

Monitoraggio Termografico per il controllo del processo di sintesi di nanostrutture di carbonio

*C. Cappabianca, R. Marazzi, D. Mirabile Gattia, A. Tati, M. Vittori Antisari
ENEA CR CASACCIA FIM MAT*

tatiangelo@casaccia.enea.it

daniele.mirabile@casaccia.enea.it

Sommario

La tecnica termografica è ampiamente utilizzata sia nel campo industriale che civile. Questo tipo di prova non distruttiva è principalmente usata per valutare le variazioni di temperatura dei singoli termogrammi. In particolare è stata messa a punto una tecnica di monitoraggio, basata sull'analisi dinamica delle temperature in funzione dei parametri del processo ed è stato sviluppato un software dedicato che analizza le sequenze termografiche estraendo profili termici nel tempo. Questa tecnica è stata utilizzata per monitorare le temperature del processo di sintesi di nanostrutture di carbonio effettuata mediante scarica ad arco tra due elettrodi di grafite. Nel sistema di sintesi è stato utilizzato un collettore d'acciaio che è stato oggetto delle misure termografiche. L'indagine termografica in tempo reale ha evidenziato le temperature massime raggiunte dal collettore. In particolare ha evidenziato il profilo termico della superficie esterna della camera e l'andamento nel tempo della temperatura. I risultati termografici sono stati ottenuti per diversi parametri di corrente e tensione della scarica che hanno messo in evidenza una dipendenza della temperatura dalla tensione di alimentazione. La tecnica messa a punto permette di valutare in modo indiretto i processi di sintesi delle nanostrutture di carbonio. Possibili sviluppi sono previsti in questo tipo di applicazione.

Introduzione

Dal 1991, anno della scoperta dei nanotubi di carbonio da parte di S. Iijima [1], la ricerca nel settore delle nanotecnologie ha avuto un enorme sviluppo. Queste nano-strutture si presentano come singoli grafeni arrotolati lungo una particolare direzione, rappresentata dal vettore chirale. A seconda della chiralità i nanotubi di carbonio possono avere proprietà metalliche o semiconduttrici [2,3]. I nanotubi possono essere a parete singola, SWNT (single-walled carbon nanotube) o multipla, MWNT (multi-walled carbon nanotube). I SWNT hanno le estremità chiuse da due emifullereni, che sono formati da esagoni e pentagoni. La presenza di pentagoni o di eptagoni anziché di anelli esagonali di atomi di carbonio induce le curvature tipiche delle estremità dei nanotubi. Il diametro di un SWNT può variare da 0.4 nm a 10 nm, essendo la distanza interplanare della grafite di 0.34 nm [4]. In letteratura sono stati riportati SWNT lunghi fino a 4 cm ottenuti tramite tecniche di chemical vapour deposition [5]. I SWNT si presentano in fasci e possono essere prodotti solo in presenza di metalli catalizzatori. Una serie di SWNT concentrici genera un MWNT. Sono stati osservati MWNT con un numero di pareti da 2 a 50.

Le tecniche di sintesi dei nanotubi di carbonio sono principalmente tre:

- scarica ad arco elettrico
- laser ablation [6]
- chemical vapour deposition [7]

La scarica ad arco è la tecnica utilizzata da principio per la produzione dei C_{60} , fullereni [8,9], e successivamente dei nanotubi di carbonio. In questo processo di sintesi due elettrodi di grafite vengono posti a circa 1 mm l'uno dall'altro. Alimentando il sistema con circa 30 V avviene la scarica durante la quale una parte del carbonio sublima e si va a riconsolidare sotto forma di un deposito duro sul catodo. All'interno di questo deposito sono contenuti i nanotubi e altri sottoprodotti del processo di sintesi. I parametri su cui è possibile intervenire sono la tensione, o la corrente, il diametro degli elettrodi, la pressione e il tipo di gas che riempie la camera di sintesi etc.. L'arco elettrico inoltre può essere innescato in ambienti liquidi come l'acqua e l'azoto liquido [10], e in ambienti gassosi (Ar, He, H_2 , aria [11,12]). Possono essere usati elettrodi di grafite miscelata con particelle di metalli catalizzatori quali Ni, Fe, Co, Y per la sintesi di nanotubi SWNT.

