

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

Corso di laurea magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Effetto di grafene e nanotubi di carbonio sulla conducibilità di compositi ibridi con matrice epossidica



Relatore

Prof. Claudio Francesco Badini

Correlatore

Dott. Andrea Caradonna

Candidato

Roberto Pepe

Ottobre 2018

Indice

1. INTRODUZIONE.....	5
2. NANOTUBI DI CARBONIO (CNTS).....	8
2.1 Proprietà elettriche	11
2.2 Proprietà termiche	11
2.3 Proprietà Meccaniche.....	13
2.4 Sintesi CNTs	14
3. GRAFENE	15
3.1 Proprietà elettroniche	17
3.2 Proprietà termiche	18
3.3 Proprietà meccaniche.....	18
3.4 Sintesi del Grafene.....	19
4. SINERGIA NEI COMPOSITI A MATRICE POLIMERICA E FILLER CARBONIOSI.....	20
4.1 Proprietà elettriche nanocompositi a matrice polimerica con filler carboniosi.....	21
4.2 Proprietà termiche nanocompositi a matrice polimerica con filler carboniosi.....	22
5. MATERIALI, APPARECCHIATURE E METODI	23
5.1 Materiali	23
5.1.1 Grafene	24
5.1.2 Nanotubi di Carbonio	24
5.2 Apparecchiature	24
5.2.1 Three roll mill.....	24
5.2.2 Troncatrice.....	25
5.2.3 Multimetro elettrico.....	26
5.2.4 Hot disk.....	27
5.2.5 SEM.....	27
5.3 Metodi di preparazione dei campioni	29
6. DISCUSSIONE DEI RISULTATI	30
6.1 Risultati.....	30
6.2 Analisi delle densità dei campioni	30
6.3 Conducibilità dei compositi resina epossidica + grafene	32
6.3.1 Conducibilità elettrica.....	32
6.3.2 Conducibilità termica.....	34
6.3.3 Microstruttura SEM.....	35

6.4	Composito resina epossidica + grafene + 0.05 CNTs	40
6.4.1	Conducibilità elettrica.....	40
6.4.2	Conducibilità termica.....	41
6.5	Composito resina epossidica + grafene + 0.1 CNTs.....	42
6.5.1	Conducibilità elettrica.....	42
6.5.2	Conducibilità termica.....	43
6.5.3	Microstruttura SEM	44
6.6	Confronto tra risultati sperimentali ottenuti utilizzando Grafene, Grafite e sistemi ibridi	47
6.6.1	Compositi a matrice epossidica polimerica e filler carbonioso: confronto delle proprietà elettriche ottenute utilizzando grafene oppure grafite	47
6.6.2	Compositi a matrice polimerica e filler carbonioso: confronto della conducibilità termica ottenuta utilizzando grafene oppure grafite	49
6.7	Confronto della conducibilità elettrica di sistemi ibridi contenenti grafene o grafite in combinazione con nanotubi di carbonio	50
6.8	Confronto della conducibilità elettrica di sistemi ibridi con nanotubi di carbonio allo 0.05%	50
6.9	Confronto della conducibilità termica di sistemi ibridi con nanotubi di carbonio allo 0.05%	52
6.10	Confronto della conducibilità elettrica di sistemi ibridi con nanotubi di carbonio allo 0.1%	54
6.11	Confronto della conducibilità termica di sistemi ibridi con nanotubi di carbonio all'1%	55
6.12	Confronto complessivo dei risultati ottenuti	56
6.13	Confronto complessivo delle proprietà elettriche	56
6.14	Confronto complessivo della conducibilità termica dei vari sistemi	57
7.	CONCLUSIONI.....	59
8.	BIBLIOGRAFIA.....	61

1. INTRODUZIONE

Il termine "materiali compositi" è riferito alla combinazione di almeno due materiali diversi che mostrano una combinazione di proprietà altrimenti non ottenibili con uno solo di essi. Sono costituiti da una fase principale, la matrice e una fase secondaria (fibre, particelle ecc.). La matrice può essere di varia natura: ceramica, metallica o polimerica. La seguente tesi focalizza l'attenzione sui nanocompositi con matrice di tipo polimerico.

I polimeri sono solitamente materiali isolanti ma vengono modificati dalla presenza di un riempitivo nanometrico con un aumento della conduttività elettrica e termica. Senza questo intervento esterno, essi non sarebbero in grado di condurre l'elettricità, formando invece un possibile e pericoloso accumulo di cariche elettrostatiche. Queste caratteristiche sono strettamente legate al concetto di banda proibita o energy gap (figura 1), che permette di distinguere i materiali in: isolanti, semiconduttori e conduttori.

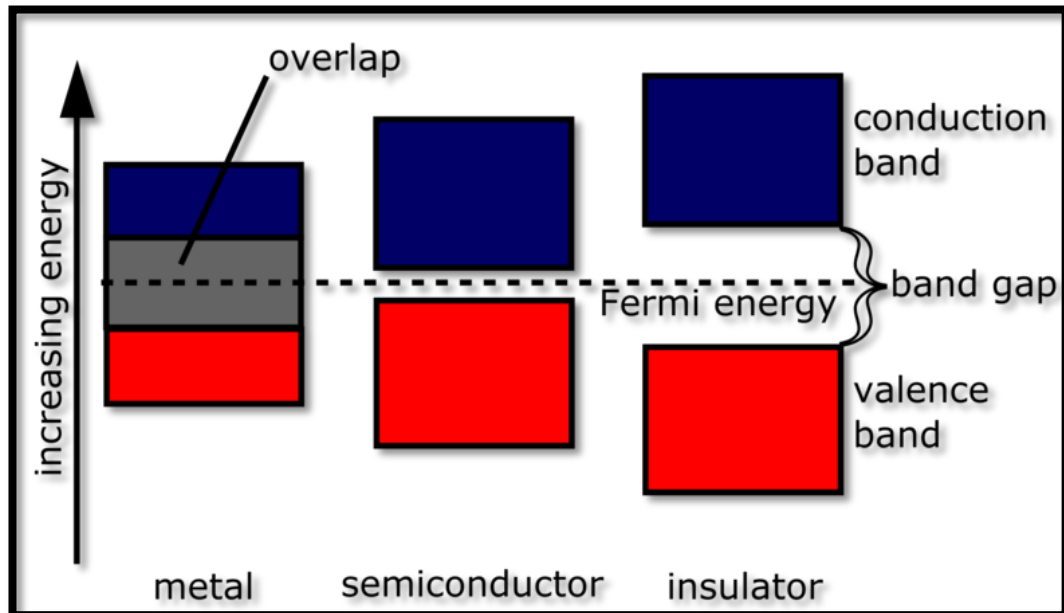


Figura 1: Struttura a bande: metalli, semiconduttori e isolanti [1]

Questa tipologia di struttura assume una importanza centrale nelle caratteristiche di un materiale e la distanza tra la banda di valenza, cioè l'ultima banda riempita

di elettroni e la banda di conduzione ovvero La prima banda lasciata vuota, definisce la distinzione tra le tre tipologie di materiali. In particolare si ha:

- $E_g \text{ metalli} = 0 \text{ eV}$;
- $0.1 \text{ eV} < E_g \text{ semiconduttori} < 4 \text{ eV}$;
- $E_g \text{ isolanti} > 4 \text{ eV}$.

Di conseguenza, per un polimero, E_g assumerà valori più elevati rispetto a quelli raggiunti da metalli e semiconduttori. La naturale conseguenza della presenza di questo gap è l'impossibilità per gli elettroni di muoversi nel sistema.

Per quel che concerne le proprietà elettriche, è possibile adottare due metodi:

- Drogaggio della struttura di macromolecole;
- Introduzione di speciali riempitivi conduttivi.

La prima tipologia è solo per quei polimeri aventi alternanza di legami semplici o doppi, le cosiddette strutture coniugate che associano polimeri come polianilina, polipirrolo, politiofene, ecc. (figura 2). Tali polimeri hanno attirato l'attenzione in svariati settori quali elettronica biomolecolare, nelle telecomunicazioni, nei display e nei sistemi di stoccaggio elettrochimici.

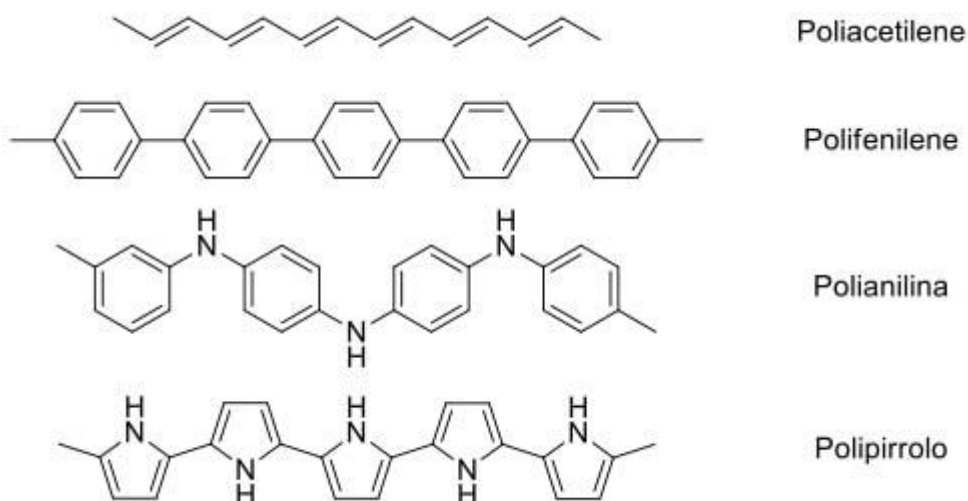


Figura2: Esempi di polimeri conduttivi [2]

Alcuni dei metodi più utilizzati di sintesi dei polimeri conduttivi sono i seguenti:

- Polimerizzazione chimica;
- Polimerizzazione elettrochimica;
- Polimerizzazione fotochimica;
- Pirolisi.

Ogni polimero avente struttura coniugata può ottenuto mediante uno di questi metodi. Tra questi, il più utilizzato è quello della polimerizzazione chimica grazie soprattutto alla sua semplicità, mentre la pirolisi (eliminazione di eteroatomi dal polimero riscaldando lo stesso per formare strutture aromatiche) è il meccanismo più vecchio. Con la polimerizzazione elettrochimica, v'è un eccesso di cariche positive o negative e mediante un'applicazione di un potenziale, questi si muovono lungo la struttura, con generazione di corrente. Gli elementi di drogaggio sono diversi come, ad esempio, I_2 , Br_2Li , Na, HCl [3].

C'è anche la possibilità di introdurre riempitivi creando una sorta di reticolo continuo. Il parametro che deve essere preso in considerazione è la soglia di percolazione, un valore critico sopra il quale è possibile avere un grande aumento della conducibilità elettrica. È possibile, tuttavia, che un'eccessiva percentuale di riempitivo possa comportare dei problemi, in particolare per quanto riguarda l'elaborazione dei materiali e, in generale, le proprietà meccaniche. Come si può vedere dal grafico sforzo-deformazione, un composito assume delle proprietà intermedie tra fibre (riempitivo) e polimeri (matrice). Si ha un aumento della rigidità del materiale, legato alla pendenza del tratto lineare, ma una riduzione della resistenza ad impatto (figura 3).

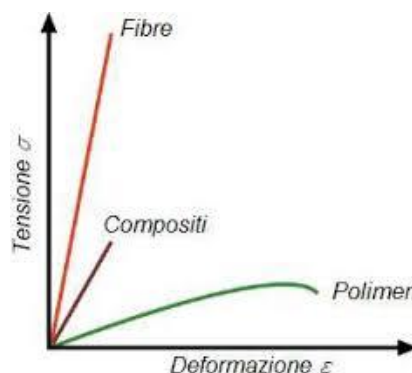


Figura 3: Grafico tensione-deformazione per materiali compositi

Al fine di migliorare la conducibilità termica è inoltre possibile aggiungere una certa quantità di filler. Nei solidi questo è connesso con i fononi e i modi quantizzati di vibrazione. L'equazione alla base di questo fenomeno è l'equazione di Debye:

$$\lambda = \frac{C_p v l}{3}$$

La presenza di difetti inibisce il movimento dei fononi per percorsi lunghi che si riflette in una riduzione della conduttività termica. Tuttavia, come visto per la conduttività elettrica di solito si verifica un cambiamento anche in altre proprietà, ad esempio il peso. In questo caso, a causa della bassa densità di materiali a base di carbonio, la percentuale di riempitivo non è un problema per il peso finale del prodotto. La conducibilità termica è strettamente connessa con diverse proprietà dei riempitivi come purezza, cristallinità, dimensioni e forma. L'esempio comune è quello del nanotubo di carbonio che è un tipico materiale anisotropico con valori diversi in base alla direzione che viene valutata. Una grande quantità di filler potrebbe creare problemi per quanto riguarda la processabilità del materiale.

Gli studi di questa tesi si concentrano sulla sinergia tra polimero, resina epossidica e cariche di nanocarburanti, in particolare CNT e grafene. L'obiettivo è quello di giustificare la sostituzione di CNT con grafene al fine di ridurre la percentuale dei primi a causa del loro alto costo e tossicità. I risultati sono inoltre confrontati con gli ibridi basati sulla grafite di precedenti ricerche.

2. NANOTUBI DI CARBONIO (CNTS)

I nanotubi di Carbonio hanno la forma di molecole cilindriche create modificando i processi di sintesi del fullerene, una struttura allotropica del Carbonio. Essi sono strutture che possono essere comparate a piani di carbonio monoatomico (grafene) arrotolati su loro stessi aventi le estremità chiuse da dei semi-fullereni. I nanotubi sono particolarmente apprezzati per l'alta resistenza (10-100 volte più alta degli acciai più resistenti) e modulo elastico superiore ad 1 TPa [4].

Le loro potenzialità li rendono applicabili in un'ampia varietà di applicazioni in ambito nanotecnologico, in dispositivi elettronici, ottici ed altri campi scientifici.

Il loro nome deriva dalle dimensioni poiché un nanotubo ha un diametro di alcuni nanometri, mentre la lunghezza può raggiungere anche diversi millimetri. Essi sono caratterizzati in due categorie (figura 4):

- Single-walled nanotubes (SWNTs), ovvero un singolo foglio di grafene arrotolato su sé stesso;
- Multi-walled nanotubes (MWNTs), cioè l'avvolgimento coassiale di due o più fogli di grafene.

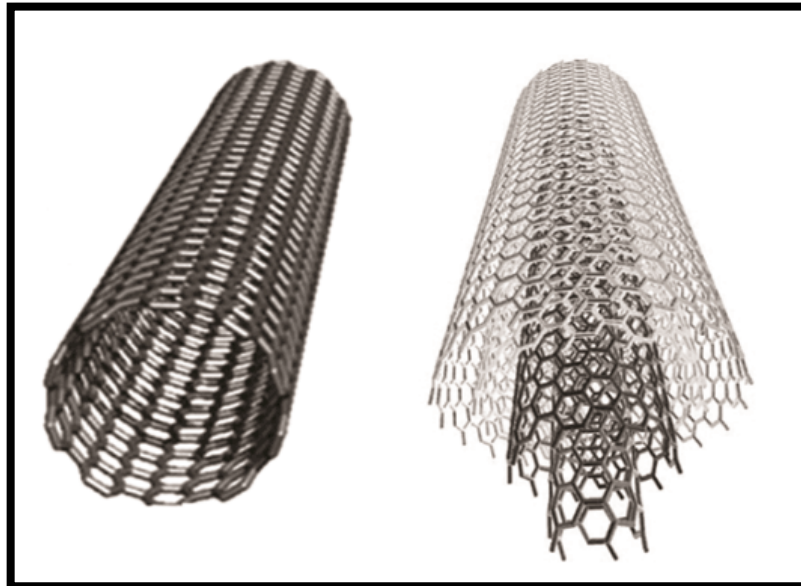


Figura 4: Rappresentazione 3D di SWCNT e MWCNT [5]

Come riportato da Lourie e Wagner con l'aiuto della spettroscopia Raman, il modulo elastico, rispettivamente delle due tipologie sopra riportate è di 2.8-3.6 TPa e 1.7-2.4 TPa [6].

Dagli studi di Yu et al., invece, mediante SEM si è misurata una resistenza a trazione per i MWNTs dagli 11 ai 63 GPa [7], mentre la resistenza a frattura dei SWNT è di 30GPa.

Gli altri fattori che contraddistinguono i nanotubi di Carbonio sono gli elevati valori di conducibilità elettrica e termica, rispettivamente di $10^7 - 10^8 \frac{S}{m}$ e $6000 \frac{W}{mK}$.

Un altro modo di caratterizzare queste molecole è differenziarne la forma chirale, caratterizzata da un vettore, detto appunto vettore chirale, avente equazione:

$$C_h = na_1 + ma_2$$

- a_1 e a_2 sono le unità vettoriali del reticolo esagonale;
- n ed m sono dei numeri interi da cui dipende la forma chirale.

In base alla relazione tra questi ultimi numeri, si hanno tre forme chirali (figura 5):

- $n=m$, **armchair**;
- $n=0$ oppure $m=0$, **zig zag**;
- Altri casi hanno la cosiddetta forma **chiral**.

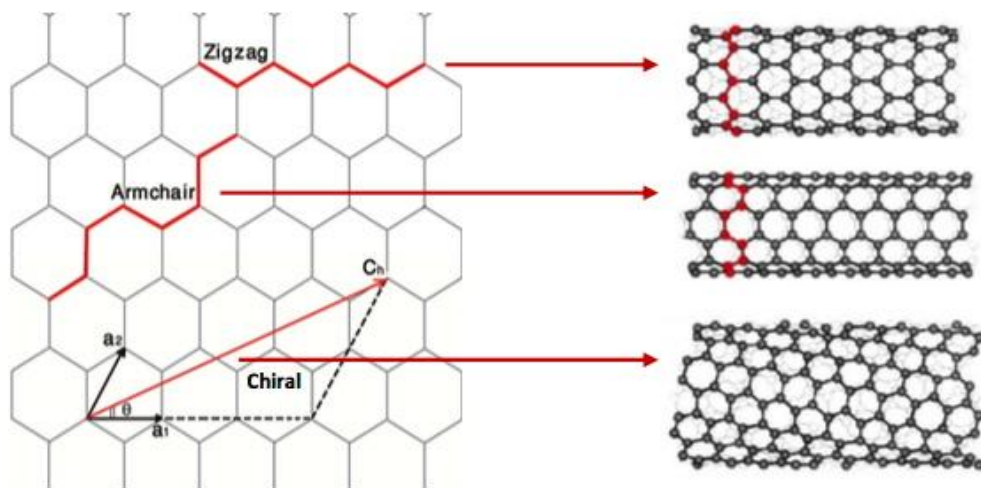


Figura 5: Le tre forme chirali che possono assumere i nanotubi di carbonio [8]

A seconda della forma chirale, si hanno diverse proprietà che caratterizzano la conducibilità dei nanotubi. Qualora si fosse nel caso armchair il band gap è

piccolo, assimilabile ad un material metallica. Nel caso di materiale con $|n-m| \neq 3p$ con p numero intero si ha un band gap energetico tipico di un semiconduttore [9].

