

LEZIONI DI TECNOLOGIA CERAMICA

ITS NATTA Direttore Prof. I. Amboni  
Via Europa, 15 - Bergamo  
Tel. 035/798106

Dott. Giuseppe Pagliara  
g.pagliara@pagliara.it

# *23. DIAMANTE, GRAFITE GRAFENE e FULLERENE*



**Pagliara**  
prodotti chimici spa



**PAGLIARA PRODOTTI CHIMICI SPA**

Via Don Comotti, 7 - 24050 LURANO (BG) ITALIA

Tel. +39 035 800050 r.a. - Fax. +39 035 800288-800133

Capitale Sociale Deliberato € 2.000.000,00 Versato € 1.600.000,00

C.F. P.IVA IT 01245920168 REA Bg N.185771 Registro Imprese Bg01245920168

[www.pagliara.it](http://www.pagliara.it) - [pagliara@pagliara.it](mailto:pagliara@pagliara.it) - [pagliaraprodottichimici@registerpec.it](mailto:pagliaraprodottichimici@registerpec.it)

# FORME ALLOTROPICHE DEL CARBONIO

## NATURALI

*CARBONE (amorfo)*

*CARBONFOSSILE (antracene)*

*GRAFITE (esagonale)*

*DIAMANTE (tetraedrico)*

*LONSDALEITE (diamante esagonale)*

*FULLERITE (minerale delle stelle)*

## ARTIFICIALI

**GRAFITE SINTETICA**

*GRAFENE*  $\longrightarrow$   $+ H_2$   $\longrightarrow$  *GRAFANO*

*GRAFENE*  $\longrightarrow$   $+ O_2$   $\longrightarrow$  *GRAFONE = GRAFENE OSSIDO (GO)*

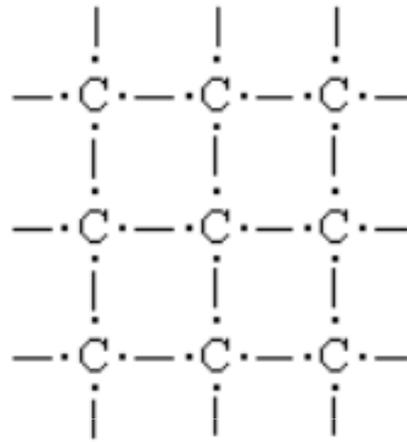
*FULLERENE*  $\begin{cases} / & \text{SFERE (buckyball)} \\ \backslash & \text{TUBI (buckytube)} \end{cases}$

**NANOROD per ADNR E NANOMEDICA**

**AEROGRAFITE (0,2 g/l)**

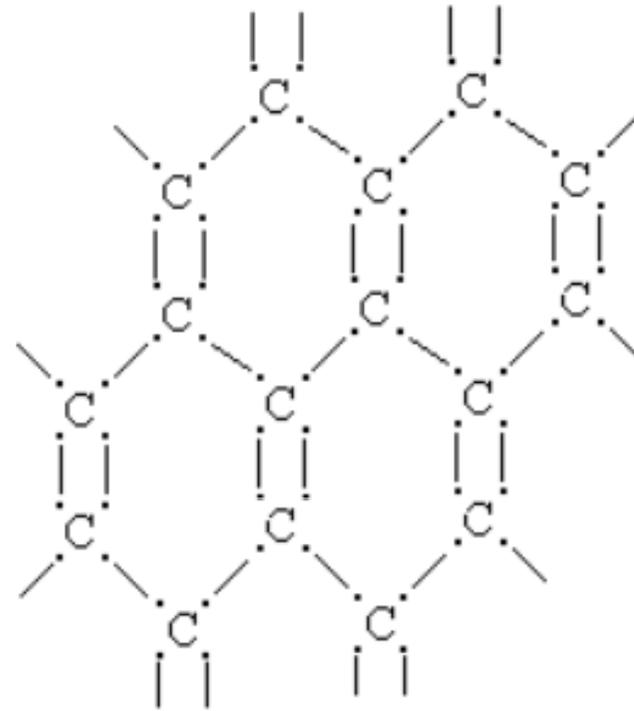
ADNR = Aggregated Diamond Nano Rods = Fullerite ultradura ottenuta per super compressione dei NANOROD.

# DIAMANTE E GRAFITE



diamante

e



grafite

# DIAMANTE e GRAFITE

**Sono forme allotropiche del carbonio. Il diamante ha valori massimi di durezza, conduttività termica e resistività elettrica. La grafite è tenera, ha buona conducibilità termica ed elettrica ma le sue caratteristiche sono anisotrope, ossia direzionali in funzione della struttura lamellare.**

# Thermal conductivity in solids



Antonio Licciulli Scienza e ingegneria dei materiali



TESTER PER L'AUTENTICAZIONE DEI DIAMANTI

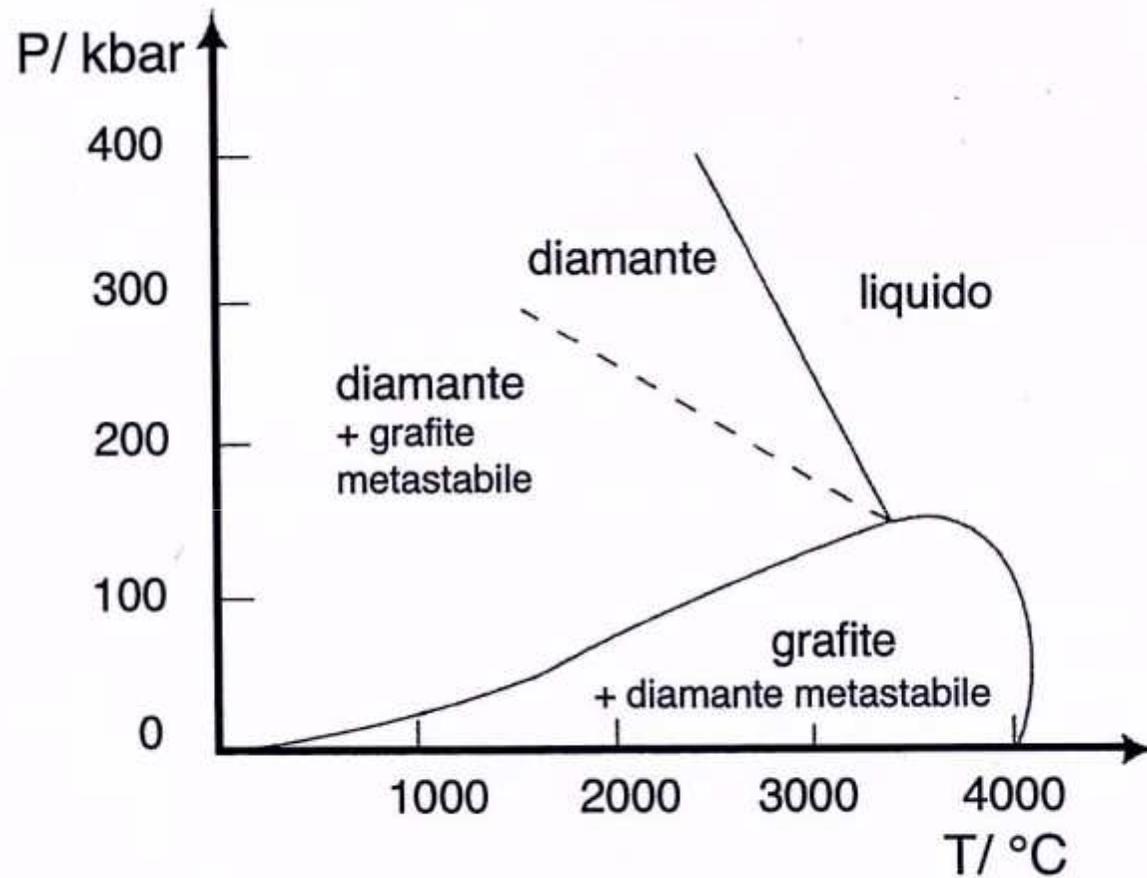
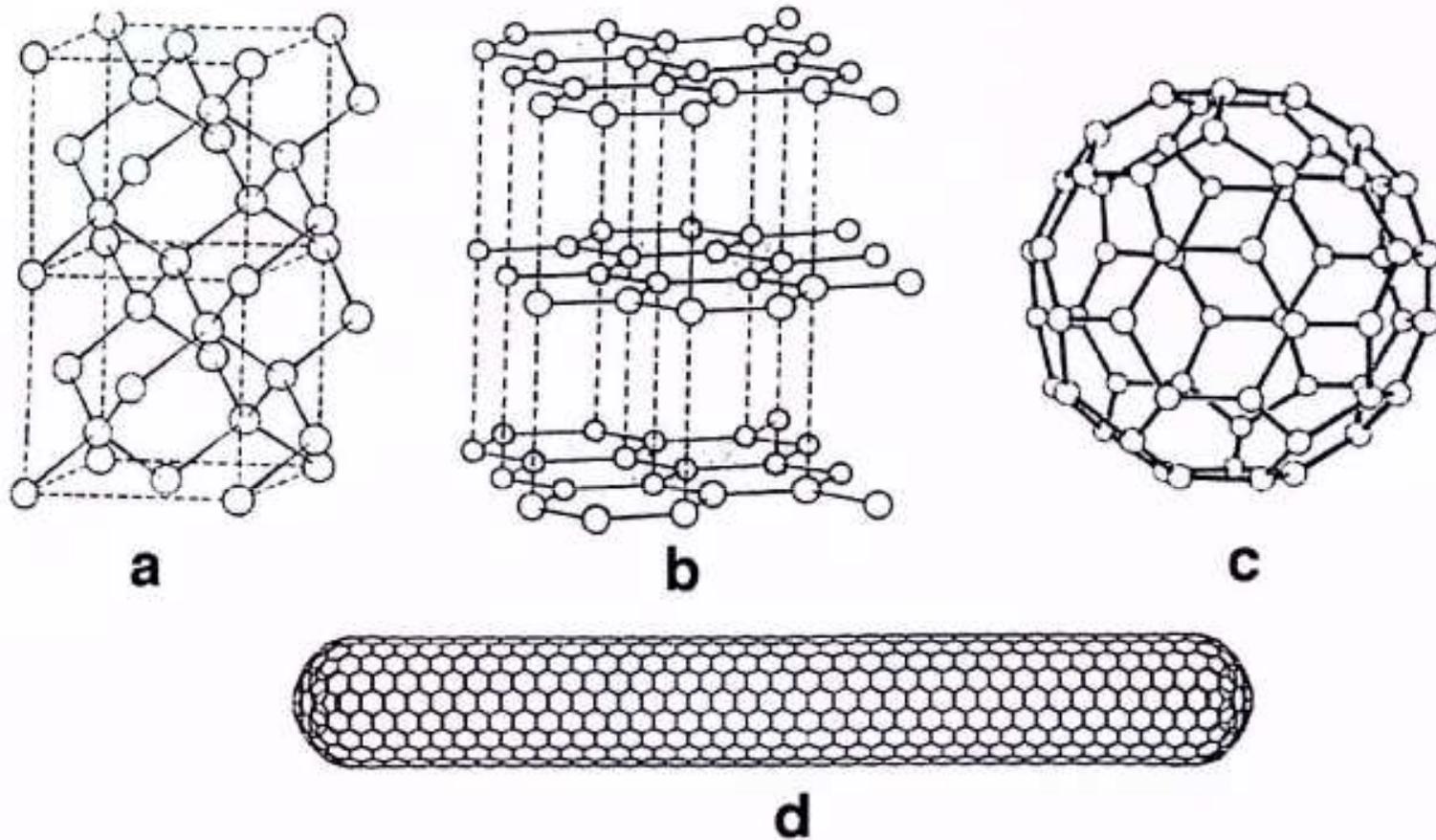


Diagramma di fase semplificato del carbonio.



**Allotropi più noti del carbonio: (a) diamante, (b) grafite, (c) fullerene buckyball, (d) fullerene buckytube**

## I nostri tipi di grafite

## Graphit Kropfmühl AG

Tipo	Sigla	% C	Granulometria	Impieghi tipici
Ultrafein	UF 2	96 – 99,9	$d_{90} \leq 12 \mu\text{m}$ $d_{50}: 4 - 5,5 \mu\text{m}$	Matite fini, Lubrificanti, Metallurgia delle polveri
	UF 4	96 – 99,9	$d_{90} \leq 15 \mu\text{m}$ $d_{50}: 5,5 - 7 \mu\text{m}$	
Äußerste Feinmahlung	AF spezial	90 – 99,9	$d_{90} \leq 20 \mu\text{m}$ $d_{50}: 6 - 8,5 \mu\text{m}$	Matite, Lubrificanti, Materie plastiche
	AF	90 – 98	$d_{90} \leq 25 \mu\text{m}$ $d_{50}: 8,5 - 11 \mu\text{m}$	
Edelmahlung	EDM	85 – 99,9	$d_{90} \leq 45 \mu\text{m}$ $d_{50}: 16 - 21 \mu\text{m}$	Matite, Lubrificanti, Spazzole di carbonio, Materie plastiche, Metallurgia delle polveri
	EDM - L	96 – 99,9	$d_{90} \leq 35 \mu\text{m}$ $d_{50}: 9 - 14 \mu\text{m}$	
Feinpuder	FP	60 – 94	max 10 % > 71 $\mu\text{m}$	Fonderia, Elettrodi per saldatura
	FP - P	94 – 99,5	max 10 % > 71 $\mu\text{m}$	Lubrificanti, Superfici conduttive, Spazzole di carbonio, Guarnizioni
	FP - A	90 – 98	$d_{90} \leq 75 \mu\text{m}$ $d_{50}: 20 - 30 \mu\text{m}$	
	FP - L	90 – 99,95	$d_{90} \leq 75 \mu\text{m}$ $d_{50}: 18 - 24 \mu\text{m}$	
Glanzpufer	GP	70 – 96	max 5 % > 100 $\mu\text{m}$	Fonderia, Refrattari
Kristallpufer	KP	80 – 99,5	max 10 % > 160 $\mu\text{m}$	Fonderia, Ferodi
Kleinflocke	KFL	90 – 99,5	min 20 % > 100 $\mu\text{m}$	Spazzole di carbonio Accumulatori
Standardflocke	ABL	85 – 92	min 70 % > 71 $\mu\text{m}$	Refrattari, Crogiuoli, Ferodi, Guarnizioni
Normalflocke	NFL	87 – 94	min 70 % > 160 $\mu\text{m}$	
Mittelflocke	MFL	85 – 94	min 70 % > 160 $\mu\text{m}$ min 20 % > 315 $\mu\text{m}$	
Großflocke	S40	90 – 94	min 85 % > 160 $\mu\text{m}$ min 35 % > 315 $\mu\text{m}$	
Reinstflocke	RFL	98 – 99,95	min 90 % > 160 $\mu\text{m}$	Spazzole di carbonio, Accumulatori

