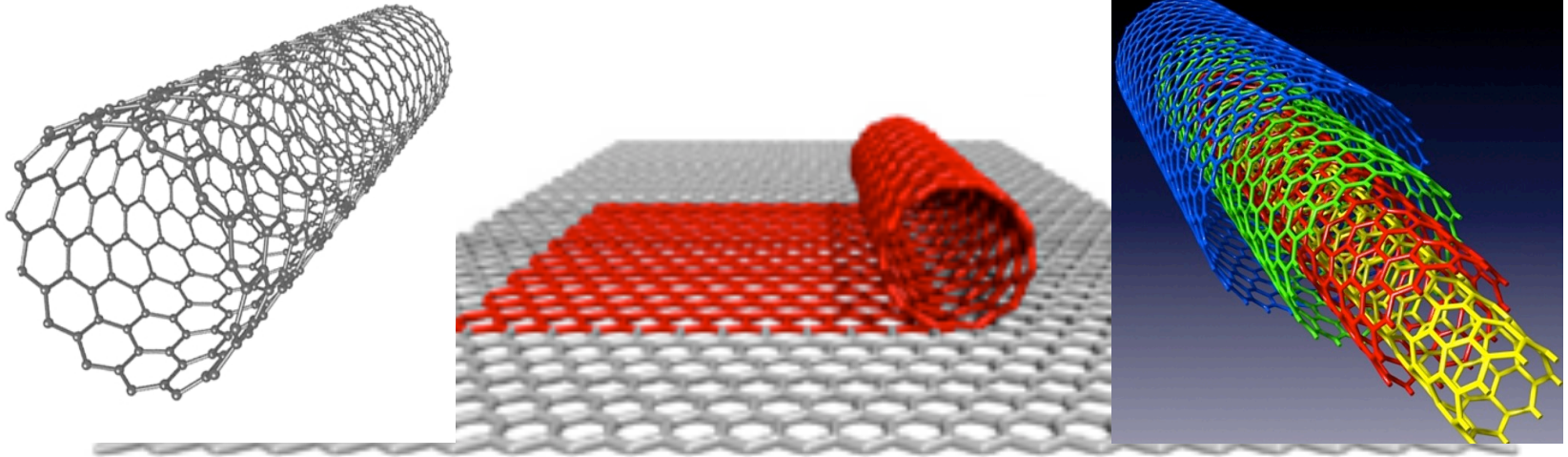


Elettrodi trasparenti a base di Nanotubi di Carbonio

Alessandro Fraleoni Morgera
Dept. of Engineering and Architecture
Email: afraleoni@units.it

A.A. 2016-2017

Nanotubi di Carbonio (I)

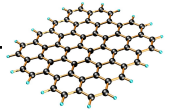
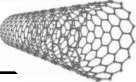
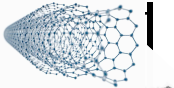
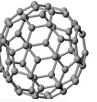


- Simili alla grafite ma arrotolati
- Diametro di ca 10 Angstroms (1 nm)
- **Possono essere elettricamente conduttivi o semiconduttivi**
- A singola parete (Single Walled, SWNT) o a parete multipla (Multi Walled, MWNT)

Nanotubi di Carbonio (II)

Breve storia delle nanostrutture di carbonio

When	Who	Events
1970s	Harry Kroto & Dave Walton	Tentativi di sintetizzare catene di carbonio lunghe
Late 1980s	Scientists around the world	Sintesi e conferma della struttura del buckminsterfullerene C ₆₀
1991	Japanese Scientist, Sumio Iijima	Scoperta dei Nanotubi di Carbonio multiparete
1993	S, Iijima and T, Ichihashi	Sintesi di Nanotubi di Carbonio a singola parete
1996	Robert F. Curl, Harry Kroto, Richard E. Smalley	Premio Nobel per la Chimica per la scoperta del Fullerene
1999	Samsung	Prototype di flat panel display che usa CNTs
2001	IBM	Primo circuito che usa un singolo CNT
2004	Andre Geim, Kostya Novoselov	Scoperta del grafene
ca. 2005	all over the world	Inizio della produzione di massa dei CNTs (CVD, HiPco, laser ablation)
2010	Andre Geim, Kostya Novoselov	Premio Nobel per la scoperta del grafene



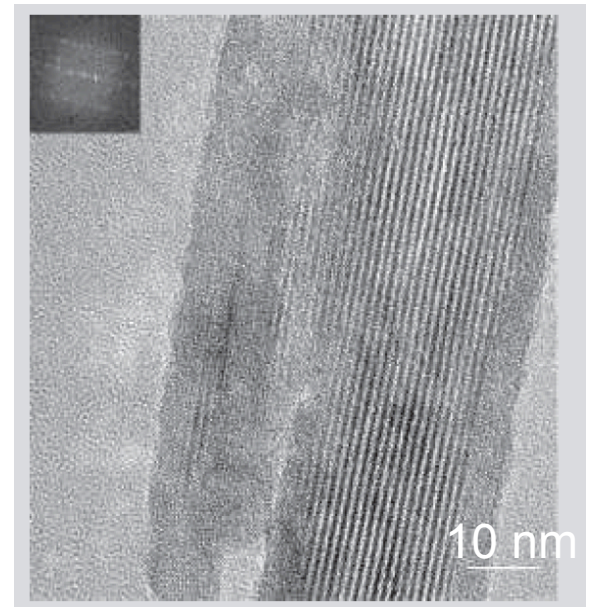
Nanotubi di Carbonio (III)

Storia antica delle nanostrutture di carbonio

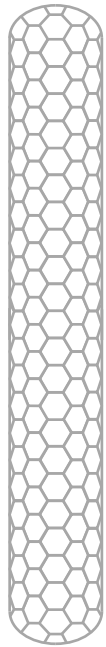
Le nanostrutture di carbonio sono naturalmente presenti nei residui solidi di combustione di legna (fuliggine).

Nanotubi di Carbonio multiparete sono presenti nelle spade di Damasco del 17° secolo (e probabilmente anche nell'Alabarda di Trieste).

Questi nanotubi si formano durante il processo di tempra e sono molto probabilmente l'ingrediente chiave per le proprietà meccaniche fenomenali di queste lame.



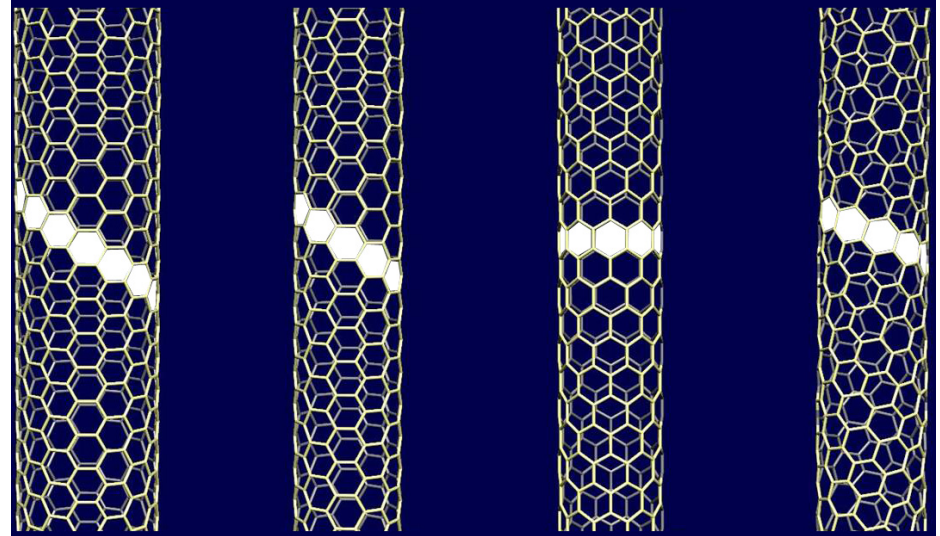
Nanotubi di Carbonio (IV)