2.1 Proprietà elettriche

I nanotubi di carbonio sono caratterizzati dalla medesima forma di ibridizzazione della Grafite, ed essendo come dei piani grafitici arrotolati lungo un certo asse, la conducibilità elettrica è favorita lungo l'orientazione dello stesso e non in direzione trasversale, caratterizzando quindi un moto elettronico di tipo anisotropo. Essi possiedono valori di conducibilità elettrica molto alti, con una differenza tra SWCNT e MWCNT: nel primo caso si hanno valori tra 10^2 – 10^6 S/cm , nel secondo caso 10^3 – 10^5 S/cm. Diamante e fullerene hanno valori più bassi di diversi ordini di grandezza rispetto i CNTs. Nel caso del diamante si ha una conducibilità di 10^{-2} – 10^{-15} , 10^{-5} per il fullerene [10].

La buona conducibilità dei CNTs è garantita dalla mobilità degli elettroni presenti in superficie dovuta alla tipologia di legame presente tra di essi. Dalla teoria degli orbitali atomici si sa che, a seconda della loro particolare combinazione, si ottengono i cosiddetti orbitali molecolari che possono essere suddivisi in: orbitali σ quando la sovrapposizione di due orbitali atomici avviene lungo la congiungente i due nuclei ed orbitali π se la sovrapposizione è perpendicolare all'asse che unisce i due nuclei. Nei CNTs la presenza di molti elettroni π garantisce una buona conducibilità.

I parametri che influiscono sulla conducibilità elettrica di un nanotubo sono la purezza, la chiralità, il diametro del tubo. Tutto ciò che è un “inquinante” della normale struttura del nanotubo funge da ostacolo al moto degli elettroni. Una peculiarità del fenomeno di conduzione elettrica dei nanotubi avviene senza rilascio di energia termica durante il passaggio della corrente, così facendo non si ha variazione della resistenza elettrica al variare della lunghezza del tubo.

2.2 Proprietà termiche

I Nanotubi di carbonio possiedono ottima conduttività termica, una proprietà influenzata dai fononi che si propagano lungo i diversi tubi. Questo aspetto rende la conduttività un fattore fortemente legato alla direzione dell'asse del tubo. Un

altro aspetto che influenza tale proprietà è il numero di tubi coassiali. Secondo gli studi di Berber et al. su un nanotubo (10,10), si è ottenuto che la conduttività termica λ è proporzionale alla capacità termica ed al libero cammino medio del fonone l . A basse temperature, l è praticamente costante e la dipendenza dalla T di λ segue quella del calore specifico, mentre ad alte temperature si ha che il calore specifico è costante e λ diminuisce insieme al libero cammino medio. Ad una T di 100K, i CNTs raggiungono un valore di λ molto alto di 37000 W/m*K (figura 6). Nonostante si osservi una riduzione di λ a temperatura ambiente, il valore registrato è comunque molto elevato (6600 W/m*K) [11].

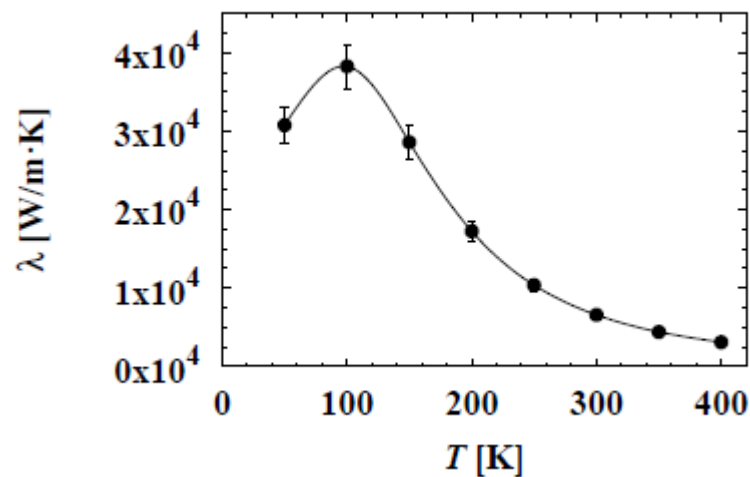


Figura 6: Andamento conducibilità termica in funzione della temperatura

Altri studi, condotti da Liu Q. Et al., mediante spettroscopia Raman, hanno permesso un confronto tra SWNT e MWNT con risultati che si attestano sui 2400 W/m*K per i primi e 1400 W/m*K i secondi. Ad influenzare tali valori è la diffusione dei fononi, la quale cambia fra un tubo ed un altro ad esso coassiale. Un altro aspetto è che i SWNT sono caratterizzati da un numero maggiore di modi vibrazionali fononici e da una presenza di difetti inferiori [12].

Ciascun nanotubo è caratterizzato da almeno una grandezza macroscopica lungo gli assi. Queste incidono sulle proprietà termiche del materiale, in particolare, si ha una crescita della λ al crescere della lunghezza [13].

Come è possibile vedere dal grafico sottostante, la chiralità non influenza le proprietà termiche e, soprattutto all'aumentare della lunghezza del tubo, si hanno dei valori quasi uguali tra loro (figura 7).

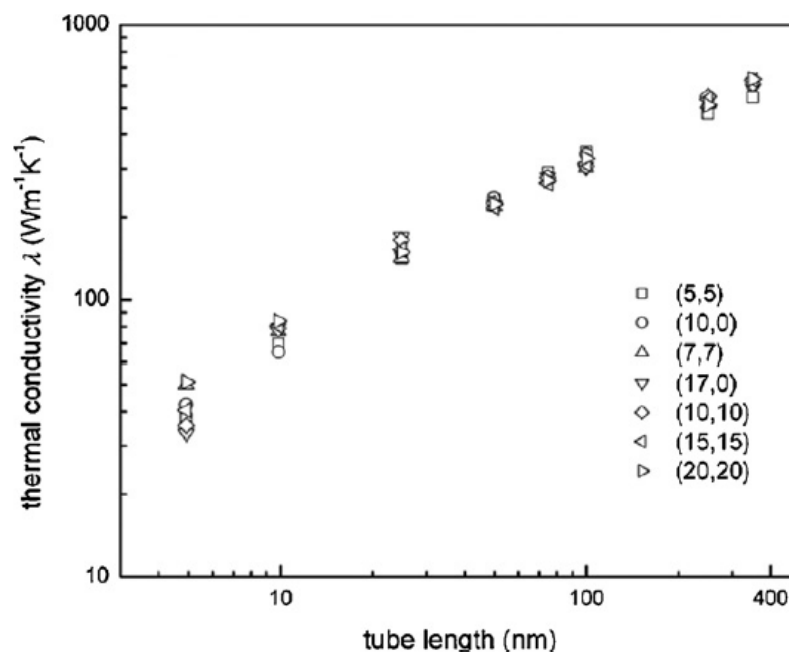


Figura 7: Andamento conducibilità termica in funzione della lunghezza del tubo

2.3 Proprietà Meccaniche

I forti legami σ covalenti C-C (680kJ/mol) della grafite e l'assenza di difetti sono alla base delle elevate proprietà meccaniche dei nanotubi di Carbonio. Il loro largo impiego come rinforzanti in materiali compositi è giustificato da valori di durezza superiori a quello del diamante ed alti valori di modulo di Young (fino a 4TPa) e resistenza in tensione (220GPa) (figura 8).

	Modulo di Young (GPa)	Resistenza a trazione (GPa)	Densità (g/cm ³)
MWNT	1200	~150	2.6
SWNT	1054	75	1.3
fascio di SWNT	563	~150	1.3
Grafite	350	2.5	2.6
Acciaio	208	0.4	7.8

J. Lu and J. Han, Int. J. High Speed Electron. Sys. 9, 101 (1998)

Figura 8: Proprietà meccaniche di diverse strutture a confronto

Come per le altre proprietà, anche in questo caso si hanno delle differenze a seconda che si sia nel caso SWNT e MWNT. Nel primo caso si ha una dipendenza dal diametro dei tubi e non della chiralità. Il valore più alto di modulo di Young si ha per tubi aventi diametro tra 1 e 2 nm (1TPa). I MWNT hanno valori di modulo più elevati a causa delle interazioni tra i tubi [14]. La resistenza a trazione di un SWNT raggiunge i 150 GPa e la sua misurazione non è semplice come nel caso del modulo di Young in cui si fa una media dei valori dei singoli tubi. In seguito ad una sollecitazione meccanica si ha una rottura del tubo più debole del fascio e si ha una redistribuzione del carico che genera un aumento della deformazione fino alla rottura del secondo più debole. Questo meccanismo a cascata abbassa il valore della resistenza a trazione (può raggiungere i 150 GPa).

La struttura cava e la geometria dei CNTs influenza i modi di frattura e deformazione degli stessi, permettendo la sopportazione di carichi elevati, con la possibilità di evitare frattura fragile e deformazione plastica. I CNTs hanno la capacità di allungarsi fino al 40%.

2.4 Sintesi CNTs

I nanotubi di carbonio possono essere sintetizzati mediante quattro vie (sia SWNT che MWNT):

- Arco elettrico;
- Chemical Vapor Deposition;

- Conversione di CO ad alta pressione;
- Vaporizzazione Laser.

Nel primo caso si ha, tra due elettrodi di grafite che fungono da anodo e da catodo collegati ad una sorgente di potenza, la creazione di una scarica di plasma caldo. La distanza tra i due elettrodi è di circa 1 mm e le temperature che si raggiungono sono superiori a 4000 °C, in atmosfera di elio ed in condizioni controllate di pressione.

Nella CVD è possibile avere un controllo diretto dei parametri che influenzano la crescita del nanotubo quali: velocità del flusso, temperatura della fornace, natura chimica dei reagenti e la quantità di catalizzatori metallici [15]. La deposizione chimica in fase vapore è ottenuta in seguito alla decomposizione di idrocarburi gassosi (metano, etilene ecc.) Si utilizzano dei catalizzatori metallici quali Fe, Co, Ni in forma nanometrica e si lavora a temperature comprese tra i 500 ed i 1000°C. I prodotti ottenuti dalla decomposizione dei gas si depositano su un substrato in silicio poroso.

Nella conversione di CO ad alta pressione si ha l'utilizzo come precursore di monossido di carbonio a delle pressioni superiori a 40atm. Le particelle di catalizzatore vengono generate in situ mediante la decomposizione di $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [16].

L'ultimo caso è quello della vaporizzazione o ablazione laser, un processo molto costoso che prevede il drogaggio mediante Co e Ni di un pezzo di grafite. Si fanno quindi arrivare sul target degli impulsi laser che lo vaporizzano a temperature comprese tra i 500 ed i 1000°C in presenza di un gas inerte [17].

3. GRAFENE

Il grafene è uno strato monoatomico di carbonio avente struttura cristallina a celle esagonali (si formano angoli di 120° tra i legami C-C) disposti a nido d'ape. Gli atomi di carbonio che sono alla base della struttura possiedono tutti ibridazione sp^2 . L'atomo di carbonio ha sei protoni ed un ugual numero di elettroni, che si

dispongono secondo la configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$. Questo strato monoatomico è di tipo bidimensionale. Esso è da considerare come la struttura base per la costruzione delle forme allotropiche del carbonio, vale a dire grafite, carbonio amorfo, fullerene e diamante (figura 9). Nel 2004, gli studiosi Novosolov e Geim isolarono uno strato di grafene tramite la tecnica dello scotch-tape (figura 10). Essa consiste in un'esfoliazione mediante un pezzo di nastro adesivo dalla grafite su wafer di silicio [18]. Questa tecnica non può essere utilizzata in ambito industriale.

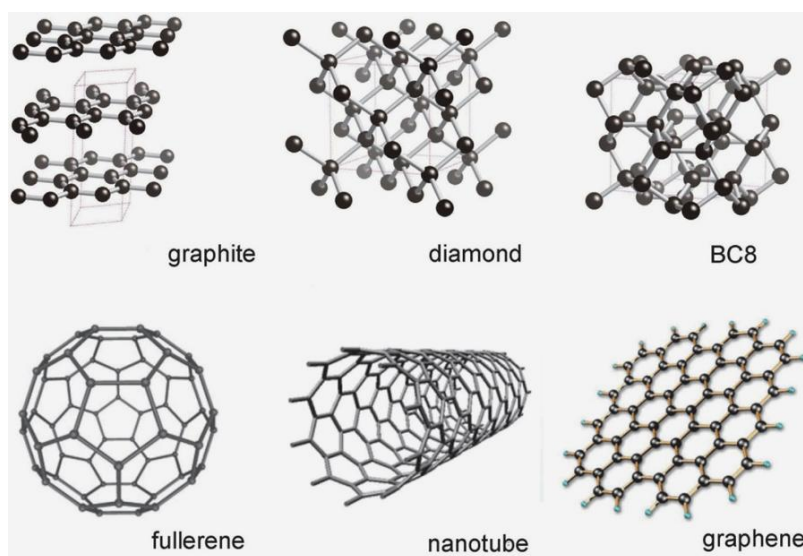


Figura 9: Panoramica delle diverse strutture assunte da atomi di Carbonio [19]

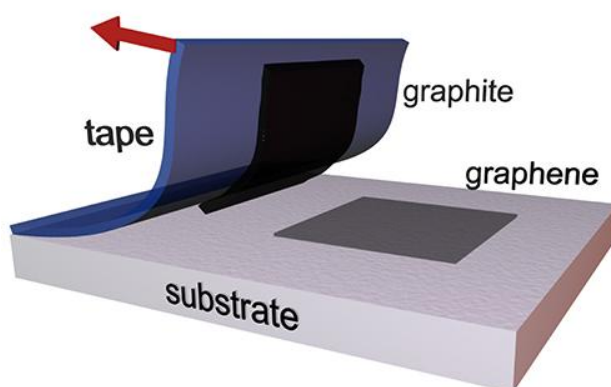


Figura 10: Una schematizzazione del metodo scotch-tape per l'esfoliazione del grafene [20]

Secondo la IUPAC, il grafene è solo uno strato singolo di grafite isolato, tuttavia in letteratura, non di rado, si fa riferimento a sovrapposizioni dai cinque ai dieci

strati [21]. Il grafene possiede elevate resistenza chimica e fisica e un'eccellente conducibilità termica ed elettrica. Tali proprietà vennero da subito indagate e si intuì il potenziale di questo materiale. Tuttavia, in un primo momento, gli studi condotti erano solo al fine di ricerca. Solo negli ultimissimi anni il grafene sta trovando spazio in applicazioni in svariati settori, dal biomedico alla elettronica, l'optoelettronica, i sensori chimici, l'accumulo di energia e nei nanocompositi. Alcuni esempi sono impieghi come rivestimenti per conduttori, grazie alla possibilità del grafene di essere applicabile su superfici flessibili che non compromettono le capacità conduttive dello stesso. Un'altra applicazione futuribile è quella dei pannelli fotovoltaici: il grafene possiede un'elevata trasmittanza ed una combinazione di tale materiale con perossido di titanio e perovskite ha dato un valore di efficienza del 15.6%, un valore superiore a quelli rilevati nelle celle miste Silicio-Grafene [22].

3.1 Proprietà elettroniche

Il grafene è un semiconduttore avente energy gap nullo. Tuttavia, se si prendono in considerazione strati sovrapposti, il grafene diventa un semiconduttore con una band gap non nulla. Un aspetto rilevante è la sua natura di trasportatore di cariche. Gli elettroni dello stesso si comportano come delle particelle relativistiche prive di massa chiamati “fermioni di Dirac” [23].

Tali particelle sono causa della elevata mobilità elettronica che è prodotta da quello che viene definito trasporto balistico (gli elettroni presenti sono considerabili come aventi massa nulla). L'elevata conduttività elettronica nel singolo layer è legata alla bassa presenza di difetti del reticolo che agirebbero da centri di scattering, limitando il trasporto di carica e riducendo il libero cammino medio degli elettroni. In particolare, la capacità di conduzione elettrica del grafene arriva ad essere due ordini di grandezza superiore a quella dei conduttori più tradizionali. Esso ha una resistività più bassa di ogni altro materiale ($1.0 \cdot 10^{-8} \Omega m$) e densità di correnri che possono superare i $10^8 A/cm^2$ [24].

Il comportamento elettrico del grafene varia a seconda dell'intervallo di temperature in cui ci si trova: tra i 100 ed i 300K, non si ha variazione di resistività ma un costante aumento di conducibilità elettrica legato al

riscaldamento. La conducibilità mostra un aumento considerevole tra 35 ed 85K. Tale proprietà è strettamente correlata con la mobilità elettronica che, a sua volta, risente del numero di strati di grafene: infatti, all'aumentare di questi, si ha un aumento della resistenza elettrica.

3.2 Proprietà termiche

Il grafene è un ottimo conduttore termico grazie alle vibrazioni del reticolo dovute ai fononi, la cui conducibilità termica a temperatura ambiente è tra i $4 \cdot 10^3$ - $5 \cdot 10^3$ W/mK, dei valori che sono superiori persino a quelli misurati nei nanotubi di carbonio [25]. La conduttanza balistica del grafene è isotropica e si mantiene uguale in tutte le direzioni così come altre proprietà del materiale. Grazie all'alta conducibilità termica è possibile pensare al grafene come materiale ideale per quelle applicazioni in cui sia necessaria un'elevata dissipazione del calore [26]. Un'ulteriore influenza sulle proprietà termiche è legata al numero di strati, così come visto per le proprietà elettriche, con una diminuzione della conducibilità all'aumentare del numero di layer (figura 11).

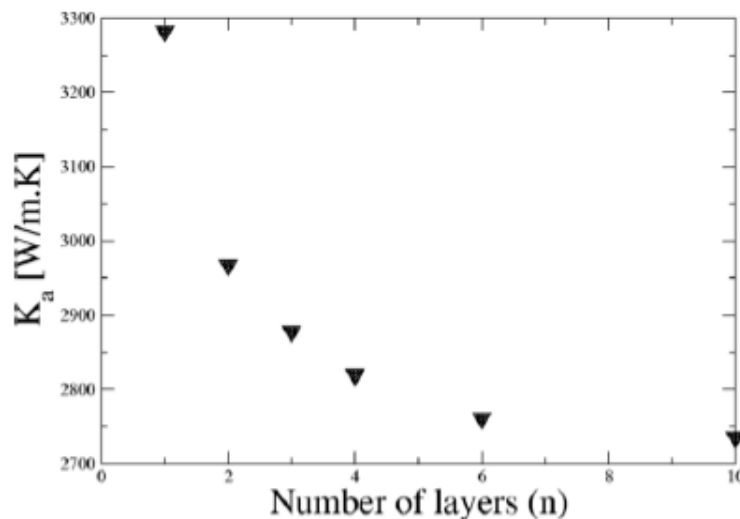


Figura 11: Andamento della conducibilità termica in funzione del numero di layers [27]

3.3 Proprietà meccaniche

Il grafene ha mostrato di possedere delle ottime proprietà meccaniche, tanto da avere un modulo elastico che raggiunge 1,1 TPa, superiore agli 0,82 TPa del diamante. Questo è possibile grazie alla forza del legame C-C che ha luogo sul

piano in seguito all'ibridazione sp^2 tra un orbitale s e due p [28]. Lo studio della variazione della frequenza dei fononi come funzione della deformazione permette di ricavare informazioni sul trasferimento delle tensioni all'interno del materiale. In particolare si è osservata la relazione tra il decremento delle frequenze vibrazionali e l'incremento dello sforzo a trazione e, viceversa, l'aumento della tensione di compressione in seguito ad un incremento della frequenza del modo vibrazionale. I valori misurati in laboratorio possono variare di campione in campione perché non è semplice stabilire un'esatta geometria del provino, cosicché la distribuzione dei difetti varia e la sua densità non è mai trascurabile. Tuttavia, una eccellente precisione e ripetibilità di misura è possibile da raggiungere mediante tecnica AFM (Atomic Force Microscopy) in cui una punta ispeziona la superficie di una membrana di grafene ed attraverso la stessa è possibile applicare delle forze e stabilirne la deformazione [29].

