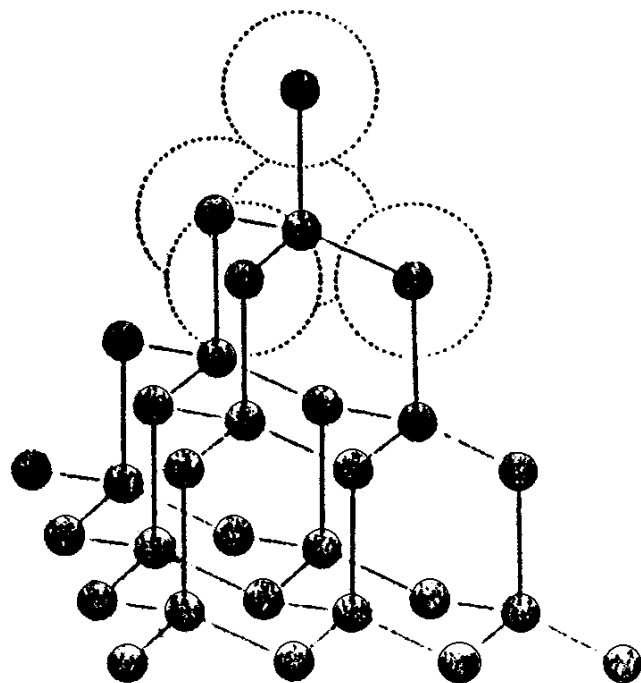
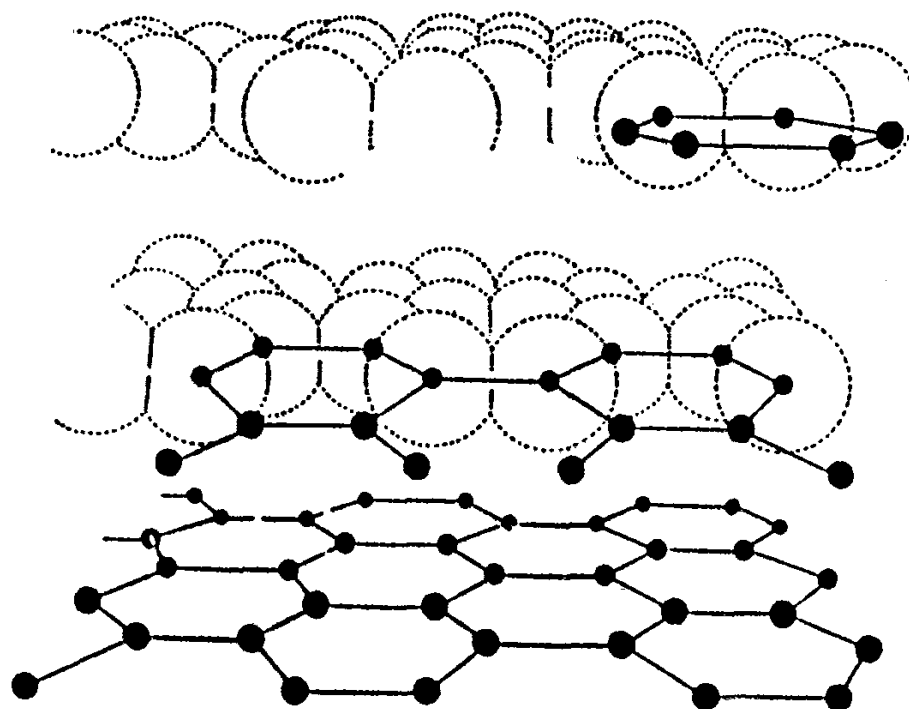


Solidi covalenti

Sono quei solidi in cui tutti gli atomi in esso presenti sono tra loro legati attraverso legami covalenti, sono quindi dei solidi molto stabili.



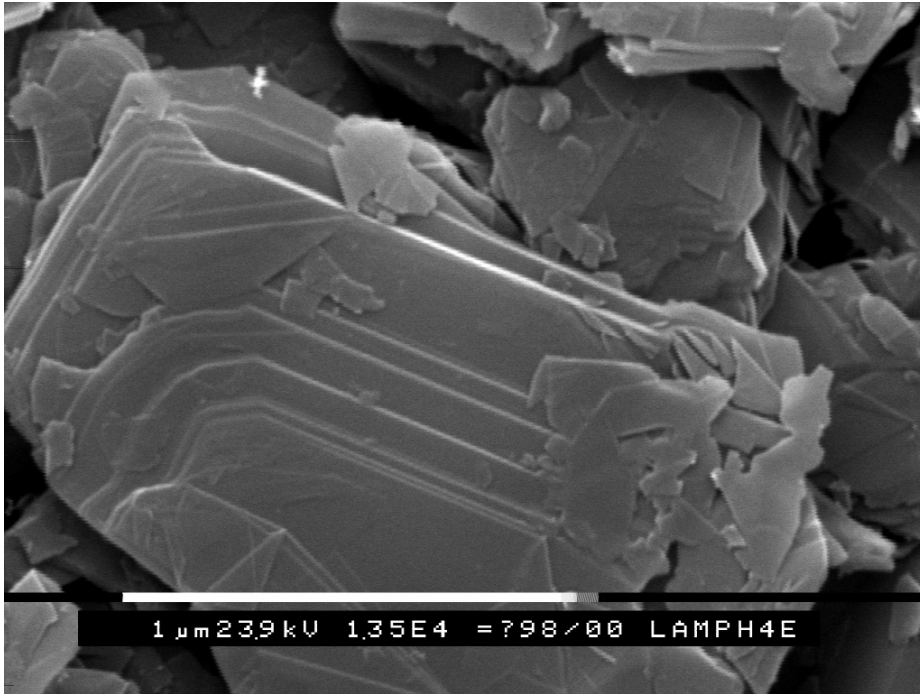
Struttura del diamante



Struttura a strati della grafite

$$T_{\text{fusione}} = 3500\text{ }^{\circ}\text{C}$$

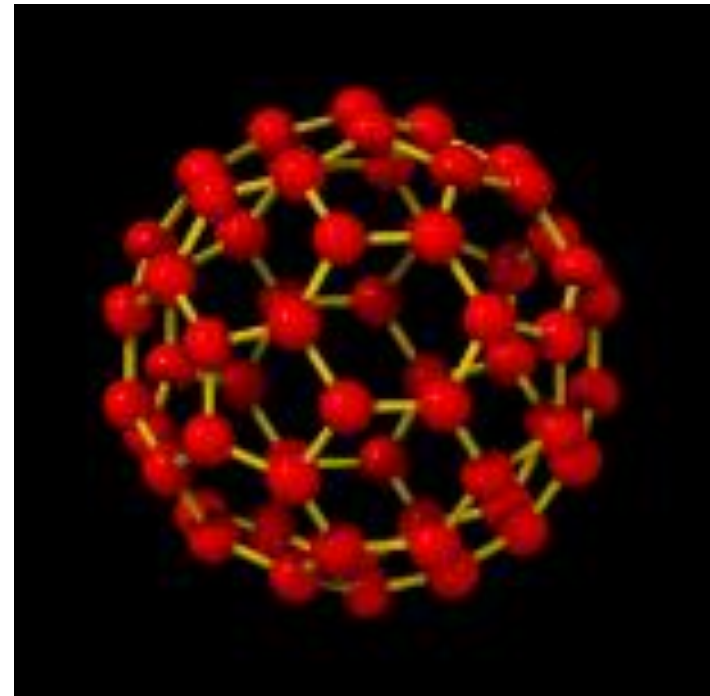
$$T_{\text{ebollizione}} = 4200\text{ }^{\circ}\text{C}$$



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

Oggi è nota un'altra forma allotropica del carbonio cristallino il fullerene

L'allotropia è quella caratteristica per cui alcuni elementi possono presentarsi in due o più forme diverse che differiscono per la struttura molecolare



Il diamante è costituito esclusivamente da atomi di carbonio legati da legami covalenti in *geometria tetraedrica* cristallizza nel gruppo spaziale cubico Fd-3m (la cella elementare è un cubo di lato di 3.57 Å)

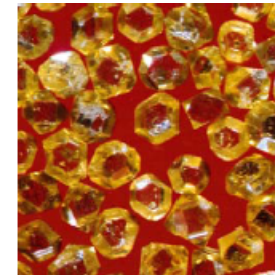
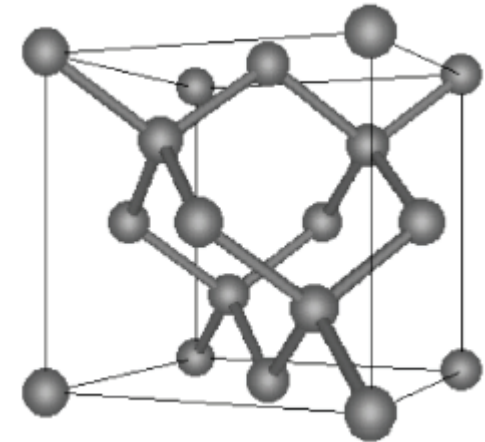
Caratteristiche:

Elevata durezza (il diamante è la sostanza più dura esistente)

Tra i solidi covalenti ha la più elevata conducibilità termica

Tra i solidi covalenti ha la minore conducibilità elettrica

Se opportunamente tagliato ha una elevatissima capacità di rifrazione della luce (è la gemma preziosa per eccellenza).

