

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 - pagliara@pagliara.it - 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)*

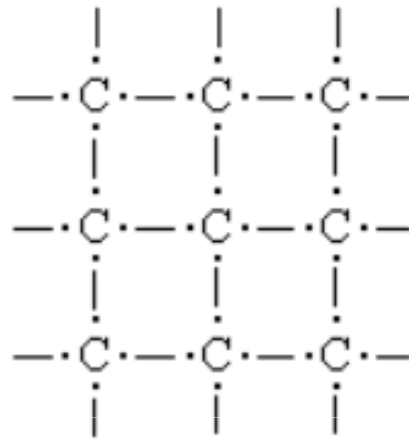
FULLERENE $\begin{cases} / & \text{SFERE (buckyball)} \\ \backslash & \text{TUBI (buckytube)} \end{cases}$

NANOROD per ADNR E NANOMEDICA

AEROGRAFITE (0,2 g/l)

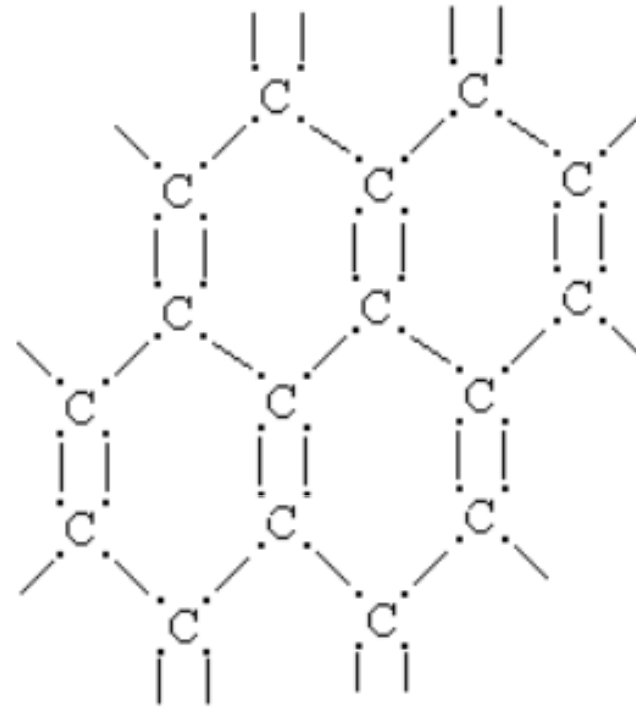
ADNR = Aggregated Diamond Nano Rods = Fullerite ultradura ottenuta per super compressione dei NANOROD.