3.4 Sintesi del Grafene

La questione della sintesi del Grafene è di attualità e non si sono ancora trovati dei modi ottimali per la stessa in termini di riproducibilità e qualità di prodotto ottenuto. Le tecniche utilizzate sono le seguenti:

- Esfoliazione meccanica (scotch-tape): è il metodo individuato da Novoselov e Geim in cui si effettua la rimozione di un primo strato di grafite ossidata dall'esposizione all'ambiente mediante l'applicazione di un nastro adesivo che è in grado di strappare singoli strati di grafite. Il procedimento è ripetuto poi altre volte (circa 20) in modo da ottenere uno spessore di pochi atomi;
- Esfoliazione chimica con solventi e soluzioni acquose: con questa tecnica è possibile ottenere grandi quantità di cristalli con dimensioni ridotte e della grandezza di pochi micron. Tuttavia, il limite risiede nello scarso controllo del numero di strati che si riflette in quella che viene definita polisipersità, ovvero la caratteristica di un polimero di non avere le macromolecole dello stesso peso molecolare. Per quanto riguarda le soluzioni acquose, non si ha una produzione soddisfacente a livello industriale;
- Esfoliazione tramite intercalanti: essi sono delle molecole o atomi quali metalli alcalini che si intercalano tra i piani della grafite. E' necessario un intervento meccanico come una miscelazione affinché possa avvenire l'intercalazione ed il

maggior problema di tale tecnica è la possibilità di ossidazione di tali specie in presenza di aria. A tal proposito, quindi, è necessario lavorare in un ambiente controllato;

- Esfoliazione a partire da ossido di grafite: in questo caso si sostituisce la grafite con ossido di grafite, una specie che ha la medesima struttura della grafite comunemente impiegata nelle altre forme di sintesi ma con la presenza di idrossidrili e carbonili. Il problema di questa tecnica è la presenza finale di atomi di ossigeno che non rendono quindi la grafite pura. Questo restringe il campo di applicazione mediante tale metodo di sintesi;
- Sintesi epitassiale su SiC: in questo caso non si ha esfoliazione di grafite ma trattamento ad alta temperatura con l'utilizzo del SiC come precursore;
- Chemical Vapour Deposition: si utilizzano gas precursori a base di idrocarburi su substrato catalitico in rame o nichel. Il vantaggio di tale tecnica risiede nella possibilità di ottenere produzioni industriali ad elevata purezza e la possibilità di trasferire il grafene ottenuto su qualsivoglia substrato [30].

4. SINERGIA NEI COMPOSITI A MATRICE POLIMERICA E FILLER CARBONIOSI

Dall'unione di una matrice polimerica e di un filler carbonioso nanometrico è possibile creare dei compositi con elevate prestazioni dal punto di vista elettrico, termico e meccanico. La matrice, oltre al caso polimerico, può anche essere metallica o ceramica, mentre i filler possono essere svariati, con molte forme, dimensioni e natura. Queste differenze intervengono direttamente sulle proprietà del materiale composito finale. L'interazione tra matrice e riempitivo deve talvolta essere indotta, qualora non fosse presente, da agenti accoppianti che rendono possibile la bagnabilità del filler da parte della matrice. Come scritto in precedenza, uno degli aspetti caratteristici che determina le proprietà finali del prodotto è la dimensione dell'agente rinforzante. Si passa così dai microcompositi ai nanocompositi, in cui le dimensioni del filler sono nanometriche. Questo comporta che almeno una delle dimensioni dello stesso sia compresa tra 1 e 100 nm. Solitamente queste proporzioni nanoscopiche permettono un'elevata superficie di contatto con la matrice ed una maggior sinergia tra i due. Il limite di queste dimensioni è la difficoltà nel poter disperdere uniformemente il filler. I più

utilizzati sono il talco, il caolino, la wollastonite ed il carbonato di Calcio. Compositi di tale natura trovano larghe applicazioni in svariati settori, tra cui spicca l'utilizzo in ambito automotive, ma con interessanti risvolti nel settore elettronico. Nei primi anni di scoperte e ricerca si utilizzava come filler il carbon black, un materiale derivante dalla combustione incompleta di prodotti petroliferi, costituito da particelle sferiche originate dalla combinazione di piani di C non paralleli [31]. Questa struttura è anche nota come “quasi grafite”. Tali strutture sferiche vengono disgregate, riducendo le dimensioni delle stesse. Tuttavia, a causa di deboli interazioni di Van der Waals e della ridotta distanza tra gli aggregati, la superficie di contatto è comunque estesa [32]. Successivamente all'impiego del carbon black, si passò alla grafite, con lo scopo di migliorare le proprietà termiche ed elettriche del composito. Da tale struttura è stato possibile ricavare diverse forme quali: grafite espansa, nanoplatelets di grafite e, in ultimo, in ordine cronologico, grafene.

4.1 Proprietà elettriche nanocompositi a matrice polimerica con filler carboniosi

Gli studi di Novak et al. sulla conducibilità elettrica di resine epossidiche e poliuretaniche contenenti polvere di grafite portarono alla definizione di una soglia di percolazione pari al 22% in volume del filler [33]. Il raggiungimento della soglia di percolazione per la conduttività elettrica si verifica quando i nanotubi o nanofiller conduttivi entrano in contatto l'un l'altro oppure quando anche la distanza tra i nanotubi diminuisce fino a circa 5 nm a causa della presenza di un meccanismo di tunneling [34]. All'aumentare della concentrazione (sopra il 35%), la conducibilità elettrica raggiunge i $10^{-2} \frac{S}{m}$. Tuttavia, incrementando così tanto la percentuale di filler, si ha una diminuzione sensibile della resistenza all'impatto. Secondo gli studi di Chandrasekaran et al, anche la modalità di dispersione del filler influenza la conducibilità. Nel caso studiato, infatti, si sono processati i campioni utilizzando il three-roll mill e la sonicazione combinata con miscelazione ad alta velocità e nel primo caso sono stati ottenuti valori di conducibilità superiori di tre ordini di grandezza rispetto al secondo metodo [35]. I nanocompositi contenenti grafene, invece, mostrano un significativo aumento delle proprietà di conducibilità elettrica, che è causata dalla formazione di cosiddetti network esistenti tra i singoli fogli [36]. Un'altra

soluzione possibile è quella di sfruttare la sinergia tra filler carboniosi in quelli che vengono definiti “compositi polimerici ibridi”. Essi hanno attirato l’attenzione dei ricercatori grazie alla possibilità di raggiungere un effetto sinergico dalla presenza dei due riempitivi che abbiano delle caratteristiche geometriche e proprietà elettriche differenti. La conducibilità segue un andamento, all’aumentare della concentrazione del filler, che non è lineare [37]. I composite a matrice epossidica caricata con nanotubi di carbonio e GNPs hanno dimostrato un increment delle proprietà elettriche e meccaniche [38].

Con gli studi di Li et al. sono stati analizzati gli effetti delle combinazioni tra MWCNT e GNPs, in cui la percentuale dei primi varia tra lo 0.1-1% in peso e quella dei secondi fino al 2%. Si è osservato come la conducibilità subisca un aumento all’aumentare della quantità di MWCNT e che il valore massimo fosse in corrispondenza dell’1% di MWCNT e 1% di GNP ($4.7 \cdot 10^{-1} \frac{S}{m}$) [39]. Gli studi sono stati condotti anche sui SWCNT e si è evinto che questi promuovono un aumento della conducibilità termica maggiore rispetto ai sistemi binari contenenti GNP o SWCNT.

4.2 Proprietà termiche nanocompositi a matrice polimerica con filler carboniosi

I nanotubi di carbonio hanno dimostrato di non sono gli ideali candidati per il riempimento di una matrice polimerica qualora si volessero incrementare le proprietà termiche del composito. La miscelazione polimero+CNT presenta delle proprietà di conducibilità termica basse se confrontate con quella dei soli nanotubi. Tale osservazione è giustificata dal fatto che si crea una resistenza termica all’interfaccia tra CNT e la matrice polimerica circostante, la quale inibisce il trasferimento dei fononi, ovvero le particelle responsabili della conduzione termica nei polimeri e nei CNT [40]. I CNT possono esibire dei valori di conducibilità compresi tra i 2800 ed i 6000 W/mK, valori comparabili a quelli del diamante e più elevati rispetto quelli delle fibre di carbonio e della grafite [41]. In aggiunta al problema della resistenza all’interfaccia si ha anche quello della formazione di aggregati di nanotubi una volta dispersi nella matrice epossidica a causa di forti forze di Van der Waals. Per poter migliorare le proprietà termiche di un nanocomposito in cui sono presenti nanotubi, sarebbe necessario un controllo

accurato della nanostruttura del composito per monitorare alcuni parametri quali la dispersione, l'allineamento e la distribuzione dei CNT. In particolare, è stato approfondita la problematica della resistenza all'interfaccia. Essa infatti rappresenta una sorta di barriera al flusso di calore e quindi al flusso fononico. Il fattore che influenza questa diffusione è la frequenza dei modi di vibrazione: si supponeva che solo i fononi che vibrassero a bassa frequenza fossero efficaci nell'interazione con la matrice epossidica [42]. Un ulteriore aspetto che influenza il contatto all'interfaccia è la scarsa bagnabilità tra CNT e matrice, soprattutto per semplice dispersione. Un'altra fonte di difetti è legata è dovuta ad un disallineamento dei coefficienti di espansione termica delle particelle e della matrice che comporta la generazione di tensioni residue interne.

Nel caso di sistemi ibridi con nanotubi di carbonio e grafene, il parametro più importante da considerare è l'aspect ratio, la dimensione nel piano ed il grado di dispersione dei GNP [43]. Nei GNP, il trasporto termico è limitato dallo scattering dovuto ai difetti, questo significa che la trasmissione del calore è favorita in GNP con dimensioni planare maggiore [44]. Questa considerazione non vale nel caso della grafite, in cui una più grande dimensione del piano non si riflette in un aumento di conducibilità termica poiché interviene il fattore di un più basso aspect ratio il quale si traduce in una più ampia interfaccia tra filler e matrice a causa del maggior spessore

Parte Sperimentale

5. MATERIALI, APPARECCHIATURE E METODI

5.1 Materiali

In questo lavoro è stato utilizzata come matrice dei nano-compositi la resina epossidica Technovit della azienda Kulzer. Tale resina trova maggior impiego per l'impregnazione sotto vuoto di ceramici porosi. L'agente reticolante utilizzato è di tipo amminico, aggiunto alla resina in proporzione 2:1 (30 g di resina e 15 g di hardener). L'agente indurente può agire con tempi di reticolazione variabili

nell'ordine delle ore, nel caso qui riportato si è optato per tempi brevi per questioni di praticità.

5.1.1 Grafene

Il grafene utilizzato è stato prodotto dalla ABCR GmbH: sono state utilizzate placchette di grafene multistrato (GNPs) con uno spessore di 6-8 nm ed una larghezza di piano di $15\mu m$.

5.1.2 Nanotubi di Carbonio

I CNTs della NANOCYL, del tipo NC7000, appartengono alla categoria dei MWNT, prodotti mediante un processo CVD catalitico e finalizzati alla creazione di nanocompositi, da cui ne deriva il largo impiego in automotive, aeronautica ed elettronica. Tali nanotubi presentano elevata conducibilità elettrica, resistenza alle radiazioni UV, proprietà di ritardo alla fiamma, dissipazione termica, riciclabilità quando usati come filler di termoplastici e buona processabilità. Il diametro medio dichiarato dalla casa produttrice è di 9.5 nm, mentre la lunghezza media è di $1.5\mu m$. A causa della presenza di forze di Van der Waals essi hanno la tendenza ad agglomerarsi sotto forma di clusters. Tali nanotubi si presentano come una polvere nera. A causa dell'elevato aspect ratio e delle caratteristiche conduttive intrinseche, è possibile usare una percentuale in peso limitata al fine di raggiungere la soglia di percolazione. Questa possibilità limita l'influenza negativa sulle proprietà meccaniche del composito rispetto ad altri filler di natura carboniosa quali grafite e carbon black.

5.2 Apparecchiature

5.2.1 Three roll mill

Il three roll mill (figura 12) è un'apparecchiatura utilizzata per la miscelazione di materiali di varia natura. Nel caso di questa tesi, tale strumento (prodotto dalla EXAKT) permette la corretta dispersione del filler nella matrice polimerica. Il TRM è costituito da tre rulli ceramici che presentano all'interno dei canali in cui può scorrere un liquido riscaldante o raffreddante. La miscela di resina liquida e

rinforzante si versa tra il rullo posteriore e quello centrale. Essi ruotano in senso opposto, orario il primo e antiorario il secondo, in modo da applicare le forze di taglio corrette al materiale e permetterne l'avanzamento sino al primo rullo, ruotante in senso orario. All'uscita di quest'ultimo si raccoglie il materiale mediante una lama raschiatrice. Il materiale viene sottoposto a questa lavorazione per tre volte per poter garantire una efficace distribuzione del filler. E' possibile variare diversi parametri nella macchina quali: distanza tra i rulli, temperatura, velocità e senso di rotazione. I tre rulli ruotano a velocità differenti, questo garantisce il corretto sforzo di taglio. In particolare, i dati impostati sono 150 rpm e 600rpm.



Figura 12: Il modello di three roll mill utilizzato e prodotto dalla EXAKT

5.2.2 Troncatrice

Dopo la realizzazione dei campioni di materiale composito si è reso necessario tagliarli per ottenere dei provini adatti alle misure di conducibilità elettrica e termica. A tale scopo si è utilizzata una troncatrice prodotta dalla Buehler, modello IsoMet 4000 (figura 13) equipaggiata con lama diamantata.



Figura 13: La troncattrice utilizzata modello IsoMet 4000 della Buehler [45]

5.2.3 Multimetro elettrico

I campioni ottenuti mediante troncattrice sono stati ricoperti alle estremità applicando una vernice a base di argento, un metodo per permettere di migliorare i contatti elettrici durante la misura della conducibilità elettrica. Un multimetro misura la resistenza elettrica ai capi dei due pin posti sugli elettrodi. Tale strumento rileva resistenze elettriche inferiori ai $120\text{ M}\Omega$, quindi tutti i compositi che non raggiungono la soglia di percolazione non restituiscono un valore rilevabile con tale strumento. Tali campioni con resistenza superiore al fondo scala vengono considerati isolanti e quindi è stata loro attribuita una conducibilità elettrica di 10^{-9} S/m , un valore di resistenza caratteristica della resina epossidica non caricata [46].



Figura 14: Esempio di multimetro elettrico da banco [47]

5.2.4 Hot disk

Per la misura della conducibilità termica si è utilizzata l'apparecchiatura hot disk (figura 15), la quale è dotata di un sensore posto tra due facce parallele di dischi del materiale composito sottoposto alla misura. Una campana permette di isolare il sistema dall'esterno. La funzionalità del sensore è quella di sorgente di calore ma anche di rilevatore della variazione di temperatura nel tempo. La conducibilità termica è calcolata in base alla valutazione della capacità termica e della dissipazione del calore.

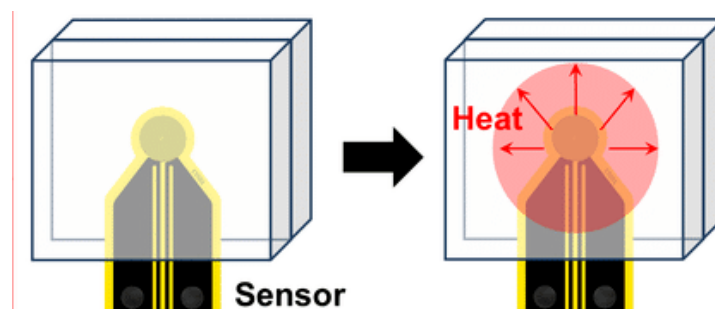


Figura 15: Schematizzazione del posizionamento del sensore per la prova hot disk [48]

5.2.5 SEM

Il microscopio elettronico a scansione (figura 16), generalmente noto come SEM è un particolare tipo di microscopio elettronico. Esso è uno strumento mediante il quale è possibile condurre indagini di tipo non distruttivo (requisito fondamentale in molti campi) grazie all'interazione tra un fascio di elettroni e il campione che si sta prendendo in esame. Mediante il SEM è possibile ottenere informazioni di tipo morfologico, strutturale e chimico del campione. Un microscopio elettronico opera come un normale microscopio ottico nell'ipotesi esso venga utilizzato con luce avente lunghezza d'onda molto bassa. Il microscopio elettronico è essenzialmente composto da una sorgente elettronica di varia intensità (si tratta, solitamente, di un filamento incandescente che emette elettroni per effetto termoelettronico) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad una elevata tensione in un range che va da 20 a 100 mila volt. Il fascio di elettroni accelerato attraversa un condensatore di tipo

elettrostatico o magnetico, interagisce con il campione, viene raccolto su un obbiettivo, anch'esso elettrostatico o magnetico e passando attraverso un oculare va ad incidere su uno schermo fluorescente o su una lastra fotografica in modo tale da formare l'immagine da osservare ad occhio nudo. Un complesso sistema di pompe garantisce il vuoto ultra spinto. In queste condizioni, la lunghezza d'onda degli elettroni va da 0.1 a 0.005 Å, così da risultare alcune decine di migliaia di volte più piccola della luce visibile. Il microscopio elettronico fornisce fino a 150.000 – 200.000 ingrandimenti, con un potere risolutivo dell'ordine del millimicron (leggermente inferiore al limite teorico). Il SEM fornisce una risoluzione media di 2,5 nanometri (riferita al segnale “generato” dagli elettroni secondari). La progettazione delle camere porta campioni è realizzata in modo da facilitare lo scambio dei campioni, posti in appositi stub facendo variare gradualmente la pressione da quella ambientale a quella di esercizio. Il portacampioni inoltre può essere spostato nelle direzioni X, Y e Z, e ruotato intorno a questi assi, per esaminare il campione in ogni punto. I campioni sono stati posizionati nello stub per l'osservazione. In particolare è stata osservata la superficie di frattura ottenuta mediante la rottura fragile dei diversi compositi realizzata dopo raffreddamento dei medesimi per immersione in azoto liquido.