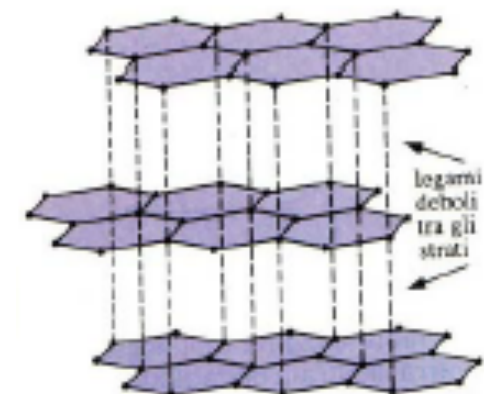


La grafite è un solido cristallino che si presenta nel *gruppo spaziale esagonale* P63/mmc oppure nel gruppo trigonale R-3m

Caratteristiche:

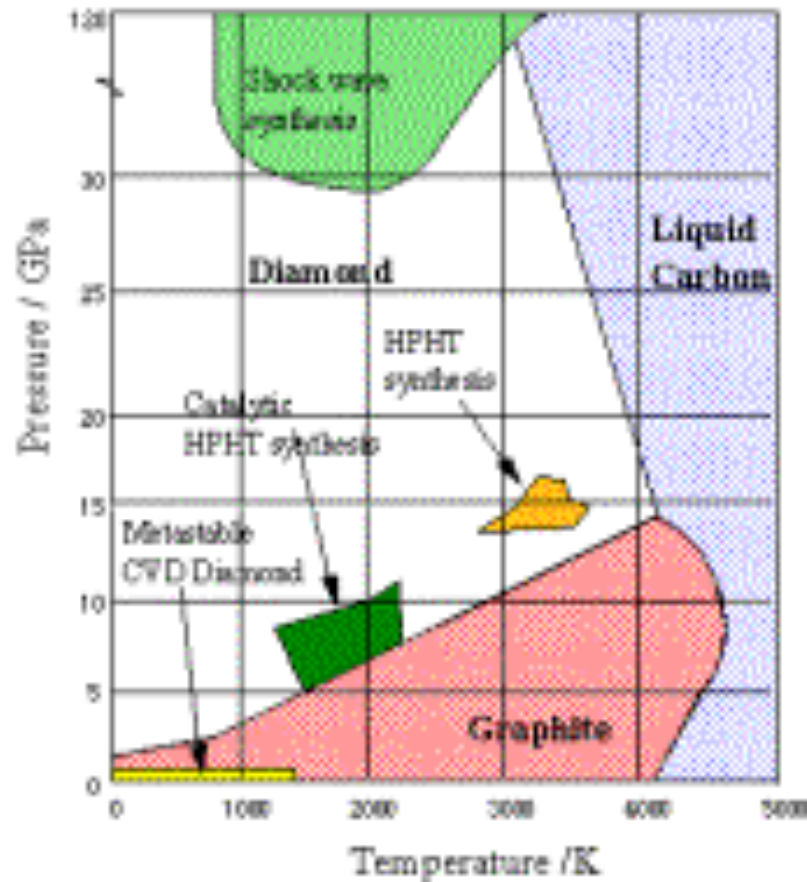
Elevata conducibilità elettrica

Capacità lubrificanti

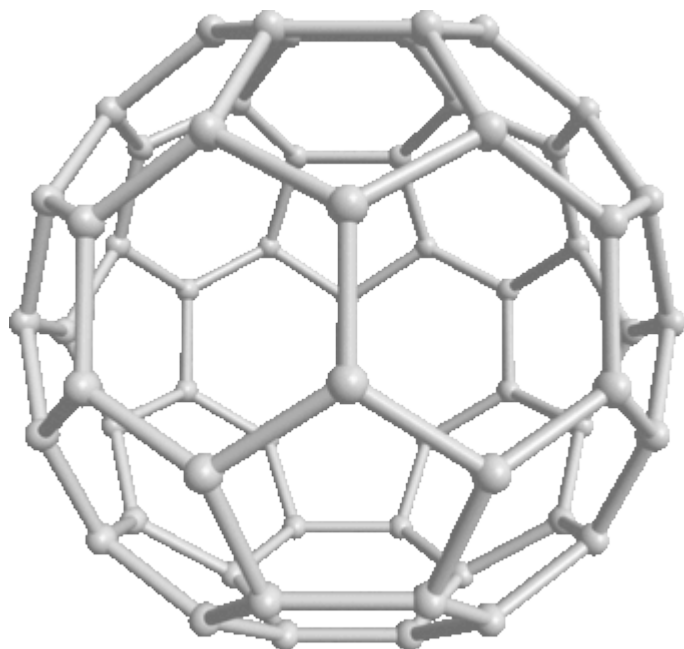


Il diagramma di fase del carbonio tratto da: F.P. Bundy,

(*The P,T Phase and Reaction diagram for elemental Carbon*, 1979, "J. Geophys. Res." 85 (B12) (1980) p. 6930,



Il diamante si può ottenere dal carbonio (grafite) a pressioni elevate (6 – 10 GPa = circa 60000 – 100000 atm) e temperature intorno ai 1500 - 2300 °K (area verde scuro).



Molecola del fullerene C_{60}

I Fullereni

I fullereni sono delle "gabbie" approssimativamente sferiche formate da un arrangiamento ordinato di strutture esagonali e pentagonali di atomi di carbonio.

La quantità di poligoni presenti e la loro relativa proporzione determinano la forma e le dimensioni del fullerene. Il primo fullerene scoperto è il C_{60} (*buckminster fullerene*: 60 atomi di carbonio) cristallizza nel sistema cubico, gruppo spaziale Fm-3m, cella unitaria con $a = 14.17 \text{ \AA}$ ed è mostrato nella figura

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

Definizione di nanotubo di carbonio

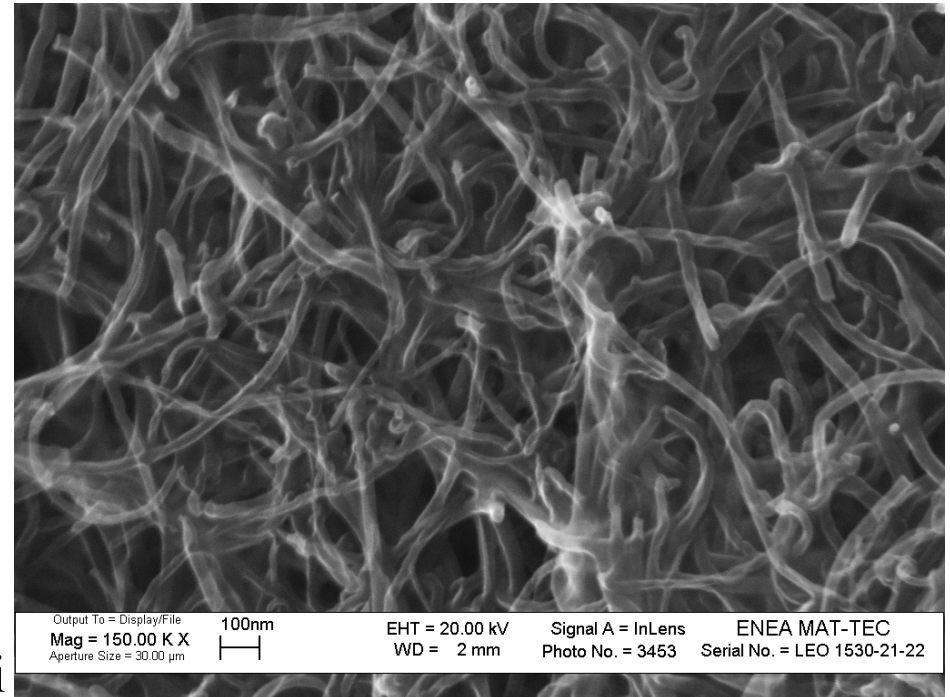
E' estremamente difficile dare una definizione precisa dei nanotubi di carbonio, soprattutto a causa dell'enorme varietà di taglie e conformazioni che essi possono avere.

In generale è possibile dividere i nanotubi in due grandi famiglie :

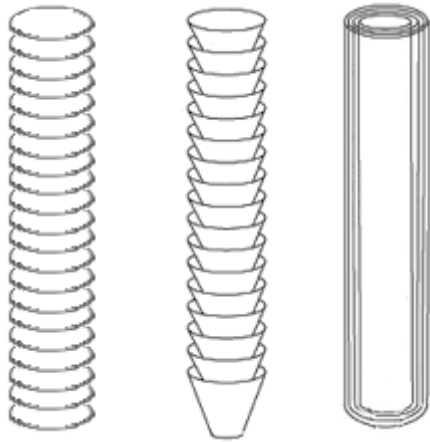
nanotubi a parete singola
(single-walled nanotubes, o **SWNT**) e i
nanotubi a parete multipla
(multi-walled nanotubes, o **MWNT**).

I SWNT possono essere considerati, per conformazione e struttura, come degli appartenenti alla famiglia dei *fullereni*,

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".



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 nm.

platelet – herringbone - tubolari

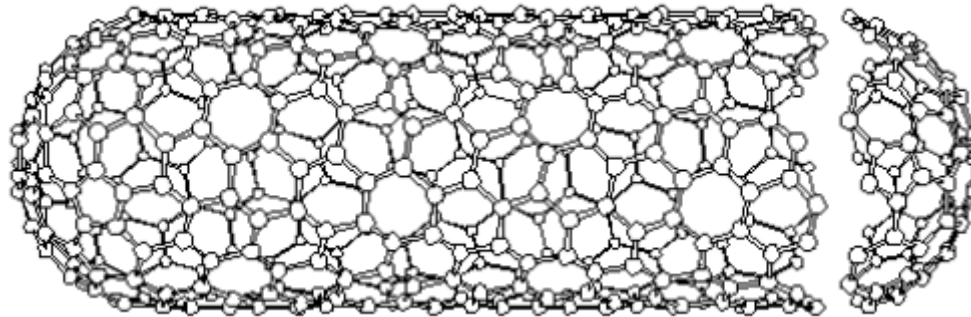
Queste fibre possono avere strutture molto differenti, spaziando dai "*graphite whiskers*", costituiti da *uno strato di grafite arrotolato più volte su se stesso*, fino alle fibre "platelet", costituite da strati di grafite perpendicolari all'asse della fibra.

In generale è possibile dividere i nanofilamenti in tre grandi famiglie, a seconda dell'angolo esistente tra piano degli strati di grafite e l'asse del filamento.