La tecnica di laser ablation si basa sempre sulla sublimazione della grafite, questa volta indotta dal riscaldamento di un target di grafite posto in un forno. Un gas, in genere Ar, spinge la fuliggine generata dalla zona di scarica verso un collettore raffreddato. Anche in questo caso è possibile utilizzare dei catalizzatori per produrre SWNT.

Nella tecnica di chemical vapour deposition invece la formazione dei nanotubi di carbonio avviene in seguito alla decomposizione di gas, quali la CO_2 , CH_4 , C_2H_2 contenenti appunto atomi di carbonio nella loro molecola. Il metodo è sempre stato utilizzato per la formazione di fibre di carbonio e richiede temperature tra i $650^\circ C$ e i $950^\circ C$. Il substrato di crescita dei nanotubi deve essere opportunamente preparato depositandovi sopra particelle di catalizzatore di dimensioni nanometriche. La dimensione di queste particelle governa la dimensione dei nanotubi prodotti. Modificando i parametri di crescita (natura del supporto, dimensione delle particelle metalliche attive, temperatura del processo) è possibile modificare il tipo di nano-struttura prodotta. Inoltre è possibile allineare i nanotubi di carbonio lungo direzioni preferenziali.

L'interesse verso questo tipo di strutture di carbonio è dovuta alle loro proprietà particolari, quali la conducibilità elettrica [13], conducibilità termica [14], la resistenza meccanica [15]. Sono presenti in letteratura molti lavori che descrivono come sia possibile utilizzare nanotubi di carbonio per realizzare transistor, sensori, materiali compositi. In particolare una delle applicazioni che sembra essere particolarmente interessante è quella del "field emission". I nanotubi hanno dimostrato di essere degli ottimi emettitori di elettroni [16].

La scarica ad arco permette di sintetizzare anche altre strutture di carbonio. Tra queste una struttura particolarmente interessante sono i single-walled nanohorn, SWNH. Questi si presentano sotto forma di particelle sferiche, di diametro tra i 20 e i 100 nm, dalle quali protrudono delle strutture a parete singola a forma di cono. Questo materiale si presenta anch'esso come fuliggine e diversi autori hanno mostrato come possa essere utilizzato al posto del carbon black per realizzare elettrodi per le celle a combustibile [17,18]. Inoltre i SWNH, essendo delle strutture ad elevata superficie specifica, possono adsorbire grandi quantità di solventi.

In questo lavoro viene mostrata l'applicazione dell'analisi termografica per lo studio del processo di sintesi delle nanostrutture di carbonio che sono state descritte in precedenza. Una termocamera è stata utilizzata per monitorare in-situ il processo di scarica ad arco modificato con l'uso di un collettore di acciaio. L'applicazione ha permesso di verificare le temperature che vengono raggiunte nel processo di sintesi e di poter correlare queste temperature con la tensione utilizzata per alimentare la scarica ad arco stessa. Inoltre a partire da queste osservazioni vengono suggerite alcune applicazioni del metodo usato per monitorare le temperature nel campo di eventuali prove non distruttive su prodotti industriali.

Dettagli sperimentali

Il sistema per la sintesi delle nano-strutture di carbonio è un arco elettrico tra elettrodi di pura grafite. Il diametro degli elettrodi di grafite utilizzati è di 6 mm. L'elettrodo superiore viene fatto avanzare verso l'elettrodo inferiore con velocità dipendente dalla tensione di alimentazione utilizzata. La quantità di carbonio che sublima dipende dalla tensione con una legge lineare nell'intervallo di tensioni di 22-30V. L'elettrodo inferiore invece viene fatto ruotare con una velocità costante di 30 rpm per omogeneizzare la scarica. Vengono utilizzati elettrodi aventi la stessa lunghezza per avere una configurazione simmetrica nella zona della scarica, la quale induce un riscaldamento omogeneo degli elettrodi.