Figura 16: Esempio di postazione SEM[49]

5.3 Metodi di preparazione dei campioni

Per la preparazione dei nanocompositi si utilizza la resina epossidica a cui si aggiunge l'agente indurente in rapporto 2:1 per un totale di 45g (30g di resina, 15g di indurente). Si aggiunge il filler carbonioso (grafene, nanotubi o entrambi) in quantità pesate e si effettua una prima miscelazione manuale, in seguito si processa la dispersione con il three roll mill. La velocità massima dei rulli dei rulli è mantenuta costante e pari a 600 rpm, mentre la distanza tra coppie di rulli è impostata mantenendo costante un rapporto di 3:1. Si ripete tre volte il processo di laminazione adottando distanze 45 e 15 μm , quindi si ripete il processo per altre tre volte adottando distanze di 15 e 5 μm . Terminata la miscelazione, la dispersione è versata all'interno di portacampioni in silicone. All'interno degli stessi si applica sulle pareti un film di vaselina per favorire l'estrazione del campione, resa difficile dalla reticolazione. Un aspetto rilevante nel riempimento degli stampi è la viscosità della miscela, strettamente connessa alla quantità di filler presente nella matrice epossidica. Campioni con elevata quantità di grafene o nanotubi di carbonio risultano più difficili da preparare e i campioni ottenuti avranno una porosità maggiore di altri meno viscosi. La reticolazione richiede circa 12 ore ed i campioni cilindrici sono poi sezionati con la troncatrice per ricavare le barrette a sezione rettangolare che vengono quindi sottoposte alle misure di conducibilità elettrica e termica. Alle estremità dei provini destinati a misure di conducibilità elettrica è applicata una vernice conduttiva contenente argento. I provini sottoposti alle misure di conducibilità termica sono invece ottenuti tagliando dai campioni cilindrici dischi, con le facce parallele, in modo da poter inserire tra di esse il sensore dell'hot disk. Alcuni campioni con concentrazioni di grafene e CNTs particolarmente significative e rappresentative del comportamento conduttivo dei materiali in esame sono stati sottoposti a criofrattura dopo immersione in azoto liquido e le superfici di frattura sono state esaminate al SEM.

6. DISCUSSIONE DEI RISULTATI

In questo capitolo della tesi si discuteranno le proprietà elettriche e termiche dei campioni ibridi contenenti resina epossidica, grafene e nanotubi di carbonio, e dei campioni costituiti da resina epossidica e grafene. Il comportamento di questi materiali sarà anche confrontato con quello di compositi contenenti grafite e nanotubi oppure la sola grafite.

6.1 Risultati

Il riempimento con filler carboniosi permette un miglioramento delle conducibilità elettrica e termica, che permettono di ipotizzare applicazioni dei campioni di composito a base resina epossidica come dissipatori di calore o di cariche elettriche. Ogni campione ha una densità diversa, dovuta sia alla composizione sia alla porosità dello stesso dovuta alla differente processabilità alle diverse concentrazioni di filler. Per questo di ogni provino è stata misurata la densità apparente, mediante l'utilizzo di una bilancia di Archimede, secondo la formula:

$$\rho = \frac{\text{Peso a secco}}{\text{Peso a secco} - \text{Peso in acqua}}$$

6.2 Analisi delle densità dei campioni

In base alla concentrazione di filler presente nella matrice si possono calcolare i valori teorici di densità mediante la regola delle miscele. Tali valori possono esser confrontati con i diversi valori di densità apparente misurati sui campioni di composito, ottenendo così una stima della porosità presente (tabelle 1,2 e 3). La diminuzione di densità dovuta alla porosità comporta, come effetto negativo sulla conducibilità, una compensazione dell'aumento della quantità di filler disperso. Per tutti i compositi prodotti si osserva un progressivo aumento della porosità con l'aumento della concentrazione di filler. E' questo il motivo per cui, ad esempio, nei campioni con 25% di grafene la densità misurata è più simile a quella teorica che per i campioni con il 30% di grafene.

%Grafene	D.tà apparente	D.tà teorica	Rapporto densità
0,5	1,147	1,148	0,998
1	1,109	1,154	0,960
3	1,097	1,164	0,946
5	1,025	1,174	0,872
6	1,197	1,179	1,015
10	1,148	1,201	0,956
15	1,111	1,228	0,905
20	1,136	1,257	0,903
25	1,145	1,286	0,889
30	1,096	1,317	0,832

Tabella 1: Densità campioni caricati con sola grafene

%Grafene	D.tà apparente	D.tà teorica	Rapporto densità
0,05NT+0,5G	1,058	1,153	0,918
0,05NT+1G	1,107	1,155	0,958
0,05NT+2G	1,103	1,160	0,951
0,05NT+5G	1,090	1,175	0,928

Tabella 2: Densità campioni sistemi ibridi con 0.05%CNTs

%Grafene	D.tà apparente	D.tà teorica	Rapporto densità
0,1NT+1G	1,0527	1,1555	0,9110
0,1NT+2G	1,0913	1,16	0,9407
0,1NT+5G	1,06997	1,175	0,9106

Tabella 3: Densità campioni sistemi ibridi con 0.1%CNTs

Come si può notare dai risultati in tabella, il rapporto tra le densità diminuisce notevolmente con l'aumento della concentrazione soprattutto nei campioni con solo grafene, che presentano concentrazioni di filler anche molto elevate. L'esame morfologico dei campioni con maggior contenuto di filler, che rende più complessa la processabilità ed il riempimento degli stampi siliconici, conferma la marcata presenza di pori.

6.3 Conducibilità dei compositi resina epossidica + grafene

In questo caso, la serie di campioni è stata realizzata aggiungendo alla matrice termoindurente il grafene con diverse percentuali, crescenti dallo 0,5% al 30% in peso.

6.3.1 Conducibilità elettrica

La conducibilità elettrica dei materiali è stata ricavata facendo il reciproco della resistività, la quale è stata a sua volta calcolata con la formula:

$$\rho = \frac{R \cdot S}{l}$$

Dove:

- R è la resistenza ottenuta dalla misura a due pins;
- l è la distanza tra i due elettrodi;
- S è la sezione del materiale analizzato.

Nella tabella 4 si riportano i valori di conducibilità elettrica alle diverse concentrazioni di grafene:

%Grafene	Conducibilità elettrica [S/m]
0.5	1,0E-09
1	1,0E-09
3	1,0E-09
5	1,0E-09
6	2,44E-06
10	2,71E-06
15	9,20E-05
20	2,14E-04
25	1,64E-01
30	0,1617

Tabella 4: Conducibilità elettrica a diverse concentrazioni di Grafene

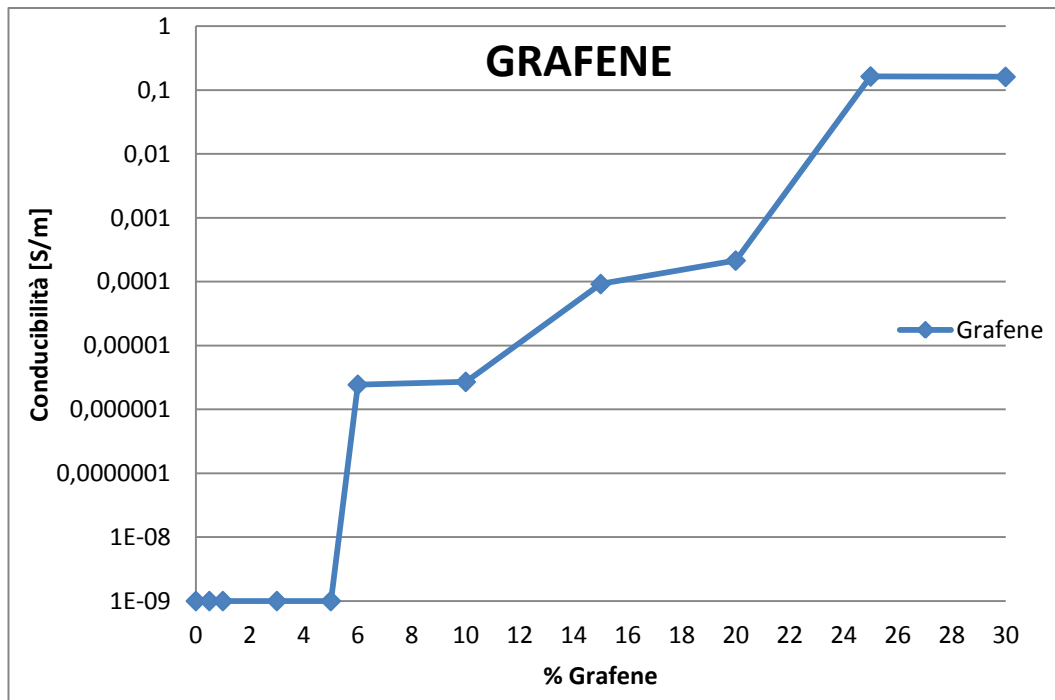


Figura 17: Andamento conducibilità elettrica in funzione della % di GNP

Dai dati sperimentali ottenuti si può osservare come la conducibilità per il composito a matrice epossidica caricato con grafene inizi a crescere apprezzabilmente a partire da un contenuto del 6% in peso di filler (figura 17). Al di sotto di tale concentrazione il provino è da considerarsi isolante in quanto i valori di resistenza sono molto elevati. La conducibilità cresce progressivamente con l'aumento della concentrazione fino al 25% in peso, con un aumento di otto ordini di grandezza rispetto alla matrice epossidica. Nel caso dei compositi conduttivi si passa dai $2,4 \cdot 10^{-6} \frac{S}{m}$ allo $1,6 \cdot 10^{-1} \frac{S}{cm}$ per provini con 6% e 25% di grafene rispettivamente. Il valore ottenuto al 30% in peso di grafene è solo di poco superiore a quello al 25% a causa delle difficoltà di realizzare il materiale e della porosità più elevata. La soglia di percolazione è individuata in corrispondenza di metà dell'altezza della curva a "S" (15% in peso di grafene). L'aggiunta progressiva di filler determina la formazione di un network continuo all'interno della matrice che garantisce conduzione elettrica, ma riduce drasticamente la fluidità e rende maggiormente difficile la produzione del materiale.

6.3.2 Conducibilità termica

Nella tabella 5 sono riportati i valori ottenuti mediante analisi all'hot disk (media di tre misure) (figura 18). Da questo momento, nei paragrafi riguardanti le proprietà termiche, si riporteranno due tabelle con, nel primo caso, il valore di conducibilità termica espresso in W/mK ed un'altra con i valori della conducibilità termica divisa per il rapporto tra densità effettiva e teorica (tabella 6). Tenendo conto in questo modo della porosità si può ottenere una indicazione del valore di conducibilità che si dovrebbe ottenere se il processo produttivo fosse migliorato fino ad eliminare la porosità.

%Grafene	Conducibilità termica [W/mK]
0,5	0,18
1	0,33
3	0,39
5	0,47
6	0,54
10	0,68
15	1,13
20	1,51
25	1,96
30	1,78

Tabella 5: Conducibilità termica a diverse concentrazione di Grafene

%Grafene	Conducibilità Termica normalizzata [W /mK]
0.5	0,18
1	0,34
3	0,41
5	0,54
6	0,53
10	0,71
15	1,25
20	1,67
25	2,20
30	2,14

Tabella 6: Conducibilità termica in funzione della densità a diverse concentrazioni di Grafene

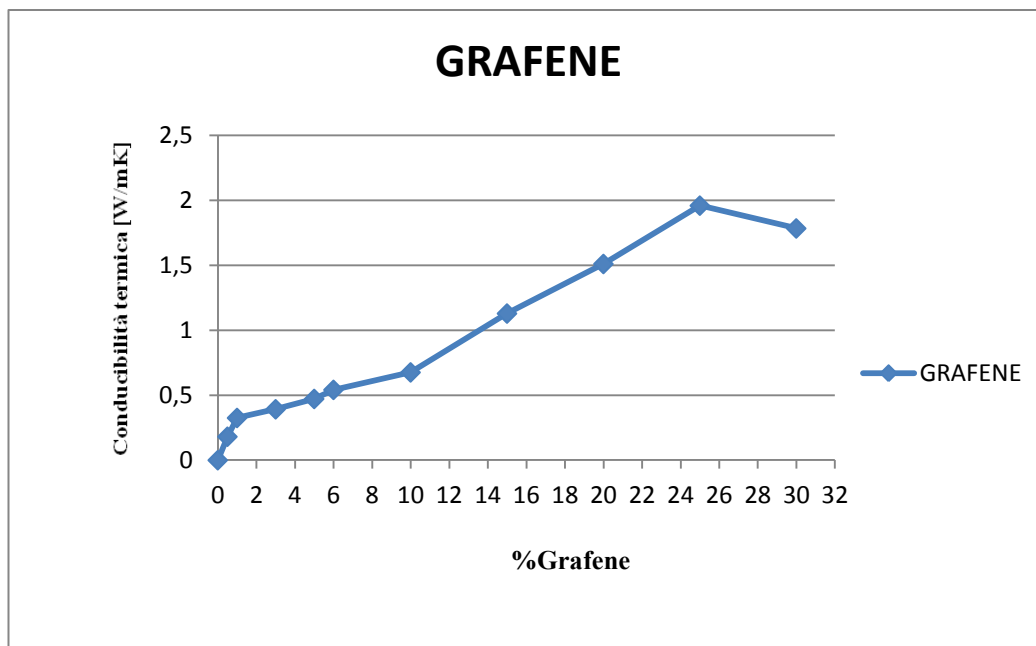


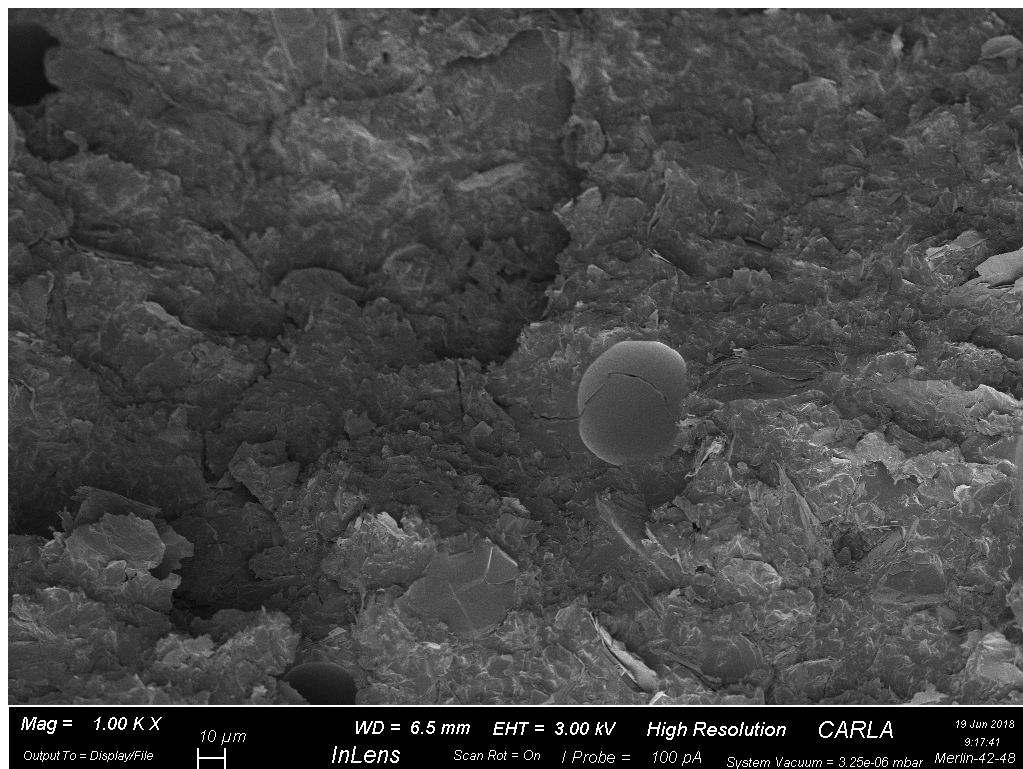
Figura 18: Andamento conducibilità termica in funzione della % di GNP

Dai valori di conducibilità termica si nota un andamento simile a quello della conducibilità elettrica, con un aumento rilevante della stessa al di sopra del 10% di grafene. In questo caso, però, anche con lo 0,5% si hanno dei valori di conducibilità termica significativi, del 40% circa superiori alla conducibilità della resina epossidica priva di filler (0,13 W/mK). In particolare, si noti che, come visto per le proprietà elettriche, anche in questo caso nel passaggio dal 25% al 30% si ha una lieve diminuzione del valore di conducibilità (da 1,96 ad 1,78) probabilmente dovuto all'aumento di porosità, ciò identifica il valore massimo oltre il quale non ha più senso continuare a caricare la resina epossidica con del filler carbonioso a meno che non venga migliorato il processo produttivo in modo tale da limitare la presenza di porosità anche nei materiali a contenuto di filler maggiormente elevato.

6.3.3 Microstruttura SEM

Nel seguito sono riportate le immagini (figure 19a,19b,19c) ottenute mediante il SEM delle superfici di frattura dei provini relativi alle percentuali 6% e 25% in peso di grafene, in quanto essi sono da considerarsi come i più rappresentativi.

- Campione con 6% grafene: tale campione risulta essere quello in cui si osserva un primo incremento della conducibilità elettrica. La dispersione del grafene sembra seguire un'orientazione preferenziale (visibile nell'ingrandimento 25.000x) rispetto alla superficie di frattura: la maggior parte delle placchette sono disposte perpendicolarmente alla superficie di frattura. Di seguito vengono riportate le immagini rilevate con ingrandimenti 1.000x (fig.19a), 10.000x(fig.19b), 25.000x(fig.19c) in cui è possibile apprezzare, ad ingrandimento sempre crescente, la disposizione del grafene nella matrice epossidica.



