I NANOTUBI IN CARBONIO

Giuseppe Ciampaglia (Ing. aeronautico)

Nel testo: "Tecnologia dei materiali compositi meccanici ed aeronautici", al par. 2.2 si si dice che gli atomi di carbonio allo stato allotropico grafitico formano strutture piane esagonali, dette anelli benzenici, perché presenti nel benzene, che sono molto resistenti, essendo tenute insieme dal legame covalente. Questi anelli chiusi tendono a concatenarsi tra loro dando luogo a piani di estensione limitata che possono disporsi lungo un asse geometrico in strati sovrapposti tra loro, dando luogo a filamenti molto allungati, le cui dimensioni sono dell'ordine dei nanometri nm (10^{-9} mm) (millesimi di milionesimi di mm).

L'asse del filamento e i piani atomici di esagoni di carbonio possono essere disposti tra loro in maniera:

- ortogonale (fibre platelet)
- inclinata di un angolo minore di 90° e maggiore di 0° (fibre a spina di pesce)
- parallela (wiskers di grafite).

Gli anelli benzenici formano anche superfici sferiche chiuse, sempre di dimensioni dell'ordine dei nanometri, che formano il terzo stato cristallino del carbonio, scoperto e aggiunto solo di recente a quelli già noti della grafite e del diamante. Tali sfere (fig. 1), costituite sia da esagoni che da pentagoni o ottagoni con ai vertici gli atomi di carbonio, prendono il nome di Fullereni dal nome dell'architetto statunitense Richard Buckminster Fuller (1895-1983), che ideò ed introdusse strutture di forma analoga, particolarmente leggere e funzionali.

Un Fullerene di forma sferica tende ad evolvere in una struttura tubolare cilindrica chiusa alle estremità da semisfere (fig. 2), detta "nanotubo".

I nanotubi sono quindi costituiti da cilindri molto allungati, con diametri compresi tra 0,7 nm e 10 nm e

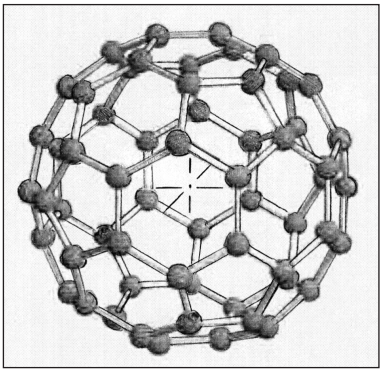

fig. 1

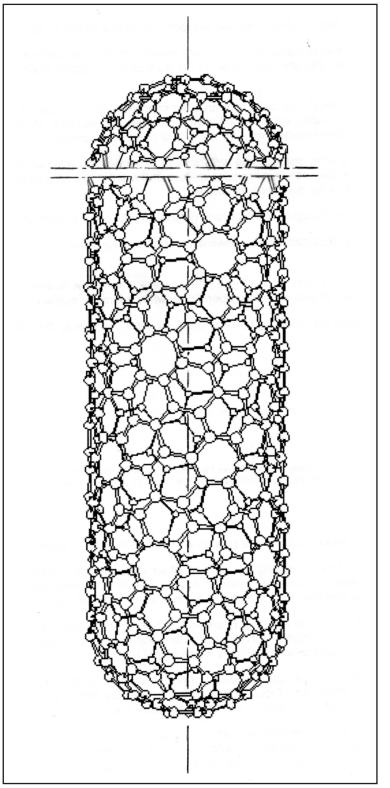

fig. 2

lunghezze tra 10^4 - 10^5 nm, la cui superficie laterale è costituita da esagoni di carbonio mentre le due supefici semisferiche terminali di chiusura sono formate anche da pentagoni o ottagoni. Sono perciò lunghe strutture fibrose monodimensionali, che possono appartenere a due specie diverse:

Nanotubi a parete singola o Single Wall NanoTube (SWNT)
Nanotubi a parete multipla o Multiple Wall NanoTube (MWNT)
come i Double Wall NanoTube (DW NT) ecc.

Gli SWNT, chiamati anche fullerreni giganti o buckytubes giganti, sono caratterizzati da molteplici direzioni di arrotolamento del piano di anelli benzenici rispetto all'asse del tubo, che danno luogo a tipi differenti di nanotubo, come quello detto "armachair", con i due lati paralleli di ciascuna cella esagonale della superficie laterale ortogonali all'asse del tubo (fig. 3), e quello detto a "zig-zag"che li ha invece paralleli (fig. 4), ed altri che li hanno inclinati.

