occupato dall'elettrone rimanente [8, 9].

Se a questo punto venisse rimosso un secondo elettrone, questa ulteriore ossidazione formerebbe un secondo catione nella struttura del polimero. L'elettrone potrebbe essere rimosso o in una parte neutra (non deformata e non associata alla prima carica) del polimero oppure dal polarone.

Nel primo caso, la rimozione del secondo elettrone da una porzione della catena neutra, porterebbe alla creazione di un secondo polarone.

Nel secondo caso, verrebbe invece rimosso il radicale libero del polarone e si creerebbe un dicatione, ossia due cariche positive accoppiate attraverso la distorsione del reticolo (accoppiamento elettrone-fonone).

La nuova struttura che si viene a formare in questo secondo caso corrisponde ad un bipolarone, che è un difetto spin-less.

Poiché la formazione di un bipolarone produce una grande diminuzione dell'energia di ionizzazione rispetto alla formazione di due polaroni, di solito la formazione del bipolarone è il processo favorito [8, 9]. Da notare che la formazione del bipolarone implica che l'energia, guadagnata attraverso la distorsione reticolare, è maggiore della repulsione Coulombiana fra le due cariche confinate nella stessa zona di spazio. Dal punto di vista della struttura a bande, i due livelli bipolaronici sono ancora posizionati simmetricamente entro il bandgap e ancora più lontani dalle estremità delle bande (figura 2.15).

In generale, la rimozione di elettroni può essere realizzata in diversi modi, uno dei quali consiste nel drogaggio con contro-ioni che, nel caso dei CP, assume le caratteristiche di un vero e proprio processo di ossido-riduzione (che risulta alquanto differente dal processo di drogaggio tipico dei semiconduttori convenzionali).

In luogo dei polaroni e dei bipolaroni, si possono formare, nella struttura a bande dei CP, altre tipologie di stati localizzati (solitoni ed eccitoni) a seconda della simmetria della catena polimerica principale, inoltre gli stessi polaroni e bipolaroni possono essere generati con carica negativa [7]. Quest'ultima situazione si verifica nel caso di un processo di riduzione, e quindi di donazione di elettroni alla catena polimerica (n-doping) (figura 2.16), ma all'atto pratico tale evento è assai raro a causa della elevata instabilità della carica negativa sulla catena polimerica.

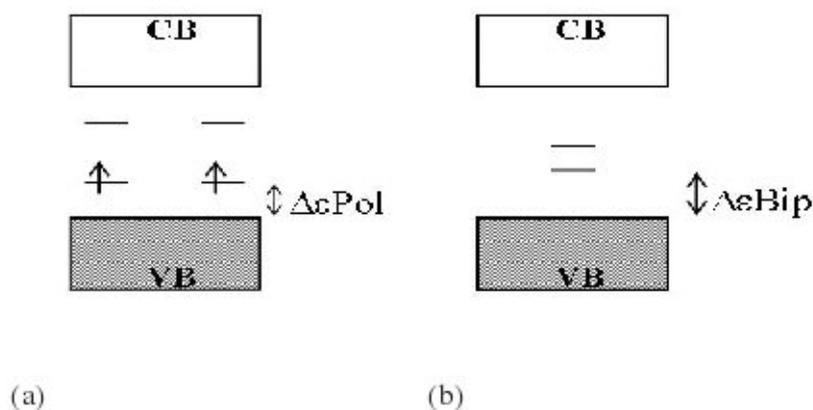


Figura 2.15: illustrazione della struttura a bande di un polimero contenente (a) due polaroni; (b) un bipolarone

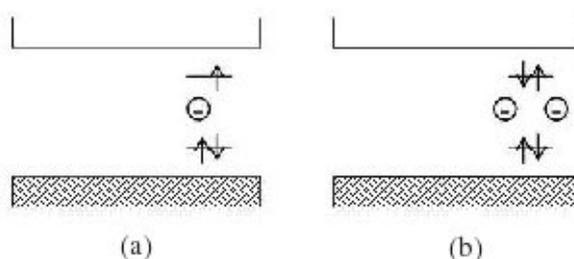


Figura 2.16: polaroni e bipolaroni caricati negativamente

2.2.2 Sintesi dei polimeri conduttori

La preparazione dei CP avviene tramite le tipiche reazioni di polimerizzazione, quali polimerizzazione per condensazione e polimerizzazione per addizione. Più precisamente, però, la sintesi dei CP viene classificata nelle seguenti due categorie di polimerizzazione [7]:

- elettrochimica
- chimica

Sintesi elettrochimica

Tutti i processi di sintesi elettrochimici avvengono tramite reazioni di polimerizzazione per addizione. Sono processi di tipo ossidativo e sembrano seguire sempre la stessa generica via di reazione schematizzata per la polimerizzazione del polipirrolo (figura 2.17) [7].

Il meccanismo di reazione mostra le seguenti caratteristiche :

1. fase iniziale con generazione del monomero radicale tramite ossidazione elettrochimica;
2. propagazione tramite (a) ricombinazione tra due specie radicaliche e non tra radicale e monomero; (b) perdita di due protoni dalla specie intermedia radicale-

radicale con produzione di un dimero; (c) ossidazione elettrochimica del dimero generante un oligomero radicale; (d) combinazione tra oligomero radicale e monomero radicale e ripetizione dei processi 2 (b) e 2 (c) fino alla “costruzione” del polimero;

3. terminazione via esaurimento delle specie radicaliche reattive nelle vicinanze dell'elettrodo e concomitanti processi ossidativi (come in figura 2.17) o altre reazioni chimiche di terminazione della catena.

Tale meccanismo è generalmente denotato nella terminologia elettrochimica come $E(C_2E)_n C$ [7].

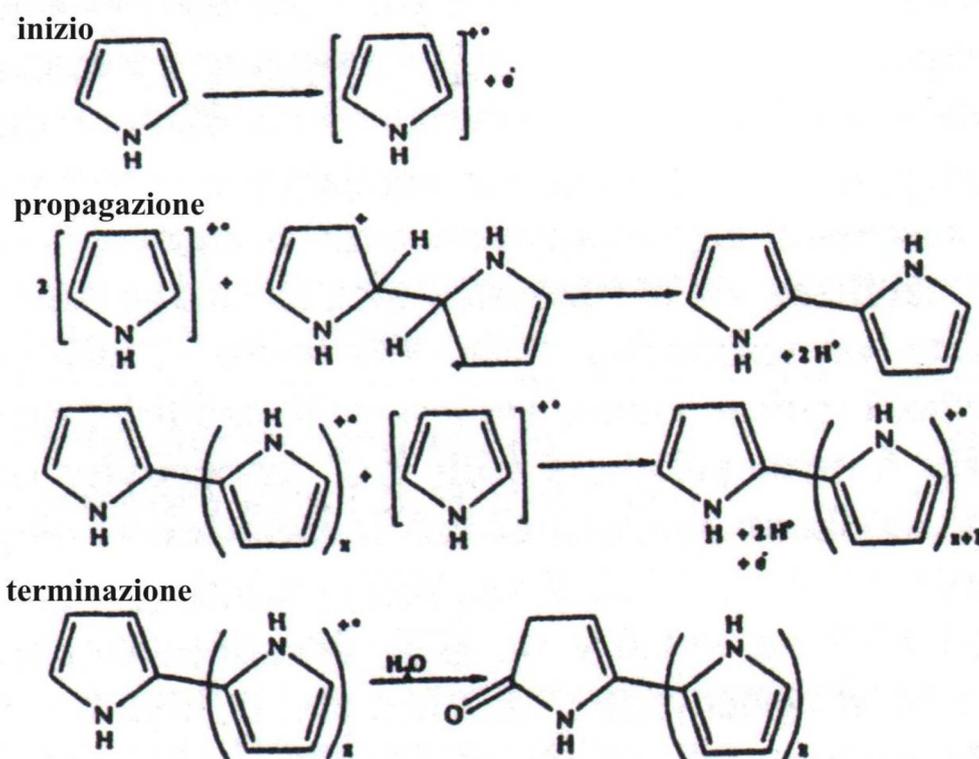


Figura 2.17: generico meccanismo di elettropolimerizzazione valido per CP

Una caratteristica comune del meccanismo di crescita è la preferenza per la formazione del legame nella posizione α per la maggior parte dei monomeri, come illustrato nel processo 2 (c) di figura 2.17. Per molti CP, i processi di terminazione della catena polimerica ancora non sono stati ben caratterizzati e la reazione ossidativa di terminazione mostrata in figura 2.17, sembra essere una delle reazioni che più competano con le reazioni di combinazione con il monomero radicale e va a predominare nel momento in cui la sua concentrazione diminuisce largamente in prossimità dell'elettrodo [10].

Sintesi chimica

La sintesi chimica può avvenire tramite reazioni di condensazione e addizione anche se, la maggior parte delle polimerizzazioni, segue il secondo tipo e mostra un meccanismo di reazione sostanzialmente differente da quello seguito nella sintesi elettrochimica.

Infatti, dopo l'iniziale generazione dello ione radicale, al posto dell'accoppiamento radicale-radicalo (stadio principale della propagazione nella reazione elettrochimica), si viene a produrre un accoppiamento tra radicale e monomero. Ciò deriva dal fatto che, nel bulk dell'ambiente di reazione, dove vengono prodotti gli iniziatori radicalici, la concentrazione del monomero è in eccesso, diversamente da quanto accade nel processo elettrochimico. In quest'ultimo, infatti, la più elevata velocità del processo di trasferimento elettronico nella elettro-ossidazione del monomero, rispetto alla più lenta diffusione del monomero dal bulk del mezzo di reazione alla superficie dell'elettrodo, fa sì che, nelle vicinanze dell'elettrodo stesso, si verifichi una diminuzione molto rapida della concentrazione del monomero.

La seconda importante differenza che contraddistingue le polimerizzazioni chimiche è che, la maggior parte di esse, sono polimerizzazioni per precursore ossia coinvolgono la sintesi di un polimero iniziale (solitamente solubile e facilmente processabile) che, successivamente, porta al CP finale attraverso diverse reazioni chimiche. Questa via sintetica è, solitamente, impiegata per superare la generale scarsa processabilità dei CP.

Un esempio di polimerizzazione chimica viene illustrata in figura 2.18 dove è riportato il meccanismo di crescita per il politiofene.

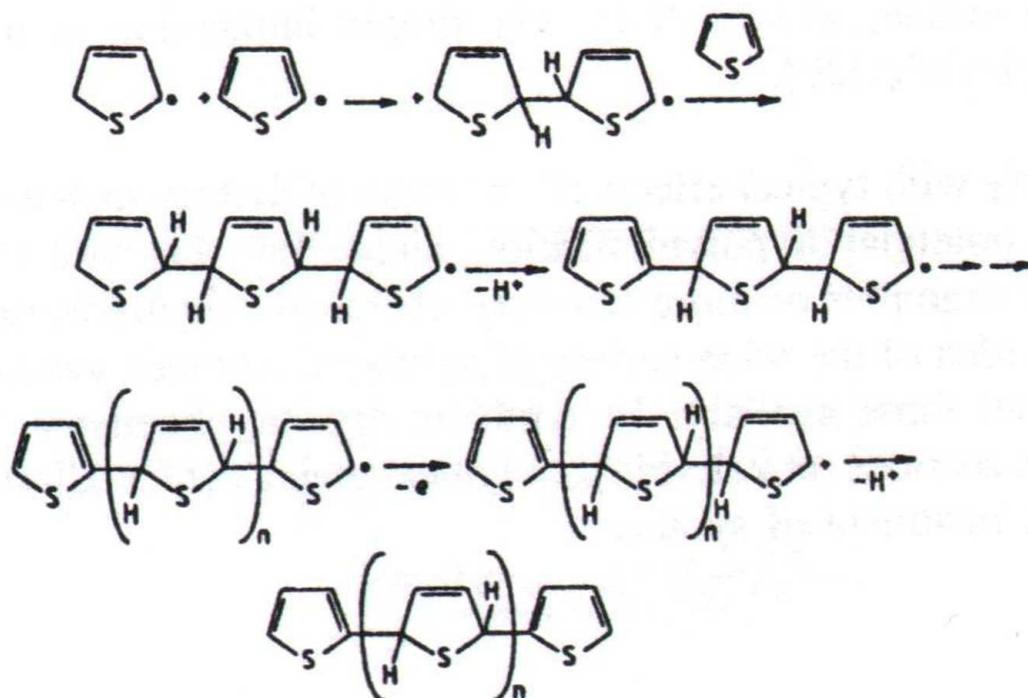


Figura 2.18: meccanismo di polimerizzazione chimica del politiofene

I polimeri ottenuti mediante sintesi chimica posseggono, generalmente, una conduttività dello stesso ordine di grandezza di quella caratteristica dei polimeri sintetizzati per via elettrochimica. Tuttavia, nelle polimerizzazioni chimiche, il controllo della morfologia, della conduttività ed, in generale, di tutte quelle proprietà legate a questi aspetti, risulta molto più complesso e meno riproducibile che nelle crescite elettrochimiche. Infatti, esigue variazioni dei parametri di sintesi (temperatura, concentrazione, ecc.), comportano sempre sostanziali differenze nelle proprietà finali del

polimero e, anche identiche procedure sintetiche, non permettono mai di riottenere esattamente lo stesso polimero finale [7].

2.2.3 Proprietà strutturali morfologiche e elettroniche

La struttura con la quale vengono generalmente descritti i CP è una rappresentazione ideale che mai viene individuata nei polimeri reali. La stragrande maggioranza dei CP è, infatti, costituita da oligomeri composti da un minimo di 8 ad un massimo di 50 monomeri e la estesa struttura 1D, idealizzata e invocata nelle trattazioni teoriche, non trova assolutamente riscontro nei materiali reali. In opposizione alla struttura ideale del polimero, che lo vuole contraddistinto da accoppiamenti testa-coda e catene singole, la struttura reale è, invece, sostanzialmente costituita da un certo grado di ramificazioni e accoppiamenti casuali oltre che caratterizzata da molti centri ossidati (tipo gruppi carbonilici). Le deviazioni dalla idealità si verificano con molta più frequenza di quanto accade nei polimeri convenzionali (per esempio il polietilene), per i quali il processo di sintesi è, in genere, più controllabile. È comunque dimostrato come siano necessarie solo 8 o 9 unità monomeriche affinché si manifestino tutte le più interessanti proprietà dei polimeri conduttori (dalla conduzione agli effetti ottici, ecc.) [11].

Dal punto di vista morfologico, si possono riscontrare tre topologie caratteristiche:

1. fibrillare, tipica dei polimeri preparati per via chimica e costituita da fibre con diametri compresi tra 3 nm - 1 μ m;
2. globulare, tipica dei CP sintetizzati elettrochimicamente, con una dimensione dei globuli che va da qualche nm a qualche centinaio di nm;
3. film-like, struttura globulare estremamente fine che si incontra più raramente e solo per i polimeri elettro-sintetizzati. Normalmente, quindi, le catene polimeriche si trovano organizzate in sistemi fibrillari o nodulari che, a loro volta, si organizzano in fasci più grandi di fibre o globuli.

La struttura e la morfologia giocano un ruolo fondamentale nel processo di conduzione del polimero. Nei paragrafi precedenti, la conduzione dei CP è stata descritta come dovuta ad un processo di tipo ionico piuttosto che elettronico, nel senso che essa è stata principalmente ascritta a portatori di carica, come i bipolaroni, piuttosto che ad elettroni. Per diverse ragioni ciò è sostanzialmente ma non interamente corretto. Innanzitutto, i polaroni, i bipolaroni ed in generale tutti i portatori di carica, non sono totalmente mobili come il modello di conduzione 1D sostiene. Piuttosto essi sono localizzati o confinati in precise zone della catena a causa sia della presenza di difetti o discontinuità della coniugazione (per esempio difetti sp^3 comunemente osservati sulla catena sp^2 oppure ramificazioni e cross links) che dell' attrazione dei contro-ioni droganti.

Solitamente nei CP, le aree prive di difetti strutturali raggiungono quindi, al massimo, le dimensioni di 20 nm. Poiché per un portatore di carica il tempo necessario per coprire tale distanza è dell'ordine dei 10^{-12} s, esso potrebbe contribuire alla conduzione solamente nell'intervallo di frequenze dei terahertz. Risulta, quindi, più opportuno attribuire la conduzione a hopping di elettroni tra portatori di carica come suggerito dagli ultimi modelli fisici proposti per la conduzione dei CP (Mott Variable Range Hopping Model, Sheng Model, Kivelson Model, ecc.)[12, 13, 14]. In essi

viene, sostanzialmente, indicata in sole 8-9 unità monomeriche la regione di massima delocalizzazione dei portatori di carica dove la conduzione non è dovuta a hopping elettronico.

Nell'ottica di questo meccanismo di conduzione, assume, di conseguenza, rilevante importanza la morfologia presentata dal polimero. In figura 2.19 viene mostrata la correlazione tra morfologia e meccanismo di conduzione.

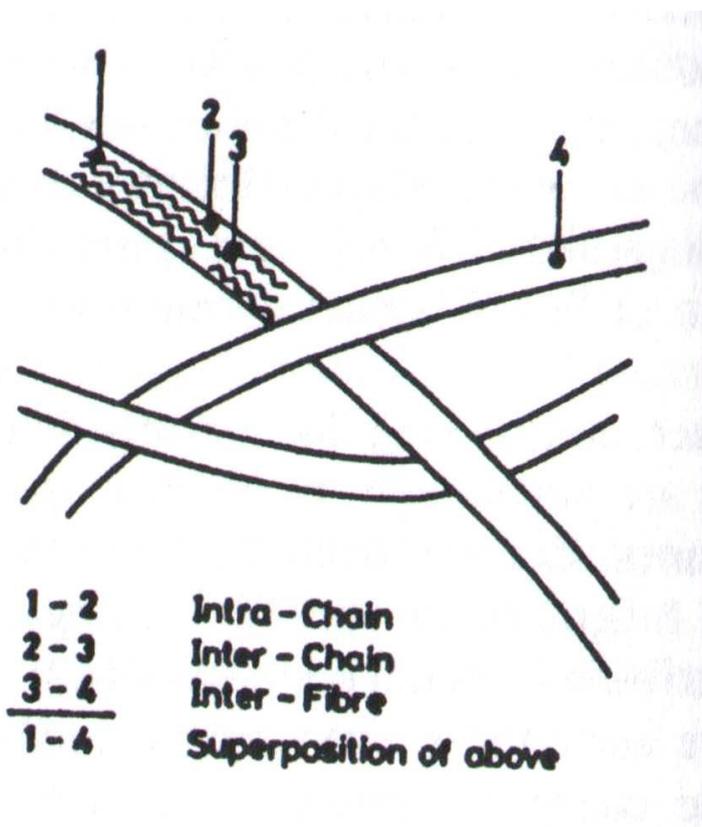


Figura 2.19: illustrazione schematica della relazione tra morfologia e conduzione nei CP

In figura viene schematicamente illustrato come il processo di conduzione sia dovuto all'azione di più meccanismi in grado di agire contemporaneamente: (1-2) conduzione lungo una singola catena del polimero, (2-3) conduzione tra catene diverse del polimero, (3-4) conduzione tra più fibre (o globuli nel caso di una morfologia globulare) del polimero. La figura 2.20 mostra, ad esempio, l'hopping di bipolaroni così come è stato ipotizzato tra due catene di poli(p-fenilene) e di poliacetilene [15].

La figura 2.21 mette in evidenza un altro aspetto molto importante della conduzione nei CP: la non omogeneità e non uniformità del drogaggio in tutto il polimero. Generalmente, infatti, i polimeri conduttori sono caratterizzati dalla formazione di isole drogate altamente conduttive, circondate da regioni pressoché non drogate e quindi poco conduttive. Tali aree, essenzialmente isolanti, vanno ad inficiare le proprietà elettriche del materiale in quanto impediscono la formazione di un cammino completo di conduzione all'interno della matrice polimerica.

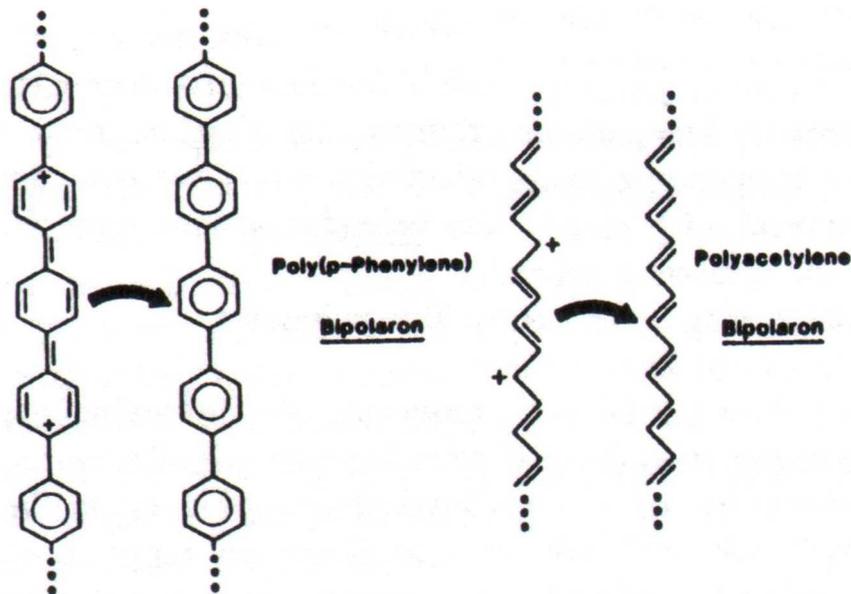


Figura 2.20: illustrazione del trasporto intercatena di bipolaroni

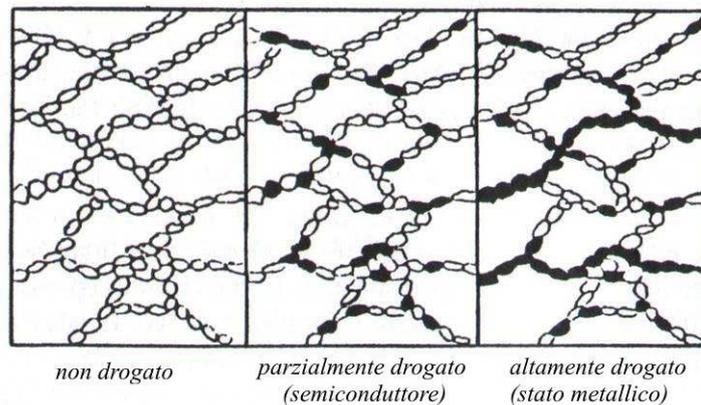


Figura 2.21: all'aumentare del livello del drogaggio le isole conduttive (segmenti neri) riescono a formare un cammino completo di conduzione

2.3 NANOTUBI DI CARBONIO

I nanotubi di carbonio (CNT) sono strutture cilindriche essenzialmente monodimensionali, con un rapporto lunghezza/diametro dell'ordine di 10^2 - 10^4 , chimicamente stabili e assimilabili a fibre di carbonio grafite su scala atomica. Essi furono osservati per la prima volta nel 1991 da Sumio Iijima del NEC Fundamental Research Laboratory di Tsukuba (Giappone), durante lo studio della superficie di alcuni elettrodi di carbonio usati nella fabbricazione di fullereni in un tubo di scarica ad arco [16]. Tale scoperta casuale ha fornito una nuova direzione allo sviluppo delle fibre di carbonio, materiali sintetici impiegati ormai da più di due decenni in numerose applicazioni tecnologiche: le fibre sono costituite da veri e propri "polimeri" di grafite, che esibiscono una tenacità senza uguali se sollecitati nella direzione in cui si sviluppa il polimero, sono buoni conduttori elettrici e termici e resistenti alla corrosione [17].

2.3.1 Struttura nanotubi di carbonio

La maniera più semplice di visualizzare la struttura di un nanotubo di carbonio, è quella di considerare uno o più piani di grafite arrotolati su loro stessi, a formare una struttura cilindrica [16, 18], nella quale non c'è distorsione del reticolo esagonale, eccezion fatta quella indotta dalla curvatura. La distanza C-C rimane prossima al valore presente nella grafite. I nanotubi formati da un unico foglio di grafite (grafene) arrotolato sono detti nanotubi a parete singola (SWCNTs, Single Walled Carbon Nanotubes) e sono fundamentalmente differenti, per caratteristiche e procedure di sintesi, dai nanotubi cosiddetti a pareti multiple (MWCNTs, Multi Walled Carbon Nanotubes), formati da più piani arrotolati su loro stessi, che danno luogo ad una serie di cilindri coassiali. In questi ultimi, il numero delle "pareti", dal quale le loro proprietà dipendono solo debolmente, è teoricamente illimitato, ma normalmente non supera qualche decina. Inoltre, a causa di un caratteristico disordine rotazionale tra i cilindri, non esistono le correlazioni tra piani paralleli che originano l'anisotropia nelle proprietà della grafite cristallina. La figura 2.22 mostra delle immagini TEM di un nanotubo a parete singola [19] e di due esempi di nanotubi a pareti multiple [16].

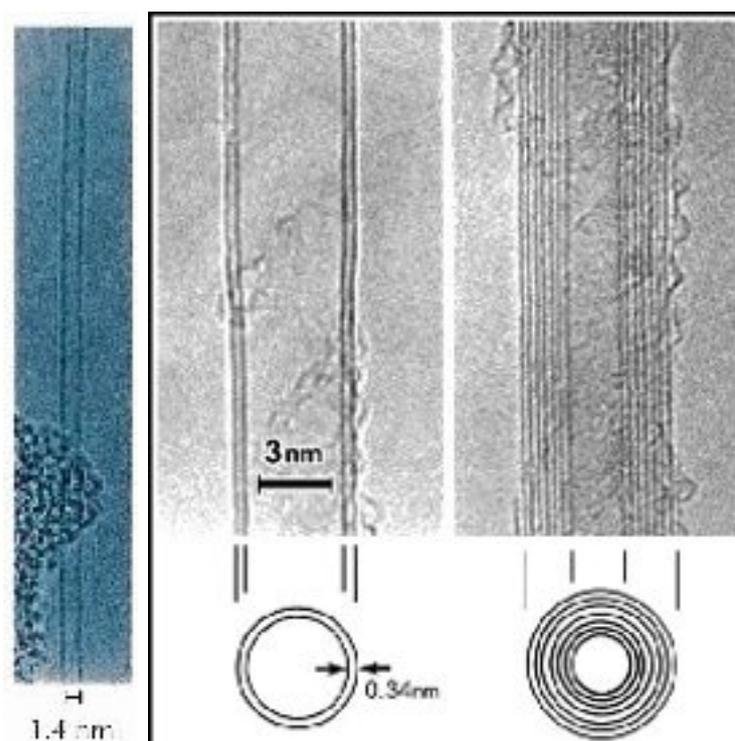


Figura 2.22: Immagine TEM di un SWCNT [19] (a sinistra) e di due esempi di MWCNTs [16] (a destra), costituiti, rispettivamente, da due e sette cilindri concentrici

Il diametro dei nanotubi a pareti multiple varia da qualche nanometro a qualche decina di nanometri, la loro lunghezza può arrivare a qualche micron e la spaziatura radiale tra due cilindri concentrici è tipicamente di 0.345 nm, maggiore di appena il 3% rispetto alla separazione interplanare nella grafite: ciò è dovuto al fatto che il numero di atomi di C aumenta nell'andare da un cilindro interno ad uno esterno e non è possibile mantenere la sequenza "ABAB..." dell'arrangiamento di Bernal. I nanotubi a parete singola hanno lunghezze simili, ma la dispersione dei valori del diametro dell'unico

cilindro che li costituisce è molto contenuta (1-2 nm) [18]. I nanotubi di sintesi non hanno tipicamente un rapporto lunghezza/diametro dell'ordine di 10^2 - 10^4 .

Il più piccolo nanotubo costruito finora ha un diametro di appena 1 nm e segna il raggiungimento del limite teorico previsto per questo tipo di sistemi: strutture di dimensioni così piccole sono difficili da realizzare a causa della loro estrema instabilità, dovuta alla forte interazione tra gli atomi di carbonio ed alla distorsione cui sono sottoposti i legami. La microscopica struttura è stata creata all'interno di un più grande nanotubo sfaccettato, che garantisce il mantenimento di un microambiente capace di preservare la stabilità della struttura interna ed il cui diametro corrisponde a quello di un dodecaedro avente un atomo di carbonio in ciascuno dei suoi venti vertici [20].

I nanotubi a parete singola tendono a disporsi in strutture di tipo a "corda" (bundles), lunghe fino a 100 μm , costituite da centinaia di nanotubi allineati, per mezzo di forze di Van der Waals, secondo un reticolo bidimensionale triangolare, con costante reticolare dell'ordine di 1.7-2.0 nm e distanza intertubulare, definita come la distanza tra le pareti di due cilindri vicini misurata dal centro della parete, pari a circa 0.32 nm [21].

Praticamente tutti i nanotubi finora osservati appaiono chiusi alle estremità. Nei SWCNTs la chiusura è realizzata da elementi di tipo fullerenico, ovvero semisfere composte da una disposizione regolare di anelli esagonali e pentagonali, mentre nei MWCNTs la chiusura è geometricamente più complessa, pur rimanendo altamente simmetrica e regolare [22]. In effetti, un nanotubo a parete singola potrebbe essere considerato come una sorta di fullerene gigante: sebbene i fullereni più piccoli, come il C^{60} , siano perfettamente sferici, i fullereni ad alto numero di massa, come il C^{240} , con un diametro massimo di circa 1.2 nm, assumono una forma allungata e somigliano strutturalmente a nanotubi di dimensioni lineari molto ridotte [22].

Le estremità dei nanotubi di carbonio possono essere facilmente aperte mediante processi ossidativi o trattamenti termici, poiché costituiscono la parte meno resistente chimicamente, per la presenza di maggiori tensioni di legame e degli anelli pentagonali [23].

Per chiudere ad una estremità il cilindro di esagoni sono necessari, secondo il teorema di Eulero [23], almeno 12 pentagoni. Se nel reticolo sono presenti anche degli ettagoni, che danno una curvatura di segno opposto rispetto ai pentagoni, il risultato è che ogni ettagono cancella la curvatura locale dovuta ad un pentagono. Se esistono h ettagoni nel reticolo devono quindi esistere $12+h$ pentagoni per chiudere una estremità. Le coppie di ettagoni e pentagoni costituiscono il più tipico difetto strutturale dei nanotubi e prendono il nome di difetti "5-7" o "Stone-Wales" [24, 25]. Essi sono evidenti alle misure di risonanza di spin elettronico (ESR), mentre sfuggono all'osservazione TEM e HREM (High Resolution Electron Microscopy), che peraltro sono importanti strumenti di indagine della struttura atomica dei campioni contenenti nanotubi. La presenza di difetti "5-7" implica la possibilità di cambiare la curvatura e la simmetria dei singoli nanotubi senza introdurre significative distorsioni dei legami esagonali.

Una caratteristica strutturale estremamente importante dei nanotubi è l'elicità, la quale descrive le possibili disposizioni del reticolo esagonale rispetto all'asse del cilindro. Questa proprietà fornisce uno schema di indicizzazione univoco per descrivere la struttura dei nanotubi [25, 26]: nel mappare un piano di grafite su un cilindro, la condizione di continuità del reticolo cristallino al bordo può essere soddisfatta solo

quando la circonferenza ha lunghezza pari ad una combinazione lineare dei vettori di base (a_1, a_2) del reticolo esagonale. I nanotubi vengono dunque classificati in base al cosiddetto vettore chinale:

$$C_h = n a_1 + m a_2 \quad (2.2)$$

dove n e m sono due interi positivi ($n \leq m \leq 0$). Il vettore è perpendicolare all'asse del cilindro e congiunge due siti cristallograficamente equivalenti sul piano basale: il tubo si realizza avvolgendo il grafene in modo che i due punti coincidano, come indicato nella figura 2.23. L'angolo chirale Θ è definito rispetto alla direzione di a_1 ed è compreso tra 0° e 30° , in virtù della simmetria esagonale del reticolo grafiteo: esso denota l'inclinazione degli esagoni rispetto all'asse del tubo e specifica la simmetria spirale. La cella unitaria del nanotubo nello spazio reale coincide con il rettangolo $OAB'B$, mostrato nella figura 2.23.

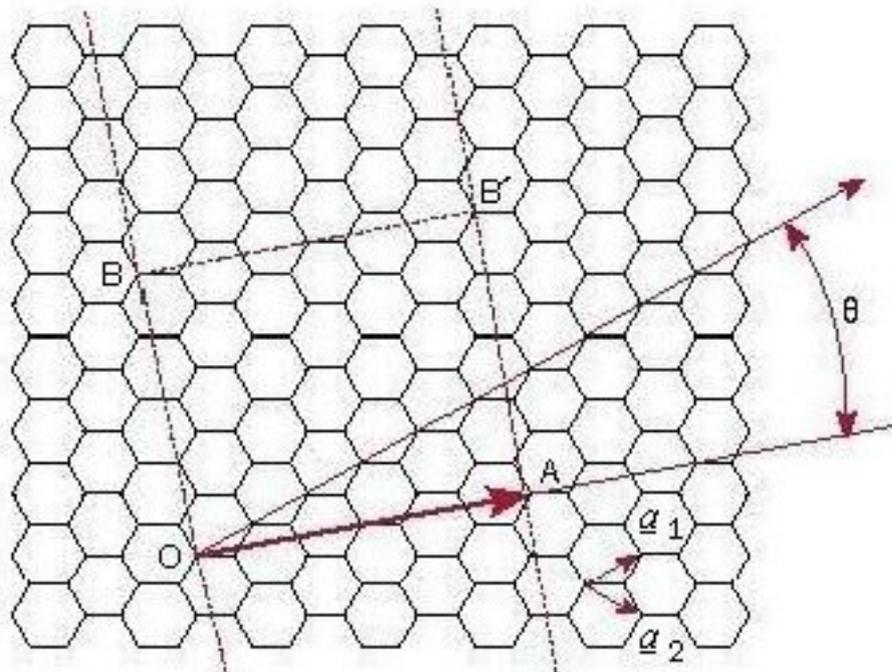


Figura 2.23: Rappresentazione schematica di un grafene. Sono raffigurati i vettori di base del reticolo esagonale. Sovrapponendo i punti O ed A ed i punti B e B' si genera un nanotubo. La direzione OA identifica il vettore chirale, mentre la direzione OB l'asse del cilindro. Il rettangolo $OAB'B$ corrisponde alla cella unitaria del nanotubo nello spazio reale. In quest'esempio $n=4$ ed $m=2$

L'equazione 2.2 permette di specificare un numero virtualmente infinito di vettori chirali in termini della coppia (n, m) : ogni coppia definisce una diversa direzione di avvolgimento del grafene a formare un nanotubo di una certa chiralità. I casi limite sono $n \neq 0, m = 0$ ($\Theta = 0^\circ$) ed $n = m \neq 0$ ($\Theta = 30^\circ$), che definiscono nanotubi aventi un piano di riflessione perpendicolare all'asse del cilindro e quindi solo due operazioni di simmetria elicoidale: si tratta di strutture achirali, ovvero identiche alla propria immagine speculare.

I nanotubi del tipo $(n, 0)$ hanno due lati di ogni esagono paralleli all'asse del tubo e vengono detti "zig-zag", poiché la base del cilindro è costituita da legami alternati

a 30° rispetto al piano basale; i nanotubi del tipo (n, n) hanno invece due lati di ogni esagono perpendicolari all'asse del tubo e vengono detti “a poltrona” (armchair), poiché la base del cilindro è costituita da due legami a 60° congiunti da un legame piatto [21, 22]. Tutti gli altri tipi di nanotubi possiedono le tre operazioni di simmetria elicoidale complete ($0^\circ < \Theta < 30^\circ$) e sono chirali.

In figura 2.24 sono rappresentate le strutture atomiche di tre esempi di nanotubi con diversa chiralità, mentre la tabella 2.2 riassume i criteri di classificazione dei nanotubi.

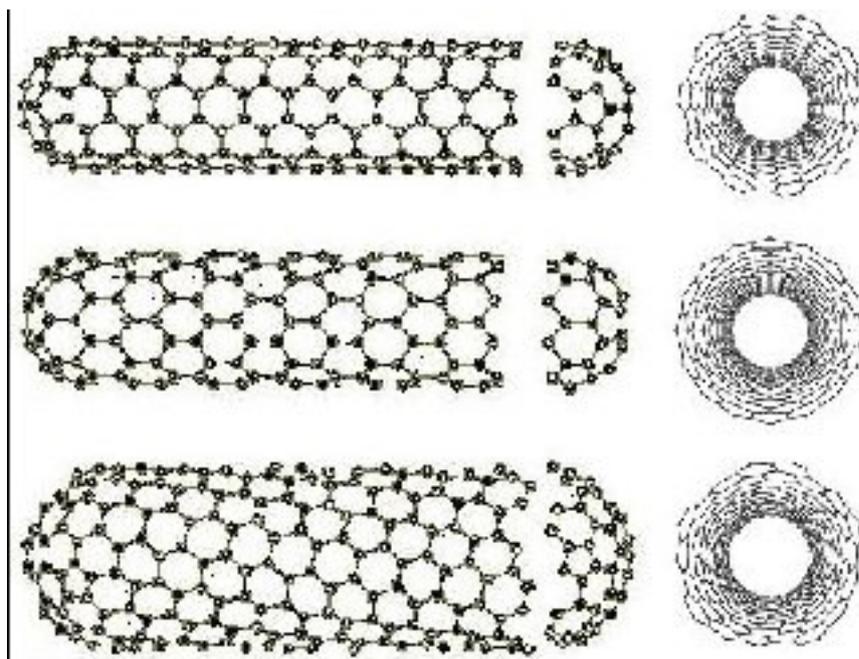


Figura 2.24: Modelli schematici di tre tipi di SWCNTs: un nanotubo a poltrona $(5, 5)$ (in alto), un nanotubo “zig-zag” $(9, 0)$ (al centro) e un generico nanotubo chirale $(10, 5)$ (in basso). Sono mostrati anche gli elementi di chiusura

Tipo	θ	\vec{C}_h	Forma della corona di base
a poltrona	30°	(n, n)	cis 
zig-zag	0°	$(n, 0)$	trans 
chirale	$0^\circ < \theta < 30^\circ$	(n, m)	combinazione di cis e trans

Tabella 2.2: Classificazione dei nanotubi di carbonio

Per un generico nanotubo (n, m) , il diametro e l'angolo chirale sono definiti dalle

seguenti espressioni:

$$D = \frac{\sqrt{3}a_0}{n} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (2.3)$$

$$\Theta = \arctan \frac{-\sqrt{3}m}{2n + m} \quad (2.4)$$

essendo a_0 il parametro della grafite ($a_0 = 0.142$ nm).