- ▶ Le fibre “platelet” (angolo = 90° , grafite perpendicolare all'asse)
- ▶ Le fibre “herringbone”, o a "spina di pesce" ($0^\circ < \text{angolo} < 90^\circ$)
- ▶ Le fibre tubolari (angolo = 0°)

Nanotubi a parete singola - SWNT

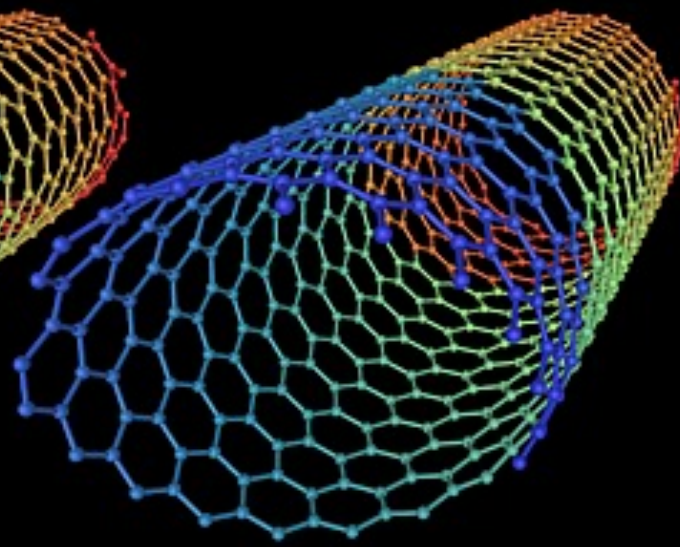
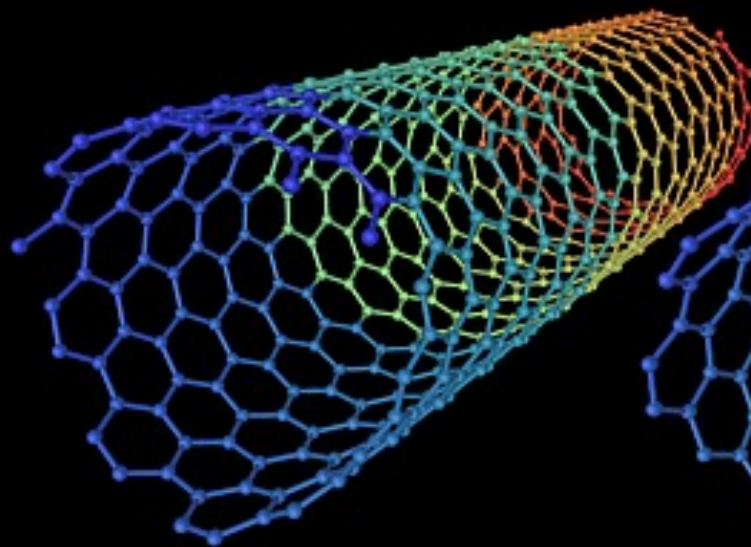
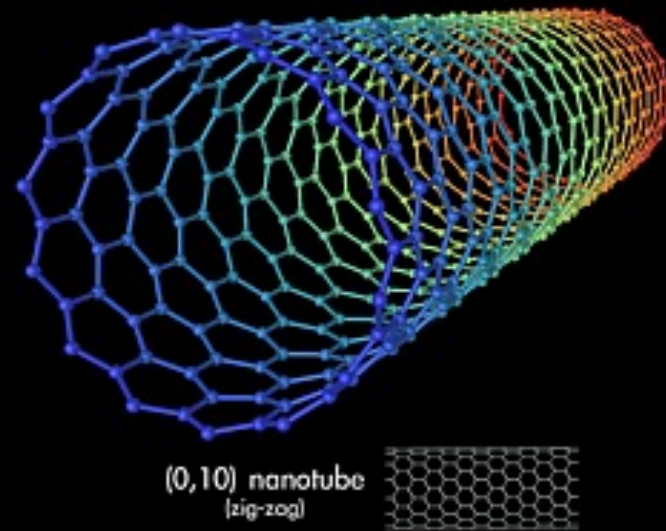
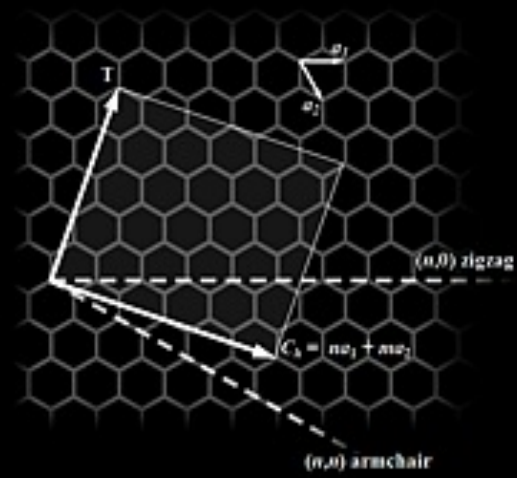
Un **SWNT *ideale*** può essere descritto come un tubo in carbonio formato da uno foglio di grafene arrotolato su se stesso a formare un cilindro, chiuso alle due estremità da due calotte emisferiche.



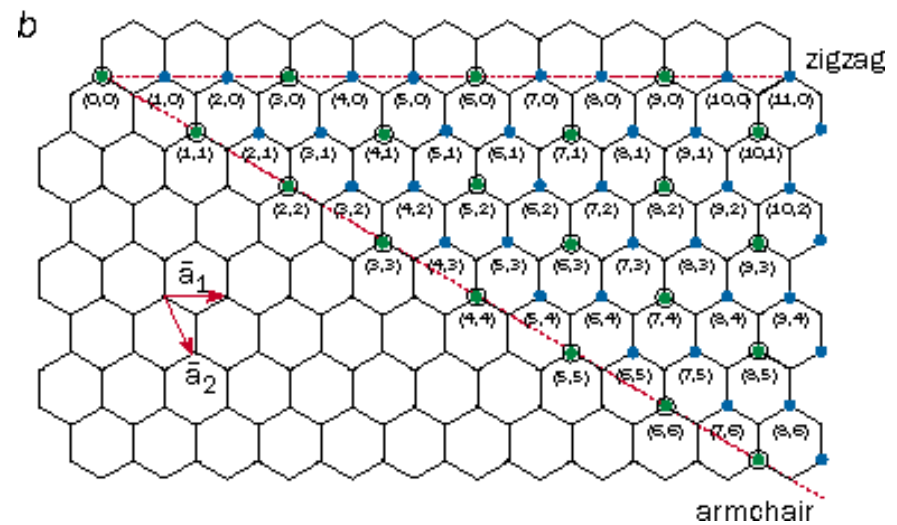
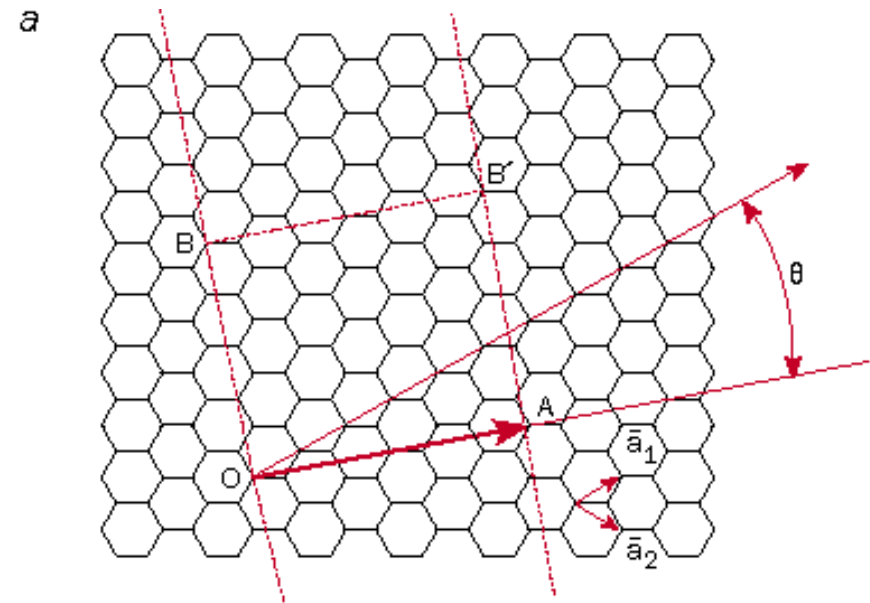
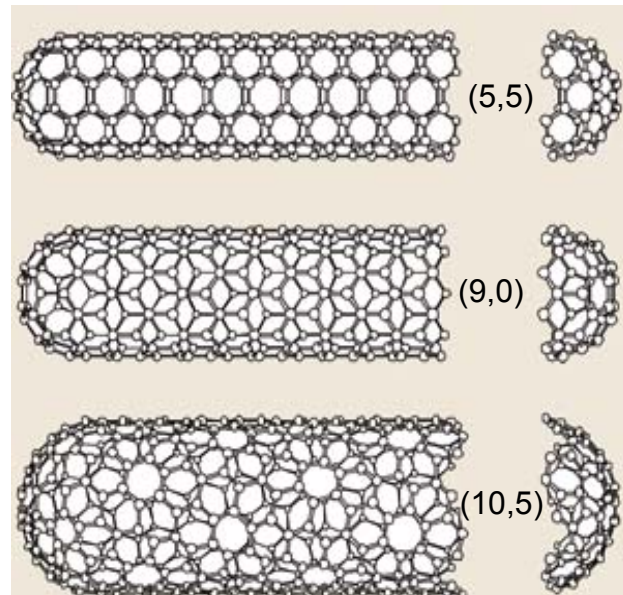
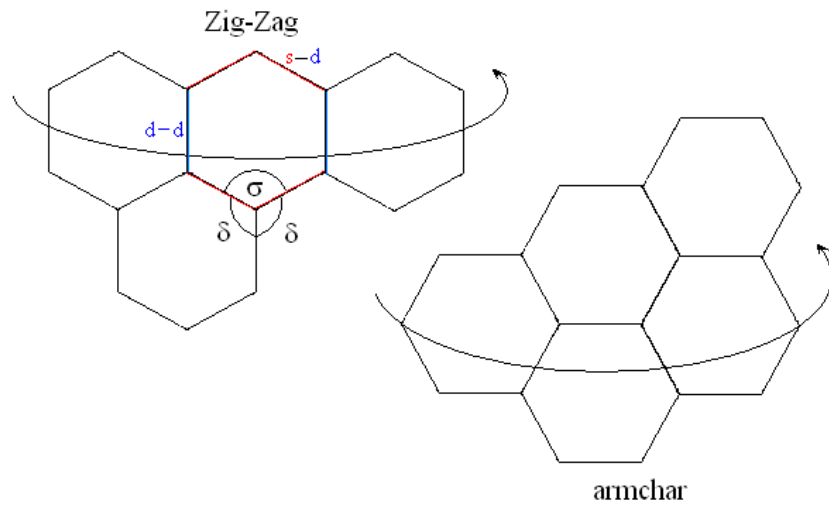
Il ***corpo del nanotubo è formato da soli esagoni***, mentre le strutture di chiusura (le due semisfere) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni. Per questa ragione i SWNT possono essere considerati come una sorta di "fullereni giganti".