Lunghezza:
 $\mu\text{m} - \text{cm}$



Diametro:
1 - 2 nm

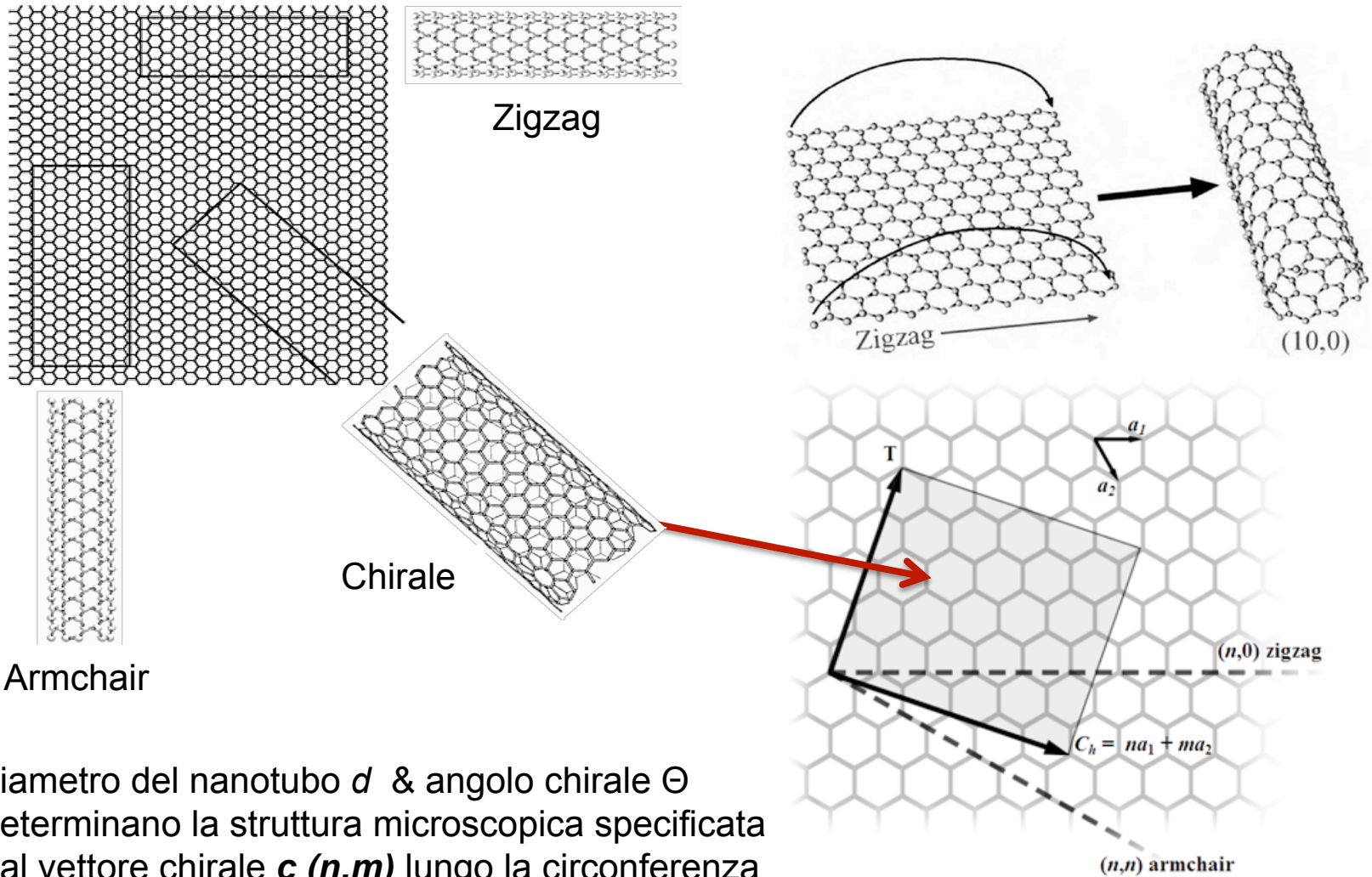


**I CNTs sono solidi quasi
mono-dimensionali**

**Differenti configurazioni geometriche
-> differenti proprietà elettroniche**

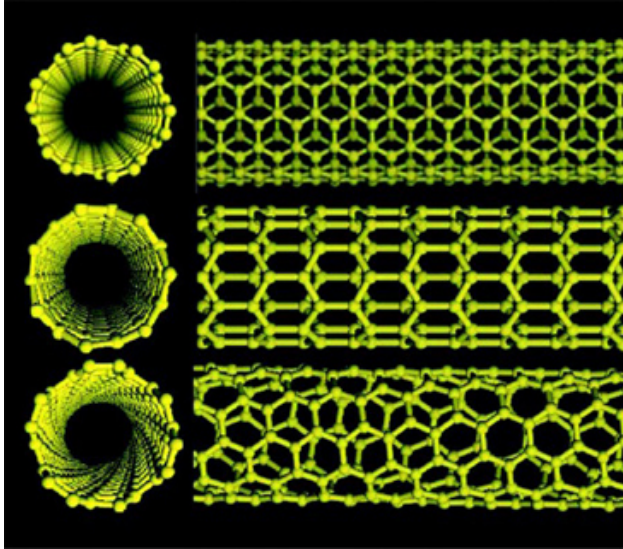
Nanotubi di Carbonio (V)

Chiralità



diametro del nanotubo d & angolo chirale Θ
determinano la struttura microscopica specificata
dal vettore chirale c (n,m) lungo la circonferenza

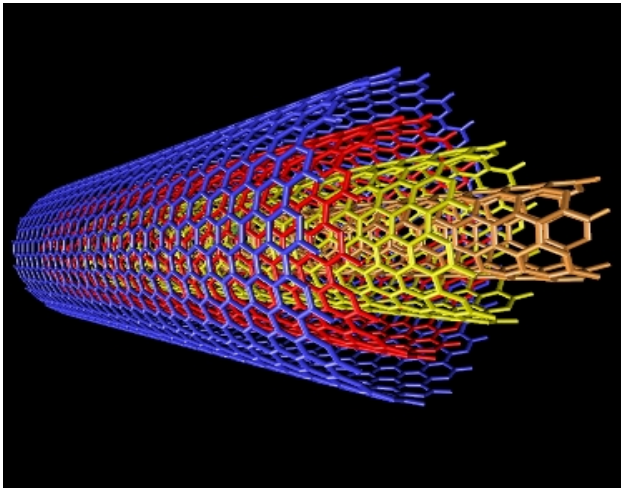
Nanotubi di Carbonio (VI)



Armchair -> comportamento metallico

Zigzag -> 1 tubo su 3 ha un bandgap molto piccolo (comportamento quasi metallico) dovuto alla curvatura del foglio di grafene, mentre i restanti 2/3 sono semiconduttori, con un bandgap approssimativamente proporzionale all'inverso del raggio.

Chirale -> Come per lo Zigzag



CNTs multiparete in genere hanno differenti chiralità, e sono quindi sempre metallici.

Nanotubi di Carbonio (VII)

Proprietà elettriche e termiche

- Capacità di trasporto corrente

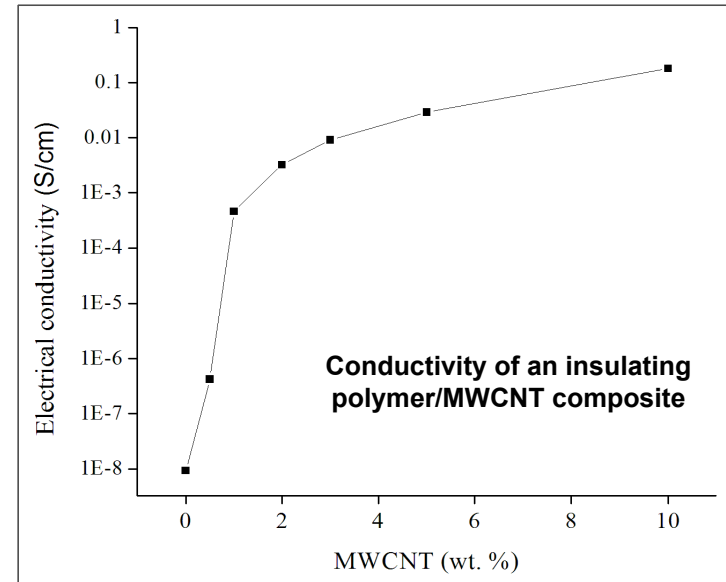
CNT 1 GA / cm²
Cavo di rame 1 MA / cm²

- Conduttività termica

Comparabile al diamante (3320 W / m·K)

- Stabilità alla temperatura

CNT 750 °C (in air)
Cavi metallici in microchips 600 – 1000 °C



- Il trasporto elettronico nel singolo nanotubo è monodimensionale lungo il tubo ⇒ assenza di charge scattering.
- Anche piccolissime quantità di MWCNTs in un composito sono sufficienti a conferire conducibilità elettrica importante
- Alta stabilità meccanica e termica e resistenza all'elettromigrazione ⇒ i CNTs sostengono densità di corrente fino a 10⁹ A/cm².
- Poiché si possono avere CNTs sia semiconduttori che conduttori, è possibile in teoria ottenere dispositivi elettronici completi basati sui soli CNTs (tracce conduttive e ponti verticali per il trasporto corrente, strati semiconduttori per transistors, diodi, ecc).