2.3.2 Proprietà dei nanotubi di carbonio

Sotto molti punti di vista i nanotubi a parete singola possono essere considerati una versione su scala nanometrica delle fibre di carbonio, tuttavia mostrano caratteristiche inusuali. Molte proprietà attribuite ai nanotubi hanno giustificato previsioni di applicazioni in nanotecnologie e in molti altri campi di ricerca. Sono materiali di bassa densità con eccezionali proprietà elastiche che li rendono durissimi, ma anche capaci di subire grandi deformazioni senza rompersi. La loro proprietà di condurre cariche elettriche sono altrettanto eccezionali e li candidano come componenti di una nuova classe di dispositivi elettronici nanometrici. Inoltre, essendo strutture cave, possono essere impiegati per il trasporto di liquidi o gas e per l'immagazzinamento dell'energia. Il loro interesse si estende anche al campo delle ricerche di base, perché sono modelli ideali per strutture monodimensionali.

Proprietà elettroniche

Le proprietà elettroniche dei nanotubi in funzione dell'elicità sono particolarmente interessanti. E' infatti stato previsto teoricamente [27], poi verificato sperimentalmente, che i nanotubi a parete singola hanno proprietà di semiconduttori, con un gap nella struttura a bande unidimensionali che varia da 0.2 a 1.2 eV in funzione del diametro del nanotubo; le eccezioni a questo comportamento sono rappresentate da tutti i nanotubi a poltrona (m,m) e dai nanotubi di tipo (3n+m,m) che hanno invece comportamento metallico. E' stato dimostrato che la conduzione elettrica in questi nanotubi non è strettamente semimetallica per overlap di bande come nella grafite, ma piuttosto è dovuta a stati elettronici discreti unidimensionali, separati da circa 0.4 meV ciascuno, che si estendono spazialmente su tutta la lunghezza del nanotubo [28, 29] (figura 2.25). I nanotubi si comportano quindi come dei veri e propri "fili quantici" [30].

Su scala nanometrica il modello di cavo dotato di resistenza elettrica non ha più senso e occorre quindi rifarsi a modelli quantistici. Combinando le proprietà semimetalliche con le regole quantistiche e con il comportamento ondulatorio degli elettroni, i nanotubi di carbonio si dimostrano conduttori davvero particolari.

Gli elettroni di conduzione di un nanotubo possono assumere solo un piccolo sottoinsieme di lunghezze d'onda, o stati quantici, che dipende dal diametro del nanotubo stesso. Questo è conseguenza del suo altissimo rapporto tra lunghezza e diametro: la densità degli stati lungo l'asse del nanotubo è altissima (come in un metallo) mentre, relativamente al diametro, si ha un comportamento più simile a quello delle molecole, quindi con livelli discreti. Questo, però, fa sì che un piccolo aumento del diametro del nanotubo abbia un forte impatto sulle sue proprietà di conduzione [23]. Infatti i nanotubi di carbonio non hanno tutti lo stesso gap poiché, per ogni circonferenza, c'è

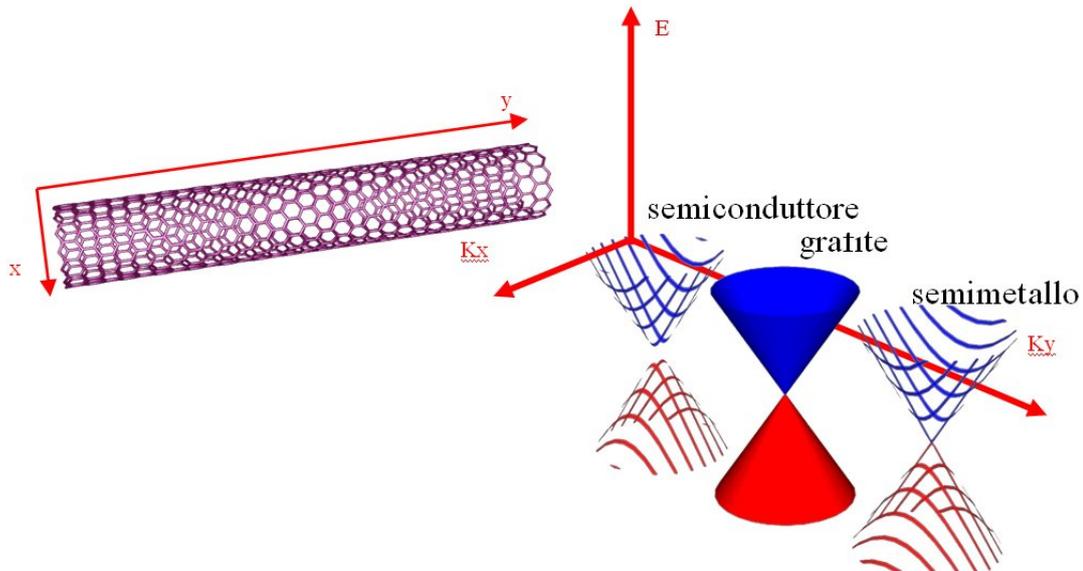


Figura 2.25: Schema del comportamento elettronico dei SWCNT

un unico insieme di stati di valenza e di conduzione possibile. I nanotubi più piccoli hanno pochissimi stati elettronici permessi, molto spazati in energia, aumentando il diametro sono permessi sempre più stati e il gap energetico si restringe. In questo modo, nanotubi di dimensioni differenti possono avere gap quasi nulli come i metalli o molto ampi come il silicio o ancora di ampiezza intermedia. Avendo a disposizione molti materiali con gap differenti, si può pensare così di produrre una grande varietà di dispositivi elettronici, nessun altro materiale risulta quindi tanto versatile.

Poiché sono molto appuntiti, i nanotubi emettono elettroni ad un potenziale inferiore rispetto agli elettrodi costruiti con materiali convenzionali e i loro forti legami di carbonio, permettono di operare per periodi più lunghi senza danno. L'emissione di campo, com'è chiamato questo fenomeno, è stata vista come una tecnologia potenzialmente rivoluzionaria per rimpiazzare schermi di televisori e computer con display piatti, sottili ed efficienti, ma altrettanto luminosi [31].

Proprietà meccaniche

I nanotubi hanno una elevata stabilità, resistenza, flessibilità e rigidità; in particolare quelli a parete singola, con la loro struttura altamente ordinata, rappresentano la fibra ideale, potendo sfruttare la resistenza del legame planare grafatico distribuita su tutta la lunghezza della nanostruttura. Alcuni studi teorici hanno indicato per i nanotubi grafenici, valori del modulo di Young estremamente elevati, fino a circa 5 Tpa [32, 33]. Le leghe dell'acciaio ad alta resistenza si fratturano a circa 2 Gpa.

Il punto di riferimento è ovviamente la grafite per la quale le migliori stime del modulo di elasticità planare danno 1.06 TPa (e il modulo di rigidità in tensione risulta 0.8 Tpa). Le misurazioni dei moduli di elasticità di singoli nanotubi a parete singola danno valori intorno ad 1.8 Tpa. Una proprietà assai interessante dei nanotubi è la loro capacità di sopportare elevati livelli di deformazione plastica senza fratturarsi. Questa proprietà, combinata con la bassa densità da 1.33 a 1.40 g/cm³, sembra destinata a costituire il vero punto di vantaggio rispetto alle fibre di carbonio oggi disponibili. Diversi esperimenti hanno dimostrato deformazioni assiali fino a 16% senza frattura

dei singoli tubi, mentre le simulazioni hanno previsto la possibilità di sopportare deformazioni reversibili come piegamento, compressione torsione assiale fino al 30-40% prima della frattura [34, 35].

Proprietà termiche

Tutti i tipi di nanotubi mostrano caratteristiche fisiche tipiche dei solidi e vanno quindi visti piuttosto come microcristalli di grafite che non come nuove specie molecolari del carbonio. Tramite calcoli di dinamica molecolare, il valore stimato della conducibilità termica a temperatura ambiente per un nanotubo a parete singola (10, 10) è di 6600 W/m*K (3320 W/m*K per diamante isotopicamente puro) e quindi può essere definito il migliore conduttore di calore conosciuto [36, 37].

I nanotubi, viste anche le proprietà elettroniche, possono essere utilizzati in dispositivi microelettronici che sfruttano la capacità di conduzione anisotropa e di dispersione rapida del calore, aumentando il loro range di operabilità. I nanotubi hanno un'elevata stabilità termica: i collegamenti nei microchip iniziano a fondere a 600°C, mentre i nanotubi sono stabili fino a 2800°C nel vuoto e 750°C in atmosfera.

I cavi di connessione in circuiti di microchip tradizionali sono larghi circa 250 nm, li si vorrebbe molto più piccoli in modo da riuscire ad impacchettare più dispositivi nella stessa area. Ma due sono i problemi che ostacolano i tentativi di miniaturizzazione: primo, i cavi convenzionali impacchettandoli in modo stretto si surriscaldano; secondo, via via che i cavi si riducono, il flusso di elettroni è abbastanza intenso da fonderli. I nanotubi potrebbero risolvere questo problema: è stata stimata una capacità di trasporto della corrente di 1 miliardo di ampere per centimetro quadrato, contro i cavi di rame che fondono a circa 1 milione di ampere per centimetro quadrato [31].

Proprietà chimiche ed elettrochimiche

I SWCNT hanno un'elevata inerzia chimica: resistono agli agenti ossidanti ed agli acidi e mantengono l'integrità strutturale dopo cicli di intercalazione e deintercalazione. E' possibile inoltre l'accumulo di vari gas (H₂, O₂, N₂, etc.) e addirittura di fullereni in fase vapore. Quest'ultima proprietà è importante per la produzione di accumulatori di energia basati sull'immagazzinamento dell'idrogeno [31]: si stanno infatti studiando sistemi a base di nanotubi per l'accumulo di idrogeno da utilizzare in celle a combustibile. La capacità dei SWCNT di adsorbire in maniera reversibile i vari gas può essere sfruttata per la messa a punto di sensori.

Altra caratteristiche come la piccola dimensione, ma la grande area superficiale e la capacità di favorire il trasferimento elettronico, identificano i SWCNT come buoni materiali elettrochimici. Queste proprietà fanno sì che i SWCNT possono essere usati come elettrodi in celle elettrochimiche in quanto sono capaci di mediare il trasferimento elettronico tra le specie elettroattive in soluzione; in quest'ottica i nanotubi si possono utilizzare come sensori elettrochimici [38]. Quindi, gli elettrodi a base di SWCNT, avendo una buona conducibilità elettrica, un'alta stabilità chimica e una bassa resistenza, risultano essere di fondamentale importanza nelle applicazioni elettrochimiche, ad esempio come anodi nelle batterie al Litio [39].

Ulteriori studi effettuati presso il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università Tor Vergata di Roma, hanno confermato l'ipotesi che i nanotubi potessero

avere funzioni catalitiche nelle reazioni elettrochimiche di ossidazione di alcune biomolecole, quali la dopamina e l'acido ascorbico [40].

Capitolo 3

TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

In questo capitolo sono descritte le tecniche di caratterizzazione morfologica e strutturale, utilizzate per analizzare i materiali preparati per questa tesi. In particolare, è descritto il principio di funzionamento delle tecniche di indagine e le specifiche tecniche dei singoli apparati. Verranno presentate le seguenti tecniche:

- Spettroscopia Raman;
- Microscopia elettronica a scansione;
- Microscopia a forza atomica;
- Microscopia acustica a forza atomica.

3.1 SPETTROSCOPIA RAMAN

Gli spettri Raman sono ottenuti irradiando il campione con una potente sorgente laser di radiazione monocromatica visibile o infrarossa, con frequenza molto diversa da quelle delle bande di assorbimento del campione stesso, e registrando la radiazione diffusa, ad un certo angolo, con un opportuno spettrometro. La quantità di radiazione elettromagnetica diffusa, è solo una piccola frazione di quella incidente ed è composta essenzialmente da radiazione avente lunghezza d'onda esattamente uguale a quella della sorgente di eccitazione (Rayleigh Scattering). Nella radiazione diffusa sono presenti, però, anche alcune componenti a frequenza minore e maggiore di quella incidente, la cui produzione è dovuta all'effetto Raman: le radiazioni elettromagnetiche aventi numeri d'onda inferiori a quello della radiazione incidente, sono dette Radiazioni di Stokes; radiazioni aventi numeri d'onda maggiori sono invece dette di anti-Stokes. Il diagramma dei livelli energetici (figura 3.1) dà un quadro qualitativo dell'origine della diffusione Raman.

E' importante osservare che il processo di eccitazione non è quantizzato e pertanto, poiché esso dipende dalla frequenza della radiazione emessa dalla sorgente, l'energia della molecole del campione può assumere uno qualunque degli infiniti stati (stati virtuali) tra lo stato fondamentale e il primo stato elettronico eccitato (*). L'eccitazione può avvenire anche a partire dal primo stato vibrazionale eccitato, anche se ciò è poco probabile perché a temperatura ambiente questo stato è poco popolato

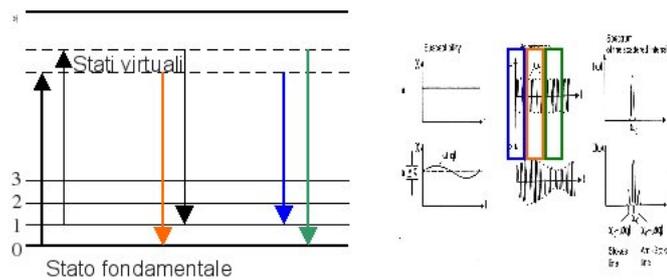


Figura 3.1: Diagramma dei livelli energetici

(freccia sottile). Le frecce centrali indicano le variazioni che producono la diffusione di Rayleigh (elastica). Le variazioni di energia che danno luogo alle emissioni Stokes ed anti-Stokes sono mostrate sulla destra e differiscono dalle frequenze delle radiazioni di Rayleigh della quantità $\pm\Delta E$, che è l'energia del primo livello vibrazionale dello stato fondamentale. Si può osservare che se il legame fosse attivo nell'infrarosso (variazione di momento di dipolo), l'energia del suo assorbimento sarebbe proprio ΔE ; lo spostamento di frequenza Raman e la frequenza della banda di assorbimento infrarosso sono quindi identiche. Bisogna sottolineare che il rapporto tra le intensità delle righe anti-Stokes e Stokes aumenta con l'aumentare della temperatura, a causa del fatto che una frazione maggiore di molecole si troverà nel primo stato vibrazionale eccitato. Lo schema generale di uno spettrometro Raman è riportato in figura 3.2. L'apparato è formato da:

- una sorgente ottica di radiazioni monocromatiche coerenti, dall'ultravioletto al vicino infrarosso, solitamente consistente in un laser in continuo o pulsato;
- un sistema di ottiche per la raccolta della radiazione emessa dal materiale sottoposto all'eccitazione;
- un sistema ottico dispersivo per la separazione delle varie componenti della luce diffusa prodotta dal campione;
- un filtro olografico notch, selettivo per eliminare lo scattering elastico (picco laser);
- una strumentazione per l'elaborazione e la raccolta dei dati ottenuti (CCD ed elaboratore).

Nel caso specifico del carbonio ognuna delle diverse strutture possiede uno spettro Raman caratteristico nel quale si possono osservare, non solo i modi vibrazionali intrinseci, ma anche gli effetti delle varie perturbazioni quali i difetti, i drogaggi, le variazioni di temperatura e di pressione. Gli spettri presentano, in posizioni ben precise, dei "picchi" evidenti che rappresentano una vera e propria firma di riconoscimento. La spettroscopia Raman è il più importante strumento per identificare le forme grafite non planari e per la caratterizzazione di nanotubi a parete singola. A tutt'oggi le regioni spettrali utilizzate per studiare in dettaglio la configurazione dei SWCNT sono rispettivamente nel range tra $140\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ e $1300\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Nella regione spettrale tra 140 e 250 cm^{-1} i segnali Raman sono prodotti dai Radial Breathing Modes (RBM) caratteristici dei SWNTs. Gli atomi di carbonio dei nanotubi, in

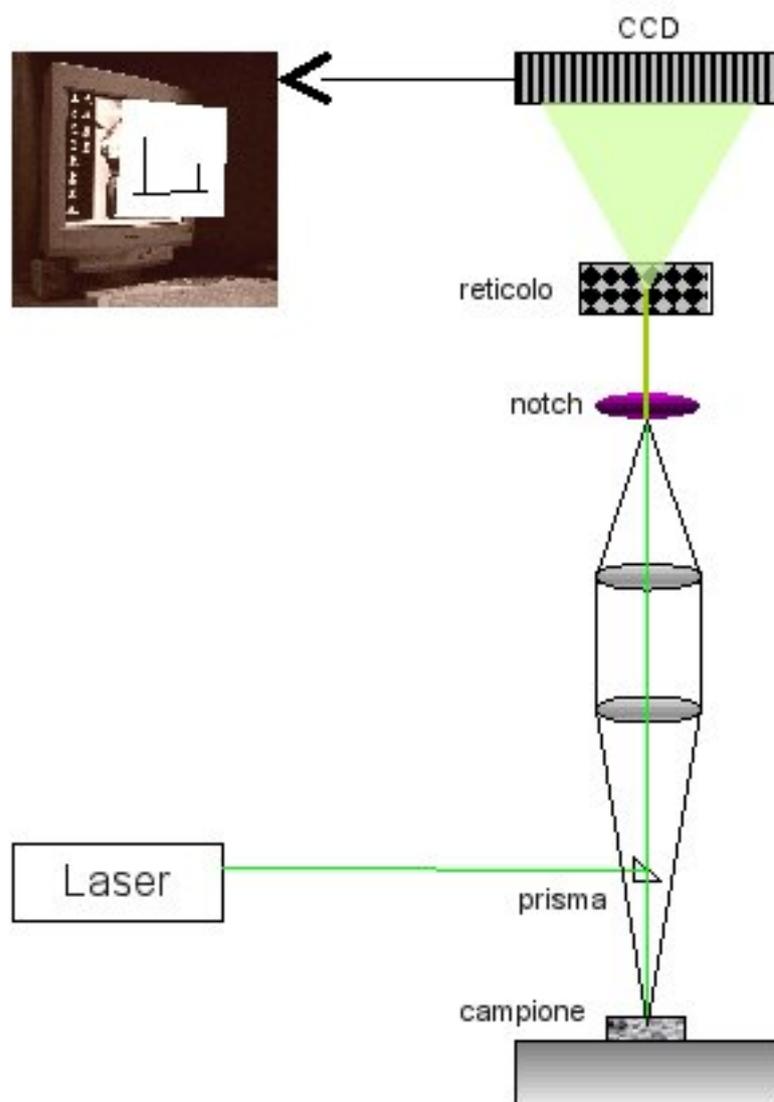


Figura 3.2: Schema dello spettrometro Raman

questi modi vibrazionali, si muovono tutti in fase lungo la direzione normale all'asse del tubo (figura 3.3).

Tra 1550 e 1600 cm^{-1} si osservano, invece, due picchi intensi centrati a 1567 e 1593 cm^{-1} , il primo è relativo alla componente associata alla vibrazione lungo la direzione circonferenziale del nanotubo, il secondo è relativo alla componente associata alla vibrazione nella direzione dell'asse del nanotubo [41].

L'analisi Raman è stata effettuata utilizzando uno spettrometro accoppiato ad un microscopio che permette di focalizzare il fascio laser su un'area di circa $1\mu\text{m}^2$. La luce diffusa dal campione viene raccolta da una fibra ottica ed inviata ad un monocromatore a tre reticoli (potere disperdente: $300 - 600 - 1800$ linee) accoppiato ad una CCD (charge coupling device) raffreddata ad Azoto liquido (ISA Spectrum One). La sorgente utilizzata è un laser a ioni Argon multilinea a polarizzazione lineare e raffreddato ad aria. Lo studio dei campioni è stata condotta con la lunghezza d'onda di 514.5 nm e con una potenza sul campione di 10 mW .

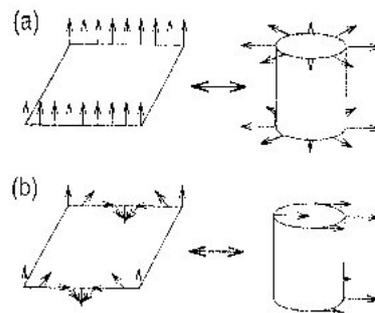


Figura 3.3: Differenze dei modi normali fra grafite e SWNTs

3.2 MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE

Questa tecnica morfologica permette di osservare dettagli dei materiali solidi nella scala spaziale dei micron e submicron con elevata risoluzione ottica. Il principio di funzionamento è basato essenzialmente sulla riflessione di un fascio di elettroni, che trasporta tutta l'informazione morfologica in seguito all'interazione con la superficie del campione. La figura 3.4 mostra lo schema di un microscopio elettronico a scansione.

Il fascio è generato da un cannone elettronico, con energie da pochi keV, fino a 30 keV, e prima di essere indirizzato sul campione, esso è focalizzato, e attenuato per mezzo di una serie di lenti magnetiche, poste in una colonna metallica sotto alto vuoto.

Una serie di bobine elettromagnetiche provvede alla deflessione del fascio collimato secondo un'oscillazione periodica programmata, che effettua la scansione del pennello elettronico sopra la superficie del campione.

La sorgente di elettroni è costituita da un filamento di W (o di LaB_6 quando è richiesta un'elevata stabilità e luminosità del fascio) che emette termoionicamente, oppure, nei modelli più avanzati, è costituita da un dispositivo ad emissione di campo (Field Emission Gun, FEG).

La sorgente comprende anche un elemento che focalizza gli elettroni emessi; questi passano attraverso una o più placche anodiche che li accelerano. I condensatori servono a controllare l'intensità e l'angolo di convergenza del fascio prima che raggiunga il campione. La densità di corrente emessa per unità di angolo solido determina la luminosità β di una sorgente e rappresenta il parametro decisivo ai fini delle prestazioni dello strumento.

La risoluzione di un microscopio a scansione è un compromesso tra gli effetti di aberrazione della lente finale, l'energia del fascio incidente e i fenomeni di diffusione nel campione. La rivelazione degli elettroni emessi dal campione può essere attuata essenzialmente con due metodologie. La prima prevede la raccolta degli elettroni secondari derivanti dall'interazione col fascio incidente e la resa in elettroni secondari è in funzione dell'angolo d'incidenza del fascio elettronico, ciò permette di ottenere il contrasto topografico. La seconda rivela gli elettroni retrodiffusi, la cui resa è funzione del numero atomico degli atomi costituenti il materiale e pertanto permette un'analisi composizionale.

L'analisi morfologica dei campioni preparati in questa tesi, è stata effettuata utilizzando un SEM ad emissione di campo (FE-SEM Hitachi S-4000), che lavora con

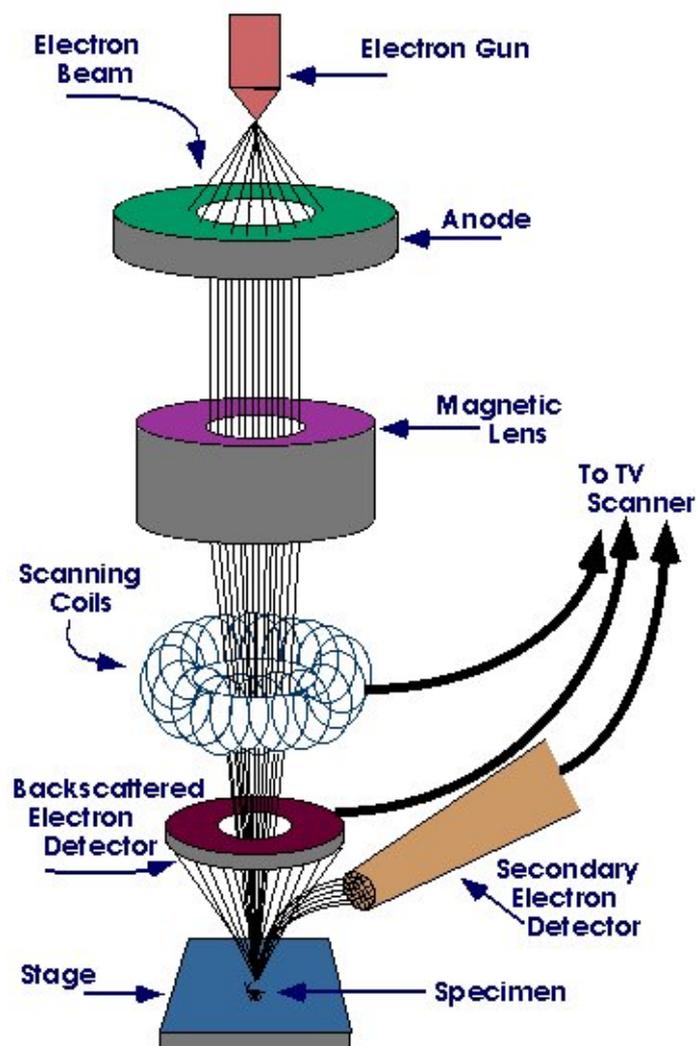


Figura 3.4: Schema di funzionamento di un microscopio elettronico

una tensione estrazione di 3.5-4 kV, tensione di accelerazione degli elettroni di 20 kV, corrente sul campione di $10 \mu\text{A}$ e permette ingrandimenti fino a 300000x.

3.3 MICROSCOPIA A FORZA ATOMICA

L'immagine AFM di un campione può essere ottenuta partendo da tre classi principali di interazione:

- contact mode: in questo caso la punta e il campione rimangono sempre in contatto (cioè nel regime di repulsione inter-molecolare), durante la scansione della superficie del sample;
- tapping mode: il cantilever viene posto in oscillazione alla sua frequenza di risonanza e posizionato sulla superficie in modo che la punta la tocchi solo per una piccola frazione della sua oscillazione. Questa tecnica attraverso un'analisi in frequenza delle oscillazioni del cantilever permette di discriminare anche i diversi materiali di cui può essere costituito il sample (figura 3.5).

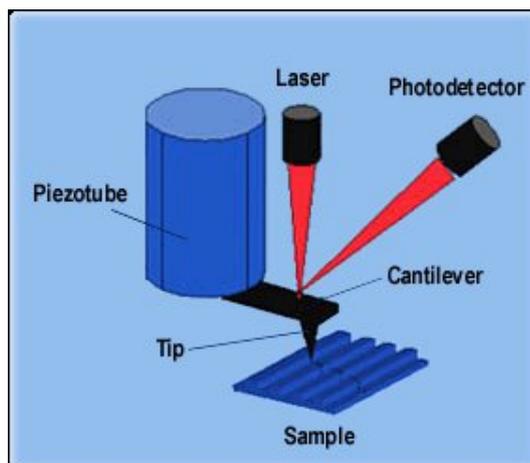


Figura 3.5: Rappresentazione schematica di un microscopio a forza atomica

- non-contact mode: il cantilever viene posto in oscillazione ad una distanza dal campione tale per cui non si è più nel regime repulsivo inter-molecolare.

Il microscopio a forza atomica è in grado di operare in aria, in ultra-alto vuoto e di analizzare sia conduttori che isolanti. Ha una risoluzione di 0.01-1 nm lungo x, y e di 0.01 nm lungo z. Con l'AFM è possibile avere la topografia di un campione su una scala che varia tra i 100nm e i 150 micron.

L'analisi sui campioni è stata condotta nella modalità di contatto e semi-contatto mediante un microscopio AFM (Solver P47H, NT-MDT, Russia) equipaggiato con un cantilever commerciale di Silicio nel laboratorio di Fisica Acustica del Dip.to di Energetica dell' Università di Roma "La Sapienza". Tutte le immagini sono state acquisite in aria ed a 25°C.

3.4 MICROSCOPIA ACUSTICA A FORZA ATOMICA

La tecnica di Microscopia acustica a forza atomica (AFAM) utilizza un apparato sperimentale AFM standard, equipaggiato con un trasduttore piezoelettrico, che permette di eccitare vibrazioni longitudinali a frequenze ultrasoniche nel campione investigato. Mediante un amplificatore vengono rivelate le frequenze di risonanza meccanica della sonda, posta in contatto con la superficie del campione. Dalla rigidità di contatto tra punta e campione è possibile calcolare il modulo di indentazione del campione. Tale tecnica permette di valutare le proprietà elastiche di un materiale (il modulo di indentazione, per materiali anisotropi, o il modulo di Young, per materiali isotropi) con una risoluzione laterale nanoscopica.

L'analisi AFAM è stata condotta con il microscopio AFM (Solver P47H, NT-MDT, Russia) equipaggiato con un trasduttore piezoelettrico a frequenze ultrasoniche (Panametrics V106) nel laboratorio di Fisica Acustica del Dip. to di Energetica dell' Università di Roma "La Sapienza". Con tale apparato è stato possibile collezionare una serie di immagini acustiche dalle quali si sono potuti ricavare i valori di modulo di Young dei nanotubi e della resina che li ingloba.

Capitolo 4

PREPARAZIONE DEI MATERIALI

In questo capitolo verranno illustrate le tecniche di preparazione dei materiali. Sono state utilizzate tecniche di deposizione chimica da fase vapore (CVD), per realizzare i nanotubi di carbonio. Per la preparazione del polimero sono stati impiegati metodi di elettrodeposizione. I quali, insieme alle tecniche di *“blending”*, sono state utilizzate per la preparazione del nanocomposito.

In particolare, sono stati preparati:

- nanotubi di carbonio (SWCNT e MWCNT);
- nanotubi di carbonio funzionalizzati con gruppi alcolici e carbossilici;
- CNT allineati post-sintesi per dielettroforesi;
- CNT decorati con nichel;
- porimeri conduttori a base di politiofene;
- nanocomposito polimero conduttore/CNT;
- nanocomposito resina epossidica/CNT.

4.1 SINTESI DEI NANOTUBI DI CARBONIO

In questa fase di lavoro sono state effettuate crescite di nanotubi di carbonio a parete singola o multipla mediante tecnica CVD su aree selezionate di superfici litografate. Per la realizzazione di tale crescita, il catalizzatore (ferro o nichel), necessario alla crescita dei CNT, viene depositato su un substrato di silicio mediante processo o di *sputtering*, che permette di avere un controllo ottimale sulla posizione e dimensione dei bumps di nanotubi di carbonio (figura 4.1 o di *drop-casting*).

4.1.1 La Tecnica di deposizione chimica da fase vapore (CVD)

La Chemical Vapor Deposition è un metodo di deposizione che implica la dissociazione e la reazione chimica di reagenti gassosi in un ambiente altamente attivato, a cui segue la formazione di un prodotto solido; la miscela gassosa deve essere formata da

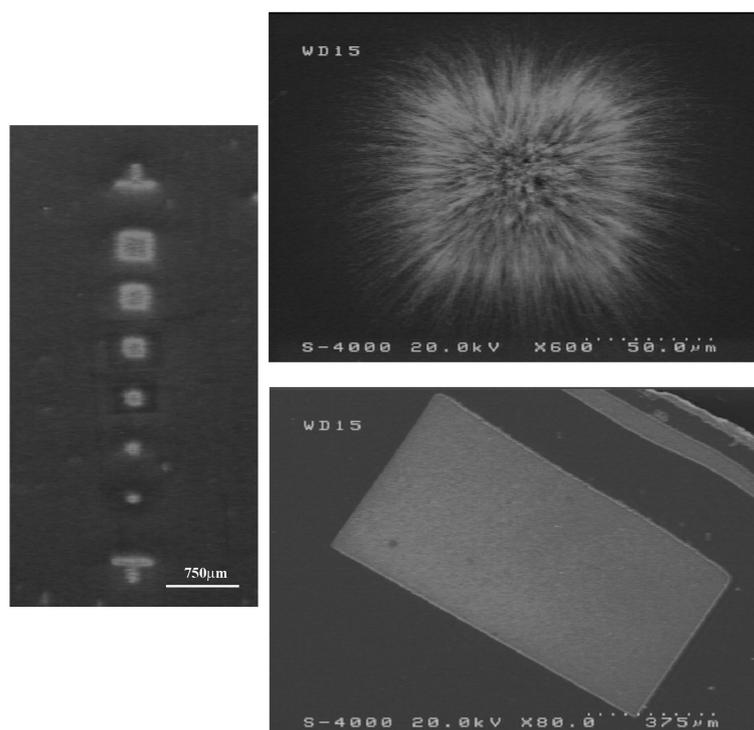


Figura 4.1: Deposizione di fasci di nanotubi di carbonio su aree selezionate

una specie contenente carbonio (ad esempio metano, idrocarburi aromatici, alcool o chetoni) e un agente in grado di attivare tale specie.

Una prima differenziazione importante tra le varie tecniche CVD è quella in base alla metodica di attivazione della miscela gassosa. Tra le varie possibilità si annoverano infatti:

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

Sebbene i diversi reattori CVD differiscano profondamente sotto molti punti di vista, si possono tuttavia trovare delle caratteristiche comuni, come la presenza di una camera di deposizione, un porta-campioni riscaldabile, una sorgente di gas e un sistema per il pompaggio dei gas di scarico; la camera di deposizione opera a basse pressioni (tranne nel caso della Combustion Flame CVD), di solito tra 1 mbar e 1 atm.

E' importante sottolineare come in ogni processo CVD ci sia la necessità di qualche percorso di reazione che converta il vapore in solido.

Gli obiettivi del progetto della camera di deposizione è quello di fare in modo che questa deposizione avvenga solo dove e quando è previsto, tipicamente sul substrato, e non altrove; reazioni indesiderate, infatti, possono ricoprire le pareti della camera o otturare le vie d'uscita dei gas.

Un reattore CVD può essere a parete calda (“hot wall”) o a parete fredda (“cold wall”): il primo è una sorta di forno, in cui il campione viene posto e scaldato indirettamente, di solito da tre resistenze che garantiscono un controllo accurato della temperatura; lo svantaggio di questo sistema è la bassa efficienza di deposizione. Nel reattore a parete fredda, invece, viene riscaldato solamente il substrato, induttivamente o resistivamente; questo tipo di reattore è preferibile poiché massimizza l’efficienza di deposizione, annulla quasi del tutto la deposizione sulle pareti concentrandola sul substrato, sebbene i moti convettivi generati termicamente possano portare a gradienti di concentrazione e conseguentemente a una deposizione non uniforme.

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

Di seguito verranno descritte le metodologie di preparazione del substrato per la sintesi di nanotubi di carbonio e una descrizione delle due tecniche CVD utilizzate, mettendone in luce peculiarità e problematiche.

4.1.2 Preparazione del Substrato

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

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

La preparazione del substrato mediante tecniche litografiche avviene in due fasi di lavorazione, che sono:

1. Fase Litografica 1: Creazione delle cavità (erosione (Etching) dell’ossido di silicio).
2. Fase Litografica 2: Realizzazione delle aree selezionate per la crescita dei nanotubi con metallizzazione realizzata mediante *sputtering*.

4.1.3 Hot Filament CVD (HF-CVD)

L’HF-CVD è un metodo che permette di produrre delle ottime crescite di nanotubi, di controllare il loro allineamento ed ottenere un materiale con un buon grado di purezza. La configurazione tipica di figura 4.2 mostra la camera di deposizione al cui interno è posto un filamento metallico (tipicamente: tantalio, tungsteno, molibdeno o renio) che viene riscaldato a circa 2200°C per ottenere l’attivazione della miscela di idrogeno e del precursore in un intervallo di pressione compreso 10 e 100 torr.

L’apparato HF-CVD, utilizzato per questo lavoro di sintesi, permette di impiegare sia un precursore di carbonio in fase gassosa (metano) sia un precursore in fase solida (nanopolveri di carbonio) o anche una combinazione dei due.

