

Capitolo 2

I nanotubi in carbonio

2.1 Definizione

I nanotubi in carbonio sono stati scoperti in maniera fortuita nel 1991 dal ricercatore giapponese Sumio Iijima, che ne ha osservato la presenza di tra i prodotti secondari della produzione di fullereni (1).

E' estremamente difficile dare una definizione precisa dei nanotubi di carbonio, soprattutto a causa dell'enorme varietà di taglie e conformazioni che essi possono avere. In generale è possibile dividere i nanotubi in due grandi famiglie : i nanotubi a parete singola (single-walled nanotubes, o SWNT) e i nanotubi a parete multipla (multi-walled nanotubes, o MWNT).

I SWNT possono essere considerati, per conformazione e struttura, come degli appartenenti alla famiglia dei fullereni, mentre i MWNT sono più prossimi alla famiglia dei nanofilamenti, di cui rappresentano un caso particolare.

Per meglio comprendere la natura e le caratteristiche dei nanotubi è quindi necessario chiarire cosa si intenda per "fullereni" e "nanofilamenti".

2.1.1 Fullereni

Fino al 1985 erano note solamente due forme di carbonio cristallino : quella tridimensionale del diamante (sp^3) e quella planare della grafite (sp^2).

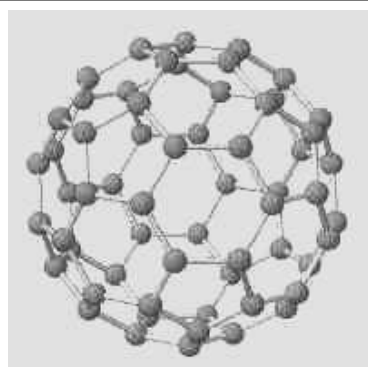


Fig. 2.1 - Fullerene C_{60}
"Buckyball"

Gli studi dello scienziato americano Richard E. Smalley hanno portato alla scoperta (grazie alla quale egli ha ottenuto il premio Nobel) di una terza forma di arrangiamento regolare degli atomi di carbonio : quella dei fullereni. I fullereni sono delle "gabbie" approssimativamente sferiche formate da un arrangiamento ordinato di strutture esagonali e pentagonali di atomi di carbonio. La quantità

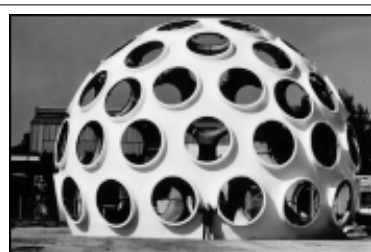


Fig. 2.2 - Cupola geodesica di Richard Buckminster-Fuller

di poligoni presenti e la loro relativa proporzione determinano la forma e le dimensioni del fullerene¹.

Il primo fullerene scoperto è il C_{60} (Fig. 2.1), che ha la stessa forma di un pallone da calcio, ed è per questo conosciuto anche col nome di "buckyball".

Questa famiglia di composti ha preso il nome di "fullereni" in onore dell'architetto Richard Buckminster-Fuller, le cui creazioni chiamate "cupole geodesiche" ricordano la

struttura dei fullereni (Fig. 2.2).

I fullereni vengono prodotti artificialmente con un sistema di vaporizzazione del carbonio ad alta temperatura ma sono stati ritrovati in minime percentuali anche in nella miniera di carbone di Yinpinglang, in Cina.

2.1.2 Nanofibre, o nanofilamenti di carbonio

Le nanofibre, o nanofilamenti, sono delle strutture fibrose il cui diametro è compreso tra qualche decina e qualche centinaio di nanometri.

Queste fibre possono avere strutture molto differenti, spaziando dai "graphite whiskers", costituiti da uno strato di grafite arrotolato più volte su se stesso, fino alle fibre "platelet", costituite da strati di grafite perpendicolari all'asse della fibra.

¹ Recenti studi hanno dimostrato che la reale struttura dei fullereni risuona tra una struttura pentagonale-ettagonale e una esagonale

In generale è possibile dividere i nanofilamenti in tre grandi famiglie, a seconda dell'angolo esistente tra l'asse del filamento e il piano degli strati di grafite. Si possono quindi distinguere le fibre "platelet" (angolo = 0° , grafite perpendicolare all'asse), "herringbone", o a "spina di pesce" ($0^\circ < \text{angolo} < 90^\circ$) oppure tubolari (angolo = 90°) (Fig. 2.3).

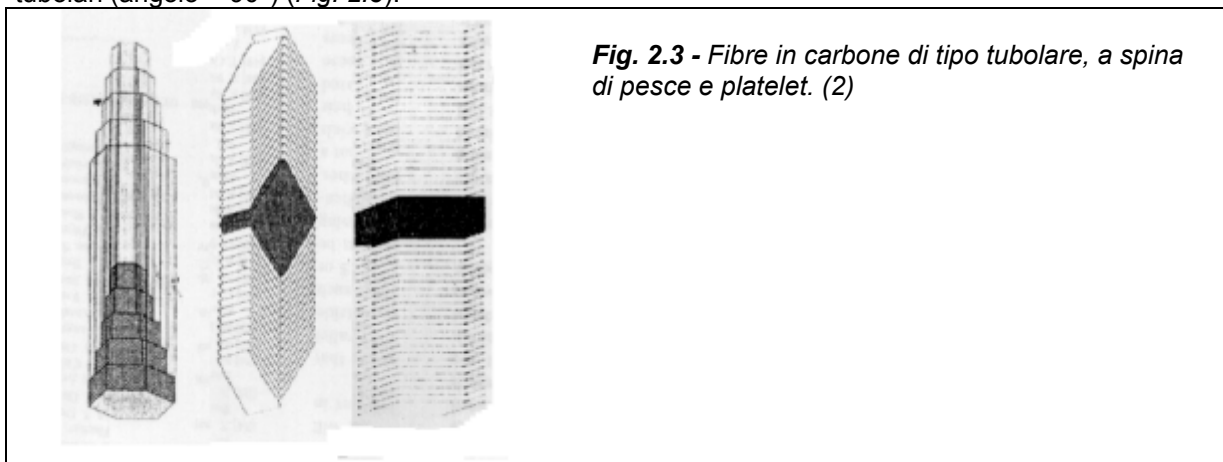


Fig. 2.3 - Fibre in carbonio di tipo tubolare, a spina di pesce e platelet. (2)

Bisogna comunque segnalare il fatto che non esiste una denominazione "standard" dei nanofilamenti, e che i termini e le definizioni utilizzate nelle pubblicazioni dipendono esclusivamente dalle scelte personali degli autori.

2.1.3 Nanotubi a parete singola - SWNT

I primi SWNT sono stati prodotti nel 1993 per mezzo di un sistema ad arco elettrico con elettrodi composti da una miscela carbone-cobalto (3).

Un SWNT ideale può essere descritto come un tubo in carbonio formato da uno strato di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro, chiuso alle due estremità da due calotte emisferiche (Fig. 2.4).

Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (le sue semisfere) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni. Per questa ragione i SWNT possono essere considerati come una sorta di "fullereni giganti", e sono per questo motivo chiamati anche "buckytubes". Nella realtà i nanotubi presentano spesso dei difetti strutturali o delle imperfezioni nella struttura geometrica (ad esempio la presenza di strutture pentagonali o ettagonali nel corpo del tubo) che deformano il cilindro.