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

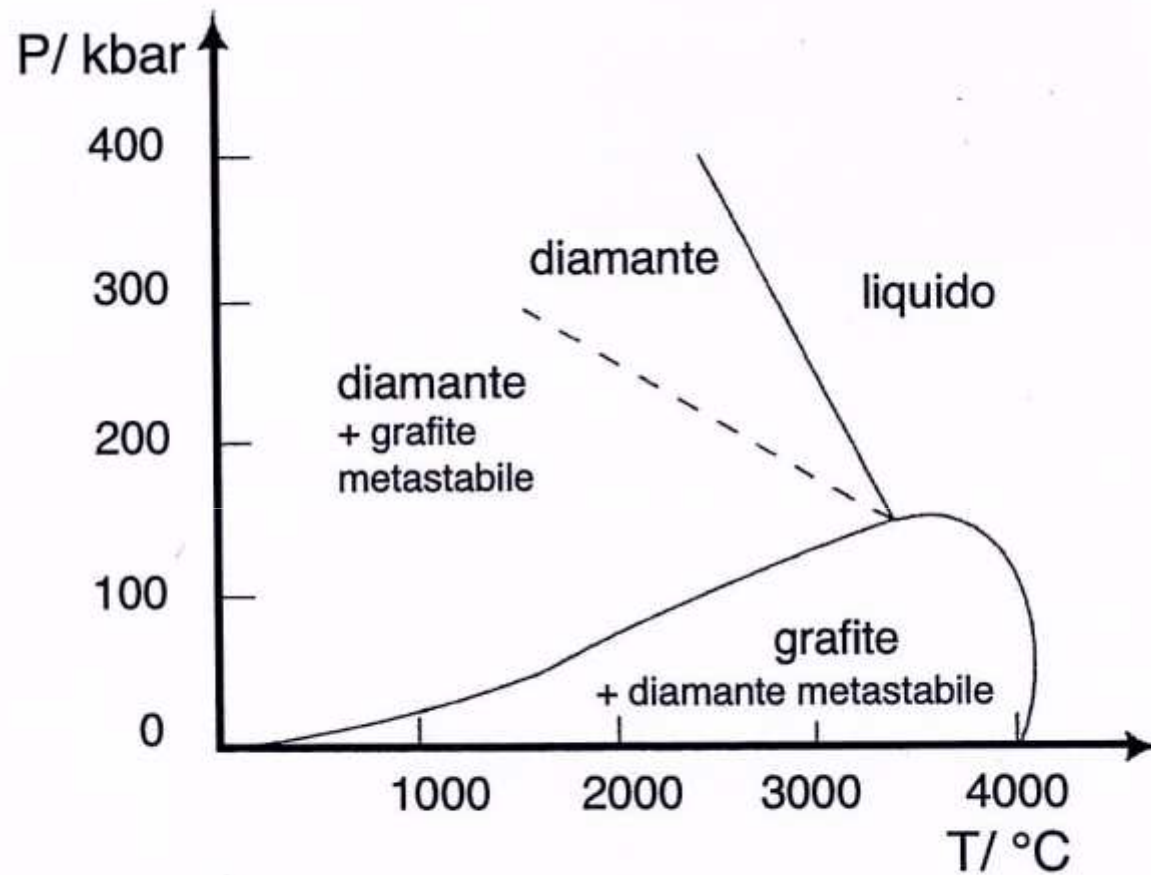
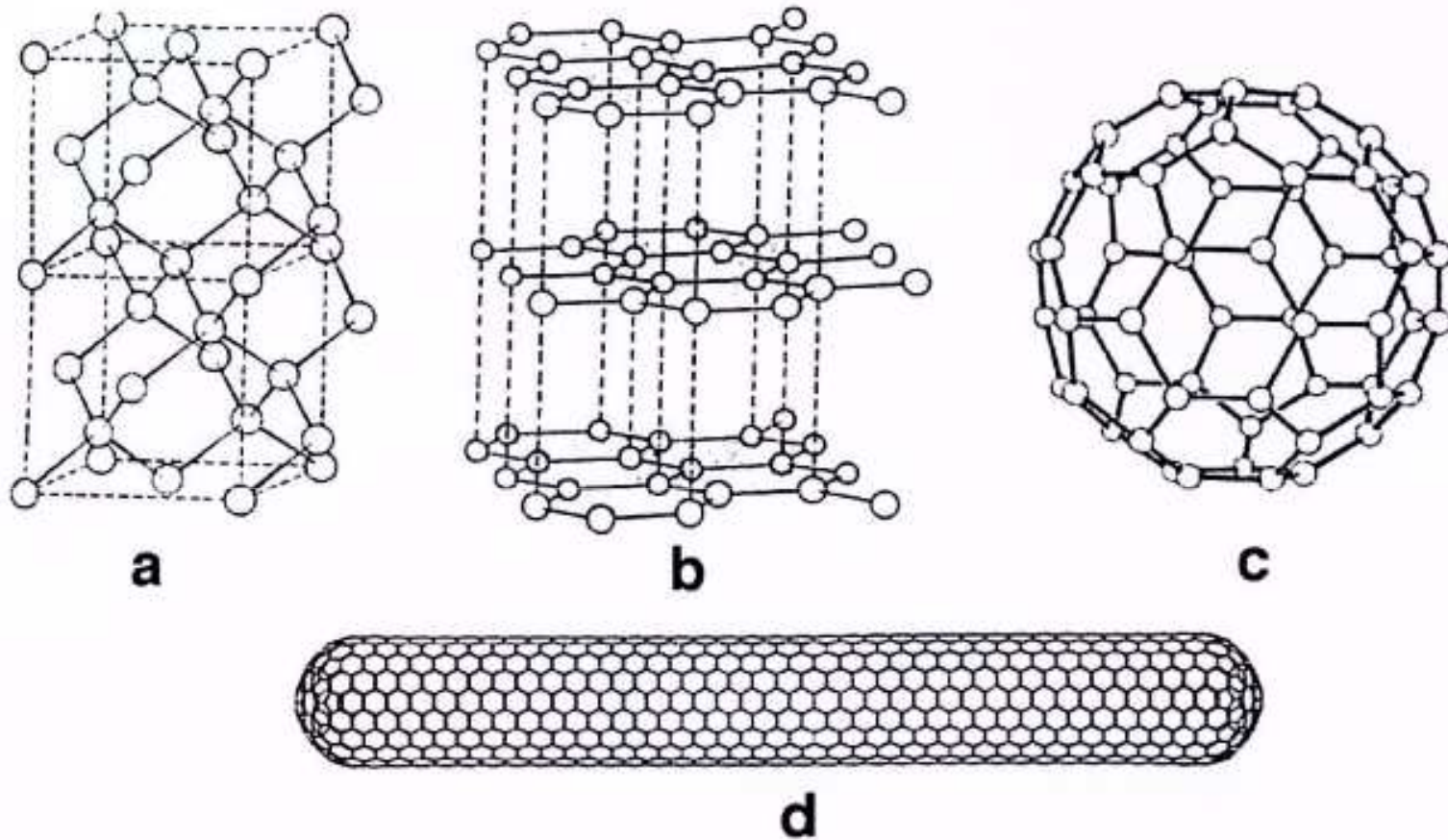