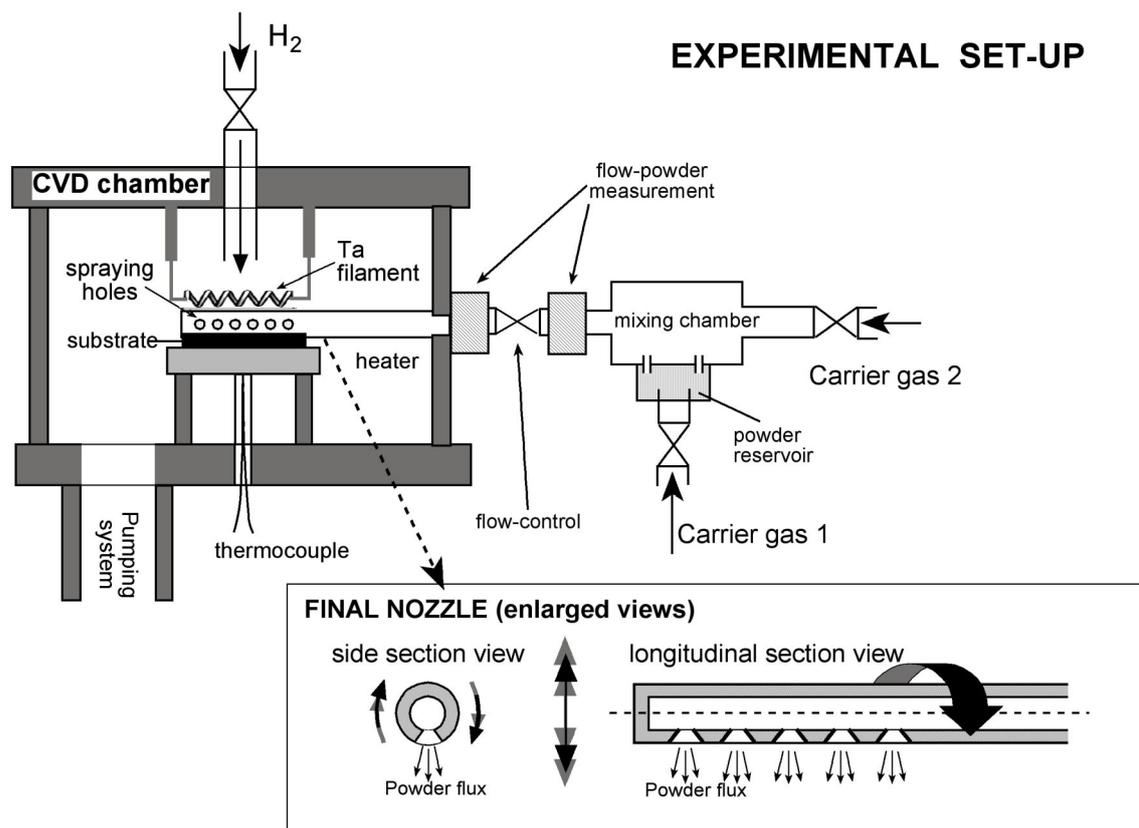


Figura 4.2: Schema apparato CVD con cella immissione polveri

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

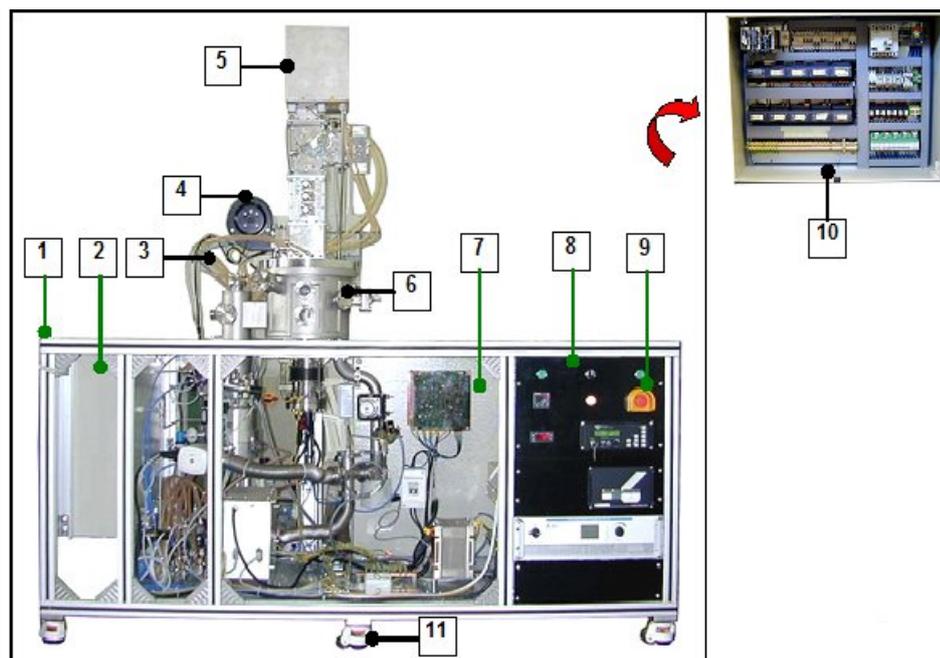
Tramite parametri di sintesi ottimizzati è possibile ottenere crescite di nanotubi a parete singola con qualsivoglia geometria e allineamento usando come precursore le nanopolveri di carbonio.

facendo uso di metano come precursore di carbonio è stata, inoltre, messa appunto una crescita di nanotubi di carbonio a parete multipla. In fine, un vantaggio peculiare della tecnica CVD è la possibilità di utilizzare substrati con forme non convenzionali, quali punte, fili, ecc.

4.1.4 MicroWave Plasma Enhanced CVD (MWPE-CVD)

L'apparato di sintesi utilizzato è quello mostrato in figura 4.3

Con questo tipo di apparato di sintesi CVD il plasma viene attivato mediante microonde (MW) e radio frequenza (RF). Nella fase di messa a punto del set-up di crescita sono stati ottimizzati i parametri di potenza delle MW e RF, in modo tale da produrre un plasma stabile e localizzato esattamente sopra il porta-campione. Per una sintesi efficace è necessario che i due plasmi (MW e RF) siano accoppiati in modo opportuno. Evento che si verifica a seguito della sovrapposizione dei due plasmi. In caso contrario il plasma RF insiste sul portacampione, mentre, quello MW rimane



- | | |
|----------------------------|-----------------------|
| 1. struttura esterna | 6. camera di processo |
| 2. distribuzione gas | 7. pannello |
| 3. raffreddamento ad acqua | 8. pannello strumenti |
| 4. ventola | 9. pulsante emergenza |
| 5. generatore MW | 10. quadro elettrico |

Figura 4.3: Schema dell'apparato MWPECVD

confinato nella zona superiore della camera di sintesi. Tale situazione non permette di avere le condizioni necessarie alla deposizione dei nanotubi.

Come mostrato in precedenza, la crescita di nanotubi richiede un metallo di transizione come catalizzatore e un precursore gassoso contenente carbonio, che ad una temperatura tra gli 500 – 1000°C si dissocia, dando modo agli atomi di carbonio di riorganizzarsi in nanotubi a parete singola o multipla a seconda delle condizioni di processo utilizzate.

4.1.5 Thermal CVD (T-CVD)

In questo lavoro di dottorato è stato progettato e messo a punto un nuovo apparato di sintesi per i nanotubi di carbonio: una CVD Termica (T-CVD) (figure 4.4, 4.5). In questo tipo di reattore la sorgente di carbonio viene introdotta in camera per mezzo di un gas di trasporto. In quest'ultima la sorgente di carbonio viene decomposta per pirolisi termica, formando nanotubi di carbonio sul substrato dove è depositato un opportuno catalizzatore. Questo apparato di permette di lavorare in atmosfera non riducente (al contrario degli apparati descritti prima) e pertanto permette le crescite di CNT su svariati tipi di substrati, anche di materiali che in atmosfera riducente

verrebbero danneggiati. Il sofisticato sistema di controllo della temperatura elaborato permette di automatizzare il processo di sintesi. Inoltre, è possibile impostare rampe di riscaldamento e raffreddamento modulabili in base alle esigenze di crescita dei nanotubi di carbonio.

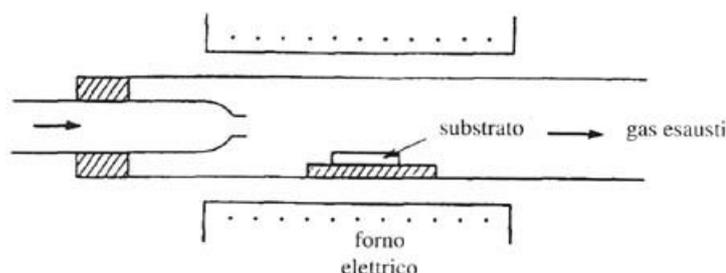


Figura 4.4: Schema dell'apparato T-CVD



Figura 4.5: Foto dell'apparato T-CVD MINAS Lab

Il sistema di iniezione dei gas è costituito da un sistema di flussimetri comandato da computer, che consente di ottenere qualsiasi diluizione dei gas utili per il processo di sintesi.

La prima parte del lavoro di dottorato è stata focalizzata sul processo di ottimizzazione di tale sistema di crescita. In particolare è stato ottimizzato l'apparato di controllo dei flussi ed il controllo della temperatura (figura 4.6).

4.2 TRATTAMENTO POST SINTESI DEI CNT

4.2.1 Purificazione e funzionalizzazione

Come accennato nei capitoli precedenti, una delle metodologie per disperdere i nanotubi di carbonio in soluzione acquosa, consiste nel trattarli chimicamente in modo da funzionalizzarli con gruppi carbossilici o alcolici. Inoltre, è possibile eliminare le specie amorphe solitamente presenti nei CNT commerciali attraverso dei trattamenti di purificazione [42][43][44][45].

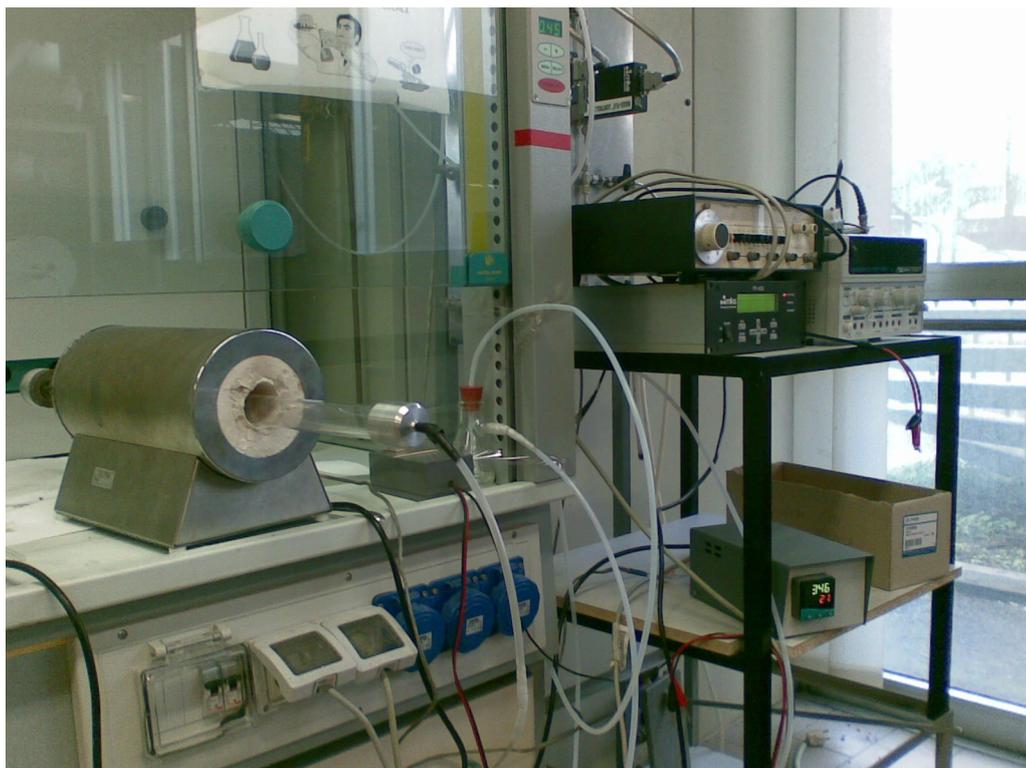


Figura 4.6: Reattore T-CVD con il nuovo sistema di controllo dei flussi e della temperatura

Trattamento con KOH

La reazione dei nanotubi con KOH comporta una funzionalizzazione con gruppi $-OH$. Per questo trattamento si prendono 200 ml di soluzione acquosa di KOH 10M, preparata sciogliendo 112,22 g di pastiglie di KOH (Carlo Erba, Milano) in 200 ml di acqua distillata, si introducono 200 mg di nanotubi CarboLex e si rende omogenea la soluzione mediante 15 minuti di trattamento ad ultrasuoni (Langford U.K.). Si lascia decorrere la reazione per un'ora; dopodichè si procede con una serie di lavaggi del campione, mediante acqua distillata, che portano alla neutralizzazione della soluzione [il pH viene misurato mediante cartina tornasole (Sigma-Aldrich Co. pH 1,0-11,0)] e alla formazione di una dispersione stabile di SWCNT in acqua. Si trasferisce la soluzione in una stufa termostata a $50 \pm 1^\circ C$ e si lascia a seccare un'intera notte.

Trattamento con miscela solfonitrica

La reazione dei nanotubi con una miscela solfonitrica porta ad una forte funzionalizzazione con gruppi $-OH$ e $-COOH$. Per il trattamento si preparano 100 ml di miscela di HNO_3 al 65% peso ($\eta = 1,400 \pm 0,010 g/ml$ RPE Carlo Erba, Milano) e H_2SO_4 al 96% ($\eta = 1,835 \pm 0,001 g/ml$ RPE Carlo Erba, Milano) in un rapporto di volume 1:3 e vi si aggiungono 100 mg di nanotubi della CarboLex. Dopo aver lasciato il sistema a reagire per 30 minuti, si procede con una serie di lavaggi del campione, mediante acqua distillata, fino ad arrivare in condizioni di neutralità per la soluzione: questo porta alla formazione di una dispersione stabile di nanotubi in acqua. Il campione viene successivamente seccato in stufa termostata a $50 \pm 1^\circ C$.

Purificazione mediante trattamento con HNO_3

Questo trattamento serve per eliminare il carbonio amorfo dai nanotubi di carbonio. Si preparano 200 ml di soluzione acquosa di HNO_3 2M per diluizione del reattivo corrispondente al 65% peso ($\eta = 1,400 \pm 0,010 \text{g/ml}$ RPE Carlo Erba, Milano). Vi si introducono 200 mg di nanotubi della CarboLex e si immerge il tutto in un bagno ad ultrasuoni, per 15 minuti, per rendere omogenea la soluzione. Trascorsa un'ora, si procede con successivi lavaggi del campione, mediante acqua distillata, fino ad arrivare a $\text{pH} \approx 7$; i nanotubi rimangono come corpo di fondo, quindi si elimina la soluzione soprannatante per decantazione e si trasferisce il precipitato in stufa termostata a $37 \pm 1^\circ\text{C}$ fino a completa eliminazione dell'acqua di idratazione.

4.2.2 Allineamento post sintesi dei CNT

La realizzazione di depositi di nanotubi che presentino un determinato ordine sia per quel che riguarda la locazione del deposito su precise aree selezionate, che per quel che concerne una loro allineamento lungo direzioni specifiche, può essere ottenuto o direttamente durante i processi sintetici oppure mediante manipolazione di dispersioni di nanotubi. Quest'ultimo approccio può essere realizzato tramite diversi metodi come deposizione da sospensioni in presenza di forti campi magnetici [46], attraverso emissione di campo [47] oppure mediante processi elettroforetici o dielettroforetici. In particolare, proprio l'uso di campi elettrici ha prodotto i migliori risultati nel muovere ed allineare SWCNT: le tecniche elettroforetiche e dielettroforetiche, infatti, sono quelle che, tra tutte, hanno mostrato maggiore efficacia nell'arrangiare fasci di nanotubi in sistemi opportunamente controllati [48, 49, 50].

I nanotubi utilizzati per gli esperimenti sono stati preliminarmente purificati seguendo due differenti procedure, basate entrambi sull'ossidazione mediante HNO_3 . Nella prima si è fatto uso di una soluzione 2M dell'acido ed il trattamento è stato condotto a 25°C . In questo modo è stato possibile eliminare sia le particelle di catalizzatore che, parzialmente, le specie carboniose spurie presenti nel deposito di sintesi. Il vantaggio di questo trattamento è che, essendo condotto a temperatura ambiente, non apporta né modifiche strutturali né funzionalizza le pareti dei tubi.

Nella seconda procedura, il campione di nanotubi viene trattato con la medesima concentrazione di acido ma ad una temperatura di 100°C per 1 h. Questo processo di purificazione aiuta, in genere, ad eliminare un più grande numero di impurità ma può indurre difetti sulla struttura finale del materiale.

Per la localizzazione dei tubi su aree precise di un substrato e, allo stesso tempo, per una ulteriore separazione da particelle residue di impurità, è stato fatto uso di forze generate da campo elettrico. Sono stati così condotti una serie di esperimenti applicando campi elettrici continui (DC) e alternati (AC) a dispersioni opportunamente preparate di nanotubi. È stato, infatti, constatato che il processo di migrazione dei tubi e delle impurità sotto campo elettrico, dipende, non solo dalle caratteristiche del campo stesso, ma anche dalle proprietà dei nanotubi usati e dalla natura delle loro dispersioni. In questo senso giocano un ruolo determinate lo stato chimico dei nanotubi, la volatilità e le proprietà dielettriche dei solventi impiegati per produrre le dispersioni. Quindi, allo scopo di investigare gli effetti delle differenti mobilità dei CNT rispetto al loro possibile allineamento indotto da campo elettrico, sono stati testati diversi solventi per produrre dispersioni stabili di nanotubi (dimetilformammide

(DMF), acetonitrile (CH_3CN), acetone (CH_3COCH_3) e cloroformio (CHCl_3) e quelli che hanno fornito gli effetti più interessanti sono risultati CHCl_3 e DMF. Tali solventi sono caratterizzati da proprietà dielettriche, polarità e da tempi di evaporazione molto diversi tra loro. Le sospensioni sono state preparate seguendo il seguente protocollo:

- 3 mg di nanotubi, precedentemente purificati, vengono dispersi in 250 ml rispettivamente di DMF o CHCl_3 mediante trattamento ad ultrasuoni per 1/2 h. Da tali dispersioni vengono prelevate delle aliquote controllate di volume ($35 \mu\text{l}$) e depositate su elettrodi multifinger di Cr-Au. Tali elettrodi sono costituiti da una serie di piste metalliche, coplanari ed interdigitate, distanziate tra loro $40 \mu\text{m}$ e realizzate mediante tecniche fotolitografiche su uno strato isolante di SiO_2 , termicamente depositato su un substrato di Silicio.

Lo scopo dell'esperimento è quello di allineare fasci di nanotubi lungo la direzione trasversale alle piste metalliche mediante l'uso di campi elettrici alternati o continui generati dall'applicazione di opportuni potenziali.

Per la produzione di campi alternati è stato applicato un potenziale sinusoidale nell'intervallo $6-10 V_{pp}$ con frequenze variabili tra 100 kHz e 10 MHz; per la produzione del campo continuo è stata invece utilizzata una polarizzazione costante di 6 V. Tali potenziali sono stati applicati agli elettrodi multifingers fino a completa evaporazione del solvente. In figura 4.7 è riportato uno schema della preparazione del campione.

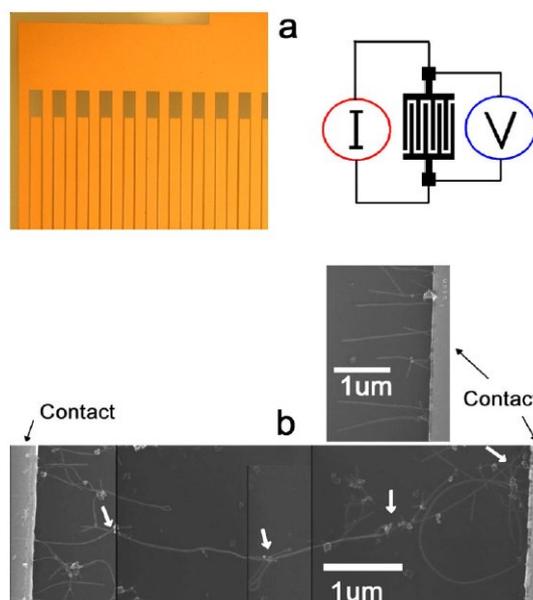


Figura 4.7: illustrazione schematica della preparazione di campioni di nanotubi allineati su elettrodo multifinger

Alla fine del processo, è stata investigata la morfologia del materiale depositato sul substrato mediante analisi al microscopio elettronico e sono state condotte misure di corrente vs potenziale a temperatura ambiente ed in vuoto ($P = 10^{-2}$ mbar). Tali caratterizzazioni sono state effettuate in maniera sistematica sui due campioni di nanotubi diversamente purificati e dispersi nei due solventi.

4.3 NANOCOMPOSITO METALLO/CNT

I materiali nanocompositi metallo/CNT sono materiali promettenti per svariate applicazioni tecnologiche. Negli ultimi anni sono stati condotti interessanti studi riguardo i sistemi a base di nanotubi di carbonio e nichel.

Le tecniche di sintesi utilizzate possono essere di tipo chimico o elettrochimico [51][52][53][54][55][56]

Le possibili applicazioni del composito CNT/Ni spaziano in diversi settori: sistemi catalizzatori per l'ossidazione dell'etanolo [54], sensori per la rilevazione degli amminoacidi tradizionalmente non "elettro-attivi" [60]; contatti metallo/CNT a bassa resistenza elettrica per l'integrazione nei dispositivi di ultima generazione [61][62].

I metodi elettrochimici di deposizione presentano molti vantaggi rispetto alle tecniche chimiche. Infatti, l'elettrodeposizione è un metodo semplice ed economico, che consente un controllo qualitativo e quantitativo del metallo da depositare e non richiede l'uso di condizioni sperimentali drastiche.

Arai et al. [51] hanno osservato che il Ni si deposita preferenzialmente sui difetti dei CNT, siti in cui si ha una maggiore reattività chimica. In questo modo, utilizzando un appropriato potenziale, è possibile una deposizione elettrochimica selettiva, tale da poter rilevare i punti di difetto dei CNT [52].

La tipica elettrodeposizione del Ni sui CNT è ottenuta aggiungendo i tubi direttamente nella soluzione elettrolitica specifica per l'elettrodeposizione del metallo. Con questo procedimento, i nanotubi vengono depositati sul catodo insieme al Ni [55][54][53].

Una tecnica alternativa consiste nel depositare direttamente il Ni su un elettrodo modificato con CNT, ma la preparazione dell'elettrodo è lunga e spesso si rende necessario l'utilizzo di complesse reazioni chimiche [60][54].

In generale, queste metodologie di sintesi portano alla produzione di sistemi con una distribuzione casuale di CNT. Per contro, l'uso di materiale composito nanotubo/metallo in avanzate applicazioni tecnologiche (elettronica, magnetica, spintronica), risulterebbe di gran lunga più vantaggioso se fosse possibile rispettare gli requisiti geometrici imposti dall'integrazione del materiale in un dispositivo reale.

In questo lavoro di tesi si è ottimizzata una tecnica di sintesi elettrochimica, che ha permesso di ottenere il controllo dell'architettura del sistema Ni/CNT. In particolare, l'elettrodeposizione del Ni è stata effettuata su elettrodi a base di CNT realizzati sia mediante sintesi CVD (CVD-CNT) che mediante tecniche elettroforetiche di allineamento post sintesi.

4.4 NANOCOMPOSITO POLIMERO CONDUTTORE/CNT

4.4.1 Sintesi *in situ* del composito

Per la preparazione del composito "polimero conduttore/nanotubi di carbonio" è stata utilizzata una tecnica di sintesi *in situ*: questa permette la deposizione simultanea di polimero e di nanotubi a formare il composito, mediante polimerizzazione elettrochimica del monomero disciolto in una soluzione acquosa contenente i nanotubi di carbonio. Per la preparazione del composito sono stati utilizzati nanotubi di carbonio a parete singola. Poiché l'elettropolimerizzazione è fatta avvenire in soluzione acquosa,

questo ha richiesto l'utilizzo dei nanotubi funzionalizzati con gruppi idrofilici in modo da rendere più favorevole la loro dispersione in un solvente polare quale l'acqua.

Le reazioni di elettropolimerizzazione sono state effettuate con lo strumento PALM SENS. La cella elettrochimica utilizzata presenta una configurazione a tre elettrodi: un elettrodo di lavoro, un elettrodo di riferimento di seconda specie Ag/AgCl ed un contro elettrodo di platino. Come elettrodo di lavoro è stato utilizzato un elettrodo di ITO o Platino. La tecnica elettrochimica di polimerizzazione utilizzata è la voltammetria ciclica (CV).

Voltammetria Ciclica

La voltammetria ciclica consiste in una scansione lineare di potenziale di forma triangolare (figura 4.8), eseguita da un elettrodo di lavoro stazionario immerso in una soluzione non agitata.

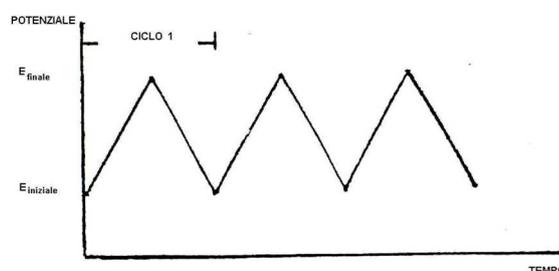


Figura 4.8: Segnale di eccitazione potenziale- tempo in voltammetria ciclica

A seconda dell'informazione che si desidera ottenere, si può effettuare un solo ciclo o più cicli di potenziale. Durante l'applicazione del voltaggio, un potenziostato misura la corrispondente corrente generata. Il grafico che riporta l'andamento della corrente in funzione del potenziale applicato, viene chiamato voltammogramma ciclico.

In figura 4.9 è illustrato il voltammogramma che ci si aspetta, durante un singolo ciclo di potenziale, da una coppia ossido-riduttiva reversibile, ossia una coppia per la quale la separazione tra i potenziali di picco anodico e catodico rispetti la seguente relazione:

$$\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c} = \frac{0.059}{n} V \quad (4.1)$$

dove n è il numero di elettroni scambiati.

Nell'esempio si assume che inizialmente sia presente solo la forma ossidata O . Quindi, partendo da un valore di potenziale in cui non si ha riduzione e avvicinandosi al valore di potenziale E^0 caratteristico del processo ossidoriduttivo in esame, si osserva il passaggio di una corrente di natura catodica che cresce via via sempre di più, fino a formare un picco. Dopo aver attraversato la regione di potenziale in cui ha luogo la riduzione, il segno della variazione di potenziale viene invertito. Quindi, durante la scansione inversa, la forma ridotta R (che si è generata nella prima parte del ciclo e che si è accumulata nei pressi della superficie dell'elettrodo) viene riossidata a O e da ciò ne risulta un picco di corrente anodica.

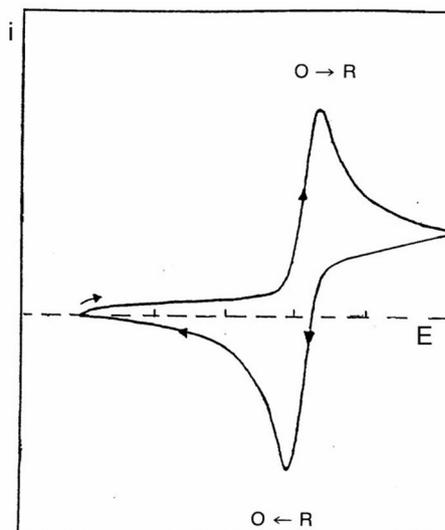


Figura 4.9: Tipico voltammogramma ciclico associato ad un processo ossido-riduttivo reversibile

La presenza di correnti di picco è una caratteristica peculiare della voltammetria ciclica. Esse sono dovute ad un processo di avvicinamento delle specie elettroattive all'elettrodo, sotto stretto controllo diffusivo. Infatti, eliminando l'agitazione meccanica e aggiungendo alla soluzione un eccesso di elettrolita di supporto, vengono minimizzati i processi di trasporto, alla superficie elettrodica, via migrazione elettrica e convezione meccanica.

In queste condizioni, si realizza un movimento delle specie elettroattive limitato solamente dalla diffusione (ossia movimento spontaneo dovuto alla presenza di gradienti di concentrazione) e quindi, sfruttando quelle leggi che in generale governano i processi di diffusione, si possono ottenere importanti informazioni su queste specie presenti in soluzione [63].

Parametri di sintesi

L'elettropolimerizzazione viene effettuata mediante una scansione lineare di potenziale compresa nell'intervallo (-1 ÷ 1.5)V ad una velocità di 50 mV/s, per un totale di 20 scansioni. La soluzione elettrolitica è costituita da una soluzione acquosa di:

- 3,4-etilendiossitiolene (EDOT) 10 mM; (Sigma-Aldrich)
- Poli(4-stirensulfonato) di sodio (NaPSS) 0.1 mM ($M_W = 70000$ Sigma-Aldrich);

a cui vengono aggiunti 5 mg di SWCNTs trattati con KOH. Al fine di evitare che l'ossigeno disciolto in soluzione possa, in qualche modo, interferire con il processo elettrochimico di ossidazione, si fa gorgogliare N_2 nella soluzione di reazione durante il processo di sintesi. Oltre ai film di composito, vengono depositati anche film di solo polimero, in modo da confrontare le caratteristiche del materiale ibrido con quelle della sola matrice polimerica.

4.4.2 Preparazione del composito per dispersione

Il sistema composito “PEDOT / nanotubi” è stato realizzato anche a partire da una dispersione acquosa commerciale di PEDOT drogato con NaPSS (PEDOT:PSS BAYTRON P[®] prodotto dalla Bayer AG). Tale dispersione è costituita da particelle colloidali submicrometriche di PEDOT:PSS che a seguito di essiccamento formano un film conduttivo trasparente.

Alla dispersione acquosa di PEDOT:PSS sono stati aggiunti i nanotubi di carbonio funzionalizzati con gruppi idrofili (nanotubi trattati con KOH) con la concentrazione di 1 mg di nanotubi per 1 ml di dispersione PEDOT:PSS. Al fine di ottenere una sistema omogeneo, la dispersione viene messa in una bagno ad ultrasuoni per un ora, dopodichè si effettua la deposizione del composito su un substrato. La deposizione avviene mediante la tecnica di *spin-coating*.

Con questa tecnica il substrato è tenuto fermo e vincolato ad un supporto rotante tramite un foro collegato ad un pompa da vuoto. Con una propipetta si deposita una piccola quantità di dispersione PEDOT/nanotubi al centro del substrato mentre il supporto rotante è già in azione a bassa velocità (500 rpm): ciò serve per allargare il fluido su tutta la superficie del vetrino. Nella seconda fase detta di *spin-up* il supporto viene accelerato fino alla velocità finale (1000-2000 rpm) e il fluido comincia ad essere espulso sotto effetto della forza centrifuga e si assottiglia. In questa fase non si ha ancora un film omogeneo, infatti ai bordi si presenta un accumulo di fluido.

Nella fase finale, lo spessore del film comincia a stabilizzarsi in quanto l’evaporazione del solvente fa aumentare considerevolmente la viscosità del fluido, vincendo la forza centrifuga. Quello che rimane è un film di composito PEDOT:PSS/nanotubi sulla superficie di ITO.

A questo punto il substrato viene messo in stufa e riscaldato per circa 30 minuti a 100°C per far evaporare il solvente.

4.5 NANOCOMPOSITO RESINA EPOSSIDICA/CNT

Sono stati realizzati cinque differenti tipologie di nanocompositi a matrice epossidica:

Pasta A:

Pasta a base di resina epossidica Epotec H20E (bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano caricata con argento) e SWCNT;

Pasta B:

Pasta a base di resina epossidica Epotec H81E (bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano caricata con oro) e SWCNT;

Pasta C:

Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 della Shell (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano) caricata con SWCNT;

Pasta D:

Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 della Shell (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano) caricata con rame e SWCNT;

Pasta E:

Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 della Shell (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano) caricata con diamante.

4.5.1 Pasta a base di resina epossidica Epotek H20E caricata con argento e SWCNT - PASTA A

Per la preparazione della pasta a base di resina Epotek H20E, è stata realizzata una dispersione omogenea in alcool etilico di nanotubi di carbonio trattati in HNO_3 .

Al fine di avere una dispersione omogenea di CNT, è fondamentale la loro corretta dispersione e la disgregazione dei *bundles*, per tale motivo i CNT vengono trattati in ultrasuoni in alcool etilico per 8 ore.

Questa dispersione è stata poi miscelata con la resina epossidica prima di aggiungere l'indurente. La miscela di resina e dispersione di CNT vengono omogeneizzati per mezzo di trattamenti ultrasonici per 3 ore. Dopo l'evaporazione del alcool etilico, il sistema viene fatto reticolare mettendolo per 1 ora in stufa a 150°C (come da specifiche del produttore).

Di tale nanocomposito al fine di avere una caratterizzazione funzionale ne è stato studiato il comportamento termico. I risultati saranno riportati e discussi nel capitolo 6.

4.5.2 Pasta a base di resina epossidica Epotek H81E caricata con oro e SWCNT - PASTA B

Per la preparazione della pasta a base di resina Epotek H81E, è stata realizzata una dispersione omogenea in alcool etilico di nanotubi di carbonio trattati in HNO_3 .

I CNT trattati vengono dispersi in alcool etilico mediante bagno ultrasonico per 8 ore.

Questa dispersione è stata poi miscelata con la resina epossidica prima di aggiungere l'indurente.

La miscela di resina e dispersione di CNT vengono omogeneizzati per mezzo di trattamenti ultrasonici per 3 ore. Dopo l'evaporazione dell'alcool etilico, il sistema viene fatto reticolare mettendolo per 1 ora in stufa a 150°C (come da specifiche del produttore).

La caratterizzazione funzionale di questo materiale è stata fatta attraverso misure di resistenza termica. E' stato studiato il comportamento termico di campioni costituiti da sola resina e resina con nanotubi di carbonio, precedentemente sottoposti ad opportuno processo di purificazione in acido nitrico.

4.5.3 Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 caricata con SWCNT - PASTA C

Per la preparazione della pasta a base di resina Epikote, è stata realizzata una dispersione omogenea in alcool etilico di nanotubi di carbonio trattati in HNO_3 seguendo il medesimo processo utilizzato per la pasta A.

Sono state condotte misure con diverse qualità della dispersione dei nanotubi per valutare l'effetto che si ha sulla resistenza termica del materiale.

Questa dispersione è stata poi miscelata con la resina epossidica e dopo l'evaporazione del solvente, il sistema viene fatto reticolare mettendolo per 48 ore a temperatura ambiente.

E' stato studiato il comportamento termico di campioni costituiti da sola resina e resina con diverse concentrazioni di nanotubi di carbonio, precedentemente sottoposti ad opportuno processo di purificazione in acido nitrico.

Nel capitolo 6 verranno descritte delle prove, con diversa qualità della dispersione dei CNT nella matrice, per verificarne l'importanza.

4.5.4 Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 caricata con rame e SWCNT - PASTA D

Paste a base di resina epossidica caricata con nanotubi e Cu (Nanocompositi EPIKOTE-828/Cu/SWCNT).

Sono state utilizzate dispersioni omogenee contenenti il 2%_{peso} di SWCNT in alcol etilico. I nanotubi sono stati precedentemente trattati in HNO₃ 2M. A ciascuna dispersione, portata a pH=7 sono state aggiunte concentrazioni del 10%_{peso}, 30%_{peso} e 60%_{peso} di nanoparticelle di Cu (d < 50nm). Le dispersioni sono state poi miscelate con la resina epossidica prima dell'aggiunta dell'indurente. Le miscele resina-SWCNT-Cu sono state omogeneizzate per mezzo di trattamenti ad ultrasuoni per 8 ore. Le miscele risultanti sono infine state addizionate all'indurente. Dopo l'evaporazione del solvente i sistemi sono stati fatti reticolare per 48 ore a temperatura ambiente.

Sono stati prodotti, utilizzando la stessa metodologia, campioni costituiti da sola resina, e campioni costituiti da resina e Cu.

4.5.5 Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 caricata con diamante - PASTA E

Per la preparazione di questa pasta a base di resina Epikote 828, è stata utilizzata della polvere di diamante nanometrica. Il diamante è stato direttamente addizionato alla resina che poi è stata fatta reticolare, aggiungendo l'indurente, per 48 ore a temperatura ambiente. E' stato eseguito uno studio preliminare del comportamento termico di campioni costituiti da resina contenente diamante, i cui risultati vengono riportati nel capitolo 6.

Capitolo 5

CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE

5.1 RISULTATI DELLE SINTESI OTTENUTE CON HF-CVD

I parametri utilizzati per questo tipo di sintesi sono:

Temperatura substrato: 700 – 800°C

Temperatura filamento: 2100 – 2200°C

Flusso Idrogeno: 100 sccm

Flusso Metano: 8 sccm

Sono state effettuate una serie di sintesi per stabilire quale sia la metodologia ottimale di deposizione del catalizzatore. Di seguito vengono riportate le immagini SEM di nanotubi cresciuti su substrato di silicio rispettivamente con catalizzatore depositato a freddo o con riscaldamento del substrato. Sono state provate crescite sia sulla faccia lappata del silicio sia su quella rugosa. Nelle figure seguenti (Figure 5.1, 5.2, 5.3) sono riportate le immagini SEM di queste crescite, da cui si può osservare come la morfologia superficiale differisca.

Nella figura 5.1 sono riportate le immagini SEM di crescite un substrato di Si lappato, con catalizzatore depositato a freddo, mediante tecnica di *drop-casting*, partendo da una soluzione di sali di Ni in alcool isopropilico.

Dalle immagini si nota come la crescita presenti una geometria ad isole. Questo è dovuto al fatto che, l'evaporazione lenta del solvente, tende a concentrare il sale disciolto, solo in alcune zone. Tale fenomeno è accentuato dalla superficie estremamente levigata del silicio lappato, che non offre punti di ancoraggio al catalizzatore. Cosa che, al contrario, accade effettuando la stessa deposizione ma sulla faccia non lappata del silicio 5.2. In questo caso, i sali di Ni rimangono nelle rugosità del silicio. Infatti, nella figura 5.2, non esiste una geometria ad isole, ma il deposito di CNT segue le rugosità del substrato di silicio.