Il sistema utilizzato non è connesso ad alcun sistema da vuoto e può operare sia in ambiente liquido che gassoso, a pressione atmosferica.

Intorno alla zona di scarica è stato posto un collettore di acciaio inossidabile, oggetto delle misure termografiche. Questo è stato fissato al supporto dell'elettrodo inferiore in maniera tale da evitare entrata di aria dalla parte inferiore.

L'arco è stato alimentato con una tensione tra i 26 e i 30V e la corrente misurata è risultata essere 55-65A nella fase di esercizio della scarica. La durata della scarica è di 10 s.

Il materiale prodotto mediante questo sistema di sintesi è stato analizzato con un Microscopio elettronico a scansione del tipo Leo 1530 e con un Microscopio elettronico a Trasmissione TECNAI G² 30F.

Per poter osservare il deposito duro che viene a depositarsi sul catodo, questo è stato frantumato tramite un mortaio di agata. La polvere contenente nanotubi MWNT e quella contenente i SWNH sono state disperse in metanolo, messe in bagno ad ultrasuoni per 5 minuti e successivamente depositate sugli appositi supporti per le osservazioni con i microscopi elettronici.

Le misure termografiche sono state invece condotte mediante una termocamera ThermaCAM S60 della ditta FLIR Systems con le seguenti caratteristiche :

- Rivelatore Focal Plane Array microbolometro non raffreddato 320 x 240
- Intervallo spettrale 7,5 – 13 μm
- Sensibilità termica 0,08 ° C

Risultati

Il primo obiettivo era quello di conoscere la temperatura esterna del collettore all'interno del quale avveniva la scarica ad arco, il secondo ottimizzare la produzione di nanostrutture di carbonio in funzione della tensione di alimentazione dell'arco elettrico, della velocità di rotazione e la distanza degli elettrodi. La temperatura è tarata tramite una termocoppia a contatto con il tubo. Il sistema termografico è collegato al computer tramite porta firewire (IEEE1394) ed un programma fornito insieme alla telecamera infrarossi acquisisce l'intero processo di riscaldamento (figura 1).

