

SVILUPPO DI METODOLOGIE PER LE ANALISI STEM DEI NANOTUBI IN CARBONIO

M. Regi*, M. Marchetti*, F. Mancia**, S. Laurenzi*, R. Procopio**

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

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

Abstract

I nanotubi in carbonio (CN) rappresentano, attualmente, il materiale innovativo di maggiore interesse nei principali settori dell'ingegneria. Le fasi di sintesi, purificazione e caratterizzazione sono legate alla capacità di eseguire delle analisi morfologiche con le quali acquisire tutte le informazioni necessarie per un impiego concreto dei nanotubi. La necessità di operare su scale nanometriche richiede lo sviluppo di metodologie non semplici sia in termini di preparazione del campione che in termini di interpretazione dei risultati ottenuti. Nello studio dei nanomateriali, le analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) incontrano dei limiti nel numero di ingrandimenti raggiungibile. Lo strumento che permette di analizzare più in dettaglio la struttura di un elemento a dimensioni nanometriche è lo STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) con il quale è possibile ottenere ingrandimenti superiori alle trecentomila volte. La preparazione del campione diviene ovviamente più complessa soprattutto, quando si lavora non con un materiale continuo, ma con delle polveri.

Il presente lavoro fornisce una descrizione dettagliata delle procedure di preparazione delle polveri, contenenti i nanotubi, per le indagini STEM. Vengono riportate le metodologie tipicamente utilizzate in bibliografia e una (detta "per adesione meccanica"), sviluppata dagli autori del lavoro, con la quale i tempi di preparazione vengono drasticamente ridotti. Tramite delle immagini SEM e STEM si studiano e confrontano i suddetti metodi. Inoltre, con la preparazione per le analisi STEM, anche quella SEM è stata radicalmente migliorata arrivando a una capacità di analisi nettamente superiore a quella presentata in un precedente lavoro [1].

Parole chiave: carbon nanotubes, preparazione dei campioni di grafite, analisi STEM.

1. Introduzione

I nanotubi in carbonio (CN) presentano 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.

Nel caso dei CN i processi sono molteplici e non banali. Si parte dalla fase di sintesi (arco voltaico, ablazione laser, deposizione chimica [2]), seguita da quella di purificazione (ossidazione, attacco acido, ultrasuoni [2]). Per poterli caratterizzare è necessario sviluppare procedure di preparazione dei campioni adatte per le osservazioni su scale nanometriche. Nel precedente lavoro [1] sono state descritte le metodologie di analisi morfologiche al microscopio ottico e al SEM e di analisi chimiche tramite EDS, sia per campioni di grafite continui e sia nel caso di polveri pre e post purificazione. Tali tecniche permettono di ottenere delle immagini a un numero di ingrandimenti non superiori a quaranta - quarantacinquemila. Al di sopra di tale valore gli strumenti (SEM) non sono più in grado di fornire dati significativi. Il SEM ricostruisce la morfologia della superficie del campione osservato mediante il fascio elettronico riflesso. Lo spessore del campione, pertanto, non rappresenta un parametro fondamentale.

Nel caso della microscopia a trasmissione (STEM) poiché l'immagine viene ottenuta tramite il fascio elettronico che attraversa il campione, lo spessore di questo ultimo è il parametro di maggiore interesse; e i voltaggi di accelerazione

del fascio elettronico all'interno dello strumento sono maggiori (15-20 KV per il SEM, ad esempio 200 KV per il TEM). Nel caso del SEM il suddetto fascio deve essere poco penetrante, mentre nel TEM avviene esattamente il contrario. Nello sviluppo di un Programma di Ricerca che coinvolge tutte le tematiche caratteristiche della scienza dei nanotubi, possedere una notevole capacità di analisi rappresenta un passo decisivo sia per una corretta valutazione dei risultati ottenuti, ma anche per una sostanziale riduzione dei tempi. Infatti, se una prova di sintesi mediante dimostratore si esegue in pochi minuti, la successiva analisi può richiedere anche alcune ore. Quindi, nel momento in cui quest'ultima diviene, senza che vi sia riduzione nella qualità dei risultati, più snella si ha una significativa ottimizzazione di tutta l'attività [5][6][7].

2. Il microscopio elettronico a trasmissione (STEM)

Nella Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM), l'immagine del preparato si forma per trasmissione di un fascio di elettroni sotto vuoto attraverso una sezione del materiale da esaminare.

Il microscopio elettronico a trasmissione o TEM è caratterizzato da elevato potere risolutivo, parametro definito come la più piccola distanza tra due punti che consente di vedere i due punti come distinti. Per un microscopio ottico esso è dell'ordine del μm , mentre con un microscopio elettronico è possibile arrivare a valori di 0.23 nm.

Il TEM utilizza come radiazione un fascio di elettroni accelerato e focalizzato attraverso un sistema di lenti elettromagnetiche. Il comportamento del fascio di elettroni può essere studiato mediante le leggi dell'ottica geometrica.

La sorgente di elettroni è costituita da un catodo di tungsteno che emette per effetto termoionico. Gli elettroni sono successivamente accelerati dall'anodo, collimati dal cilindro di Wehnelt e focalizzati sul campione da una coppia di lenti

condensatrici. Il fascio che incide sul campione arriva ad avere un diametro di 3-5 μ m.

La formazione delle immagini può avvenire in campo chiaro (bright field), selezionando il fascio trasmesso, oppure in campo scuro (dark field), selezionando i vari fasci diffratti.

Il sistema da vuoto permette di far avvenire i processi d'interazione tra elettroni e campione in un ambiente il più possibile privo di materia. La presenza di questa può difatti ridurre il libero cammino medio degli elettroni, andando a incidere sulla efficienza del processo d'interazione degli stessi con il campione, oppure introdurre artefatti nel campione stesso.

Il TEM può essere equipaggiato anche con un sistema di microanalisi chimica a raggi X (EDS) utile allo studio della composizione chimica degli elementi che costituiscono il campione osservato.