Nanotubi di Carbonio (VIII)

Proprietà meccaniche

- **Modulo di Young (durezza):**

Nanotubi di Carbonio	1250 GPa
Fibre di Carbonio	425 GPa (max.)
Acciaio ad alta resistenza	200 GPa

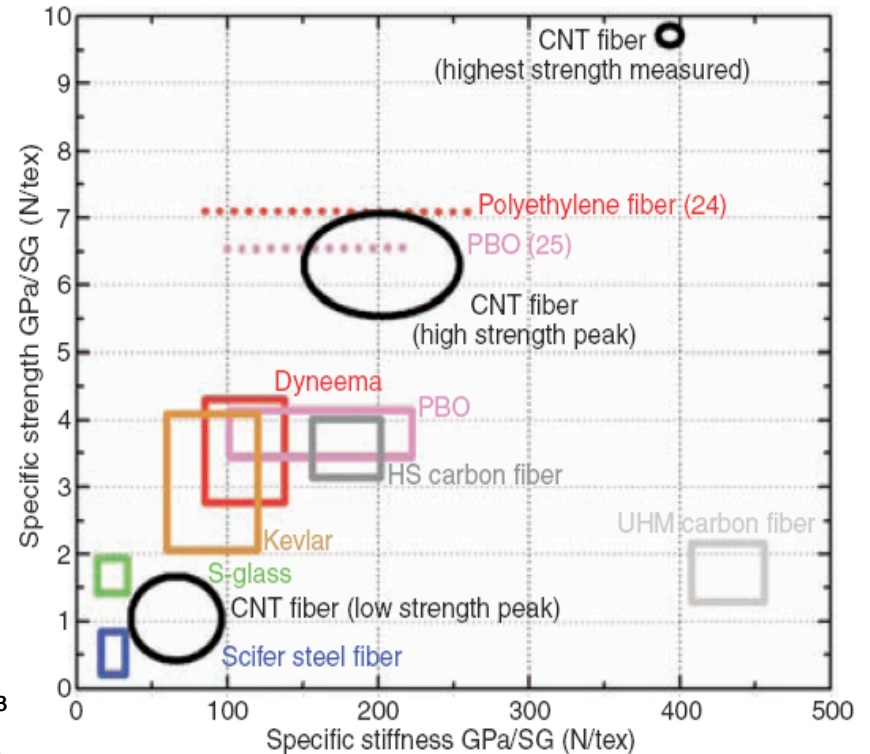
- **Forza tensile (resistenza a rottura)**

Nanotubi di Carbonio	11- 63 GPa
Fibre di Carbonio	3.5 - 6 GPa
Acciaio ad alta resistenza	~ 2 GPa

- **Allungamento a rottura: ~ 20-30 %**

- **Densità:**

Nanotubi di Carbonio (SW)	1.33 – 1.40 gram / cm³
Alluminio	2.7 gram / cm³



Nel 2000 un MWCNT è stato misurato avere una resistenza a rottura di 63 gigapascals (ovvero la capacità di resistere alla trazione di 6300 kg in un cavo di sezione 1 mm².)

I CNTs sono il materiale meccanicamente più resistente conosciuto all'uomo.

Nanotubi di Carbonio (IX)

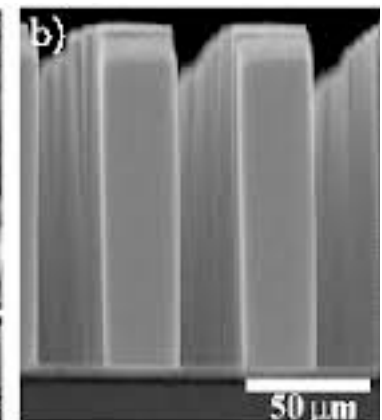
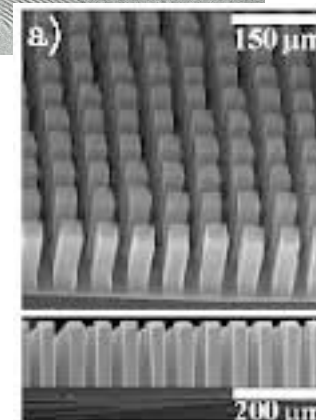
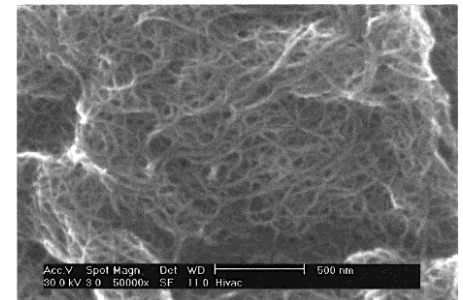
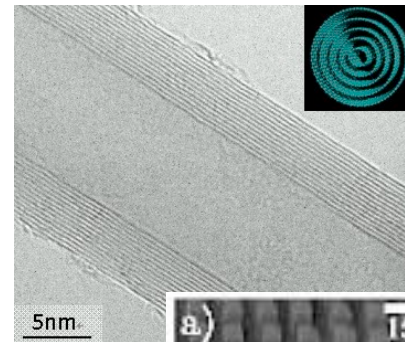
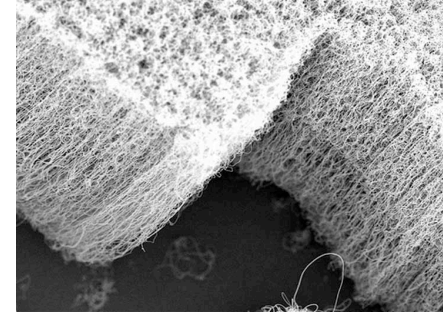
Tecniche di fabbricazione

Quattro metodi principali:

- Laser Ablation (Pulsed Laser Vaporization)
- Arc Discharge (Carbon Arc)
- Chemical Vapor Deposition (CVD)
- High pressure (HiPCO)

Esistono anche altri metodi (flame pyrolysis, ball milling, etc), ma sono molto meno usati. In ogni caso i metodi per la crescita di CNTs si basano sull'utilizzo di quantità elevate di energia ad un sistema che include un substrato ed una fonte di carbonio e che sviluppa in genere consistenti quantità di calore (molte centinaia di °C), non compatibile con substrati flessibili ne' con molti substrati rigidi.

La crescita diretta di CNTs per realizzare films conduttivi e trasparenti non è ancora stata riportata. Films conduttivi di CNTs sono attualmente realizzati a partire da CNTs cresciuti separatamente (pratica industriale ormai consolidata) e quindi disposti a formare films.



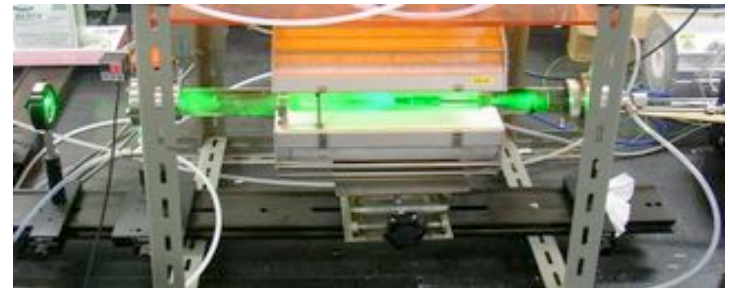
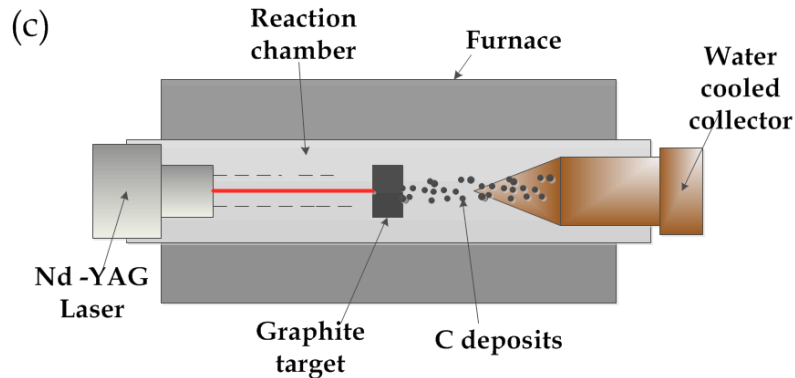
Nanotubi di Carbonio (X)

Tecniche di Fabbricazione: Laser Ablation (Pulsed-Laser Deposition)

Il processo di Laser Ablation genera principalmente SWCNTs, anche se può generare in condizioni appropriate anche MWCNTs.