Il ***diametro di un SWNT è compreso tra un minimo di 0,7 nm e un massimo di 10 nm***, ma nella stragrande maggioranza dei casi il diametro è inferiore ai 2 nm.

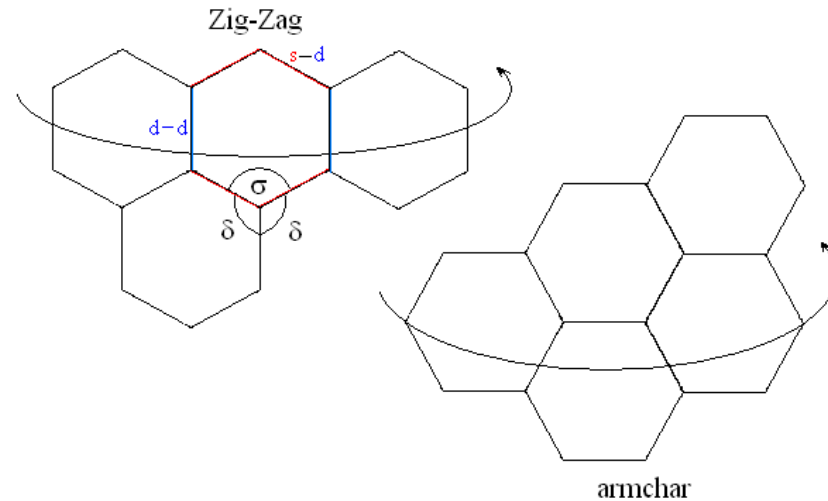
L'elevatissimo rapporto ($10^4 - 10^5$) tra lunghezza e diametro dei SWNT consente di considerarli come delle ***nanostrutture virtualmente monodimensionali***, e conferisce a queste molecole delle proprietà peculiari.



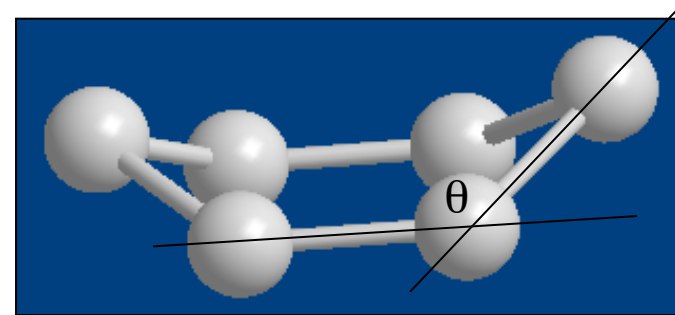
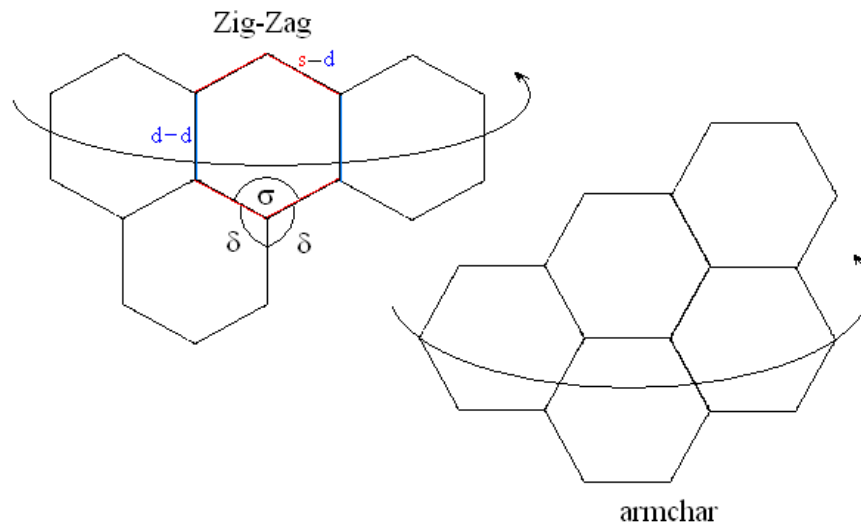
Nanotubi di carbone



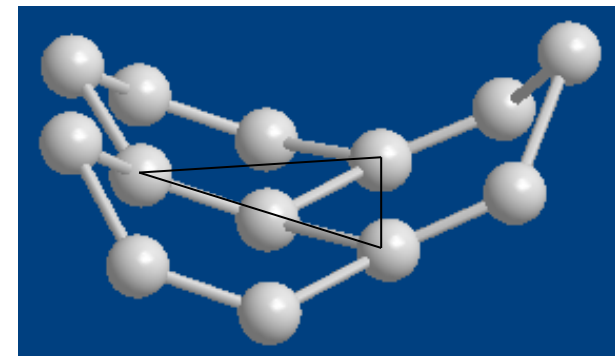
Qualche considerazione di carattere geometrico



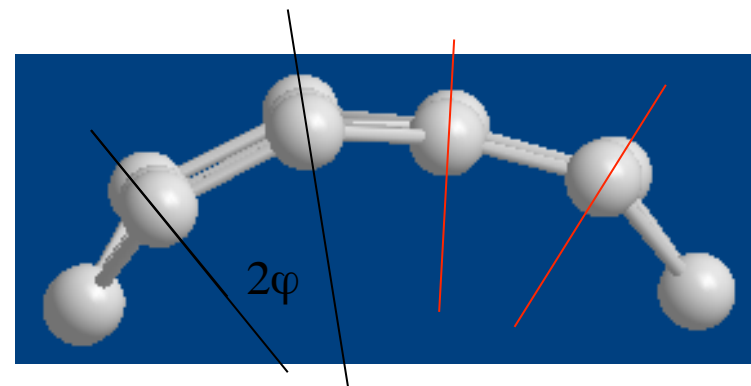
- a) la somma degli angoli tra i tre legami che ogni carbonio forma con i carboni adiacenti deve essere minore di 360° , altrimenti non si avrebbe curvatura, ma planarità;
- b) di questi tre angoli, due (di tipo δ) sono tra di loro eguali, e diversi dal terzo, di tipo σ ;
- c) σ e δ non sono tra di loro indipendenti; noto l'uno, nonché l'indice n del nanotubo in questione, si può calcolare l'altro;
- d) gli anelli esagonali di atomi di carbonio non sono planari, ma ripiegati come quello del cicloesano a barca;
- e) in ciascun anello a barca, ci sono quattro atomi di tipo d (da deck = ponte), tra di loro complanari, e due di tipo s (da stem & stern, cioè prua e poppa), non complanari con quelli d, e posti su posizioni diametralmente opposte;



- f)** l'angolo θ tra il piano del ponte e quello di prua o di poppa si può calcolare e dipende solo da n e da σ (o da δ);
- g)** ogni atomo è posto alla giunzione di tre anelli, ed è di tipo d per due di essi, e di tipo s per il terzo;
- h)** dei tre legami che ogni atomo forma, uno è di tipo $d-d$, e due di tipo $d-s$;
- i)** i tre atomi legati da un qualsiasi atomo non sono complanari con esso; i tre legami in questione definiscono un triedro di cui l' atomo centrale occupa il vertice;
- j)** esiste un piano (isoclinale) rispetto a cui i tre legami che formano il triedro presentano lo stesso angolo φ di non-planarità (o piramidalizzazione); da esso dipendono diverse proprietà del nanotubo;
- k)** si può dimostrare che φ dipende solo da n e da σ ;



- l)** la non-planarità del carbonio trigonale dei nanotubi lo rende di natura intermedia tra sp^2 e sp^3 , come confermato sperimentalmente dalla maggior facilità che i nanotubi presentano, rispetto alla grafite, nel formare prodotti idrogenati; l'angolo φ potrebbe fornire una prima rozza stima della percentuale dei due tipi di ibridazione presenti in tali carboni;
- m)** gli assi, degli orbitali p non ibridizzati, sono perpendicolari al rispettivo piano isoclinale, ma non all'asse del nanotubo;
- n)** quando gli assi degli orbitali p appartengono a due carboni adiacenti, essi non sono paralleli;
- o)** se i due carboni adiacenti formano un legame d-d, i predetti assi sono complanari e l'angolo tra di essi è 2φ ;
- p)** se i due carboni adiacenti formano un legame d-s, i predetti assi non sono complanari, ma sghembi; l'angolo ψ tra di essi è funzione dello sfalsamento laterale 2φ e di quello frontale ω ;
- q)** il disallinamento degli assi degli orbitali p sui carboni adiacenti produce tra di essi una sovrapposizione minore che nella grafite; ne deriva una meno efficace delocalizzazione degli elettroni π sul nanotubo, che si riflette sulle proprietà elettroniche del materiale;
- r)** i nanotubi (9;0) e (5;5) vengono facilmente chiusi alle loro estremità da “cappe” semifullereniche del C₆₀, con all'apice un anello esagonale nel caso degli ZZ, e pentagonale per gli AC.