Nella modalità di funzionamento a scansione in trasmissione (STEM), il fascio di elettroni esegue una serie di scansioni e l'immagine è ricostruita tramite rilevazione degli elettroni trasmessi. Dall'interazione tra fascio elettronico e preparato si può ottenere il rapporto tra le sezioni d'urto elastico e anelastico e utilizzare il cosiddetto contrasto Z, o di numero atomico, per meglio identificare atomi pesanti e medio-pesanti in una matrice sottile di elementi leggeri. Lo STEM presenta anche vantaggiose caratteristiche nell'analisi qualitativa e quantitativa degli elementi presenti nelle strutture del preparato.

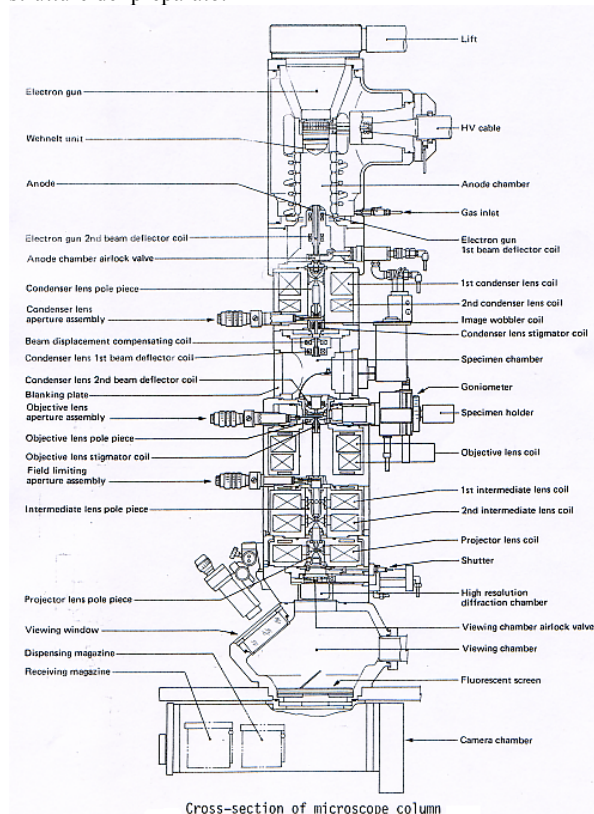


fig. 2.1 schema del microscopio elettronico a trasmissione (STEM)

3. Analisi bibliografica delle metodologie di preparazione dei CN per le osservazioni STEM

Le metodologie di preparazione per le analisi STEM delle polveri contenenti i CN richiedono delle procedure non semplici, in quanto le dimensioni su cui si lavora sono dell'ordine dei micron. La caratterizzazione morfologica rappresenta la fase più importante di tutto il processo di studio e impiego dei nanotubi. Partendo dalla sintesi fino ad arrivare alla realizzazione di un prototipo, in ognuno di questi

step verrà sempre richiesta una analisi dettagliata utile a valutare i risultati ottenuti e come implementarli. Gli strumenti a disposizione sono il microscopio ottico, quello a scansione (SEM) e quello a trasmissione (STEM), nonché l'analisi chimica EDS [8][9][10]. Ognuno di questi strumenti richiede una specifica procedura di preparazione dei campioni da osservare. Inoltre, anche usando uno stesso strumento di analisi, al variare delle caratteristiche del campione ci possono essere delle sostanziali variazioni nelle procedure di preparazione.

Nella precedente memoria [1] sono state ampiamente descritte tutte le metodologie di preparazione per lo studio dei nanotubi mediante il SEM e l'EDS. In questo lavoro, invece, viene presentato lo studio al microscopio a trasmissione (STEM) il quale, permettendo una caratterizzazione del campione più dettagliata, presenta una maggiore difficoltà intrinseca nella preparazione del campione, nella realizzazione dell'analisi, nonché nell'interpretazione dei risultati ottenuti.

Come descritto nel precedente paragrafo, c'è una notevole differenza nella procedura di preparazione di un campione continuo (es. lega metallica) e le polveri.

È necessaria quindi una ricerca bibliografica dettagliata su come le polveri contenenti i nanotubi vengono trattate per le analisi al TEM.

Va sottolineato come vi sia una netta differenza, nelle modalità di impiego, tra il SEM e il TEM. Infatti, se il primo viene usato in tutti i processi (sintesi, purificazione, caratterizzazione, implementazione in apparati), il secondo è più finalizzato allo studio delle caratteristiche del singolo nanotubo. L'osservazione al TEM, quindi, coinvolge tipicamente la fase post purificazione, in quanto essendo una analisi più dettagliata richiede un materiale che sia privo il più possibile da tutte quelle componenti non interessate allo studio (catalizzatori, strutture amorfe e/o non sintetizzate). Nei due successivi paragrafi verranno descritti dei metodi di preparazione con i quali analizzare in modo semplice, ma efficiente anche dei depositi contenenti non solo i nanotubi ma anche gli altri elementi presenti.

Tali metodi consentono di eseguire analisi TEM anche nelle fasi post sintesi, prima della purificazione.

Tipicamente, in bibliografia, vengono raccomandate le seguenti operazioni [11] [12] [13] [14] [15] [16] [17] [18] [19] [20] [21]:

- Asportare le polveri dall'elemento su cui c'è stata la deposizione dei nanotubi (nel caso dell'arco voltaico dal cratere dell'elettrodo catodico di grafite, per l'ablazione laser dal collettore [2])
- Purificare le polveri mediante ossidazione o attacco acido [2]
- Disperdere le polveri in alcool (etanolo, acetone)
- Sonicare il materiale per ottenere una parziale separazione dei nanotubi dal resto del materiale
- Depositare il materiale in sospensione nell'alcool su una griglia di rame (questa è la fase più complessa in quanto le dimensioni caratteristiche dei nanotubi sono molto più piccole della distanza tra la mesh della griglia di deposizione da inserire nel TEM. Tale fase può essere eseguita mediante molte tecniche e con tempi a volte non brevi)
- Metallizzare (paragrafo 3. di [1]).