Diagramma di fase semplificato del carbonio.



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 μm	Fonderia, Elettrodi per saldatura
	FP - P	94 – 99,5	max 10 % > 71 μm	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	$d_{90} \leq 75 \mu\text{m}$ $d_{50}: 18 - 24 \mu\text{m}$	
Glanzpuder	GP	70 – 96	max 5 % > 100 μm	Fonderia, Refrattari
Kristallpuder	KP	80 – 99,5	max 10 % > 160 μm	Fonderia, Ferodi
Kleinflocke	KFL	90 – 99,5	min 20 % > 100 μm	Spazzole di carbonio Accumulatori
Standardflocke	ABL	85 – 92	min 70 % > 71 μm	Refrattari, Crogiuoli, Ferodi, Guarnizioni
Normalflocke	NFL	87 – 94	min 70 % > 160 μm	
Mittelflocke	MFL	85 – 94	min 70 % > 160 μm min 20 % > 315 μm	
Großflocke	S40	90 – 94	min 85 % > 160 μm min 35 % > 315 μm	
Reinstflocke	RFL	98 – 99,95	min 90 % > 160 μm	Spazzole di carbonio, Accumulatori

INTERCALATI DI GRAFITE

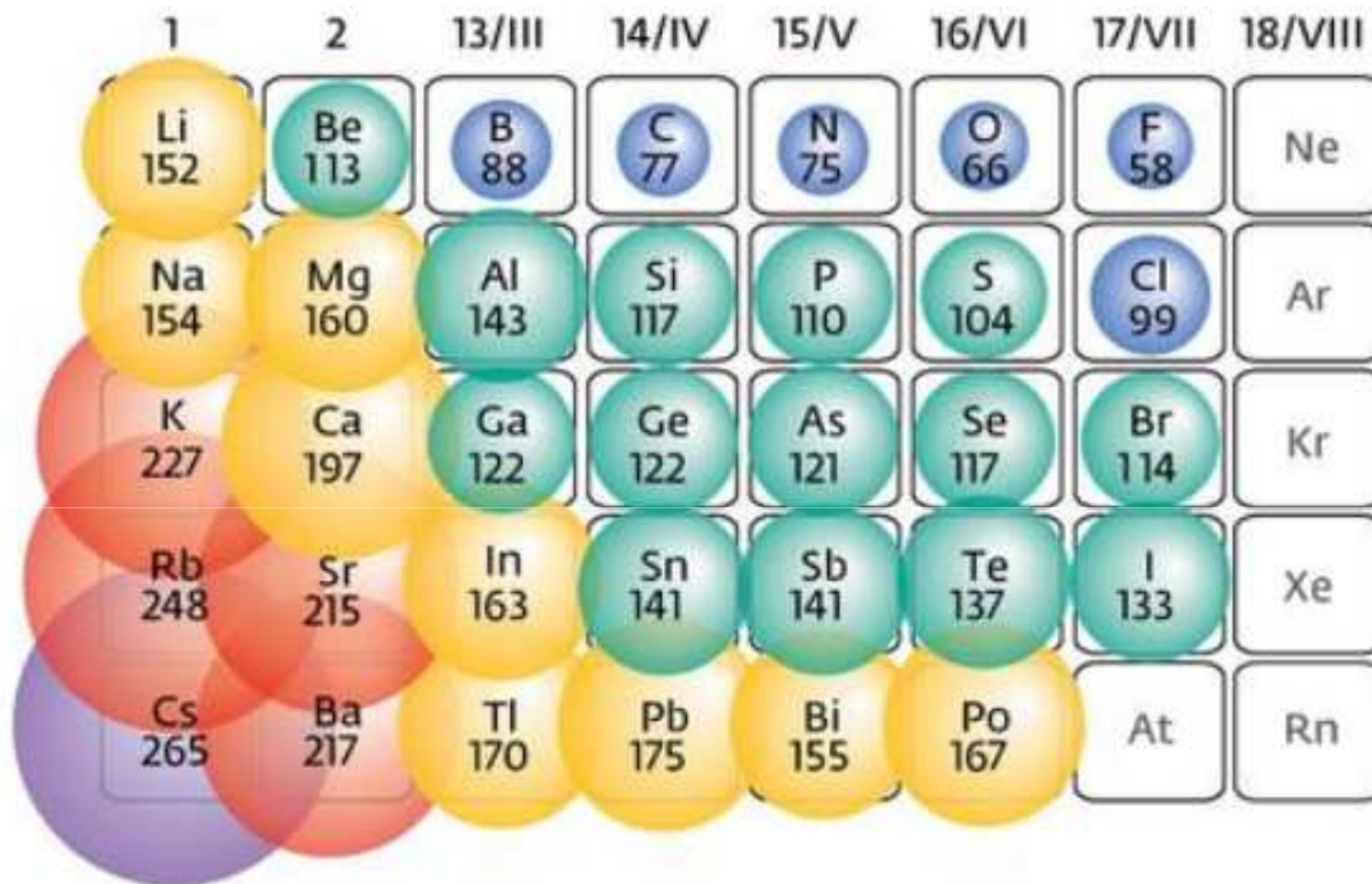
La grafite ha una struttura lamellare facilmente sfogliabile e ciò spiega l'effetto lubrificante a secco. Si è verificata la mancanza dell'effetto lubrificante sotto vuoto (nei veicoli spaziali). Ciò significa che in questo caso le lamelle, distanti all'aria 335 pm, si ammassano e diventano di difficile separabilità. All'aria invece le lamelle possono essere facilmente intercalate da agenti riducenti (per es. K) o ossidanti (per es. Br, HNO_3 , 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_8K) o di Br (C_8Br).

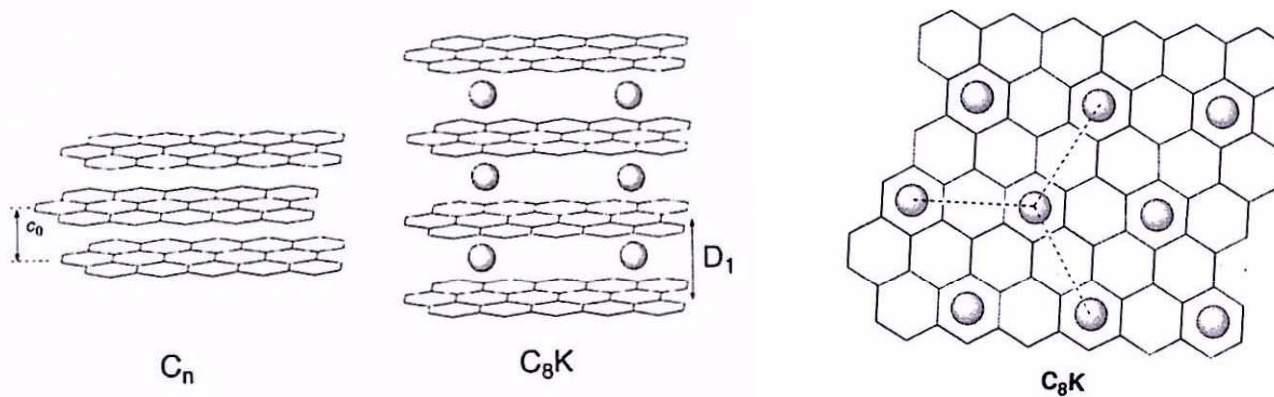
La reazione di intercalazione produce l'aumento della distanza interlamellare pari a 541 pm per il C_8K e 876 pm per il C_8Br .