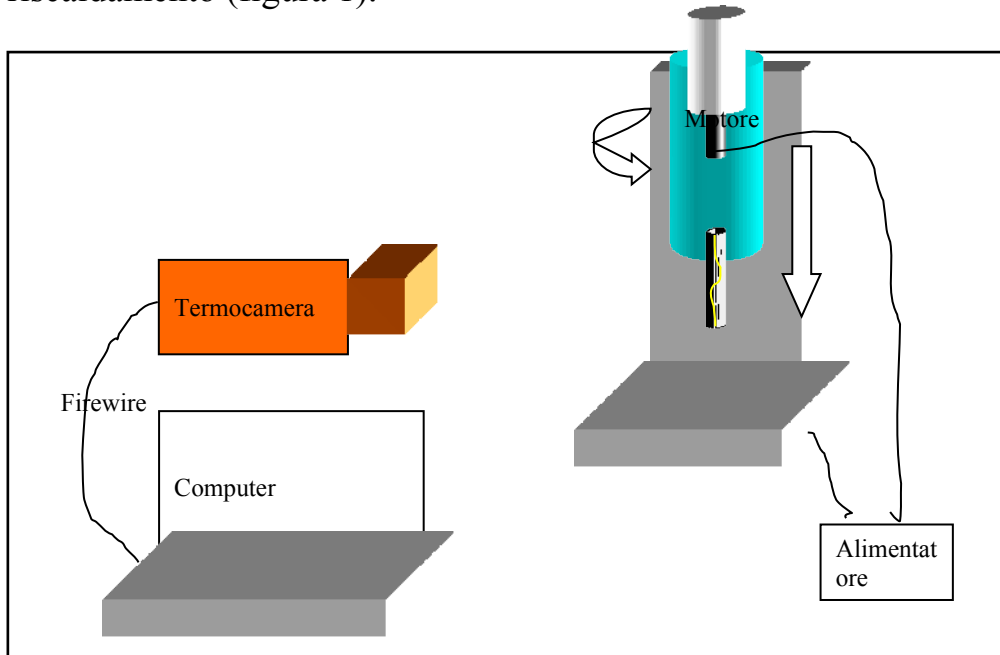


Figura 1. Sistema di monitoraggio del processo di sintesi

L'emissività del materiale è stata analizzata con diverse lavorazioni di finitura della superficie, sono state ottimizzate le condizioni di ripresa per eliminare le riflessioni di oggetti caldi vicini (persone, sorgenti luminose e strumenti accesi). Le analisi hanno dimostrato l'importanza della schermatura delle sorgenti di calore circostanti (figura 2).

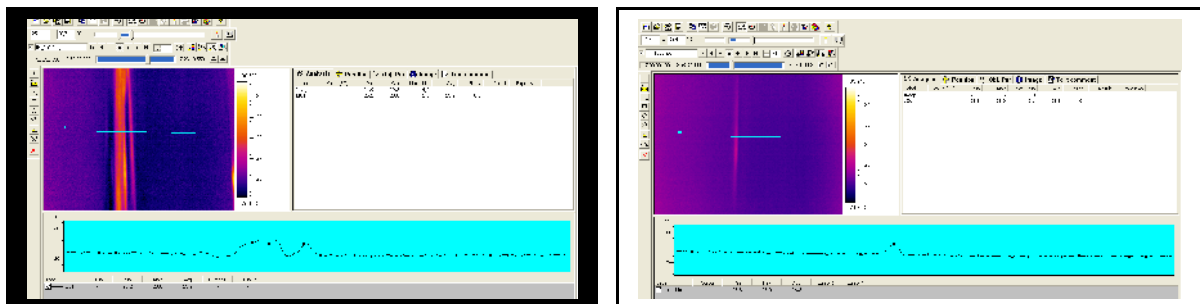


Figura 2. Termografia del tubo di acciaio senza (sinistra) e con (destra) schermature

I dati acquisiti sono memorizzati in frame consecutivi in formato 320x200 pixel ed è possibile con il software in dotazione analizzare i profili di temperatura orizzontale e verticale e rappresentare l'andamento nel tempo di alcuni punti selezionati.

L'analisi viene condotta nel seguente modo :

1. Analisi del Profilo termico in funzione del tempo dell'elettrodo durante il passaggio di corrente
2. Ricerca del massimo di temperatura nel diagramma temperatura-tempo ed il suo relativo numero di frame nella sequenza termografica
3. ricerca del massimo di temperatura nel frame selezionato nella zona del collettore
4. profilo verticale e orizzontale del tubo sul frame selezionato

I risultati delle diverse prove sono presentati nell'immagini successive. Vengono riportate seguenti informazioni

1. Immagine termografica corrispondente al picco massimo di temperatura
2. Diagramma temperatura – tempo dei punti scelti sull'immagine
3. Istogramma di distribuzione delle temperature
4. profilo verticale e orizzontale
5. valori puntuali e statistici del frame selezionato

Sono stati condotti numerosi esperimenti (tabella 1) durante i quali la termocamera è stata posta di fronte al sistema di scarica ad arco per poter misurare direttamente la temperatura del collettore di acciaio.

Sequenza termografica	Tensione Volts	Durata sec	Temperatura Collettore °C
Term0006	26	15	132
Term0005	28	15	230
Term0010	30	15	237
Term0012	30	15	245
Term0013	30	15	236

Tabella 1: Prove effettuate e condizioni sperimentali

Le temperature in gioco nel processo di sintesi sono troppo elevate (> 3000 K) e non rientrano nell'intervallo di temperature che possono essere misurate dalla termocamera. L'utilizzo del collettore permette quindi di avere una misura indiretta della temperatura e di raccogliere il materiale sintetizzato. La funzione del collettore inoltre è legata anche alle condizioni di temperatura (gradienti termici) che vengono creati nella zona tra gli elettrodi e il collettore stesso. Queste particolari condizioni termiche che vengono create nel tubo, permettono la sintesi di nuove nano-strutture di carbonio.