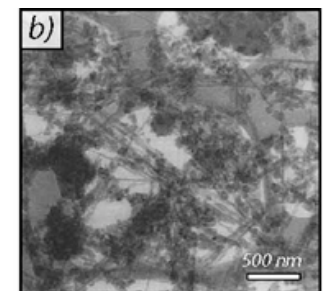
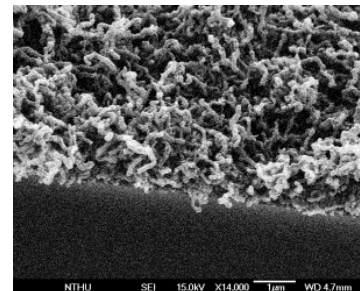
Processo:

- un pellet di grafite contenente un catalizzatore (Ni, Co, etc) viene inserito in un tubo di quarzo, in atmosfera inerte, e mantenuto ad una temperatura di ca. 1200 °C;
- un fascio laser viene focalizzato sul pellet (target);
- il target viene vaporizzato e la grafite sublima per riconsolidarsi sulle pareti (raffreddate) del collettore (tipicamente rame), ed in parte su quelle del tubo in quarzo.



Vantaggi: rese accettabili (fino al 70%), prodotti puri, buon controllo sul diametro, pochi difetti nei CNTs prodotti.

Svantaggi: costoso (sono richiesti laser ad alta potenza), lento (0.5 g/ora).



Nanotubi di Carbonio (XI)

Tecniche di Fabbricazione: Scarica ad Arco (Arc Discharge)

L'Arc discharge può generare sia SW che MW CNTs.

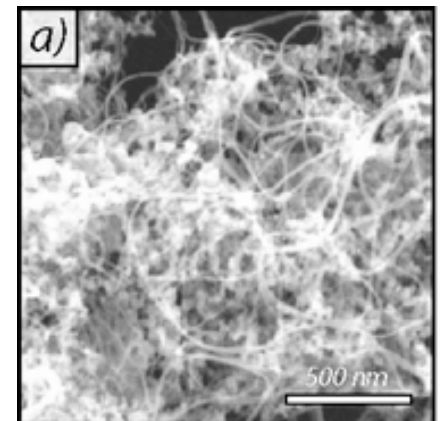
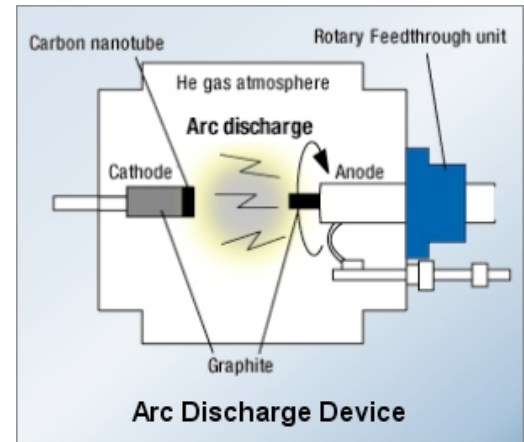
Processo:

- formazione di un arco voltaico tra due elettrodi, realizzando un plasma che consiste in una miscela di vapori di carbonio, gas inerte (elio o argon), e catalizzatore;
- i CNTs si formano sul catodo.

Il processo può essere portato avanti con o senza il catalizzatore.

Vantaggi: il processo non è molto costoso, ha una resa buona, (fino al 90%) e produce SWCNTs con pochi difetti.

Svantaggi: i CNTs prodotti tendono ad essere corti e con molta sporicizia, per cui richiedono una laboriosa purificazione.



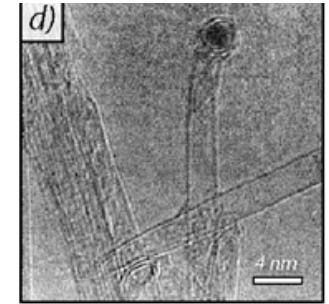
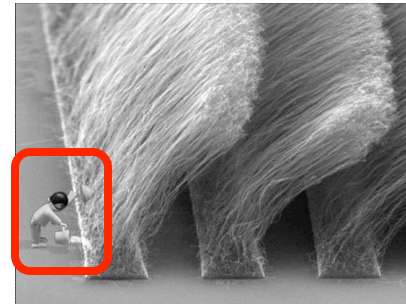
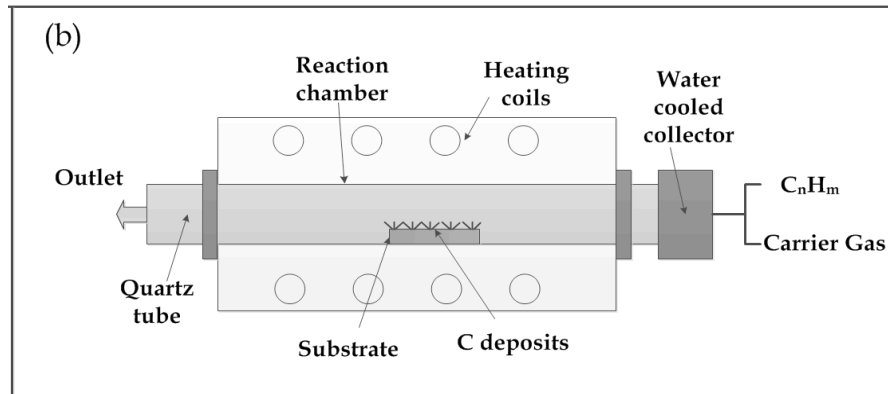
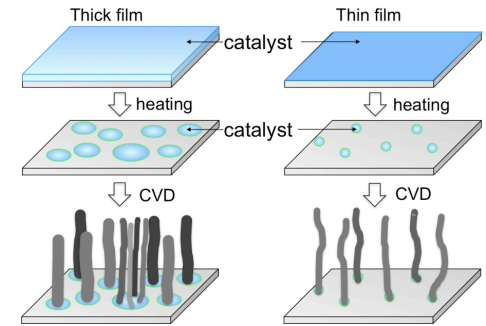
Nanotubi di Carbonio (XII)

Tecniche di Fabbricazione: Chemical Vapor Deposition

La Chemical Vapor Deposition per i CNTs è particolarmente adatta all'applicazione industriale.

Processo:

- deposizione di un catalizzatore su un substrato adatto;
- il substrato con il catalizzatore è posto in un forno (T media di ca. 700-800°C) in cui è iniettato un gas ricco di carbonio (tipicamente metano o acetilene)
- i CNTs crescono sul substrato in presenza del catalizzatore



Vantaggi: è possibile patternare il substrato con il catalizzatore, ottenendo i CNTs dove si vuole; il diametro (specialmente per i SW) è controllabile attraverso i parametri di processo (T, pressione e tipo di gas, tipo e caratteristiche del catalizzatore).

Svantaggi: i CNTs così sintetizzati sono molto sporchi di catalizzatore (richiedono purificazione laboriosa), è difficile ottenere SWCNTs. Crescono CNTs verticali (non direttamente utili per films conduttivi).