# INTERCALATI DI GRAFITE

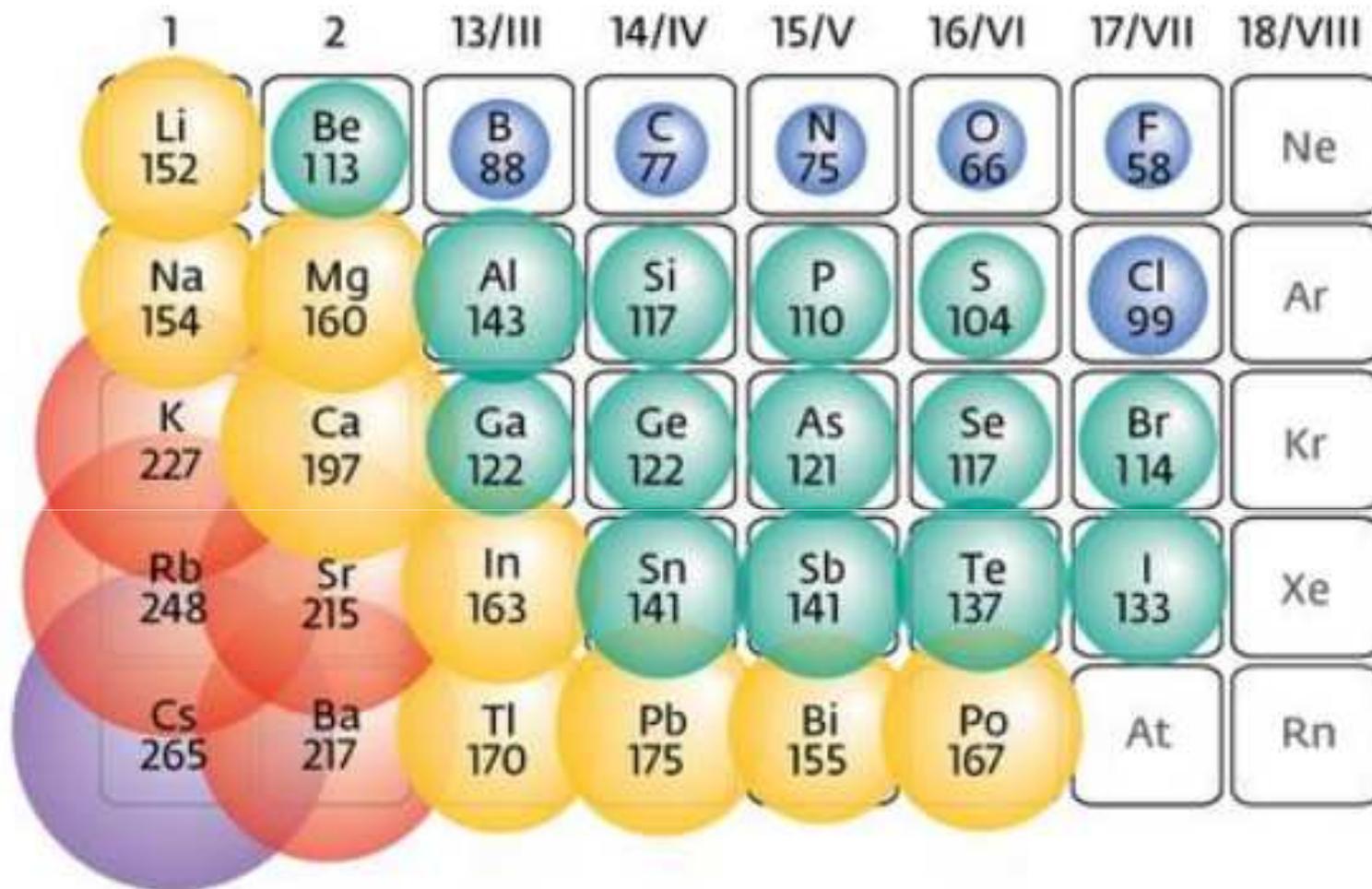
La grafite ha una struttura lamellare facilmente sfogliabile e ciò spiega l'effetto lubrificante a secco. Si è verificata la mancanza dell'effetto lubrificante sotto vuoto (nei veicoli spaziali). Ciò significa che in questo caso le lamelle, distanti all'aria 335 pm, si ammassano e diventano di difficile separabilità. All'aria invece le lamelle possono essere facilmente intercalate da agenti riducenti (per es. K) o ossidanti (per es. Br, HNO<sub>3</sub>, ecc.) di dimensione atomiche analoghe o inferiori alla distanza interlamellare (vedi tabella).

Con il potassio e con il bromo si ottiene un solido ad alto contenuto di K (C<sub>8</sub>K) o di Br (C<sub>8</sub>Br).

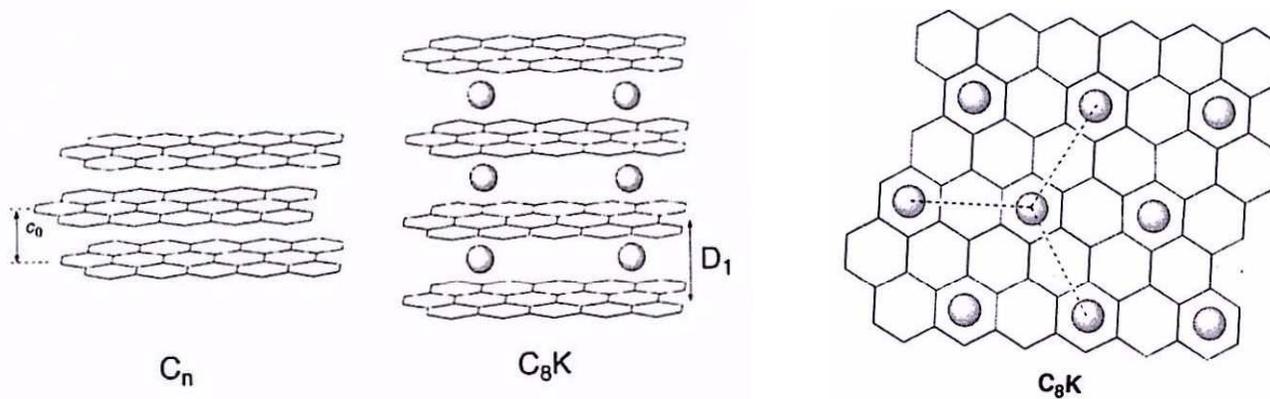
La reazione di intercalazione produce l'aumento della distanza interlamellare pari a 541 pm per il C<sub>8</sub>K e 876 pm per il C<sub>8</sub>Br.

Allo stesso modo è possibile introdurre tra le lamelle atomi di H e O da elementi riducenti (H<sub>2</sub>) e ossidanti (HNO<sub>3</sub>) che dopo defoliazione da trattamento termico producono grafano e grafone come vedremo oltre.

Analogamente è possibile intercalare prodotti azotati per la produzione di grafite espandibile utilizzata come antifiamma e per la produzione di lastre e fogli di grafite.



Il raggio atomico (in picometri) degli elementi dei gruppi principali

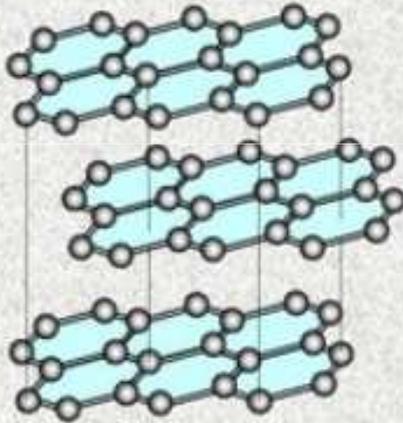


**Rappresentazione del processo di intercolazione del K nella grafite con visione di lato e dall'alto della posizione assunta dagli atomi di K**

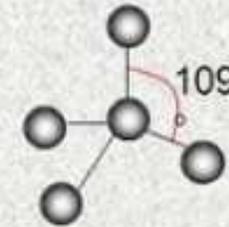
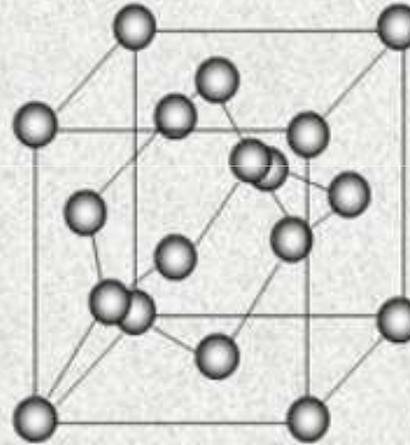
**$C_0 = 335 \text{ pm}$ ;  $D_1 = 541 \text{ pm}$ ;  $C - C = 142 \text{ pm}$**

# SISTEMA CRISTALLINO

- GRAFITE
- esagonale



- DIAMANTE
- Cubico



Grafite e diamante sono un classico esempio di come la disposizione degli atomi all'interno di una struttura si ripercuote fortemente sulle caratteristiche di un materiale

# CONDUZIONE ELETTRICA di Diamante e Grafite

**Nel sistema tetraedrico di cristallizzazione del diamante, ogni atomo di carbonio è legato in modo covalente ad altri quattro atomi di carbonio per formare una struttura tetraedrica ove tutte le sue quattro valenze sono saturate. Nel sistema cristallografico della grafite, ogni atomo di carbonio è legato ad altri tre atomi di carbonio a formare una struttura planare ad elementi esagonali. Quindi su ogni atomo di carbonio rimane un elettrone non impegnato ma dislocato, similmente ai metalli, in una nube di elettroni liberi di muoversi nelle orbite di conduzione. La conduttività elettrica della grafite lungo il piano delle lamelle è quindi molto elevata, il che significa che la resistività è bassissima, mentre il diamante è invece un perfetto isolante con bassa conduttività ad alta resistività come mostrato nella tavola seguente.**

Valori a 273 K	DIAMANTE	GRAFITE		ARGENTO	RAME
		▬▬▬	┌		
CONDUTTIVITÀ ELETTRICA s/m	$10^{-10} \div 10^{-11}$	$0,33 \cdot 10^6$	$0,01 \cdot 10^3$	$0,68 \cdot 10^8$	$0,63 \cdot 10^8$
RESISTIVITÀ $\Omega$ m	$10^{10} \div 10^{11}$	$3 \cdot 10^{-6} \div$	$60 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-8}$	$1,54 \cdot 10^{-8}$
COSTANTE DIELETTICA	5,6	3	5	▬▬▬	▬▬▬
CONDUTTIVITÀ TERMICA W/mK	1700 -2600	230	80	428	403
TEMP. DI FUSIONE °C	(3800)	3700		962	1085
PESO SPECIFICO g/cm <sup>3</sup>	3,5	2,2		10,4	8,9

# EXPANDABLE GRAPHITE

Due to the layered structure of graphite, atoms or small molecules can be introduced between the carbon layers (intercalation). During this process a so-called expandable graphite salt or GIC (Graphite Intercalation Compound) is produced. Outstanding expandable graphite grades have a high proportion of intercalated layers. Usually sulphur or nitrogen compounds are used as intercalation agents.

Under the influence of heat the layers separate like an accordion, and the graphite flakes expand. Depending upon the grade of material expansion can commence at as low as 180°C and can occur suddenly and rapidly. In the case of free expansion the final volume can be several hundred times greater than the initial volume.

The properties of expandable graphite, i.e. initial expansion temperature and degree of expansion, are primarily defined by the quality of intercalation (proportion of intercalated layers) and by the intercalation agent.

## Fields of application

- Insulation foam, e.g. PU-rigid foam plates
- Soft foams, e.g. in furniture, mattresses
- Carpets, textiles
- Coatings, plastic foils
- Rubber products, e.g. conveyer belts
- Pipe closing systems



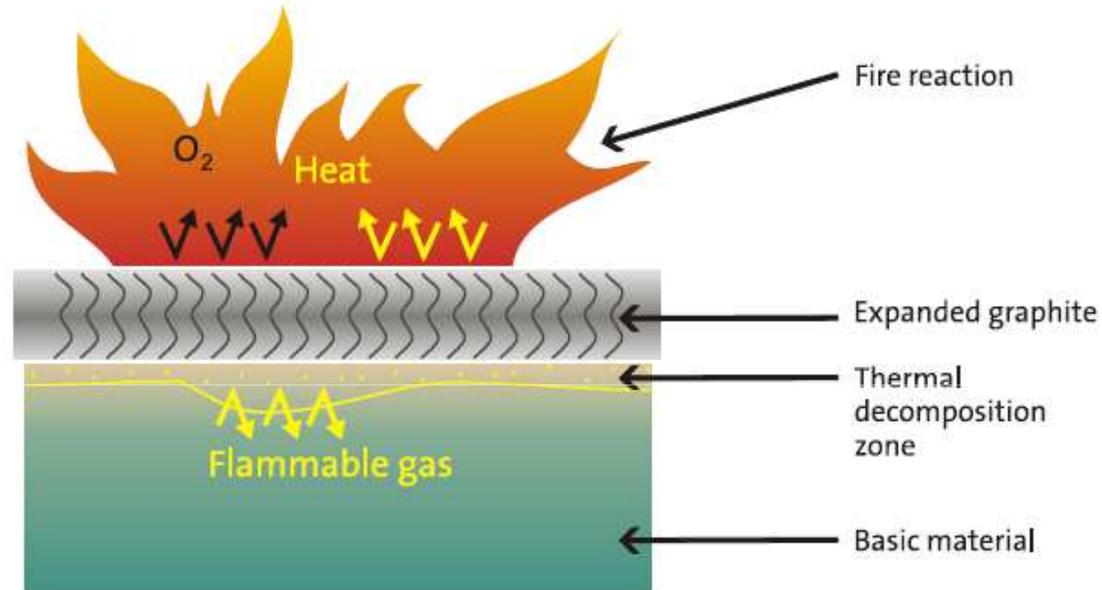
Contact:  
Graphit Kropfmühl AG  
Langheinrichstr. 1  
94051 Hauzenberg  
Germany

Tel.: +49 8586 609-178  
Fax: +49 8586 609-112

info@gk-graphite.com  
www.gk-graphite.com

## Expandable graphite as a flame retardant

One of the principal applications of expandable graphite is as a flame retardant. As a result of the heat of a fire the graphite expands and creates an intumescent layer on the surface of the material. This retards the spread of fire and minimises one of the most harmful effects of combustion, the creation of toxic gases and fumes.