Il punto critico della procedura appena descritta è quello della deposizione delle polveri sulla griglia di osservazione da inserire nella camera del TEM. Tutta la preparazione del campione può richiedere tempi anche lunghi e questo è un nodo critico in quanto non consente di eseguire un numero

significativamente alto di analisi. Nei due paragrafi successivi quest'aspetto verrà ampiamente discusso fino ad arrivare a un metodo di preparazione (detto per "adesione meccanica", fig. 5.2) che, in maniera semplicissima e in brevissimo tempo, permette di avere un deposito di nanotubi sulla griglia di rame osservabili al TEM (fig. 5.3÷5.7). Questo metodo consente di eseguire un elevato numero di esami in un tempo estremamente breve che va a ottimizzare il rapporto tra il tempo di sintesi e quello di analisi.

4. Procedura di preparazione al microscopio STEM e SEM

In questo paragrafo vengono riportate le procedure di preparazione delle polveri di grafite per le indagini SEM e TEM.

L'obiettivo di questa metodologia di preparazione è di prelevare delle polveri di carbonio da un elettrodo catodico di grafite (fig. 4.1) sottoposto a un processo di sintesi ad arco voltaico [2], al fine di indagare la presenza o meno di nanotubi.

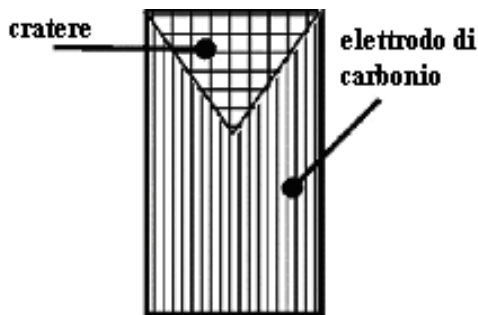


fig. 4.1 elettrodo catodico di grafite

PROCEDURE DI PREPARAZIONE

1 prelievo delle polveri di carbonio contenenti i CN dal campione massivo (per asportazione meccanica) tramite un bisturi di precisione, spruzzando contemporaneamente dell'alcool etilico sulle particelle asportate, così da poterle raccogliere in un piccolo becker di vetro (fig. 4.2)

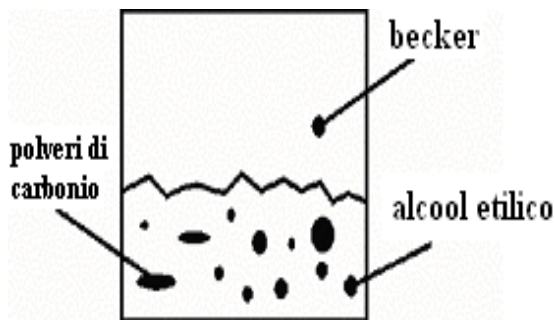


fig. 4.2 distribuzione delle polveri nel becker di vetro

2 sonicazione delle polveri (minimo cinque minuti) in sospensione in alcool etilico allo scopo di rendere la più omogenea possibile la granulometria e lo spessore dello strato del campione da esaminare (fig. 4.3). Tale procedura è dovuta alla necessità di ottimizzare le prestazioni del microscopio, il quale mette a fuoco l'immagine oggetto della lente obiettivo su di un piano (fig. 4.4)

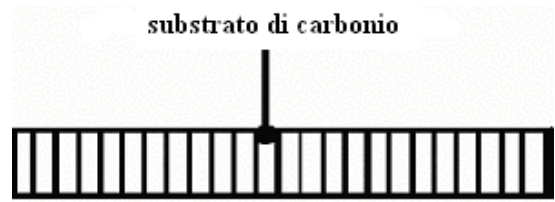


fig. 4.3 deposito di polveri di carbonio dopo sonicazione

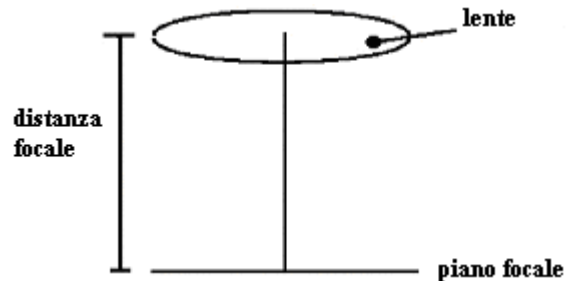


fig. 4.4 schema del sistema ottico del microscopio

3 filtraggio dell'alcool etilico (contenente le polveri) su filtri di polycarbonato o polipropilene in una beuta da vuoto (fig. 4.5). In questo caso è molto importante la scelta della dimensione minima delle particelle che il filtro blocca, e la tipologia del filtro stesso



fig. 4.5 sistema di filtraggio mediante una beuta da vuoto

4 deposizione di un film di carbonio mediante metallizzazione sul filtro contenente le polveri al fine di garantire una uniforme conducibilità di tutta la superficie da indagare ed evitare problemi di defocalizzazione sul campione

5 quadrettatura del filtro con un taglierino

6 posizionamento di un quadretto di filtro contenente le polveri su una griglia in nichel

7 dissoluzione (per un tempo non inferiore alle due ore) del filtro in cloroformio o in acetone se di estere di cellulosa, solo in acetone se di polycarbonato

8 posizionamento del campione nello STEM

4' posizionamento di una griglia di nichel (100 mesh) su un filtro contenente le polveri di CN

5' deposizione delle polveri per azione meccanica (tempo richiesto: pochi secondi)

6' deposizione di un film di carbonio (metallizzazione) per aumentare l'aderenza delle polveri sulla griglia (operazione facoltativa)

7' posizionamento del campione nello STEM

5'' posizionamento del filtro contenente le polveri su uno stab porta-campioni da SEM.