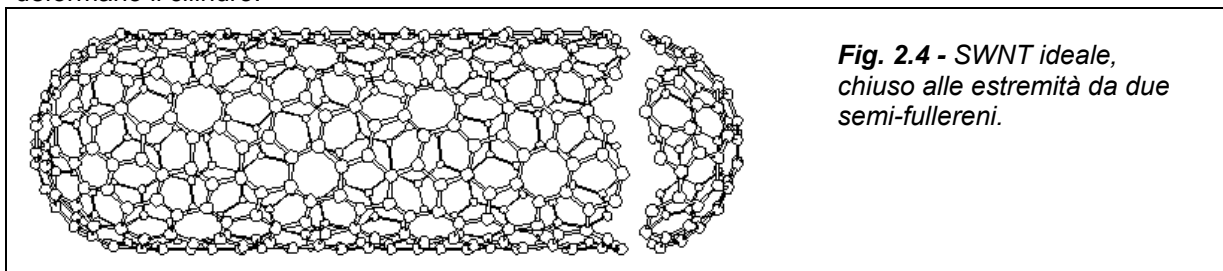
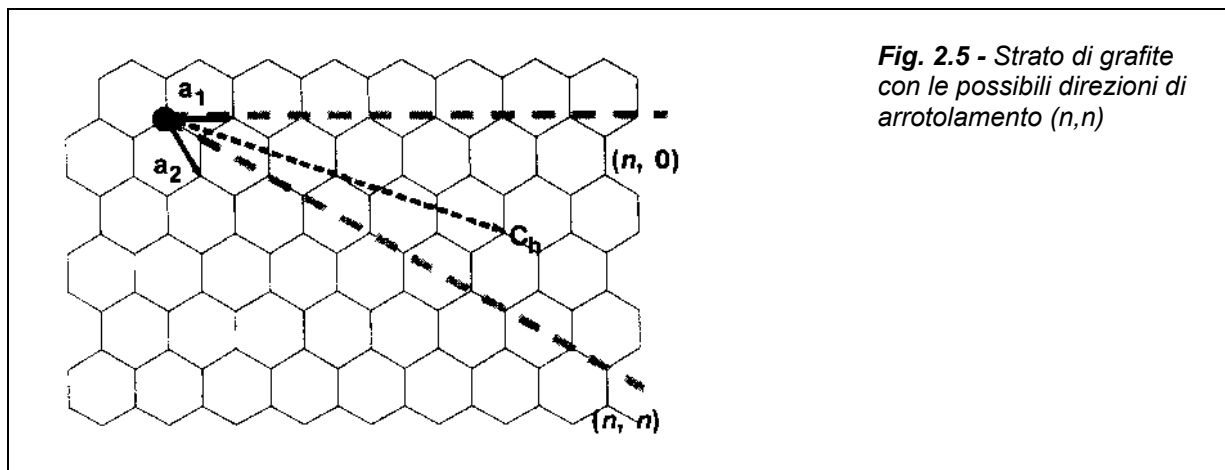


Fig. 2.4 - SWNT ideale, chiuso alle estremità da due semi-fullereni.

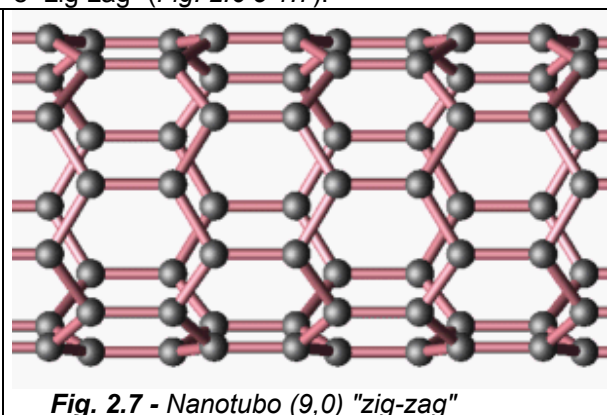
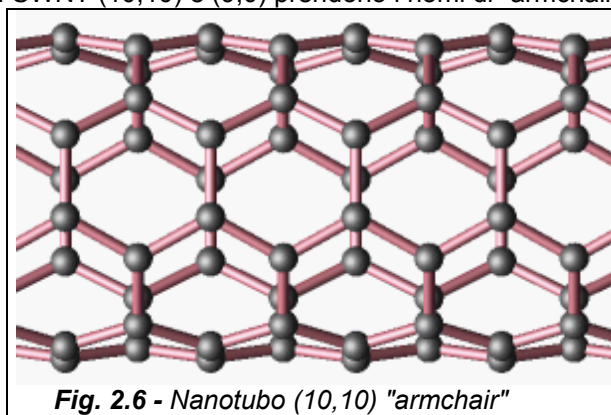
Il diametro di un SWNT è compreso tra un minimo di 0,7 nm (corrispondente al doppio della distanza interplanare della grafite) e un massimo di 10 nm, ma nella stragrande maggioranza dei casi il diametro è inferiore ai 2 nm.

L'elevatissimo rapporto ($10^4 - 10^5$) tra lunghezza e diametro dei SWNT consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali, e conferisce a queste molecole delle proprietà peculiari, che vedremo in seguito.

Ogni SWNT è caratterizzato dal suo diametro e dal suo "vettore chirale" (n,n) o "elicità", cioè dalla direzione di arrotolamento della grafite in rapporto all'asse del tubo (Fig. 2.5).



I SWNT $(10,10)$ e $(9,0)$ prendono i nomi di "armchair" e "zig-zag" (Fig. 2.6 e 1.7).



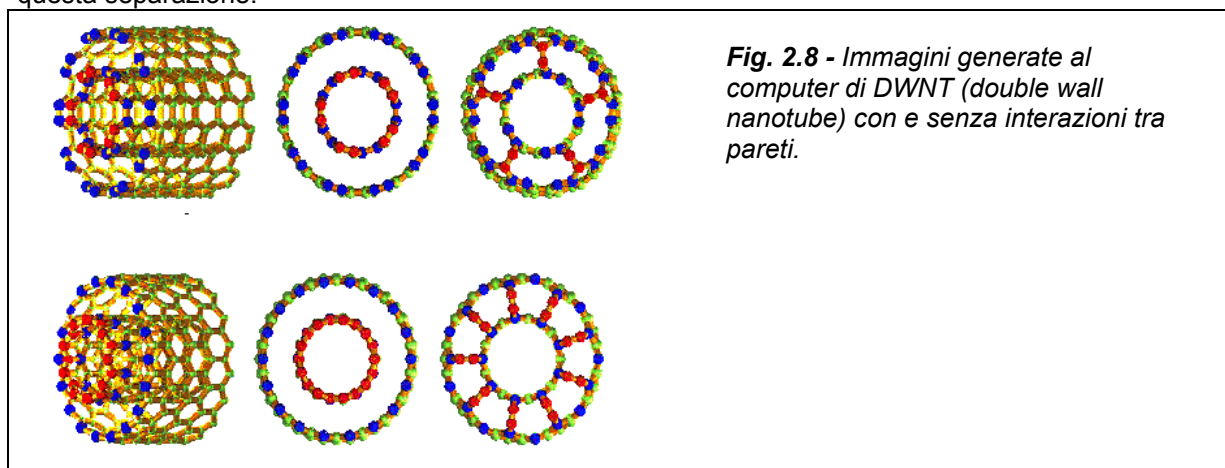
2.1.4 Nanotubi a parete multipla - MWNT

I MWNT sono nanotubi formati da più SWNT concentrici, e vengono perciò chiamati nanotubi "a parete multipla".

Possono essere presenti dei legami tra le varie pareti (lip-lip interactions) che pare stabilizzino la crescita di questi nanotubi (Fig. 2.8). (4).

Il diametro dei MWNT è di norma maggiore di quello dei SWNT, e cresce con il numero di pareti, potendo arrivare fino a qualche decina di nanometri.

Il confine tra i nanotubi a pareti multiple e i nanofilamenti non è molto ben definito, e un MWNT di grandi dimensioni può essere considerato come un caso particolare di fibra tubolare. L'eventuale presenza di un grande numero di difetti strutturali o di interazioni tra pareti all'interno del tubo rende ancora più labile questa separazione.



I MWNT hanno spesso un grande numero di imperfezioni nella loro struttura, e mostrano un'estrema varietà di forme nella loro zona terminale.

2.2 Proprietà e possibili usi

A partire dalla scoperta dei nanotubi da parte di Iijima (1), numerosi studi sono stati effettuati per determinare le loro proprietà fisiche e chimiche, sia per sperimentazione diretta sui campioni, sia utilizzando delle simulazioni al computer.

Allo stesso tempo i ricercatori stanno sviluppando dei sistemi efficaci per poter sfruttare queste proprietà in vista di un'applicazione pratica.

2.2.1 Resistenza meccanica

La resistenza meccanica di un manufatto dipende da numerosi fattori, tra i quali i più importanti sono la forza dei legami atomo - atomo del materiale costruttivo e l'assenza di difetti strutturali nel reticolo cristallino.