Contact:  
Graphit Kropfmühl AG  
Langheinrichstr. 1  
94051 Hauzenberg  
Germany

Tel.: +49 8586 609-178  
Fax: +49 8586 609-112

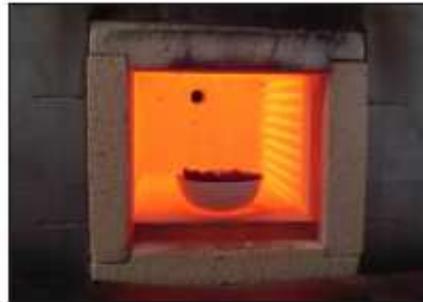
info@gk-graphite.com  
www.gk-graphite.com

## Technical data - GK bestseller

Grade	Carbon Content in %	Expansion in cm <sup>3</sup> /g	Start Temperature	Particle size
ES 100 C10	min. 92	100	200 - 230	75% < 150 µm
ES 250 B5	min. 90	250	200 - 230	80% > 300 µm
ES 350 F5	min. 98	350	200 - 230	80% > 300 µm



Expandable Graphite (GIC)



Expansion process (lab)



Exfoliated Graphite

### Advantages

- ▀ Excellent flame retardant effect with low material use
- ▀ Halogen-free
- ▀ Free of heavy metals
- ▀ Non-polluting
- ▀ Suitable for a wide range of applications
- ▀ Reduces fume formation
- ▀ Low cost



Forza Tensile (GPa) e Modulo Elastico (GPa) di materiali diversi a 300 K		
Materiale	Forza Tensile	Modulo Elastico
Diamante	> 1.2 (95 <sup>a</sup> )	1050
SiC	0.25	450
Kevlar	3.6	180
Fibre di carbonio	2.5–4.5	200
Acciaio speciale	2.0	200
Ti	1.2	120
Ragnatela	1.0	10
Al	0.57	70
Osso	0.2	20
Nylon	0.1	3
Gomma	0.1	$7 \times 10^{-3}$
Legno	0.08	30

<sup>a</sup> Valore teorico

Proprietà fisiche di grafite e confronto con il diamante			
	Grafite- $\alpha^a$		Diamante
Temperatura di fusione (K)	4000		4100
Temperatura di Debye (K)	2500	950	1860
Conducibilità termica (W/cm K)	30	0.06	23
Coefficiente di espansione termico a 300 K (K <sup>-1</sup> )	-1 x 10 <sup>-6</sup>	+25 x 10 <sup>-6</sup>	1 x 10 <sup>-6</sup>
Resistività ( $\Omega$ cm)	4 x 10 <sup>-5</sup>	0.1-1	10 <sup>16</sup>
Costante dielettrica	3.0	5.0	5.58
Indice di rifrazione	-	-	2.41
Compressibilità (cm <sup>2</sup> /dyn)	3 x 10 <sup>-12</sup>		2.3 x 10 <sup>-13</sup>
Modulo elastico (Gpa)	1060	37	1050
Modulo di bulk (Gpa)	286		42.2
Durezza di Mohs	0.5	9	10
Band gap (eV)	-0.04		5.47
Suscettività magnetica (10 <sup>6</sup> cm <sup>3</sup> /g)	-0.5	-21	0

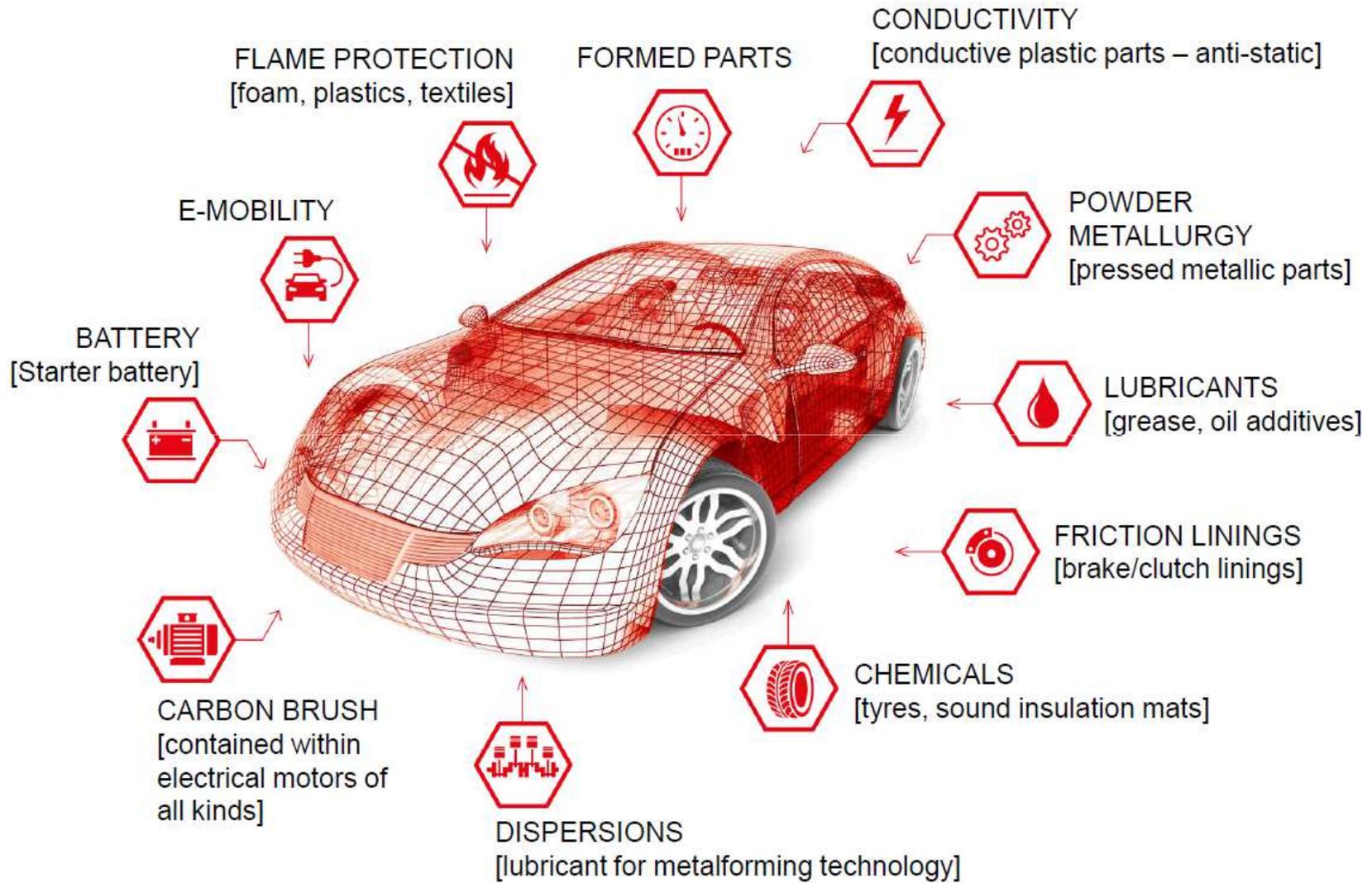
<sup>a</sup> Valore basale (nel piano *ab*) (a sinistra) e lungo l'asse *c* (a destra)

### Conduktivita termica (W /cm K) di materiali a 300 K

Argon	0.00018	SiC	0.09
Aria	0.00026	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36
Lana di vetro	0.00042	Zaffiro	0.46
Sughero	0.00043	Fe	0.8
Elio	0.0015	C(grafite)	1-2.2
Acqua	0.0061	Al	2.37
Vetro	0.007-0.009	Cu	4.01
Hg	0.083	C(diamante)	23.1

# IMPIEGHI DI GRAFITE NELL'AUTO

Graphit Kropfmühl



# IMPIEGHI DEL DIAMANTE

## PROPRIETÀ UTILIZZATA

### DUREZZA MASSIMA

Abrasivi utensili da taglio, incisione, affilatura, perforazione.

### CONDUCIBILITÀ TERMICA MASSIMA

Rivestimento per componenti elettronici.

### CONDUCIBILITÀ ELETTRICA BASSA/DIELETTICITÀ MASSIMA

Isolamento per componenti elettrici.

### ALTA TRASMISSIVITÀ OTTICA/ALTO INDICE DI RIFRAZIONE (2,42)

Gemma di alto valore. Componenti ottici trasparenti nell'infrarosso.

### ALTA ENERGIA DI IONIZZAZIONE

Applicazioni militari radiation-proof - Rivelatori di raggi X e Y.

### AFFINITÀ ELETTRONICA NEGATIVA

Tubi catodici per schermi piatti (flat-panel displays)

### BIOCOMPATIBILITÀ

Protesi articolari e cardiache e veicolazione di farmaci.

### ELEVATO MODULO ELASTICO

Penetratori per durometri, rigidità dimensionale.

# IMPIEGHI DELLA GRAFITE

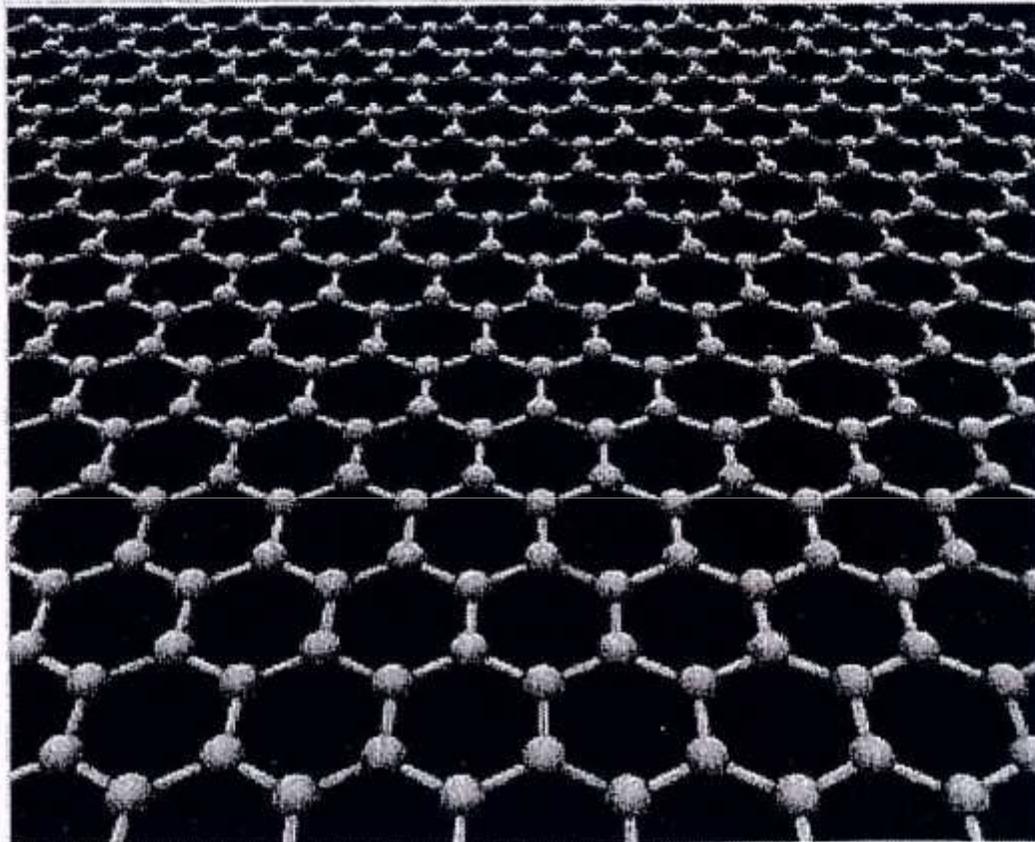
- Refrattari generalmente in combinazione con cromite o magnesia.
- Crogioli di fusione metalli.
- Lubrificanti e distaccanti in metallurgia.
- Oli e paste grafitate per lubrificazione.
- Spazzole dei motori elettrici.
- Batterie al litio.
- Guarnizioni di gomma e di PTFE.
- Carica conduttiva per gomma e materie plastiche.
- Guarnizioni freni e frizione.
- Inchiostri e rivestimenti conduttivi.
- Metallurgia delle polveri come lubrificante di compattazione e nelle polveri ferrose per trasformarle in acciaio.