5. Analisi STEM dei carbon nanotubes

In questo paragrafo vengono riportate le immagini SEM e TEM impiegate per valutare le metodologie di preparazione delle polveri di grafite descritte nel precedente paragrafo.

I primi quattro punti del paragrafo 4. sono comuni sia per la preparazione alle indagini SEM (vedi paragrafo a seguire) che per quelle al TEM (STEM e/o HRTEM: High Resolution TEM). Dopo la fase di Coating (punto 4) sono state sviluppate due diverse metodologie. La prima (punti 5, 6, 7, 8) costituisce il metodo di preparazione più rigoroso (e quello più comune in bibliografia a meno di piccole variazioni) in quanto, se correttamente eseguito, garantisce un deposito uniforme e selettivo di nanotubi sulla griglia da inserire all'interno della camera di osservazione del TEM. Tale uniformità permette di:

- Eseguire indagini molto dettagliate in termini di acquisizione di immagini a grandi ingrandimenti (dell'ordine di 300milax)
- Eseguire delle analisi chimiche (EDS) puntiformi
- Eseguire punti di diffrazione per la determinazione della struttura cristallina del campione.

Esistono però due problemi sostanziali. Il primo è quello della dissoluzione in cloroformio (punto 7) del filtro in policarbonato che richiede tempi non brevissimi (non meno di due ore). Il secondo riguarda la probabilità di preparare un campione di polveri di grafite all'interno delle quali non sono contenuti i nanotubi. Tali problematiche rappresentano un notevole inconveniente poiché avere un rapporto tra il tempo di sintesi e di analisi molto basso equivale a non poter programmare un numero significativamente elevato di prove e di relative analisi. Il concetto è quello di cercare di sviluppare una metodologia di preparazione alle indagini TEM che sia la più rapida possibile, al fine di:

1. Garantire un'analisi a elevati standard di qualità e ripetibilità
2. Garantire una facile interpretazione dei risultati ottenuti e loro univocità
3. Garantire 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 di un set di prove.

In questo e nel precedente lavoro [1] viene più volte sottolineato come il capitolo delle analisi e caratterizzazione dei nanotubi rappresenta lo strumento più importante in quanto lo sviluppare tecnologie a dimensioni nanometriche richiede una capacità di valutazione ad alti livelli. Inoltre, il tempo richiesto dalle analisi (preparazione del campione inclusa) non deve essere predominante rispetto le altre attività di Ricerca. Questo significa sviluppare procedure snelle e brevi.

Nel corso della messa a punto della procedura (punti 5, 6, 7, 8) inizialmente sono state eseguite delle indagini preliminari al SEM per la valutazione della possibilità che un deposito non contenga nanotubi (come da precedente punto 3.). Va ricordato come all'interno del cratere (paragrafo 2. di [1]) dell'elettrodo catodico di grafite (arc discharge method) la quantità di nanotubi sia molto esigua con la conseguente probabilità, nel corso della preparazione dei campioni da analizzare, di avere un deposito di pochi milligrammi privo di CN. Eseguire una analisi SEM preventiva è molto utile in quanto l'impiego del microscopio a scansione è meno oneroso e complesso di uno a trasmissione (TEM).

In fig. 5.1 sono riportate tre immagini SEM nel quale è mostrata l'assenza di nanotubi in un campione preparato come da punti 5, 6, 7, 8 (tempo impiegato circa tre ore) partendo da polveri estratte dal cratere di un elettrodo catodico di grafite nel quale, sempre tramite indagine SEM, era stata verificata la presenza di CN. Questo sottolinea come a fronte di un tempo di sintesi di soli alcuni minuti possa essere impiegato un tempo di analisi molto lungo, ottenendo dei risultati non reali in quanto la presunta assenza dei nanotubi (fig. 5.1) è stata precedentemente smentita tramite l'analisi SEM di tutto l'elettrodo di partenza.

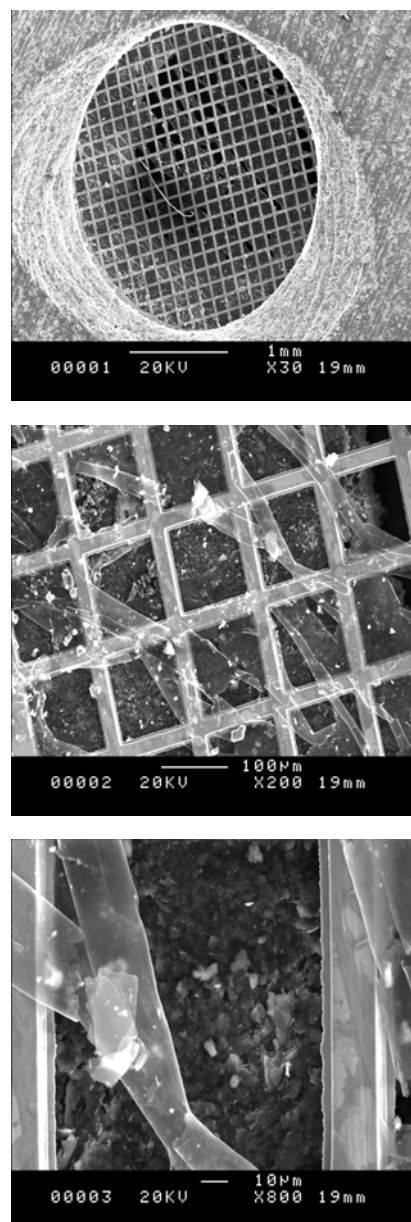


fig. 5.1 immagini SEM di una griglia preparata come da punti 5,6,7,8

In base all'esempio appena riportato (fig. 5.1) è necessario sviluppare una metodologia che fornisca dati affidabili, ma con un tempo di preparazione inferiore. Dagli autori del presente lavoro è stato sviluppato il metodo descritto nei punti 4', 5', 6', 7' del precedente paragrafo. Il principio consiste nel creare una adesione del tipo meccanico tra le maglie della griglia e le polveri di grafite. Questo si realizza semplicemente deponendo la griglia sulla polvere ed esercitando una leggera pressione. Nelle intersezioni della griglia il materiale aderisce. Sicuramente gli strati più esterni

del deposito non rimarranno sulla griglia, ma quelli più a diretto contatto con essa, per effetto della suddetta azione meccanica, non verranno rimossi. In questo modo si ha una elevata probabilità di trovare, sulla griglia, nanotubi in carbonio osservabili allo STEM (fig. 5.2). È bene descrivere vantaggi e svantaggi del metodo.