Le misure termografiche permettono di conoscere molte informazioni sul processo di sintesi. In particolare la temperatura massima raggiunta dal collettore non ha superato i 250°C . Questo vuol dire che le strutture prodotte non hanno subito danneggiamenti termici dal processo stesso. E' infatti riportato in letteratura come i danneggiamenti sui SWNH sono evidenti a partire da 350°C in aria per diversi minuti.

In particolare, come era facile aspettarsi, la zona più calda del collettore è quella vicino all'arco elettrico stesso (figura 3)

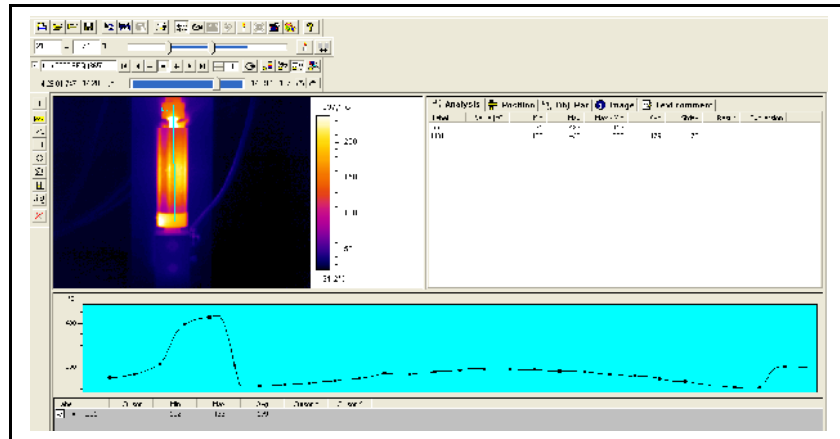


Figura 3. Profilo di temperatura del collettore e dell'elettrodo

Un altro aspetto messo in luce dalle misure termografiche è l'andamento della temperatura del collettore in funzione della tensione di alimentazione della scarica. L'idea è stata quella di poter effettuare una misura indiretta della temperatura. Non essendo possibile misurare direttamente la temperatura della zona tra i due elettrodi, come spiegato in precedenza, dove viene a crearsi il plasma di sintesi delle nano-strutture di carbonio, la misura termografica permette di misurare una temperatura di un oggetto molto vicino alla scarica. La vicinanza del collettore all'arco è stato valutato come compromesso tra la temperatura e la quantità di materiale raccolto. Infatti la posizione del tubo nel nostro esperimento impedisce a questo di raggiungere temperature tali che possano danneggiarlo. In figura 4 viene mostrato l'andamento della temperatura del collettore in funzione della tensione applicata. La temperatura di esercizio aumenta in funzione dell'aumento della tensione applicata. Questo aumento di temperatura ha un effetto importante nella resa di evaporazione del carbonio e nella quantità di materiale ottenuto [12].

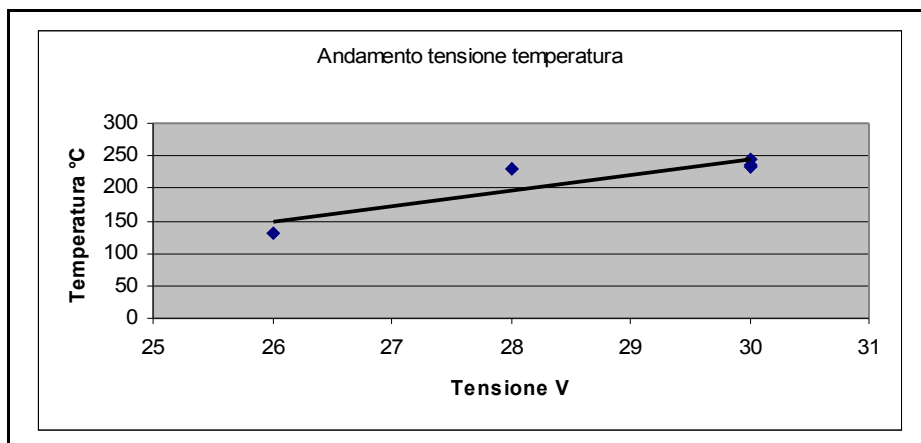


Figura 4. Diagramma tensione-temperatura e linea di tendenza

Nelle immagini che seguono vengono mostrati i due prodotti del processo di sintesi. In figura 5 sono visibili i SWNH che si presentano sottoforma di particelle sferiche di diametro tra i 20 e i 100 nm. Queste strutture assomigliano molto al carbon black, che ha un largo impiego nell'industria, ma si differenziano dal carbon black per la loro morfologia superficiale.