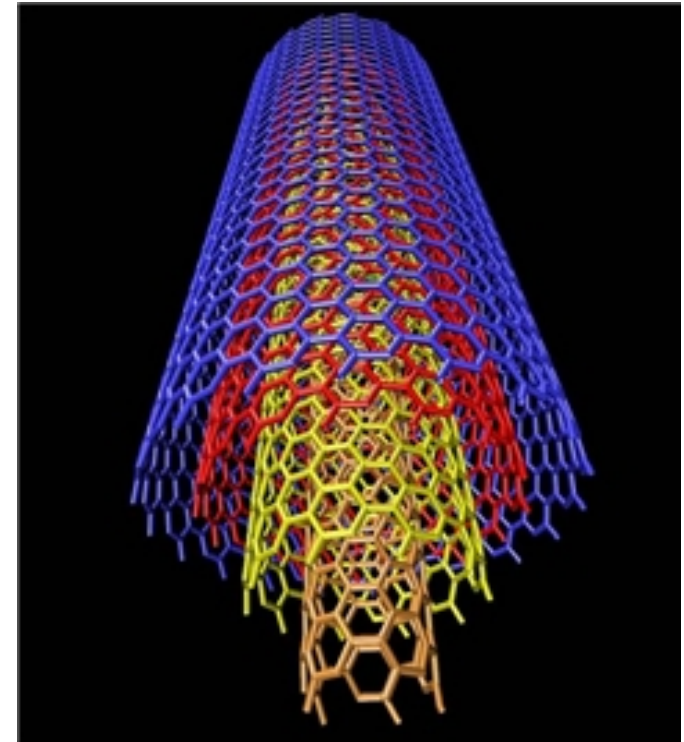
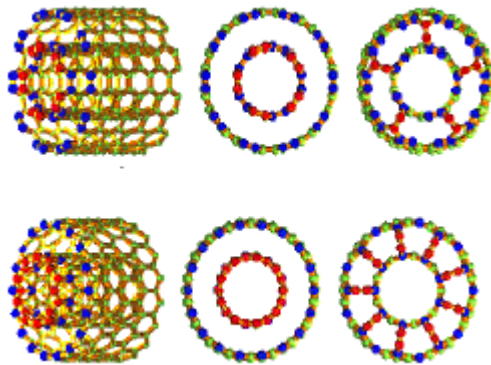


Nanotubi a parete multipla - MWNT

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

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.

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



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.

Proprietà e possibili usi

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**
- ▶ **l'assenza di difetti strutturali nel reticolo cristallino.**

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.

Difficoltà principali:

- isolare un nanotubo per poterlo sottoporre ai test,
- 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.

Il *modulo di Young teorico* di un nanotubo può arrivare sino a **4 TPa**, la sua *resistenza a trazione* (tensile strenght) dovrebbe essere di **circa 220 GPa** (100 volte più grande di quella dell'acciaio, a fronte di un peso 6 volte minore).

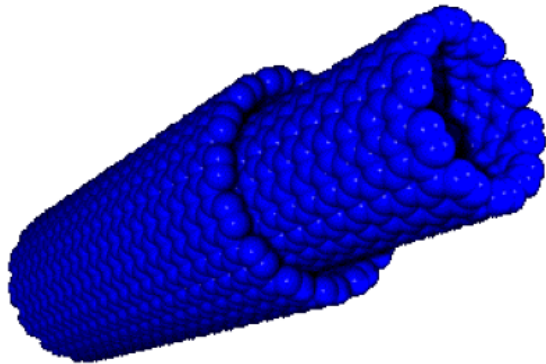
Resistenza alla rottura per trazione e flessibilità

Uso come fibre

Il problema tecnologico principale al momento è l'impossibilità di costruire tali fibre di dimensioni macroscopiche.

Attualmente si cerca quindi di sfruttare le loro proprietà di resistenza meccanica legate alle loro piccole dimensioni solo in applicazioni speciali di alto livello.

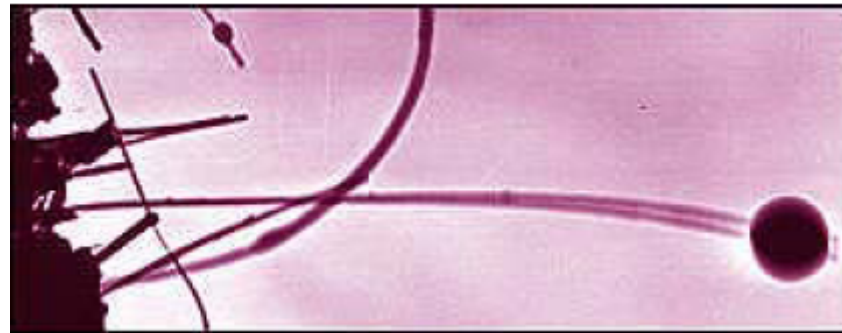
**"nano-molla" o
"nanoammortizzatore"**



Un gruppo di fisici dell'università di Berkeley è riuscito ad utilizzare un MWNT come se fosse un tubo telescopico

Sensibilità ai campi elettrici

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



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 infatti delle sorprendenti proprietà di conduttività che cambiano secondo la loro geometria:

SWNT "armchair" mostrano un comportamento metallico,

SWNT "Zig-Zag" e "Chirali" con $(n_1 - n_2) = 3k$, dove $k \neq 0$, sono semiconduttori con un band gap piccolo; tutti gli altri sono semiconduttori con un band gap inversamente proporzionale al diametro del nanotubo.

MWNT perfetti hanno proprietà elettroniche simili a quelle dei SWNT perfetti.

Il trasporto elettronico nei SWNT e nei MWNT metallici ha luogo nel senso della lunghezza del tubo, per cui sono in grado di trasportare correnti elevate senza surriscaldarsi (fenomeno chiamato conduzione balistica); Uso come "nanocavi" o "cavi quantici", o sostituire il silicio nel campo dei materiali per l'elettronica.

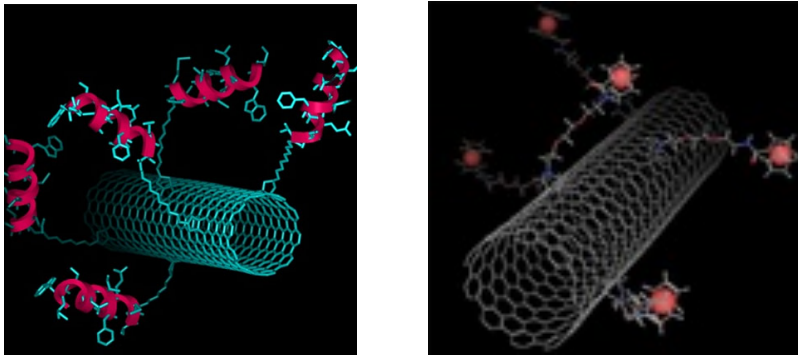
Per fare ciò **occorrerebbe però sviluppare una tecnica di produzione di nanotubi di forme e dimensioni diverse e strettamente controllabile**, cosa che al momento è ancora impossibile.

Sensori chimici

Dato che la conducibilità dei nanotubi dipende fortemente dalla struttura atomica, dal drogaggio chimico e dalle condizioni ambientali, è possibile utilizzare i nanotubi come sensori chimici.

Si è rilevato che per un SWNT semiconduttore esposto a 200 ppm di NO_2 la conducibilità elettrica può aumentare di tre ordini di grandezza in pochi secondi

L'esposizione a concentrazioni di NH_3 dell'ordine del 2% provoca una diminuzione della conducibilità di circa due ordini di grandezza.



Il meccanismo di funzionamento si basa sul fatto che le molecole di NO_2 si legano al nanotubo con trasferimento di carica dall'atomo di C alla molecola di NO_2 : questo corrisponde ad un drogaggio di tipo *p* del nanotubo semiconduttore; l'aumento delle lacune nel SWNT è responsabile dell'incremento della conduttanza.

Per un sistema a SWNT e NH_3 , il trasferimento di carica è da NH_3 al nanotubo e corrisponde ad un drogaggio di tipo *n*.

Adsorbimento di gas e capillarità

Le proprietà di capillarità, sono legate alla loro forma tubolare, *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, CO oppure acidi ossidanti come HNO_3 o H_2SO_4 .

Le proprietà di adsorbimento dei nanotubi in carbonio sono state studiate soprattutto nel caso dell'adsorbimento dell'idrogeno.

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
$\text{FeTiH}_{1.93}$	0.098	2
$\text{LaNi}_5\text{H}_{6.7}$	0.12	1.5
Mg_2NiH_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

Metodi di sintesi

Arco elettrico

Vaporizzazione laser

Sintesi mediante forno solare



si basano sulla vaporizzazione di un blocco di grafite
(e quindi lavorano ad altissima temperatura)

**CVD (Chemical Vapour
Deposition)**



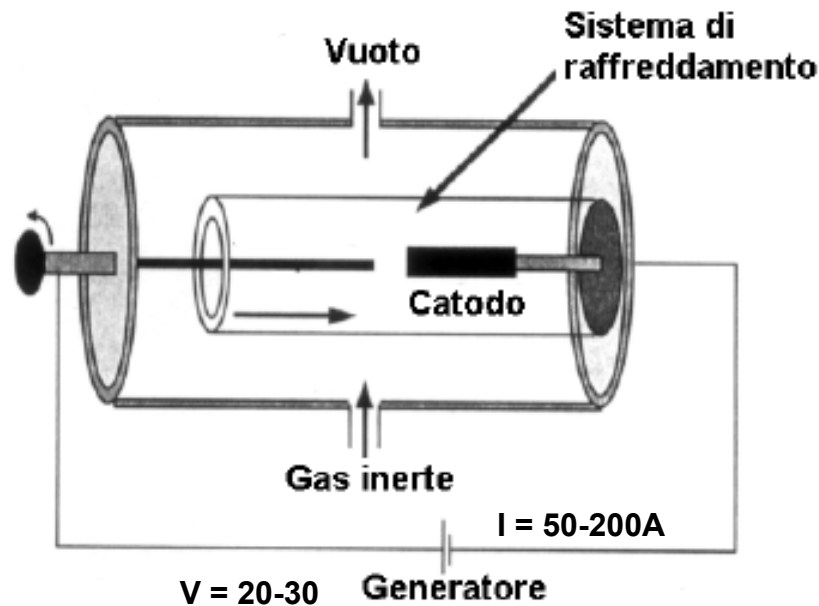
Si basa sulla decomposizione di un precursore
gassoso

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

Arco elettrico

E' 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 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).