Allo stesso modo è possibile introdurre tra le lamelle atomi di H e O da elementi riducenti (H_2) e ossidanti (HNO_3) 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

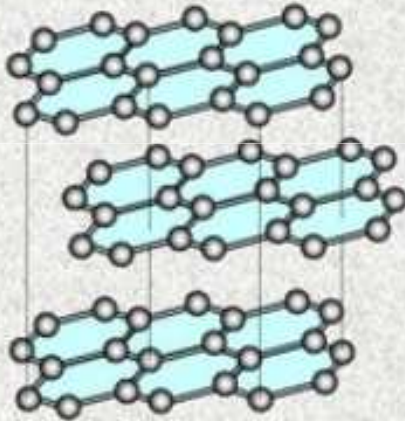


Rappresentazione del processo di intercolazione del K nella grafite con visione di lato e dall'alto della posizione assunta dagli atomi di K

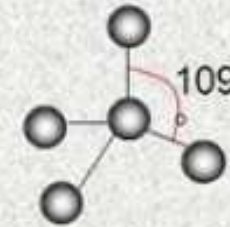
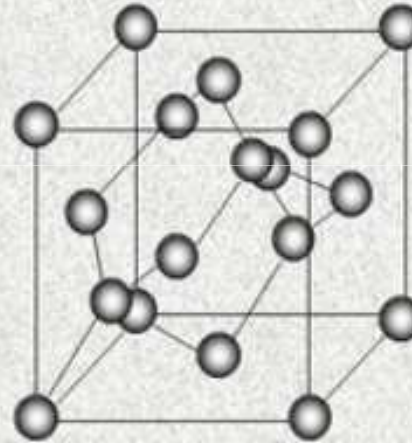
$C_0 = 335 \text{ pm}; \quad D_1 = 541 \text{ pm}; \quad C - C = 142 \text{ pm}$

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 Ω 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 ³	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



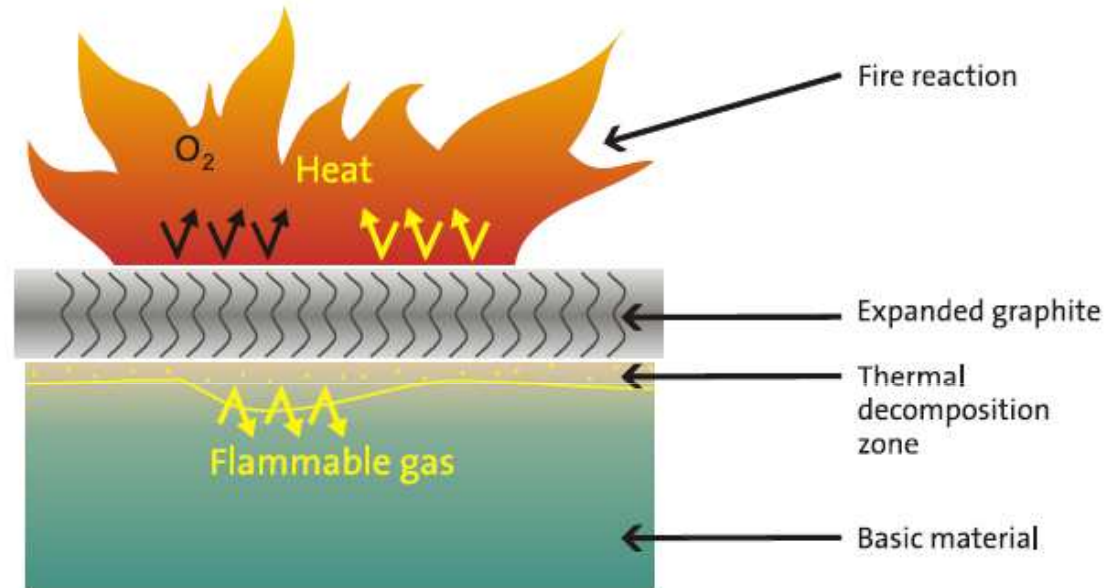
Contact:
Graphit Kropfmühl AG
Langheinrichstr. 1
94051 Hauzenberg
Germany

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 ³ /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 ^a)	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	7×10^{-3}
Legno	0.08	30

^a Valore teorico

Proprietà fisiche di grafite e confronto con il diamante			
	Grafite- α^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 ⁻¹)	-1 x 10 ⁻⁶	+25 x 10 ⁻⁶	1 x 10 ⁻⁶
Resistività (Ω cm)	4 x 10 ⁻⁵	0.1-1	10 ¹⁶
Costante dielettrica	3.0	5.0	5.58
Indice di rifrazione	-	-	2.41
Compressibilità (cm ² /dyn)	3 x 10 ⁻¹²		2.3 x 10 ⁻¹³
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 ⁶ cm ³ /g)	-0.5	-21	0

