

ANALISI MORFOLOGICHE DEI NANOTUBI IN CARBONIO

Dott. Ing. Marco Regi*, Prof. Mario Marchetti*, Dott. Ing. Franco Mancia**

* Università degli Studi di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Aeronautica e Astronautica

** Centro Sviluppo Materiali S. p. A. di Roma

I nanotubi in carbonio (CN) hanno delle proprietà (meccaniche, termiche, elettriche) che li rendono di estremo interesse nello sviluppo e nell'innovazione di sistemi tecnologici avanzati. Il settore delle nanotecnologie sta attualmente vivendo un forte slancio in avanti nella ricerca di tutte quelle metodologie che ne permettano una reale applicazione in tempi relativamente brevi. Il concetto è quello di intervenire, sulle proprietà di un materiale, non più a livello macroscopico, ma operando su dimensioni nanometriche. Tutto ciò impone di sviluppare delle capacità e delle metodologie di analisi non semplici, nonché la disponibilità di una strumentazione complessa.

Dal punto di vista meccanico il nanotubo in carbonio presenta una resistenza di decine di volte superiore a quella dell'acciaio in corrispondenza di una riduzione in peso pari a circa un sesto. Inoltre la geometria unidimensionale consente un passaggio della corrente elettrica migliore dei conduttori in rame e una trasmissione del calore superiore a quella del diamante. In generale, un carbon nanotubes presente, grazie alla sua natura covalente – unidimensionale, delle proprietà teoriche superiori a tutti i materiali attualmente utilizzati.

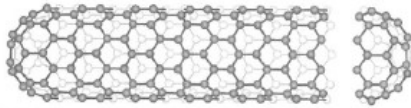


fig. 1 un nanotubo in carbonio

I nanotubi in carbonio presentano tre fasi fondamentali:

- La sintesi (mediante arco voltaico, ablazione laser, deposizione chimica)
- La purificazione (eliminazione delle strutture amorphe mediante ossidazione o attacco acido)
- La caratterizzazione (definizione delle proprietà del nanotubo e del sistema nel quale viene integrato).

Ognuna di queste fasi richiede che vengano eseguite delle analisi morfologiche (ottica, SEM, TEM, EDS) con le quali acquisire una serie dettagliata di informazioni. È necessario sviluppare adeguate procedure di preparazione dei campioni da analizzare.

L'analisi al microscopio ottico rappresenta il primo step nello studio della morfologia dei nanotubi in carbonio. Il numero di ingrandimenti raggiungibili non è particolarmente elevato, ma è ugualmente importante poiché permette una prima indagine preliminare. Infatti, nel caso della sintesi ad arco voltaico, nel cratere dell'elettrodo catodico sono presenti due regioni. La prima ha un colore nero, mentre la seconda una morfologia granulata di colore grigio chiaro contenente i nanotubi (fig. 2 & 3). Naturalmente la disposizione e l'estensione di esse è legata ai parametri di processo impiegati.

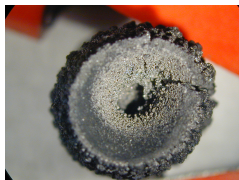


fig. 2 analisi al microscopio ottico (NIKON SMZ-U)

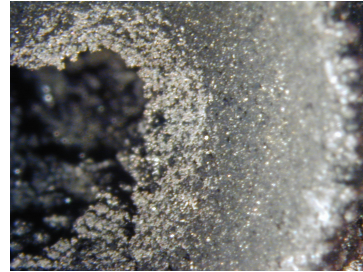


fig. 3 analisi al microscopio ottico di un elettrodo di grafite sottoposto ad arco voltaico

Questo tipo di indagine consente di discriminare il deposito di sintesi escludendo le regioni non contenenti quantitativi significativi di nanotubi. Questo è importante per le fasi come la purificazione nella quale si cerca di avere un deposito di partenza a bassa concentrazione di impurità (strutture amorphe, catalizzatori, elementi non sintetizzati).

La caratterizzazione dei nanotubi richiede che la procedura di preparazione del campione consenta di eseguire:

- indagini molto dettagliate in termini di acquisizione di immagini a grandi ingrandimenti
- analisi chimiche (EDS) puntiformi
- analisi di diffrazione per la determinazione della struttura cristallina del campione.