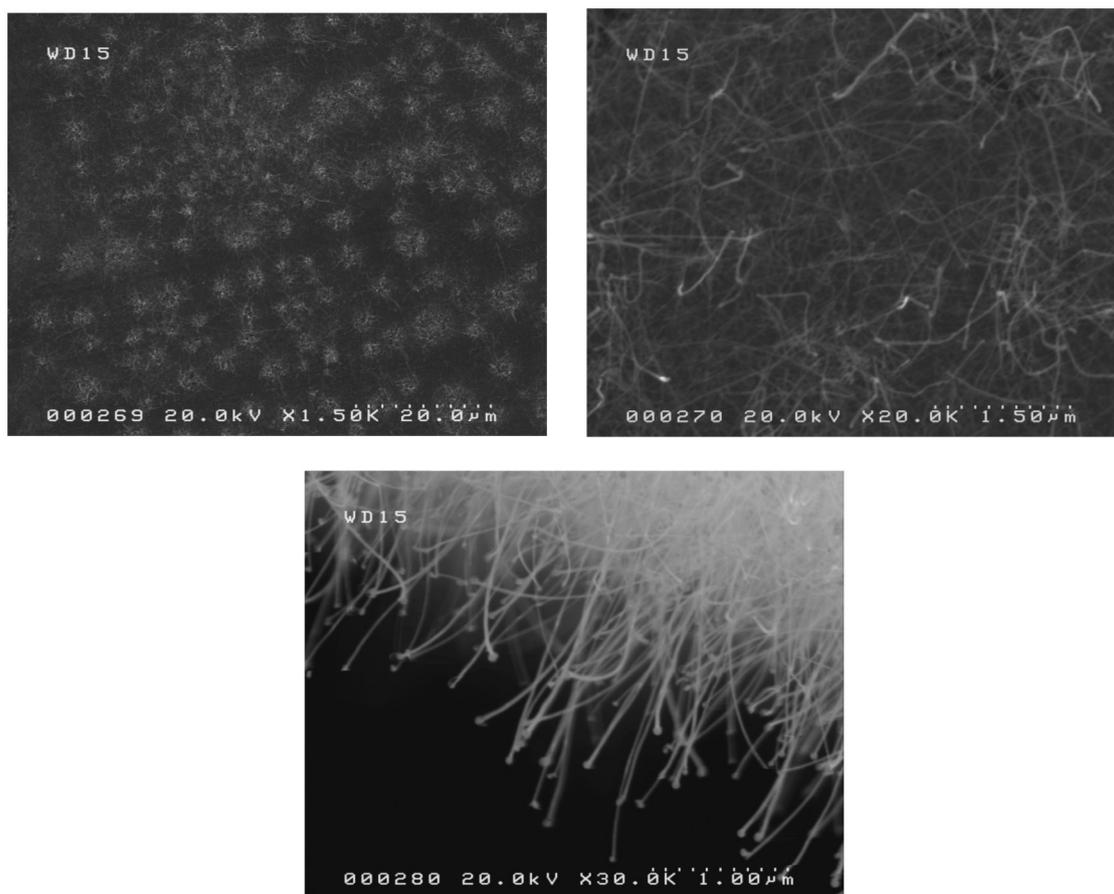


Figura 5.1: Immagine SEM su Si lappato con catalizzatore depositato su substrato non riscaldato

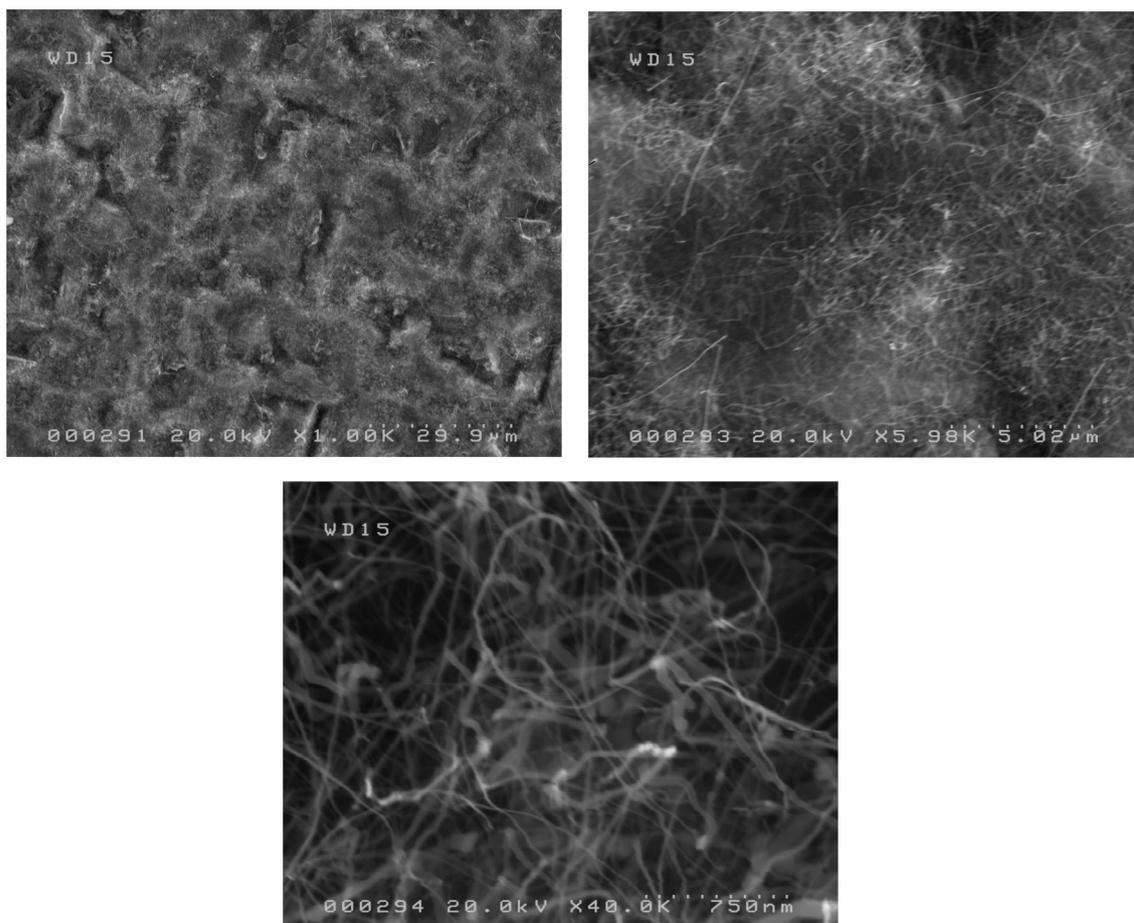


Figura 5.2: Immagini SEM di nanotubi cresciuti su la parte rugosa del Si, con deposizione su substrato non riscaldato

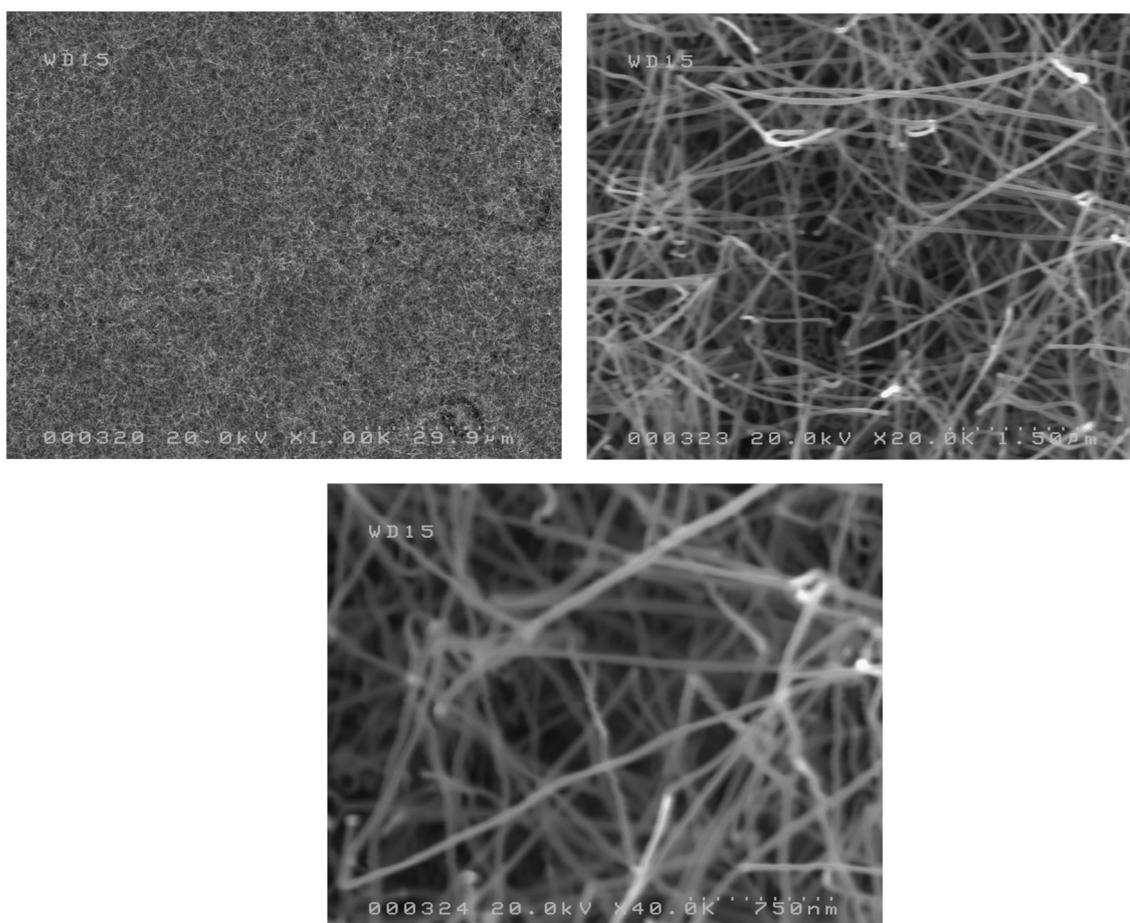


Figura 5.3: Immagine SEM di nanotubi cresciuti sulla faccia lappata del Si, con deposizione su substrato riscaldato

Nella figura 5.3 è mostrata la crescita di CNT sulla parte lappata del silicio, con il catalizzatore depositato riscaldando il substrato. La ricopertura del campione è molto omogenea; questo è dovuto al fatto che, la veloce evaporazione dell'alcool isopropilico, non permette l'arrangiamento ad isole del catalizzatore, rimanendo così, equamente distribuito sulla superficie del Si.

5.2 RISULTATI DELLE SINTESI OTTENUTE CON MWPE-CVD

Con l'apparato in esame i nanotubi sono stati ottenuti depositando su un substrato di silicio una soluzione di nitrato di ferro, agitandola ad ultrasuoni per dieci minuti e sottoponendo il campione con condizioni di crescita tipiche ($T=650^{\circ}\text{C}$, $p= 8.6$ mbar, $\text{CH}_4=1\%$, $\text{MW}=300$ W), per dieci minuti; l'analisi al SEM del deposito ottenuto in questa zona ha confermato la presenza di MWCNT, insieme naturalmente a una cospicua matrice grafitica e a complessi amorfi (figura 5.4).

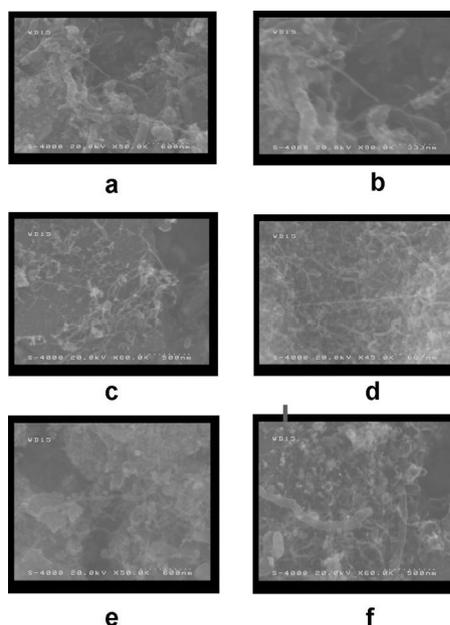


Figura 5.4: Immagini SEM di CNT ottenuti con MWPECVD

Variando opportunamente i valori di pressione, potenza RF e MW è stato possibile ottenere delle crescite di nanotubi allineati (figura 5.5) ed all'interno di aree selezionate (figura 5.6).

Il catalizzatore utilizzato per questi campioni è costituito da nichel depositato mediante tecniche di *sputtering*.

Le immagini SEM (figura 5.5) evidenziano come i nanotubi crescano allineati, anche se di non ottima qualità.

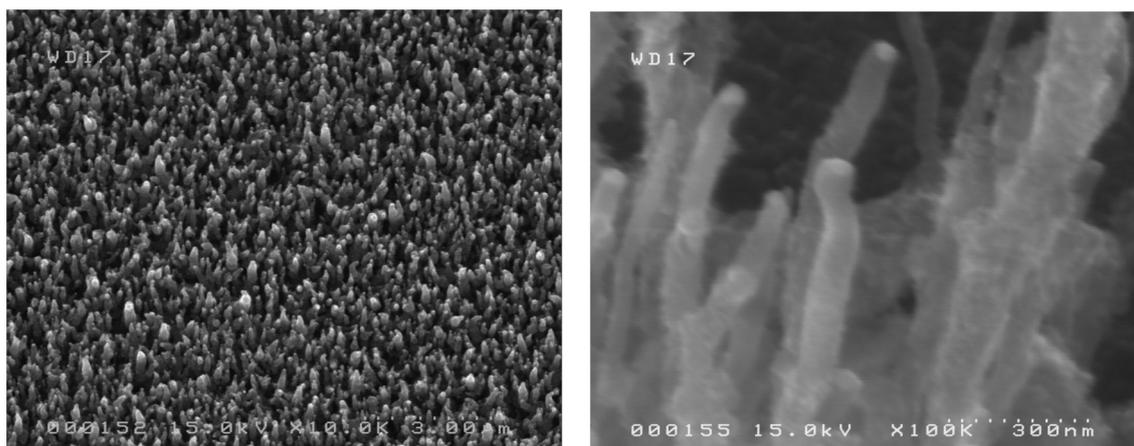


Figura 5.5: Immagine SEM si nanotubi cresciuti su substrato con catalizzatore nichel depositato per *sputtering*

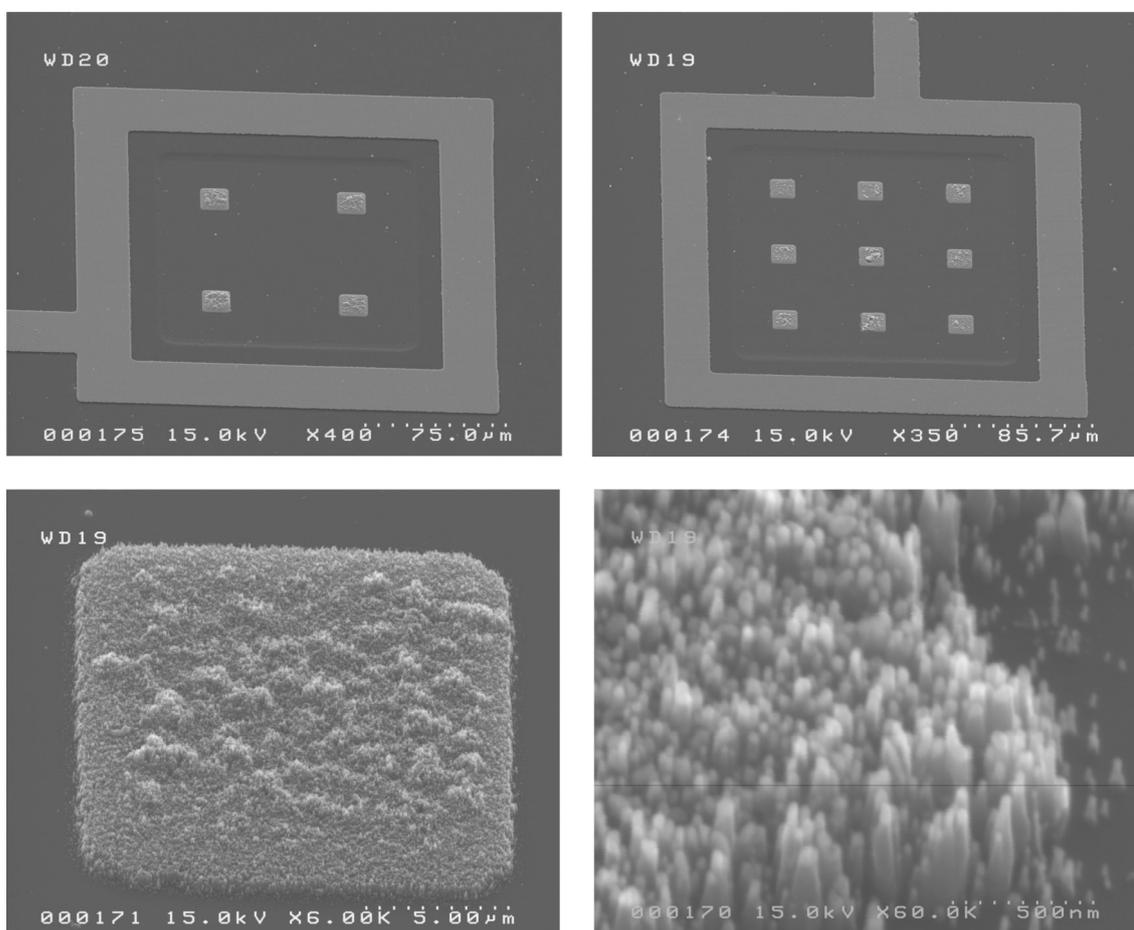


Figura 5.6: Crescite di nanotubi su aree selezionate con catalizzatore Ni *sputterato*

5.3 RISULTATI DELLE SINTESI OTTENUTE CON T-CVD

I vantaggi fondamentali relativi a tale tecnica di crescita sono:

- lavorare in atmosfera non riducente (assenza del flusso di idrogeno), pertanto le crescite possono avvenire anche su materiali sensibili agli effetti dell'idrogeno atomico;
- possibilità ottenere depositi densi e spessi centinaia di micron.

Le crescite sono state effettuate su tre differenti tipologie di substrato:

- Silicio (Si);
- Allumina (Al_2O_3);
- Nitruro di Alluminio (AlN).

Le condizioni sperimentali utilizzate per la crescita dei depositi sulle differenti tipologie di substrato sono le seguenti:

reagente: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ o $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$;

temperatura: 600-900°C;

flusso gas carrier (N_2): 200 sccm;

durata del processo: 1-3 ore;

raffreddamento: in flusso di N_2 .

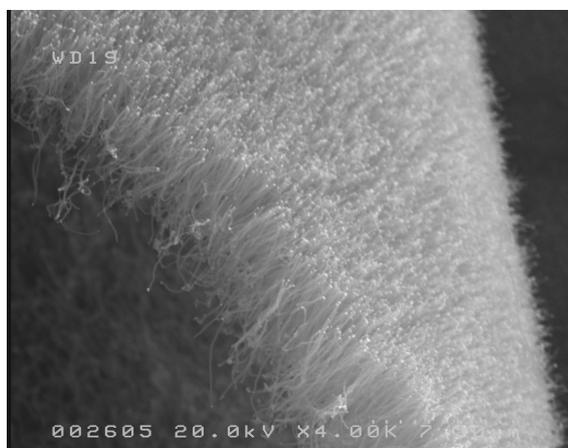


Figura 5.7: Tipico deposito ottenuto da T-CVD (reagente: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$, T: 600°C, tempo: 50 minuti, catalizzatore: Ni)

Con questa tipologia di sintesi si sono ottenute crescite allieate su substrati di silicio (figura 5.7), litografati (figura 5.8) e su substrati di interesse tecnologico quali Al_2O_3 e AlN (figura 5.9).

Le crescite di CNT su Al_2O_3 e AlN sono state ottenute utilizzando varie soluzioni di Ni e varie tecniche per la loro distribuzione sulla superficie dei substrati:

- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ variando le concentrazioni da 0.5 mM a 2 mM.
- $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con concentrazioni variabili tra 1 M e 2 M.

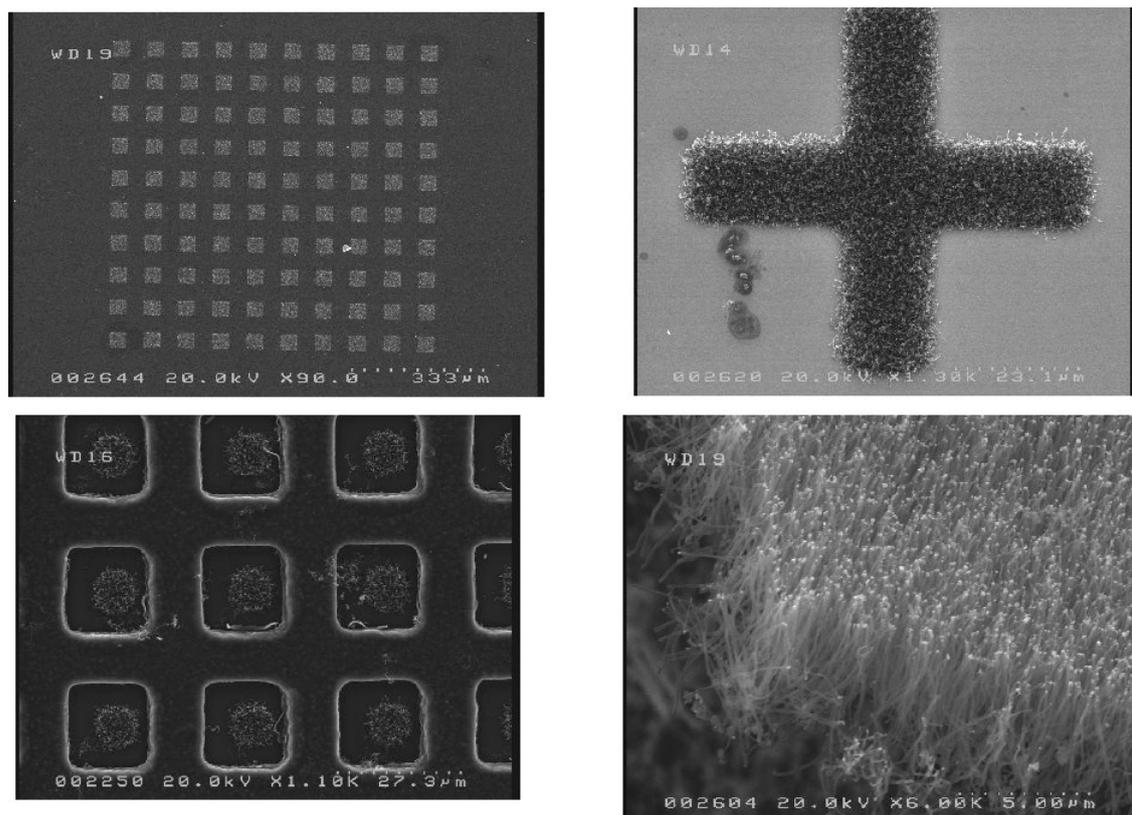


Figura 5.8: Cresci di CNT su aree litografate mediante T-CVD

Le soluzioni sono state depositate tramite la tecnica di *drop-casting*.

In figura 5.7 è riportata una tipica crescita effettuata con T-CVD. Si può notare come i nanotubi siano molto densi ed allineati verticalmente. Infatti, questo tipo di apparato, tende a produrre dei depositi allineati molto compatti, che prendono il nome di *carbon nano-forest*.

In figura 5.8 sono riportate le immagini SEM di alcune crescite effettuate su aree litografate, con catalizzatore costituito da Ni depositato per *sputtering*. Come si vede, la crescita dei CNT segue perfettamente la geometria della litografia. Anche in questo caso, i depositi sono molto densi e allineati verticalmente.

In figura 5.9 sono riportate le immagini SEM di CNT cresciuti su substrati di interesse tecnologico come Al_2O_3 e AlN . Il deposito molto rado e disomogeneo è da imputarsi alla elevata rugosità superficiale dei substrati, che non permette una dispersione omogenea del catalizzatore, andando a compromettere, di conseguenza, il processo sintesi.

5.4 CARATTERIZZAZIONE DEI CNT TRATTATI

Nelle figure seguenti vengono riportati gli spettri Raman delle regioni spettrali relative ai modi radiali di respiro (RBM) (figura 5.10) e ai modi tangenziali (figura 5.11) dei SWCNT.

Dalla posizione della banda dei RBM ed in base alla relazione $\omega = 223,75/d$, è stato possibile stimare un diametro medio dei nanotubi di carbonio di 1.4 nm.

Nella zona compresa fra 1000 e 1800 cm^{-1} sono state identificate 4 bande. La

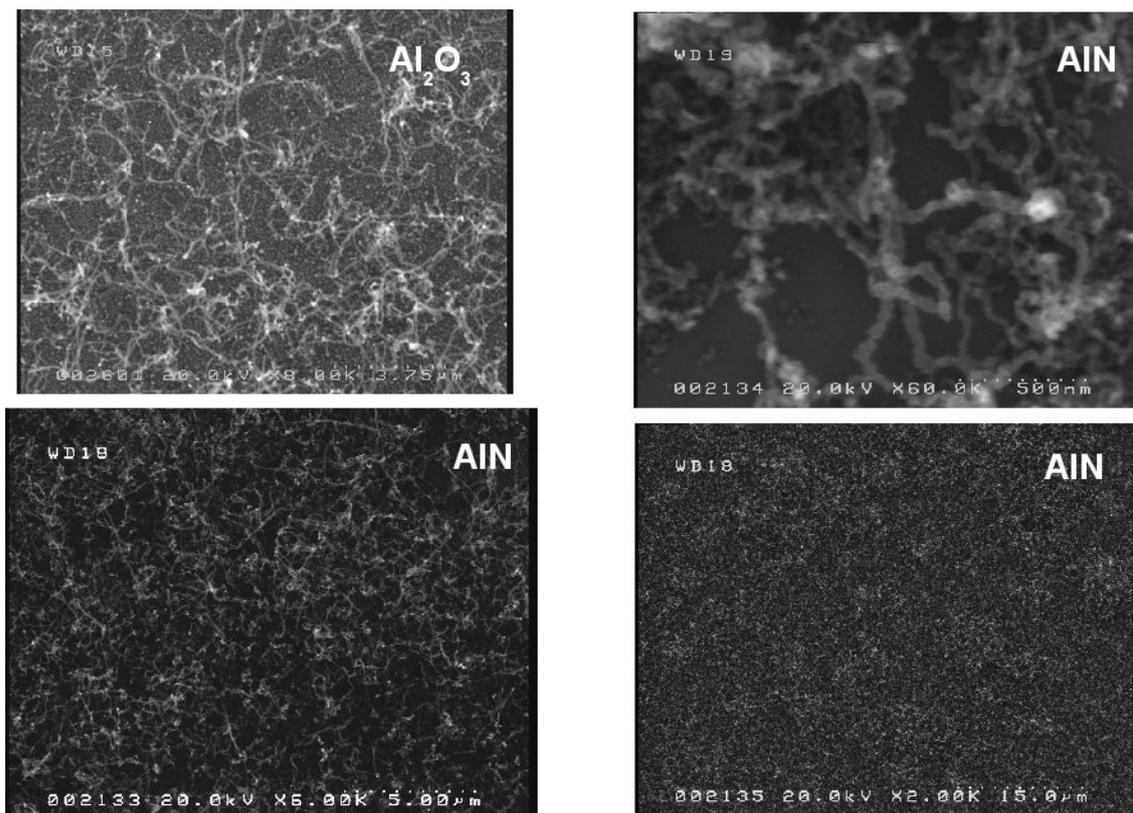


Figura 5.9: Crescite di CNT su Al_2O_3 e AlN mediante T-CVD

deconvoluzione dello spettro evidenzia due bande allargate centrate a circa 1607 cm^{-1} (banda-G) e 1332 cm^{-1} (banda-D). Lo spostamento della banda G (da 1580 a 1607 cm^{-1}) è dovuto alla sovrapposizione con la banda D'(1620) [64] che compare in presenza di grafite nanocristallina. Nei seguenti paragrafi, per valutare gli effetti dei trattamenti subiti dai nanotubi, verrà analizzata solamente la regione dei modi tangenziali in quanto, è soprattutto in questa zona, che si verificano le alterazioni maggiori a seguito delle funzionalizzazioni delle pareti dei tubi .

Nanotubi di carbonio trattati con KOH

In figura 5.12 è riportato lo spettro Raman dei CNT trattati in KOH.

La reazione dei nanotubi di carbonio con KOH porta ad un'estesa funzionalizzazione [43] con gruppi $-\text{OH}$. Lo spettro Raman mostra un aumento considerevole della banda D ad indicare un'elevata presenza di difetti (compatibile con la funzionalizzazione) ed anche una netta diminuzione di intensità della banda ω_G^- . Infatti poichè tale banda è quella relativa alla vibrazione lungo la circonferenza, è anche quella che risente maggiormente dell'introduzione di gruppi $-\text{OH}$ e, di conseguenza, dell'aumento di atomi di carbonio ibridizzati sp^3 .

Nanotubi di carbonio trattati con miscela solfonitrica

In figura 5.13 è riportato lo spettro Raman dei CNT trattati in miscela solfonitrica.

Il primo effetto del trattamento dei nanotubi con miscela solfonitrica, è la sostanziale eliminazione della grafite e quindi della banda relativa a 1615 cm^{-1} . Inoltre la banda

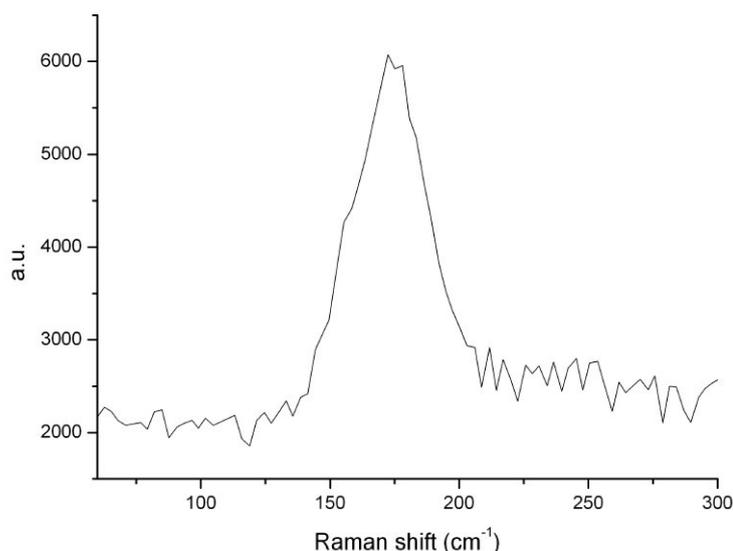


Figura 5.10: Spettro Raman di un campione di SWCNT nella regione dei modi radiali di respiro (RBM)

D è enormemente aumentata ad indicare una notevole presenza di difetti nel sistema, dovuti sia ad una forte funzionalizzazione dei nanotubi con gruppi $-COOH$ che, in parte, alla formazione di carbonio amorfo (sp^2).

Un'estesa funzionalizzazione con gruppi idrofili ($-OH$, $-COOH$), delle pareti dei nanotubi trattati con KOH e miscela solfonotrica, viene resa evidente anche dal fatto che, con tali nanotubi, si riescono ad ottenere dispersioni stabili in soluzione acquosa.

Nanotubi di carbonio trattati con HNO_3

In figura 5.14 è riportato lo spettro Raman dei CNT trattati in HNO_3 .

Il trattamento con HNO_3 a freddo non ha un forte potere ossidante mentre sono ben noti i processi di intercalazione nella grafite. Questo si ripercuote nello spettro Raman, soprattutto nella zona intorno a 1600 cm^{-1} , infatti rispetto al materiale che non ha subito il trattamento, si ha un aumento del peso della banda del disordine a scapito della grafite, questo potrebbe essere giustificato dall'intercalazione di HNO_3 tra i piani grafenici. Un'ulteriore osservazione riguarda il fatto che i nanotubi provenienti da questo trattamento, non riescono a dare dispersioni stabili in soluzione acquosa e ciò conferma la sostanziale mancanza di gruppi funzionali idrofili e quindi la mancata ossidazione degli atomi di carbonio.

5.5 CARATTERIZZAZIONE DEI CNT ALLINEATI POST SINTESI

In questo paragrafo vengono riportati i risultati degli esperimenti riguardanti la realizzazione di depositi di nanotubi con geometria controllata mediante l'uso di campi elettrici. Innanzi tutto si può osservare come, in assenza di campo, si ottiene una disposizione casuale dei tubi lungo le piste interdigitate dell'elettrodo multifinger, in-

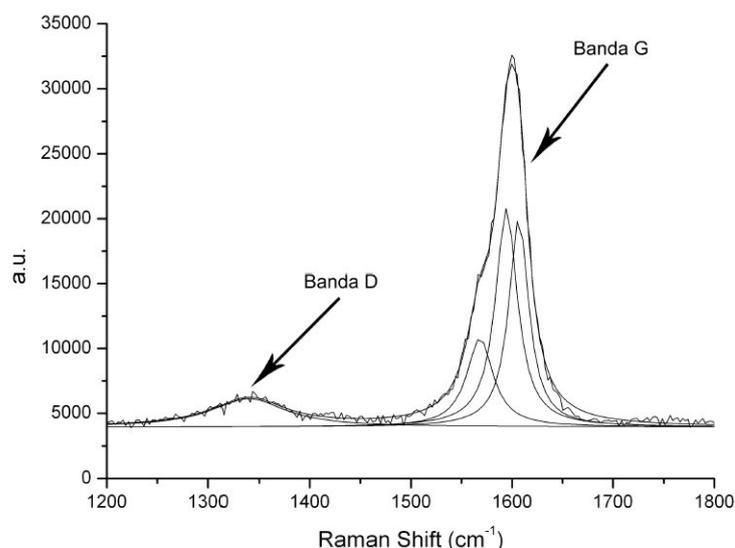


Figura 5.11: Spettro Raman di un campione di SWCNT nella regione dei modi tangenziali

dipendentemente dal tipo di trattamento a cui sono sottoposti i nanotubi e dal solvente utilizzato (figura 5.15).

Viceversa, i campi elettrici indotti da AC e DC sono in grado di influire sia sull'allineamento dei fasci che sulla loro separazione da impurità. In particolare, nel caso del campo indotto da DC, le forze in gioco sono di tipo elettroforetico (EP) e, di conseguenza, possono agire sostanzialmente solo su specie provviste di carica. I trattamenti di purificazione con HNO₃ possono indurre delle cariche elettriche nel materiale in quanto sono responsabili, come visto, di processi di intercalazione e di adsorbimento di ioni NO₃⁻. Il campo elettrico può, quindi, essere utilizzato per separare i nanotubi dalle impurità cariche in quanto quest'ultime, avendo una forma essenzialmente sferica o semi-sferica, saranno soggette a forze EP più intense. Negli esperimenti, si è, infatti, riscontrato un certo accumulo di particelle nella area positiva dell'elettrodo multifinger e, tale effetto, è risultato particolarmente evidente con le dispersioni di nanotubi preparate con solventi più volatili. In figura 5.16 è possibile apprezzare la situazione per SWCNT purificati con HNO₃ a 25°C e dispersi in CHCl₃. Dopo il processo EP, le impurità sono raccolte all'elettrodo positivo mentre sono completamente rimosse da quello negativo.

Nel caso, invece, di dispersioni con solventi meno volatili, il processo EP è in grado di muovere anche fasci di nanotubi, i quali vengono trasportati all'elettrodo positivo insieme alle impurità (figura 5.17). In ogni caso, l'analisi morfologica mostra che non vengono realizzati nessun tipo di organizzazione e/o allineamento in queste condizioni sperimentali.

Una situazione differente viene prodotta quando viene applicato un campo elettrico in AC. Sotto l'azione di tale campo, la polarizzazione indotta nel mezzo e nei SWCNT genera una forza dielettroforetica (DEP) che muove e tende ad allineare i fasci lungo le linee del campo elettrico stesso, in direzione perpendicolare alle piste.

La forza DEP è anche in grado di estrarre, muovere ed allineare i fasci che sporgono da strutture complesse e da aggregati densamente impaccati. Tale effetto viene osservato indipendentemente dal solvente utilizzato per produrre le dispersioni di nan-

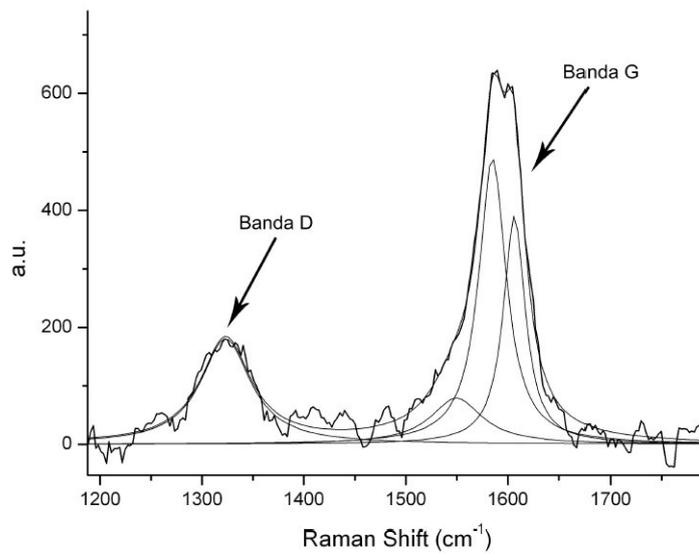


Figura 5.12: Spettro Raman nella regione dei modi tangenziali di un campione di SWCNT sottoposto a trattamento con KOH.

otubi. La figura 5.18a mostra fasci di SWCNT ben allineati e posizionati ortogonalmente all'elettrodo positivo dopo un processo DEP indotto in una dispersione di nanotubi in CHCl_3 mediante un campo AC di 10 Vpp e frequenza 1 MHz. Nel caso della dispersione con DMF (solvente meno volatile), si registra una più alta intensità del processo. Infatti, in tale sospensione, la lunga esposizione allo stesso campo AC, permette di muovere non solo i nanotubi, ma anche le impurità, come mostrato in figura 5.18b.

In figura 5.19 viene, infine, riportato un confronto tra le proprietà di conducibilità elettrica dei differenti campioni: figura 5.19a curve I-V di depositi generati da dispersioni in CHCl_3 ; figura 5.19b curve I-V di depositi generati da dispersioni in DMF. Entrambi le dispersioni sono state preparate utilizzando nanotubi sottoposti allo stesso trattamento di purificazione.

Con entrambi i solventi, i campioni ottenuti usando campi elettrici alternati presentano una più alta conduttività rispetto a quelli preparati con campi continui. I più bassi valori di corrente registrati per i sistemi preparati per EP sono, probabilmente, dovuti al fatto che, sotto campo DC, si muovono sia le impurità che i nanotubi andando a compromettere il contatto elettrico tra le varie piste. Inoltre, come aspettato, il decremento di conduttività risulta più evidente con DMF (figura 5.19b).