La presenza di difetti gioca un ruolo fondamentale nei processi di rottura per trazione, dato che per rompere un provino completamente privo di difetti sarebbe necessario vincere nello stesso istante le forze di coesione di tutta la superficie perpendicolare alla direzione di trazione. Nella realtà la presenza di difetti diminuisce enormemente la forza necessaria a rompere il provino.

Per portare a rottura un nanotubo privo di difetti occorre quindi spezzare tutti i legami covalenti carbonio - carbonio che lo compongono.

Dato che questi legami sono i più forti conosciuti in natura, ne consegue che i nanotubi dovrebbero avere una resistenza meccanica elevatissima.

Una fibra costituita da nanotubi di carbonio sarebbe quindi non solamente la più resistente mai fatta, ma addirittura la più resistente che sia possibile fare (5).

E' stato calcolato che il modulo di Young teorico di un nanotubo possa arrivare sino a 4 Tpa (6), e la sua resistenza a trazione (tensile strenght) dovrebbe essere di circa 220 GPa (100 volte più grande di quella dell'acciaio, ma a fronte di un peso 6 volte minore).

In questo tipo di misurazione vi sono due principali difficoltà: la prima è quella di isolare un nanotubo per poterlo sottoporre ai test, la seconda è l'enorme difficoltà di manipolare degli oggetti di taglia nanometrica.

Per questa ragione è spesso necessario ricorrere a delle simulazioni a computer, che però risentono fortemente delle approssimazioni e dai modelli teorici utilizzati nella simulazione.

I nanotubi non sono solo estremamente resistenti alla rottura per trazione, ma anche molto flessibili, e possono essere piegati ripetutamente fino a circa 90° senza rompersi o danneggiarsi.

L'estrema resistenza dei nanotubi, unita alla loro flessibilità, li renderebbe ideali per l'uso come fibre di rinforzo nei materiali compositi ad alte prestazioni, in sostituzione delle normali fibre in carbonio, del kevlar o delle fibre di vetro.

A queste enormi potenzialità fa però da contraltare il problema tecnologico della costruzione di tali fibre, dato che al momento non e' possibile costruire delle fibre macroscopiche costituite da nanotubi.

Grazie alle loro piccole dimensioni e alle loro proprietà di resistenza meccanica i nanotubi possono essere utilizzati anche per applicazioni speciali di alto livello, come per esempio quella di sonda per i microscopi a effetto tunnel (Scanning tunnelling).

Un'applicazione che per il momento potrebbe apparire fantascientifica è l'uso dei nanotubi per la costruzione di nanomacchine.

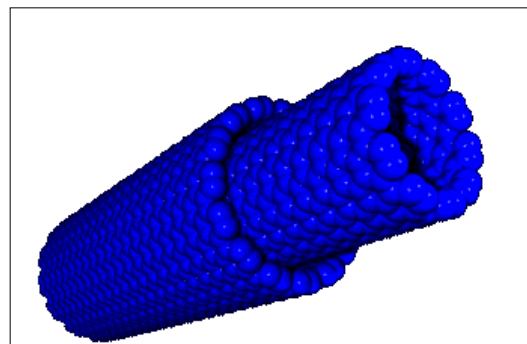


Fig. 2.9 - Il nanotubo "telescopico" creato all'università di Berkeley

Un gruppo di fisici dell'università di Berkeley è riuscito ad utilizzare un MWNT come se fosse un tubo telescopico (Fig. 2.9), facendo uscire e rientrare più volte le pareti più interne in quelle esterne.² Un nanotubo di questo tipo potrebbe essere usato come "nano-molla" o "nano-ammortizzatore" in una macchina di dimensioni nanometriche. (7)

2.2.2 Sensibilità ai campi elettrici

I nanotubi possono essere trattati in maniera da diventare estremamente sensibili alla presenza di campi elettrici ad alto voltaggio.

Essi reagiscono a tali campi piegandosi fino a 90°, per riprendere la forma originale non appena il campo elettrico viene interrotto.

² Secondo gli autori di tale esperimento il nanotubo non è stato danneggiato o modificato dal movimento di entrata e uscita.

Sotto l'azione di un campo elettrico oscillante, i nanotubi vibrano e, controllando attentamente la frequenza di oscillazione, è possibile portarli a risonanza come se fossero le corde di una "nano-chitarra".

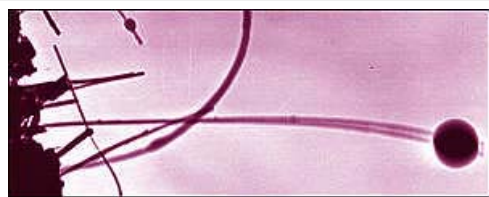


Fig. 2.10 - Un'immagine della "nanobilancia" creata al Georgia Institute of Technology. La particella all'estremità del nanotubo ha una massa di 22 femtogrammi.

Le sperimentazioni in tal senso hanno dimostrato che ogni nanotubo ha una sua precisa frequenza di risonanza, dipendente dalla lunghezza, dal diametro e dalla morfologia.

Tale interessante proprietà potrebbe essere sfruttata in numerose applicazioni di nanotecnologia, che vanno dalla creazione di "nanobilance" (Fig. 2.10) (nelle quali il nanotubo vibrante avrebbe la funzione di molla) (8) fino alla costruzione di nano-attuatori elettromeccanici (9).

2.2.3 Conduttività

La struttura elettronica dei nanotubi è molto simile a quella della grafite, dotata di buone capacità di conduzione in direzione planare, e sarebbe quindi lecito aspettarsi un comportamento simile da parte dei nanotubi.

I nanotubi hanno invece mostrato delle sorprendenti proprietà di conduttività che cambiano secondo la loro geometria: i SWNT "armchair" mostrano un comportamento metallico (10), gli altri un comportamento da metallo o da semiconduttore a seconda dei casi (11).

È stato anche notato che, in determinate condizioni, gli elettroni possono passare all'interno di un nanotubo senza scaldarlo (fenomeno chiamato "conduzione balistica") (12). Queste proprietà rendono i nanotubi molto interessanti per lo sviluppo di "nanocavi" o "cavi quantici", che potrebbero sostituire il silicio nel campo dei materiali per l'elettronica, e consentire il passaggio dalla microelettronica alla nanoelettronica.

Per fare ciò occorrerebbe però sviluppare una tecnica di produzione di nanotubi di forme e dimensioni diverse e strettamente controllabile, cosa che al momento è ancora impossibile.

Le proprietà di conduzione dei nanotubi può essere variata "drogandoli", ovvero inserendo nella loro struttura degli atomi di azoto e di boro (Fig. 2.11).

Tra i risultati più interessanti in questo campo c'è un nanodiode formato da due nanotubi (di cui un conduttore e un semiconduttore) fusi tra loro, che agisce come un normale diodo, facendo passare la corrente in un senso e non nell'altro. (13)

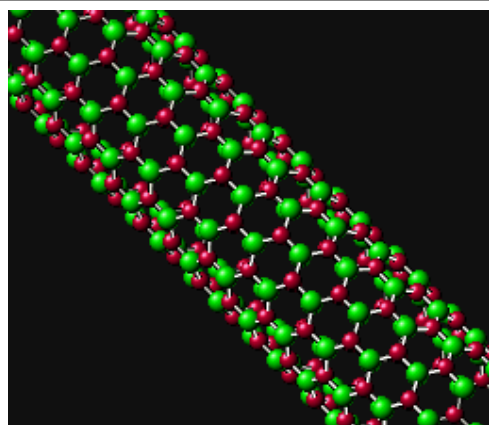


Fig. 2.11 - Immagine realizzata al computer di un nanotubo formato di atomi di azoto e boro.

Un'altra possibile applicazione della proprietà di conduzione dei nanotubi è il loro uso come cannoni elettronici per la produzione di schermi al plasma ad altissima definizione.

2.2.4 Adsorbimento di gas e capillarità

A causa della loro forma tubolare, i nanotubi mostrano delle forti proprietà di capillarità (14), (15), e il loro grande rapporto superficie/peso li rende teoricamente ideali per l'adsorbimento dei gas. In entrambi i casi è necessario aprire le estremità dei tubi per permettere al liquido o al gas di entrare. Questa apertura può essere effettuata mediante ossidazione con ossigeno (16), CO (17) oppure acidi ossidanti come HNO₃ o H₂SO₄ (18).