È necessario avere un basso rapporto tra il tempo di sintesi/purificazione e quello di analisi al fine per poter programmare un numero significativo di analisi con:

1. elevati standard di qualità e ripetibilità
2. una facile e corretta interpretazione dei risultati ottenuti e loro univocità
3. che nel caso in cui il campione preparato non contenga nanotubi, in tempi brevi possa esserne preparato un altro, in modo da permettere la massima campionatura possibile.

Analisi SEM

Nel microscopio elettronico a scansione (Scanning Electron Microscopy: SEM) un fascio di elettronico emesso da un filamento caldo colpisce la superficie del campione venendo in parte riflesso, ricostruendone la morfologia. Il campione da studiare al SEM deve essere elettricamente conduttivo e depositato, sia nel caso che sia continuo o costituito da polveri nanometriche, su un opportuno porta campione da inserire nella camera di osservazione posta sottovuoto. Il vuoto serve per non alterare il fascio elettronico che genera l'immagine SEM. La figura 4 mostra un deposito di nanotubi in carbonio contenuto sulla superficie (pochi millimetri quadri, fig. 2) di un elettrodo di grafite sottoposto a un processo di sintesi all'arco voltaico. Le caratteristiche della superficie del campione, quali la rugosità, sono parametri fondamentali poiché il fascio elettronico incidente può subire un processo di riflessione talmente complesso tale da non essere in grado di ricostruire un'immagine dettagliata e affidabile.

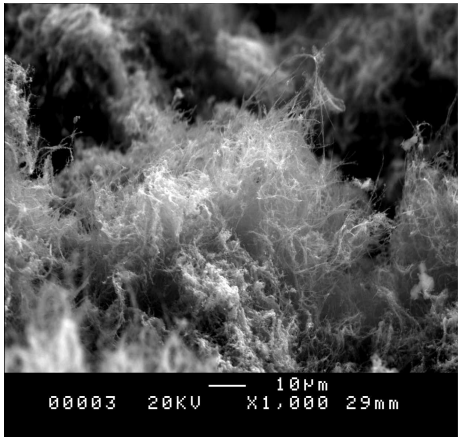


fig. 4 deposito all'interno di un elettrodo catodico di grafite

Anche l'inclinazione (tilt) della superficie rispetto al fascio elettronico è un parametro significativo. In fig. 5 sono mostrate le differenti morfologie della superficie interna di un elettrodo. A ciascuna di esse corrisponde un determinato comportamento del fascio elettronico e, quindi, una differente capacità di acquisire l'immagine SEM. Ad esempio in fig. 6 è riportato il deposito di nanotubi in corrispondenza del canale C1 di fig. 5.

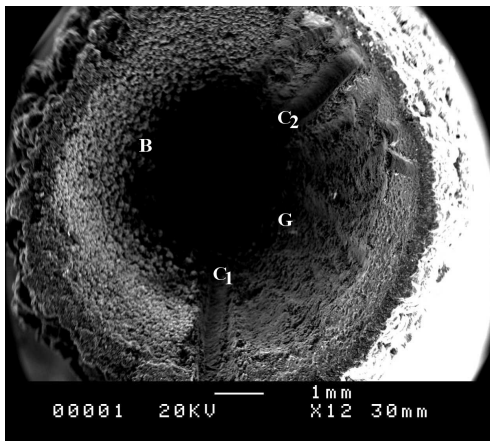


fig. 5 analisi SEM sulla superficie del cratere di un elettrodo catodico di grafite che presenta delle caratteristiche differenziate

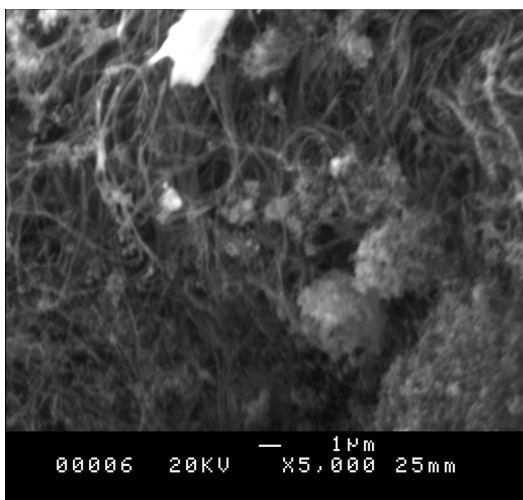


fig. 6 deposito di CN nel canale C1 in fig. 5

Un'ulteriore problema sta nell'osservare polveri a dimensioni nanometriche. La loro deposizione su un porta campione non è banale. L'uso di collanti (es. colloide) non è ottimale poiché inquina il campione, come è osservabile in fig. 7.