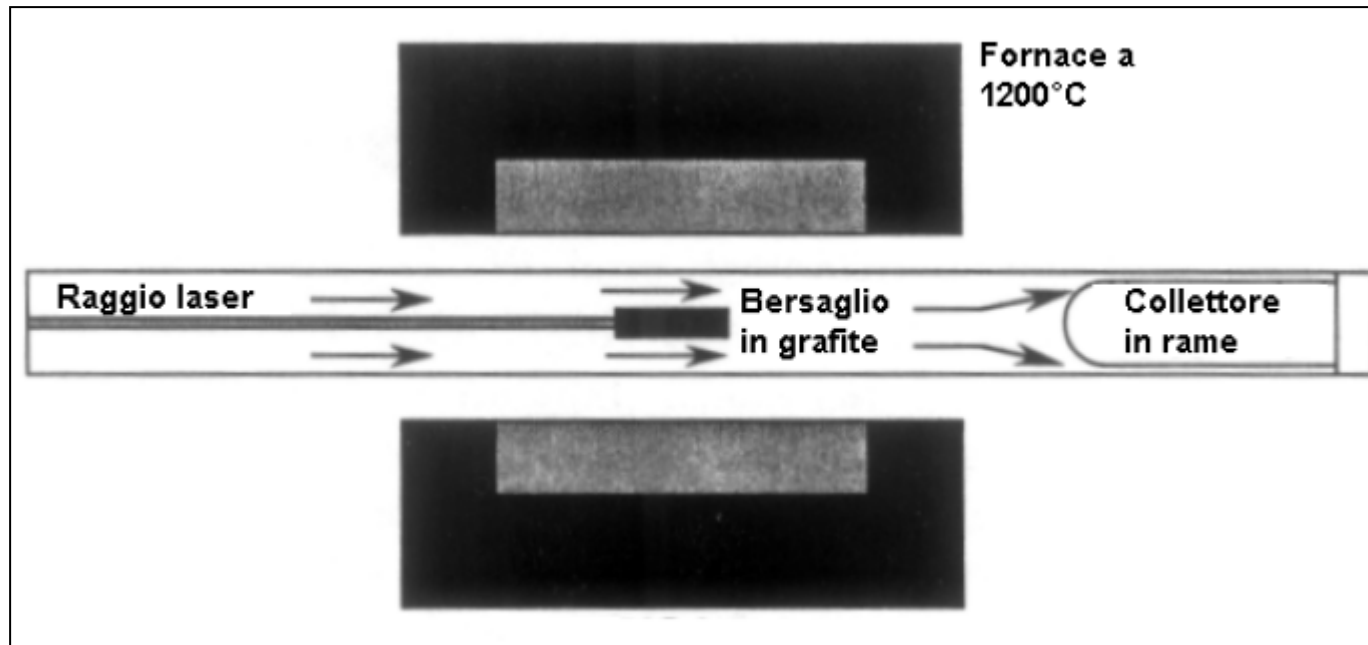
La temperatura tra i due elettrodi raggiunge i 4000°C , e questa temperatura elevata causa la sublimazione di una parte del carbonio dell'anodo.

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.

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*.

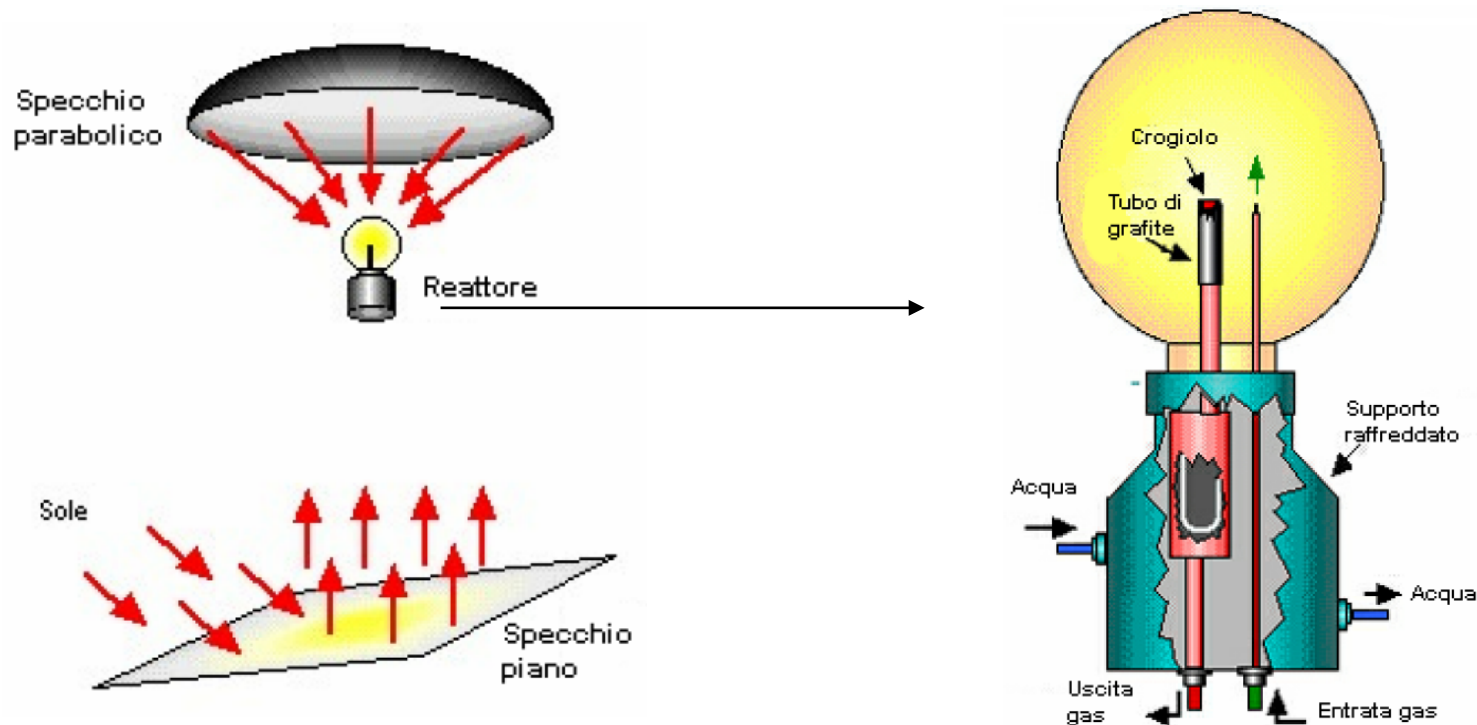
La vaporizzazione laser dà percentuali molto più elevate (fino al 70-90%) e una migliore qualità di nanotubi rispetto al sistema ad arco elettrico.



Sintesi mediante forno solare

Questo sistema utilizza l'energia solare concentrata per mezzo di un forno solare a specchio parabolico per vaporizzare la grafite mescolata al catalizzatore (cobalto, nichel, ittrio).

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 si forni più grandi (1000 KW)



CVD (Chemical Vapour Deposition)

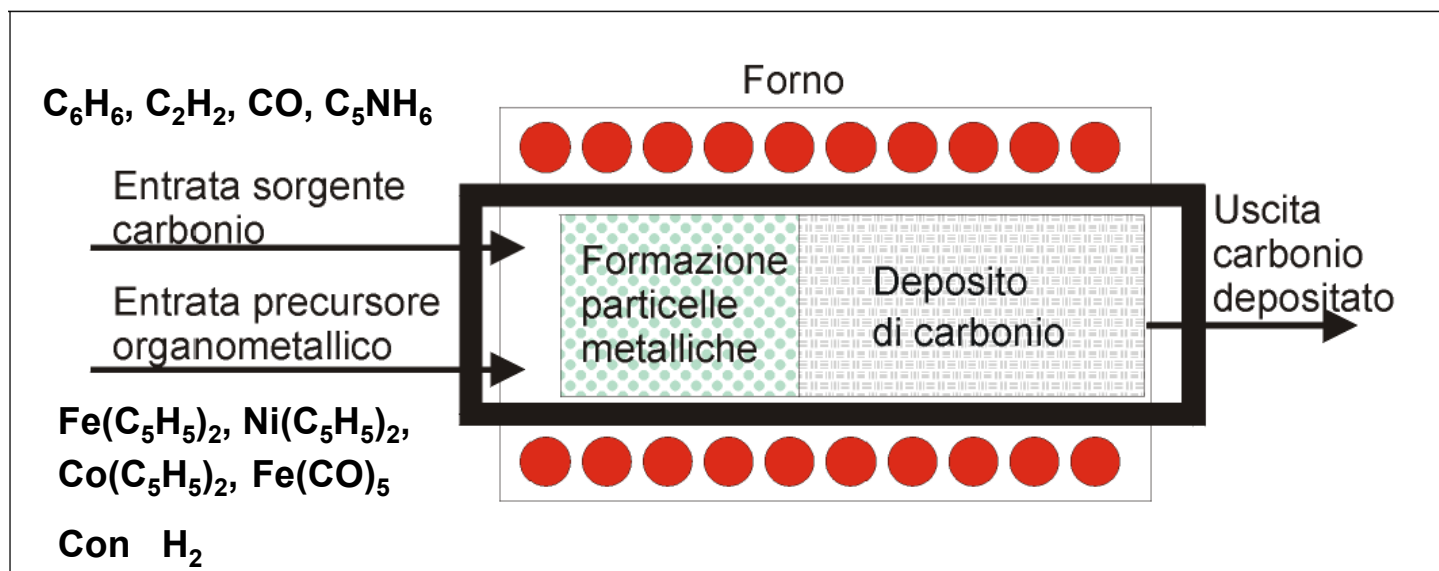
E' il solo metodo continuo (o semi-continuo) per la produzione di nanotubi, quindi il più interessante per le possibili applicazioni a livello industriale.

L'idea base è quella di inviare una sorgente gassosa di carbonio (CO oppure un idrocarburo) in un reattore riscaldato a 600-1200°C, in presenza di un opportuno catalizzatore.