# GRAFENE

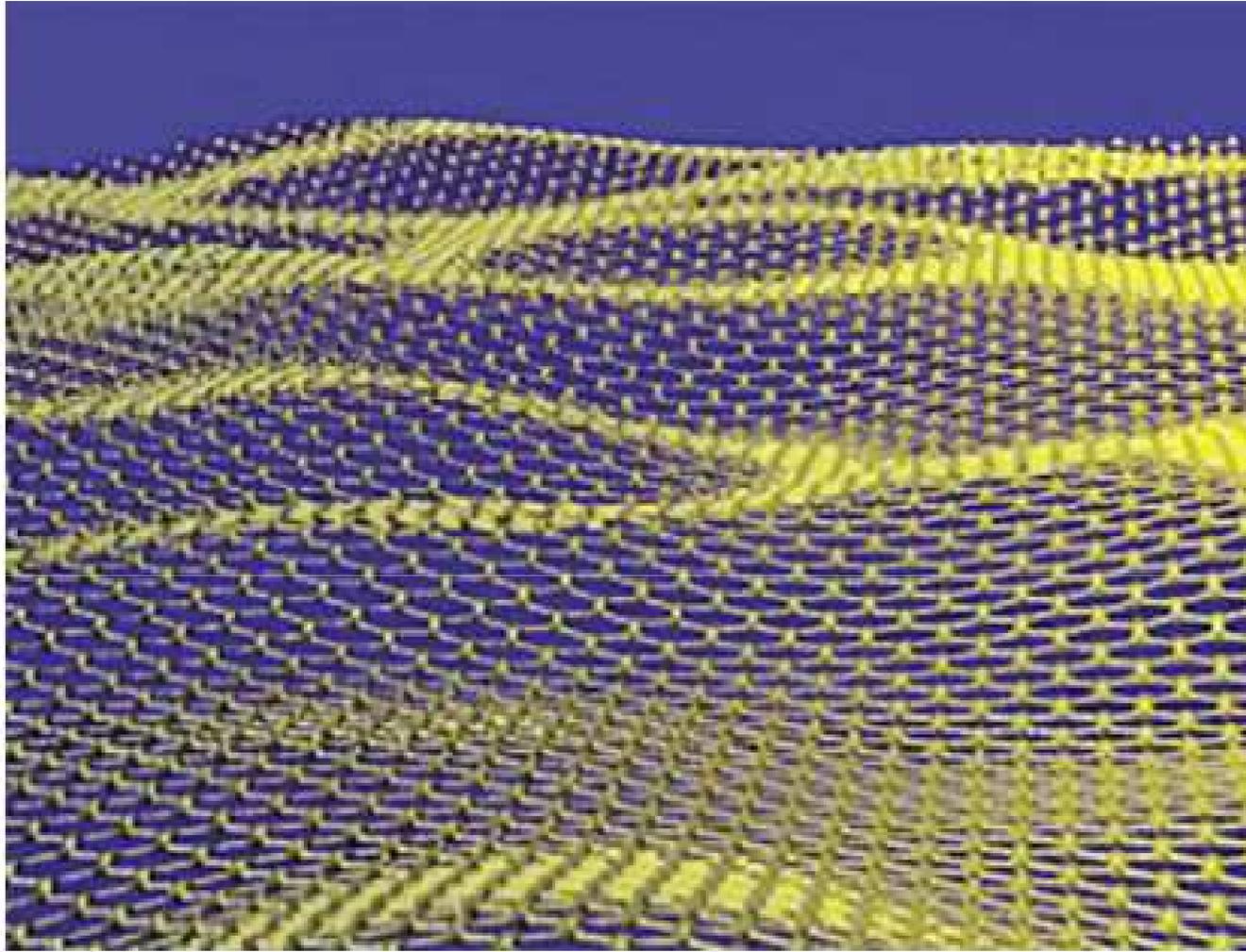
# GRAFENE

**Strato planare monoatomico di atomi di carbonio ordinati secondo la struttura esagonale della grafite. Può essere aderente ad un supporto o libero. Lo spessore è pari alle dimensioni di un solo atomo di carbonio (ca. 0,32 nm) il che fa comprendere che si tratta di uno strato incolore e trasparente. In effetti più usato è il grafene a doppio o pluristrato che garantisce migliore maneggiabilità e maggiore resistenza e flessibilità di utilizzo.**

**Il grafene ha la resistenza meccanica del diamante e la flessibilità della plastica.**



Modello molecolare del grafene, si noti la struttura a celle esagonali.



**“PLANARITÀ” DEL GRAFENE**



## Graphit Kropfmühl

# GRAPHENE

Like graphite, graphene is a pure carbon modification whose structure consists of two-dimensional sheets of aromatic carbon. The individual carbon atoms are hexagonally arranged and form a wrinkled surface.

The first synthesis of graphene was made in the late 19th century, unfortunately without any precise characterization. Based on its promising properties, the general interest on graphene recently increased rapidly.

After fullerenes in 1995 and carbon nanotubes in 2000, graphene has become the hype carbon material in physical science. In 2004 graphene has been studied again by the physicists Andre Geim and Konstantin Novoselov. Finally in 2010, they got the Nobel Prize in Physics for their characterisation of graphene and the derivation method of its special physical properties.

### Properties

For specific applications, the term graphene is divided into the subgroups singlelayer graphene (1 layer) and multilayer graphene (2 to 9 layers), which denote the mean number of layers present in stacked packages. Due to the following versatile properties, graphene would be a material of choice in the future:

- Chemical functionalization allows improving compatibility of composites
- High elasticity and tensile strength
- Excellent barrier function for gas and liquid
- High electrical and thermal conductivity
- For microelectronics, transistors of graphene with defect-free aromatic structure are in the process of developing

### The main fields of possible future applications

- Electric conductive ink usable in inkjet printers for electrical circuits
- LEC (Light-emitting electrochemical cell): ultra-thin energy efficient lighting (e.g. in displays, cameras etc.)
- Graphene hydrogels: useful for production of macrostructures like sponges where graphene properties are retained
- Dispersions: graphene helps for better processing and creating extremely stable dispersions
- Thin-film transistors: vertical field-effect transistors
- Impermeable membrane: efficient release films, rain gear, gas filter, electro-mechanical switches

#### Contact:

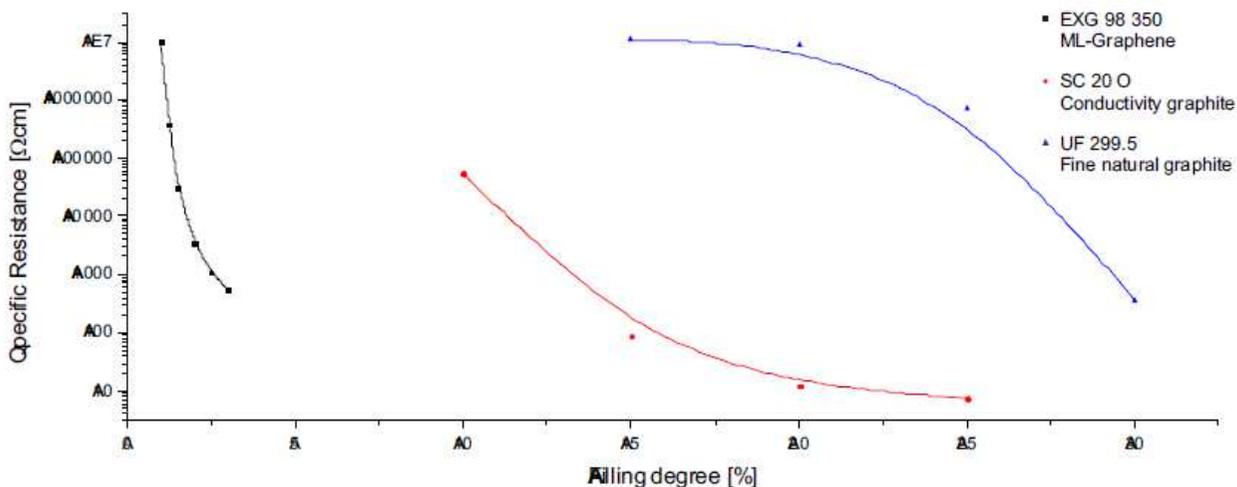
Graphit Kropfmühl /  
AMG Mining AG  
Langheinrichstr. 1  
94051 Hauzenberg  
Germany

Tel.: +49 8586 609-178  
Fax: +49 8586 609-112

info@gk-graphite.com  
www.gk-graphite.com

### Specific volume resistance in silicone

As an example of improving the electrical and thermal conductivity of composites, GK has developed a multilayered graphene based grade showing the following conductivity values in a non-conductivity matrix of silicone.



At the moment, GK is focused on developing an up scalable synthesis method for multilayer graphene with a specific surface of 250 to 400 m<sup>2</sup>/g and is involved in research projects exploiting the special properties of this material. Currently, graphene is a laboratory product and is only produced in 100 g batches. Our purpose by 2012 is to implement a validated concept for the production of multilayer graphene for the usage in several industries. In 2013, GK will build a pilot plant, which allows us to produce 2 to 5 kg batches.

### Our product range

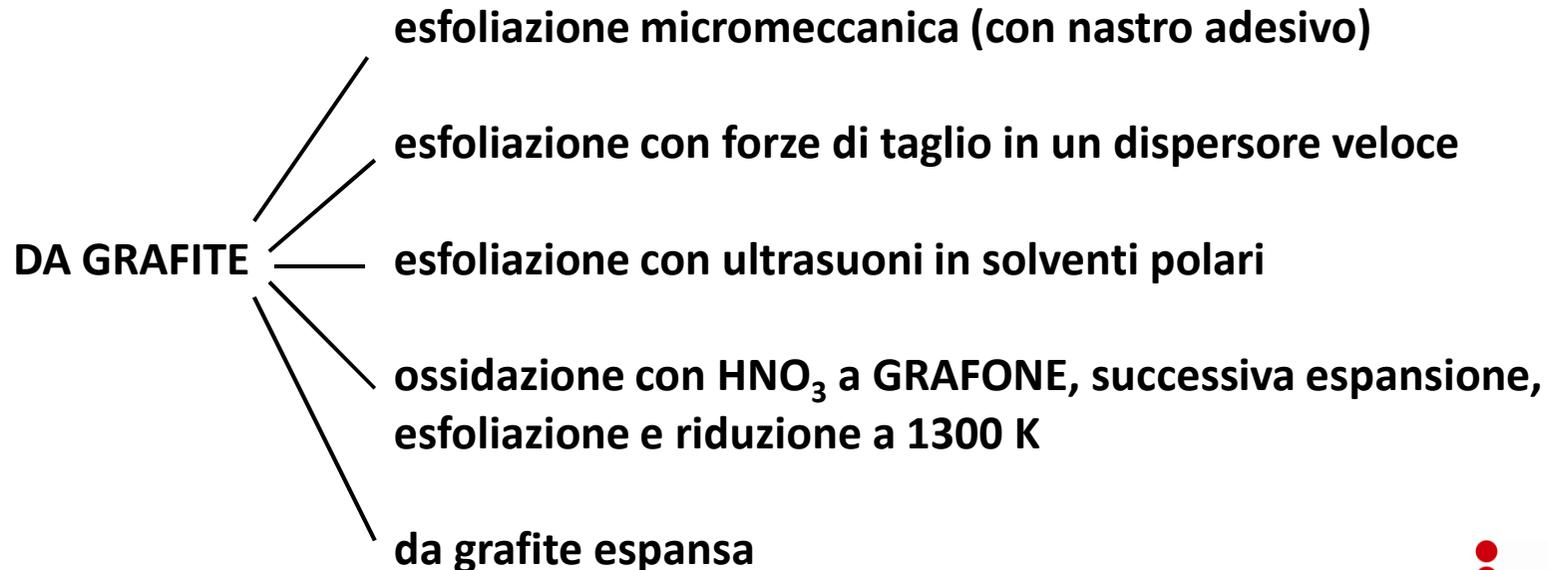
Grade	Particle size [µm] - typical values			BET [m <sup>2</sup> /g]	Particle size starting graphite [µm]		
	d <sub>20</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>		d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>
EXG 98 300 R	9	24	52	> 300	> 500	> 500	> 500
EXG 98 300 S	10	26	50	> 300	8	20	42
EXG 98 300 U	5	11	23	> 300	2	4-5	8

# PRODUZIONE DI GRAFENE

## 1. BOTTOM-UP (costoso con bassi volumi)

- a) riduzione di  $\text{CO}_2$
- b) crescita epitassiale CVD su vari substrati
- c) detonazione di idrocarburi in deficit di  $\text{O}_2$

## 2. TOP-DOWN (più economico e con maggiore produttività)



**Si può produrre il grafene con esplosioni controllate.**

**Un team di ricercatori, casualmente, ha scoperto che si può produrre grafene con processo semplice e a basso costo.**



**Un team di ricercatori della Kansas State University ha trovato un modo ingegnoso di produrre il grafene in grandi volumi, usando tre soli “ingredienti”: acetilene/etilene, ossigeno e una candela per auto.**

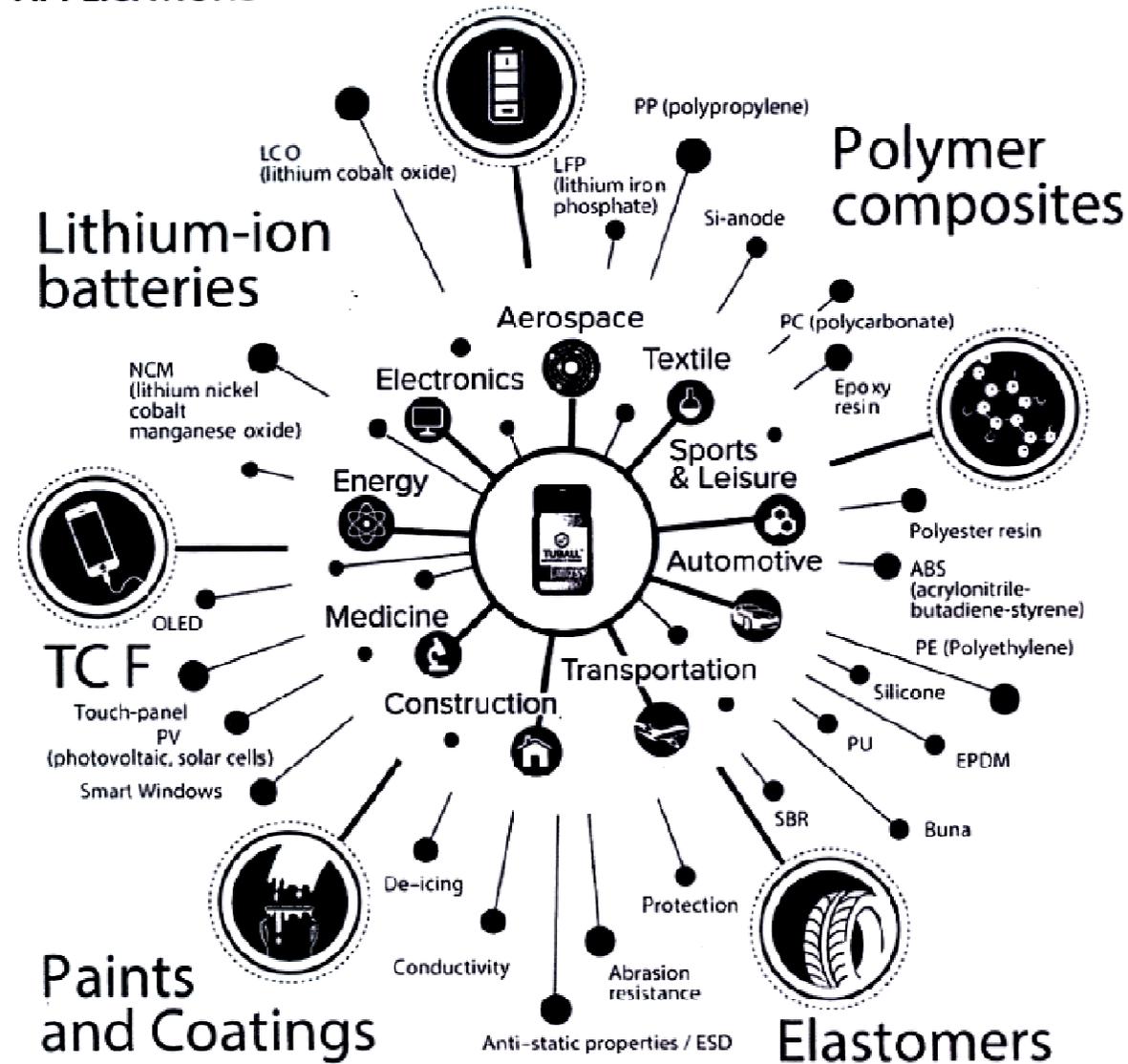
**Secondo i ricercatori, basta riempire una camera stagna di gas (acetilene/etilene) e ossigeno. Usando una candela, si crea una detonazione controllata. Dopodiché non resta che raccogliere il grafene che si forma in seguito alla reazione.**

# IMPIEGHI DEL GRAFENE

- Carica rinforzante per materie plastiche e gomma (pneumatici).
- Inchiostri conduttivi.
- Elettrodi per LEC = Light Emitting Electrochemical Cell.
- Transistor a film sottile con effetto di campo verticale.
- Rivestimento nanometrico funzionale.