Le proprietà di adsorbimento dei nanotubi in carbonio sono state studiate soprattutto nel caso dell'adsorbimento dell'idrogeno, in particolare in vista di un suo possibile uso nelle "celle a combustibile", dato che tutti i sistemi fino ad oggi utilizzati per lo stoccaggio dell'idrogeno (bombole, idruri, carboni attivi) richiedono di lavorare ad alta pressione e bassa temperatura per poter immagazzinare una sufficiente quantità di idrogeno.

Gli studi sulla capacità di adsorbimento di idrogeno da parte di nanotubi e nanofibre hanno dato risultati diversi e talvolta addirittura contraddittori: anche le simulazioni al computer danno risultati differenti a seconda dei modelli e delle approssimazioni usate. Un articolo sull'adsorbimento di idrogeno su nanofilamenti, che darebbe risultati straordinari (adsorbimento di una quantità di idrogeno pari al 20-30% del peso del carbonio adsorbente), non ha avuto in seguito conferme, ed è stato fortemente criticato da tutta la comunità scientifica. (19)

Grande interesse hanno suscitato invece alcuni esperimento di adsorbimento di idrogeno su nanotubi "drogati" con litio o potassio(20).

Tabella 2.1 - Sistemi di stoccaggio dell'idrogeno a confronto

Metodo di stoccaggio	Idrogeno stoccato (Kg/dm ³)	Percentuale di H ₂ in peso
Idrogeno gassoso (200 atm.)	$1.64 \cdot 10^{-4}$	100
Idrogeno liquido	0.071	100
FeTiH _{1,93}	0.098	2
LaNi ₅ H _{6,7}	0.12	1.5
Mg ₂ NiH ₄	0.087	3.8
Carbone attivo	0.013	0.5
Nanofibre(19)	0.7	63
Nanotubi ossidati(21)	0.05	5
Nanotubi drogati con Litio(20)	0.2	20

2.3 Metodi di sintesi

I nanotubi possono essere prodotti principalmente utilizzando quattro diverse tecniche, tre delle quali si basano sulla vaporizzazione di un blocco di grafite (e quindi lavorano ad altissima temperatura) e una invece sulla decomposizione di un precursore gassoso.

Tutti questi metodi richiedono la contemporanea presenza di una sorgente di carbonio e un catalizzatore metallico.

2.3.1 Arco elettrico

È il primo metodo utilizzato per la produzione dei nanotubi, ed è molto simile a quello utilizzato per la sintesi dei fullereni.

Nella camera di reazione (Fig. 2.12) vi sono due elettrodi in grafite, tra i quali si applica una differenza di potenziale di circa 20 V. Uno dei due elettrodi è parzialmente riempito con un metallo che ha la funzione di catalizzatore della formazione di nanotubi (cobalto, ferro o nichel).

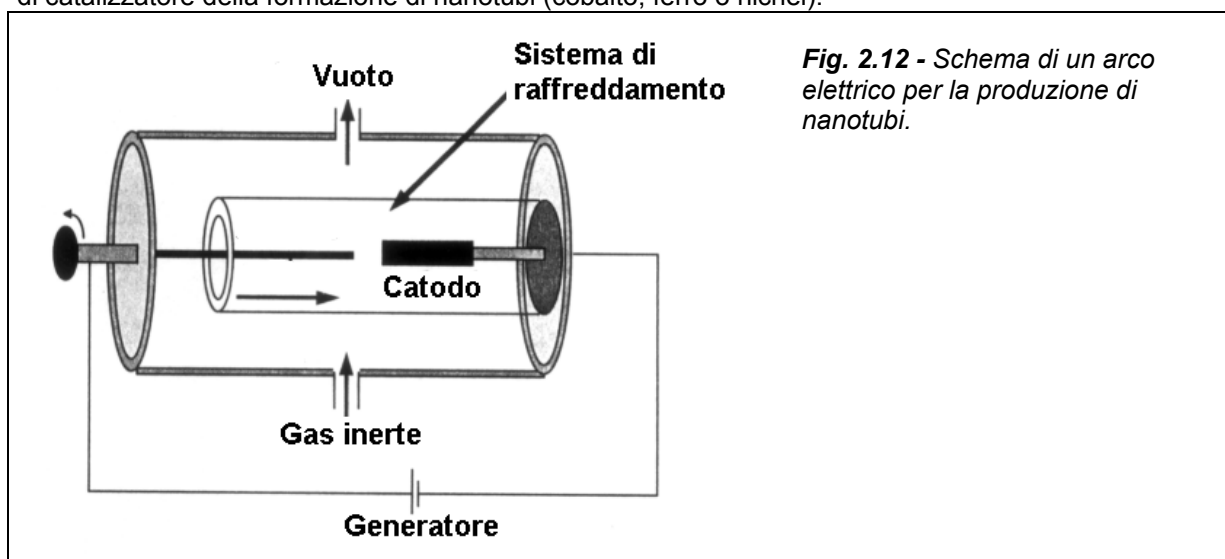


Fig. 2.12 - Schema di un arco elettrico per la produzione di nanotubi.

La camera di reazione viene riempita di gas inerte e successivamente posta sotto vuoto controllato. In seguito si avvicinano tra loro i due elettrodi, fino ad avere una scarica elettrica di 50-200 ampere.

La temperatura tra i due elettrodi raggiunge i 4000°C, e questa temperatura elevata causa la sublimazione di una parte del carbonio dell'anodo.

Il carbonio così sublimato si deposita sulle pareti del reattore e sull'elettrodo stesso, formando una sorta di "ragnatela".

Il carbonio ottenuto secondo questo metodo presenta una grande varietà di morfologie, tra cui appunto quella dei nanotubi.

Cambiando le condizioni di reazione (quantità e tipo di catalizzatore, intensità di corrente, presenza di gas inerte ecc.) è possibile spingere la reazione verso le morfologie desiderate.

I primi nanotubi prodotti secondo questo metodo erano dei MWNT, ma oggi si arriva a produrre abbastanza selettivamente dei SWNT (10,10) di piccola taglia (0.7-1.6 nm di diametro) e piuttosto omogenei in dimensione.

Questi nanotubi non sono comunque mai puri, ma mescolati con svariate altre forme di carbonio, come la grafite, i fullereni e lo "sporco di carbonio" (carbon soot).

2.3.2 Vaporizzazione laser

Questo metodo è una variazione di quello ad arco elettrico nel quale la miscela di carbonio e metallo è vaporizzata tramite un laser.

La vaporizzazione laser dà percentuali molto più elevate (fino al 70-90%) e una migliore qualità di nanotubi rispetto al sistema ad arco elettrico (22).

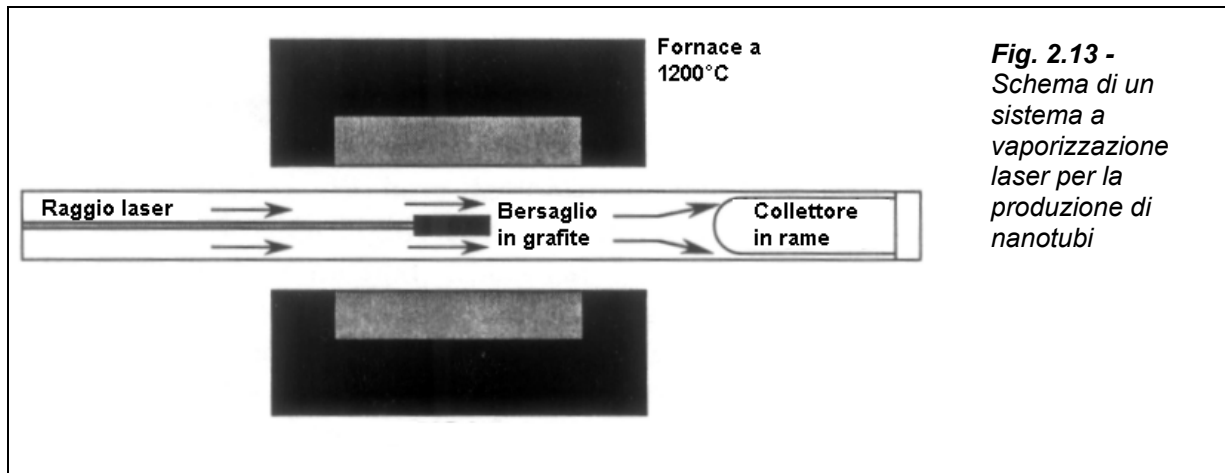


Fig. 2.13 -
Schema di un
sistema a
vaporizzazione
laser per la
produzione di
nanotubi

2.3.3 Sintesi mediante forno solare

Questo sistema è stato sviluppato a Odeillo, in Francia, ed utilizza l'energia solare concentrata per mezzo di un forno solare a specchio parabolico per vaporizzare la grafite mescolata al catalizzatore (cobalto, nichel, ittrio) (Fig. 2.14).