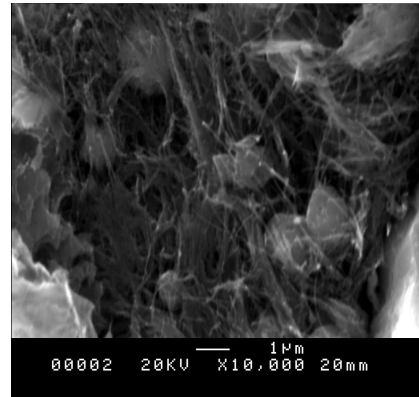


fig. 7 immagine SEM di nanotubi in carbonio inquinati dal collodio

Per contro l'uso di metodi di preparazione più avanzati consente di avere delle immagini SEM prive di elementi indesiderati. In fig. 8 è riportato un deposito di polveri contenenti nanotubi e grafite amorfa residua, senza la presenza di nessun elemento di preparazione del campione.

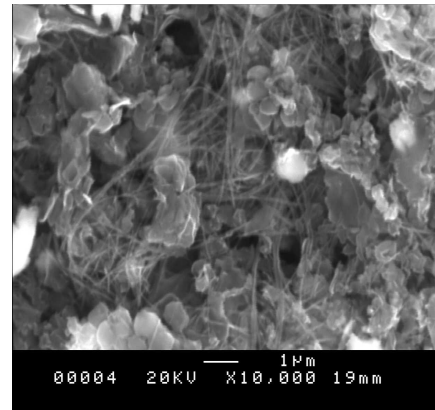


fig. 8 immagine SEM di polveri di grafite senza la presenza di elementi di preparazione del campione

Analisi chimica EDS

La composizione chimica di un deposito di CN è molto importante in quanto la loro implementazione all'interno di un sistema tecnologico dipende fortemente dalle caratteristiche del deposito stesso.

Per esempio, in elettronica il comportamento di un microapparto contenente i nanotubi può cambiare in maniera radicale in base alla presenza di:

- fasci di nanotubi allineati o meno aventi strutture cristalline differenziate
- particelle di catalizzatori (ittrio, cobalto)
- strutture amorfe non sintetizzate.

L'analisi chimica EDS consiste nell'inviare sul campione un fascio di X-RAY il quale viene riflesso a una lunghezza d'onda che dipende dalla natura chimica del deposito. A ogni lunghezza d'onda corrisponde un elemento. Quindi, eseguendo un conteggio del numero delle varie lunghezze d'onda si ricostruisce una distribuzione di probabilità degli elementi chimici presenti. Eseguire questa analisi su una superficie macroscopicamente regolare (tipo lega metallica) non è particolarmente difficile, per contro su un deposito di CN è molto più complesso poiché su una superficie come quella in fig. 4 la riflessione del fascio di X-RAY può essere talmente complessa da non permettere il conteggio delle lunghezze d'onda riflesse. A volte sono necessari più tentativi per avere l'analisi EDS.

L'esame può essere realizzato sia al SEM che al TEM, ma nel secondo caso, poiché vengono esaminate regione più piccole, si ha una minore visione delle caratteristiche generali di tutto il deposito. In fig. 9 è mostrata un EDS di un elettrodo catodico di grafite sintetizzato all'arco voltaico. Si osservi come sia possibile determinare quali elementi chimici sono presenti. Nel caso in figura si ha la presenza di ittrio e cobalto che sono i catalizzatori tipicamente usati nella sintesi dei nanotubi. Dall'analisi è possibile, ad esempio, determinare che nella sintesi è stato impiegato un elettrodo anodico di molibdeno. Questo grazie alla presenza di un piccolo residuo di tale elemento sul deposito catodico rilevato dall'EDS (fig. 9). Questo tipo di analisi è detta qualitativa. È possibile fare anche delle semiquantitative che valutano la percentuale in peso e atomica dei singoli elementi del campione.