Vantaggi:

- Il tempo di esecuzione è di pochi secondi contro le due ore minime richieste per la sola dissoluzione in cloroformio del filtro in policarbonato
- Non è necessario impiegare materiali aggiuntivi (policarbonato, cloroformio)
- Non è indispensabile sonicare
- Possono essere impiegate granulometrie non uniformi e in un range molto ampio
- I punti 5, 6, 7 (paragrafo 4.) non sono necessari.

È evidente come tale procedura sia rapida, semplice e applicabile a qualsiasi tipologia di polveri. Si confronti il tempo di deposizioni di solo alcuni secondi con le due ore richieste per dissolvere il policarbonato (punto 7). Estremizzando tutta la procedura essa può essere addirittura concentrata nella sola deposizione della polvere sulla griglia per ottenere (in pochissimi secondi) su di essa il deposito, grazie alla sola adesione meccanica!

Svantaggi:

- Vi può essere una parziale perdita delle polveri depositate sulla griglia
- Lo spessore del deposito sulla griglia può essere non uniforme e sufficientemente sottile tale da creare problemi per le indagini di diffrazione e di trasparenza al fascio elettronico (il problema può essere risolto impiegando un polvere con una granulometria più fine ed esercitando una pressione inferiore)
- Usando un HRTEM è possibile che una variazione, anche di pochi nanometri, nello spessore del deposito possa dare dei problemi nella messa a fuoco della regione di cui si deve acquisire un immagine
- La zona utile per l'osservazione può essere delimitata solo nella zona periferica del deposito.

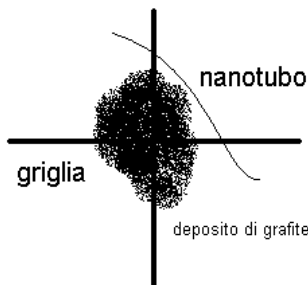


fig. 5.2 principio su cui si basa il metodo descritto nei punti 4', 5', 6', 7'

Va sottolineato che il metodo descritto nei punti 4', 5', 6', 7' (che da ora in poi verrà chiamato "per adesione meccanica"), anche se presenta alcuni svantaggi, rappresenta una notevole soluzione nell'ottica del tempo di preparazione del campione. In particolar modo, nel momento in cui si verifica che un deposito (prelevato dal materiale di sintesi di una data prova sperimentale) non contiene CN, in tempi brevi è possibile

preparare un altro campione proveniente sempre dallo stesso set di prova. Questo significa la possibilità di eseguire una campagna di indagini dettagliata ed estesa a un elevato numero di campioni. Con costi e tempi ridottissimi. Ovviamente, va verificato se il metodo "per adesione meccanica" è in grado di fornire immagini al microscopio a trasmissione. A seguire vengono riportate alcune immagini STEM di un deposito di grafite (sintetizzato con il metodo dell'arco voltaico) precedentemente trattato con un processo di purificazione per ossidazione.

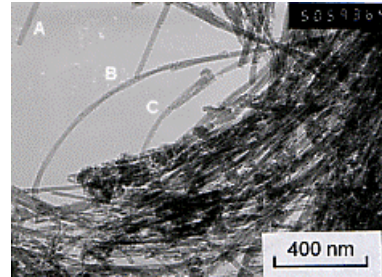


fig. 5.3 immagine STEM

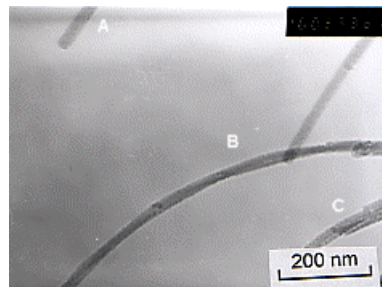


fig. 5.4 immagine STEM

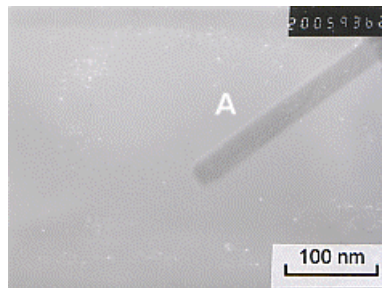


fig. 5.5 immagine STEM

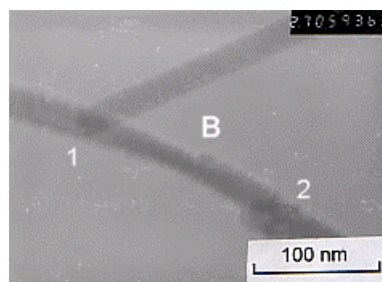


fig. 5.6 immagine STEM

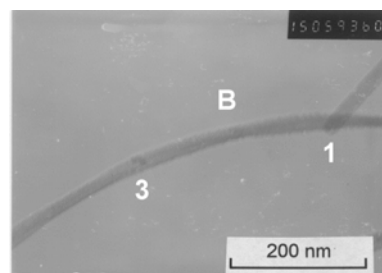


fig. 5.7 immagine STEM

Le immagini STEM nelle fig. 5.3÷5.7 sono state realizzate presso il C.S.M. (Centro Sviluppo Materiali) di Roma.