# GRAPHENE

## APPLICATIONS

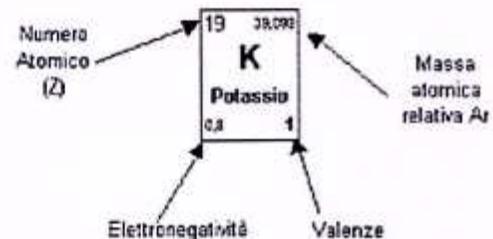


# PRODOTTI ANALOGHI AL GRAFENE

- GERMANENE** = Costituito da un singolo strato di atomi di germanio, depositato sotto vuoto ad alta temperatura su un supporto metallico o ceramico.
- SILICENE** = Prodotto analogo al grafene con simile struttura esagonale.
- BOROFENE** = Costituito in modo analogo da atomi di boro.
- STANENE** = A base di atomi di stagno. Viene proposto come semiconduttore.
- FOSFORENE** = A base di atomi di fosforo nero.

# TAVOLA PERIODICA degli ELEMENTI

																		GRUPPO 0																													
IA												IIA																																			
1	1,00794																	2	4,00260																												
<b>H</b>	Idrogeno																	<b>He</b>	Elio																												
2	6,941	3	9,01218											4	12,011	5	14,0067	6	15,9994	7	18,99840	8	19,99840	9	20,179																						
<b>Li</b>	Litio	<b>Be</b>	Berillio											<b>B</b>	Boro	<b>C</b>	Carbonio	<b>N</b>	Azoto	<b>O</b>	Ossigeno	<b>Fl</b>	Fluoro	<b>Ne</b>	Neon																						
3	22,98977	4	24,305											13	26,98154	14	28,086	15	30,97376	16	32,06	17	35,453	18	39,948																						
<b>Na</b>	Sodio	<b>Mg</b>	Magnesio											<b>Al</b>	Alluminio	<b>Si</b>	Silicio	<b>P</b>	Fosforo	<b>S</b>	Zolfo	<b>Cl</b>	Cloro	<b>Ar</b>	Argo																						
4	39,098	20	40,08	21	44,956	22	47,88	23	50,9415	24	51,996	25	54,938	26	55,845	27	58,9332	28	58,933	29	63,546	30	65,38	31	69,72	32	72,61	33	74,9216	34	78,96	35	79,904	36	83,80												
<b>K</b>	Potassio	<b>Ca</b>	Calcio	<b>Sc</b>	Scandio	<b>Ti</b>	Titanio	<b>V</b>	Vanadio	<b>Cr</b>	Cromo	<b>Mn</b>	Manganese	<b>Fe</b>	Ferro	<b>Co</b>	Cobalto	<b>Ni</b>	Nichelio	<b>Cu</b>	Rame	<b>Zn</b>	Zinco	<b>Ga</b>	Gallio	<b>Ge</b>	Germanio	<b>As</b>	Arsenico	<b>Se</b>	Selenio	<b>Br</b>	Bromo	<b>Kr</b>	Kripto												
5	85,4678	39	87,62	39	88,9059	40	91,224	41	92,9064	42	95,94	43	101	44	101,07	45	102,9056	46	106,4	47	107,868	48	112,40	49	114,82	50	118,69	51	121,76	52	127,60	53	126,9045	54	131,29												
<b>Rb</b>	Rubidio	<b>Sr</b>	Stronzio	<b>Y</b>	Ittrio	<b>Zr</b>	Zirconio	<b>Nb</b>	Niobio	<b>Mo</b>	Molibdeno	<b>Tc</b>	Tecnezio	<b>Ru</b>	Rutenio	<b>Rh</b>	Rodio	<b>Pd</b>	Palladio	<b>Ag</b>	Argento	<b>Cd</b>	Cadmio	<b>In</b>	Indio	<b>Sn</b>	Stagno	<b>Sb</b>	Antimonio	<b>Te</b>	Tellurio	<b>I</b>	Iodio	<b>Xe</b>	Xeno												
6	132,9054	55	137,34	57	138,9055	72	178,49	73	180,9479	74	188,09	75	186,207	76	193,22	77	188,22	78	195,09	79	196,967	80	200,59	81	204,37	82	207,2	83	208,9804	84	209	85	210	86	222												
<b>Cs</b>	Cesio	<b>Ba</b>	Bario	<b>La</b>	Lantanio	<b>Hf</b>	Hafnio	<b>Ta</b>	Tantalio	<b>W</b>	Tungsteno	<b>Re</b>	Renio	<b>Os</b>	Osmio	<b>Ir</b>	Iridio	<b>Pt</b>	Platino	<b>Au</b>	Oro	<b>Hg</b>	Mercurio	<b>Tl</b>	Tallio	<b>Pb</b>	Piombo	<b>Bi</b>	Bismuto	<b>Po</b>	Polonio	<b>At</b>	Astato	<b>Rn</b>	Radon												
7	223	88	226,0254	89	[227]											101	208,9804	102	209	103	208,9804	104	209	105	209	106	209	107	209	108	209	109	209														
<b>Fr</b>	Francio	<b>Ra</b>	Radio	<b>Ac</b>	Attinio											<b>Ce</b>	Cerio	<b>Pr</b>	Praseodimio	<b>Nd</b>	Neodimio	<b>Pm</b>	Prometeo	<b>Sm</b>	Samario	<b>Eu</b>	Europio	<b>Gd</b>	Gadolinio	<b>Tb</b>	Terbio	<b>Dy</b>	Disprosio	<b>Ho</b>	Olimio	<b>Er</b>	Erbio	<b>Tm</b>	Tullio	<b>Yb</b>	Itterbio	<b>Lu</b>	Lutezio				
8	223	88	226,0254	89	[227]											101	208,9804	102	209	103	208,9804	104	209	105	209	106	209	107	209	108	209	109	209	110	209	111	209	112	209	113	209	114	209	115	209	116	209
9	223	88	226,0254	89	[227]											101	208,9804	102	209	103	208,9804	104	209	105	209	106	209	107	209	108	209	109	209	110	209	111	209	112	209	113	209	114	209	115	209	116	209



# ALTRE STRUTTURE

- GRAFINO** = Simile al grafene ha struttura del reticolo a celle non esagonali ma diversificata (per es. a celle rettangolari) perché formata da legami doppi e/o tripli tra gli atomi di carbonio.
- GRAFONE** = Prodotto di ossidazione (con  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KMnO}_4$ ) ed esfoliazione della **GRAFITE**, detto anche grafene ossido (GO). Reca gruppi funzionali ossidrilici ed epossidici sui piani basali, oltre a gruppi carbonilici e carbossilici situati ai bordi dei piani che rendono il grafone idrofilo e quindi facilmente disperdibile in acqua. Essendo fluorescente può essere impiegato nei biosensori per la determinazione del DNA e come veicolante di farmaci a percorso controllabile. Per riduzione con idrazina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) dal grafone si ottiene il grafene industrialmente.

# ALTRE STRUTTURE (SEGUITO)

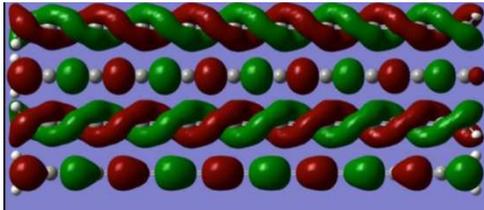
**GRAFANO**

=

Ha la stessa struttura del grafene con un atomo di idrogeno legato ad ogni atomo di carbonio. Si ottiene trattando il grafene con un flusso di plasma a idrogeno. A 450°C il grafano perde l'idrogeno e si ritrasforma in grafene. Perciò trova impiego nelle celle a combustibile nelle quali l'idrogeno si combina con l'ossigeno a formare acqua e corrente elettrica. Il grafano è isolante al contrario della grafite che è conduttiva.

**CARBYNE**

=



È composto da una singola catena di atomi di carbonio collegate da legami atomici doppi-o singoli e tripli alternanti- che lo rendono monodimensionale. I risultati mostrano che la sua resistenza a trazione è due volte quella del grafene e la durezza tre volte quella del diamante. Si preconizza la possibilità di impiego per realizzare accumulatori a batterie e un conduttore magnetico. Purtroppo non si è ancora trovato un sistema di produzione oltre alle minuscole quantità di laboratorio nella grafite compressa.

# FULLERENI

# FULLERENI (GABBIE DI CARBONIO)

Si tratta di microaggregati (CLUSTER) di atomi di carbonio aventi una struttura a gabbia derivante dalla distorsione della struttura planare del grafene, che può giungere fino alla formazione di nuove strutture ed in particolare:

- Fullerene sferico a palla (buckyball) FIG. A
- Fullerene conico FIG. B
- Fullerene a nanotubi di carbonio SWCNT (buckytube) FIG. C
- Fullerene a nanotubi di carbonio multipli MWCNT (multi buckytube) FIG. D
- Fullerene di forma varia a sella o a gobbe di cammello FIG. E
- Fullerene derivanti dall'unione dei precedenti attraverso catene di carbonio FIG. F