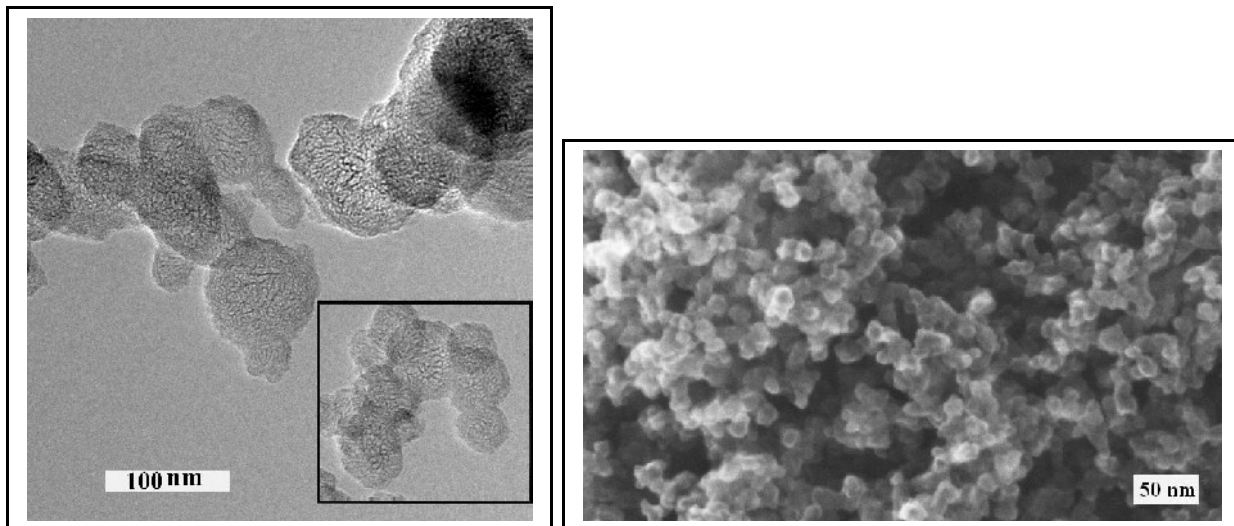


Figura 5 Immagine TEM (sinistra) e SEM (destra) della fuliggine prodotta

In figura 6 sono osservabili i nanotubi di carbonio che si trovano all'interno del deposito duro che è possibile raccogliere sull'elettrodo inferiore. I nanotubi di carbonio sono un materiale innovativo per le loro interessanti proprietà, come già riportato precedentemente.