In fig. 5.3 (50000 ingrandimenti, 200KV di potenziale di accelerazione del fascio elettronico) è mostrato un deposito nel quale è presente un notevole quantitativo di carbon nanotubes. Le parti più scure del deposito sono costituite da una sovrapposizione di più strati di nanotubi (questo è uno degli inconvenienti possibili del metodo “per adesione meccanica”) e da microparticelle di grafite non sintetizzate. In questa regione eseguire una indagine STEM dettagliata su un singolo nanotubo diviene più complicata.

In fig. 5.3 vengono individuati tre nanotubi (indicati con la lettere **A**, **B** e **C**). Già a 50000 ingrandimenti è possibile osservare che:

- I nanotubi sono del tipo multiwall
- **A** presenta un tip chiuso da un “semidome” e una sezione pressoché regolare lungo l’asse longitudinale
- **B** ha una brusca variazione di sezione e una torsione (twisted carbon nanotube)
- **C** è caratterizzato da nette variazioni di sezione.

Questa prima immagine fornisce già una serie dettagliata di informazioni dimostrando come il metodo di preparazione “per adesione meccanica” sia valido.

In fig. 5.4 (100000 ingrandimenti, 200KV di potenziale di accelerazione del fascio elettronico) è riportata una caratterizzazione morfologica più dettagliata di **A**, **B**, **C**. Rispetto alla fig. 5.3 si può acquisire una serie più dettagliata e specifica di informazioni dei tre CN.

Le successive tre immagini riportano l’analisi singola dei tre nanotubi individuati nella figura 5.3.

Il nanotubo **A** (fig. 5.5 a 200000 ingrandimenti e con 200KV di potenziale di accelerazione del fascio elettronico), come è già stato precedente osservato, presenta una sezione costante chiusa sul tip da una struttura emisferica all’interno della quale non sembra essere presente nessuna particella di catalizzatore.

In fig. 5.6 (270000 ingrandimenti, 200KV di potenziale di accelerazione del fascio elettronico, nanotubo **B**) nel punto **1** s’osserva la sovrapposizione di due nanotubi, mentre nel punto **2** si ha una brusca variazione di sezione, tramite una struttura circolare di transizione, che connette la regione avente un diametro minore con quella a diametro maggiore. Una morfologia di questo tipo può influenzare in maniera significativa le caratteristiche e il comportamento di un sistema nel quale tale nanotubo è integrato. Viene, però nuovamente dimostrato come il metodo “per adesione meccanica” permetta analisi dettagliate.

La fig. 5.7 (150000 ingrandimenti, 200KV di potenziale di accelerazione del fascio elettronico, nanotubo **B**) mostra nuovamente il punto **1** (come in fig. 5.6) di sovrapposizione di due CN e in **3** una variazione di struttura (rilevabile dalla regione più scura in corrispondenza del punto **3** stesso, nonché una torsione (twisted) e una variazione di sezione.

Impiegando la linea di fondo scala presente in ogni immagine è possibile fare anche una valutazione del diametro delle strutture analizzate. È stato valutato che i diametri di **A**, **B**, **C** vanno dai 20 nm ai 50 nm.

In conclusione è possibile affermare che nell’ambito di una analisi STEM rapida, ma dettagliata di un deposito di polveri il metodo sviluppato dagli autori del presente lavoro (e denominato “per adesione meccanica”) fornisce un valido strumento all’interno di un Progetto di Ricerca sui nanotubi

nel quale le parti delle analisi e della caratterizzazione rivestono un ruolo cardine.

6. Analisi SEM di polveri di grafite

Nel precedente lavoro [1] è stata sviluppata una prima procedura di preparazione delle polveri di grafite per la realizzazione di analisi SEM. Tale metodologia non permette di ottenere un deposito costituito esclusivamente da nanotubi in carbonio, o più in generale dal solo materiale da osservare. Infatti, come evidenziato in fig. 38 di [1] sono presenti anche gli elementi di preparazione del campione (in particolar modo il collodio impiegato per l’adesione tra lo stab e le polveri). Inoltre, se non si asciuga il campione per un tempo sufficiente, nel corso dell’osservazione SEM il fascio elettronico incidente può generare un movimento di alcune parti del campione stesso (paragrafo 8. di [1]).

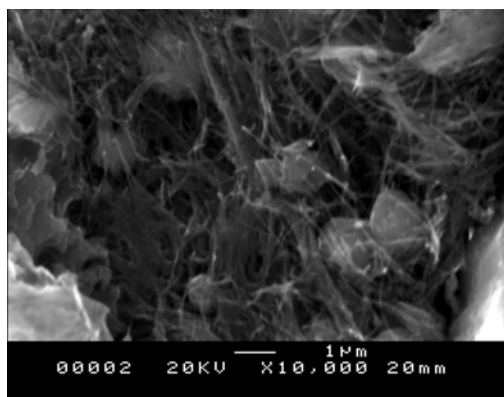


fig. 6.1 analisi SEM di polveri di grafite preparate con il metodo descritto nel paragrafo 8. di [1]

In definitiva, se si esegue una caratterizzazione di un deposito come quello in fig. 6.1 (corrispondente a fig. 38 di [1]) si incontrano difficoltà nel trovare una corretta interpretazione dei risultati delle prove sperimentali. A causa dell’impiego di una metodologia non ottimale, inoltre, si amplificano le problematiche connesse a vari fattori legati alla fisica dello strumento e ai possibili errori stocastici che si possono verificare nell’esecuzione di una misurazione o, più in generale, nel corso dell’acquisizione di un dato, sia esso un valore numerico o una immagine di un microscopio elettronico.

Va sottolineato come la validazione dei processi inerenti ai nanotubi è sempre legata ai risultati statistici ottenuti dalle indagini SEM e STEM di un determinato numero di campioni osservati. Nell’ambito delle nanotecnologie la microscopia elettronica è lo strumento più importante. Pertanto, se non si dispone di una conoscenza e di una metodologia di analisi consolidata non è possibile fornire un valore aggiunto nello sviluppo dei processi.