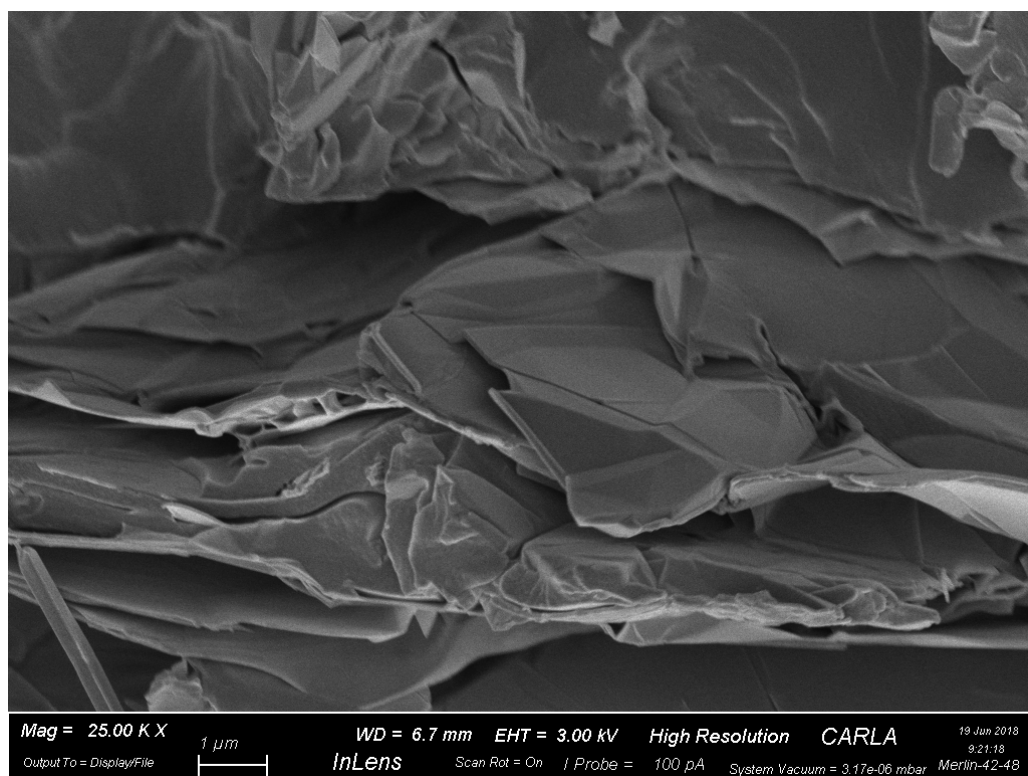
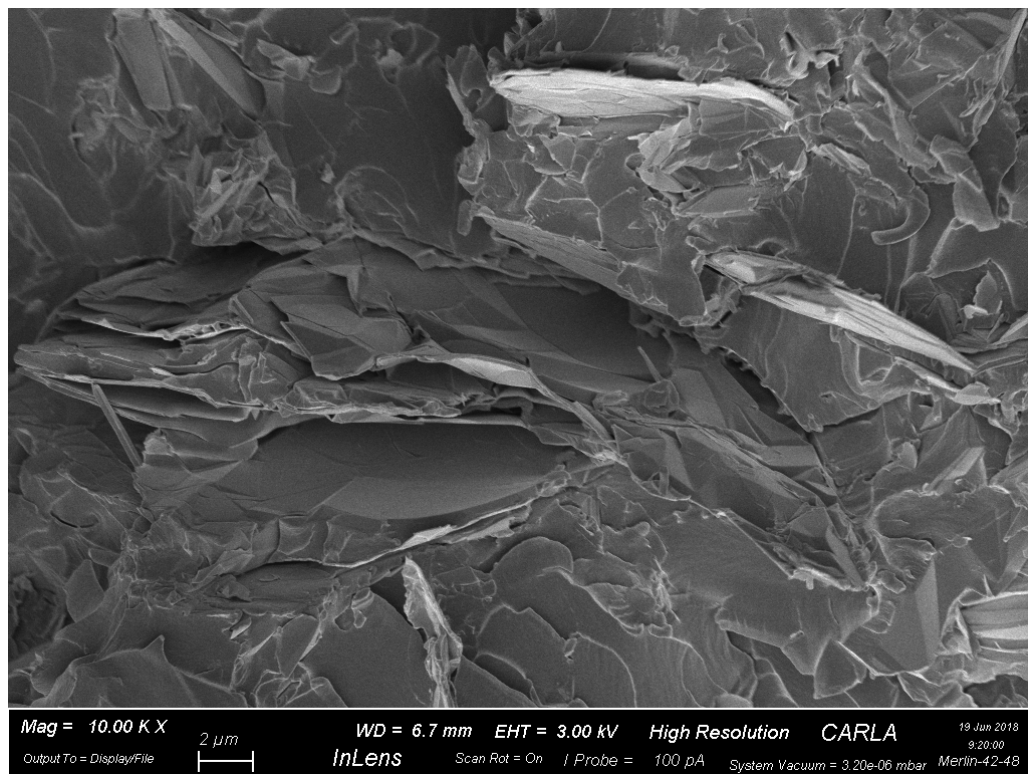
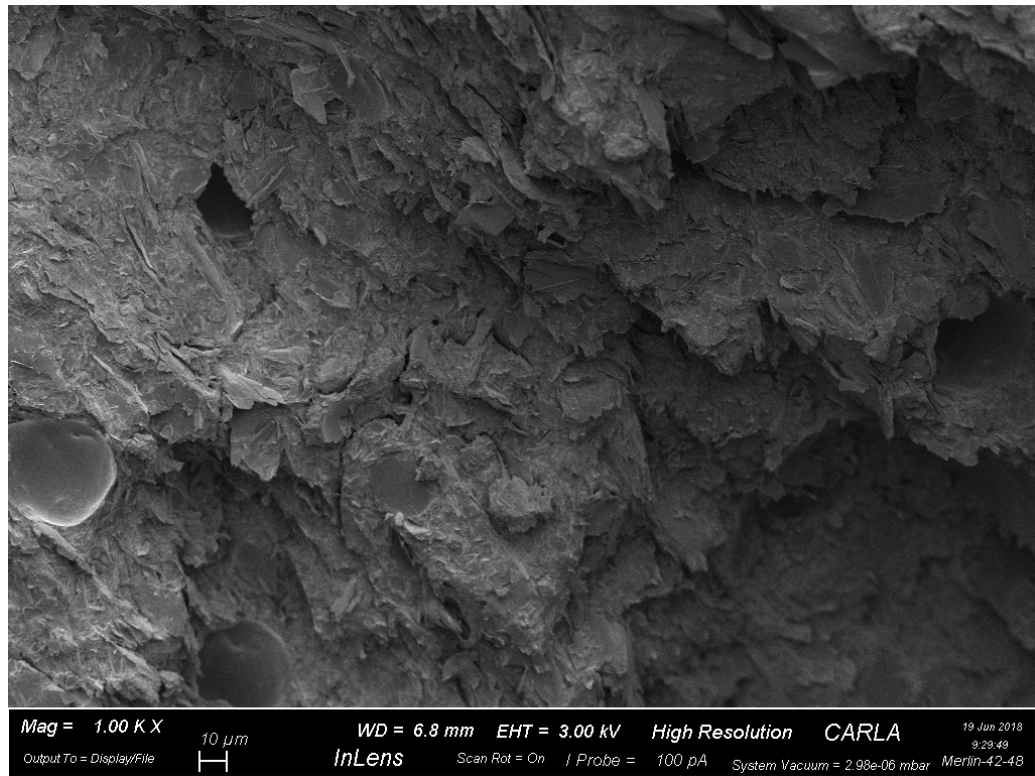


Figura 19a,19b,19c: Immagini SEM campioni con 6% di GNP

- Campione con il 25% di grafene (figure 20a,20b,20c): in questo caso si raggiungono i valori massimi di conducibilità termica ed elettrica e si è ai limiti della processabilità per la corretta miscelazione del filler nella matrice. Si può

notare, a diversi ingrandimenti, la notevole presenza di grafene già a bassi ingrandimenti (1.000x). In questo caso non si riscontra una evidente orientazione preferenziale delle placchette.



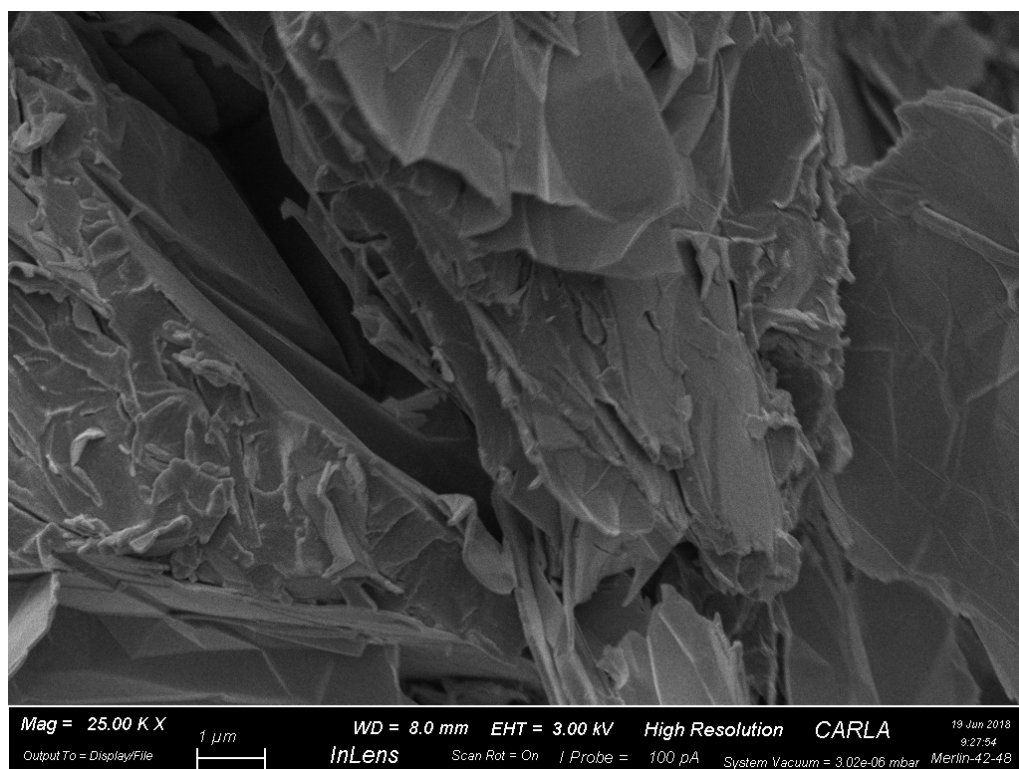
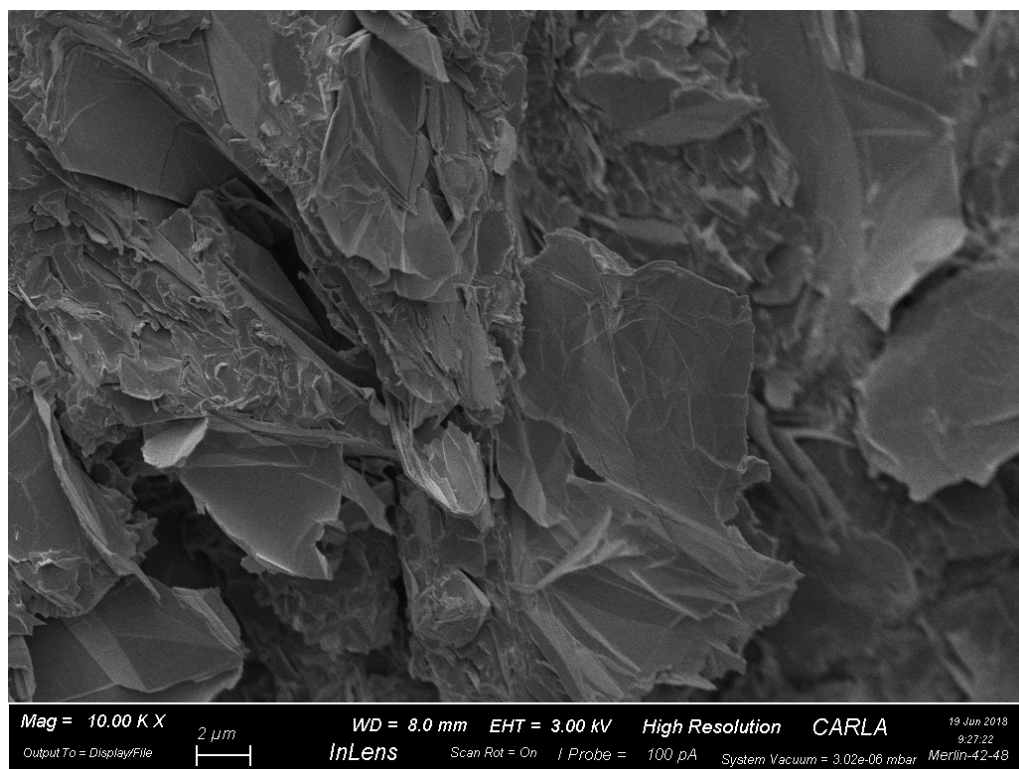


Figura 20a,20b,20c: Immagini SEM campioni con 25% di GNP

6.4 Composito resina epossidica + grafene + 0.05 CNTs

In questi campioni alla matrice epossidica contenente il grafene è stata addizionata una percentuale di 0.05% in peso di nanotubi di carbonio. Questa ulteriore addizione di filler è stata condotta su campioni con percentuali di grafene comprese tra lo 0.5% ed il 5% in peso, ovvero su campioni che presentano una porosità limitata.

6.4.1 Conducibilità elettrica

Di seguito vengono riportati (tabella 7) i valori relativi alle proprietà elettriche dei campioni di grafene con l'aggiunta dello 0.05% CNTs (figura 21).

Campione	%Grafene	Conducibilità elettrica [S/m]
1	0.05NT-0.5G	1,54E-05
2	0.05NT-1G	6,02E-05
3	0.05NT-2G	1,25E-04
4	0.05NT-5G	3,29E-04

Tabella 7: Conducibilità elettrica in sistemi ibridi con 0.05% di CNTs

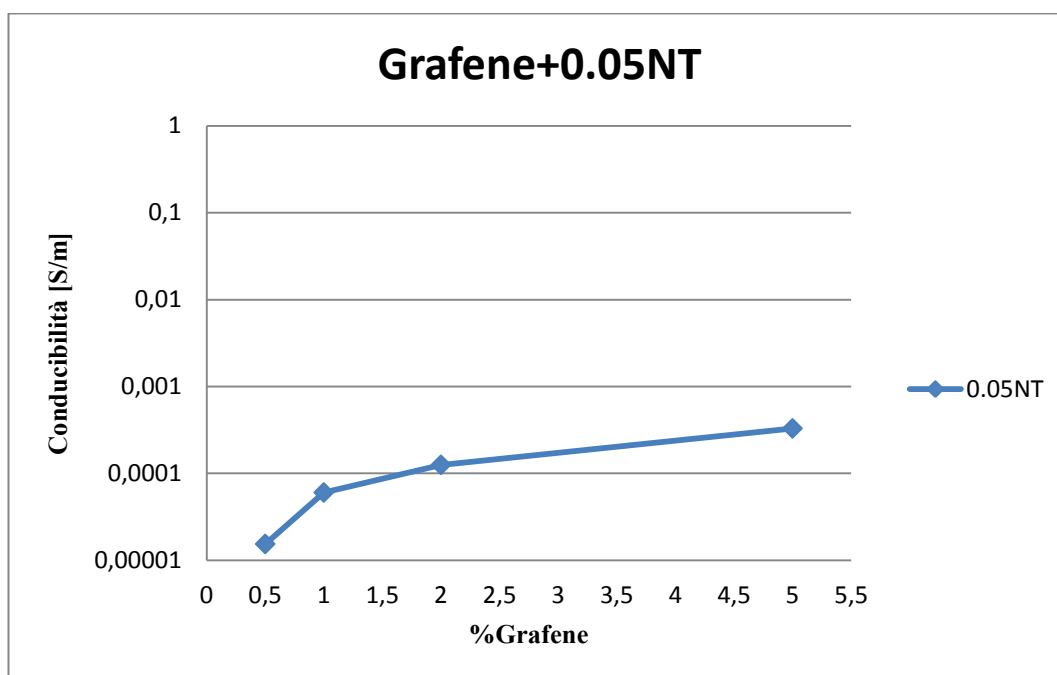


Figura 21: Andamento conducibilità elettrica sistemi ibridi con 0.05%CNT

Come prevedibile, l'aggiunta dei nanotubi di carbonio permette, a parità di grafene, di avere un innalzamento della conducibilità elettrica. Ad esempio, nel caso di solo grafene al 5% non si osservava conducibilità elettrica, mentre l'aggiunta di solamente lo 0,05% di CNTs rende il materiale conduttivo. Inoltre confrontando la massima conducibilità ottenuta per il composito ibrido con il valore ottenuto utilizzando con il 6% in peso di grafene (concentrazione a partire dalla quale il materiale diventa conduttivo) si passa dai $2,44 \cdot 10^{-6} \frac{S}{m}$ ai $3,29 \cdot 10^{-4} \frac{S}{m}$. Conducibilità di questo ordine di grandezza, nel caso di solo grafene, viene raggiunta con una percentuale del 20% in peso. Col solo 0.5% di grafene additivato con lo 0.05 di CNTs si raggiungono valori che con il solo grafene, invece, verrebbero raggiunti al 15% di filler.

6.4.2 Conducibilità termica

Nella seguente tabella (8,9) sono riportati i valori ottenuti mediante analisi all'hot disk (media di tre misure).

%Grafene	Conducibilità termica [W/mK]
0.05NT-0,5G	0,24
0.05NT-1G	0,28
0.05NT-2G	0,31
0.05NT-5G	0,47

Tabella 8: Conducibilità termica in sistemi ibridi con 0.05CNTs

%Grafene	Conducibilità termica normalizzata [W/mK]
0.05NT-0.5G	0,26
0.05NT-1G	0,29
0.05NT-2G	0,32
0.05NT-5G	0,51

Tabella 9: Conducibilità termica in funzione della densità in sistemi ibridi con 0.05CNTs

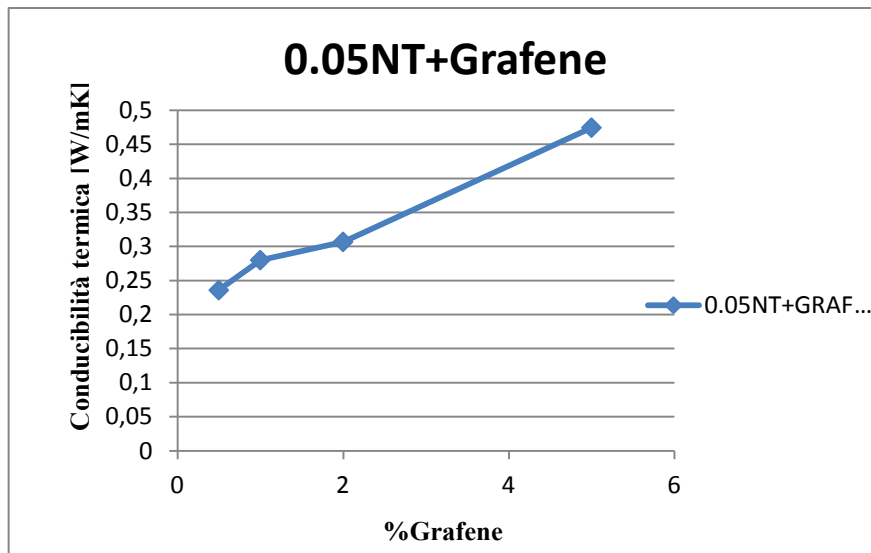


Figura 22: Andamento conducibilità termica sistemi ibridi con 0.05% di CNTs

Si può osservare (figura 22) che la conducibilità termica del composito con grafene e CNTs risulta molto simile a quella ottenuta aggiungendo alla matrice epossidica le stesse quantità di solo grafene. A differenza di quanto accade per la conducibilità elettrica l'aggiunta di 0,05% in peso di CNTs non ha effetti evidenti sulla conducibilità termica. Come noto dalla letteratura, la conducibilità termica è fortemente influenzata dalla resistenza dell'interfaccia filler/matrice. A causa della elevatissima superficie specifica dei nanotubi di carbonio anche la resistenza della loro interfaccia con la matrice è enorme, e bilancia l'effetto positivo sulla conducibilità che dovrebbe derivare dalla conducibilità termica intrinseca dei CNTs (2000 W/mK).