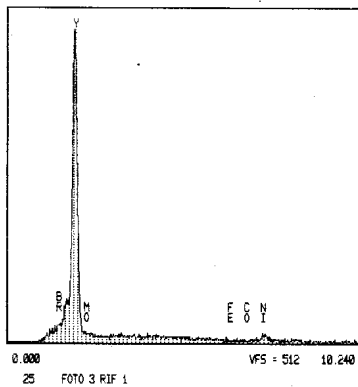


fig. 9 analisi chimica EDS di un elettrodo catodico di grafite

Analisi STEM

La caratterizzazione più dettagliata di strutture nanometriche può essere ottenuta tramite il microscopio elettronico a trasmissione (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM). In questo caso il fascio elettronico ricostruisce la morfologia del campione attraversandolo. Quindi, quest'ultimo deve essere alquanto sottile e il microscopio deve avere un elevato potere di accelerazione del fascio tale da consentire a esso da attraversare l'elemento da osservare.

La preparazione del campione deve essere la più rapida possibile perché nel caso in cui il campione non dovesse contenere nanotubi vi è la possibilità di eseguire in tempi relativamente brevi una successiva analisi. Inoltre, riducendo i tempi di preparazione è possibile analizzare molti campioni. Per verificare quanto appena detto è stato analizzato al SEM un elettrodo catodico di grafite sul quale è stata riscontrata la presenza di nanotubi. Da esso sono stati prelevati alcuni milligrammi di polveri e deposte su una microgriglia metallica per una indagine STEM. Preventivamente è stata eseguito un SEM (fig. 10) dal quale risulta che sulla griglia vi è la sola presenza di elementi residui di preparazione e la totale assenza di nanotubi. È possibile fare alcune considerazioni:

1. in corrispondenza di un tempo non breve di preparazione, l'analisi al STEM non è possibile in quanto non vi è, sulla microgriglia, la presenza di CN
2. l'indagine SEM di fig. 10 non è attendibile poiché precedenti analisi avevano dimostrato la presenza di nanotubi sulla superficie dell'elettrodo da cui proviene il materiale analizzato.

Questo dimostra come una errata metodologia di preparazione del campione porti a risultati del tutto differenti dalla realtà.

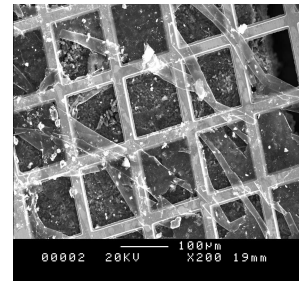


fig. 10 immagine SEM di una griglia porta campione per le analisi STEM

Per contro, preparare in maniera corretta il campione permette di acquisire immagini STEM da cui trarre informazioni sulle caratteristiche morfologiche del deposito analizzato (fig. 11÷12).

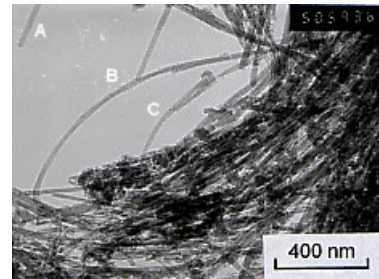


fig. 11 immagine STEM (50000x, 200 KV)

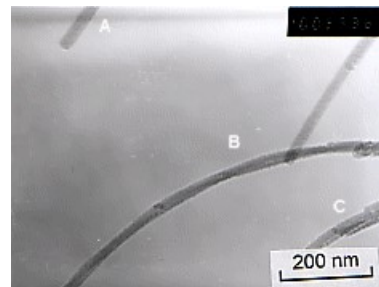


fig. 12 immagine STEM (100000x, 200 KV)

CONCLUSIONI

In questo articolo sono state brevemente descritte alcune tra le principali metodologie di analisi per lo studio della morfologia e delle caratteristiche dei nanotubi. È stato evidenziato come la preparazione del campione da analizzare riveste un ruolo importante nella ripetibilità della prova e nella attendibilità dei risultati ottenuti. Avere una conoscenza consolidata sui metodi di analisi dei CN permette di poter sviluppare e implementare tutti i processi necessari per un loro concreto impiego nei vari settori dell'Ingegneria in tempi ridotti e con costi competitivi con le tecnologie attualmente in uso.

Gli Autori desiderano ringraziare il Dott. Ing. Ugo Franzoni quale responsabile di tutto il Progetto di Ricerca "Carbon Nanotubes" del C.S.M. di Roma in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Aerospaziale e Astronautica dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza".

Tutte le immagini sono state realizzate presso i Laboratori del C.S.M. (Centro Sviluppo Materiali) di Roma.