In sintesi, la somma di tutti questi aspetti rende difficile arrivare a risultati attendibili, ottenuti in tempi brevi e ripetibili.

Sfruttando la procedura di preparazione dei CN per le osservazioni allo STEM sviluppata nel corso del presente lavoro e descritta nel paragrafo 4., è possibile anche implementare quella per le analisi SEM. Infatti, se si eseguono le operazioni descritte dal punto 1 al punto 4, escludendo tutte le successive che sono tipiche della preparazione allo STEM, si dispone di un campione osservabile al microscopio SEM. Da notare che la procedura descritta nel paragrafo 8. di [1] non è più necessaria in particolar modo per quanto concerne l’impiego di elementi (collodio) che bloccano le polveri sullo stab. Quindi il

campione è costituito esclusivamente dal materiale di sintesi (grafite, nanotubi, catalizzatori) e l'analisi permette di ottenere risultati più significativi. Inoltre, i tempi della preparazione si riducono molto e questo rappresenta un fattore essenziale nello sviluppo di un Piano di Ricerca efficiente che sia in grado di coprire tutte le attività necessarie a un concreto impiego dei nanotubi.

In fig. 6.2 sono riportate alcune immagini SEM di un deposito di CN sottoposto al processo di purificazione mediante ossidazione. La procedura impiegata per la preparazione del campione da osservare è quella descritta nel paragrafo 4. (punti 1÷4 e 5'').

La morfologia del deposito non è uniforme e presenta delle caratteristiche molto diversificate sia in termini di quantità di CN presenti, che in termini di configurazione del deposito. Tutto questo coinvolge più l'aspetto dell'implementazione dei metodi di purificazione, ma la cosa significativa, nell'ambito dello sviluppo di metodologie di preparazione per le osservazioni al microscopio elettronico, sta nel confronto con l'immagine SEM riportata in fig. 6.1 che è stata ottenuta con il metodo descritto nel paragrafo 8. di [1].

Le immagini di fig. 6.2 consentono una interpretazione istantanea e corretta in quanto non è necessario discriminare il materiale da analizzare da quelli richiesti dalla preparazione (es: un collante). Rimangono sempre gli aspetti legati allo strumento, ma sicuramente i dati sono più attendibili di quelli ricavabili dalla fig. 6.1.

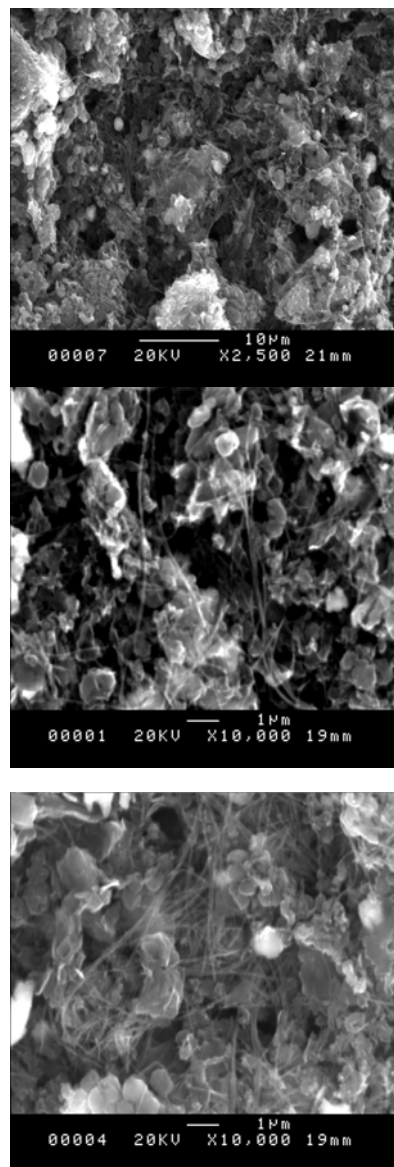
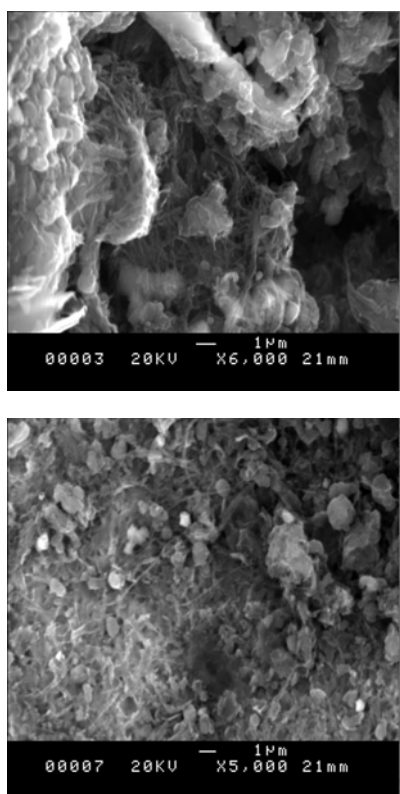


fig. 6.2 immagini SEM di un deposito di CN (dopo una prova di purificazione) preparato con il metodo descritto nel paragrafo 4.

Le immagini in fig. 6.1 e 6.2 sono state ottenute con il SEM JMS-6300 del C.S.M. (Centro Sviluppo Materiali) di Roma.

7. Conclusioni

Con il presente lavoro si completa la descrizione dell'attività di ricerca inerente lo sviluppo di metodologie di analisi morfologica SEM e STEM dei nanotubi in carbonio iniziata nella precedente memoria [1]. Sono state determinate le procedure per lo studio sia di campioni di grafite continui che di polveri aventi una granulometria di pochi micron. Disporre di queste tecniche permette di valutare, in tempi brevi e con un elevato grado di affidabilità, i risultati delle prove sperimentali di sintesi, di purificazione e di caratterizzazione. I risultati di maggior rilievo ottenuti sono la riduzione drastica nei tempi di preparazione del campione per le analisi STEM (metodo "per adesione meccanica", con una qualità delle analisi rimasta comunque eccellente) e l'implementazione della procedura per la deposizioni di polveri da analizzare al SEM.