In conclusione si osserva, quindi, come i risultati più soddisfacenti riguardo l'ottenimento di depositi di nanotubi con geometria controllata per quel che riguarda sia la localizzazione che l'allineamento dei fasci, si registrano con l'uso della tecnica DEP (campo AC di 10 Vpp e frequenza 1 MHz) per dispersioni di SWCNT in CHCl_3 . Inoltre, sebbene tutti gli esperimenti sono stati condotti sui due tipi di nanotubi differenzialmente purificati (trattamento con HNO_3 a 25°C e a 100°C), di particolare interesse sono risultati solamente i campioni purificati a temperatura ambiente.

I parametri sperimentali adottati negli esperimenti EP e DEP sono il risultato di una accurata ottimizzazione, nel corso della quale sono stati riscontrati interessanti risultati riguardo le possibili frequenze di applicazione di campo elettrico nella tecnica dielettroforetica. Le indagini al microscopio hanno infatti indicato che i SWCNT

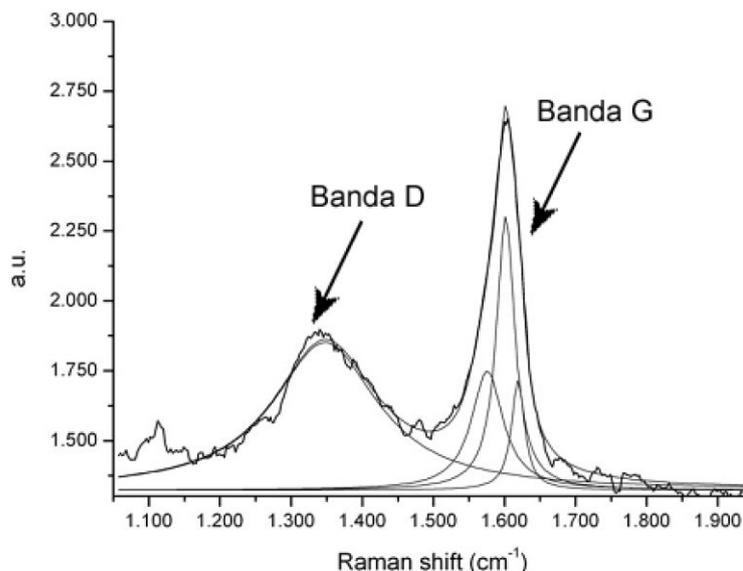


Figura 5.13: Spettro Raman nella regione dei modi tangenziali di un campione di SWCNT sottoposto a trattamento con miscela solfonitrica

iniziano a sentire la forza DEP già a 100 kHz mentre a 1 MHz viene registrato un aumento dell'allineamento dei fasci e un inizio di migrazione di impurità verso gli elettrodi. A 5 MHz le impurità sono trasportate agli elettrodi molto più facilmente laddove l'allineamento dei tubi risulta meno evidente. A 10 MHz l'applicazione del campo elettrico va, invece, a produrre degli effetti opposti a quelli riscontrati nei casi precedenti. Infatti, in queste condizioni sperimentali, sia i fasci di SWCNT che le particelle di impurità vengono rimossi dagli elettrodi e collezionati nello spazio tra le piste interdigitate. Ciò potrebbe indicare che, in tali condizioni, si verifica una transizione da forze DEP positive a forze DEP negative e tali fenomeni suggeriscono la possibilità di usare la tecnica DEP a frequenze selezionate come metodo alternativo per la purificazione di nanostrutture.

In figura 5.20 viene, infine, riportato l'andamento della conduttività vs la frequenza dei campioni preparati alle diverse frequenze. Si può notare un sostanziale buon accordo dei dati sperimentali con le osservazioni sopra riportate. Infatti, nell'intervallo 100 kHz - 5 MHz si osserva un lieve decremento della conduttività, mentre a 10 MHz si nota un brusco calo della stessa dovuto molto probabilmente al fatto che né i SWCNT né le particelle sono più in grado di partecipare al meccanismo di conduzione tra gli elettrodi.

5.6 CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSTI METALLO/CNT

In figura 5.21 è riportata la voltammetria ciclica riferita al processo di elettrodeposizione del Ni sui nanotubi di carbonio cresciuti per CVD (CVD-CNT). Si nota il picco di elettroriduzione dello ione Ni^{2+} localizzato a circa -1.15 V (vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$). L'aumento di corrente catodica dopo il picco di riduzione è dovuto, probabilmente, alla riduzione dell'acqua adsorbita sulla superficie dell'elettrodo. Inoltre, non si os-

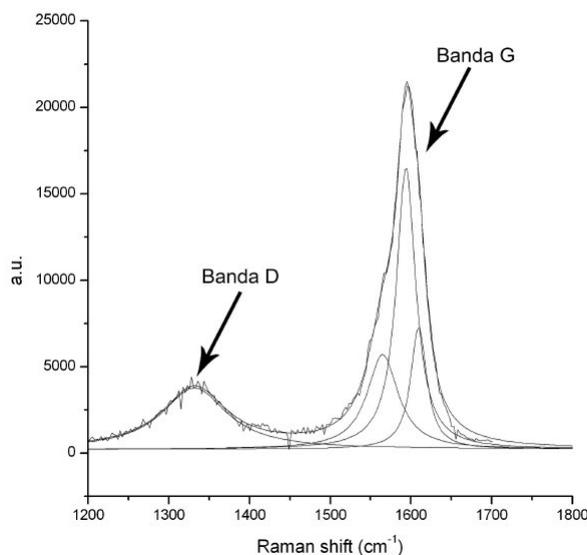


Figura 5.14: Spettro Raman nella regione dei modi tangenziali di un campione di SWCNT sottoposto a trattamento con HNO_3

serva alcun picco anodico e ciò conferma che lo *stripping* elettrochimico del deposito di Ni non è rilevante. Considerati tali risultati, la deposizione cronoamperometrica è stata effettuata ad un potenziale di -1.15V per 10s dopo opportuna polarizzazione dell'elettrodo ad un potenziale (-0.5V per 2s) a cui appare trascurabile la deposizione del metallo.

In Figura 5.22 è riportato la curva di deposizione del Ni sull'elettrodo CVD-CNT. Si può osservare come, una volta applicato il potenziale di -1.15V , il cronoamperogramma viene ad essere caratterizzato da tre transienti di densità di corrente.

Il primo transiente (1) è caratterizzato da un massimo seguito da un rapido decremento fino ad un minimo di coordinate t_0 e j_0 . Questo transiente è conosciuto come tempo di induzione (τ) e corrisponde alla formazione dei primi nuclei di Ni sulla superficie dell'elettrodo.

Il secondo transiente (2) è caratterizzato da un nuovo incremento di corrente col la formazione di un picco di coordinate $(t_{max}; j_{max})$.

Il terzo transiente (3) è infine caratterizzato da un lieve incremento della densità di corrente.

L'andamento degli ultimi due transienti è meglio evidenziato nel riquadro della figura 5.22, dove il conoamperogramma riporta il solo processo di deposizione e quindi t e j sono corretti per il tempo di induzione τ .

Il meccanismo di elettrodeposizione di un metallo su un substrato è regolato da fattori cinetici e termodinamici, correlati all'energia di interazione tra gli atomi del metallo e del substrato con differente distanza interatomica [65].

Tipicamente l'elettrodeposizione avviene mediante un processo di nucleazione e crescita, caratterizzato dalla comparsa iniziale di nuclei metallici, dai quali si sviluppa la crescita del metallo [66].

Il processo di nucleazione e crescita può essere controllato da reazioni di trasferimento di carica o di massa, a seconda dal tipo di condizioni sperimentali adottate per l'elettrodeposizione. In particolare, un'alta concentrazione di ioni metallici e un basso sovrapotenziale favoriscono un meccanismo di deposizione basato sul trasferi-

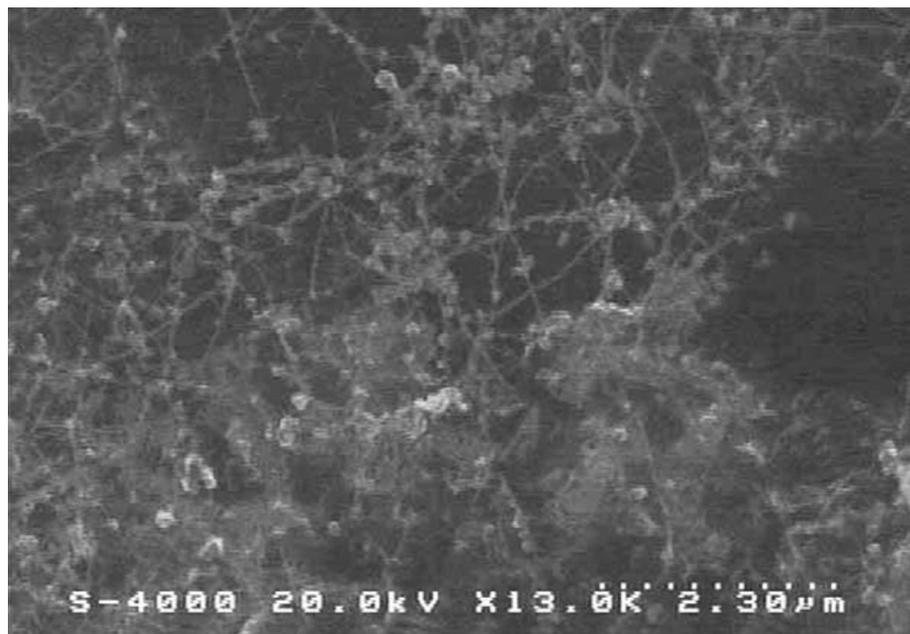


Figura 5.15: foto FE-SEM della disposizione casuale dei SWCNT su elettrodo multifinger in assenza di campo elettrico

mento di carica, mentre basse concentrazioni di ioni metallici e alto sovrapotenziale consentono una reazione controllata da processi diffusivi.

Negli anni '80, l'elettrodeposizione del Ni su elettrodi di vetro-carbonio fu largamente studiata, nell'ottica di dare una spiegazione teorica ai risultati sperimentali. I modelli più accreditati derivano dagli studi condotti da Abyaneh-Fleischmann [67] e Scharifker-Hills [68]. I primi hanno elaborato un modello di deposizione controllato da trasferimento di carica, mentre i secondi un modello basato su processi di tipo diffusivo.

Entrambe i modelli consentono di classificare i transienti di corrente in due meccanismi di nucleazione: istantaneo e progressivo.

Nella nucleazione istantanea, il numero di nuclei è costante ed essi crescono lentamente su pochi siti attivi, attivati tutti nello stesso tempo.

Nella nucleazione progressiva si ha una crescita veloce di nuclei su molti siti attivi, attivati durante l'intero processo di elettroreduzione.

Le condizioni sperimentali adottate per la deposizione del Ni sono non convenzionali in quanto, è stato utilizzato un elettrolita ad alta concentrazione di Ni^{2+} ed è stato applicato un alto potenziale. Inoltre, l'elettrodo di lavoro, costituito da sistemi di CNT, presenta una superficie irregolare. Di conseguenza le condizioni di crescita adottate in questo esperimento non possono essere strettamente razionalizzate con i modelli classici di deposizione descritti in precedenza. Tuttavia, è stato evidenziato come il modello di Scharifker e Hills [68] è quello che meglio descrive le condizioni di crescita del Ni sui CNT.

In questo modello le relazioni corrente-tempo che descrivono i meccanismi di tipo istantaneo e progressivo vengono espresse in termini del massimo di densità di corrente (j_{max}) e del tempo in cui tale massimo è osservato (t_{max}) [69].

Tali relazioni possono essere espresse con le seguenti equazioni rispettivamente per la nucleazione istantanea e progressiva:

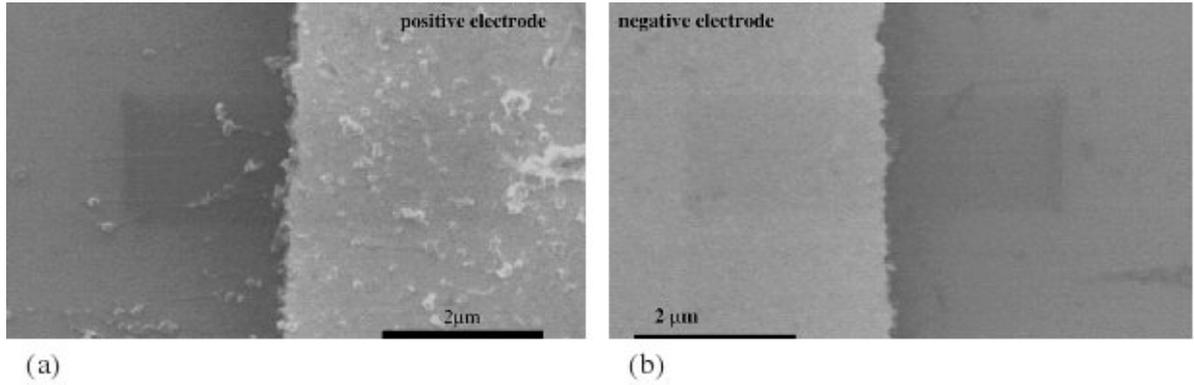


Figura 5.16: foto FE-SEM degli elettrodi multifinger alla fine del processo EP (6 V in DC): a) elettrodo positivo; b) elettrodo negativo. I SWCNT provengono dalla dispersione in CHCl_3

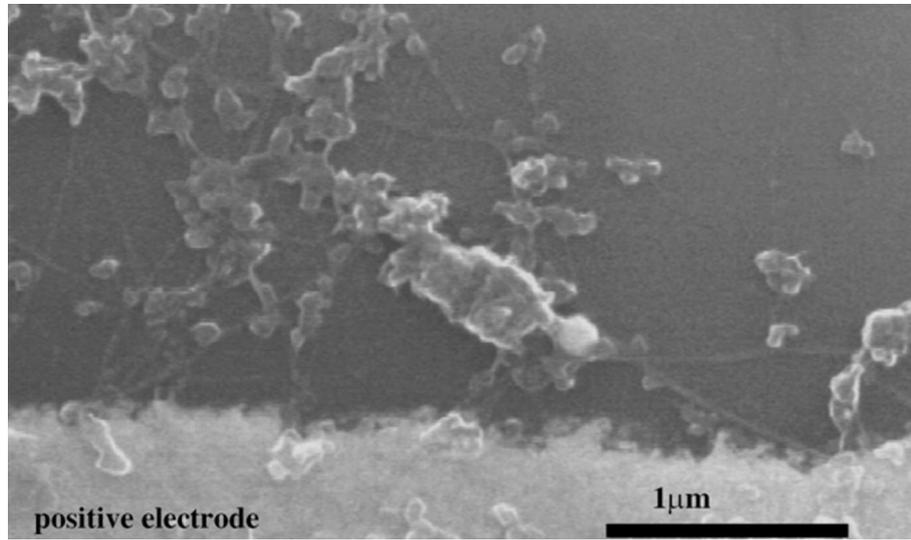


Figura 5.17: foto FE-SEM di un elettrodo positivo multifinger alla fine del processo EP (6 V in DC): i SWCNT provengono dalla dispersione in DMF

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.9542 \cdot \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \cdot \left[1 - e^{-1.2564 \frac{t}{t_{max}}} \right]^2 \quad (5.1)$$

$$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1.2254 \cdot \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \cdot \left[1 - e^{-2.3367 \frac{t}{t_{max}}} \right]^2 \quad (5.2)$$

La figura 5.23 mostra l'amperogramma sperimentale espresso in coordinate $\left(\frac{j}{j_{max}} \right)^2$ vs $\frac{t}{t_{max}}$ comparato con le curve teoriche per la nucleazione progressiva (linea tratteggiata) (eq. 5.2) e istantanea (linea continua) (eq. 5.1).

Dalla figura 5.23 si può notare come i dati sperimentali rivelano un comportamento intermedio tra i due modelli di nucleazione. Infatti, nella prima parte della deposizione un profilo di corrente segue il modello di nucleazione progressiva mentre successivamente va a seguire il modello di nucleazione istantanea.

La figure 5.24a e 5.24b mostrano l'elettrodo CVD-CNT dopo due 2s dal processo di

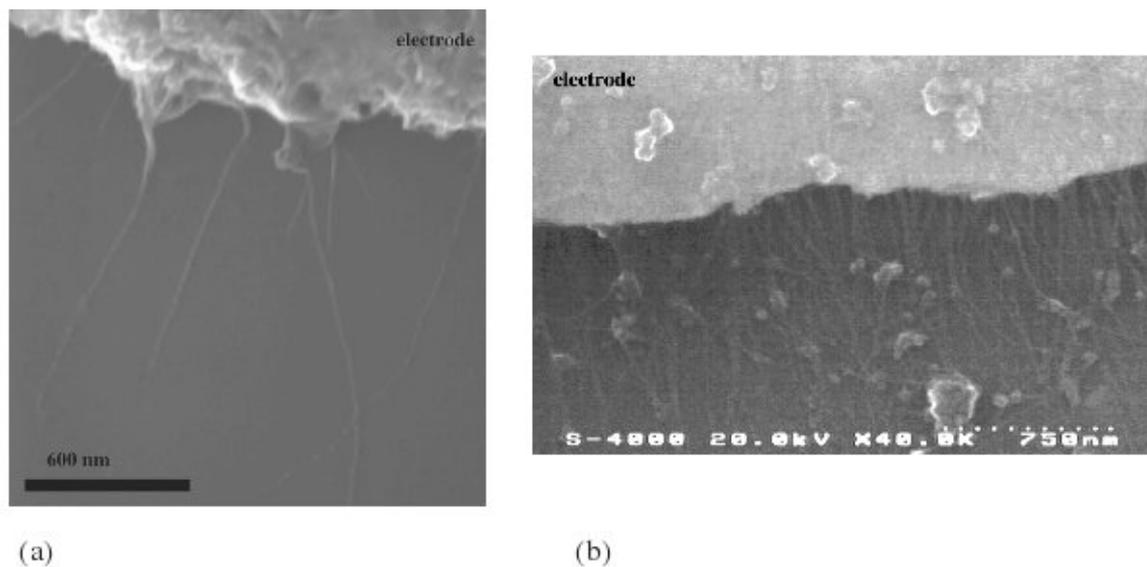


Figura 5.18: foto FE-SEM di fasci di SWCNT all' elettrodo positivo dopo processo DEP ($10 V_{pp}$, 1 MHz in AC): a) dispersione in $CHCl_3$; b) dispersione in DMF

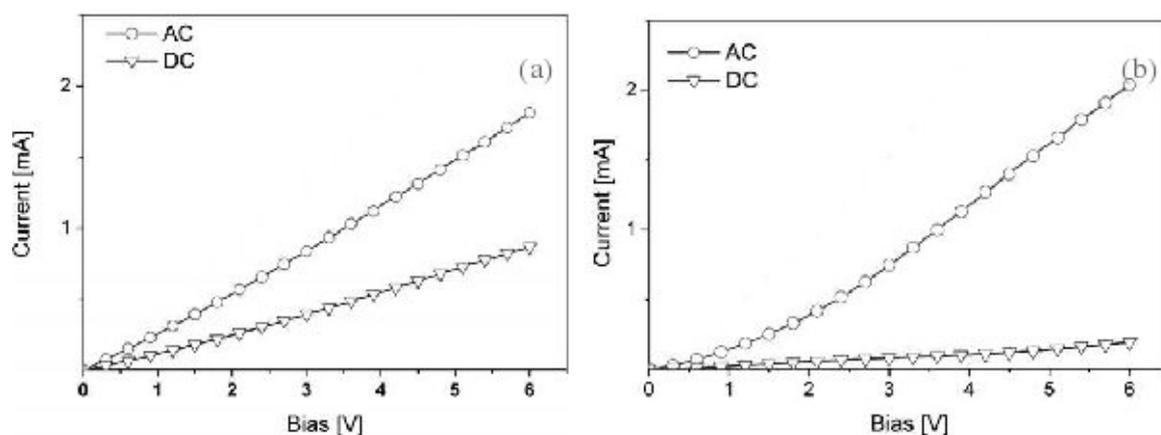


Figura 5.19: misure I-V di fasci di SWCNT depositati in DEP ($10 V_{pp}$, 1 MHz in AC) ed in EP (6 V in DC): a) dispersione in $CHCl_3$; b) dispersione in DMF

deposizione. Si può osservare come in questo primo stadio di deposizione sono presenti sui fasci di CNT un discreto numero di particelle del metallo.

In particolare si evidenziano particelle distinte di Ni poste una dopo l'altra sulle pareti dei tubi, con alcune di esse che iniziano a coalescere tra loro (figura 5.24b). La presenza di particelle di Ni con diverse dimensioni, conferma un meccanismo di tipo progressivo, per questo primo stadio di deposizione.

Alla fine del processo (10 s), le particelle di metallo sono tutte unite e tutti i fasci di CNT sono ricoperti di Ni (Figura 5.24c). E' inoltre interessante notare come la geometria del deposito di nanotubi non venga alterata dalla deposizione del metallo. In figura 5.24d si nota infatti come la deposizione del film non vada a compromettere l'allineamento verticale del fascio di nanotubi. .

Per tempi di deposizione superiori a 10 s, viene a formarsi un film continuo sulla superficie dell'elettrodo, che compromette parzialmente la morfologia iniziale del

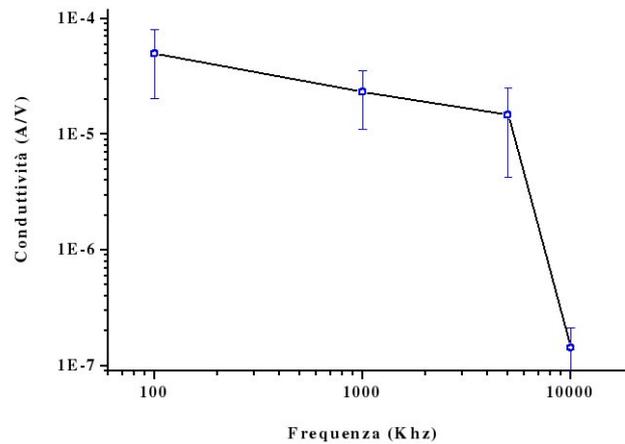


Figura 5.20: conduttività di fasci di SWCNT depositati in DEP ($10 V_{pp}$, in AC) a 100 kHz, 1MHz, 5 MHz e 10 MHz

deposito (figura 5.25a).

Nel caso di depositi di CNT molto densi, si registra la situazione differente. Nè è riportato un esempio in figura 5.25b.

Si può osservare come per depositi molto densi di tubi, la deposizione del metallo produce delle modifiche all'organizzazione iniziale dei CNT. In particolare, dopo 2-3 s di deposizione, i CNT tendono a raggrupparsi andando a formare dei grandi fasci, dove il metallo si deposita in modo uniforme andando a racchiudere la parte alta dei fasci, formando delle strutture coniche. Questo fenomeno, può essere imputato all'interazione dei CNT con il mezzo acquoso che costituisce la soluzione di sali di Ni per l'elettrodeposizione. Tale comportamento è dovuto alla natura idrofoba dei CNT, che impacchettati densamente tra loro, limitano la superficie disponibile per l'elettrodeposizione, producendo degli agglomerati di CNT separati tra loro e ricoperti di metallo.

Nel caso dei CNT allineati post sintesi per dielettroforesi (DEP-CNT), non è stato possibile condurre un accurato studio elettrochimico, poichè, la configurazione dell'elettrodo (elettrodi interdigitati connessi tra loro dai CNT) non consente di discriminare l'elettrodeposizione del Ni sui CNT da quella sugli elettrodi interdigitati d'oro. E' stata comunque effettuata una voltammetria ciclica, che ha indicato un intervallo di potenziali di riduzione del Ni compreso tra -1.1 V e -1.2 V. Pertanto, per l'elettrodeposizione del Ni sui DEP-CNT, sono stati utilizzati gli stessi parametri dei CVD-CNT.

In figura 5.26a-c sono riportate delle immagini di DEP-CNT ricoperti da Ni. E' evidente come la caratteristica del deposito di CNT sugli elettrodi interdigitati influenzi la deposizione del Ni. Nei CNT direttamente collegati all'elettrodo (figura 5.26c), il trasferimento elettronico è facilitato, poichè il metallo dell'elettrodo aumenta la velocità di trasferimento di carica agli ioni Ni in soluzione. La conseguenza è una grandi quantità di deposito di Ni.

La differenza morfologica tra i CVD-CNT e i DEP-CNT può essere quindi imputata alla differente capacità di trasferimento di carica dei sue sistemi.

Le proprietà strutturali del deposito di Ni sono state investigate mediante diffrazione a raggi X (XRD) (figura 5.27) (diffrattometro Seifert-XRD 3003, radiazione K_{α} del Cu ($E=8041.3$ eV)). La figura 5.27 mostra lo spettro $\Theta/2\Theta$ di una campione di CVD-CNT

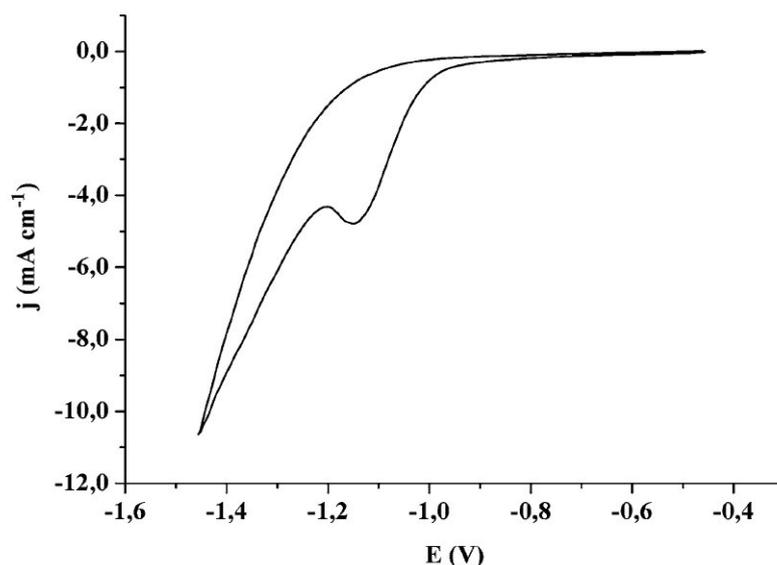


Figura 5.21: voltammetria ciclica dell'elettrodo CVD-CNT nella soluzione per il plating del Ni

ricoperti da Ni (tempo di deposizione: 10 s): i due segnali a 44.41° e 51.76° possono essere attribuiti alla struttura cubica del Ni (Fm3m) (Power Diffraction File). Mentre la larghezza del picco mostra la buona cristallinità del deposito di metallo. Indipendentemente dal tipo di substrato (CVD-CNT o DEP-CNT) il deposito metallico è caratterizzato dalla medesima fase cristallina.

5.7 CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSITI

5.7.1 Caratterizzazione del PEDOT/CNT

Caratterizzazione Elettrochimica

Nella caratterizzazione elettrochimica, il voltammogramma relativo alla sintesi del film di composito risulta comparabile con quello della sintesi del solo film di polimero; vengono perciò di seguito riportati solamente i diagrammi CV relativi al processo di sintesi del film di composito.

Osservando il voltammogramma in figura 5.28a si nota come il monomero si elettro-ossida irreversibilmente e l'ossidazione appare come un picco posto nella regione di potenziale centrata a 1,0V vs Ag/AgCl. Durante i cicli successivi di potenziale figura 5.28b, si osservano i picchi di ossidazione/riduzione caratteristici dell'elettroattività del polimero:

- $E_{1anodico} = -0.08V$; $E_{2anodico} = 1.13V$
- $E_{1catodico} = -0.85V$; $E_{2catodico} = -0.11V$

I due picchi anodici si riferiscono alla successiva ossidazione di ciascuna unità ripetitiva del polimero con formazione di due cariche positive figura 5.29. I picchi catodici alla neutralizzazione di tali cariche.

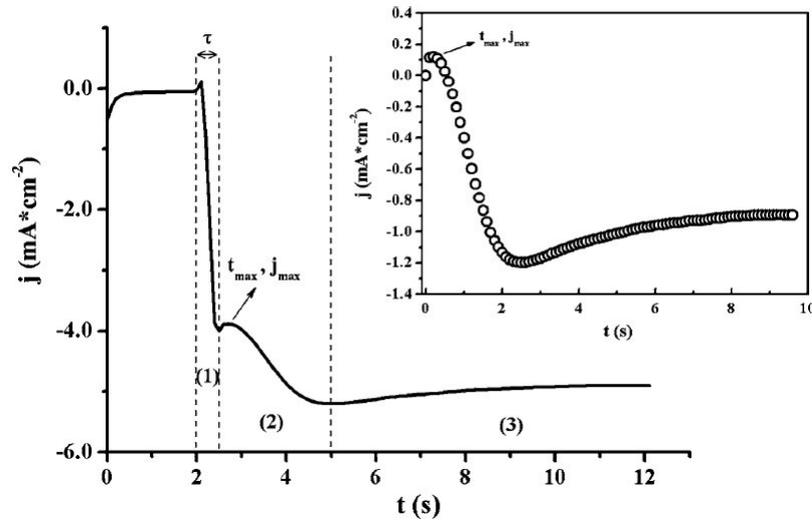


Figura 5.22: Cronoamperogramma relativo alla deposizione del Ni sui CVD-CNT. Il potenziale è mantenuto costante a -0.5 V per 2 s e a -1.15 V per 10 s. Nel grafico sono riportati: il tempo di induzione τ , i tre transienti e il picco di massima densità di corrente (t_{max} ; j_{max}). Nell'insetto è riportato il cronoamperogramma normalizzato per il tempo di induzione.

Le cariche positive sulla catena polimerica vengono stabilizzate dai gruppi sulfonato del drogante (ione PSS^-). Tali cariche sono responsabili della conducibilità elettronica del sistema, infatti esse possono essere assimilate a vacanze positive introdotte nella banda di valenza del polimero. La loro delocalizzazione sulla catena polimerica (supportata dalla presenza degli ioni negativi che, in quest'ottica, fungono da drogante, figura 5.30) permette, di fatto, il movimento della vacanze all'interno della banda di valenza e rende quindi attuabile il passaggio di corrente. Poiché un materiale che deve le sue proprietà conduttive ad un meccanismo di questo tipo, viene detto comunemente semiconduttore di tipo p, questo giustifica il motivo per cui il PEDOT viene ritenuto appartenere a questa classe generale di materiali conduttori.

Caratterizzazione Strutturale

Viene di seguito riportato lo spettro Raman nella regione compresa tra $1000-2000$ cm^{-1} del film di composito.

Lo spettro evidenzia la presenza delle bande caratteristiche relative ai modi fondamentali di vibrazione del polimero. Sulla base dei dati presenti in letteratura [70, 71], è stato possibile attribuire tali bande alla forma ossidata (carica positivamente e quindi conduttiva) del polimero: banda $C_\alpha-C_\alpha'$ a 1271 cm^{-1} corrispondente al modo di stretching tra due anelli tiofenici, banda a 1380 cm^{-1} corrispondente allo stretching del legame $C_\beta-C_\beta$, banda a 1450 cm^{-1} corrispondente allo stretching simmetrico del legame $C_\alpha=C_\beta$, bande a 1522 e 1580 cm^{-1} relative allo stretching antisimmetrico del legame $C_\alpha=C_\beta$ (figura 5.32).

Lo spettro non permette però di evidenziare il segnale dei nanotubi di carbonio e questo sia perché tale segnale cade nella stessa zona delle bande caratteristiche del PEDOT e soprattutto perché il polimero presenta un'efficienza Raman tale da coprire

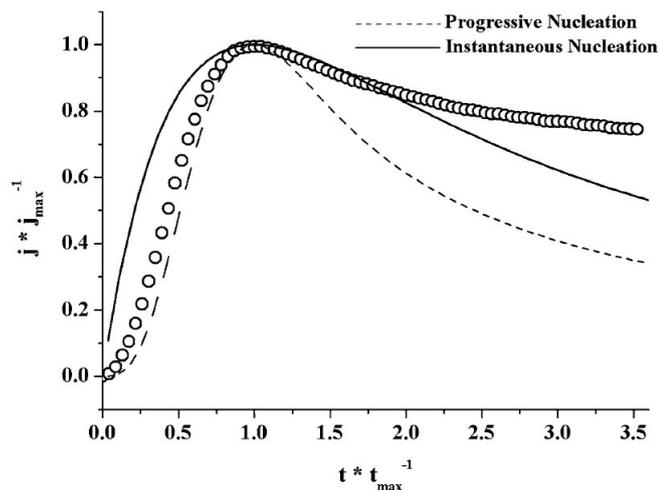


Figura 5.23: Amperogramma normalizzato rappresentato in forma adimensionale comparato con le curve teoriche di nucleazione progressiva (linea tratteggiata) e istantanea (linea continua)

ogni segnale dovuto ai nanotubi. Basti pensare che il tempo di acquisizione di uno spettro di nanotubi, è di due ordini di grandezza maggiore di quello del polimero. Non è quindi possibile registrare i due segnali senza saturare il rivelatore. Lo spettro Raman del composito mostra, comunque, le stesse bande presenti nello spettro del film di solo polimero (non riportato).

Caratterizzazione Morfologica

Vengono di seguito riportate due foto al microscopio elettronico a scansione del film di composito (figura 5.33). Si nota come anche a seguito dell'introduzione all'interno della matrice polimerica, i nanotubi di carbonio preservino la loro integrità strutturale. I nanotubi, andando a collegare tra loro i vari domini polimerici, garantiscono una sorta di ulteriore "connessione elettrica" all'interno di tutto il volume del materiale composito [45][72]. Tale caratteristica rende questi materiali molto promettenti per la realizzazione di nuovi elettrodi in dispositivi tecnologici d'avanguardia.

Sono state inoltre effettuate delle immagini AFM a due diversi ingrandimenti della superficie polimerica (Figura 5.34a, b).

Da entrambi le figure risulta evidente la struttura a globuli tipica dei polimeri conduttori cresciuti per via elettrochimica. Dalle immagini si può fare una stima della grandezza dei globuli che risulta essere di circa $2 \mu\text{m}$. Nella figura b viene messa in evidenza la struttura fine dei globuli.

Caratterizzazione Morfologica e Strutturale del composito depositato per *spin-coating*

Viene di seguito riportata una foto ottica (figura 5.35) e lo spettro Raman del composito depositato per *spin coating* (figura 5.36)

Lo spettro è stato acquisito su un film di composito depositato su silicio con gli stessi parametri utilizzati per la deposizione su vetrino di ITO. Si nota la presenza delle bande relative ai modi fondamentali di vibrazione del polimero: banda $C_{\alpha}-C_{\alpha}'$ a 1269

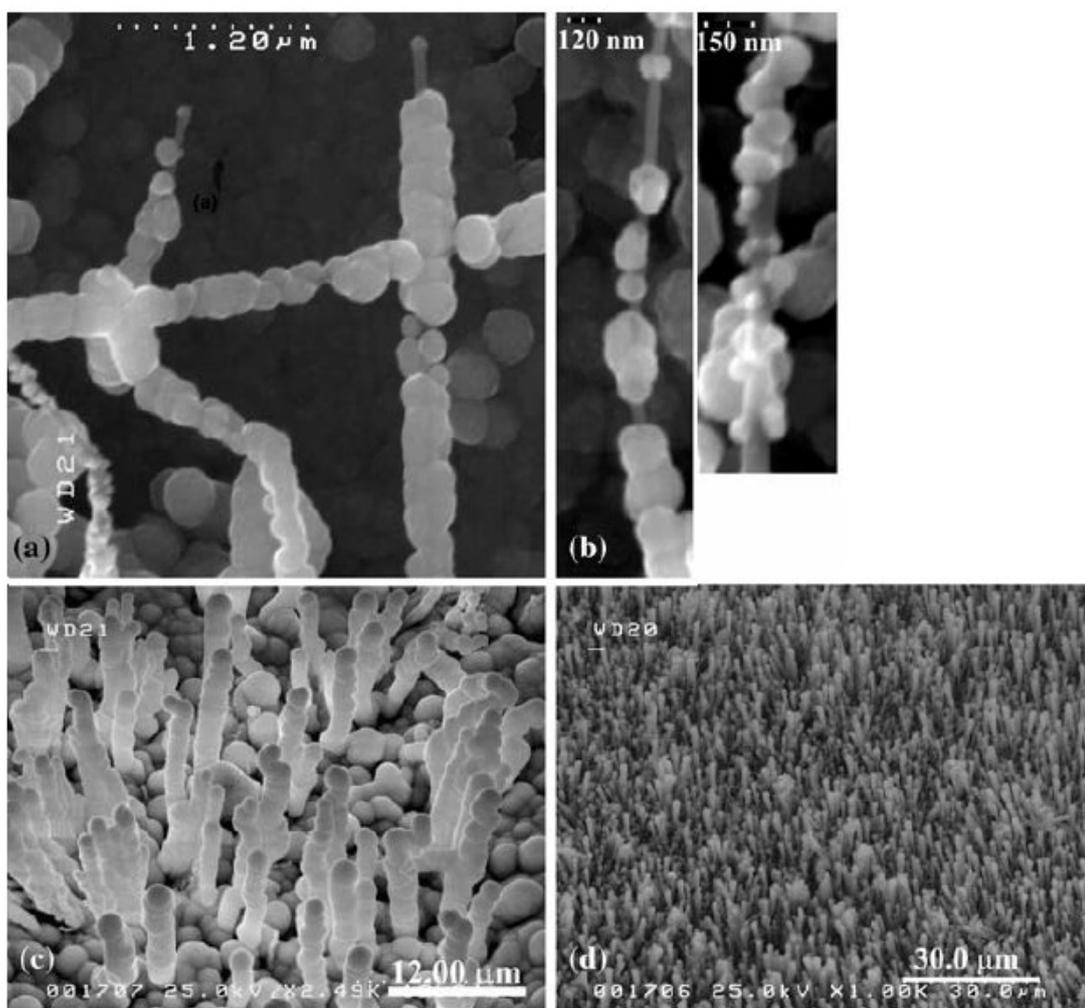


Figura 5.24: a) b) Immagini SEM della ricopertura di Ni su un elettrodo di CVD-CNT, dopo 2 s di deposizione. c) Immagine SEM della ricopertura del Ni dopo 10 s di deposizione. d) Immagine SEM di un array di CNT allineati coperti da Ni

cm^{-1} corrispondente al modo di stretching tra due anelli tiofenici, banda a 1387 cm^{-1} corrispondente allo stretching del legame $\text{C}_{\beta}-\text{C}_{\beta}$, banda a 1459 cm^{-1} corrispondente allo stretching simmetrico del legame $\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}$, bande a 1522 e 1586 cm^{-1} relative allo stretching antisimmetrico del legame $\text{C}_{\alpha}=\text{C}_{\beta}$.