6.5 Composito resina epossidica + grafene + 0.1 CNTs

In questi campioni alla matrice epossidica contenente il grafene è stata addizionata una percentuale di 0.1% in peso di nanotubi di carbonio. Raddoppiando la concentrazione di nanotubi ci si aspetta di migliorare ulteriormente le proprietà elettriche dei campioni (rispetto ai compositi contenenti 0.05% di CNTs).

6.5.1 Conducibilità elettrica

L'aggiunta dello 0.1% di CNTs (tabella 10) consente di ottenere un aumento della conducibilità elettrica di ben due ordini di grandezza rispetto ai corrispettivi campioni caricati con lo 0.05 CNTs (figura 23). Nel caso dei campioni con l'1%

di grafene si passa infatti dal valore di $6,02 \cdot 10^{-5}$ S/m a quello di $1,20 \cdot 10^{-3}$ S/m. Tale risultato è ancora più significativo se si pensa che utilizzando il solo grafene come filler, esso si raggiunge con percentuali superiori del 20%. Tale dato evidenzia la corretta sinergia tra CNTs e grafene che permette un notevole incremento della conducibilità termica.

%Grafene	Conducibilità elettrica [S/m]
1NT+1G	$1,20 \cdot 10^{-3}$
1NT+2G	$1,32 \cdot 10^{-3}$
1NT+5G	$5,43 \cdot 10^{-4}$

Tabella 10: Conducibilità elettrica in sistemi ibridi con 1% di CNTs

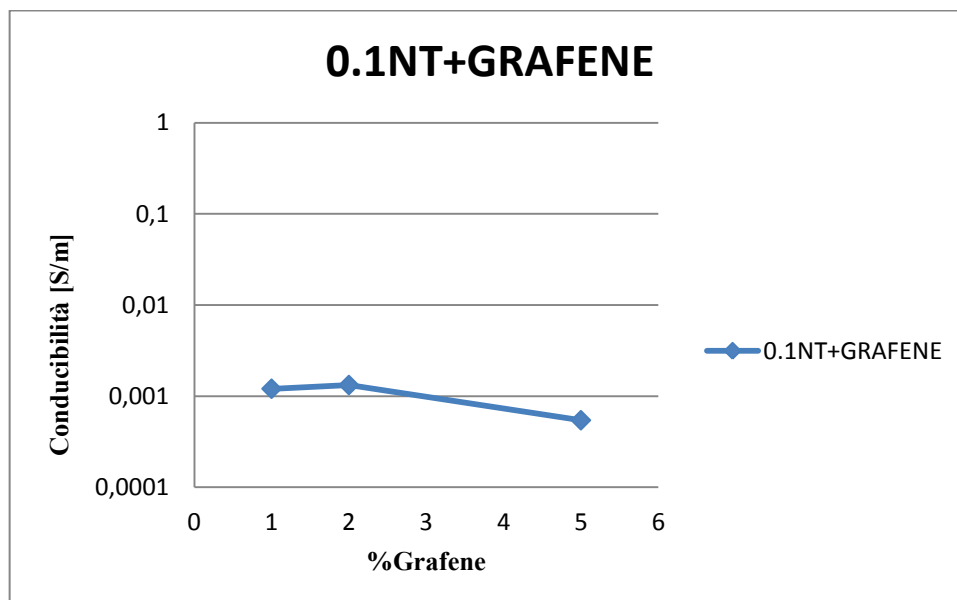


Figura 23: Andamento della conducibilità elettrica in sistemi ibridi 1% CNTs

6.5.2 Conducibilità termica

Dalle tabelle sottostanti (11 e 12) si evince come i valori siano prossimi a quelli ottenuti con l'aggiunta dello 0.05 di CNTs (figura 24), e quindi simili a quelli conseguiti con la sola aggiunta di grafene. Le motivazioni sono le medesime riportate in precedenza: l'elevatissima resistenza dell'interfaccia tra CNTs e matrice.

%Grafene	Conducibilità termica [W/mK]
0.1NT-1G	0,23
0.1NT-2G	0,31
0.1NT-5G	0,46

Tabella 11: Conducibilità termica in sistemi ibridi con 0.1 CNTs

%Grafene	Conducibilità termica normalizzata [W /mK]
0.1NT-1G	0,25
0.1NT-2G	0,33
0.1NT-5G	0,51

Tabella 12: Conducibilità termica normalizzata in funzione della densità in sistemi ibridi con 0.1 CNTs

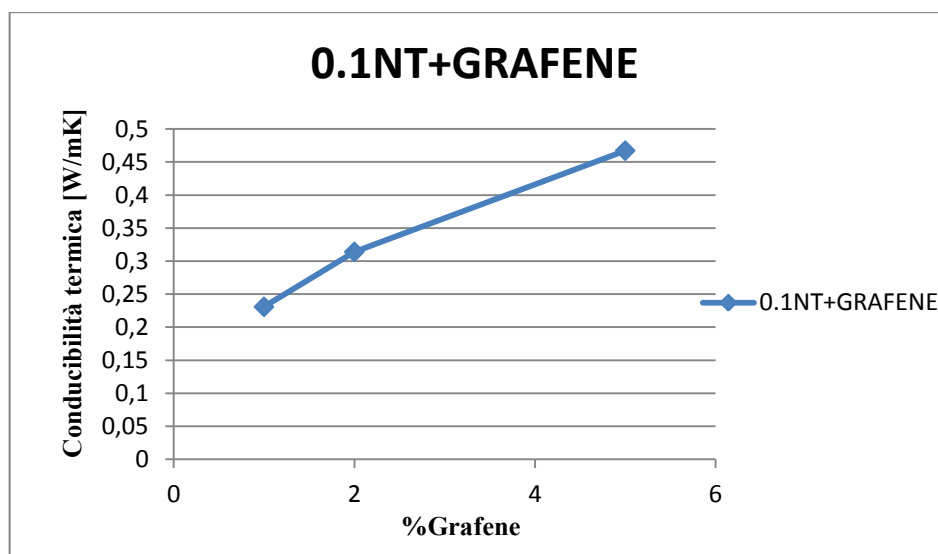


Figura 24: Andamento conducibilità termica in sistemi ibridi con 0.1% di CNTs

6.5.3 Microstruttura SEM

Nel seguito sono riportate le immagini (figure 25a, 25b e 25c) ricavate mediante il SEM delle superfici di frattura dei provini più significativi (contenenti 0.1%CNT+1%GNP e 0.1%CNT+5%GNP). Nella prima immagine, con un

ingrandimento di 10.000x si possono già notare piccoli punti bianchi, attribuibili ai nanotubi che sono dispersi nella matrice e disposti perpendicolarmente alla superficie di frattura. La disposizione dei CNTs è ancora più evidente nell'ingrandimento 25.000x.

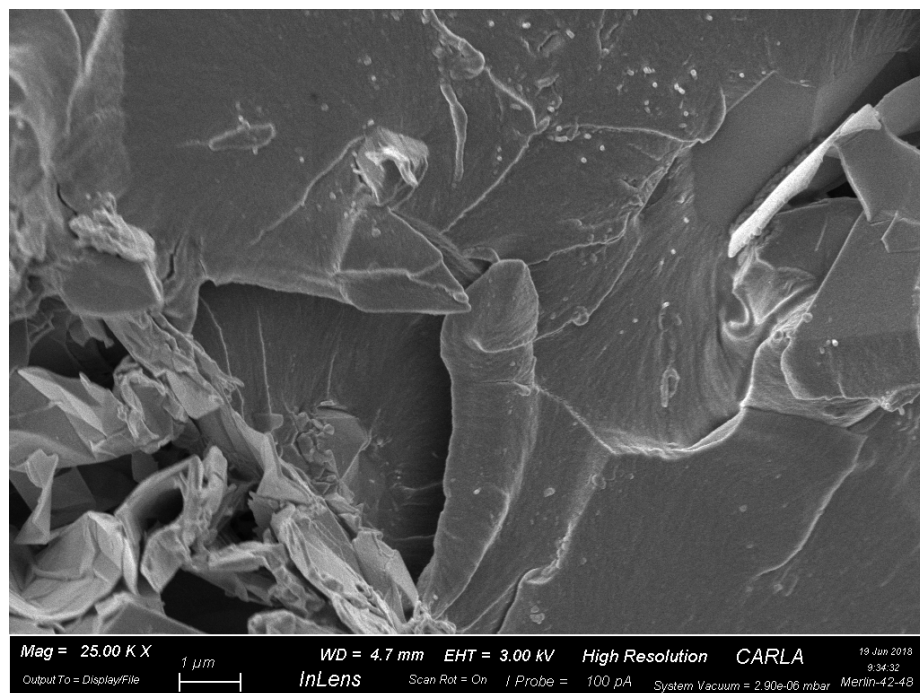
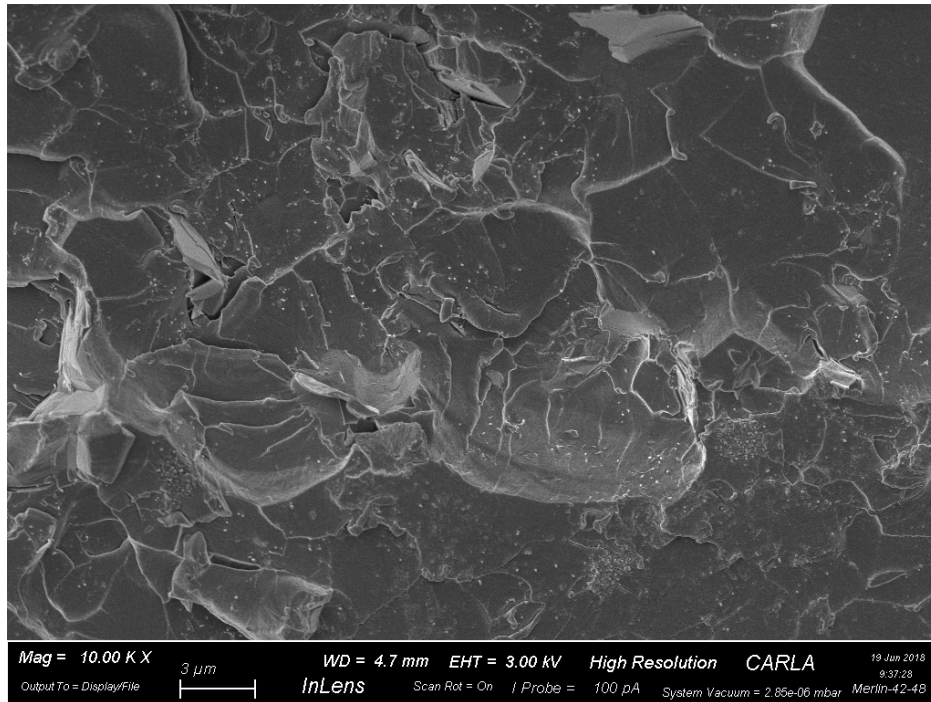


Figure 25a, 25b, 25c: Immagini SEM campione 0.1CNT+1GNP

Con i medesimi ingrandimenti (figure 26a, 26b), ma con una percentuale di GNP del 5% si può apprezzare maggiormente la disposizione delle placchette di grafene miscelate con i CNT (meno visibili a 10.000x).

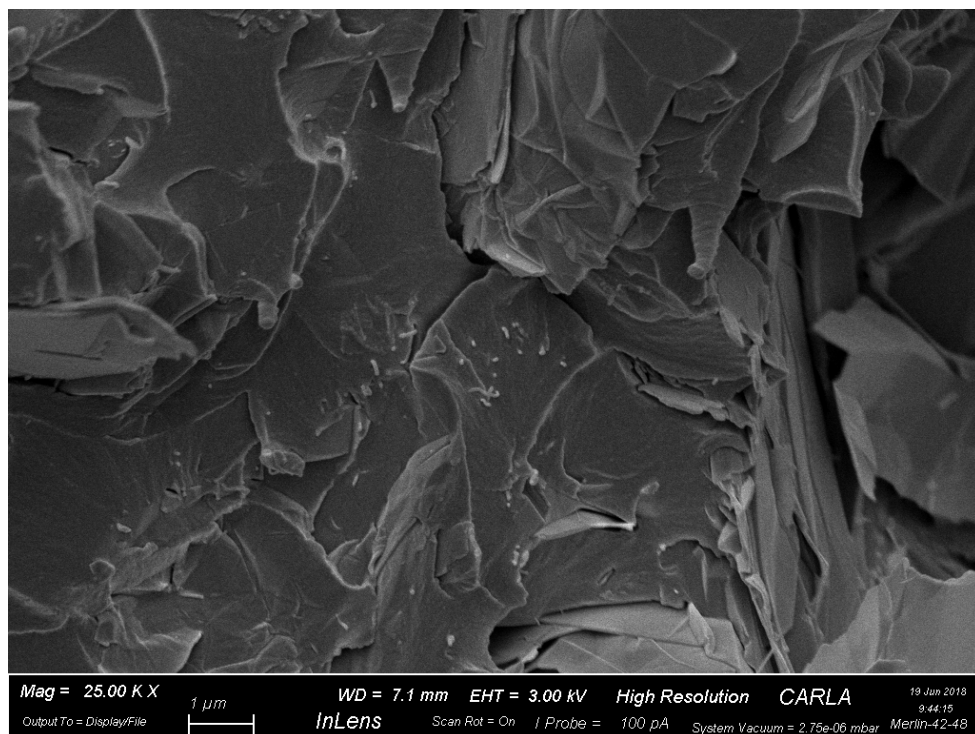
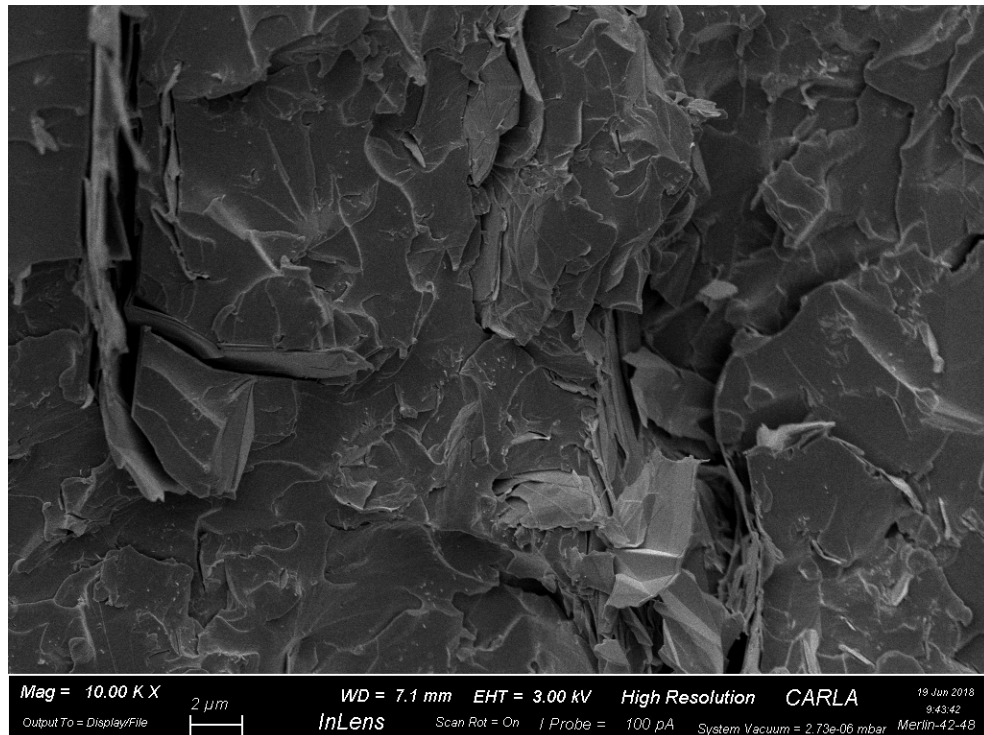


Figura 26a, 26b: Immagini SEM campione 0.1CNT+5GNP

6.6 Confronto tra risultati sperimentali ottenuti utilizzando Grafene, Grafite e sistemi ibridi

Il fine ultimo della tesi, oltre quello di valutare le proprietà termiche ed elettriche di sistemi ibridi contenenti nanotubi di carbonio e grafene, è quello di confrontare i valori sperimentali con quelli ottenuti utilizzando la grafite (come singolo filler o come componente di compositi ibridi contenenti anche CNTs), esposti in un precedente lavoro di tesi di laurea magistrale (G. Sardano, Compositi conduttivi a matrice polimerica contenenti filler carboniosi)

In un primo momento si confronteranno i sistemi caricati solo con grafite o con grafene ed in seguito i compositi ibridi con nanotubi di carbonio abbinati a grafite oppure a grafene.

6.6.1 Compositi a matrice epossidica polimerica e filler carbonioso: confronto delle proprietà elettriche ottenute utilizzando grafene oppure grafite

Come mostrato dal grafico sottostante (figura 27), il grafene ha conducibilità elettrica nettamente superiore alla grafite e, pertanto, i suoi compositi presentano una soglia di percolazione molto inferiore. Affinché si possa osservare un valore significativo di conducibilità, utilizzando la grafite, è necessario un quantitativo di filler pari al 40% in peso, mentre il valore di concentrazione per il grafene è del 6%. Il valore massimo di conducibilità elettrica si osserva con il 25% di grafene, contro il 45% di grafite, ed il valore di conducibilità è di ben tre ordini di grandezza superiore (tabelle 13 e 14).

%Grafene	Conducibilità elettrica [S/m]
0,5	1E-09
1	1E-09
3	1E-09
5	1E-09
6	2,44E-06
10	2,70E-06
15	9,20E-05
20	2,14E-04
25	0,164
30	0,162

%Grafite	Conducibilità elettrica[S/m]
0	1E-09
1	1E-09
2	1E-09
5	1E-09
10	1E-09
15	1E-09
20	1E-09
25	1E-09
35	1E-09
40	2,02E-05
45	1,92E-04

Tabelle 13 e 14: Confronto conducibilità elettrica campioni caricati con solo grafene o sola grafite

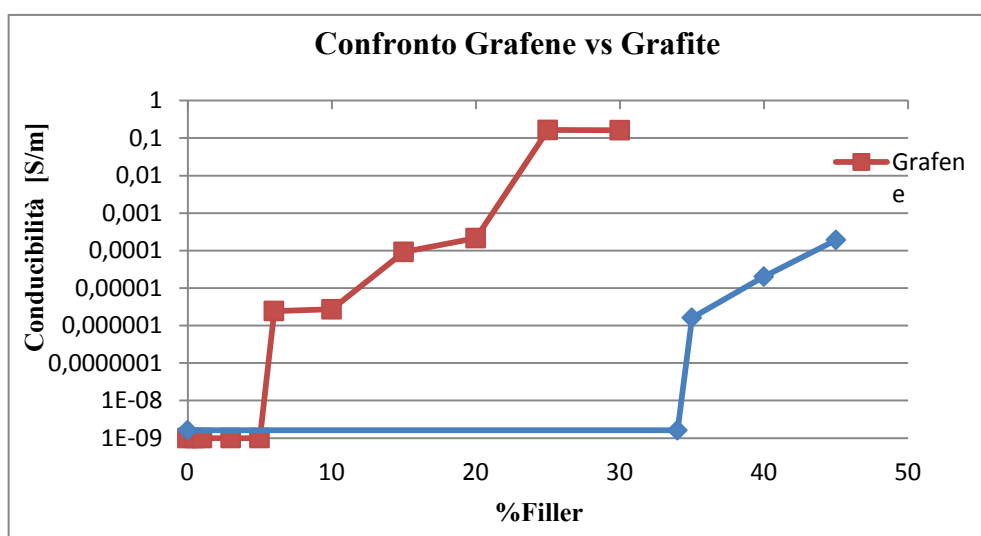


Figura 27: Confronto dell'andamento della conducibilità di campioni caricati solo con grafene o grafite

6.6.2 Compositi a matrice polimerica e filler carbonioso: confronto della conducibilità termica ottenuta utilizzando grafene oppure grafite

Per quanto riguarda il confronto tra i valori di conducibilità termica (tabelle 15 e 16), a parità di concentrazione, il grafene consente di ottenere migliori risultati. Per esempio utilizzando il 30% in peso di filler la conducibilità termica del composito contenente grafene è del 102% superiore all'analogo composito contenente grafite (figura 28).