Questa tecnica è ancora in fase di sviluppo ed è stata sperimentata solamente con un piccolo forno da 2 KW di potenza, ma si ipotizza la sua applicazione su forni più grandi (1000 KW) (23).

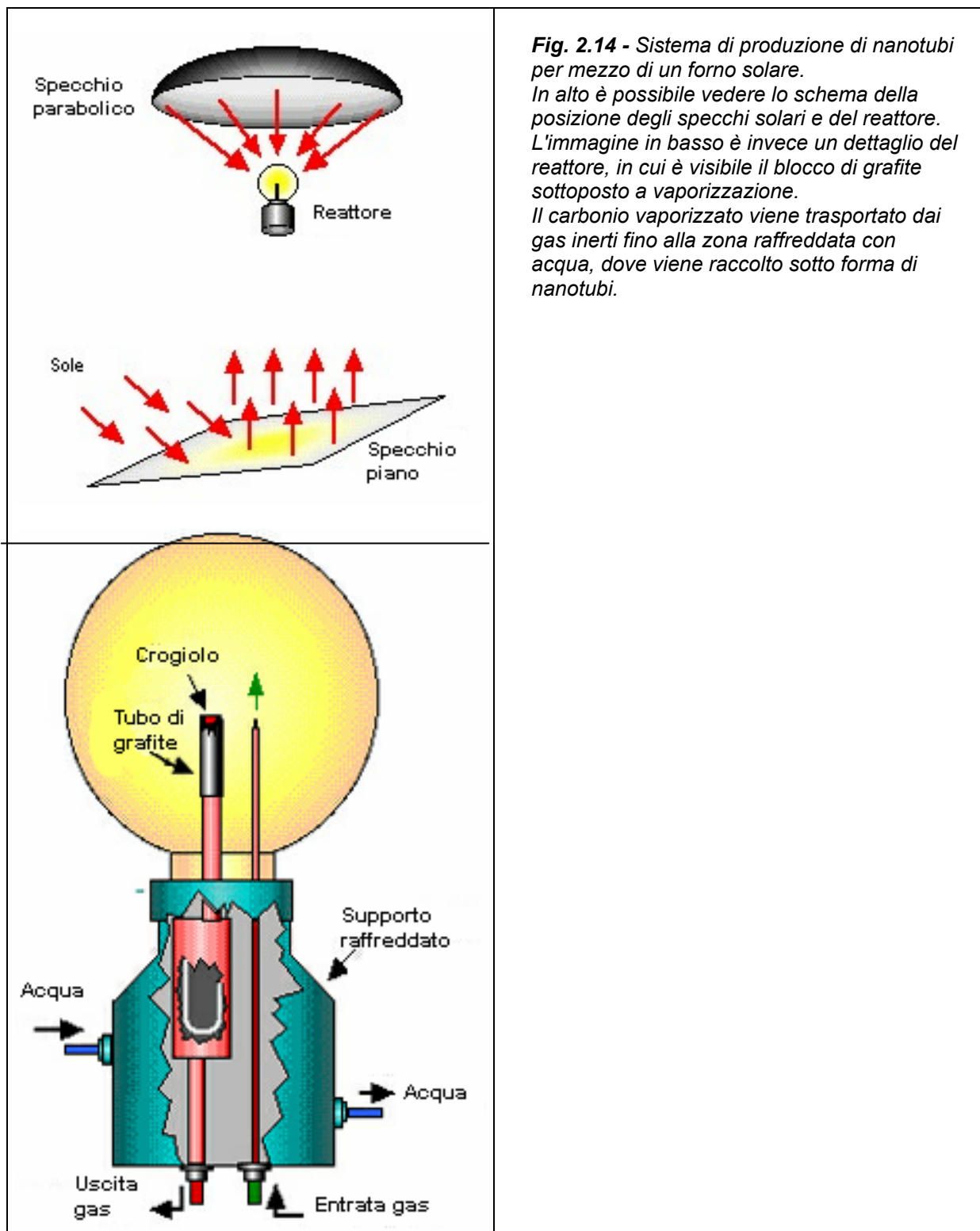


Fig. 2.14 - Sistema di produzione di nanotubi per mezzo di un forno solare. In alto è possibile vedere lo schema della posizione degli specchi solari e del reattore. L'immagine in basso è invece un dettaglio del reattore, in cui è visibile il blocco di grafite sottoposto a vaporizzazione. Il carbonio vaporizzato viene trasportato dai gas inerti fino alla zona raffreddata con acqua, dove viene raccolto sotto forma di nanotubi.

2.3.4 CVD (Chemical Vapour Deposition)

È il solo metodo continuo (o semi-continuo) per la produzione di nanotubi, quindi il più interessante per le possibili applicazioni a livello industriale.

È derivato dal metodo di produzione delle fibre in carbone (vapour grown carbon fibers, VGCF), e consiste nella decomposizione di un gas contenente carbonio (idrocarburi, CO ecc) su un catalizzatore finemente disperso.

I nanotubi prodotti con questo metodo sono di taglia più grande e più eterogenea rispetto a quelli prodotti mediante arco elettrico o laser e sono del tipo a parete multipla, ma in determinate condizioni si possono avere anche SWNT (24), (25), (26), (27), (28).

La produzione di nanotubi mediante CVD verrà trattata più approfonditamente nel capitolo 3.

2.3.5 Altri metodi

Tra i metodi utilizzati, ma ancora in fase di sviluppo preliminare, possiamo segnalare:

- Elettrolisi di elettrodi in carbone (23)
- Sintesi a partire da polimeri (23)

2.4 Tecniche di purificazione

I nanotubi prodotti sono sempre contaminati da numerosi elementi indesiderati, tra i quali altre forme di carbonio (filamenti, fullereni, carbonio amorfo), particelle metalliche provenienti dal catalizzatore o, nel caso dei nanotubi prodotti col metodo CVD supportato, granuli di supporto.

I sistemi di purificazione dei nanotubi sono numerosi, ma presentano tutti il problema di non essere in grado di purificare i tubi senza danneggiarli.

Purificazioni molto spinte possono portare ad una perdita di più del 90% dei nanotubi prodotti e possono danneggiare seriamente la loro morfologia iniziale.

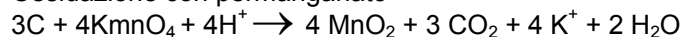
I risultati ottenuti sono comunque differenti a seconda della tipologia di deposito da purificare.

2.4.1 Eliminazione di forme di carbonio indesiderate

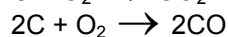
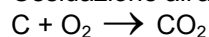
Per separare i nanotubi dalle altre forme di carbone presenti nel deposito è possibile utilizzare differenti metodi fisici o chimici : filtrazione (29), centrifugazione o microfiltrazione di soluzioni trattate agli ultrasuoni (30), cromatografia, ossidazione o riduzione selettiva.

L'ossidazione può essere effettuata con soluzioni ossidanti (ad esempio una miscela acido solforico - permanganato di potassio) o per ossidazione in presenza di ossigeno ad alta temperatura(31), (32), secondo le reazioni seguenti :

Ossidazione con permanganato



Ossidazione all'aria



La riduzione è effettuata con idrogeno ad alta temperatura (900°C per 4,5 h (31)). Sia l'ossidazione che la riduzione sfruttano la maggiore reattività chimica del carbone amorfo e dei fullereni rispetto a quella dei nanotubi.