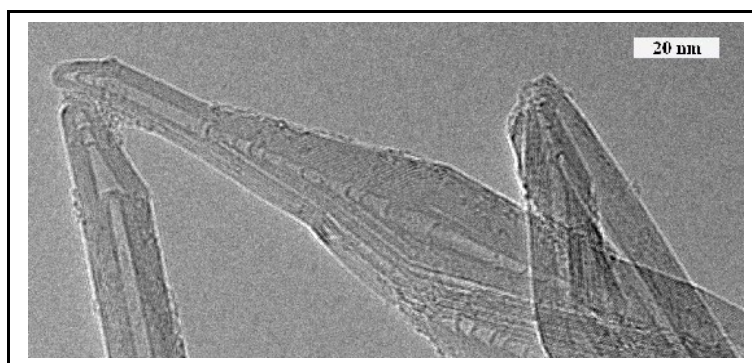


Figura 6. Immagine TEM dei nanotubi di carbonio prodotti

Nel seguito viene riportato un esempio dei risultati relativi alle sequenze termografiche effettuate al variare della tensione di alimentazione dell'arco elettrico. La tabella che precede l'immagine riporta i seguenti dati: Temperatura massima, minima, delta temperatura, media delle temperature, deviazione standard. Nell'immagine invece vengono riportati: in alto a sinistra l'immagine termografica relativa all'istante in cui è stata raggiunta la temperatura massima sul collettore, in alto a destra l'andamento della temperatura dei tre puntatori, in basso a sinistra l'istogramma delle temperature dell'immagine selezionata e in basso a destra sono visualizzati i profili termici del collettore lungo la direttrice del tubo e lungo la direzione perpendicolare a questa.

Label	Value [°C]	Min	Max	Max - Min	Avg	Stdev
Image		20	440	419		
SP01		420				
SP02		206				
SP03		171				
SP04		130				
LI01		40	439	399	180	74
LI02		25	228	204	94	77

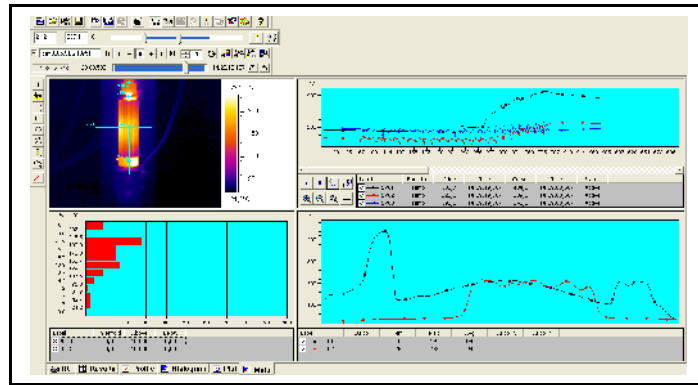


Figura 7. Analisi termografica della Sequenza : Term0005.seq

E' evidente, dalle immagini precedenti, come la temperatura del collettore aumenti con il tempo e dopo una fase transitoria raggiunge un plateau, fase di esercizio del processo. Il profilo di temperatura nella direzione perpendicolare alla direttrice del tubo presenta un andamento non costante perché questo è stato fabbricato per elettrosaldatura e di conseguenza si alternano sull'immagine termografica zone calde e fredde. E' stata quindi condotta un'analisi endoscopica all'interno del collettore. L'analisi endoscopica ha messo in luce delle rigature interne al tubo che giustificano le rigature verticali dell'indagine termografica. E' stata condotta anche un'elaborazione tramite software sviluppato nel laboratorio per eliminare le variazioni di temperatura superficiale e seguire l'andamento di essa esaminando solo un punto della superficie ad ogni giro (figura 8). Il programma mostra l'immagine termografica a sinistra e a destra l'immagine realizzata con la serie di profili termici relativi alla linea verticale. Nel diagramma in basso è riportata la temperatura dei punti selezionati con i cursori posizionati sull'immagine termografica.

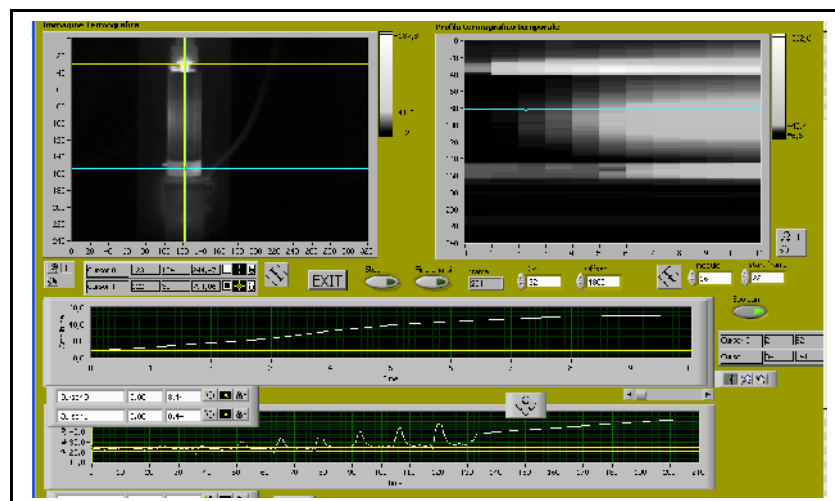


Figura 8. Schermata del programma realizzato per la misura continua della temperatura