Gli MWNT sono a loro volta costituiti da più SWNT sovrapposti e coassiali tra loro, che possono essere reciprocamente scollegati o collegati da legami trasversali ad andamento radiale rispetto ad una sezione trasversale all'asse del tubo stesso. Di conseguenza gli MWNT possiedono diametri più elevati degli SWNT, che possono arrivare ad alcune decine di nm e sono più assimilabili ai nanofilamenti di quanto non lo siano questi ultimi.

I nanotubi furono scoperti nel 1991 dal giapponese Sumio Iijima mentre lavorava come ricercatore dell'industria elettronica NEC Corp e sono stati poi oggetto di studi in tutti i Paesi più avanzati.

Caratteristiche di resistenza meccanica di un nanotubo

In base al suo tipo di struttura atomica un nanotubo con la parete esterna costituita da celle esagonali complete di atomi di carbonio e quindi prive di difetti, come vacanze, atomi interstiziali di altro tipo, ha caratteristiche di resistenza meccanica molto elevate, specialmente quando è sollecitato da forze esterne giacenti su direzioni parallele al proprio asse longitudinale.

Per portarlo a rottura occorre vincere tutte le forze di legame che tengono insieme gli atomi di carbonio delle celle esagonali, che sono le più elevate in assoluto e paragonabili a quelle dei wiskers.

E' stato calcolato che un nanotubo ideale che fosse analogo in forma e dimensioni ad una barretta d'acciaio lavorabile con i normali utensili avrebbe una resistenza a trazione 100 volte superiore ad essa con un peso di sei volte inferiore. A differenza dell'acciaio sarebbe però tanto flessibile da poter essere piegato ripetutamente ad angolo retto senza rompersi. Di conseguenza i nanotubi sono le fibre di rinforzo ideali per un materiale composito.

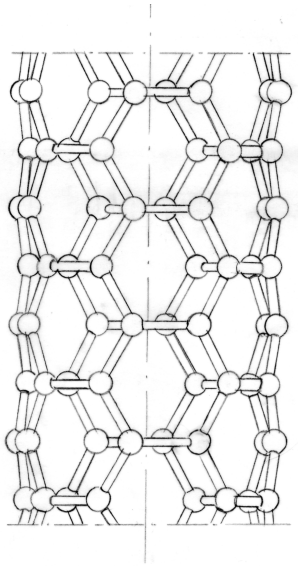

fig. 3

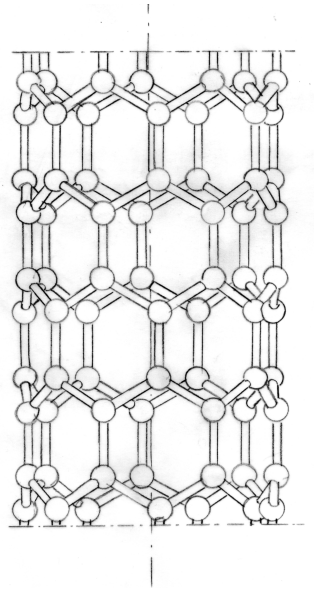

fig.4

Se la parete esterna presenta invece un elevato numero di difetti, la sua resistenza meccanica decresce notevolmente.

Caratteristiche di conducibilità elettrica di un nanotubo

Un nanotubo privo di difetti possiede una struttura molto simile a quella della grafite, che è caratterizzata sul piano basale da una elevata conducibilità elettrica e dovrebbe perciò averne una altrettanto elevata nel proprio senso longitudinale.

I nanotubi hanno invece una conducibilità elettrica molto variabile, che dipende dalla loro geometria e dalla presenza di difetti e varia dal valore elevato di un nanotubo SWNT Armchair, analogo a quello di un buon conduttore metallico, a quello inferiore di un semiconduttore o a quello molto basso un isolante. Queste caratteristiche variabili di conducibilità possono essere utilizzate in campo elettronico, dove i nanotubi opportunamente trattati con atomi di altri elementi possono essere utilizzati come semiconduttori per fabbricare diodi, transistor ecc.

In talune condizioni specifiche gli elettroni possono muoversi lungo un nanotubo creando una corrente elettrica che non sviluppa calore per effetto joule, dando luogo a un fenomeno detto di conduzione balistica del nanotubo.