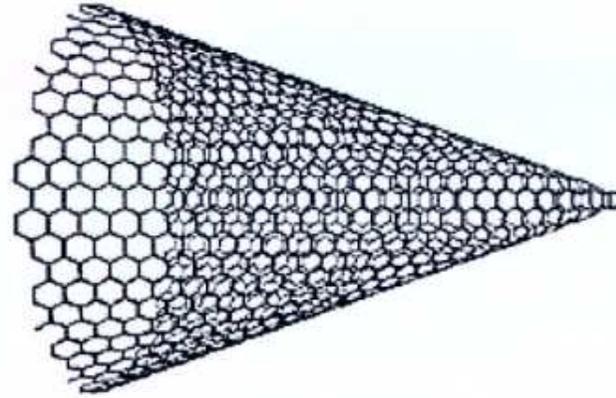
SWCNT = Single Walled Carbon NanoTube

MWCNT = Multi Walled Carbon NanoTube

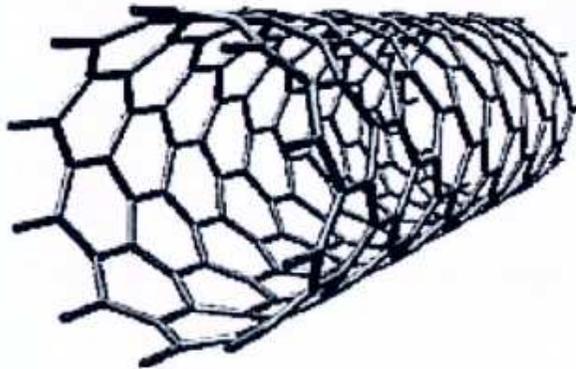
A



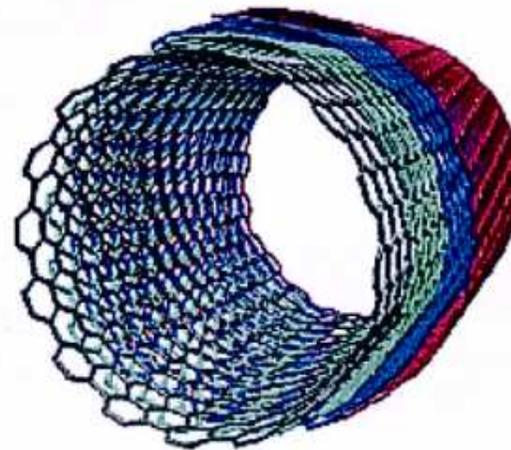
B

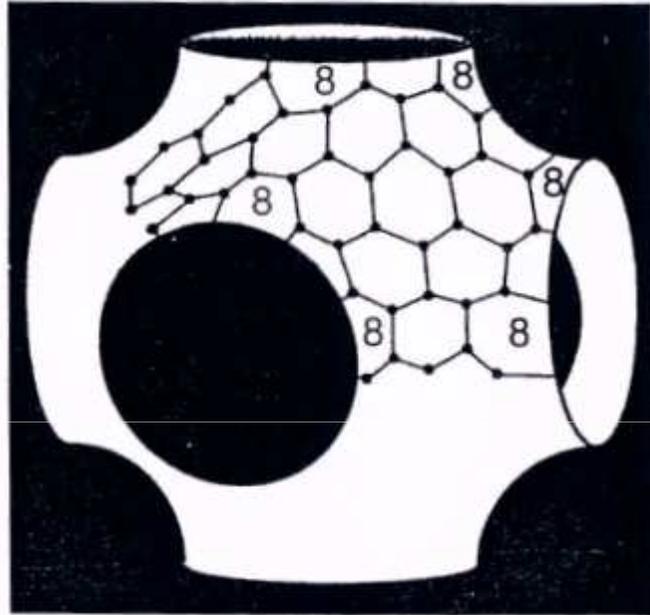


C

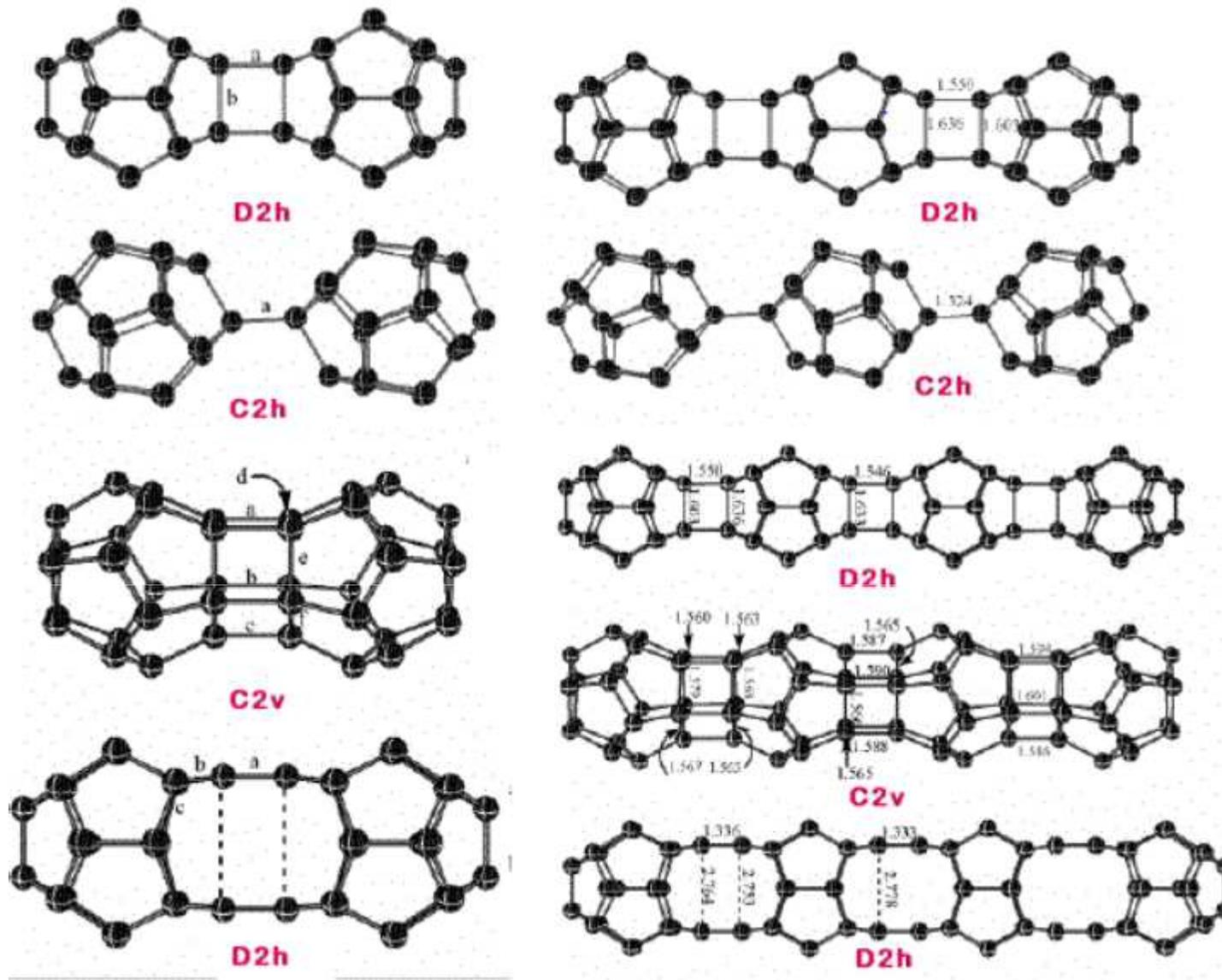


D





**E = STRUTTURA A SELLA**



F = STRUTTURE DIVERSE

# ORIGINE DEI FULLERENI

Se nella struttura planare a celle esagonali del grafene si formano celle pentagonali la struttura si deforma per il fatto che nella cella pentagonale la distanza C-C è di 0,138 nm cioè inferiore a quella della cella esagonale che è di 0,145 nm.

È sufficiente una sola cella pentagonale per la struttura del grafene che da planare diventa conica (FIG. B). Se invece i pentagoni sono numerosi la struttura diventa sferica. La forma sferica più frequente è quella con 60 atomi di carbonio ( $C_{60}$ ) che ha 12 pentagoni e 20 esagoni e viene chiamata BUCKMINSTERFULLERENE.

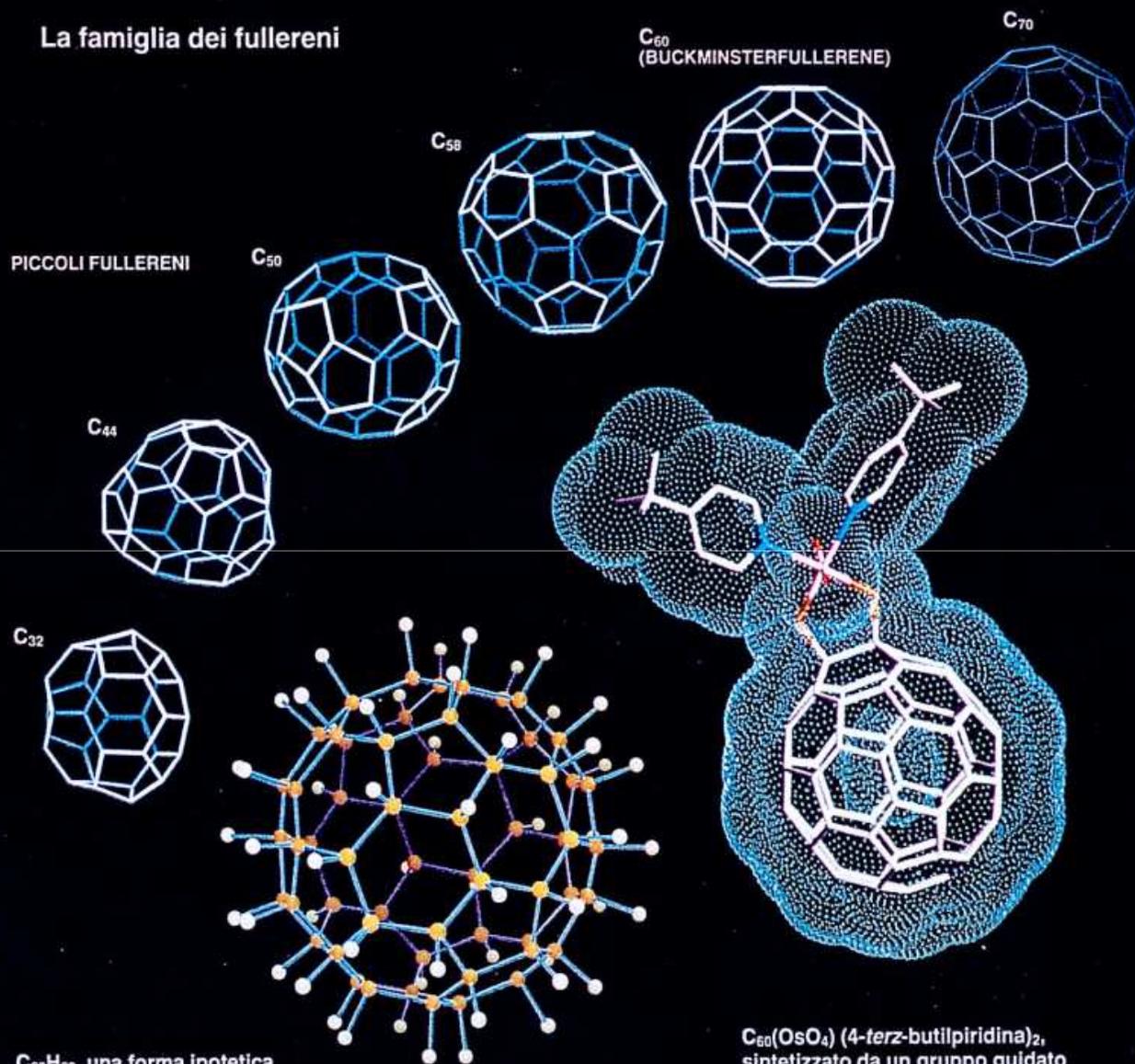
La sfericità è perfetta come avviene per il pallone da calcio ed il suo diametro è di 7 nm. Anche la  $C_{70}$  è frequente con il rapporto 1:10 rispetto alla  $C_{60}$ . Essa ha 12 pentagoni e 25 esagoni e la forma è alquanto allungata come per il pallone da rugby.

Il buckyball più semplice è il  $C_{20}$  costituito unicamente da pentagoni, ma esso è molto raro, così come molto rari sono i buckyball più complessi fino al  $C_{960}$ .

# BUCKMINSTERFULLERENE $C_{60}$

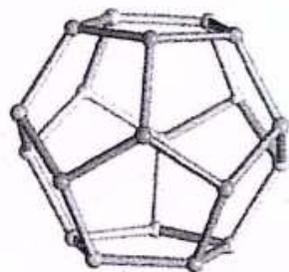


## La famiglia dei fullereni

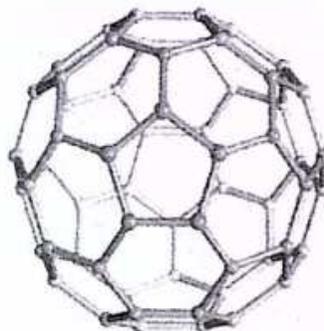


$C_{60}H_{60}$ , una forma ipotetica di  $C_{60}$  completamente idrogenato chiamata buckminsterfullerano.

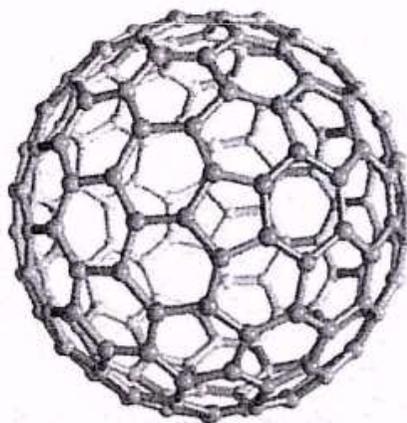
$C_{60}(OsO_4)(4\text{-terz-butilpiridina})_2$ , sintetizzato da un gruppo guidato da Joel M. Hawkins dell'Università della California a Berkeley.



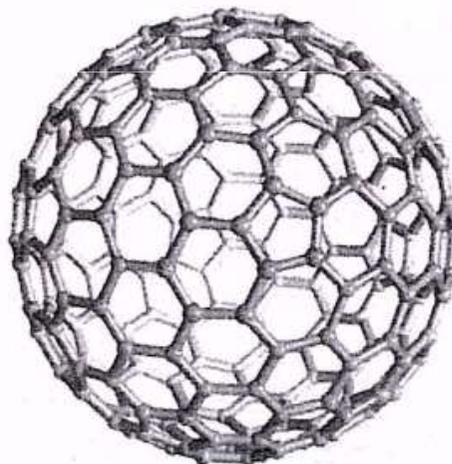
a



b



c



d

Fullereni icosaedrici: (a)  $C_{20}$ , (b)  $C_{60}$ , (c)  $C_{180}$ , (d)  $C_{240}$  (immagini non in scala).

# CUPOLE GEODETICHE

Furono sviluppate in architettura da Richard Buckminster Fuller dal quale hanno preso nome i fullereni ed il BUCKMINSTERFULLERENE  $C_{60}$ . In Italia vi è una cupola geodetica all'ingresso di Spoleto, una sul tetto della Clinica Universitaria dell'Ospedale San Raffaele a Milano ed inoltre è ispirato alla struttura geodetica l'ingresso della Fiera di Milano.



**CUPOLA GEODETICA dell'Ospedale San Raffaele a Milano**



**CUPOLA GEODETICA di Spoleto**



**Ingresso Fiera di Milano**

# NANOTUBI (BUCKTUBE)

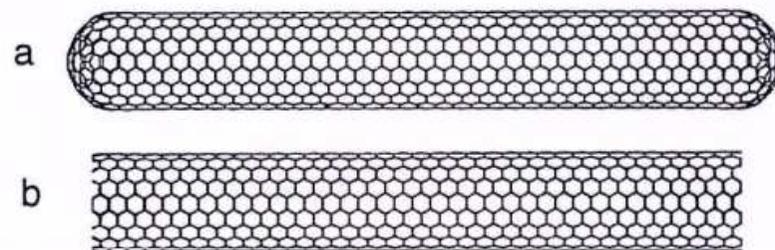
Se la lamina di grafene si arrotola, si ottengono i nanotubi di carbonio a parete singola (SWNT) o plurima (MWNT). Se all'estremità del tubo si dispongono delle celle pentagonali il tubo si chiude.

Infine la distorsione della planarità nella stessa lamina, può avvenire contemporaneamente verso diverse direzioni dando così una struttura più disordinata a sella o a gobba di cammello.

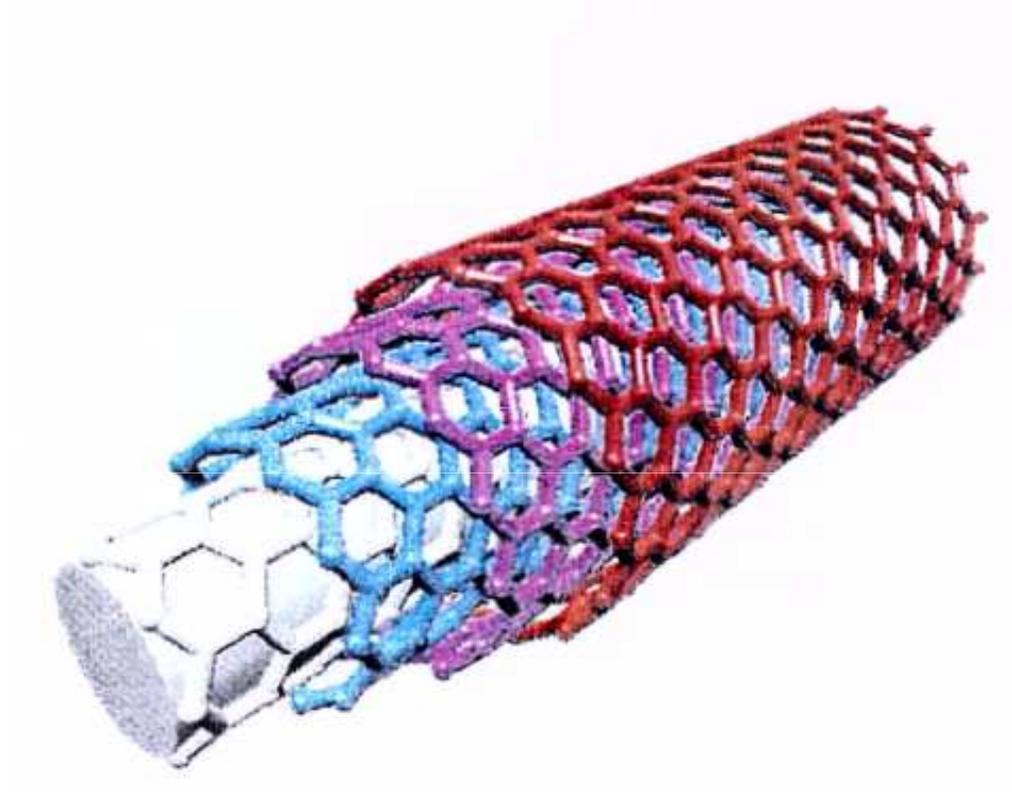
Fino a formare strutture complesse (vedasi le figure seguenti).