5.7.2 Caratterizzazione del composito resina epossidica/CNT

In questo paragrafo vengono mostrati i risultati dell'indagine AFAM condotta sui sistemi compositi a base di resina epossidica e nanotubi di carbonio. La tecnica permette di ottenere informazioni riguardo le proprietà meccaniche di un materiale con una risoluzione laterale del nm. I campioni investigati sono costituiti da una resina epossidica prodotta dalla condensazione del Bisfenolo A ed 1-Cloro-2,3-epossipropano e caricata con l'1% di nanotubi precedentemente purificati mediante trattamento con HNO_3 2M. In figura 5.37 sono riportate in: a) la ricostruzione morfologica della superficie del composito ottenuta mediante AFM; b) e c) le immagini AFAM della

medesima area del campione acquisite nell'intervallo di frequenze rispettivamente di (540-760) kHz e (1.1-1.6) MHz.

Si può osservare come le immagini acustiche (figura 5.37b,c) presentino dettagli non riscontrabili nella ricostruzione topografica effettuata con AFM. Tali dettagli sono generati dalla differenza delle proprietà elastiche puntuali del campione, riconducibili ai diversi valori di modulo di Young dei nanotubi e della resina che li ingloba. L'unicità della tecnica AFAM consiste, infatti, nel fornire informazioni locali sulle proprietà meccaniche di un campione mediante misure non distruttive contrariamente a quanto, invece, accade utilizzando le più comuni tecniche di micro- e nano-indentazione. Tale tecniche presentano, generalmente, una risoluzione laterale limitata dalle dimensioni geometriche dell'indentometro e, nel caso di film sottili su substrato, forniscono spesso risultati fortemente alterati dalle proprietà meccaniche del substrato stesso [73, 74, 75]. Una corretta elaborazione delle misure AFAM permette di costruire una mappa del campione dove vengono evidenziate le variazioni puntuali del suo modulo di Young causate dalla non omogeneità del materiale. Ciò significa che, nel caso di una sistema composito, la mappa può fornire informazioni riguardo la qualità della dispersione dell'inclusione nella matrice ospite. In figura 5.38 è riportata la mappa del campione "resina epossidica / nanotubi di carbonio" ottenuta dalle elaborazioni delle immagini AFAM di figura 5.37b e c.

È noto, sia da studi teorici [76] che sperimentali [77], che i nanotubi di carbonio (il cui modulo è stato stimato essere dell'ordine di qualche TPa [78]) sono in grado di aumentare il modulo di Young del materiale in cui vengono dispersi. Il composito che ne deriva è così caratterizzato da un suo proprio modulo che, localmente, sarà funzione della natura della miscelazione tra le fasi che lo compongono. Tanto più omogenea sarà la dispersione dei nanotubi nella matrice, tanto minore risulterà la variazione puntuale del modulo di Young del materiale finale. Dal grafico in figura, si osserva come la maggior parte dell'area investigata, sia caratterizzata da una buona dispersione dei SWCNT nella resina (area verde), tuttavia, la presenza di zone di disomogeneità, suggeriscono la necessità di un maggiore controllo dei processi coinvolti nella preparazione del materiale. Risulta evidente da queste misure preliminari, come la tecnica AFAM possa diventare, a tutti gli effetti, un potente strumento di caratterizzazione di tipo qualitativo della omogeneità di dispersione di nanotubi all'interno di matrici polimeriche. In quest'ottica, tale tecnica può essere quindi considerata un valido aiuto nella ricerca e ottimizzazione dei parametri responsabili della omogeneità di dispersioni nanometriche in sistemi multicomponenti.

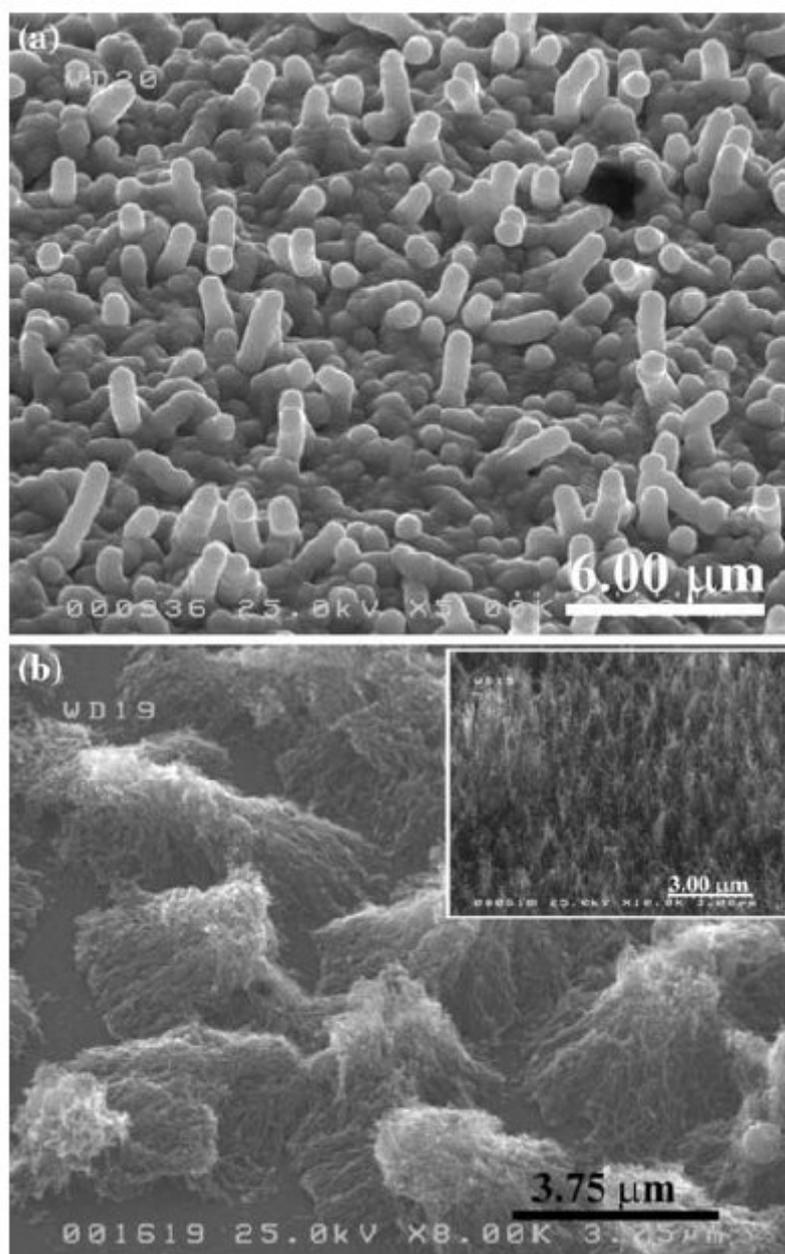


Figura 5.25: a) Immagini SEM di CNT ricoperti da Ni con una deposizione di 15 s. b) Immagini SEM di un deposito denso di CNT ricoperto da Ni. Nel riquadro. la morfologia del deposito di CNT prima dell'elettrodeposizione del Ni

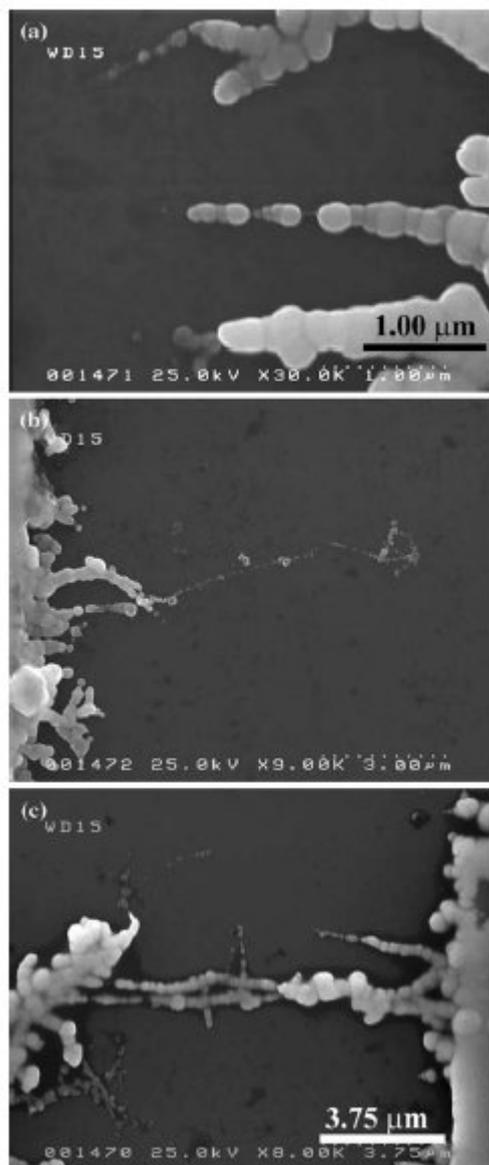


Figura 5.26: a) b) c) Immagini SEM di campioni di DEP-CNT. Le foto mostrano alcune fasci di CNT ricoperti da Ni, disposti tra gli elettrodi interdigitati

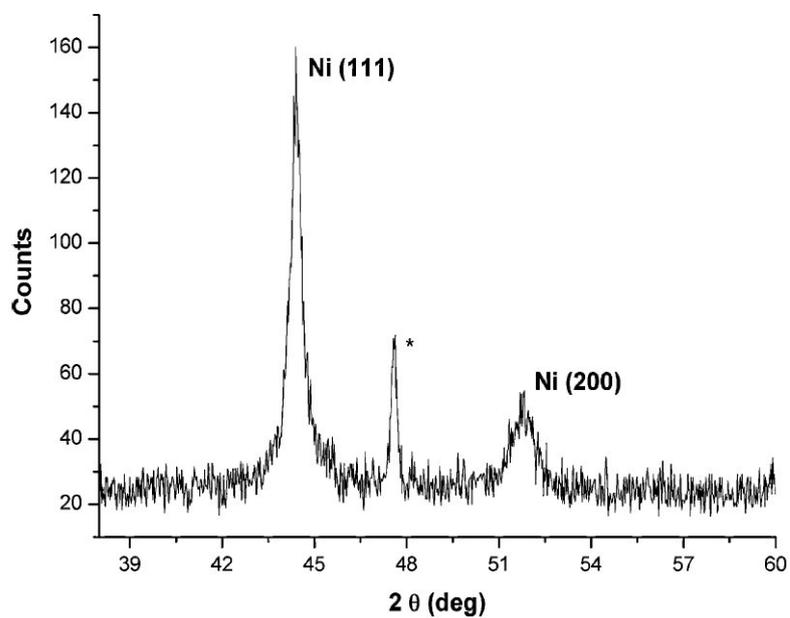


Figura 5.27: Tipico spettro XRD $\Theta/2\Theta$ di nanoparticelle di Ni generate da 10 s di deposizione su un elettrodo di CVD-CNT. E' riportato anche il segnale relativo al silicio (*)

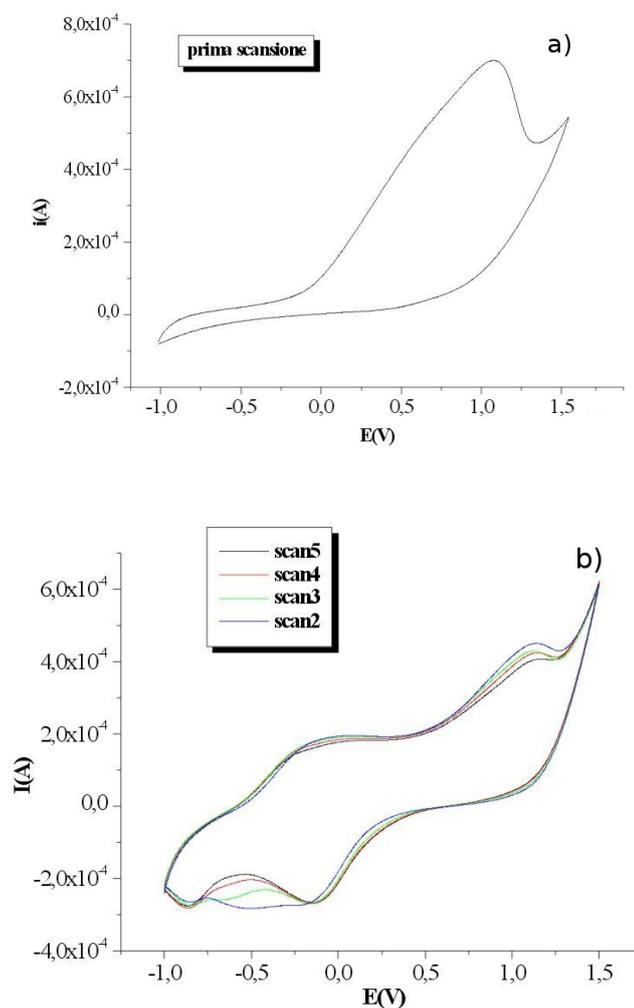


Figura 5.28: a) Prima scansione di potenziale del processo di elettropolimerizzazione dell'EDOT in soluzione acquosa di NaPSS 0,1 mM. b) 2°, 3°, 4°, 5° scansione di potenziale del processo di elettropolimerizzazione dell'EDOT in soluzione acquosa di NaPSS 0,1 mM

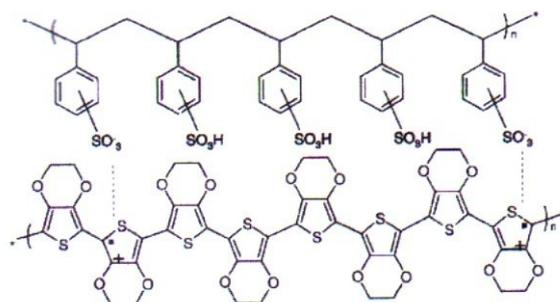


Figura 5.29: unità ripetitiva del PEDOT caricata positivamente

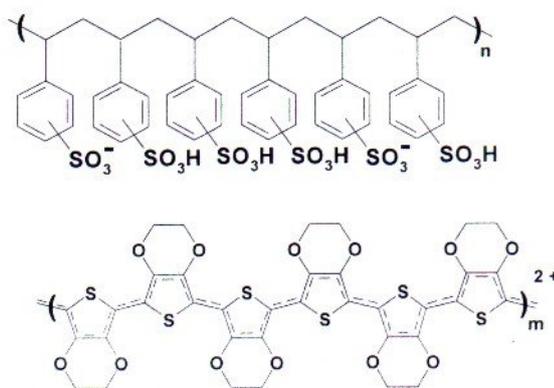


Figura 5.30: delocalizzazione delle cariche positive lungo la catena polimerica

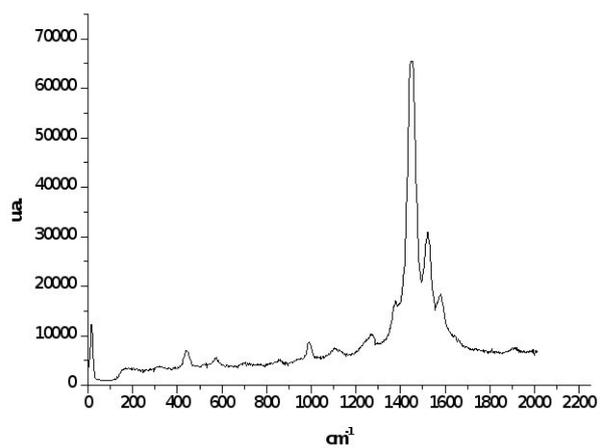


Figura 5.31: spettro Raman del PEDOT

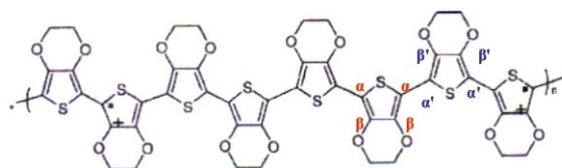


Figura 5.32: indicizzazione dei legami del PEDOT

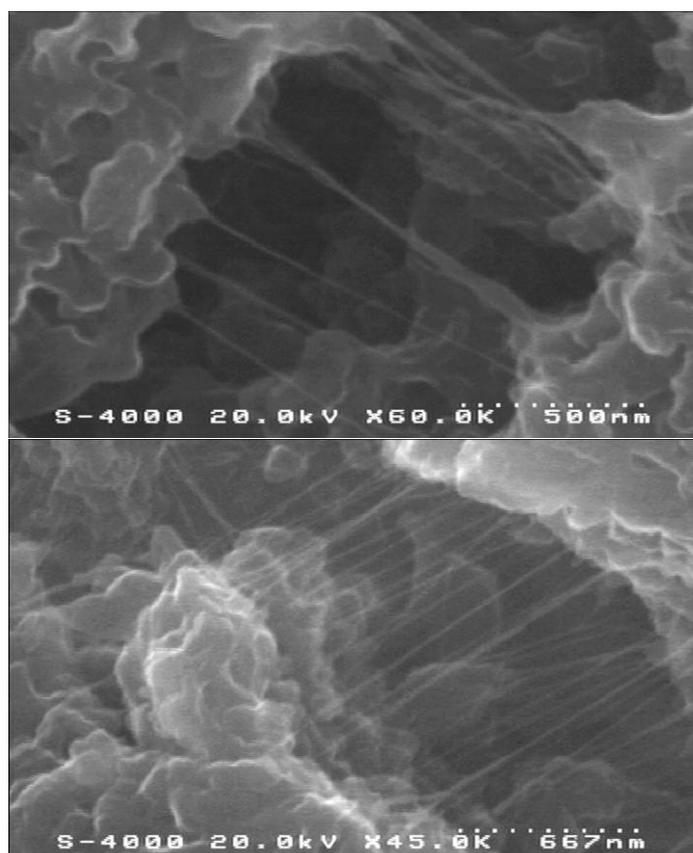


Figura 5.33: Due immagini SEM a diversi ingrandimenti del composito PEDOT:PSS / nanotubi di carbonio.

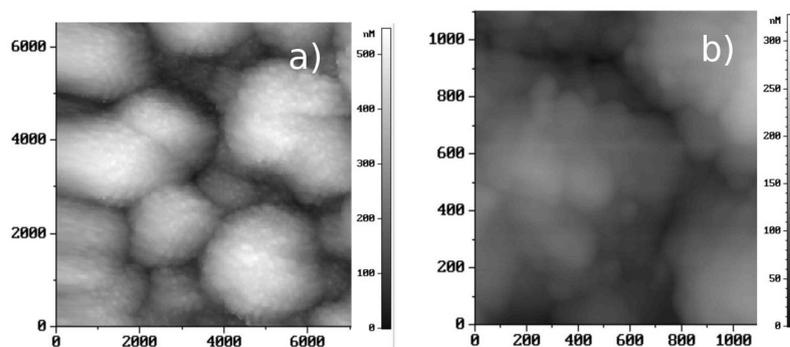


Figura 5.34: Immagini AFM del PEDOT:PSS cresciuto per via elettrochimica a due diversi ingrandimenti

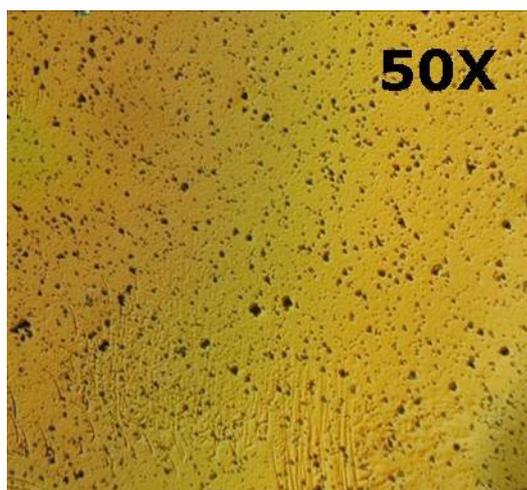


Figura 5.35: immagine al microscopio ottico del composito PEDOT:PSS / nanotubi di carbonio

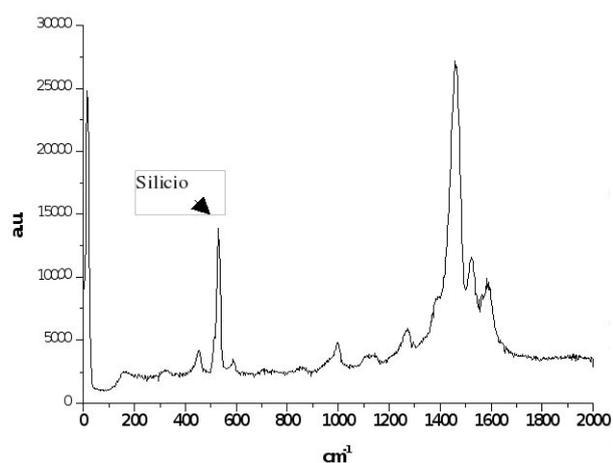


Figura 5.36: spettro Raman del composito PEDOT:PSS / nanotubi di carbonio depositato per spin coating

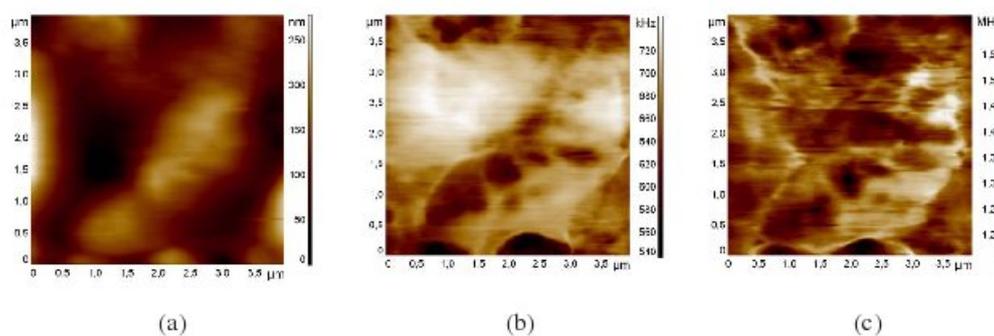


Figura 5.37: composito "resina epossidica / nanotubi di carbonio": a) immagine AFM; b) e c) immagini AFAM

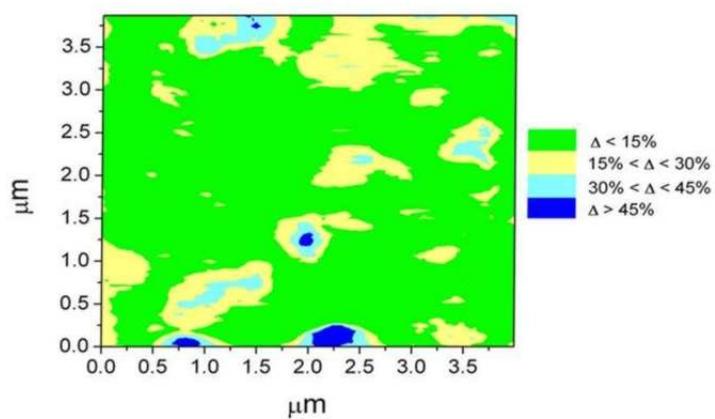


Figura 5.38: mappa di disomogeneità del campione "resina epossidica / nanotubi di carbonio"

Capitolo 6

APPLICAZIONI

Al fine di avere una conoscenza il più possibile esaustiva delle proprietà dei materiali preparati, sono state effettuate delle caratterizzazioni funzionali, che simulano l'applicazione per la quale il materiale è stato progettato. In particolare, sono state realizzate delle misure di dissipazione del calore e di adsorbimento di gas. Per effettuare queste ultime misure, sono stati realizzati due differenti dispositivi: un sensore resistivo e una micro-bilancia al quarzo.

6.1 DISSIPAZIONE DEL CALORE

Il crescente livello di miniaturizzazione dei dispositivi elettronici, comporta l'esigenza di trovare dei sistemi in grado di dissipare velocemente il calore prodotto. A questo scopo sono molto apprezzati i compositi termo-conduttori usati come materiali da interfacciamento termico (TIM) tra il dispositivo elettronico ed il dissipatore ad alta conducibilità termica (in genere metallico) (figura 6.1) [1].



Figura 6.1: Rappresentazione schematica di un sistema dissipatore-TIM-dispositivo

Le proprietà che deve possedere un TIM ideale (figura 6.2) sono:

1. alta conducibilità termica
2. facile deformabilità in modo da adattarsi alle superfici

3. piccolo spessore
4. non traboccamento dall'interfaccia
5. mantenimento delle prestazioni nel tempo
6. non tossicità
7. facilità di processamento

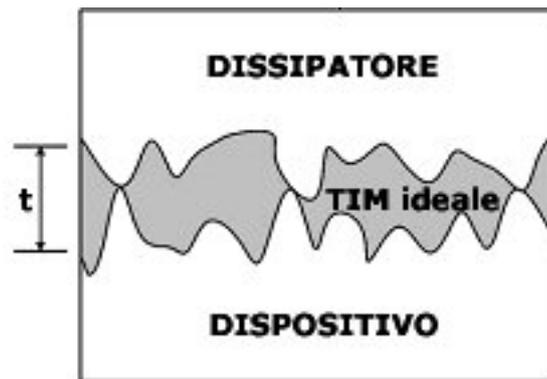


Figura 6.2: Rappresentazione schematica di un TIM ideale

La formulazione di un materiale che possiede tutte queste caratteristiche è ancora oggetto di un'intensa attività di ricerca da parte delle aziende e gruppi del settore. L'introduzione dei nanocompositi permette di ottenere TIM con caratteristiche che si avvicinano molto alla situazione ideale. Infatti, l'alta conducibilità termica va ad essere garantita dal "filler" che, come vedremo, generalmente è costituito da particelle metalliche di opportune dimensioni. Tutte le altre caratteristiche sono fornite dalla matrice polimerica che, per paste termiche commerciali, è di solito costituita da olio silconico o resine epossidiche.

Avere un buon materiale di interfaccia è condizione necessaria per garantire un efficiente flusso del calore, infatti questo minimizza la resistenza termica di contatto (o di interfaccia) tra il dispositivo e il dissipatore.

6.1.1 Resistenza termica

La resistenza di contatto è una misura che permette di valutare l'efficienza del flusso termico in un materiale, infatti per valori elevati di tale resistenza si avranno materiali termicamente isolanti, mentre per bassi valori si otterranno materiali termicamente conduttori. La resistenza di interfaccia è data da (6.1):

$$R_{int}^S = \frac{T_E - T_D}{Q''} \quad (6.1)$$

Dove T_E è la temperatura del dispositivo e T_D quella del dissipatore, Q è la potenza termica dissipata per unità di superficie (W/m^2). R_{int}^S si misura in $m^2 \cdot K/W$ e la "S" come apice indica che la misura è da intendersi per unità di superficie ($R_{int}^S = \frac{R_{int}}{A}$). Spesso il dispositivo e il dissipatore non hanno un perfetto contatto a causa delle loro superfici non perfettamente lisce (figura 6.3).

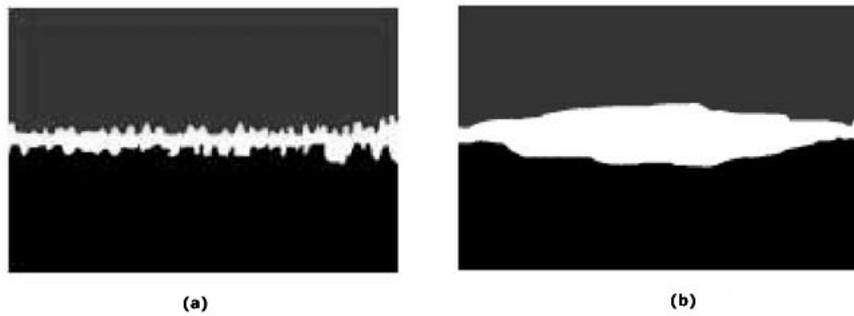


Figura 6.3: Rugosità superficiali: a) rugosità ondulate; b) rugosità concava e convessa

Le microrugosità dei due possono presentarsi o a forma ondulata (figura 6.3a) oppure concave o convesse (figura 6.3b), ciò comporta che il 99% della superficie di contatto tra i due elementi è costituito da aria, che è un pessimo conduttore termico (conducibilità termica aria, $k_{aria} = 0.026 \text{ W/m}^*\text{K}$). Quindi, la maniera migliore per ottenere un buon flusso termico all'interfaccia dei due elementi, è quello di riempire le imperfezioni superficiali con un materiale con bassi valori di resistenza termica.

In una situazione reale, i materiali da interfacciamento termico danno un loro contributo R_{cond}^S , aumentando la resistenza termica di contatto totale (figura 6.4):

$$R_{int}^S = R_{contatto1}^S + R_{cond}^S + R_{contatto2}^S \quad (6.2)$$

$$R_{cond}^S = \frac{t}{k_{TIM}} \quad (6.3)$$

Quindi:

$$R_{int}^S = \frac{t}{k_{TIM}} + R_{contatto}^S \quad (6.4)$$

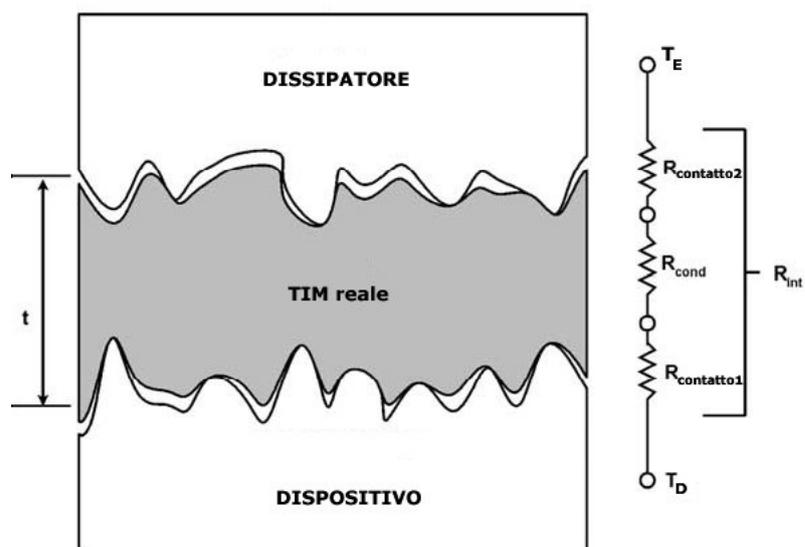


Figura 6.4: Rappresentazione schematica di un TIM reale

Dove $R_{contatto1}^S$ è la resistenza di contatto tra TIM e dispositivo per unità di superficie, R_{cond}^S è la resistenza termica dello spessore t del TIM per unità di superficie, $R_{contatto2}^S$ è la resistenza di contatto tra TIM e dissipatore per unità di superficie, $R_{contatto}^S = R_{contatto1}^S + R_{contatto2}^S$ e k_{TIM} la conducibilità termica del materiale all'interfaccia.

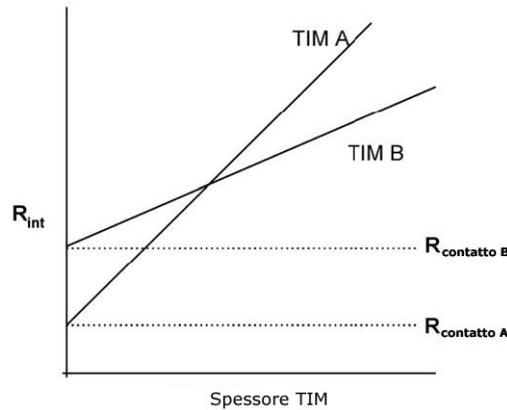


Figura 6.5: Esempi di rette R_{int}^S vs t per due diversi TIM

Dalla figura 6.5 si può vedere che la resistenza di contatto può essere calcolata dalla intercetta della retta con l'asse R_{int}^S e la pendenza (m) è uguale a:

$$m = R_{int}^S = \frac{t}{k_{TIM}} \quad (6.5)$$

Da questa breve descrizione, risulta che i due parametri fondamentali per ottenere un buon flusso termico sono: la conducibilità termica e lo spessore del TIM.

Attualmente in commercio si trovano paste a base di olii siliconici con filler di particelle metalliche come l'argento o ossidi metallici come l'ossido di nichel. Altre paste molto interessanti sono quelle a base di silicati di sodio per le quali, i dati di letteratura, mostrano che danno risultati perfino migliori delle paste termoconduttive. Ciò è principalmente dovuto alla maggiore fluidità dei silicati di sodio e quindi alla conseguente migliore adattabilità alla topografia delle superfici da contattare.

Un'altra classe di paste, che sta dando interessanti risultati in questo ambito, è quella a base di resine epossidiche, che oltre alle proprietà di conduttori termici, possiedono anche delle eccellenti proprietà meccaniche e di adesione.

6.1.2 Apparato di misura

L'apparato di misure termiche è stato sviluppato *ex-novo* in questo lavoro di dottorato. In figura 6.6 viene mostrato lo schema dell'apparato per le misure di resistenza termica.

L'apparato è formato da due blocchi di rame (2 x 2 x 2) centimetri, un riscaldatore resistivo, un supporto isolante per il materiale da testare (apertura centrale quadrata con lato di 0.9 cm, spessore e materiale variabili), una cella Peltier e due termocoppie inserite nei blocchi di rame. Quindi, nella parte superiore si ha un elemento che fornisce calore mentre, nella parte inferiore, la cella Peltier che è regolata in modo tale da tenere il sistema a temperatura ambiente raffreddandolo. In conseguenza di ciò si crea un flusso di calore che va dalla parte più calda (quella superiore) alla parte

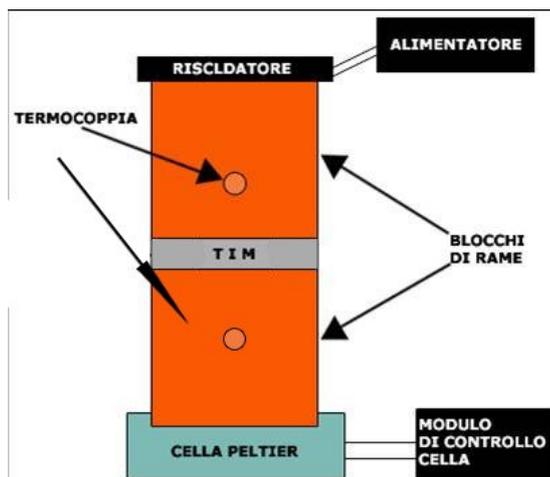


Figura 6.6: Apparato per misure termiche

più fredda (quella inferiore). La misura consiste nel rivelare la temperatura, con la termocoppia inserita nel blocco superiore di rame, in funzione delle diverse potenze elettriche (W) applicate al riscaldatore resistivo.

L'apparato assemblato in questa tesi si differenzia da quelli standard (definiti da varie norme ISO che disciplinano questo tipo di misure) per la presenza della cella Peltier (controllata da remoto), che ci permette di stimare il tempo necessario per portare il sistema a regime termico (sistema termalizzato).

Un'altra caratteristica interessante di questo apparato è quella di aver inserito la termocoppia all'interno del blocco di rame, permettendo così di poter effettuare misure di temperatura di *bulk* che non siano influenzate dalla temperatura ambiente.

Oltre alla realizzazione del *set-up* di misura, altro scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di trovare un materiale di interfacciamento termico che ottimizzi il flusso calore tra i due blocchi di rame, minimizzando la resistenza termica di interfaccia.

La resistenza termica si ricava dal coefficiente angolare della retta ottenuta graficando la temperatura misurata dalla termocoppia, in funzione della potenza elettrica applicata al riscaldatore (figura 6.7).

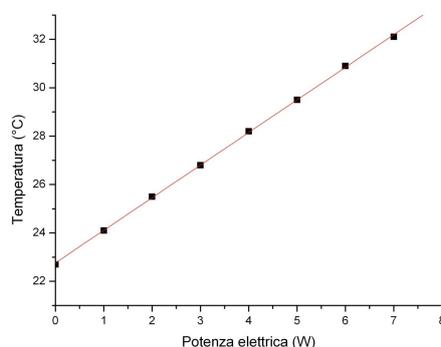


Figura 6.7: Tipica curva della temperatura in funzione della potenza termica

Le misure sono state effettuate con il sistema in equilibrio termico (sistema termalizzato), al fine di renderle ripetibili. Il sistema si dice termalizzato quando la corrente

che è necessaria fornire alla cella Peltier per mantenerla a temperatura ambiente, diventa costante nel tempo nonostante si stia riscaldando con il riscaldatore. Nella figura 6.8 è riportata una tipica curva di termalizzazione: si nota come la corrente fornita alle celle Peltier tende a stabilizzarsi ad un valore di circa 0.22 A.

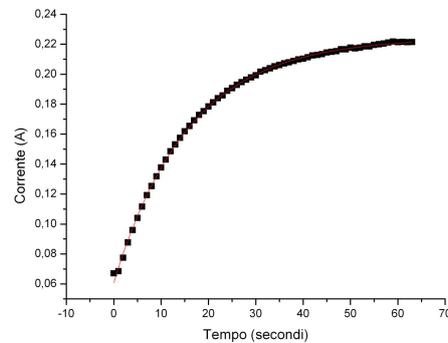


Figura 6.8: Tipica curva di termalizzazione

6.1.3 Misure di resistenza termica

Pasta A

Pasta a base di resina epossidica Epotec H20E (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano caricata con argento) e SWCNT.

Nella tabella 6.1 sono riportati i valori di resistenza termica ottenuti per la pasta A.