Caratteristiche di adsorbibilità e capillarità di un nanotubo

Un nano tubo aperto alle sue estremità può contenere gas e liquidi e trasferirli da un punto a un altro. Queste capacità possono essere sfruttate per immagazzinare idrogeno da usare, ad esempio, in una cella a combustibile. Per ottenere l'apertura dei nanotubi alle loro estremità occorre eliminare le semisfere di atomi di carbonio che le chiudono, facendole reagire con un ossidante, costituito generalmente da ossigeno, ossido di carbonio, acido solforico o nitrico, che sfrutta la maggior reattività delle celle pentagonali, che chiudono le semisfere, rispetto a quelle esagonali che costituiscono invece la parete laterale dello stesso nanotubo.

Produzione dei nanotubi

Viene sempre effettuata in copresenza di una sorgente di atomi di carbonio e di un catalizzatore metallico costituito da cobalto, ferro o nichel.

Finora sono stati messi a punto solo alcuni metodi di produzione di limitata efficacia, che portano alla produzione di tutti gli aggregati di atomi di carbonio già visti, sia allo stato cristallino, come i nanotubi, i fullereni e i filamenti, sia a quello amorfo. Per ottenere i soli nanotubi, questi aggregati devono essere sottoposti a un successivo trattamento di purificazione, che li separa dagli altri costituenti indesiderati.

I principali metodi di produzione dei nanotubi di carbonio oggi in uso sono:

- La vaporizzazione all'arco elettrico svolta in un tubo chiuso, dove sono disposti, uno di fronte all'altro e distanziati tra loro, due elettrodi di grafite, uno dei quali contiene anche il metallo catalizzatore. Il tubo viene dapprima riempito di gas inerte, per eliminare totalmente l'ossigeno atmosferico, e poi sottoposto al vuoto spinto. Tra i due elettrodi viene quindi applicata una differenza di potenziale di qualche diecina di Volt e la loro distanza reciproca viene ridotta fino ad innescare tra essi l'arco elettrico, che porta le loro parti terminali ad una temperatura di circa 4000° cent. A questa temperatura gli elettrodi di carbonio sublimano passando dallo stato solido a quello gassoso, e gli atomi di carbonio liberi vanno a depositarsi sulle pareti del recipiente nelle forme cristalline ed amorfe anzidette, che vengono poi prelevate e depurate dando luogo sia agli SWNT sia agli MWNT.

- La vaporizzazione mediante laser effettuata in condizioni analoghe alle precedenti, riscaldando a elevata temperatura il materiale carbonioso di partenza con un raggio laser. Si ottengono così quantitativi di nanotubi percentualmente più elevati di quelli ottenuti con il metodo precedente e di migliore qualità.
- La decomposizione chimica di un gas contenente carbonio, costituito da ossido di carbonio o da un idrocarburo gassoso, svolta sempre in presenza di un catalizzatore metallico.

Il materiale carbonioso così ottenuto, deve essere poi purificato con tecniche di tipo meccanico, come la centrifugazione e la microfiltrazione, o chimico, costituite da reazioni di ossi-

dazione e riduzione. Questi processi di selezione comportano però il danneggiamento e la perdita di una rilevante quantità dei nanotubi prodotti e sono quindi oggetto di ricerche volte a migliorarli o a sostituirli con altri metodi più efficienti.

I nanotubi e le nanotecnologie

Sono allo studio nuovi procedimenti volti alla creazione di aggregati molecolari capaci di funzionare come congegni meccanici, in grado di compiere azioni meccaniche programmate.

Ad esempio, si è pensato di sfruttare il comportamento fisico dei nanotubi MWNT per ottenere degli ammortizzatori meccanici molecolari, nei quali le parti cilindriche più interne del nanotubo possono muoversi, quando sollecitate, rispetto a quelle più interne come avviene in un normale ammortizzatore telescopico. Due nanotubi SWCNT, sottoposti a campi elettrici capaci di piegarli a metà l'uno verso l'altro di 90°, potrebbero essere impiegati come pinze molecolari capaci di manipolare singoli atomi e così via.

Occorre sottolineare, inoltre, che, pur essendo molto promettenti per il grande numero di applicazioni possibili, ci sono fondati sospetti che i nanotubi liberi, ingeriti o inalati, possano essere dannosi per la salute umana. In particolare si sospetta che possano essere cancerogeni come l'amianto.