Questi cluster per compressione elevate si trasformano in nanorod di fullerite (ADNR), materiale ad elevatissima durezza paragonabile a quella del diamante.

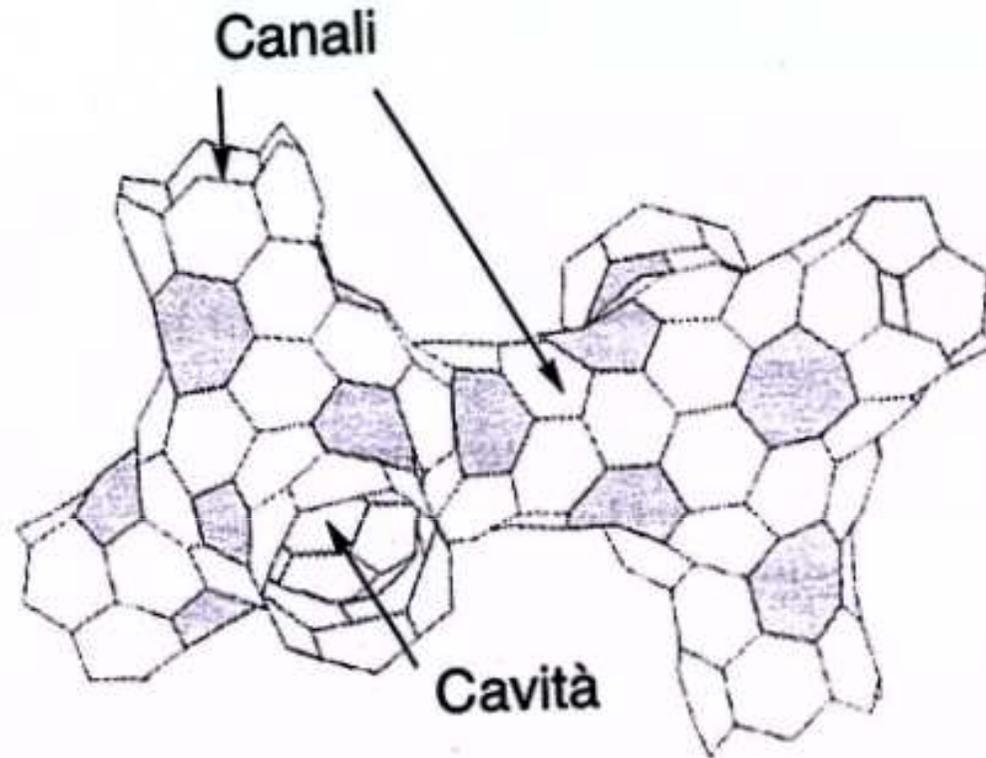
I fullereni si sciolgono in idrocarburi dando una colorazione rossastra, e reagiscono con i metalli alcalini (K) dando dei solidi del tipo  $K_3C_{60}$  che funzionano da semiconduttori.



Rappresentazione di nanotubo a parete singola (SWNT) (a) privo di difetti (*defect-free*) e (b) aperto alle estremità.



MWNT



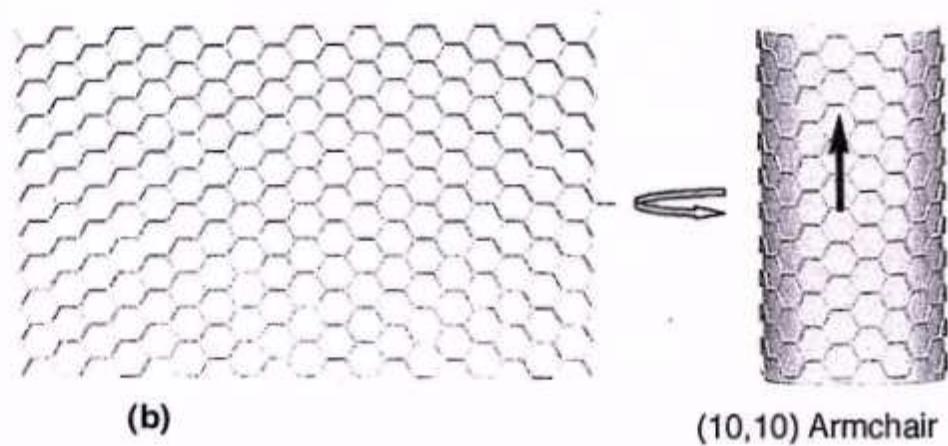
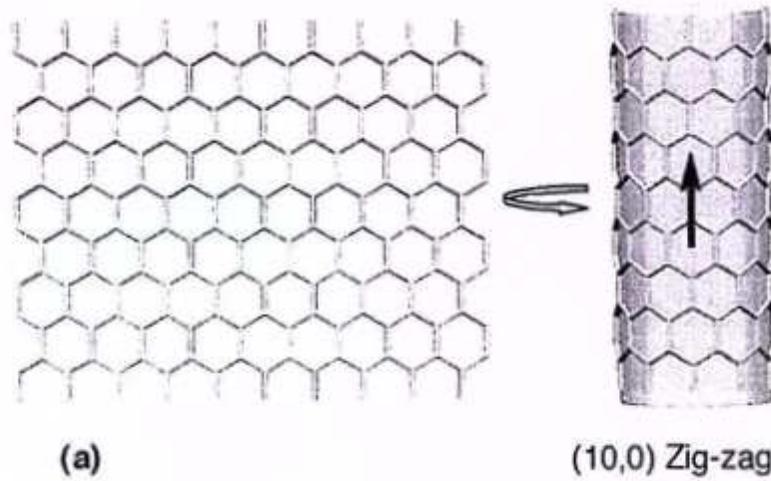
## STRUTTURA COMPLESSA

# FULLERENI SWCNT e MWCNT

Si tratta di tubi di carbonio di dimensioni nanometriche di diametro tra 4 e 30 nm.

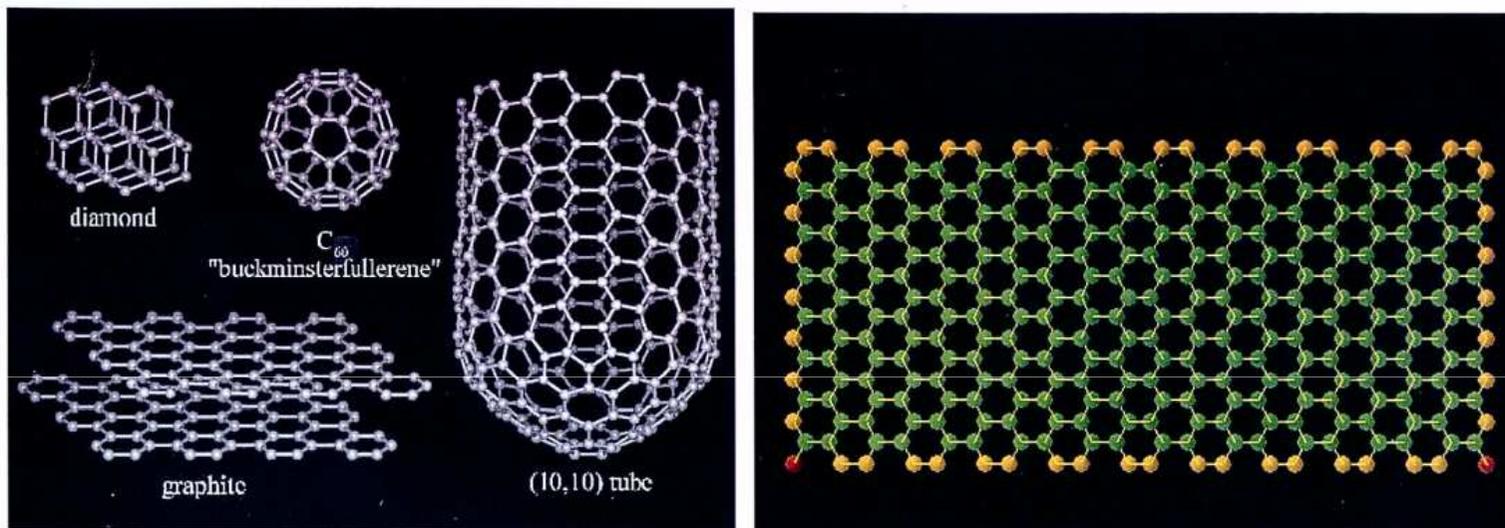
I tipi a parete singola sono ottenuti per selezione da quelli a parete multipla che possono contenere da 2 a 50 strati grafenici concentrici.

L'avvolgimento può avvenire secondo due direttive.



Nanotubi di carbonio con avvolgimento (a) zig-zag o (b) armchair.

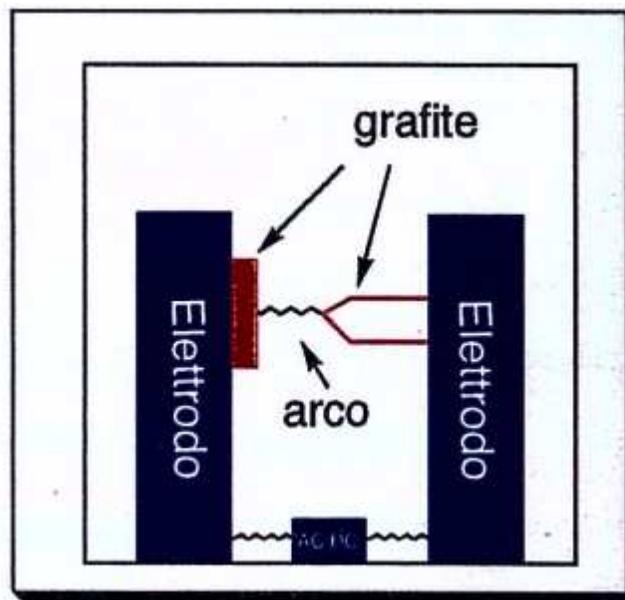
## Nanotubi di carbonio

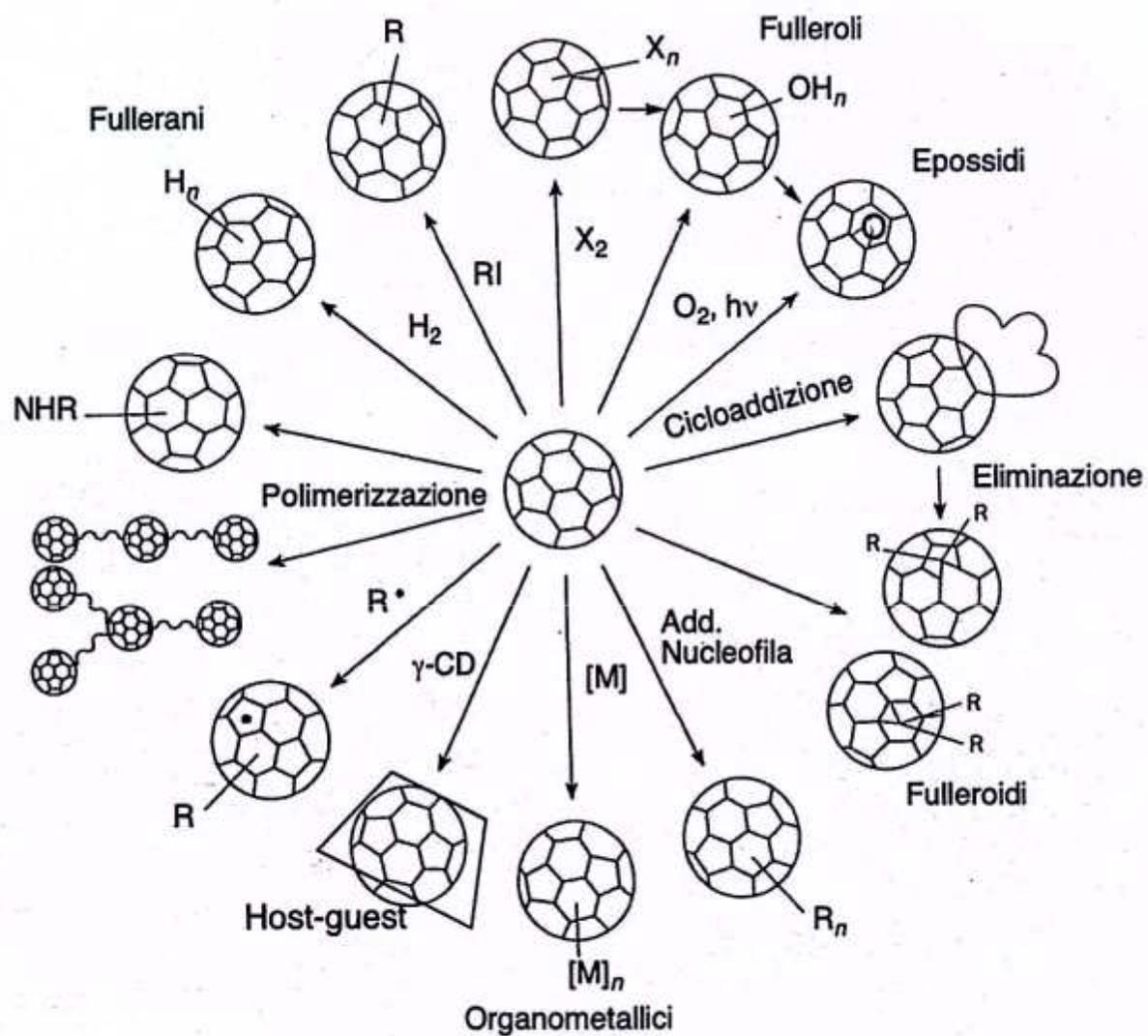


	Nanotubi di Carbonio	Per confronto
<i>Dimensione</i>	0.6-1.8 nm di diametro	-
<i>Modulo</i>	4500 GPa	Per l'acciaio è ~ 200 GPa
<i>Conducibilità</i>	Stimata a 10 <sup>9</sup> A/cm <sup>2</sup>	I fili di rame bruciano a 10 <sup>6</sup> A/cm <sup>2</sup>

# PRODUZIONE DEI FULLERENI BUCKYBALL

Il metodo storico è quello della vaporizzazione di grafite con laser, ma più efficiente è l'uso di un arco elettrico tra elettrodi di grafite in atmosfera inerte, al raggiungimento di oltre 4000 K a 25 – 200 TORR di He. Le rese sono dell'ordine del 4-10%. Il fullerene viene estratto con solventi (toluene, esano) essendo il restante materiale di carbonio insolubile. Dalla soluzione si recupera per cristallizzazione.