%Grafene	Conducibilità termica [W/mK]
0,5	0,18
1	0,33
3	0,39
5	0,47
6	0,54
10	0,68
15	1,13
20	1,51
25	1,96
30	1,78

%Grafite	Conducibilità termica [W/mK]
1	0,23
2	0,25
5	0,29
10	0,36
15	0,43
20	0,55
30	0,88
40	0,99
45	1,33

Tabelle 15 e 16: Confronto della conducibilità termica di campioni caricati con solo grafene o sola grafite

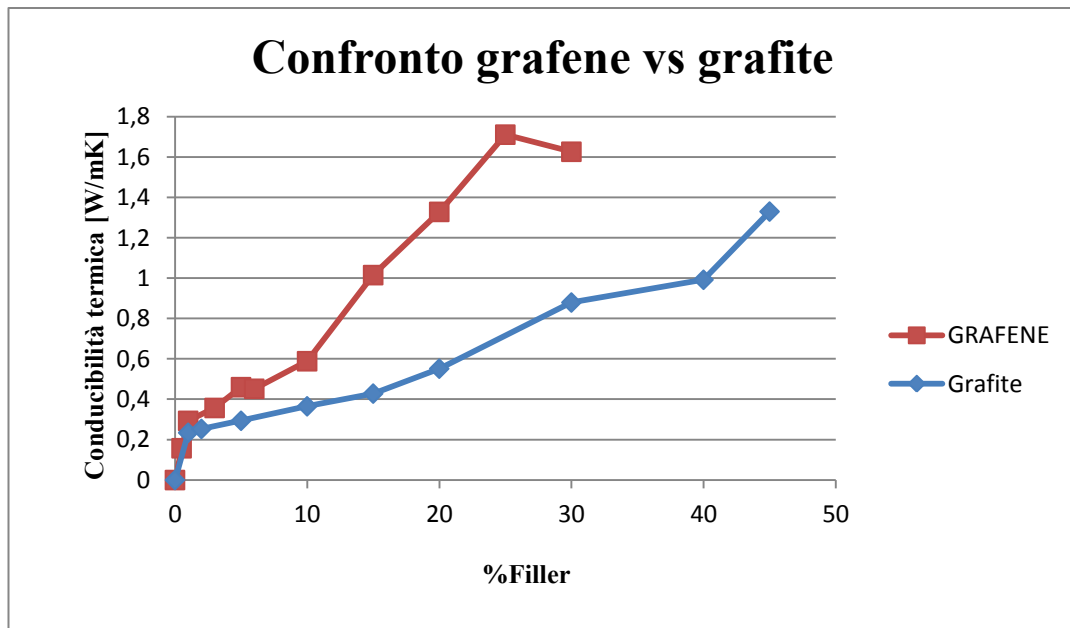


Figura 28: Confronto dell'andamento della conducibilità termica di campioni caricati solo con grafene o grafite

6.7 Confronto della conducibilità elettrica di sistemi ibridi contenenti grafene o grafite in combinazione con nanotubi di carbonio

Per ridurre la concentrazione di filler ed implementare le proprietà del composito è possibile utilizzare sistemi ibridi con l'inserimento di nanotubi di carbonio ed un secondo filler nella matrice epossidica. Anche in questo caso, confrontando i risultati del presente lavoro con dati ottenuti da un precedente lavoro di tesi è possibile apprezzare significative differenze nel confronto tra grafene e grafite, di volta in volta abbinati con due diverse concentrazioni di nanotubi di carbonio: 0.05% e 0.01%.

6.8 Confronto della conducibilità elettrica di sistemi ibridi con nanotubi di carbonio allo 0.05%

Come evidenziato dai grafici nel seguito (figura 29), la conducibilità elettrica dei compositi ibridi contenenti il 5% in peso di grafene risulta essere di un ordine di grandezza superiore rispetto alla conducibilità dei corrispettivi sistemi contenenti grafite ($3,29 \cdot 10^{-4} \text{S/m}$ per GNP e $7,37 \cdot 10^{-5} \text{S/m}$ per la grafite) (tabelle 17 e 18).

%Grafene	Conducibilità elettrica [S/m]
0.05NT-0.5G	1,53E-05
0.05NT-1G	6,01E-05
0.05NT-2G	1,25E-04
0.05NT-5G	3,28E-04

%Grafite	Conducibilità elettrica [S/m]
0.05NT-0.5G	1,00E-09
0.05NT-1G	3,99E-05
0.05NT-2G	7,37E-05

Tabelle 17 e 18: Confronto della conducibilità di sistemi ibridi con 0.05CNT e grafene/grafite

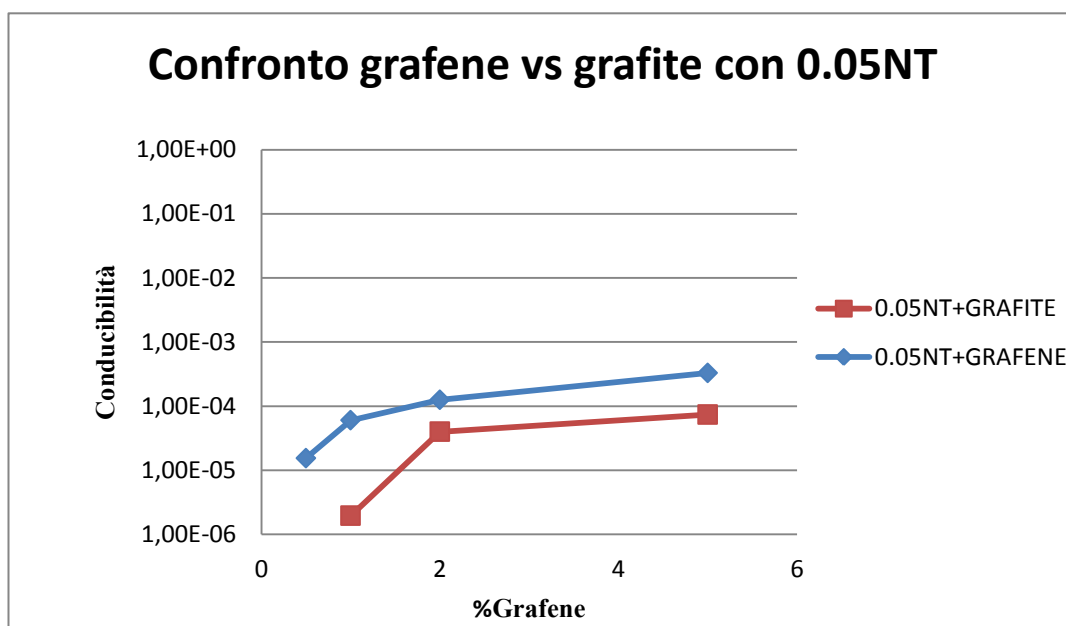


Figura 29: Andamento confronto della conducibilità di sistemi ibridi con 0.05CNT e grafene/grafite

I valori di conducibilità elettrica ottenuti con GNPs possono essere eguagliati e superati quando si usa la grafite solo se si aumenta notevolmente la concentrazione di nanotubi di carbonio. Una condizione che è preferibile, sia in termini di costi che ambientali, evitare. Dalla tabella 19 si possono infatti osservare valori di conducibilità superiori fino a due ordini di grandezza rispetto al massimo ottenibile con il grafene solo quando si incrementa la concentrazione di CNTs di otto volte.

% in peso di CNTs	% in peso di grafite	Conducibilità elettrica [S/m]
0	0	1E-09
0,1	1	3,57E-05
0,2	2	3,98E-03
0,3	3	1,26E-02
0,4	4	5,54E-02

Tabella 19: Confronto della conducibilità di sistemi ibridi con diverse % di CNT e grafite

6.9 Confronto della conducibilità termica di sistemi ibridi con nanotubi di carbonio allo 0.05%

Come si può evincere dai dati sotto riportati (tabelle 20 e 21), l'aggiunta di nanotubi di carbonio al composito contenente grafene o grafite, non produce dei sensibili aumenti nella conducibilità termica, che restano simili se non inferiori a quelli dei compositi con lo stesso contenuto di GNPs come singolo filler. Questo aspetto era già stato evidenziato in precedenza, come pure la migliore conducibilità termica dei sistemi contenenti grafene rispetto ai corrispettivi contenenti grafite (con la medesima concentrazione) (figura 30).

%Grafene	Conducibilità termica [W/mK]
0.05NT+0,5G	0,23
0.05NT +1G	0,28
0.05NT+2G	0,31
0.05NT+5G	0,47

%Grafite	Conducibilità Termica [W/mK]
0.05NT+1G	0,23
0.05NT+2G	0,23
0.05NT+5G	0,29

Tabelle 20 e 21: Confronto della conducibilità termica di sistemi ibridi con 0.05CNT e grafene/grafite

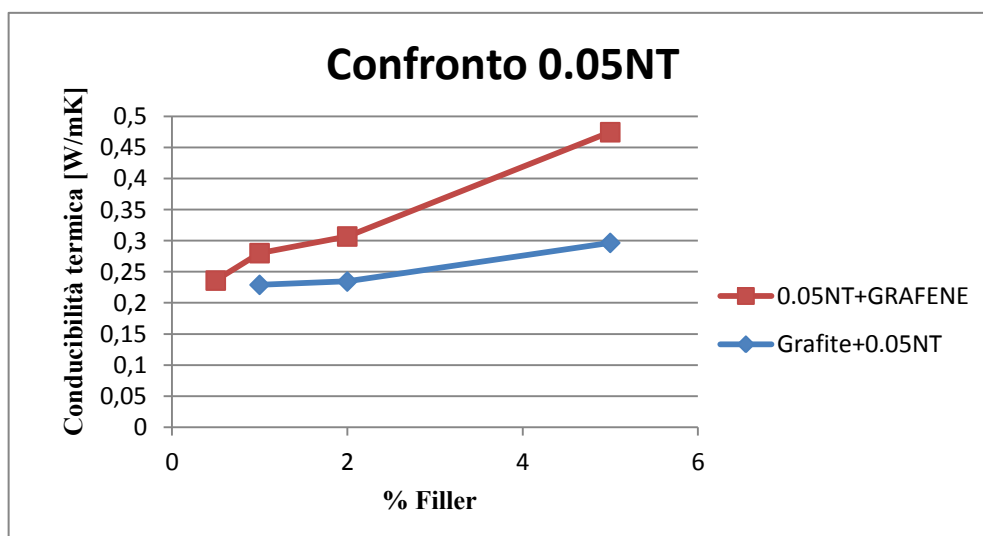


Figura 30: Andamento confronto conducibilità termica di sistemi ibridi con 0.05CNT e grafene/grafite

E' quindi confermato che tra CNTs e grafene come pure tra CNTs e grafite non si manifesta né un effetto additivo né un effetto sinergico per quanto concerne la conducibilità termica. La scarsa efficacia dei CNTs nel migliorare la conducibilità termica è confermata dai valori di conducibilità ottenuti con il 5% di GNP, che sono comunque uguali a quelli rilevati per il sistema ibrido con lo 0,4%CNTs+4% grafene, come è possibile vedere dalla tabella sottostante (22).

% in peso di CNTs	% in peso di grafite	Conducibilità termica [W/mK]
0	0	0,22
0,1	1	0,24
0,2	2	0,25
0,3	3	0,27
0,4	4	0,29

Tabella 22: Confronto conducibilità termica di sistemi ibridi con diverse % di CNT e grafite

6.10 Confronto della conducibilità elettrica di sistemi ibridi con nanotubi di carbonio allo 0.1%

In questo caso (tabelle 23 e 24) si opera un raffronto tra sistemi ibridi con concentrazione variabile di GNP o grafite e con una percentuale di nanotubi di carbonio mantenuta costante allo 0.1%. Nei sistemi ibridi di questo tipo contenenti lo 1% di grafene o grafite si osserva che il grafene garantisce una conduttività di ben due ordini di grandezza superiore rispetto alla grafite, ma questa differenza tende ad attenuarsi con l'aumento della concentrazione del filler (figura 31).

%Grafene	Conducibilità elettrica [S/m]
0.1NT-1G	$1,20 \cdot 10^{-3}$
0.1NT-2G	$1,32 \cdot 10^{-3}$
0.1NT-5G	$5,43 \cdot 10^{-4}$

%Grafite	Conducibilità elettrica [S/m]
0.1NT-1G	$3,57 \cdot 10^{-5}$
0.1NT-2G	$1,65 \cdot 10^{-4}$
0.1NT-5G	$1,61 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 23 e 24: Confronto conducibilità elettrica di sistemi ibridi con 0.05CNT e grafene/grafite

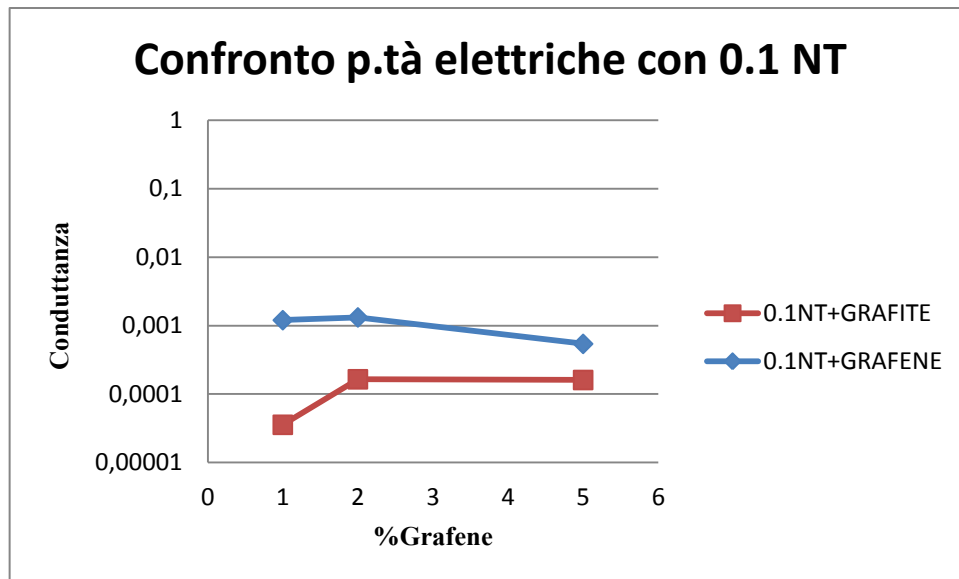


Figura 31: Confronto della conducibilità di sistemi ibridi con 0.1CNT e grafene/grafite

Come visto dalla tabella precedente (tabella 18) è possibile notare come i valori ottenuti con il 2% di grafene+0.1CNTs siano raggiungibili con la grafite al 2% ma con una concentrazione dello 0.2% di CNTs.

6.11 Confronto della conducibilità termica di sistemi ibridi con nanotubi di carbonio all'1%

L'aumento della concentrazione dei nanotubi di carbonio (da 0,05% a 0,1%) non produce un aumento della conducibilità termica (tabelle 25 e 26) rispetto al composito col solo grafene, anzi addirittura ne provoca una diminuzione (figura 32). I valori di conducibilità ottenuti abbinando la grafite con i CNTs sono addirittura peggiori. Bisogna inoltre considerare che i valori di conducibilità termica sono anche influenzati dalla porosità, che tende a crescere con il contenuto complessivo di filler a causa della maggiore difficoltà di realizzare i campioni.

%Grafene	Conducibilità termica [W/mK]
0.1NT+1G	0,23
0.1NT+2G	0,31
0.1NT+5G	0,46

%Grafite	Conducibilità termica [W/mK]
0.1NT+0G	0,22
0.1NT+1G	0,24
0.1NT+2G	0,28
0.1NT+5G	0,25

Tabelle 25 e 26: Confronto conducibilità termica di sistemi ibridi con 1% CNT e grafene/grafite

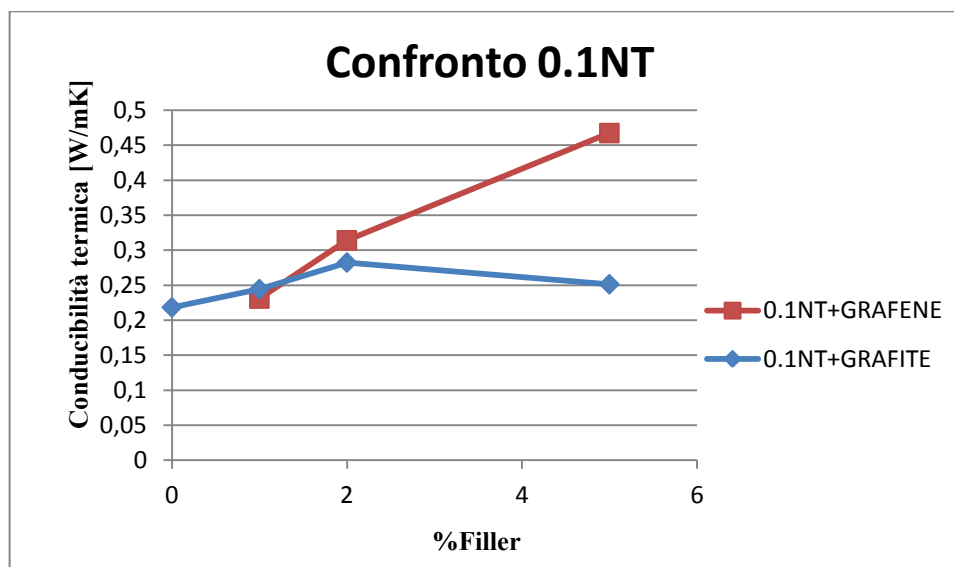


Figura 32: Andamento confronto conducibilità termica di sistemi ibridi con 0.1CNT e grafene/grafite

6.12 Confronto complessivo dei risultati ottenuti

Verranno di seguito commentati ed analizzati i risultati ottenuti sia per le proprietà elettriche che termiche, in riferimento ai campioni caricati con solo grafene, grafite e i sistemi ibridi con nanotubi di carbonio.