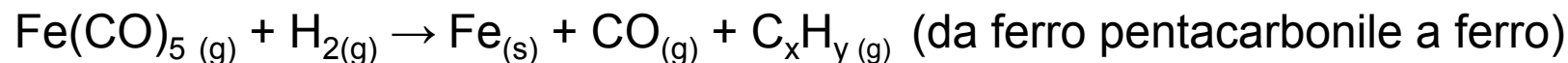
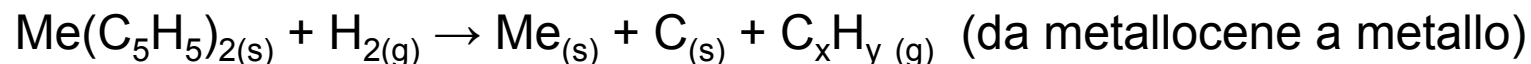
Se le condizioni sono favorevoli la sorgente di carbonio si decompone, rilasciando il carbonio che viene adsorbito dalle particelle di catalizzatore e trasformato in nanotubi.

Il catalizzatore può essere preparato prima dell'inizio della reazione e fissato su un supporto inerte (silice, grafite o zeoliti) oppure essere formato direttamente all'interno del reattore dalla decomposizione di un precursore organo-metallico (metalloceni, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ecc.).

Deposito su catalizzatore non supportato (metodo in continuo)

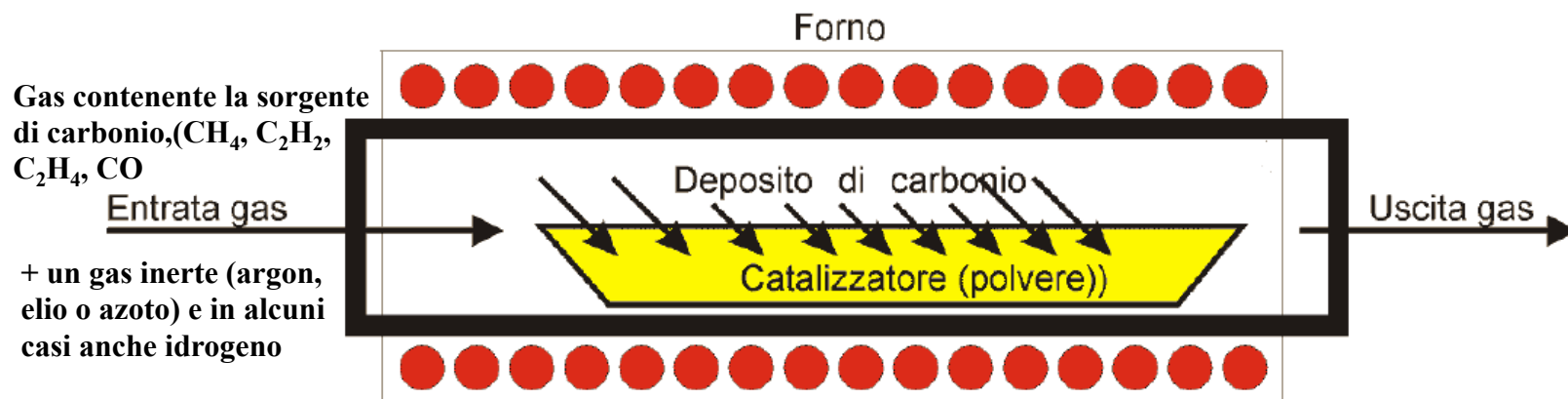


Per avere la reazione di formazione del catalizzatore è necessaria la presenza di una certa quantità di **idrogeno** che ha la funzione di decomporre il precursore secondo le reazioni seguenti

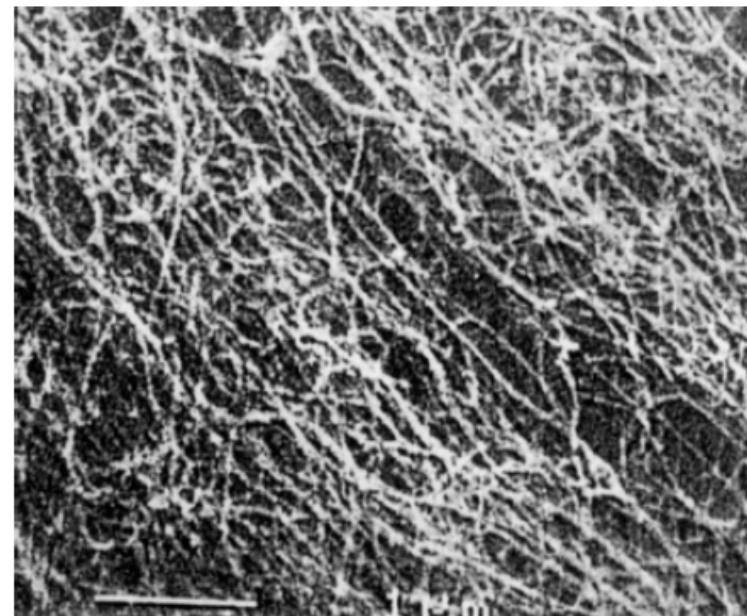
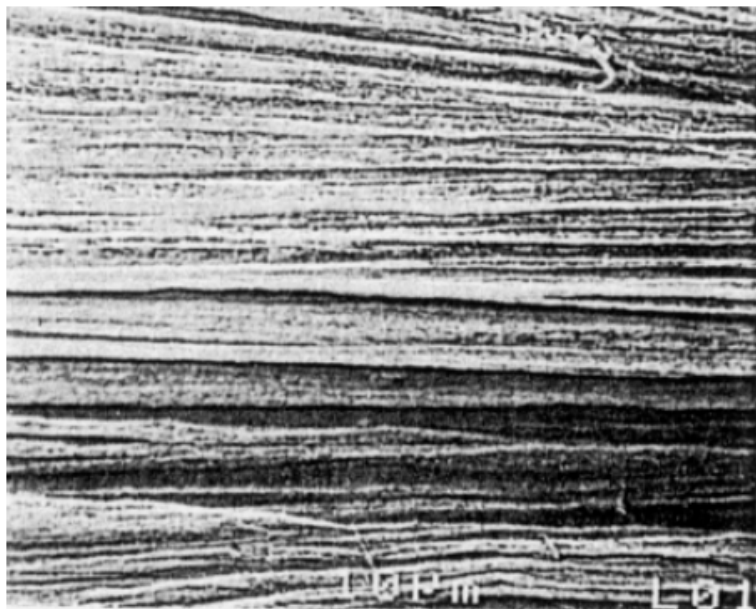


L'idrogeno serve anche per pulire la particelle di metallo dall'eventuale formazione di carbonio pirolitico $\text{C}_{(\text{s})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{C}_x\text{H}_y(\text{g})$

Deposito su catalizzatore supportato (metodo non in continuo)



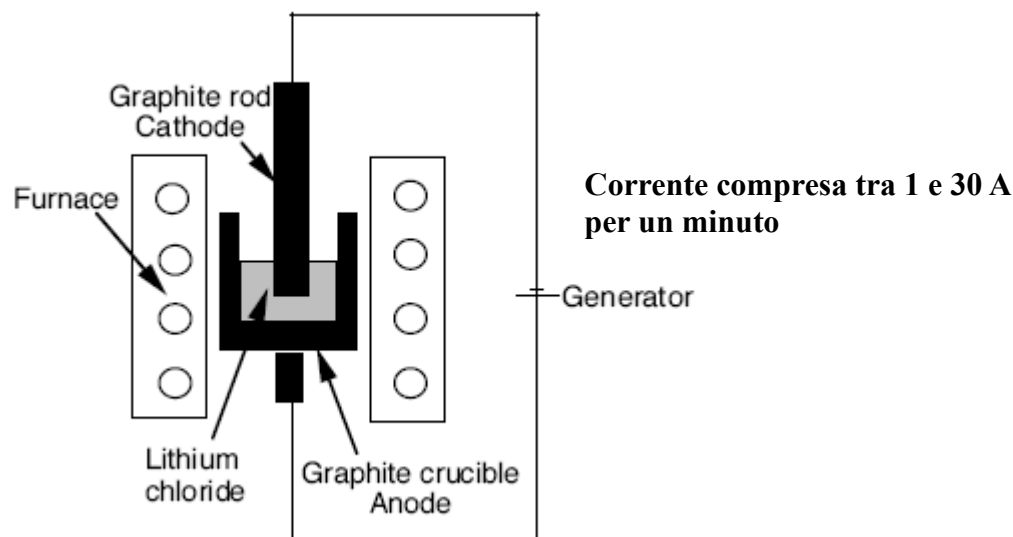
Il catalizzatore è composto di un supporto inerte (allumina, silice, grafite, zeoliti ecc.) sul quale viene disperso il catalizzatore metallico (polvere nanometrica di Fe, Ni, Co, Mo).



Altri metodi di sintesi

ELETTROLISI e SINTESI DA SOLUZIONI POLIMERICHE

Con questo metodo i nanotubi a base di carbonio vengono prodotti facendo passare una corrente elettrica in un sale ionico fuso (LiCl $T_{\text{fus}}=604^{\circ}\text{C}$) tra elettrodi di grafite purissima. Durante la reazione il catodo si consuma e si forma un'ampia gamma di nanomateriali.



Le nanoparticelle sono dispersi nel fuso. Dopo il raffreddamento la soluzione solidificata viene lavata con acqua al fine di dissolvere il LiCl e produrre una reazione con il Li rimanente. I nanotubi ottenuti con questo metodo posseggono diverse morfologie, incluse conformazioni a spirale e ad anello; sono MWNT con diametri che vanno dai 2 ai 20 nm a seconda delle condizioni sperimentali e contengono dai cinque ai venti strati concentrici

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 certo è che la formazione dei nanotubi è strettamente legato alla *presenza di particelle metalliche di taglia nanometrica, avente la funzione di promotori del processo di crescita.*

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 proposta da Smalley e conosciuta con il nome di "**meccanismo yarmulke**" (*tipico copricapo ebreo*).

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

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 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.