8. Ringraziamenti

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 e del Dipartimento di Ingegneria Aeronautica e Astronautica dell'Università degli Studi di Roma "La Sapienza".

Un ringraziamento al Dott. Ing. Augusto Di Gianfrancesco del C.S.M. di Roma.

Un ringraziamento particolare, per la Sua professionalità e disponibilità va a Debora Montecchia (operatrice SEM del Reparto di Metallografia e Trattamenti Termici del C.S.M. di Roma) il cui contributo è stato di primaria importanza nella realizzazione del presente lavoro.

Inoltre, si desidera ringraziare il Dott. Paoletti (Istituto Superiore di Sanità di Roma) per la gentile collaborazione nello sviluppo delle procedure di preparazione delle polveri alle analisi STEM.

9. Bibliografia

- [1] M. Regi, M. Marchetti, F. Mancina, G. Allegri – **ANALISI SEM DI CARBON NANOTUBES**, Aerotecnica Missili e Spazio, vol. 82, n° 4
- [2] K. Lau, D. Hui – **THE REVOLUTIONARY CREATION OF NEW ADVANCED MATERIALS-CARBON NANOTUBES COMPOSITES**, Composite: Part B 33 (2002) 263-277
- [3] M. Marchetti, F. Felli – **TECNOLOGIE AERONAUTICHE: I MATERIALI**, seconda edizione, Editoriale ESA 1989
- [4] M. Marchetti, D. Cutolo – **TECNOLOGIE DEI MATERIALI COMPOSITI**, seconda edizione, Editoriale ESA 1991
- [5] K. Morishita, T. Takarada – **SCANNING ELECTRON MICROSCOPE OBSERVATION OF THE PURIFICATION BEHAVIOUR OF CARBON NANOTUBES**, Journal of Materials Science 34 (1999) 1169-1174
- [6] K. Yamamoto, S. Akiya, Y. Nakayama – **ORIENTATION AND PURIFICATION OF CARBON NANOTUBES USING AC ELECTROPHORESIS**, Appl. Phys. 31 (1999) L34-L36
- [7] E. T. Thostenson, T. Chou – **ALIGNED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES REINFORCED COMPOSITES: PROCESING AND MECHANICAL CHARACTERIZATION**, Appl. Phys. 35 (2002) L77-L80
- [8] Sir P. Hirsch, A. Howie, Sir R. Nocholson, D. W. Pashley, M. J. Whelan – **ELECTRON MICROSCOPY OF THIN CRYSTALS**, Krieger Publishing Company Malabar Florida, 1997
- [9] G. Thomas, M. J. Goringe – **TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY OF MATERIALS**, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Son, 1979
- [10] A. Armigliato, U. Valdrè – **MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE E MICROANALISI**, Laboratorio di Microscopia Elettronica della Facoltà di Scienza e dell'Istituto di Fisica dell'Università degli Studi di Bologna, 1980
- [11] H. Zeng, L. Zhu, G. Hao, R. Sheng – **SYNTHESIS OF VARIOUS FORMS OF CARBON NANOTUBES BY AC ARC DISCHARGE**, Carbon 36 (1998) 259-261
- [12] Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama – **STRUCTURE ANALYSIS OF PURIFIED MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES**, Carbon 39 (2001) 569-574
- [13] H. Lange, M. Sioda, A. Huczko, Y. Q. Zhu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton – **NANOCARBON PRODUCTION BY ARC DISCHARGE IN WATER**, Carbon 41 (2003) 1617-1623
- [14] H. Zhang, X. Xue, D. Wang, Y. He, S. Peng – **THE EFFECT OF DIFFERENT KINDS OF INERT GASES AND THEIR PRESSURES ON THE PREPARATION OF CARBON NANOTUBES BY CARBON ARC METHOD**, Materials Chemistry and Physics 58 (1999) 1-5
- [15] D. Ding J. Wang – **ELECTRON IRRADIATION OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES WITH ENCAPSULATED Ni PARTICLES**, Carbon 40 (2002) 787-803
- [16] S. Q. Feng, D. P. Yu, G. Hu, X. F. Zhang, Z. Zhang – **THE HREM OBSERVATION OF CROSS-SECTIONAL STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES**, J. Phys. Chem. Solids 11 (1997) vol. 58, 1887-1892
- [17] Y. Suda, K. Utaka, M. A. Bratuscu, Y. Sakai, K. Suzuki – **CARBON NANOTUBE FORMATION BY ARF EXCIMER LASER ABLATION**, Hokkaido University
- [18] L. Qin, S. Iijima – **STRUCTURE AND FORMATION OF RAFT-LIKE BUNDLES OF SINGLE WALLED HELICAL CARBON NANOTUBES PRODUCED BY LASER EVAPORATION**, Chemical Physics Letters 269 (1997) 65-71
- [19] H. Zhang, K. Chen, Y. He, Y. Zhu, Y. Chen, C. Wu, J. Wang, J. H. Liao, S. H. Liu – **FORMATION AND RAMAN SPECTROSCOPY OF SINGLE WALL CARBON NANOTUBES SYNTHESIZED BY CO₂ CONTINUOUS LASER VAPORIZATION**, Journal of Physics and Chemistry of Solids 62 (2001) 2007-2010
- [20] H. Zhang, Y. Ding, C. Wu, Y. Chen, Y. Zhu, Y. He, S. Zhong – **THE EFFECT OF LASER POWER ON THE FORMATION OF CARBON NANOTUBES PREPARED IN CO₂ CONTINUOUS WAVE LASER ABLATION AT ROOM TEMPERATURE**, Physica B 325 (2003) 224-229
- [21] J. M. Alford, M. D. Diener – **FORMATION OF CARBON NANOTUBES IN MICROGRAVITY ENVIRONMENT**, TDA Research Inc.