Concentrazione dei SWCNT dispersi nella matrice epossidica	Resistenza Termica ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$)
Epotec H20E	0.508 ± 0.027
SWCNT 1% _p	0.357 ± 0.035
SWCNT 2% _p	0.350 ± 0.035

Tabella 6.1: Valori di resistenza termica ottenuti per la pasta A

Per la pasta A (resina epossidica Epotec H20E) si può osservare come l'introduzione del 2%_p di nanotubi all'interno della matrice porti ad una diminuzione di resistenza termica del 31%. Infatti, si passa da una resistenza termica di $R_{th} = 0.508 \pm 0.027$ ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$) per la sola resina a $R_{th} = 0.350 \pm 0.035$ ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$) per la resina contenente nanotubi di carbonio (figura 6.9).

Pasta B

Pasta a base di resina epossidica Epotec H81E (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano caricata con oro) e SWCNT.

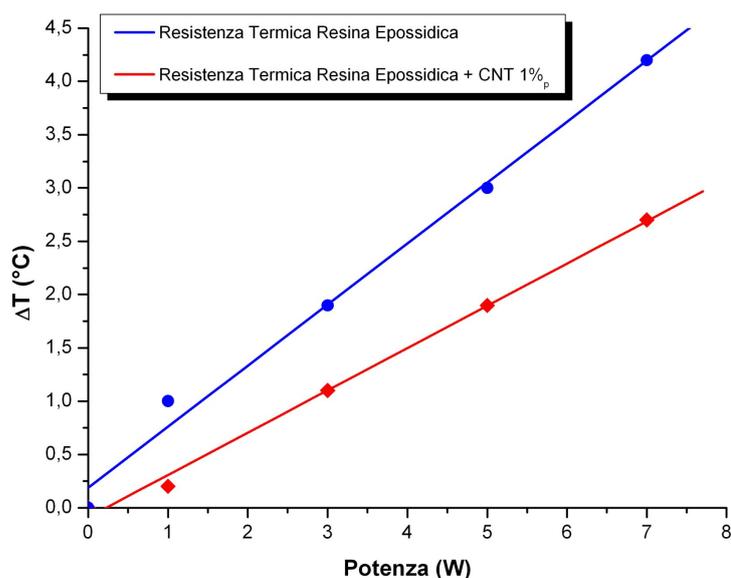


Figura 6.9: Confronto tra misure di resistenza termica su resina Epotec H20E con e senza SWCNT

Nella tabella 6.2 sono riportati i valori di resistenza termica ottenuti per la pasta B.

Concentrazione dei SWCNT dispersi nella matrice epossidica	Resistenza Termica (°C/W)
Epotec H81E	0.754 ± 0.016
SWCNT 1% _p	1.132 ± 0.005

Tabella 6.2: Valori di resistenza termica ottenuti per la pasta B

Nel caso della pasta B, l'aggiunta dei nanotubi, comporta un incremento della resistenza termica. Questo è da imputare alla viscosità elevata della resina di partenza, che impedisce una corretta dispersione dei SWCNT al suo interno.

Pasta C

Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 della Shell (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano) caricata con SWCNT.

Questo tipo di composito è stato utilizzato per valutare quali siano gli effetti dell'omogeneità della dispersione di nanotubi di carbonio nella resina epossidica. A tale scopo sono state realizzate delle dispersioni di SWCNT non omogenee e omogenee con concentrazioni di 0.2%_p, 0.5%_p, 1%_p, 2%_p, 3%_p, 5%_p, 7%_p, 10%_p di nanotubi in resina epossidica.

Nella tabella 6.3 vengono riportati i valori di resistenza termica per dispersioni di

SWCNT non omogenee, mentre in tabell 6.4 i valori di resistenza termica per dispersioni omogenee.

Concentrazione dei SWCNT dispersi nella matrice epossidica	Resistenza Termica ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$)
Epikote 828	1.06 ± 0.15
SWCNT 0.2% _p	1.07 ± 0.08
SWCNT 0.5% _p	1.09 ± 0.10
SWCNT 1% _p	1.68 ± 0.12
SWCNT 2% _p	1.48 ± 0.12
SWCNT 3% _p	1.50 ± 0.09
SWCNT 5% _p	1.26 ± 0.10
SWCNT 7% _p	1.63 ± 0.03
SWCNT 10% _p	1.59 ± 0.02

Tabella 6.3: Valori di resistenza termica ottenuti per la pasta C NON omogenea

Concentrazione dei SWCNT dispersi nella matrice epossidica	Resistenza Termica ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$)
Epoxy	1.06 ± 0.15
SWCNT 0.2% _p	1.05 ± 0.03
SWCNT 0.5% _p	0.93 ± 0.03
SWCNT 1% _p	0.71 ± 0.02
SWCNT 2% _p	0.69 ± 0.02
SWCNT 3% _p	0.72 ± 0.01
SWCNT 5% _p	0.79 ± 0.05
SWCNT 7% _p	0.85 ± 0.06
SWCNT 10% _p	0.86 ± 0.02

Tabella 6.4: Valori di resistenza termica ottenuti per la pasta C omogenea

Nelle figure 6.10 e 6.11 sono riportati gli istogrammi che riassumono i valori di resistenza termica per le dispersioni non omogenee e omogenee.

Dalla comparazione dei risultati ottenuti per le resine realizzate con dispersioni omogenee di SWCNT e quelle non omogenee, si ha una conferma dell'importanza del trattamento di dispersione dei tubi nella matrice. Le misure evidenziano come, nel caso di dispersioni non omogenee l'introduzione dei nanotubi comporti un aumento della resistenza termica. Ciò che avvalorata questa tesi, è che nel caso di dispersioni non omogenee i nanotubi si trovano all'interno della matrice epossidica aggregati sotto forma

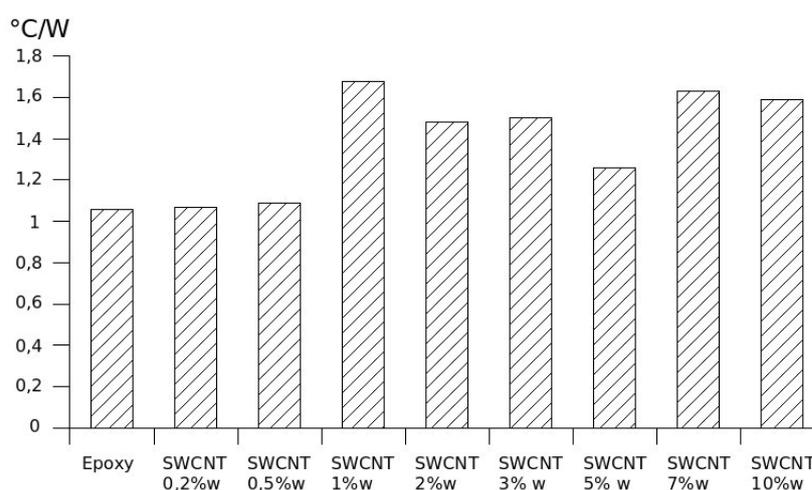


Figura 6.10: Istogramma riassuntivo dei valori di resistenza termica ottenuti per la pasta C NON omogenea

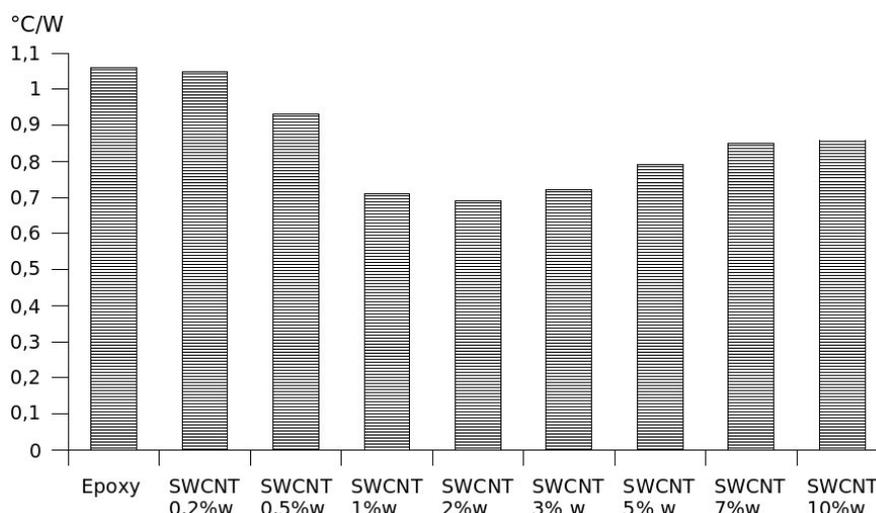


Figura 6.11: Istogramma riassuntivo dei valori di resistenza termica ottenuti per la pasta C omogenea

di globuli. Questa disposizione inficia le proprietà termiche, elettriche e meccaniche del materiale finito.

Esiste un limite massimo di concentrazione di SWCNT tollerata dal sistema al di sopra del quale inizia un degrado delle proprietà di trasporto termico del materiale. Nel caso del nano composito a base Epikote 828 tale limite corrisponde con circa il 2%_p di SWCNT.

Pasta D

Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 della Shell (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano) caricata con rame e SWCNT.

Il procedimento di misura è quello descritto in precedenza. Dalle misure effettuate si sono ottenuti i risultati in tabella 6.5.

Dai dati ottenuti si osservano le notevoli prestazioni termiche della resina ottenute

Materiale	Resistenza Termica ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$)
Epikote 828	1.06 ± 0.15
Epikote 828 + 2% _p SWCNT + 10% _p Cu	0.82 ± 0.02
Epikote 828 + 30% _p Cu	0.65 ± 0.02
Epikote 828 + 2% _p SWCNT + 30% _p Cu	0.46 ± 0.01
Epikote 828 + 2% _p SWCNT + 60% _p Cu	0.36 ± 0.01

Tabella 6.5: Valori di resistenza termica ottenuti per la pasta D

aggiungendo rame nanometrico al composito resina / SWCNT. Inoltre è stato verificato che la diminuzione della resistenza termica non fosse dovuta solo alla presenza del rame. A tal fine si sono confrontate due nanocompositi contenenti il 30%_p di Cu, uno con il 2%_p di SWCNT e l'altro senza SWCNT.

Dalla comparazione di questi risultati si osserva come la presenza dei nanotubi comporti una diminuzione di resistenza termica di circa il 40%, passando da un valore di 0.65 ± 0.01 ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$) per la resina senza nanotubi a un valore di 0.46 ± 0.01 ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$) per la stessa resina a cui sono stati aggiunti 2%_p di nanotubi. E' evidente da tali dati il ruolo essenziale dei nanotubi nel ridurre la resistenza termica. Questo è dovuto al fatto che i SWCNT contattano le nanoparticelle di Cu tra loro formando una rete termoconduttiva all'interno della matrice epossidica.

In figura 6.12 viene riportano un grafico di comparazione dei materiali realizzati.

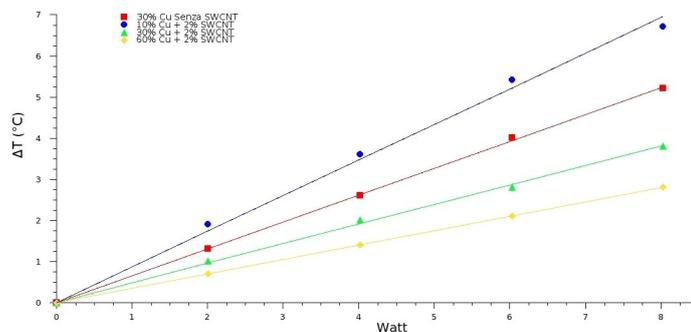


Figura 6.12: Comparazione delle curve Watt-Temperatura ottenute per la pasta D

Pasta E

Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 della Shell (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano) caricata con diamante.

Nella tabella 6.6 sono riassunti i risultati per la pasta di tipo E.

Nel caso del diamante i risultati preliminari non forniscono particolari miglioramenti delle proprietà termiche del materiale. Molto probabilmente ciò è dovuto al fatto che il diamante, durante la fase di reticolazione della resina tende a stratificarsi

Materiale	Resistenza Termica (°C/W)
Epikote 828	1.06 ± 0.15
Epikote 828 + 10% _p Diamante	1.04 ± 0.01
Epikote 828 + 30% _p Diamante	0.97 ± 0.01
Epikote 828 + 60% _p Diamante	0.82 ± 0.01

Tabella 6.6: Valori di resistenza termica ottenuti per la pasta E

sul fondo. A causa di questa non omogeneità della dispersioni le prestazioni termiche del materiale sono compromesse. Un'interessante sviluppo per il lavoro futuro è quello di studiare il modo migliore di disperdere il diamante all'interno delle matrici epossidiche, senza però alterare le sue ottime proprietà di conduzione del calore.

6.2 SENSORE RESISTIVO

6.2.1 *Set-up* del sensore

L'obiettivo di queste misure è di dimostrare e quantificare l'interazione del sensore a base di nanotubi di carbonio con determinate specie gassose. A tale scopo, è stato indispensabile realizzare un opportuno *Set-up* di misura.

Il *Set-up* è costituito da diverse parti essenziali, che verranno ora enunciate e meglio descritte nei paragrafi successivi (figura 6.13).

Elemento fondamentale è il sensore a base CNT, che ha il compito di interagire con le specie gassose e di fornire una variazione resistiva leggibile tramite un multimetro esterno.

Il sensore in questione è ospitato in una cameretta in alluminio di forma cilindrica, insieme al riscaldatore, il beccuccio d'immissione dei gas, il foro di espulsione degli stessi, le connessioni per il riscaldatore, la polarizzazione del *gate* e le connessioni al multimetro. Collegati alla cameretta abbiamo posto l'alimentatore per la polarizzazione del *gate* e per l'alimentazione del riscaldatore, il multimetro per la lettura dei dati, ed infine il tubo in teflon per l'immissione dei gas.

Si possono chiaramente distinguere in figura 6.13 il personal computer (con il programma in esecuzione), la bombola di azoto, il pannello ospitante il circuito d'immissione dei gas, le tubazioni in teflon (bianche) che entrano sotto la cappa e vanno al gorgogliatore di ammoniaca e al sensore, e i tre strumenti sul banco sotto al circuito: alimentatore (a destra), multimetro (in basso a sinistra) e interfaccia dei flussimetri PR4000 (sopra al multimetro). In seguito a questa breve descrizione verranno proposti nel dettaglio gli elementi costituenti il *set-up* di misura e come sono stati connessi o assemblati.



Figura 6.13: Setup di misura del sensore resistivo

Elemento sensibile

Il sensore utilizzato per i test, ha una struttura simile al transistor, quindi possiede tre elettrodi: *drain*, *source* e *gate* (figura 6.14).

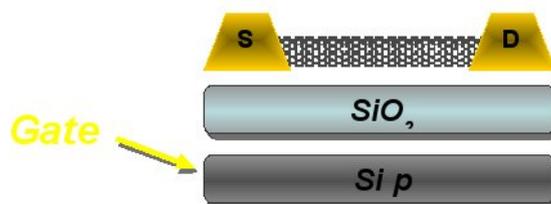


Figura 6.14: Schema della disposizione a transistor del sensore

I primi due vengono utilizzati per monitorare la risposta dal sensore, mentre l'elettrodo di *gate* è utilizzato per velocizzare il processo di adsorbimento e desorbimento. Questo tipo di geometria è brevetto MINAS Lab ed al. In particolare il sensore è formato da una struttura composta da un substrato di silicio drogato di tipo p (che costituisce il *gate*) e ricoperto da uno strato di SiO_2 , su cui sono stati litografati due elettrodi di tipo *multifinger* in Cromo-Oro (*drain* e *source*), con una spaziatura tra i contatti di $40 \mu\text{m}$ (figura 6.15). I *multifingers* utilizzati sono stati realizzati mediante tecnica fotolitografica, dal gruppo del Prof. Matteo Cirillo, del Dipartimento di Fisica, dell'Università di Roma Tor Vergata.

Il sensore viene incollato con pasta d'argento su una piastrina d'alluminio, che fornisce resistenza meccanica e favorisce la possibilità di contattare il *gate* mediante connessione esterna. Sull'interdigitato, come mostrato in figura 6.15 sono presenti due

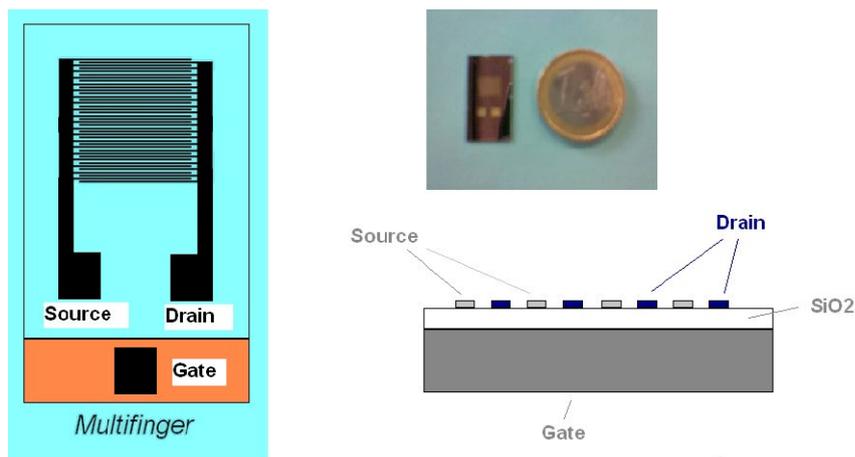


Figura 6.15: Multifinger (a sinistra) e sensore (a destra)

contatti; la loro funzione è di consentire, la connessione ad un multimetro per la misura della resistenza. Sul *multifinger* vengono depositati nanotubi disciolti in cloroformio, i quali, orientati ortogonalmente ai finger per mezzo di dielettroforesi, li cortocircuitano, andando a costituire una resistenza leggibile dal multimetro. A questo punto risulta evidente che tale resistenza sarà funzione della disposizione, della natura e della quantità dei nanotubi. Come già menzionato una tra le molteplici proprietà dei nanotubi è quella di assorbire molecole di gas presenti nell'ambiente circostante, variando così la loro resistenza e conseguentemente la resistenza del sistema *multifinger*-nanotubi.

La camera

Allo scopo di minimizzare le interazioni degli agenti esterni quali, temperatura e interazioni indesiderate con specie chimiche presenti nell'atmosfera di lavoro, il sensore, è stato collocato in una camera d'alluminio, dove vengono inserite le specie chimiche da analizzare. Tale camera era costituita da un basamento in alluminio che presentava sei fori: due dei quali destinati all'accesso e all'uscita dei gas da testare e i restanti quattro adibiti alle connessioni elettriche. I due fori adibiti ai gas sono collegati esternamente a tubi in teflon. I quattro attacchi adibiti alle connessioni elettriche corrispondono alle alimentazioni del riscaldatore e dell'elettrodo di *gate*, alla connessione al potenziometro per variare la temperatura del riscaldatore e all'attacco per la lettura resistiva del multimetro sugli elettrodi *source* e *drain*.

La funzione del potenziometro è quella di variare la resistenza in serie del riscaldatore, posto sotto il sensore.

L'ultimo componente costituente la camera in esame è il coperchio; tale oggetto costituito da un cilindro cavo d'alluminio, è utilizzato per limitare le interazioni del sensore con l'ambiente esterno.

In figura 6.16 è riportata una immagine della camera del sensore.

6.2.2 Pulizia del sensore e procedura di misura

La fase preliminare di ogni misura è quella della pulizia del sensore. Tale procedura è indispensabile per garantire il completo desorbimento delle specie assorbite nelle precedenti misure. E' contraddistinta dall'applicazione al sensore di una temperatura



Figura 6.16: Camera del sensore resistivo

di 110°C per mezzo del riscaldatore e di un flusso di 200 sccm di azoto utile a portare via dalla camera le specie desorbite. Al termine di questa procedura, della durata di 30 minuti, il sensore viene portato alla temperatura decisa per il test da effettuare (solitamente 90°C , ma anche temperatura ambiente o 65°C), lasciando inalterato il flusso d'azoto, in attesa della stabilizzazione della risposta. Una volta stabilizzata la resistenza, si manda nella camera del sensore, un flusso composto dal gas da rilevare e gas di trasporto, in modo tale da mantenere un flusso costante di 200 SCCM. L'operazione di mantenere un flusso costante di gas, scaturisce dal fatto che, il sensore risente delle variazioni di flusso; in particolare, si osserva una diminuzione di resistenza al diminuire del flusso (figura 6.17)

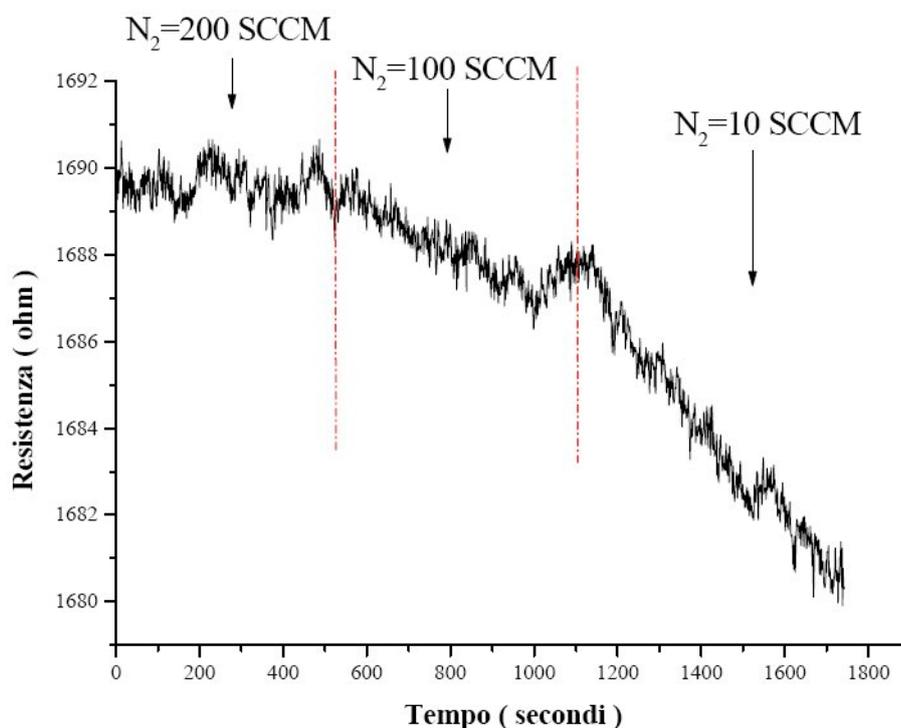


Figura 6.17: Andamento della resistenza in funzione del flusso

6.2.3 Misure di adsorbimento di NH_3 e NO_2

L'Ammoniaca

La molecola di NH_3 ha una struttura a forma di piramide a base triangolare; in questa molecola l'atomo N ibridizzato sp^3 , forma tre legami equivalenti N-H di 107° e presenta una geometria piramidale a base triangolare.

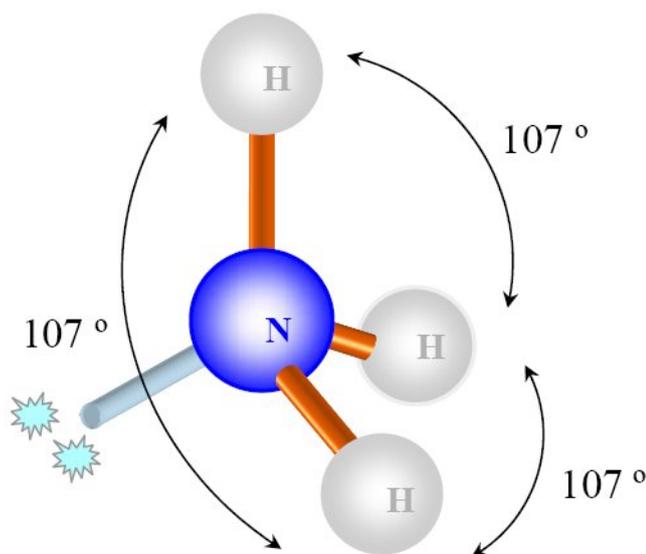


Figura 6.18: Molecola dell'ammoniaca

L'ammoniaca ha azione irritante sulle mucose della congiuntiva, delle narici e della faringe a funzione ustionante. Provoca gli stessi effetti anche sulla pelle in quanto allo stato liquido, a contatto con quest'ultima, può provocare ustioni anche gravi. In concentrazione di oltre 400 ppm in volume nell'aria provoca azioni broncopolmonari acute mentre al di sotto di tale limite può provocare disturbi alle vie respiratorie superiori con tosse, irritazione e nei casi più gravi, vomito. Una concentrazione superiore a 1500 ppm può provocare la morte per soffocamento ed emorragia polmonare. La concentrazione massima ammissibile raccomandata nei luoghi di lavoro con esposizione di 8 ore al giorno per 5 giorni alla settimana è di 25 ppm in volume nell'aria. L'ammoniaca, allo stato anidro, è poco corrosiva: in presenza di ossigeno è però corrosiva con l'acciaio, ma corrode il rame e sue leghe, l'alluminio, il nickel ed il monel. Infine, pur essendo classificata come fluido infiammabile, l'ammoniaca, per la sua elevata temperatura di infiammabilità (690°C) ed i limiti ristretti di infiammabilità della miscela (15 + 27%) è meno pericolosa di altri gas, anche perchè la sua presenza in aria è facilmente avvertita.

Biossido di azoto

Talvolta ancora indicato anche con i nomi tradizionali di anidride nitroso-nitrica o di ipoazotide. L' NO_2 (figura 6.19) è una specie gassosa termodinamicamente instabile, che a pressione atmosferica condensa a 21.4°C e solidifica a -11.2°C ; allo stato liquido

o solido il diossido d'azoto è dimero (N_2O_4). La molecola NO_2 , come la molecola NO , è paramagnetica, e ciò fa ipotizzare la sua natura di ibrido di risonanza.

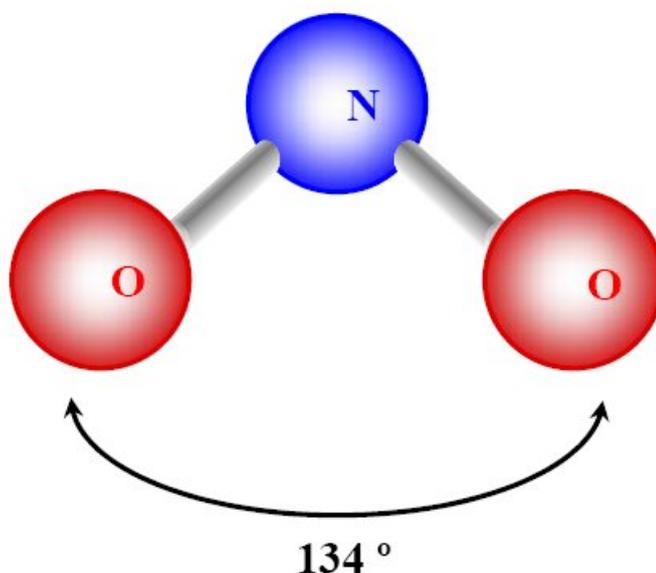


Figura 6.19: Biossido di Azoto

Nella risonanza, l'elettrone dispari è meno impegnato in NO_2 che in NO , come fa ritenere la maggiore reattività dell' NO_2 rispetto ad NO . Il biossido di azoto è un gas di colore rosso bruno è responsabile con O_3 ed idrocarburi incombusti del cosiddetto smog fotochimico; inoltre in presenza di umidità si trasforma in acido nitrico, contribuendo al fenomeno delle piogge acide. A causa della sua reattività il tempo medio di permanenza dell' NO_2 nell'atmosfera è breve, circa tre giorni. La formazione dell' NO_2 (e degli ossidi di azoto in genere) è strettamente correlata agli elevati valori di pressione e temperatura che si realizzano, per esempio, all'interno delle camere di combustione dei motori; si forma come prodotto secondario per reazione dell' NO con l'aria in presenza di ozono. L' NO_2 è tra gli ossidi di azoto l'unico ad avere rilevanza tossicologica, è infatti un irritante delle vie respiratorie e degli occhi, tale gas è in grado di combinarsi con l'emoglobina modificandone le proprietà chimiche e fisiologiche con formazione di metaemoglobina che non è più in grado di trasportare ossigeno ai tessuti. Il biossido di azoto, contribuendo alla formazione di piogge acide, ha conseguenze importanti sugli ecosistemi terrestri ed acquatici.

Meccanismo di interazione delle molecole polari con i SWCNT

La variazione di conducibilità dei SWCNT in presenza di gas costituito da molecole polari, dipende sia dalla struttura elettronica delle molecole, che dal meccanismo di interazione con i SWCNT. Studi teorici [39] indicano che le molecole di NH_3 si legano debolmente con i nanotubi e che l'interazione ammoniacale/nanotubi è un fisisorbimento. Infatti, NH_3 ha un comportamento elettrone-donatore, con un basso trasferimento di carica (0.031 e elettroni per molecola) e bassa energia di legame (0.2 eV).

Al contrario, NO_2 ha un comportamento da elettrone-accettore, con un significativo trasferimento di carica (0.7e elettroni per molecola) ed un'alta energia di legame (0.7 eV). Questo è confermato anche dai nostri esperimenti, che verranno illustrati ne

paragrafo successivo, dove il sensore mostra una più alta sensibilità per l' NO_2 che per l' NH_3 .

Nelle figure 6.20 e 6.21 sono riportati gli schemi di adsorbimento dell' NH_3 e l' NO_2 .

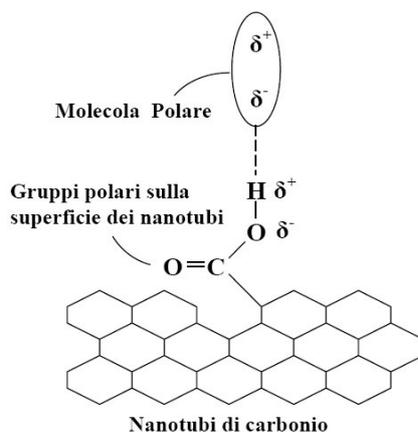


Figura 6.20: Schema di adsorbimento dell' NH_3

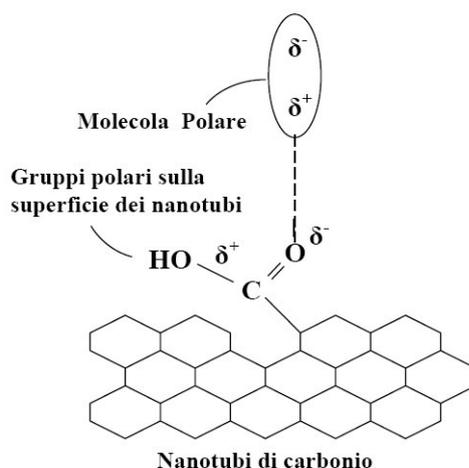


Figura 6.21: Schema di adsorbimento dell' NO_2

Misure

Per la rivelazione di NH_3 è stata utilizzata una soluzione acquosa al 30% $_{vol}$ che viene fatta gorgogliare con un flusso di N_2 [79]. Per la rivelazione di NO_2 è stata utilizzata una bombola di NO_2 calibrata con concentrazione di 13.5 ppm in azoto. Come descritto in precedenza le misure sono state effettuate in flusso costante a 200 sccm ed alla temperatura di 65°C. Di seguito vengono riportate le variazioni percentuali ($\Delta R/R$) delle resistenze elettriche ottenute esponendo il sensore a NH_3 e NO_2 .

Dai dati sperimentali è possibile dedurre un comportamento dei SWCNT come semiconduttore di tipo p. Le figure 6.22 e 6.24 mostrano la variazione di resistenza dovuta all'esposizione del sensore, per un tempo fisso di 15 minuti, a 100 ppm di

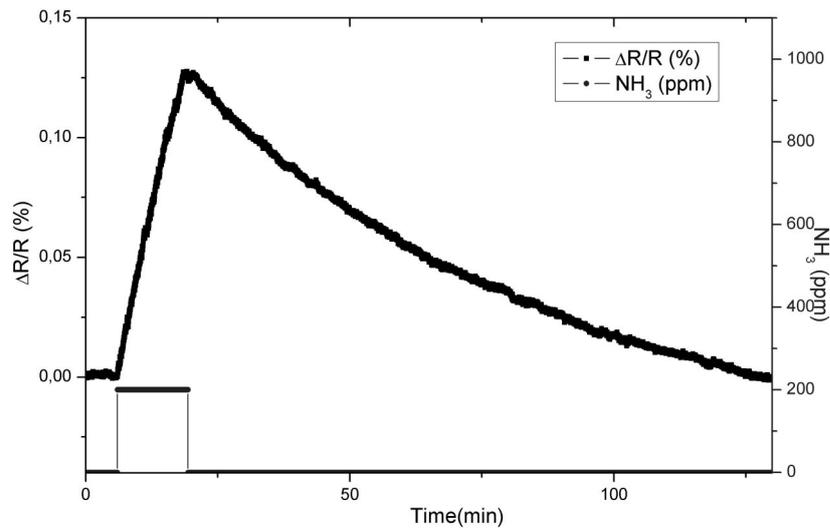


Figura 6.22: Variazione di resistenza del sensore dopo 15 min di esposizione a 100 ppm di NH_3

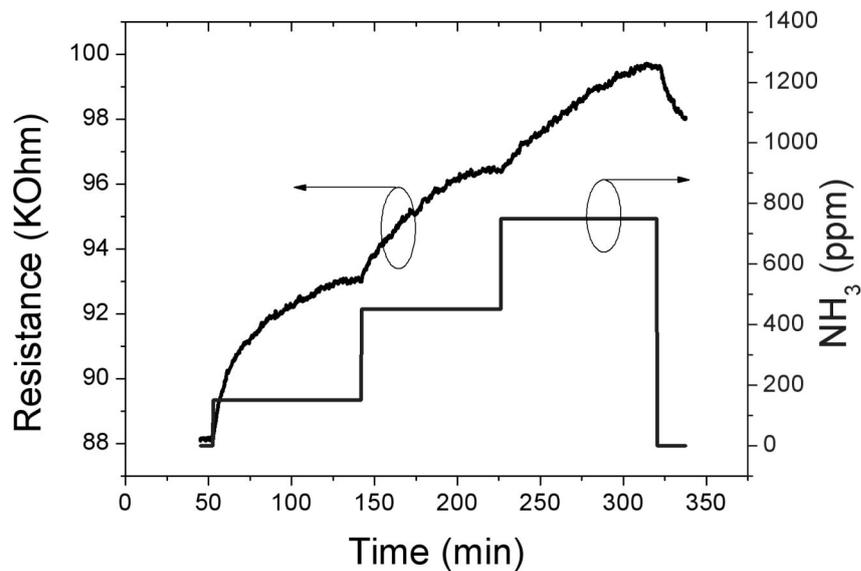


Figura 6.23: Risposta del sensore incrementando la concentrazione di NH_3

NH_3 (figura 6.22) e 650 ppb di NO_2 (figura 6.24). Come si vede in figura 6.22 l'interazione con la specie elettrone-donatore (NH_3) comporta un incremento della resistenza del sensore, mentre con la specie elettrone accettore (NO_2) si osserva un decremento della resistenza (figura 6.24). I SWCNT mostrano una risposta (G) ai gas simile a quella dei sensori a base di ossidi semiconduttori, che è empiricamente rappresentata dall'isoterma di Freundlich [80]:

$$G = A_g \cdot P_g^\beta \quad (6.6)$$

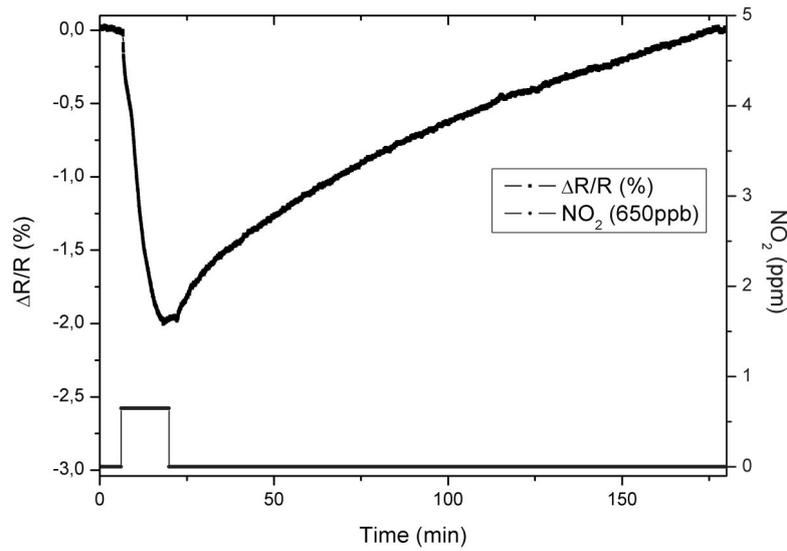


Figura 6.24: Variazione di resistenza del sensore dopo 15 min di esposizione a 100 ppm di NO_2

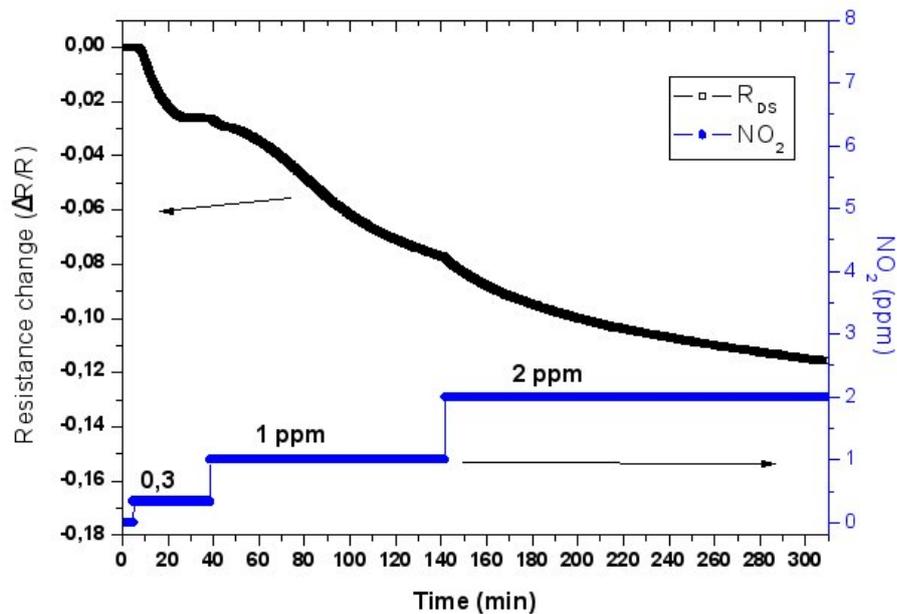


Figura 6.25: Risposta del sensore incrementando la concentrazione di NO_2

Dove P_g è la pressione parziale del gas in esame. Il termine G è espresso da $(R - R_0)/R_0$ per incrementi di resistenza o da $(\sigma - \sigma_0)/\sigma_0$ per il decremento di resistenza (σ è la conducibilità). R_0 e σ_0 è il valore di resistenza e conduttanza, rispettivamente, in assenza del gas da analizzare. La risposta è caratterizzata dalla sensitività, A_g , con un esponente β . Per reazioni superficiali possono essere formulati meccanismi predetti dall'equazione (6.6) con β nell'intervallo 0.5-1 [80]. L'andamento lineare della risposta nel basso intervallo di concentrazioni è dovuto all'alto numero di siti attivi tipici di

questo sensore e la bassa ricopertura superficiale caratteristica delle condizioni sperimentali adottate. Infatti, gli esperimenti mostrano una risposta non istantanea del sensore. Come evidenziato in figura 6.22, dopo l'esposizione a 100 ppm di NH_3 , il sensore si stabilizza dopo circa 100 minuti. Questo è dovuto all'elevata area superficiale dei CNT e quindi un'alta probabilità di interagire con il gas. Tale situazione permette di avere un'alta sensibilità del sensore, necessitando comunque di tempi lunghi per stabilizzarne la risposta. Anche il tempo di desorbimento, che rappresenta una caratteristica fondamentale del sensore, è eccessivamente lungo (150 minuti). Il limite di rilevabilità (limit of detection: LOD) tra i due sensori è molto diverso. Infatti per l'ammoniaca è stato riscontrato un LOD di 60 ppm, mentre per il biossido di azoto è 650 ppb.