Nel secondo diagramma in basso sono visibili dei minimi corrispondenti ad una cavità in basso sul tubo. Estrahendo l'offset e il periodo del diagramma temperatura-tempo ed inserendo questi parametri nel programma è possibile estrarre un profilo verticale per ogni giro motore. La mappa risultante visualizzata a destra presenta l'andamento termico crescente con pendenza costante evidente nel diagramma sotto le mappe.

Conclusioni

La tecnica di analisi termografica mediante telecamera ad infrarossi è stata utilizzata per controllare il processo di sintesi di nanostrutture di carbonio. Il sistema di sintesi, arco elettrico, è stato modificato mediante il posizionamento di un collettore di acciaio vicino l'arco. Questo collettore permette di creare condizioni idonee alla sintesi di nanostrutture di carbonio, di raccogliere il materiale prodotto e inoltre di poter effettuare misure indirette della temperatura del processo. E' stata messa in evidenza una dipendenza della temperatura dalla tensione di alimentazione dell'arco, collegata alla resa del processo di sintesi. E' stato inoltre realizzato un programma che rende continua la misura della temperatura del collettore elettrosaldato utilizzato.

La tecnica termografica permette quindi di poter studiare la sintesi di nanostrutture di carbonio con il sistema descritto, che sarà ulteriormente implementato con l'acquisizione di altre variabili di processo.

Bibliografia

1. Iijima S. *Nature* (1991) **354** 56–8
2. Hamada N., Sawada S., Oshiyama A., *Physical Review Letters*, **68** (1992) 1579
3. Mintmire J. W., Dunlap B. I., Carter C. T., *Physical Review Letters*, **68** (1992) 631
4. Bethune D. S., Klang C. H., Vries M. S. D., Gorman G. et al., *Nature*, **363** (1993) 605
5. Zheng I.X., O'Connell M.J., Doorn S.K., Liao X.Z., Zhao Y. H., Akhadov E.A., Hoffbauer M.A., Roop B.J., et al., *Nature Materials*, **3** (2004) 673-676
6. Guo T., Nikolaev P., Rinzler A. G., Tomanek D., Colbert D. T., Smalley R.E., *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 10694
7. Yacaman M.J., Yoshida M.M., Rendon L., Santiesteban J. G., *Appl. Phys. Lett.*, **62** (1993) 202
8. Kroto H.W., Hetah J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., *Nature*, **318** (1985) 162-163
9. Krätschmer W., Lamb D. L., Fostiropoulos K., Huffman D.R., *Nature*, **347** (1990) 354-358
10. Vittori Antisari M., Marazzi R., Krsmanovic R., *Carbon*, **41** (2003) 2393-2401
11. Mirabile Gattia D., Vittori Antisari M., Marazzi R., Pilloni L., Contini V., Montone A., *Materials Science Forum*, **518** (2006) 23-28
12. Mirabile Gattia D., Vittori Antisari M., Marazzi R., *Nanotechnology*, **18** (2007) 255604
13. Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M., *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 1172
14. Hone J., Whitney M., Zettle A., *Synthetic Metals*, **103** (1999) 2498
15. Yu M. F., Files B.S., Arepalli S., Ruoff R.S., *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 5552
16. De Heer W.A., Chatelain A., Ugarte D., *Science*, **270** (1995) 1179-1180
17. Yoshitake T., Shimakawa Y., Kuroshima S., Kimura H., Ichihashi T., Kubo Y., Kasuya D., Takahashi K., Kokai F., Yudasaka M., Iijima S., *Physica B*, **323** (2002) 124-126
18. Litster S., Mc Lean G., *J. Power Sources*, **130** (2004) 61-76