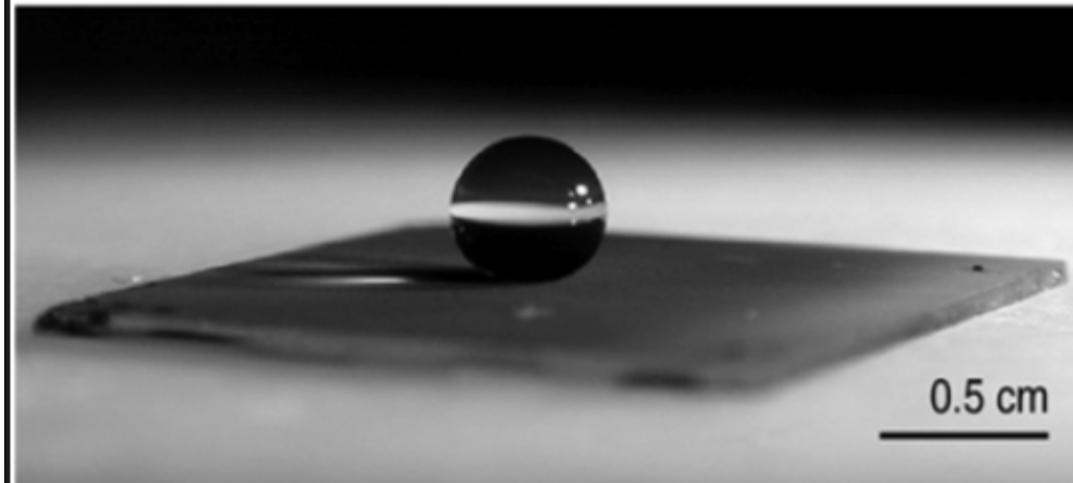
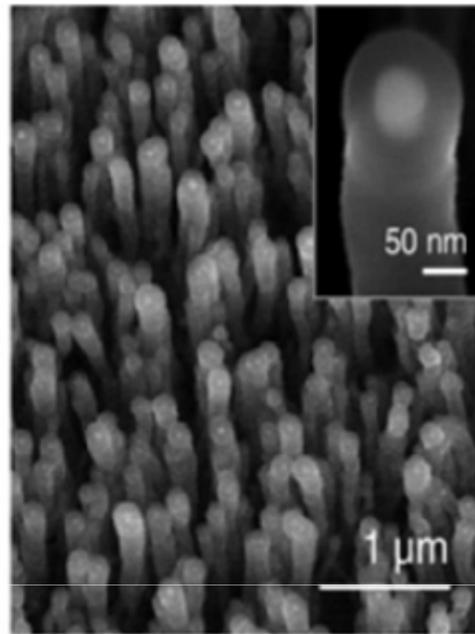
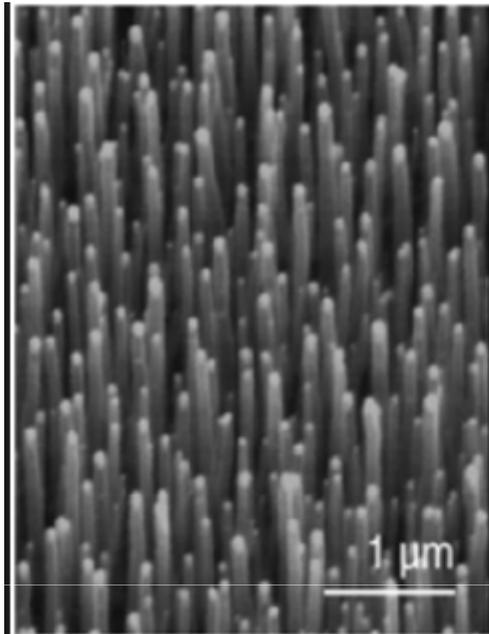


Schema delle principali reazioni che il  $C_{60}$  può subire.

# PRODUZIONE DEI NANOTUBI DI CARBONIO

**Il fumo di una candela con stoppino troppo lungo è ricco di fullereni.  
Più specifici sono invece altri metodi:**

- Arco elettrico a ca. 5300 K tra elettrodi di grafite in atmosfera inerte (Argo) e a bassa pressione.**
- Vaporizzazione laser di grafite**
- Pirolisi CVD di acetilene con deposizione di nanotubi su supporti a 700°C. Se si usa PECVD il forte campo elettrico del plasma orienta la crescita dei nanotubi in senso verticale al substrato.**



Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) di una foresta di nanotubi di carbonio di diametro 50 nm e altezza 3 μm ottenuti con PECVD, che riproduce la struttura fortemente idrofoba della foglia di LOTO, evidenziata nella terza foto. Il deposito di nanotubi è stato fatto aderire ad un substrato di materiale polimerico che è risultato essere anche conduttivo.

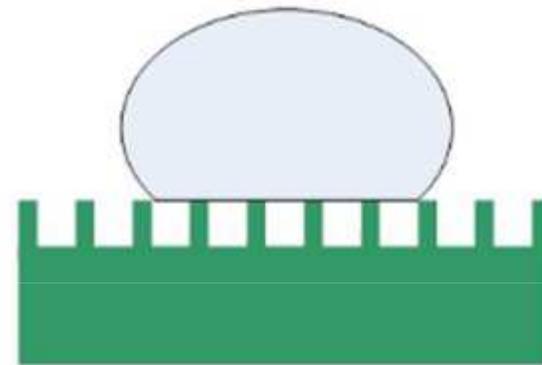
---

## L'effetto loto

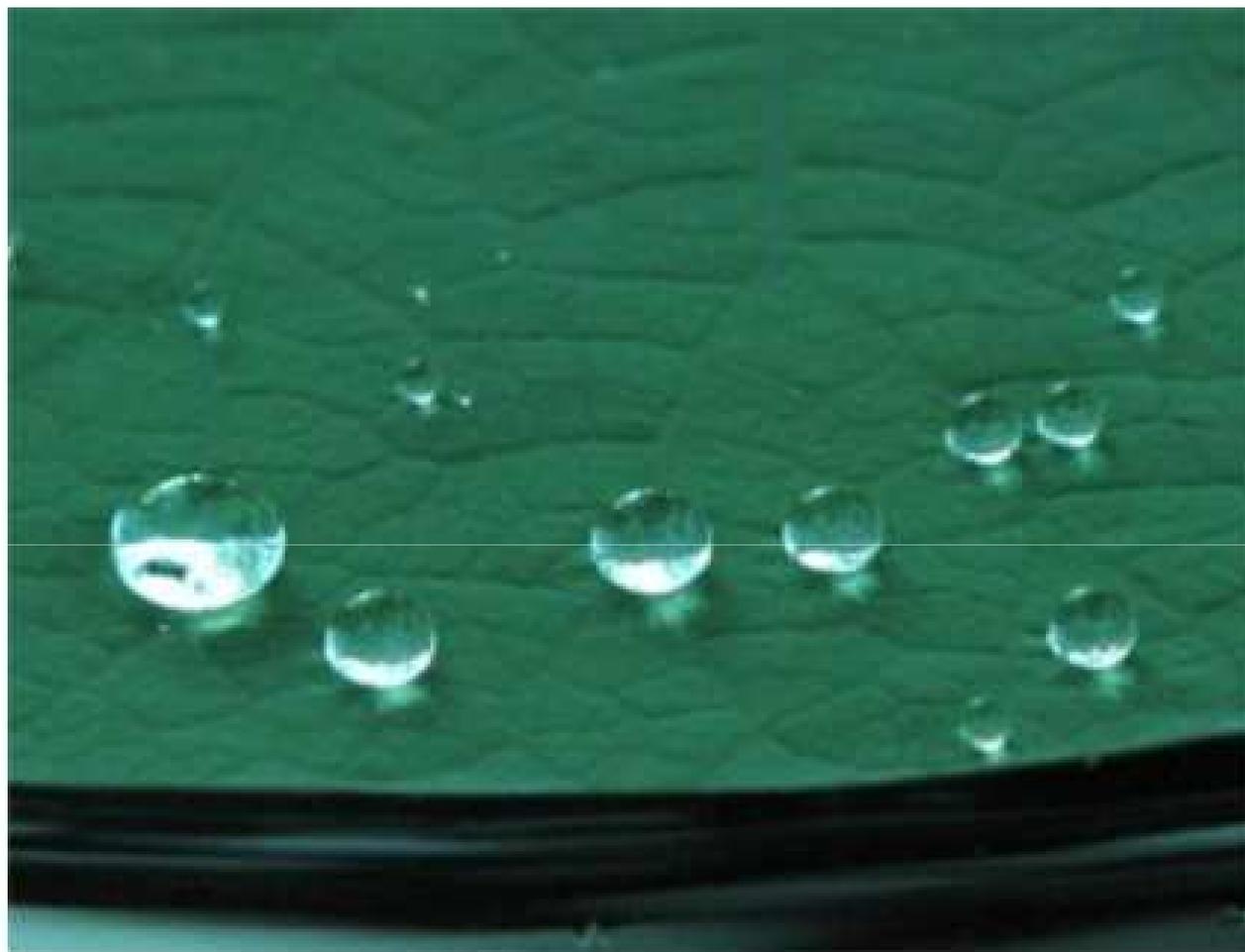
### Come funziona?



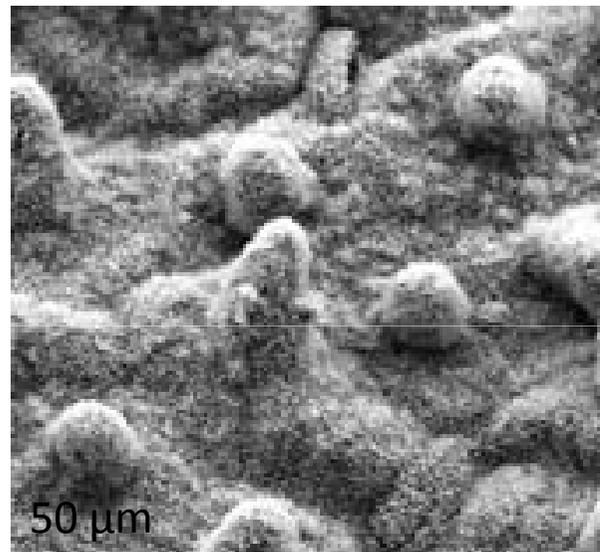
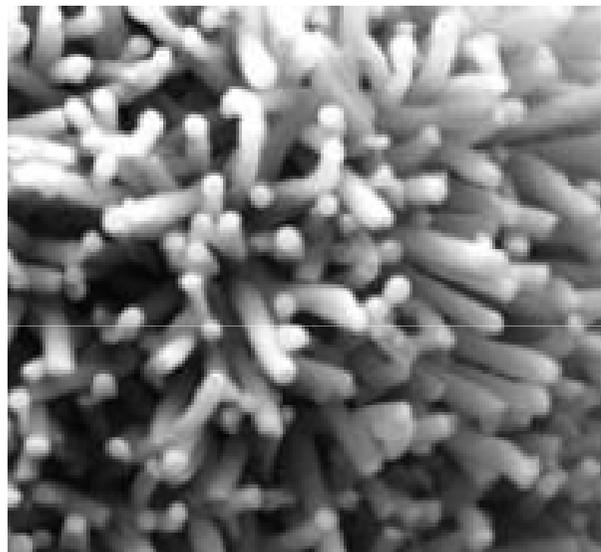
**Immagine SEM della superficie di una foglia di loto**



**La goccia d'acqua "galleggia" sulle punte idrofobiche, senza mai bagnare la superficie**



**FOGLIA DI LOTO IDROFOBA**



**PARTICOLARI INGRANDITI DELLA FOGLIA DI LOTO**

# CARATTERISTICHE DEI NANOTUBI

**I nanotubi possono comportarsi da isolanti, semiconduttori o conduttori.**

**Sono meccanicamente molto più resistenti delle tradizionali fibre di carbonio, sono 100 volte più forti dell'acciaio, 2 volte più leggeri dell'alluminio ed eccezionalmente flessibili anche ad angolo netto ( $> 90^\circ$ ) senza danni.**

# IMPIEGHI DEI FULLERENI

- Lubrificazione (buckball)
- Veicolazione di medicinali radioattivi antitumorali
- Veicolazione di traccianti radioattivi per diagnostica ( $Gd C_{60} OH_x$ )
- Litografia
- Batterie a celle combustibili
- Depurazione dell'acqua
- Assorbimento di gas
- Cariche rinforzanti per compositi PMC
- Celle solari fotovoltaiche organiche
- Semiconduttore per diodi (nanotubi)
- Superconduttori ( $K_3C_{60}$ )

# TOSSICITÀ

**Grafene, buckyball e buckytube rappresentano essi stessi un pericolo se penetrano incontrollatamente nell'organismo attraverso le vie respiratorie o la cute. Si sono quindi creati degli allarmismi ma anche delle possibili ragioni di preoccupazione per queste classi di nanomateriali. Si attendono precisazioni e direttive di carattere normativo.**

# BIBLIOGRAFIA

E. WOLF – *Grafene* – Tecniche Nuove - 2015

F. NEVE – *Carbonio* – Aracne - 2011

G. CESAREO – *Nano is Big* – Verso il Grafene per Tutti – Egea – 2016

H. W. KROTO – *The Fullerenes* – Cambridge Uni – 2008

J. DETTMANN – *Fullerene* – Birkh - 2013

# SITOGRAFIA

A. Licciulli – Prof. Unile – *VOCI SINGOLE*

Wikipedia – *VOCI SINGOLE*