6.3 MICRO-BILANCIA AL QUARZO

La micro-bilancia al quarzo (QCM), è stata usata principalmente per la rilevazione di idrogeno a temperatura e pressione ambiente, utilizzando come materiale sensibile il nanocomposito PEDOT:PSS/SWCNT, descritto nel capitolo precedente. Attraverso un opportuno frequenzimetro è possibile rilevare il gas, osservando le variazioni di frequenza del risonatore al quarzo. Questo *shift* è indotto da una variazione di massa, dovuto all'adsorbimento del gas sullo strato attivo (PEDOT:PSS/SWCNT). L'elevata sensibilità della bilancia permette una rivelazione di massa di pochi nanogrammi /Hertz. E' noto che l'interazione tra SWCNT e idrogeno dipende da differenti parametri come la temperatura e la pressione. In questo lavoro di tesi è stata ottenuta una risposta all'idrogeno a 25°C e 1 atm, senza ricorrere a specie catalitiche come il palladio. E' possibile utilizzare questo approccio, variando i parametri sperimentali, anche per misure di immagazzinamento di idrogeno.

Le QCM consiste in un quarzo sottile, posto tra due elettrodi. Grazie alle proprietà piezoelettriche del quarzo, è possibile eccitare l'oscillazione del quarzo applicando un potenziale AC tra gli elettrodi. La frequenza di risonanza (f) del cristallo dipende dalla massa totale oscillante. La frequenza diminuisce quando un film è posto sulla superficie del quarzo. Se il film è sottile e rigido, il decremento della frequenza è proporzionale alla massa del film. Incrementando la frequenza di risonanza e depositando un materiale attivo sul quarzo è possibile avere un sensore con un'ottima sensibilità, arrivando a rilevare qualche nanogrammo per Hertz. La variazione di frequenza e collegata alla variazione di massa dalla legge di Sauerbrey [81]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q G_q}} \Delta m \quad (6.7)$$

con:

f_0 = frequenza di risonanza del quarzo;

A = Area del quarzo;

ρ_q = Densità del quarzo ($2.684 \frac{g}{cm^3}$)

G_q = Modulo di rigidità del quarzo ($2.947 \cdot 10^{11} \frac{g}{cm \cdot s^2}$)

Sostituendo le costanti, nel caso in esame di avr :

$$\Delta f = -2.26 \cdot 10^{-6} f^2 \Delta m \quad (6.8)$$

6.3.1 Set-up della micro-bilancia

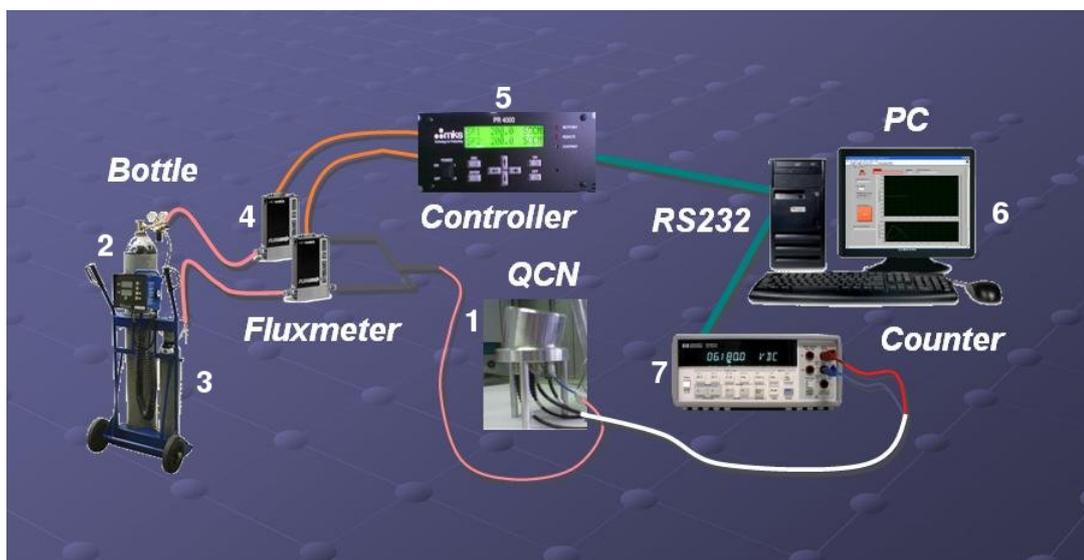


Figura 6.26: Schema dell'apparato di misura della micro-bilancia al quarzo

La figura 6.26 mostra uno schema dell'apparato di misura, in cui con il riferimento numerico 1 è indicata la camera di materiale inerte all'interno della quale è posizionata la microbilancia. Questa è collegata rispettivamente ad una bombola di gas da analizzare indicata con 3 e ad una bombola di gas inerte 2, rispettivamente attraverso linee di collegamento sulle quali sono presenti dei flussimetri 4. I flussimetri sono regolati da un controllore di flusso 5, a sua volta azionato da un elaboratore elettronico 6, al quale i dati rilevati dalla microbilancia sono convogliati dopo passaggio in un contatore 7. Nella figura 6.27 è possibile vedere la camera del sensore e il quarzo prima e dopo la deposizione del composito PEDOT:PSS/SWCNT.

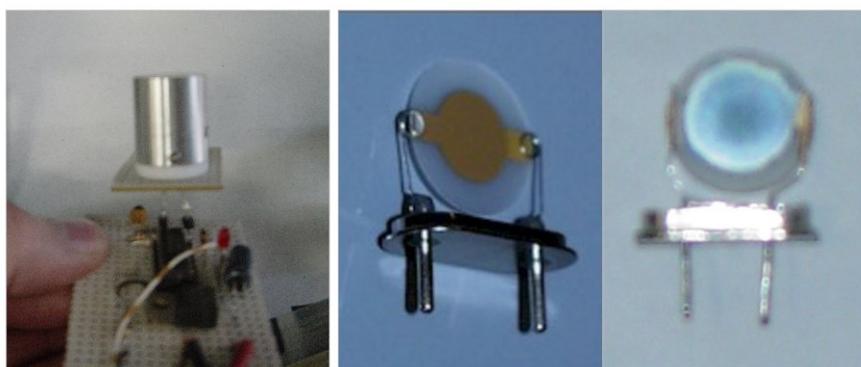


Figura 6.27: a) la camera del sensore, b) il sensore prima della deposizione del composito, c) il sensore dopo la deposizione del composito

L'apparato di misura utilizzato e mostrato in figura 6.27 è stato fatto lavorare a temperatura ambiente. È tuttavia anche possibile riscaldare il sistema, al fine di accelerare la fase di desorbimento.

Le misure riportate sono state effettuate tutte a T ambiente e a P atmosferica.

6.3.2 Misure di adsorbimento di gas

Misure di adsorbimento di NH_3

Al fine di valutare il funzionamento della QCM è stata condotta una misura preliminare di adsorbimento di NH_3 . In figura 6.28 è riportata la risposta del sensore in termini di variazione di frequenza di oscillazione del quarzo. Mentre, in figura 6.29 sono riportate le variazioni di frequenza in funzione delle concentrazioni di NH_3 investigate.

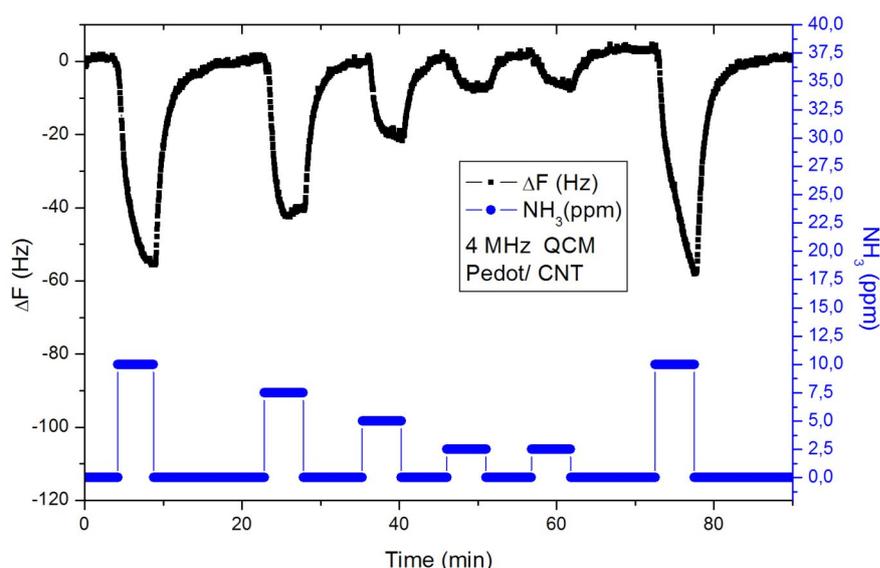


Figura 6.28: Risposta del sensore a diverse concentrazioni di NH_3

Osservando la figura 6.28 si può vedere che la risposta del sensore è molto veloce e che la misura offre un'ottima ripetibilità. Infatti i picchi ottenuti a concentrazioni uguali (2.5 e 10 ppm) sono sovrapponibili, fornendo lo stesso valore di variazione di frequenza.

Dalla figura 6.29 si nota che il sensore ha una risposta lineare, il che conferma il fatto di poter utilizzare l'equazione 6.8 per correlare la variazione di massa a quella di frequenza.

Misure di adsorbimento di idrogeno

Prime misure di adsorbimento di idrogeno sono state effettuate, con il sensore resistivo, senza l'uso di palladio a temperatura e pressione ambiente e non è stata riscontrata alcuna risposta da parte del sensore.

Al contrario, in figura 6.30 e 6.31 è mostrata la ripetibilità dell'adsorbimento di idrogeno per concentrazioni di 5% e 10%, utilizzando la QCM come sensore e il composito PEDOT:PSS/SWCNT(7.5%_p) come strato attivo.

Le variazioni di frequenza sono state rispettivamente di 35 e 70 Hz. Con il tipo di quarzo utilizzato si riesce a rilevare una variazione di massa di 2.7ng/Hz.

Sono state condotte delle prove per studiare l'adsorbimento di idrogeno dal solo PEDOT:PSS, i cui risultati sono riportati in figura 6.32.

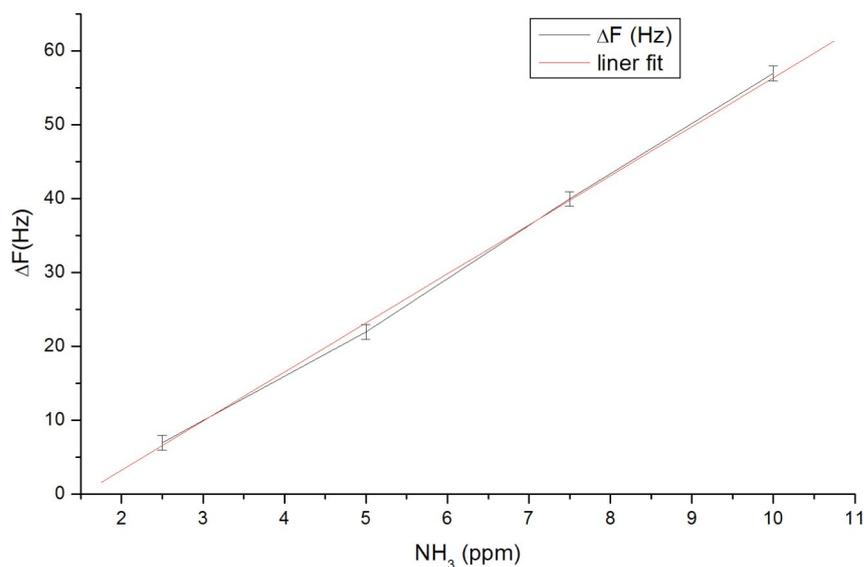


Figura 6.29: Variazione di frequenza di oscillazione della QCM in funzione della concentrazione di NH_3 iniettata in camera di misura

Dalla figura 6.32 si vede l'ottima ripetibilità della misura e come il PEDOT da solo, sia un pessimo materiale adsorbente di idrogeno. Infatti per il 50% di idrogeno introdotto si ottiene una variazione di frequenza del sensore di solo 30 Hz.

Sono state effettuate altre prove aumentando la quantità di SWCNT nel PEDOT:PSS. In particolare sono state provate le concentrazioni di SWCNT di 50%^p (figura 6.33) e 60%^p (figura 6.34), investendo la QCM con un flusso costante di 200 sccm, contenente il 50% di idrogeno.

Dalla figura 6.33 si osserva una variazione di frequenza di 90, che sale a 100Hz nel PEDOT:PSS contenente il 60%^p di SWCNT. Da questi ultimi dati si può vedere come la percentuale di idrogeno adsorbita sia legata alla quantità di nonotubi presenti nel composito.

Si è anche riscontrato che, aumentando la quantità di H_2 a valori superiori del 100% si osserva una risposta del sensore non lineare, senza un desorbimento dell'idrogeno dopo la chiusura del flusso. Probabilmente ad elevate quantità di H_2 si verifica un fenomeno di immagazzinamento di idrogeno nel composito. Questo può aprire la strada a nuove strategie per lo stoccaggio di idrogeno, possibilmente variando pressione e temperatura.

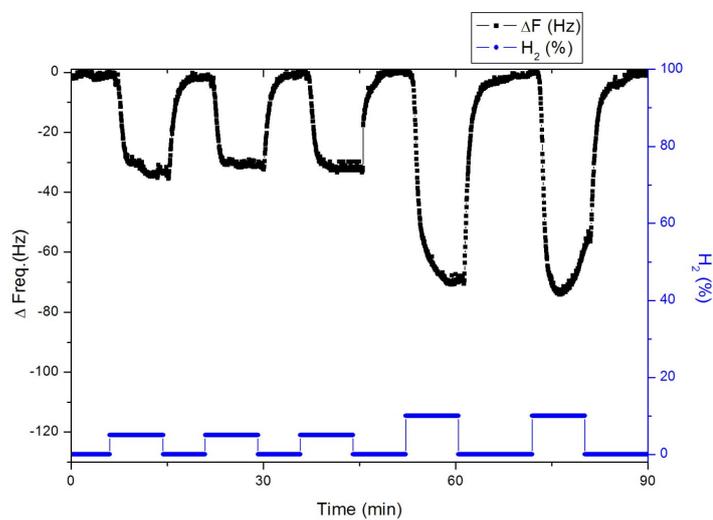


Figura 6.30: Risposta della QCM con materiale attivo PEDOT:PSS/SWCNT(2%_p), a diverse concentrazioni di H₂

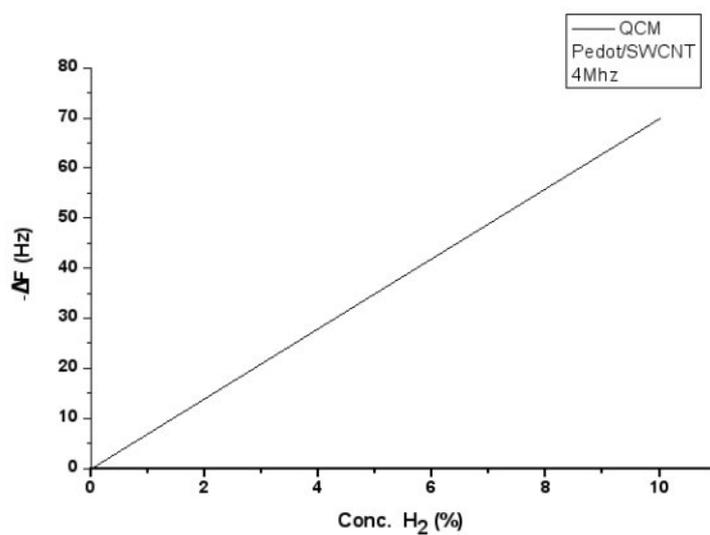


Figura 6.31: Variazione di frequenza di oscillazione della QCM in funzione della concentrazione di H₂ iniettata in camera di misura

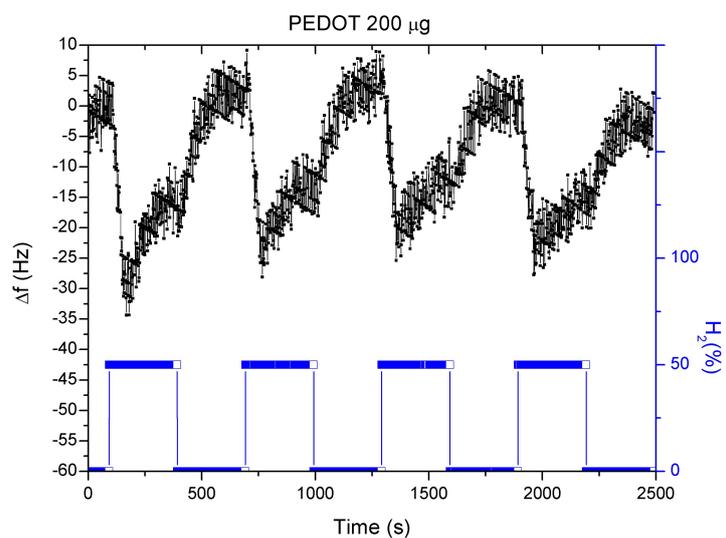


Figura 6.32: Risposta della QCM con materiale attivo PEDOT:PSS, ad una concentrazione di H_2 del 50%

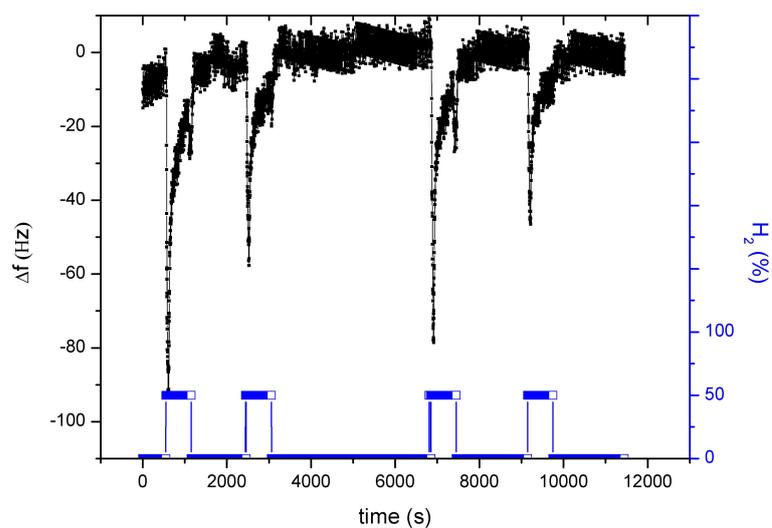


Figura 6.33: Risposta della QCM con materiale attivo PEDOT:PSS/SWCNT(50%p), ad una concentrazione di H_2 del 50%

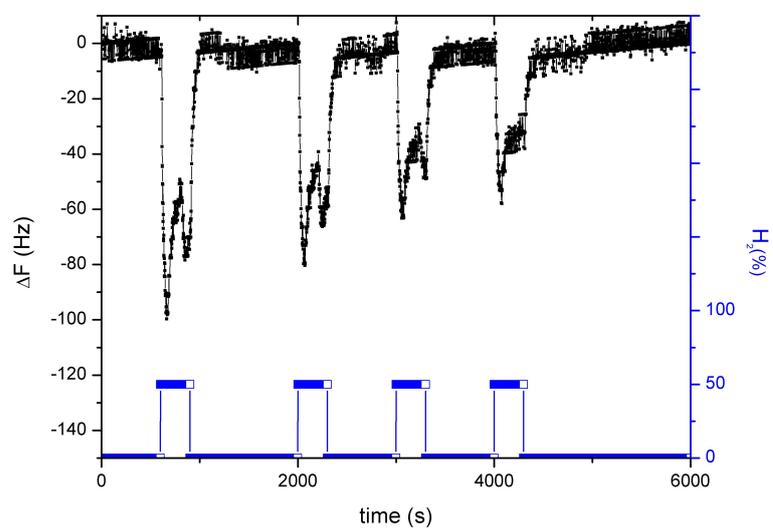


Figura 6.34: Risposta della QCM con materiale attivo PEDOT:PSS/SWCNT(60%p), ad una concentrazione di H₂ del 50%

Capitolo 7

CONCLUSIONI

Il lavoro dei tre anni di dottorato ha permesso di sviluppare differenti tipologie di materiali nanostrutturati.

La prima parte del lavoro è consistita nell'ottimizzazione del processo di sintesi di nanotubi di carbonio con tre differenti apparati: HF-CVD, MWPE-CVD e T-CVD.

Parallelamente sono stati investigati diversi protocolli per il trattamento post-sintesi dei tubi, quale purificazione e funzionalizzazione, e metodologie di allineamento con tecniche dielettroforetiche.

Ciò ha permesso di poter realizzare dei sistemi compositi metallo-nanotubi ed ibridi polimeri organici-nanotubi.

Tutti i materiali preparati, sono stati caratterizzati strutturalmente e morfologicamente, tramite spettroscopia Raman, microscopia elettronica a scansione, microscopia a forza atomica e microscopia acustica a forza atomica.

Al fine di avere una conoscenza completa delle proprietà dei sistemi sintetizzati, sono state condotte anche delle caratterizzazioni funzionali. A tale scopo sono state effettuate misure di resistenza termica, attraverso un apparato di misura specificatamente costruito e misure di adsorbimento di gas, per mezzo di un sensore resistivo e una micro-bilancia al quarzo.

Lo studio sulla tecnica di deposizione del catalizzatore per la sintesi dei CNT, ha evidenziato che, nel caso del *drop-casting*, le condizioni migliori di sintesi dei tubi sono risultate quelle facenti uso di deposizione a caldo del catalizzatore. Mentre, nel caso della deposizione del metallo per *sputtering*, è stato possibile ottenere crescite allineate, anche su geometrie litografate molto complesse.

Inoltre è stato confermato che i diversi trattamenti a cui vengono sottoposti i nanotubi di carbonio, aumentano la presenza di difetti, introducendo gruppi alcolici e carbossilici.

Analizzando lo studio sulla dispersione dei CNT, si è constatato che per ottimizzare la dispersione dei nanotubi ed ottenere dispersioni omogenee è necessario un trattamento ad ultrasuoni di 8 ore.

Per l'allineamento post-sintesi dei nanotubi di carbonio a parete singola sono state utilizzate tecniche dielettroforetiche. È stato trovato che il solvente che offre caratteristiche migliori per questo processo è il CHCl_3 .

È stato preparato un nanocomposito nichel/SWCNT sia utilizzando tubi allineati durante la sintesi CVD sia tubi allineati post-sintesi. La deposizione di nichel su nanotubi è avvenuta mediante tecniche elettrochimiche. I risultati dei depositi su CNT-CNT

mostrano una buona ricopertura dei tubi, mentre quelli sui DEP-CNT la ricopertura dei nanotubi è stata dimostrata essere in funzione della loro distanza dell'elettrodo.

I nanocompositi resina epossidica/SWCNT, sono stati caratterizzati funzionalmente, tramite misure di resistenza termica. Preparando differenti tipologie di composito:

Pasta A:

Pasta a base di resina epossidica Epotec H20E (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano) caricata con argento e SWCNT;

Pasta B:

Pasta a base di resina epossidica Epotec H81E (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano) caricata con oro e SWCNT;

Pasta C:

Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 della Shell (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano) caricata con SWCNT;

Pasta D:

Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 della Shell (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano) caricata con rame e SWCNT;

Pasta E:

Pasta a base di resina epossidica Epikote 828 della Shell (a base di bisfenolo A ed 2-(clorometil)ossirano) caricata con diamante.

Per la pasta A, l'aggiunta di 2%_p SWCNT, ha comportato una riduzione della resistenza termica del 31%.

Per la pasta B, l'aggiunta di CNT non comporta nessun vantaggio, in quanto non è possibile disperderli in modo ottimale, a causa dell'elevata densità di partenza della resina.

Per la pasta C, è stato fatto uno studio sull'omogeneità della dispersione. Si è visto come una dispersione non omogenea dei CNT, all'interno della matrice, possa addirittura peggiorare le proprietà termiche del materiale di partenza. Al contrario, una dispersione omogenea, può incrementare notevolmente le proprietà termiche del materiale. È stato constatato che, la concentrazione di CNT che consente una migliore dispersione del calore è del 2%_p.

Per la pasta D è interessante confrontare il risultato ottenuto con il 30%_p di Cu e quello con il 30%_p Cu + 2%_p SWCNT. Comparando i risultati un'introduzione del 2%_p di SWCNT comporta una riduzione di resistenza termica del 40%.

Per la pasta E, non sono stati ottenuti buoni risultati, a causa della difficoltà di far rimanere le particelle di diamante in sospensione, nella resina.

Nel campo della sensoristica ed in particolare per il sensore di tipo resistivo, sono state fatte prove di adsorbimento di; NH₃, NO₂ e H₂S. Nel caso di NH₃ è stato riscontrato un LOD di 60 ppm che scende a 650 ppb per l'NO₂.

Prove di adsorbimento di idrogeno, sono state fatte utilizzando la QCM. È stata verificata la ripetibilità della misura ed ottenuto un LOD 2.7 ng.

Bibliografia

- [1] P. Judeinstein and C. J. Sanchez. *Mater. Chem.*, 6:511, 1996.
- [2] M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Hedicke, and W. J. Blau. *Appl. Phys. Lett.*, 81:5123, 2002.
- [3] B. Ellis. *Chemistry and Tecnology of Epoxy Resins*. 1993.
- [4] The Society of Plastics Industry. *The Epoxy Resins Formulators Training Manual*, 1984.
- [5] H. Lee and K. Neville. *Handbook of Epoxy Resins*. 1982.
- [6] C.K. Chiang, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, and A.G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1098, 1977.
- [7] P. Chandrasekhar. *Conducting Polyermrs, Fundamentals and Applications*. 1999.
- [8] J.L. Brédas and G.B. Street. *Acc. Chem. Res.*, 18:309, 1985.
- [9] J.L. Brédas, J.C. Scott, K. Yakushi, and G.B. Street. *Phys. Rev.*, 30:1023, 1984.
- [10] V. Tsakova, A. Milchev, and J.W. Schultze. *J. Electroanal. Chem.*, 346:85, 1993.
- [11] C. Grossman, J.R. Heflin, K.Y. Wong, O. Zamani-Khamiri, and A.F. Garito. *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers*. 1989.
- [12] D. Schaefer-Siebert and S. Roth. *Synthetic Metals*, 28:369, 1989.
- [13] P. Sheng. *Phys. Rev. B*, 21:2180, 1980.
- [14] A.J. Heeger S. Kivelson. *Phys. Rev. Lett.*, 55:308, 1985.
- [15] R.R. Chance, J.L. Brédas, and R. Silbey. *Phys. Rev. B*, 29:4491, 1984.
- [16] S. Ijima. *Nature*, 354:56, 1991.
- [17] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Suguhara, I.L. Spain, and H.A. Goldberg. *Carbon Nanotubes*, volume 5 of *Springer Series in Materials Science*. 1998.
- [18] T.W. Ebbesen and P.M. Ajayan. *Nature*, 358:220, 1991.
- [19] S. Ijima and T. Ichihashi. *Nature*, 363:603, 1993.
- [20] L.C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, and S. Iijima. *Nature*, 408:50, 2000.

- [21] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley. *Science*, 273:483, 1996.
- [22] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. 1996.
- [23] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 1998.
- [24] T.G. Schmalz, W.A. Seitz, D.J. Klein, and G.E. Hite. *Journal of American Chemical Society*, 110:1113, 1988.
- [25] Charlier, T.W. Ebbesen, and P. Lambin. *Phys. Rev. B*, 53:11108, 1996.
- [26] N. Hamada, S. Sawada, and A. Yoshiyama. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1579, 1992.
- [27] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, and C.T. Carter. *Phys. Rev. Lett.*, 68:631, 1992.
- [28] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H. Hiura, and K. Tanigaki. *Nature*, 382:54, 1996.
- [29] W.A. De Heer. *Science*, 277:1744, 1998.
- [30] C. Dekker. Carbon nanotubes as molecular quantum wires. In *Physics Today*, volume May 1999, page 22, Feb. 1999.
- [31] G Philip, C. Avouris, and P. Avouris. *Science*, 390:68, 2001.
- [32] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy. *Phys. Rev. B*, 58:14013, 1998.
- [33] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, and J. Bernholc. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2511, 1996.
- [34] S. Iijima, A. Brabec, A. Maiti, and J. Bernholc. *Journal of Chemical Physics*, 104:2089, 1996.
- [35] B.I. Yakobson, M. Campbell, C.J. Brabec, and J. Bernholc. *Computational Materials Science*, 8:341, 1997.
- [36] D. Tomànek. Thermal and electrical conductance of carbon nanotubes. Personal Web Site: <http://www.pa.msu.edu/~tomanek/tomanek.html>.
- [37] S. Berber, Y.K. Kwon, and D. Tomànek. *Phys. Rev. Lett.*, 84:4613, 2000.
- [38] F. Valentini, S. Orlanducci, E. Tamburri, M.L. Terranova, A. Curulli, and G. Palleschi. *Electroanalysis*, 17:28, 2005.
- [39] Q. Zhao, Z. Gan, and Q. Zhuang. *Electroanalysis*, 14:1609, 2002.
- [40] F. Valentini, A. Amine, S. Orlanducci, M.L. Terranova, and G. Palleschi. *Anal. Chem.*, 75:5413, 2003.
- [41] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, and R. Saito. *Carbon*, 40:2043, 2002.

- [42] H. Huang, H. Kajiura, A. Yamada, and M. Ata. *Chemical Physics Letters*, 356:567, 2002.
- [43] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P.J.Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. R. Marcias, Y. Shon, T.R. Lee, D.T. Colbert, and R.E. Smalley. *Science*, 280:1253, 1998.
- [44] H. Pan, L. Liu, Z.X. Guo, L. Dai, F. Zhang, D. Zhu, R. Czerw, and D.L. Carrol. *Nano Letters*, 3:29, 2003.
- [45] E. Tamburri, S.Orlanducci, M.L.Terranova, F.Valentini, G.Palleschi, A.Curulli, F.Brunetti, D.Passeri, A.Alippi, and M.Rossi. *Carbon*, 43:1213, 2005.
- [46] B.W. Smith, Z. Benes, D.E. Luzzi, J.E. Fischer, D.A. Walters, M.J. Casavant, J. Schmidt, and R.M. Smalley. *Appl. Phys. Lett.*, 77:663, 2000.
- [47] Y.C. Kim, K.H. Sohn, Y.M. Cho, and E.H. Yoo. *Appl. Phys. Lett.*, 84:5350, 2004.
- [48] J. Chung, K.H. Lee, J. Lee, and R.S. Ruoff. *Langmuir*, 20:3011, 2004.
- [49] R. Krupke, F. Hennrich, H.V. Löhneysen, and M. Kappes. *Science*, 301:344, 2003.
- [50] R.H.M. Chan, C.K.M. Fung, and W.J. Li. *Nanotech.*, 15:S672, 2004.
- [51] S. Arai, M. Endo, and N. Kaneko. Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition. *Carbon*, 42:641, 2004.
- [52] Y. Fan, B.R. Goldsmith, and P.G. Collins. Identifying and counting point defects in carbon nanotubes. *Nat Mater*, 4:906, 2005.
- [53] X.H. Chen, F.Q. Cheng, S.L. Li, L.P. Zhou, and D.Y. Li. Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes. *Surf Coat Technol*, 155:274, 2002.
- [54] G.P. Jin, Y.F. Ding, and P.P. Zheng. Electrodeposition of nickel nanoparticles on functional mwnt surfaces for ethanol oxidation. *J Power Sources*, 166:80, 2007.
- [55] L. Shi, C.F. Sun, P. Gao, F. Zhou, and W.M. Liu. Electrodeposition and characterization of ni-co-carbon nanotubes composite coatings. *Surf Coat Technol*, 200:4870, 2006.
- [56] J. Cheng, X. Zhang, and Y. Ye. Synthesis of nickel nanoparticles and carbon encapsulated nickel nanoparticles supported on carbon nanotubes. *J Solid State Chem*, 179:91, 2006.
- [57] L.M. Ang, T.S.A. Hor, G.Q. Xu, C.H. Tung, S.P. Zhao, and J.L.S. Wang. Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel. *Carbon*, 38:363, 2000.
- [58] P. Ayala, F.L. Jr. Freire, L. Gu, D.J. Smith, I.G. Solorzano, D.W. Macedo, J.B.V. Sande, H. Terrones, J. Rodriguez-Manzo, and M. Terrones. Decorating carbon nanotubes with nanostructured nickel particles via chemical methods. *Chem Phys Lett*, 431:104, 2006.

- [59] C. Bittencourt, A. Felten, J. Ghijsen, J.J. Pireaux, W. Drube, R. Erni, and G. Van Tendeloo. Decorating carbon nanotubes with nickel nanoparticles. *Chem Phys Lett*, 436:368, 2007.
- [60] R.P. Deo, N.S. Lawrence, and J. Wang. Electrochemical detection of amino acids at carbon nanotube and nickelcarbon nanotube modified electrodes. *Analyst*, 129:1076, 2004.
- [61] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, and H. Dai. Ballistic transport in metallic nanotubes with reliable pd ohmic contacts. *Nano Letters*, 3:1541, 2003.
- [62] J. Tersoff. A barrier falls. *Nature*, 424:622, 2003.
- [63] J. Wang. *Analytical Electrochemistry*. VCH Publishers Inc., 1994.
- [64] G.S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, and S. Roth. *Applied Physics A*, 67:117, 1998.
- [65] E. Budevski, G. Staikov, and W.J. Lorenz. *Electrochemical phase formation growth: an introduction to the initial stages of metal deposition*. 1996.
- [66] M.E. Hyde and R.G. Compton. *J. Electroanal. Chem.*, 549(suppl):1, 2003.
- [67] M.Y. Abyaneh and M. Fleischmann. *J. Electroanal. Chem.*, 119:197, 1981.
- [68] B.R. Scharifker and G.J. Hills. *J. Electroanal. Chem.*, 130:81, 1981.
- [69] B.R. Scharifker and G.J. Hills. *Electrochim Acta*, 28:879, 1983.
- [70] S. Garreau, G. Louarn, J.P. Buisson, G. Froyer, and S. Lefrant. *Macromolecules*, 32:6807, 1999.
- [71] S. Garreau, J.L. Duvail, and G. Louarn. *Synthetic Metals*, 125:325, 2002.
- [72] F. Brunetti, E. Tamburri, A. Reale, A. Di Carlo, P. Lugli, S. Orlanducci, M. L.Terranova, and A. Fiori. Carbon nanotube/conducting polymer composites for electronic application: materials preparation and devices assembling. *4th IEEE Conference on Nanotechnology*, 16-19 Aug. 2004:530, 2004.
- [73] S. Amelio, A.V. Goldade, U. Rabe, V. Scherer, B. Bhushan, and W. Arnold. *Thin. Sol. Films*, 392:75, 2001.
- [74] M. Kopycinska-Muller, R.H. Geiss, J. Müller, and D.C. Hurley. *Nanotech*, 16:703, 2005.
- [75] D. Passeri. *Tecniche non distruttive di caratterizzazione meccanica ed elettromeccanica di materiali dalla scala macroscopica a quella nanoscopica*. PhD thesis, Università La Sapienza, 2006.
- [76] A. Selmi, C. Friebel, I. Doghri, and H. Hassis. *Compos. Sci. Technol.*, 67:2071, 2007.
- [77] R. Guzman de Villoria, A. Miravete, J. Cuartero, A. Chiminelli, and N. Tolosana. *Composites: Part B*, 37:273, 2006.

- [78] O. Lourie and H.D. Wagner. *J. Mater. Res.*, 13:2418, 1998.
- [79] A. Reale, A. Di Carlo, S. Orlanducci, E. Tamburri, M.L. Terranova, P. Lugli, C. Di Natale, A. D'Amico, and R. Paolesse. *Sensors and Actuators B*, 111-112:181, 2005.
- [80] F.C. Tompkins. *Chemisorbtion of gases on metals*. 1978.
- [81] G. Sauerbrey. *Z. Phys.*, 155:206, 1959.