A causa della presenza di strutture pentagonali (meno stabili di quelle esagonali) le parti terminali dei tubi sono più reattive di quelle centrali e sono spesso distrutte dai trattamenti di purificazione per ossidazione e riduzione, dando così origine a dei nanotubi aperti.

Essendo molto difficile ossidare (o ridurre) le forme di carbonio indesiderate senza distruggere allo stesso tempo una gran parte dei tubi, occorre trovare un compromesso tra quantità e purezza dei nanotubi prodotti.

I nanotubi prodotti mediante arco elettrico sembrano essere più resistenti ai trattamenti di purificazione chimica rispetto a quelli prodotti mediante CVD (Fig. 2.15), probabilmente perché l'alta temperatura alla quale sono sottoposti provoca una migliore grafitizzazione delle pareti.

I trattamenti fisici sono meno distruttivi, ma sono molto complessi e danno risultati meno soddisfacenti.

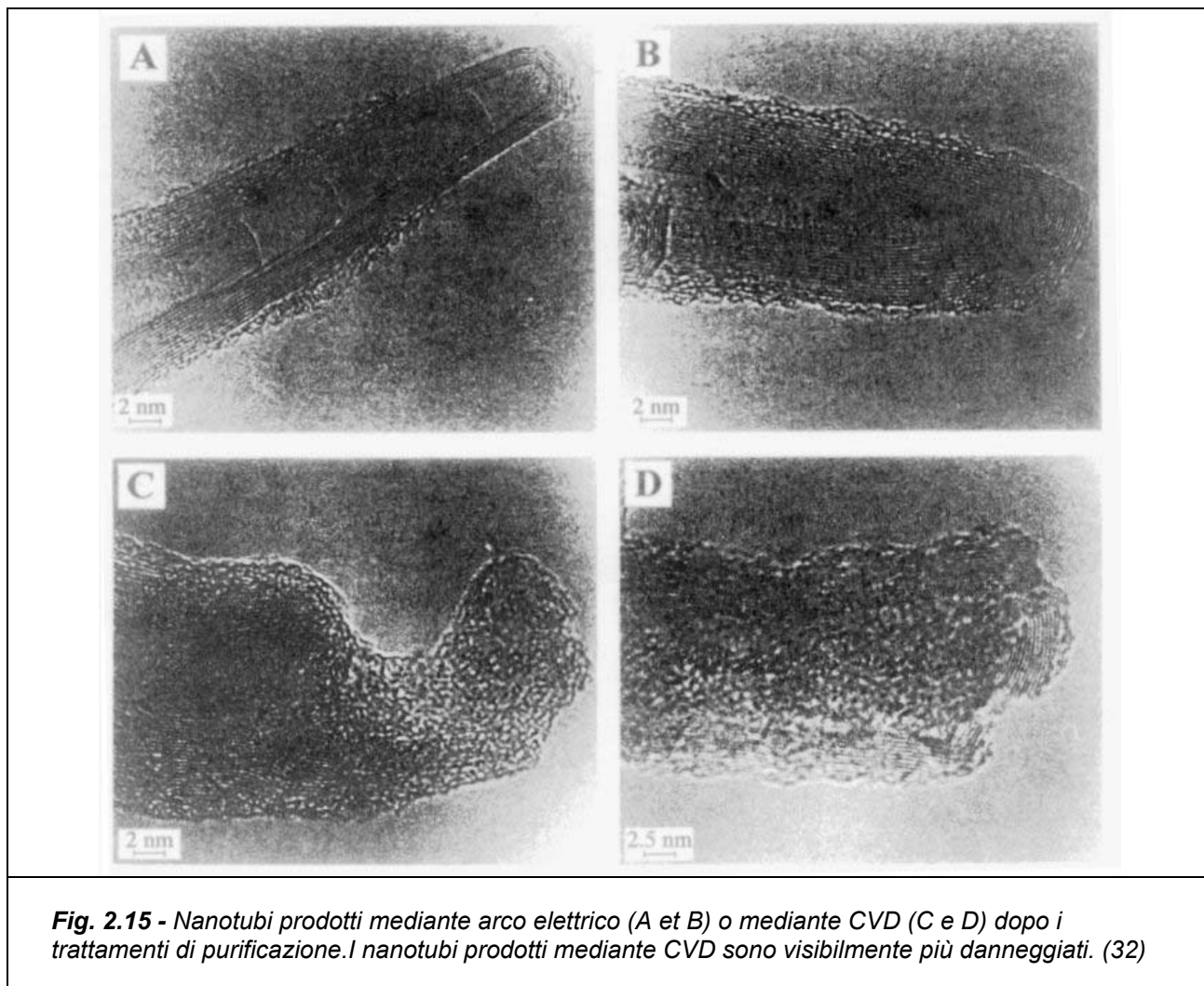


Fig. 2.15 - Nanotubi prodotti mediante arco elettrico (A et B) o mediante CVD (C e D) dopo i trattamenti di purificazione. I nanotubi prodotti mediante CVD sono visibilmente più danneggiati. (32)

2.4.2 Eliminazione delle particelle di catalizzatore

A causa del loro stesso meccanismo di formazione, i nanotubi hanno molto spesso una particella di catalizzatore metallico ad una delle estremità.

Tale particella deve essere necessariamente eliminata per ottenere un prodotto finale puro.

Per ottenere questo risultato si possono utilizzare metodi chimici come l'ossidazione e il trattamento con acidi, oppure fisici come la sublimazione sotto vuoto a alta temperatura. (33).

Tutte le tecniche utilizzate in letteratura presentano il grave difetto di non essere sufficientemente selettive nella loro azione: i procedimenti di ossidazione e di riduzione distruggono anche i nanotubi ed occorre distruggere fino al 99% del materiale presente all'inizio del procedimento per avere dei campioni finali sufficientemente puri (34), (35).

2.4.3 Eliminazione delle particelle del supporto

Nel caso in cui i nanotubi siano stati preparati mediante CVD su catalizzatore supportato, occorre separare il supporto inerte dai nanotubi prodotti.

La separazione può essere effettuata per via chimica, mediante un trattamento con soluzioni acide (HNO_3 , HF) che dissolvono il supporto, seguito da filtrazione e essiccazione (31).

L'attacco del deposito con soluzioni acide può contribuire positivamente all'eliminazione di una parte delle particelle metalliche attaccate alle estremità dei tubi.

2.5 Meccanismi di crescita

I veri meccanismi di crescita dei nanotubi sono per il momento sconosciuti e vi sono con tutta probabilità grandi differenze tra la formazione di SWNT o di MWNT, tra nanotubi prodotti mediante arco elettrico o via CVD, e addirittura tra nanotubi prodotti via CVD in condizioni operative differenti.

L'unico dato che pare essere sicuro è che la formazione dei nanotubi sia strettamente legato alla presenza di particelle metalliche di taglia nanometrica, avente la funzione di promotori del processo di crescita.

2.5.1 SWNT

Alcune simulazioni al computer hanno dimostrato che, durante la crescita dei SWNT nei processi ad alta temperatura (laser o arco elettrico), l'estremità del tubo resta aperta, e che la sua chiusura comporta la terminazione del processo di crescita.

Per i nanotubi prodotti mediante CVD la teoria più accreditata è quella conosciuta sotto il nome di "meccanismo yarmulke", proposta da Smalley.

Secondo questa teoria la prima tappa della crescita del tubo è la formazione di uno strato emisferico di carbone sulla superficie del catalizzatore³.

Il carbone adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore diffonde nel volume della particella, la attraversa, e una volta arrivato dall'altro lato "spinge" la calotta ad allontanarsi dalla particella metallica, formando le pareti del nanotubo.

Se, al contrario, le condizioni operative sono sfavorevoli alla crescita del tubo, la particella viene coperta da una serie di strati concentrici di carbone che danno luogo alla tipica struttura "a cipolla" che viene spesso ritrovata mescolata ai nanotubi.

2.5.2 MWNT

Il meccanismo di crescita dei MWNT è, come quello dei SWNT, sconosciuto.

Il dibattito tra i ricercatori è ancora aperto, e differenti teorie sono state proposte per spiegare la formazione dei tubi concentrici.