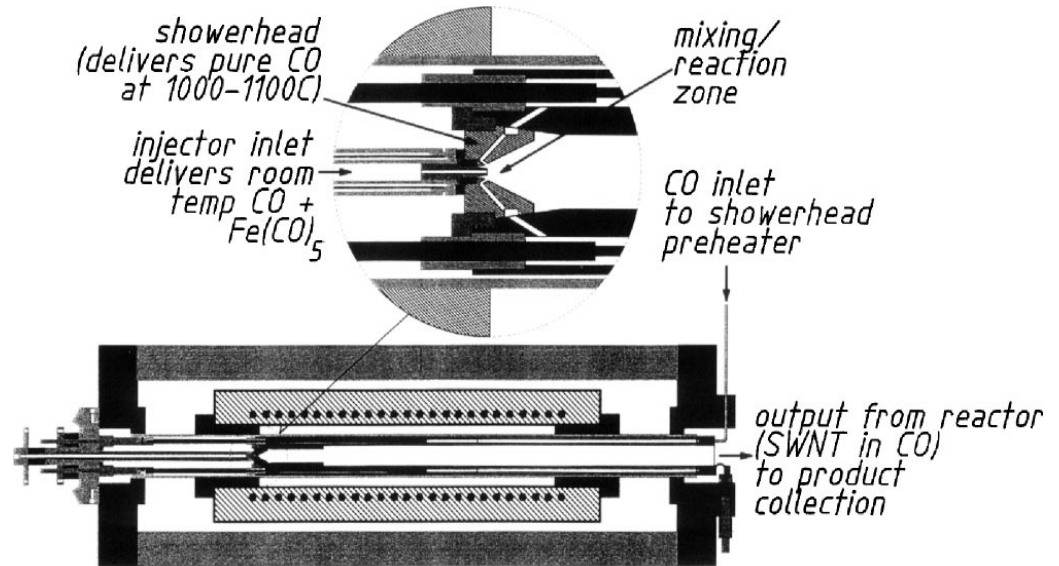
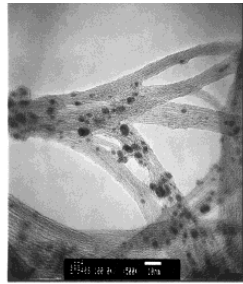
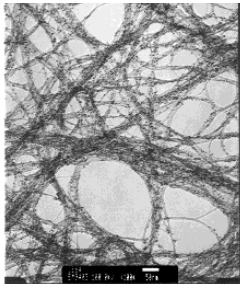
Nanotubi di Carbonio (XIII)

Tecniche di Fabbricazione: High Pressure Carbon Oxide (HiPco)

HiPco è usato principalmente per i SWCNTs.

Processo:

- iniezione simultanea di CO (gas) a temperatura ambiente, ferrocene (gas), CO molto calda (ca 1100°C) nel reattore sotto alta pressione (ca. 10 atm);
- la miscela si muove lungo il reattore tubolare ed i CNTs si formano lungo il percorso;
- all'uscita dal reattore si recuperano i CNTs (quasi solo SW).



Vantaggi: alta produttività (potenzialmente fino a 1 Kg/giorno per reattore) di SWCNTs, con pochi difetti. Processo facilmente scalabile.

Svantaggi: i SWCNTs risultanti mantengono residui di catalizzatore e necessitano uno step di purificazione.

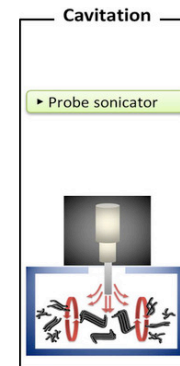
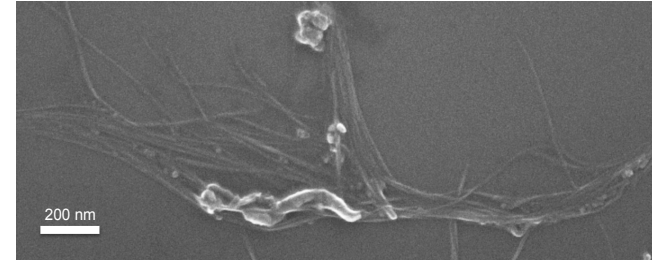
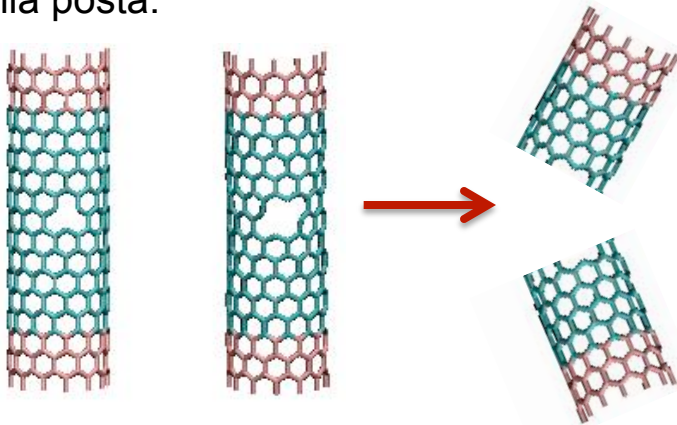
Nanotubi di Carbonio (XIV)

Unbundling/solubilizzazione/dispersione (I)

I CNTs appena sintetizzati sono quasi insolubili in qualsiasi solvente e tendono a formare aggregati molto fitti e non processabili (**bundles**).

Per sbrogliarli è necessaria uno step di ultrasonificazione in fase liquida in presenza di opportuni agenti disperdenti.

Esistono anche altri metodi per ottenere questo risultato, basati sulla forza meccanica (ball milling, rotor grinding, etc) ma in genere causano degradazione delle proprietà dei CNTs (tagli e buchi nelle pareti, accorciamenti dei tubi; a volte questi processi sono effettuati a bella posta).

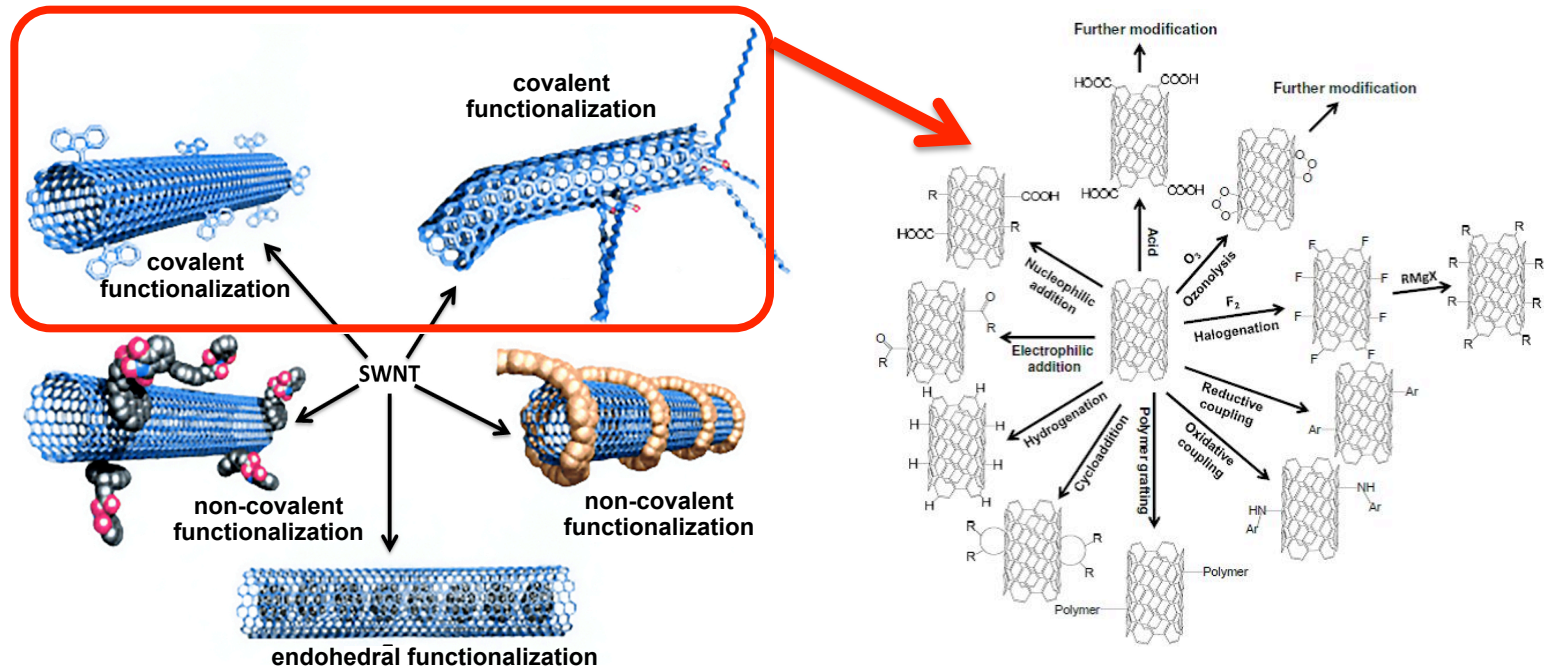


Nanotubi di Carbonio (XV)

Unbundling/solubilizzazione/dispersione (II)

Per migliorare la dispersione è possibile lavorare su diversi aspetti::

- funzionalizzazione chimica (covalente)
- funzionalizzazione fisica (elettrostatica, non-covalente)
- induzione di difetti fisici nelle pareti dei CNTs che possano promuovere solubilità (con metodi chimici o fisici).