MWNT

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

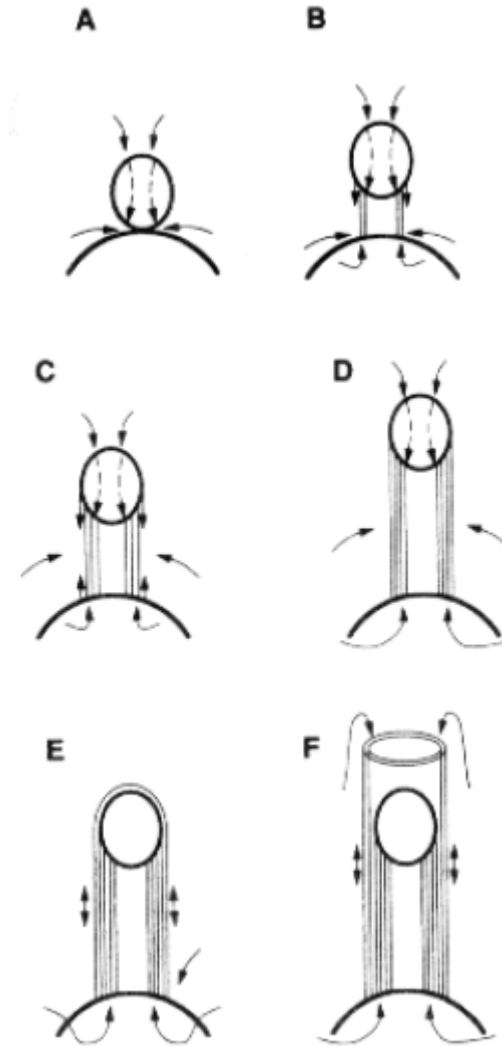
Le varie teorie sono concordi sull'aspetto di base del meccanismo: ***il carbonio*** (proveniente dalla decomposizione dell'idrocarburo nel caso della CVD o dalla vaporizzazione della grafite nel caso dell'arco elettrico e del laser) ***è adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore e diffonde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

A partire da questo schema vi sono innumerevoli possibili varianti:

- a) la particella può restare al suo posto ed avere la funzione di "base" per la crescita del tubo (**meccanismo "base-growth"**)*
- b) La particella può allontanarsi dal supporto, al quale resta collegata tramite il tubo (**meccanismo "tip-growth"**).*

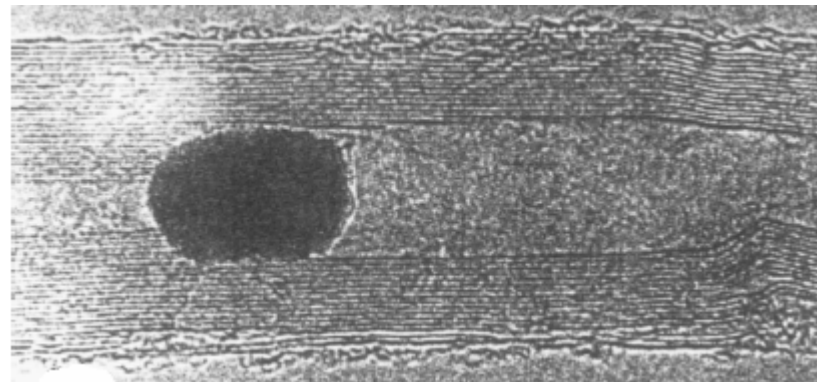
Nel primo caso il risultato finale sarà un tubo chiuso da una calotta in carbone, nel secondo caso sarà invece chiuso dalla particella di catalizzatore (lei stessa spesso ricoperta di carbone).

Schema di uno dei possibili meccanismi di crescita di un MWNT a partire da una piccola particella di catalizzatore e una più grande, che svolge anche la funzione di supporto (immagini A,B,C e D).



Il carbonio che costituisce il tubo può giungere sia dalla particella più piccola (meccanismo "tip growth") (A , B, C e D) sia da quella più grande ("base growth").

L'eventuale formazione di una calotta di carbone sulla superficie della particella più piccola (E) causa la sua disattivazione e la crescita può continuare solamente mediante il meccanismo "base growth"(F).



MWNT con una particella all'interno, corrispondente alla fase "F" del meccanismo proposto.

Tecniche di purificazione

Impurezze che accompagnano i nanotubi:

- 1) **altre forme di carbonio** (filamenti, fullereni, carbonio amorfo)
- 2) **particelle metalliche provenienti dal catalizzatore**
- 3) Per i nanotubi prodotti col metodo CVD supportato, **granuli di supporto**

Tutte le tecniche di purificazione portano al danneggiamento dei nanotubi.

Purificazioni molto spinte possono portare:

- a) ad una **perdita dei nanotubi** (anche più del 90%)
- b) a **danneggiare seriamente la loro morfologia iniziale.**

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

Eliminazione di forme di carbonio indesiderate

Per separare i nanotubi dalle altre forme di carbone è possibile utilizzare differenti metodi:

Fisici

filtrazione, centrifugazione o microfiltrazione di soluzioni trattate agli ultrasuoni,

Chimici

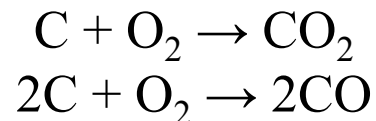
cromatografia, ossidazione o riduzione selettiva.

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, secondo le reazioni seguenti:

Ossidazione con permanganato



Ossidazione all'aria

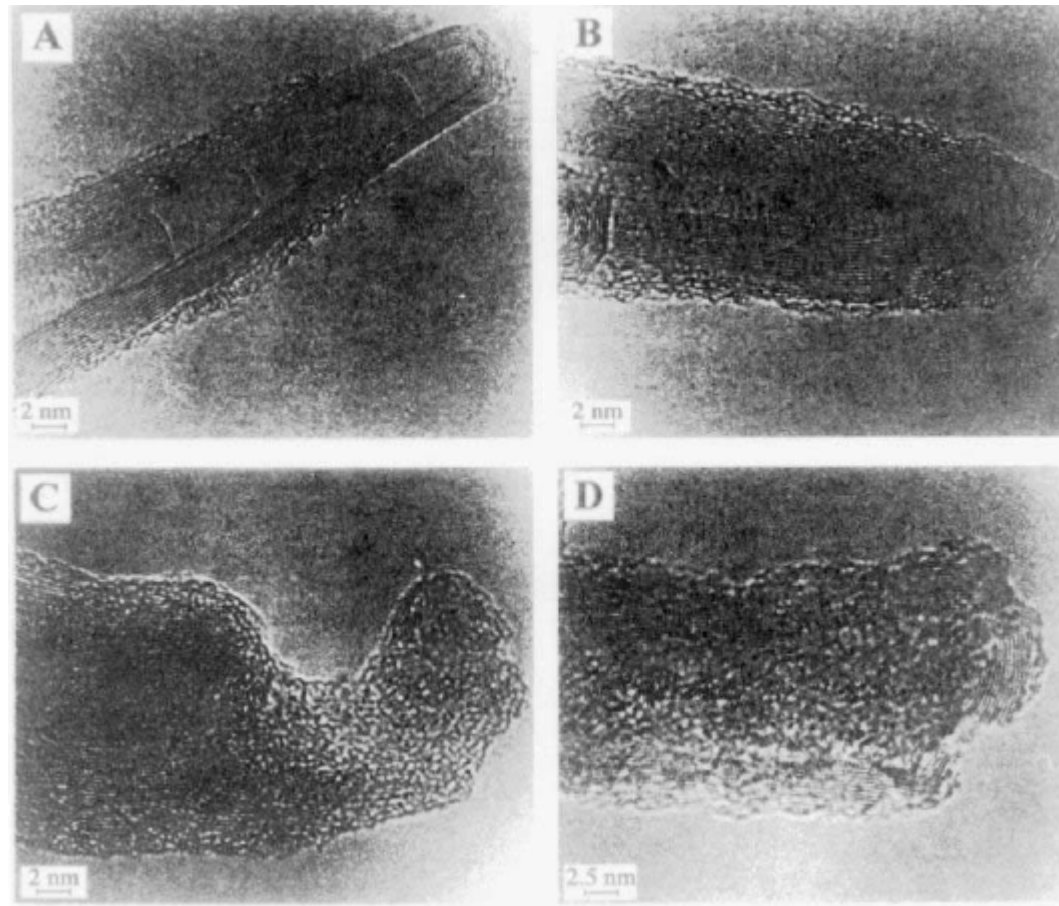


La riduzione è effettuata con idrogeno ad alta temperatura (900°C per 4-5 h)

Sia l'ossidazione che la riduzione *sfruttano la maggiore reattività chimica del carbone amorfo e dei fullereni* rispetto a quella dei nanotubi.

Le strutture pentagonali sono meno stabili di quelle esagonali, quindi le parti terminali dei tubi sono più reattive di quelle centrali e sono spesso distrutte dai trattamenti di purificazione, *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.



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.

Eliminazione delle particelle di catalizzatore

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

Tale particella deve essere 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*.

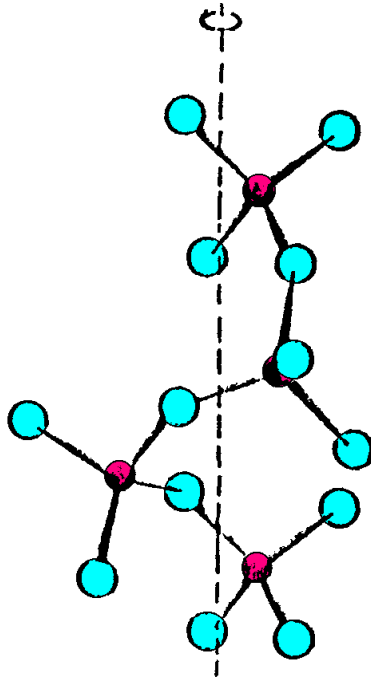
Eliminazione delle particelle del supporto

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.

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

Il quarzo SiO_2



Concatenazione elicoidale di tetraedri di SiO_4 nel reticolo cristallino del quarzo.

$T_{\text{fusione}} = 1710\text{ }^{\circ}\text{C}$