Le possibili interpretazioni sono molte ed è probabile che tutti i meccanismi proposti possano avere luogo in condizioni diverse.

In generale tutte le teorie sono concordi sull'aspetto di base del meccanismo: il carbonio (proveniente dalla decomposizione dell'idrocarburo nel caso della CVD o dalla vaporizzazione della grafite nel caso dell'arco elettrico e del laser) è adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore e diffonde all'interno della particella per alimentare la crescita del tubo.

A partire da questo schema vi sono innumerevoli possibili varianti: la particella può restare al suo posto ed avere la funzione di "base" per la crescita del tubo (meccanismo "base-growth") oppure allontanarsi dal supporto, al quale resta collegata tramite il tubo (meccanismo "tip-growth") (Fig. 2.16).

Nel primo caso il risultato finale sarà un tubo chiuso da una calotta in carbone, nel secondo caso sarà invece chiuso dalla particella di catalizzatore (lei stessa spesso ricoperta di carbone) (Fig. 2.18).

³ Il nome "yarmulke", fantasiosamente attribuito dallo stesso Smalley, proviene dal tipico copricapo ebreo che copre la testa nello stesso modo in cui lo strato di carbone ricopre la particella di catalizzatore.

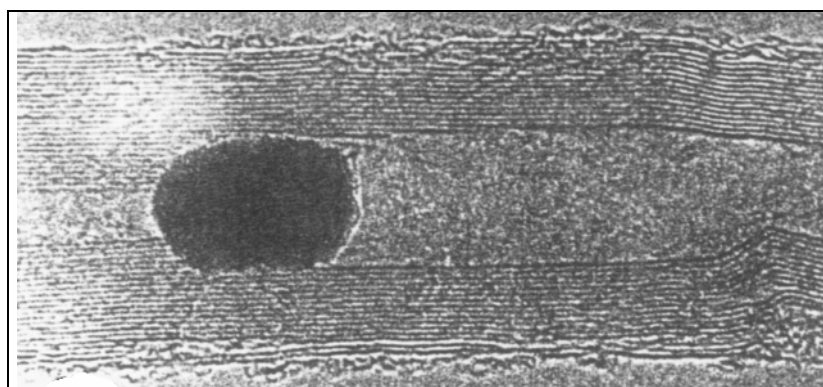
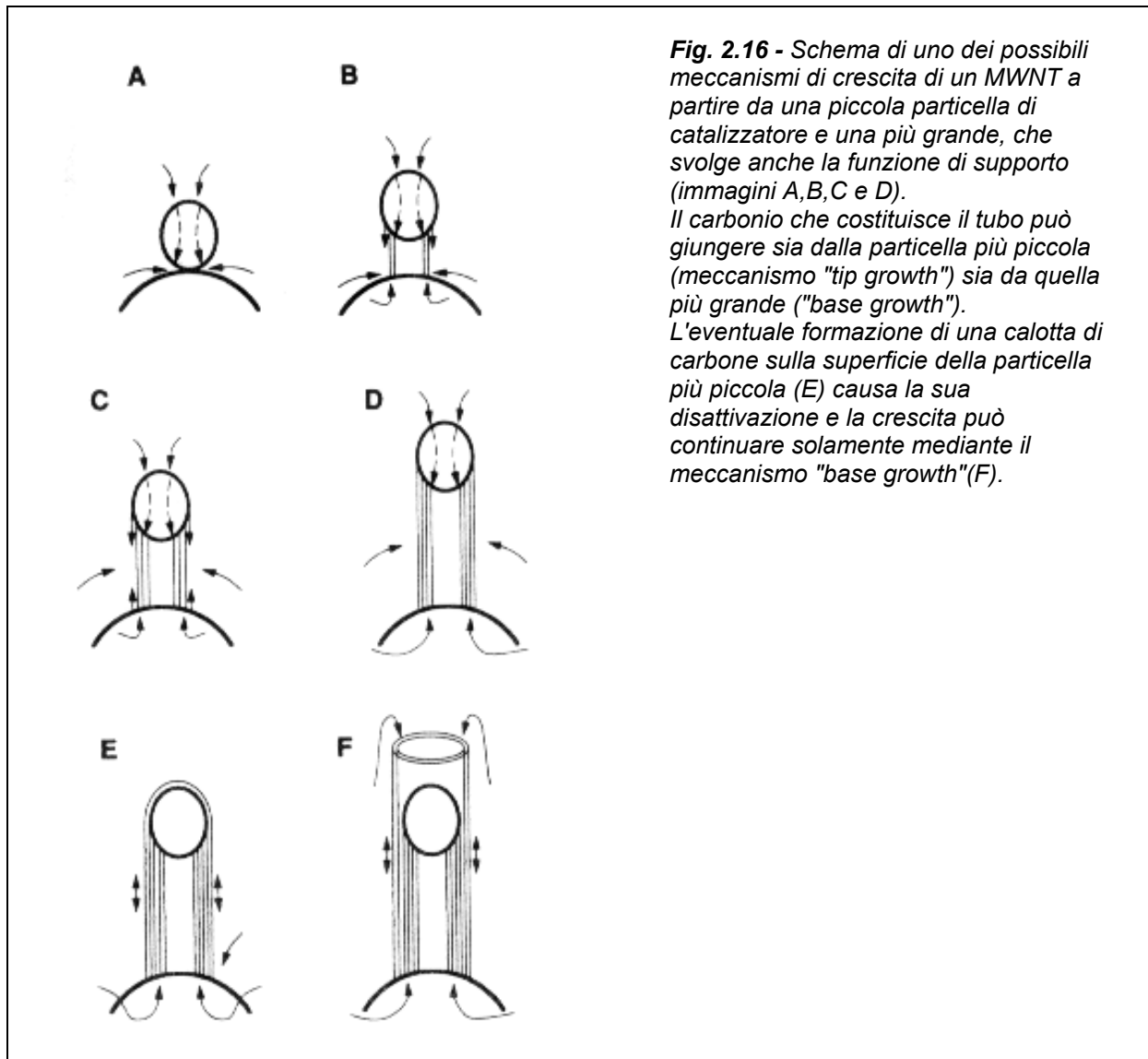


Fig. 2.17 - MWNT con una particella all'interno, corrispondente alla fase "F" del meccanismo proposto. (36)