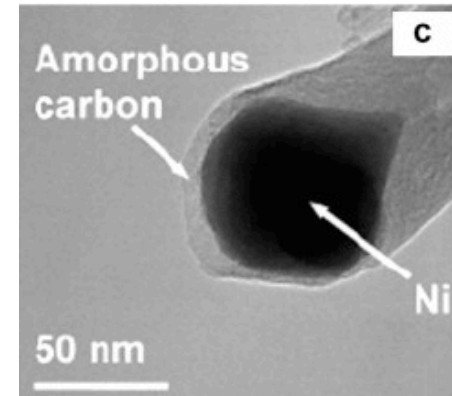
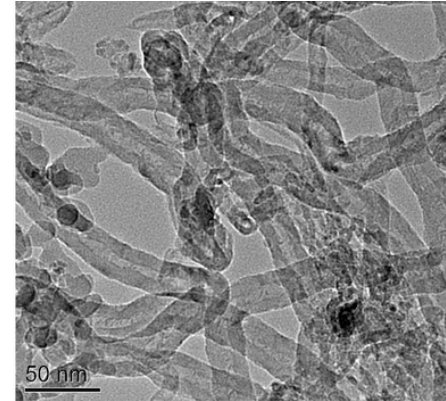
Nanotubi di Carbonio (XVI)

Purificazione (I)

I CNTs appena prodotti contengono residui carboniosi e di catalizzatore, che devono essere eliminati per migliorare le capacità di trasporto elettrico.

Trattamenti chimici

- ossidazione in fase gassosa utilizzando aria, O_2 , Cl_2 , H_2O , etc: efficace e rapida, rimuove principalmente depositi carboniosi, quindi rende necessario un ulteriore step per eliminare residui metallici;
- ossidazione in fase liquida usando trattamenti acidi e reflusso: efficace e veloce;
- ossidazione elettrochimica, di solito svolta in ambiente acido per sciogliere residui metallici: efficace ma un po' più lenta dei due processi precedenti



Svantaggi: spesso questi metodi creano danni fisici ai CNTs (aperture delle punte e delle pareti, funzionalizzazioni con composti ossigenati non volute, tagli dei nanotubi).

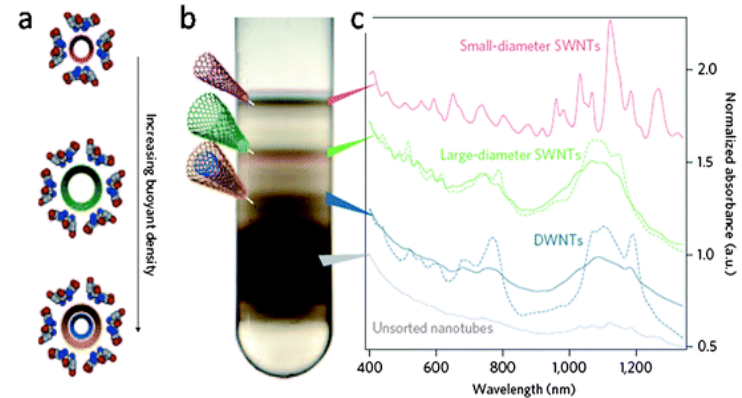
Vantaggi: se correttamente svolte queste procedure portano a CNTs molto puliti, che possono essere usati come base di partenza per processi successivi.

Nanotubi di Carbonio (XVII)

Purificazione (II)

Trattamenti fisici

- sospensione: si utilizzano surfattanti per unbundling e sospensione vera e propria; efficace solo quando le impurità non sono presenti in grande quantità, assistita da sonicazione, veloce, in genere seguita da ulteriori trattamenti.
- filtrazione: CNTs di diverse dimensioni, nanoparticelle di carbonio amorfo e di metallo possono essere filtrate con membrane appropriate. Le filtrazioni vengono effettuate sotto pressione, assistite da sonicazione e surfattanti. Metodo moderatamente efficace (le particelle all'interno dei CNTs non riescono ad essere eliminate) e molto lento.
- centrifugazione: si basa sul fatto che due particelle di masse diverse in un liquido si posizionano in punti diversi di un contenitore tubolare quando sottoposte a gravità. Richiede una preventiva dispersione dei CNTs in un liquido. Può essere usata per separare CNTs semiconduttori dai conduttori. Efficace per rimuovere residui carboniosi ma non per quelli metallici, e molto lenta.
- riscaldamento: alte T (sopra i 1400 °C) in atmosfera inerte o vuoto possono sia evaporare i residui metallici che rigenerare difetti nelle pareti dei CNTs. Questo approccio non è però efficace rispetto ai residui carboniosi, perché tende a grafitizzarli, rendendoli più resistenti verso ulteriori tentativi di eliminazione. Inoltre è molto energy-intensive.
- elettroforesi: campi elettrici possono separare i CNTs da particelle cariche (metalli). È utilizzabile solo per quantità piccole di materiale, che deve essere comunque avere i bandoli sbrogliati prima del trattamento.

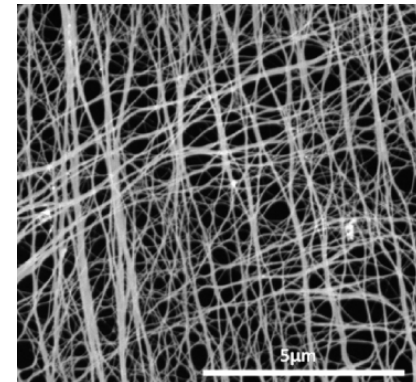
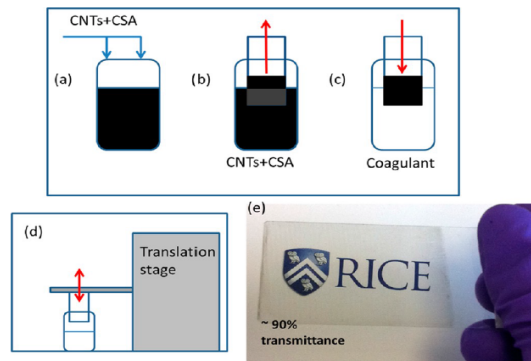


Nanotubi di Carbonio (XVIII)

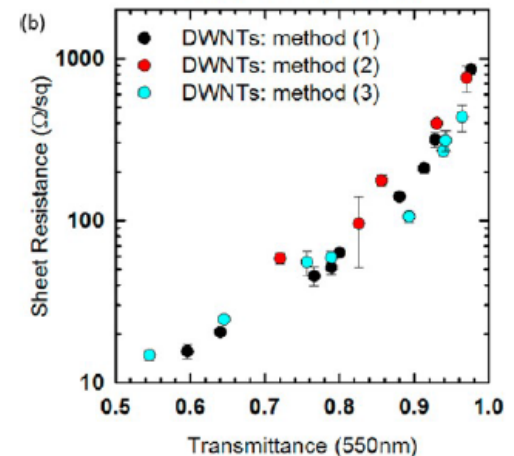
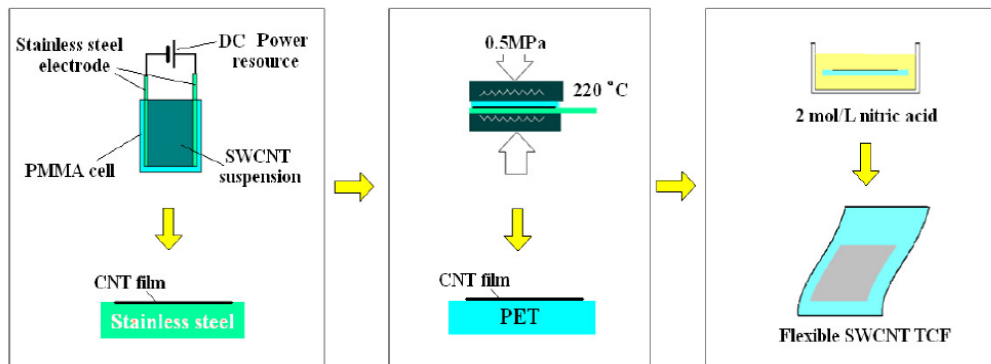
Deposizione di films sottili (I)

Una volta ottenuta una soluzione/dispersione, la fabbricazione di un film trasparente conduttivo si può svolgere con gli stessi metodi utilizzati per le plastiche conduttive:

- spin coating;
- blade coating;
- spray coating;
- inkjet printing;
- dip coating;
- etc.