6.13 Confronto complessivo delle proprietà elettriche

Da questa tipologia di raffronto (figura 33) si può apprezzare l'elevata conducibilità elettrica raggiungibile con il grafene che, già al 20% presenta dei valori confrontabili con i sistemi ibridi contenenti CNTs (sia pure in concentrazioni molto modeste ed abbinati a concentrazioni di grafene o grafite non superiori al 5% in peso). Per quanto concerne la grafite, persino al 45% non si riescono ad ottenere valori di conducibilità migliori dei sistemi ibridi con CNTs (sia allo 0.05% che allo 0.1%)+GNPs. Ancora una volta bisogna però sottolineare

come contenuti così elevati di filler (45% in peso) comportano difficoltà di realizzazione del materiale che si risolve in un aumento della porosità.

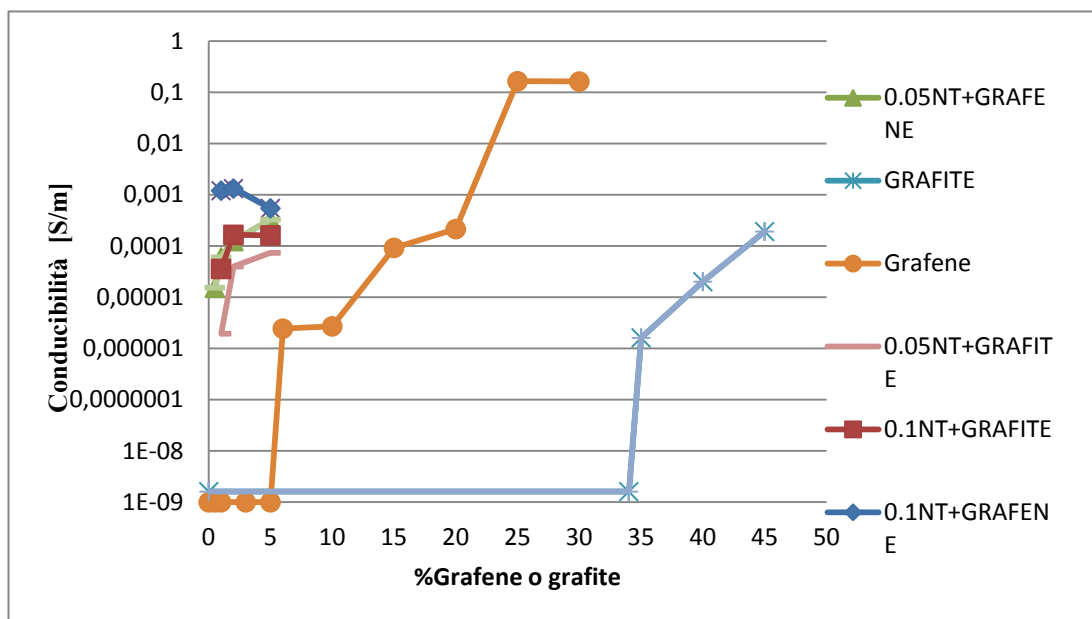


Figura 33: Confronto complessivo della conducibilità elettrica di differenti materiali compositi

6.14 Confronto complessivo della conducibilità termica dei vari sistemi

Come si può notare dai grafici (figure 34 e 35) in figure e come commentato in precedenza, l'introduzione dei CNTs è dannosa per le proprietà termiche dei compositi con filler GNPs, ed i valori di conducibilità termica rimangono al di sotto di quelli ottenuti con il solo grafene. In ogni caso, i compositi con il grafene mostrano valori di conducibilità sempre superiori a quelli riscontrati utilizzando la grafite, che pure risente anch'essa dell'influenza negativa dei nanotubi.

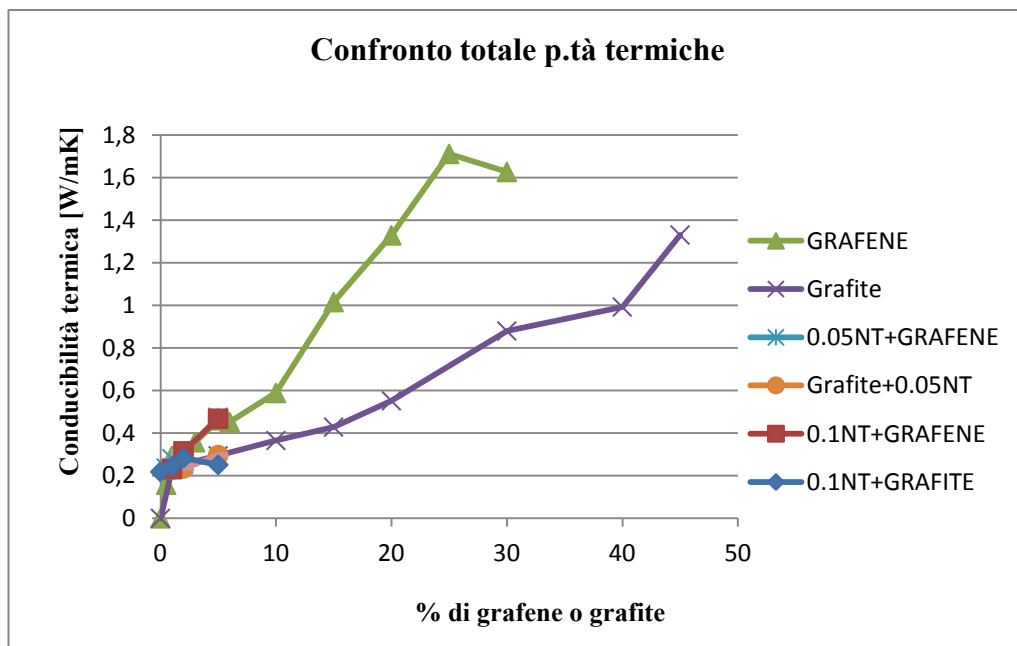


Figura 34: Andamento confronto totale conducibilità termica

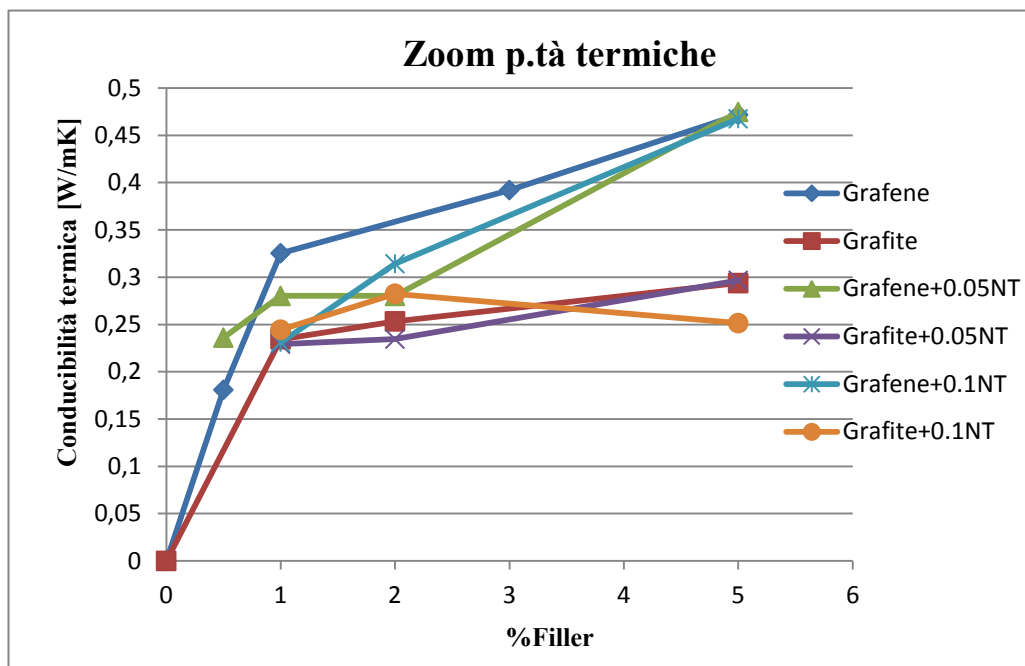


Figura 35: Confronto complessivo della conducibilità termica di differenti materiali compositi

7. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono stati studiati gli effetti di filler carboniosi all'interno di una matrice epossidica in riferimento alla conducibilità elettrica e termica. In relazione al tipo ed alla concentrazione di filler utilizzato sono stati osservati miglioramenti più o meno sensibili delle suddette proprietà.

Si è conseguito una significativa conducibilità elettrica utilizzando solo grafene al 6% in peso, e si individua la soglia di percolazione in corrispondenza del 15 % in peso. Si sono ottenuti valori di conducibilità progressivamente crescenti con l'aumento della concentrazione di grafene fino al 25%, valore oltre il quale diventa difficile la fabbricazione del composito e si riscontra un aumento della sua porosità.

Per ovviare a tale problema, che comporterebbe limitazioni nelle applicazioni industriali, sono stati studiati compositi ibridi che, a seguito di modestissime aggiunte di nanotubi di carbonio (nella fattispecie 0,05% o 0,1% in peso) a sistemi resina epossidica/grafene, con concentrazioni di grafene comprese tra 1 e 5% in peso, consentono di raggiungere valori di conducibilità prossimi o superiori a quelli conseguiti con l'utilizzo di elevate percentuali di solo grafene. Queste basse concentrazioni di filler nei compositi ibridi garantiscono bassa viscosità (rispetto ai campioni caricati con elevate concentrazioni di grafene), maggiore lavorabilità e minor costo delle materie prime impiegate. Le proprietà peculiari dei compositi ibridi consentono infatti di ridurre la quantità di nanotubi e di grafene ben al di sotto delle concentrazioni di questi filler che dovrebbero essere adottate (quando essi sono usati separatamente) per ottenere polimeri conduttivi. In particolare questa soluzione è maggiormente conveniente rispetto all'utilizzo esclusivo di nanotubi di carbonio (attualmente ancora piuttosto costosi) o di grafene in concentrazioni elevate.

I compositi contenenti esclusivamente grafene, oppure grafene abbinato a nanotubi di carbonio, presentano una dipendenza della conducibilità elettrica dal contenuto di filler chiaramente riconducibile ad un valore di soglia della concentrazione della fase dispersa conduttiva. Al di sopra di questo valore di

soglia della concentrazione di filler (soglia di percolazione) la conducibilità subisce un improvviso e notevole incremento poiché si forma un reticolo interconnesso tra placchette grafeniche oppure tra placchette e nanotubi di carbonio.

La formazione di questo reticolo continuo di materiale carbonioso conduttivo è favorito dalla orientazione preferenziale di placchette e nanotubi su di un piano ed in una direzione, che deriva dal processo di laminazione utilizzato per la fabbricazione del composito con l'apparecchiatura three roll mill.

Questa particolare tessitura è stata confermata da indagini microstrutturali condotte mediante microscopia elettronica. Tali fenomeni di orientazione preferenziale invece non sono stati osservati in lavori precedenti quando il filler utilizzato sia grafite.

I compositi binari resina epossidica/grafene oggetto di questa tesi hanno mostrato anche valori di conducibilità termica elevati, con un aumento progressivo di conducibilità all'aumentare della concentrazione in peso di filler. In questo caso, però, l'adozione di sistemi ibridi con grafene e nanotubi di carbonio non comporta un effetto sinergico tra i fillers sulla conducibilità termica, quanto piuttosto un modesto affetto additivo. Pertanto i valori più elevati di conducibilità termica sono stati conseguiti nel caso dei compositi resina/grafene. La scarsa capacità dei nanotubi di carbonio di incrementare la conducibilità termica è dovuta alla elevatissima area superficiale di questo filler e quindi alla estesissima interfaccia con la matrice, che inibisce la conduzione termica con meccanismo fononico.

Si è infine messo in atto un confronto tra i valori di conducibilità ottenuti in questa tesi, studiando sistemi caricati con grafene o con grafene e nanotubi di carbonio, e quelli misurati in un precedente lavoro di tesi concernente sistemi simili, dove però la grafite è stata impiegata in alternativa al grafene.

In ogni caso è emerso come l'utilizzo del grafene sia sempre più conveniente di quello della grafite quando si voglia ottenere un composito elettricamente o termicamente conduttivo. Nel caso di sistemi binari si osserva, ad esempio, che il valore massimo di conducibilità elettrica si raggiunge con il 45% di grafite,

mentre con il 20% di grafene si ottengono gli stessi valori di conducibilità. Inoltre, ai fini dell'incremento della conducibilità elettrica, l'effetto sinergico con i nanotubi di carbonio si manifesta in misura maggiore quando si utilizza il grafene ed in misura minore quando si utilizza la grafite. Anche il confronto dei valori di conducibilità termica ha evidenziato la superiorità del grafene rispetto alla grafite.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap
- [2] <https://www.chimica-online.it/materiali/polimeri-conduttivi.htm>
- [3] KUMAR, D.; SHARMA, R. C. Advances in conductive polymers. *European polymer journal*, 1998, 34.8: 1053-1060.
- [4] MITTAL, Garima, et al. A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 11-25.
- [5] <http://www.fuelcellstore.com/blog-section/carbon-nanotubes>
- [6] LOURIE, O.; WAGNER, H. D. Evaluation of Young's modulus of carbon nanotubes by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 1998, 13.9: 2418-2422.
- [7] YU, Min-Feng, et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load. *Science*, 2000, 287.5453: 637-640.],.
- [8] RAHMANDOUST, Moones; ÖCHSNER, Andreas. Buckling behaviour and natural frequency of zigzag and armchair single-walled carbon nanotubes. In: *Journal of Nano Research*. Trans Tech Publications, 2011. p. 153-160.
- [9] MA, Peng-Cheng, et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41.10: 1345-1367.]
- [10] MA, Peng-Cheng, et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2010, 41.10: 1345-1367.]

- [11] BERBER, Savas; KWON, Young-Kyun; TOMÁNEK, David. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Physical review letters*, 2000, 84.20: 4613
- [12] LI, Qingwei, et al. Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method. *Nanotechnology*, 2009, 20.14: 145702
- [13] ALAGHEMANDI, Mohammad, et al. The thermal conductivity and thermal rectification of carbon nanotubes studied using reverse non-equilibrium molecular dynamics simulations. *Nanotechnology*, 2009, 20.11: 115704
- [14] HARRIS, Peter JF. Carbon nanotube composites. *International Materials Reviews*, 2004, 49.1: 31-43
- [15] CASSELL, Alan M., et al. Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103.31: 6484-6492.
- [16] NIKOLAEV, Pavel, et al. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical physics letters*, 1999, 313.1-2: 91-97.
- [17] TAYLOR, Roger, et al. Formation of C60 by pyrolysis of naphthalene. *Nature*, 1993, 366.6457: 728.
- [18] NOVOSELOV, Kostya S., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 2004, 306.5696: 666-669.
- [19] <http://www.telecomitalia.com/tit/it/notiziariotecnico/numeri/2014-1/capitolo-1.html>
- [20] <http://www.graphene.ac.rs/exfoliation.html>
- [21] A. Bianco et al., «All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials,» *Carbon*, vol. 65, pp. 1-6, 2013.
- [22] WANG, Jacob Tse-Wei, et al. Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO₂ nanocomposites in thin film perovskite solar cells. *Nano letters*, 2013, 14.2: 724-730
- [23] SINGH, Virendra, et al. Graphene based materials: past, present and future. *Progress in materials science*, 2011, 56.8: 1178-1271.

- [24] FACCIO, Ricardo, et al. Mechanical and electronic properties of graphene nanostructures. In: Physics and Applications of Graphene-Theory. InTech, 2011
- [25] BALANDIN, Alexander A., et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. Nano letters, 2008, 8.3: 902-907
- [26] SAITO, Koichi; NAKAMURA, Jun; NATORI, Akiko. Ballistic thermal conductance of a graphene sheet. Physical Review B, 2007, 76.11: 115409.
- [27] A. Alofi e G. P. Srivastava, «Evolution of thermal properties from graphene to graphite,» Applied Physics Letters, vol. 104, p. 031903, 2014.
- [28] DEMCZYK, Brian G., et al. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. Materials Science and Engineering: A, 2002, 334.1-2: 173-178.
- [29] LEE, Changgu, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. science, 2008, 321.5887: 385-388.
- [30] CARDONI, Massimo. Grafene: proprieta, sintesi e trasferimento con il ciclododecano. PhD Thesis.
- [31] BIRON, Michel. Thermosets and composites: material selection, applications, manufacturing and cost analysis. Elsevier, 2013.
- [32] MEDALIA, Avrom I. Electrical conduction in carbon black composites. Rubber Chemistry and Technology, 1986, 59.3: 432-454.
- [33] NOVÁK, Igor; KRUPA, Igor. Electro-conductive resins filled with graphite for casting applications. European Polymer Journal, 2004, 40.7: 1417-1422
- [34] Chapartegui M., Markaide N., Florez S., Elizetxea C., Fernandez M. Santamaria A., “Specific rheological and electrical features of carbon nanotube dispersions in an epoxy matrix” Composite Science and Technology 70 (2010) 879-884
- [35] CHANDRASEKARAN, Swetha; SEIDEL, Christian; SCHULTE, Karl. Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nano-composite: Mechanical, electrical and thermal properties. European Polymer Journal, 2013, 49.12: 3878-3888.

- [36] LI, Jing; KIM, Jang-Kyo. Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets. *Composites Science and Technology*, 2007, 67.10: 2114-2120.
- [37] JOVIĆ, N., et al. Temperature dependence of the electrical conductivity of epoxy/expanded graphite nanosheet composites. *Scripta Materialia*, 2008, 58.10: 846-849.
- [38] SZELUGA, Urszula; KUMANEK, Bogumiła; TRZEBICKA, Barbara. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 73: 204-231.
- [39] LI, Jing; WONG, Pui-Shan; KIM, Jang-Kyo. Hybrid nanocomposites containing carbon nanotubes and graphite nanoplatelets. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 483: 660-663.
- [40] HAN, Zhidong; FINA, Alberto. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review. *Progress in polymer science*, 2011, 36.7: 914-944.
- [41] GUTHY, Csaba, et al. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotube/PMMA nanocomposites. *Journal of heat transfer*, 2007, 129.8: 1096-1099
- [42] Shenogin S, Xue L, Ozisik R, Keblinski P, Cahill DG. Role of thermal boundary resistance on the heat flow in carbon-nanotube composites. *J Appl Phys* 2004;95:8136–44
- [43] CARADONNA, Andrea, et al. Thermal behavior of thermoplastic polymer nanocomposites containing graphene nanoplatelets. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134.20.
- [44] BALANDIN, Alexander A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 2011, 10.8: 569.
- [45] <https://www.bergeng.com/product/Isomet-4000.html>
- [46] SZELUGA, Urszula; KUMANEK, Bogumiła; TRZEBICKA, Barbara. Synergy in hybrid polymer/nanocarbon composites. A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 73: 204-231.

[47]

http://www.optikascience.com/catalogue/index.php?id_product=1444&controller=product&id_lang=1

[48] CHUNG, Sang-Yeop, et al. Pore characteristics and their Effects on the material properties of foamed concrete evaluated using micro-CT images and numerical approaches. *Applied Sciences*, 2017, 7.6: 550.

[49] http://www.arquimed.cl/educacion-superior/?post_type=productos&p=302