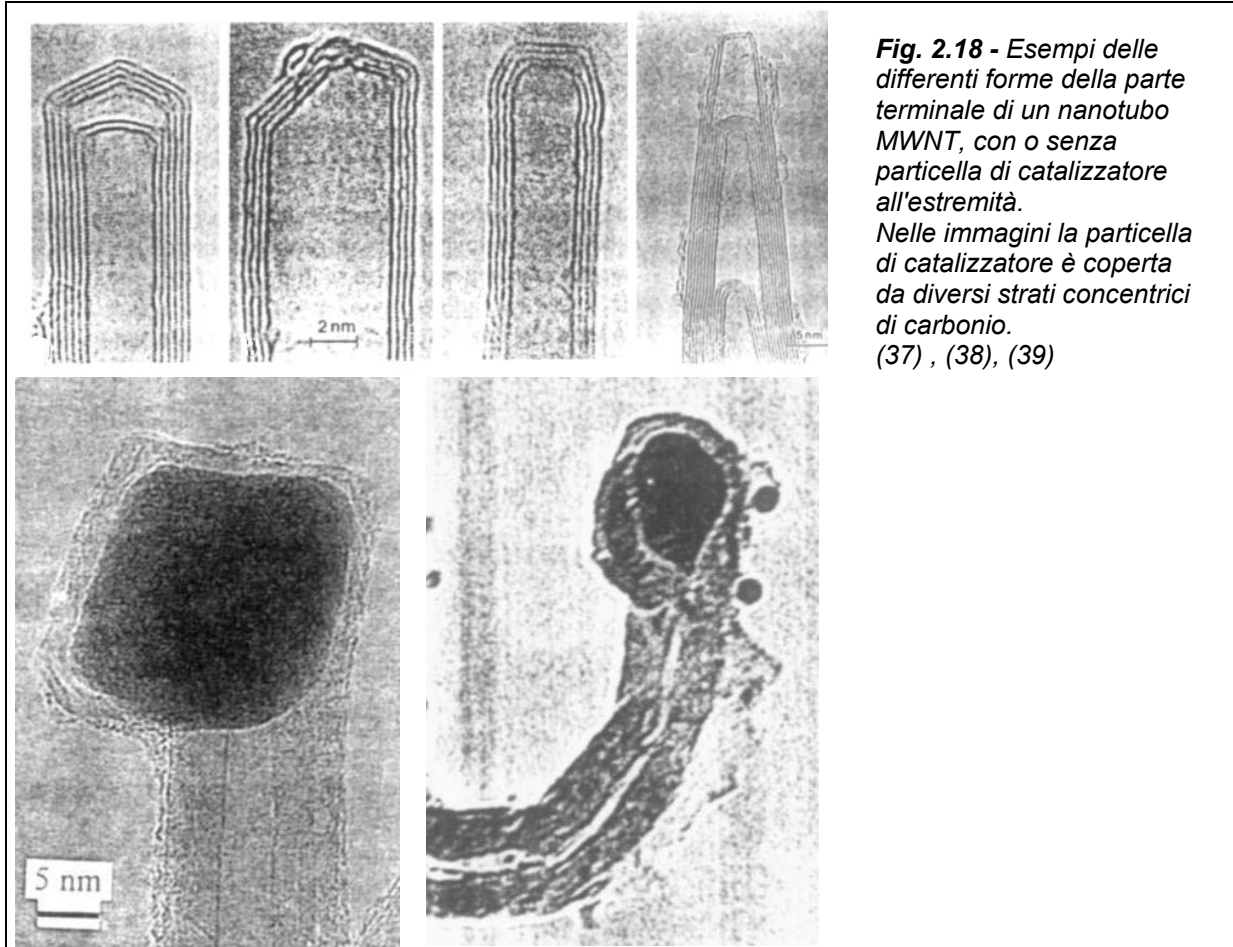


Fig. 2.18 - Esempi delle differenti forme della parte terminale di un nanotubo MWNT, con o senza particella di catalizzatore all'estremità. Nelle immagini la particella di catalizzatore è coperta da diversi strati concentrici di carbonio. (37) , (38), (39)

Pare che la formazione di SWNT piuttosto che di MWNT dipenda dalla tappa cineticamente determinante nel processo di crescita.

Se la tappa determinante (cioè la più lenta) è quella della diffusione del carbonio all'interno della particella si avrà crescita preferenziale di MWNT, mentre se la tappa più lenta è l'alimentazione di carbonio alla particella di catalizzatore si ha formazione preferenziale di SWNT (27)

2.6 Bibliografia

1. S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon" - **Nature** 354, 56-58 (1991).
2. S. Subramoney, "Novel nanocarbons- structure, properties and potential application" - **Adv Mat** 10 15, 1157-1171 (1998).
3. D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. D. Vries, G. Gorman, others, "Cobalt catalysed growth of carbon nanotubes" - **Nature** 363, 605 (1993).
4. M. Buongiorno-Nardelli, C. Brabec., "Lip-lip interaction and the growth of multi-walled carbon nanotubes" - **Phys. Rev. Lett.** 80, 313 (1998).
5. R. Dagani, "Much ado about nanotubes" - **C&EN** 1, 31-34 (1999).
6. M. M. J. Treacy, T.W.Ebbesen, J.M.Gibson, - **Nature** 381, 678 (1996).
7. Zettl, "TEM in-situ Nanotube Manipulation: Nanobearings and Nanosprings" - <http://www.physics.berkeley.edu/research/zettl/projects/TEMManip.html> .
8. "World's smallest scales weigh in" - .
9. "'Artificial muscles' made from nanotubes" - .
10. "Electron transport properties of metallic nanotubes" - (1999).
11. T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, "Atomic structure and electronic properties of single wall nanotubes" - **Nature** 391, 62 (1998).
12. C. T. White, T.N.Todorov, "Carbon nanotubes as long ballistic conductors" - **Nature** 393, 240-242 (1998).
13. "Nanotubes make tiny diodes" - (1999).
14. M. R. Pederson, J.Q.Broughton, "Nanocapillarity in fullerene tubules" - **Phys. Rev. Lett.** 69, 2689 (1992).
15. E. Dujardin, T.W.Ebbesen, "Capillarity and wetting of carbon nanotubes" - **Science** 265, 1850-1852 (1994).
16. P. M. Ajayan, T. W. Ebbesen, T. Ichihashi, "Opening carbon nanotubes with oxygen and implication for filling" - **Nature** 362, 522-525 (1993).
17. S. C. Tsang, P. J. F. Harris, M. L. H. Green, "Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using CO₂" - **Nature** 362, 520-522 (1993).
18. S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, "A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes" - **Nature** 372, 159-162 (1994).
19. A. Chambers, C. Park, R T K Baker, N. Rodriguez, "Hydrogen storage in graphite nanofibers" - **J. Phys. Chem. b** 102, 4253-4256 (1998).
20. P. Chen, X. Wu, J. Lin, K. L. Tan, "High H₂ uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures" - **Science** 285, 91-93 (1999).
21. A. C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedthl, others, "Storage of hydrogen in single-walled nanotubes" - **Nature** 386, 377-379 (1997).
22. C. Laurent, E. Flahaut, A. Peigney, A. Rousset, "Metal nanoparticles for the catalytic synthesis of carbon nanotubes" - **New J. Chem.** , 1-9 (1998).
23. C. Journet, P. Bernier, "Production of carbon nanotubes" - **appl phys a** 67, 1-9 (1998).
24. H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, others, "Single wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportion of CO" - **Chem. Phys. Lett.** 260, 471-475 (1996).
25. B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, R.Sen, C. N. R. Sao, "single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures" - **Chem. Phys. Lett.** 293, 47-52 (1998).
26. E. Flahaut, et al., "Synthesis of single-walled carbon nanotubes using binary (Fe, Co, Ni) alloy nanoparticles prepared in situ by the reduction of oxide solution" - **Chem. Phys. Lett.** 300, 236-242 (1999).
27. J. H. Hafner, M. J. Bronikovsky, oth., "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles" - **Chem. Phys. Lett.** 296 1-2, 195-203 (1998).
28. J. Kong, A. M. Cassel, H. Dai, "Chemical Vapour Deposition of methane for single-walled carbon nanotubes" - **Chem. Phys. Lett.** 292, 567-574 (1998).
29. S. Bandow, et al., "Purification of single wall nanotubes by microfiltration" - **J. Phys. Chem** 101, 8839 (1997).
30. K. B. Shelimov, R. O. Esanaliev, A. G. Rinzler, C. B. Huffman, R. E. Smalley, "Purification of single wall nanotubes by ultrasonically assisted filtration" - **Chem. Phys. Lett.** 282, 429-434 (1998).
31. A. Fonseca, K. Hernadi, P. Piedigrosso, J.-F. Colomer, others, "Synthesis of single and multi-wall nanotubes over supported catalyst" - **Appl. Phys. A** 67, .11-22 (1998).
32. J. F. Colomer, P. Piedigrosso, J. Willems, others, "Purification of catalytically produced carbon nanotubes" - **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** 94, 3753-3758 (1988).
33. J. M. Lambert, P. M. Ajayan, J. M. Planeix, others, "Improving condition towards isolating single-shell carbon nanotubes" - **Chem. Phys. Lett.** 226, 364-371 (1994).

34. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, "Purification of nanotubes" - **Nature** 367, 519 (1994).
35. A. Fonseca, K. Hernadi, J. B. Nagy, Lucas, "Optimisation of catalytic production and purification of bucky tubes" - **J. Mol Catal.** 107, 159-168 (1996).
36. V. Ivanov, et al., "Catalytic production and purification of of nanotubules having fullerene-scale diameters" - **Carbon** 33, 1727-1738 (1995).
37. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes* (Academic Press,).
38. Z. W. Pan, S. S. Xie, B. H. Chang, others, "Direct growth of aligned open carbon nanotubes by CVD" - **Chem. Phys. Lett.** 299 1 97, 103 (1999).
39. R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, "Carbon nanotubes by the metallocene route" - **Chem. Phys. Lett.** 267, .276/280 (1997).