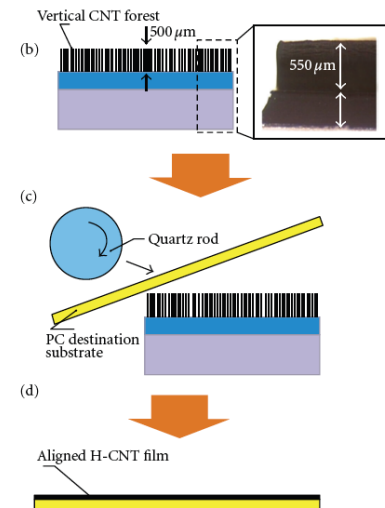
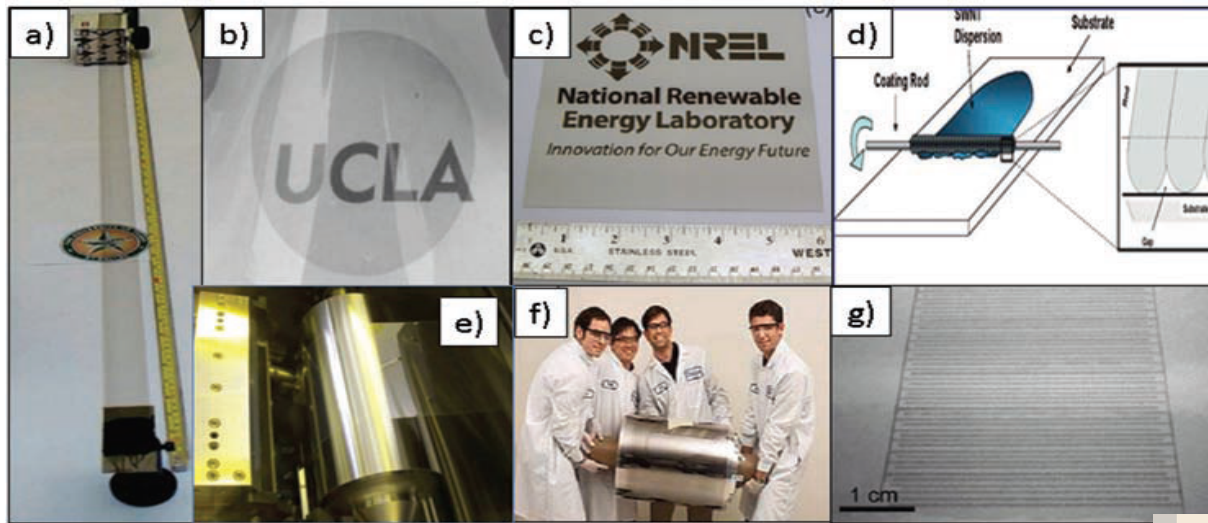
Si possono usare anche altri metodi, per esempio basati sull'elettrochimica.



Nanotubi di Carbonio (XIX)

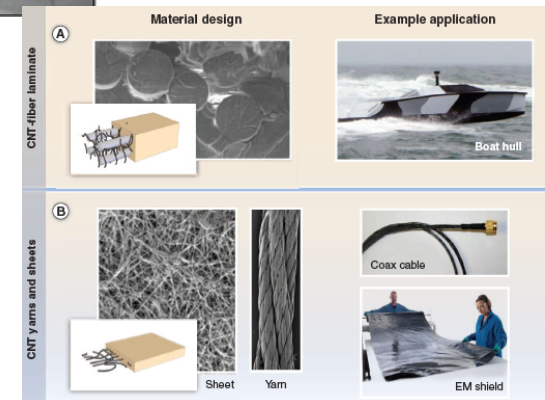
Deposizione di films sottili (II)

Poiché i CNTs sono quasi monodimensionali, possono essere depositi sul substrato con orientazioni preferenziali. Diversi metodi disponibili: elettroforesi, stiramento, allineamento via flusso, sfregamento meccanico, ecc.



Finora films trasparenti e conduttivi a base di CNTs sono stati prodotti in laboratorio e scalati per produzioni industriali, ma per ora non sono arrivati sul mercato. Alcune applicazioni stanno venendo testate sul campo (principalmente applicazioni militari).

<http://www.plasan-na.com/tortech-carbon-nano-tube-technologies/>



Nanotubi di Carbonio (XX)

Non è facile essere una meraviglia scientifica e tecnologica

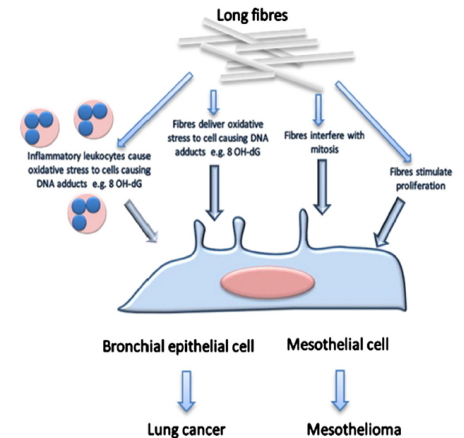
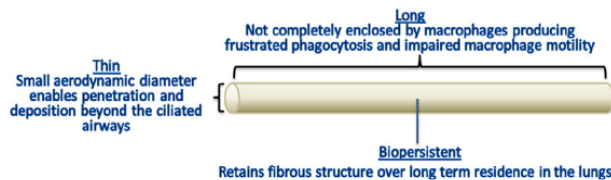
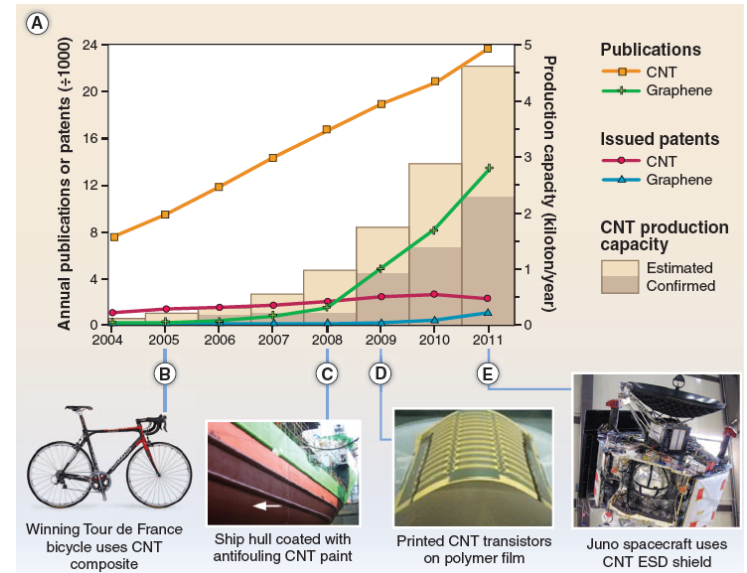
Nonostante gli sforzi profusi in ricerca, i CNTs hanno ancora alcuni problemi per l'applicazione pratica in elettrodi trasparenti:

- resistenza superiore rispetto ai TCOs (centinaia di Ohm/square rispetto alle decine per i TCOs);
- l'elevato aspect ratio porta spesso alcuni tubi a protrudere dalla superficie su cui sono depositati, causando fortissimi campi elettrici locali che danneggiano l'operatività del dispositivo;
- In generale la rugosità dei films di CNTs limita l'omogeneità dei films stessi, riducendo le performances dei dispositivi.

Ulteriori applicazioni prospettate:

Cavi, Batterie e Capacitori, Adesivi, Circuiti Flessibili, Compositi (già sul mercato), Sensori.

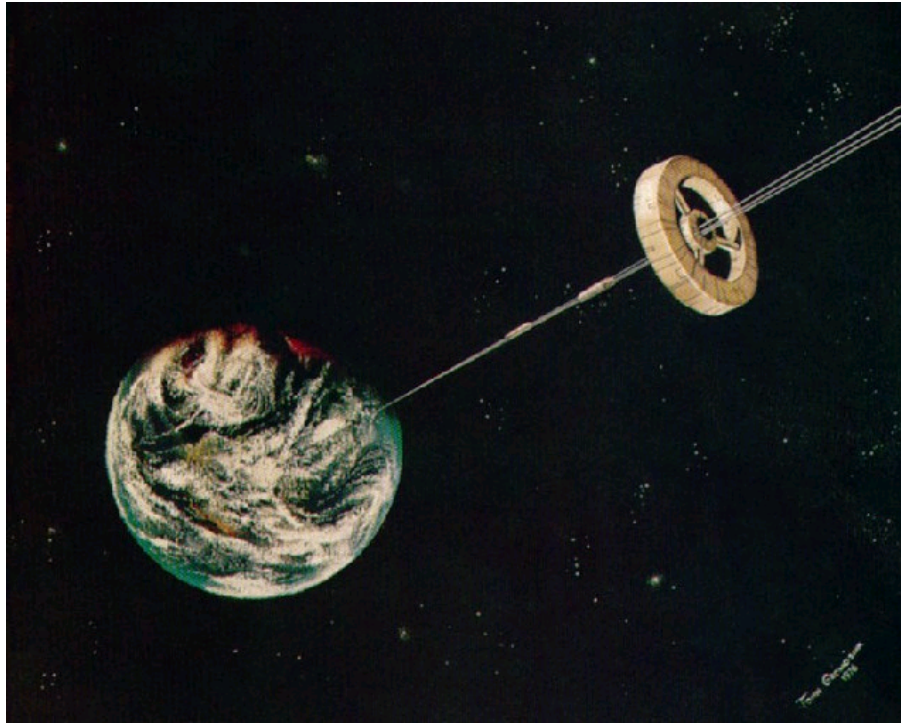
A margine: **problemi sanitari**. I bandoli di CNTs sono molto simili alle fibre di asbesto (amianto), e alcuni studi hanno mostrato che bandoli con lunghezze > 15 μm) possono in effetti indurre infiammazioni e tumori polmonari.



Nanotubi di Carbonio (XXI)

Applicazioni fantascientifiche (?) (I)

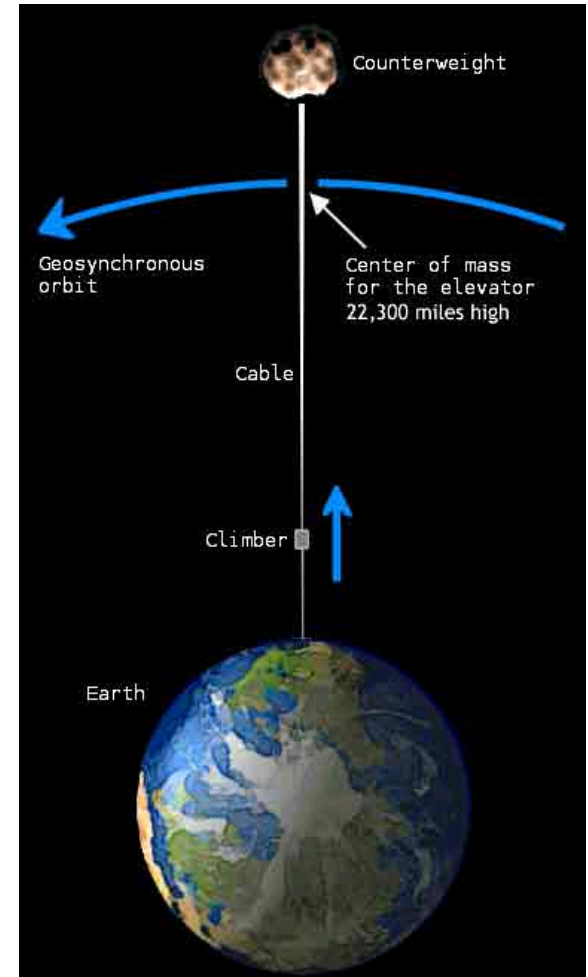
The Fountains of Paradise, Arthur C. Clarke, 1979



<https://www.youtube.com/watch?v=SbGdDe5gSj8>

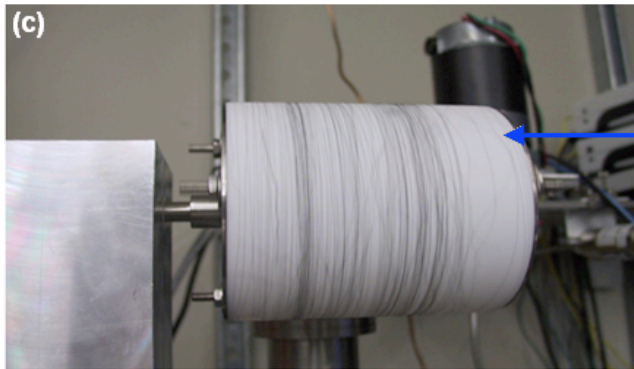
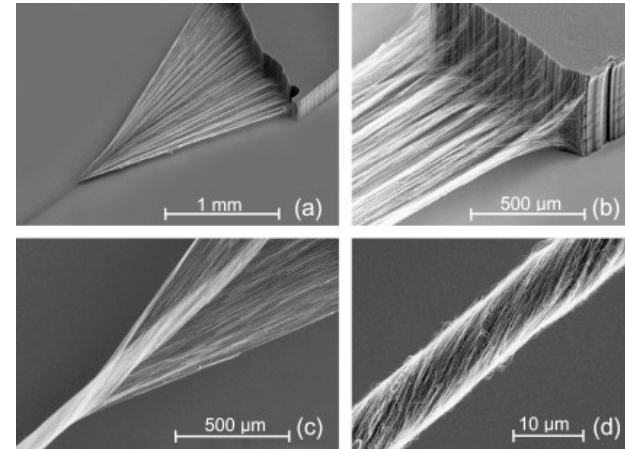
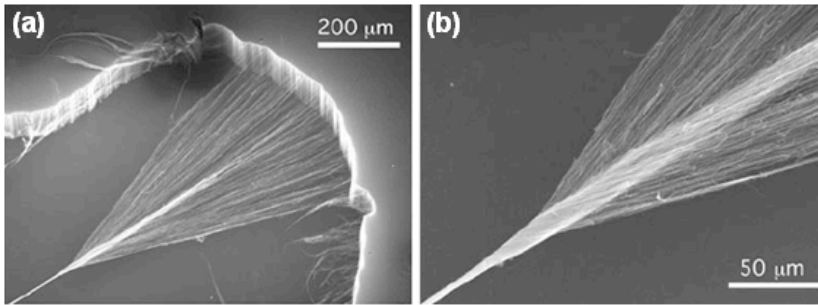
Intervistatore: "Quando pensa che l'ascensore spaziale possa essere davvero costruito?"

Arthur C. Clarke: "circa 50 anni dopo che tutti avranno smesso di ridere." (In interviste successive Clarke ha ridotto questo tempo a 10 anni).

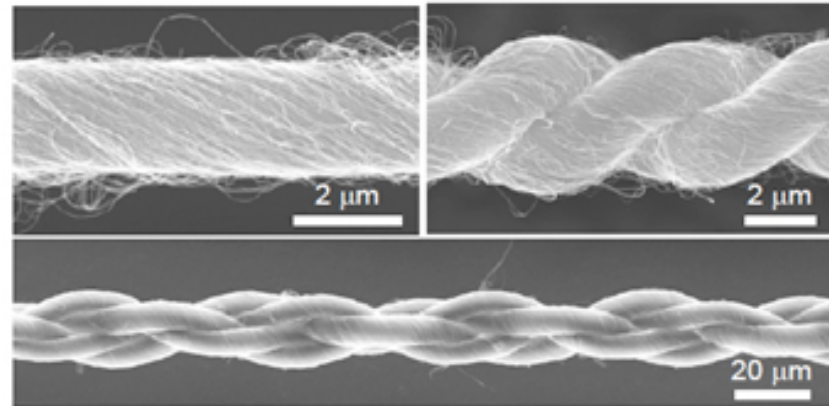


Nanotubi di Carbonio (XXII)

Applicazioni fantascientifiche (?) (II)



A nanotube fiber wound on a spindle



La tecnologia per fabbricare fibre di CNTs esiste già, ma queste fibre conservano solo il 20% delle proprietà meccaniche dei CNTs singoli.

<https://www.youtube.com/watch?v=4XDJC64tDR0>