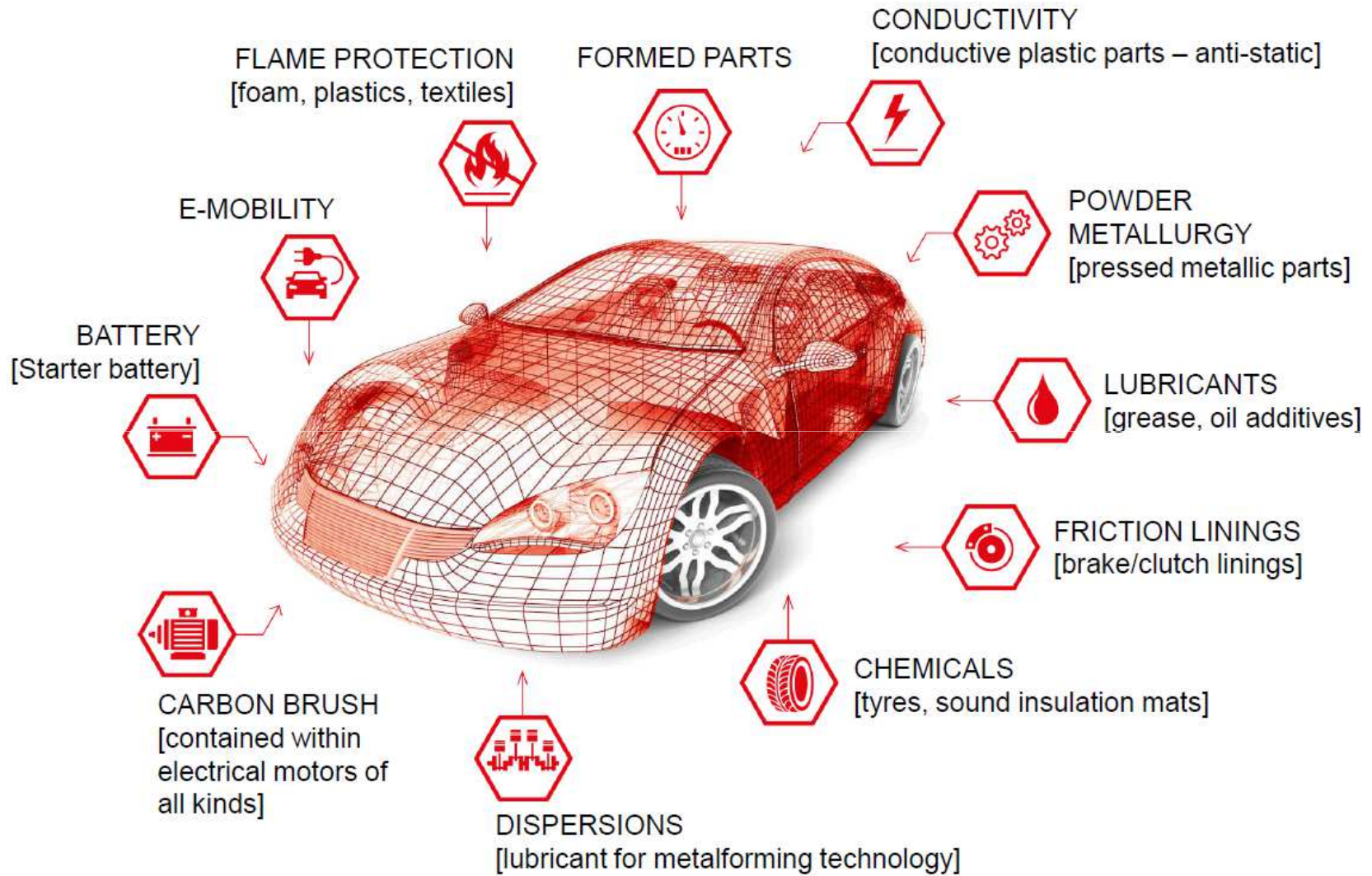
^a Valore basale (nel piano *ab*) (a sinistra) e lungo l'asse *c* (a destra)

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

Argon	0.00018	SiC	0.09
Aria	0.00026	Al ₂ O ₃	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

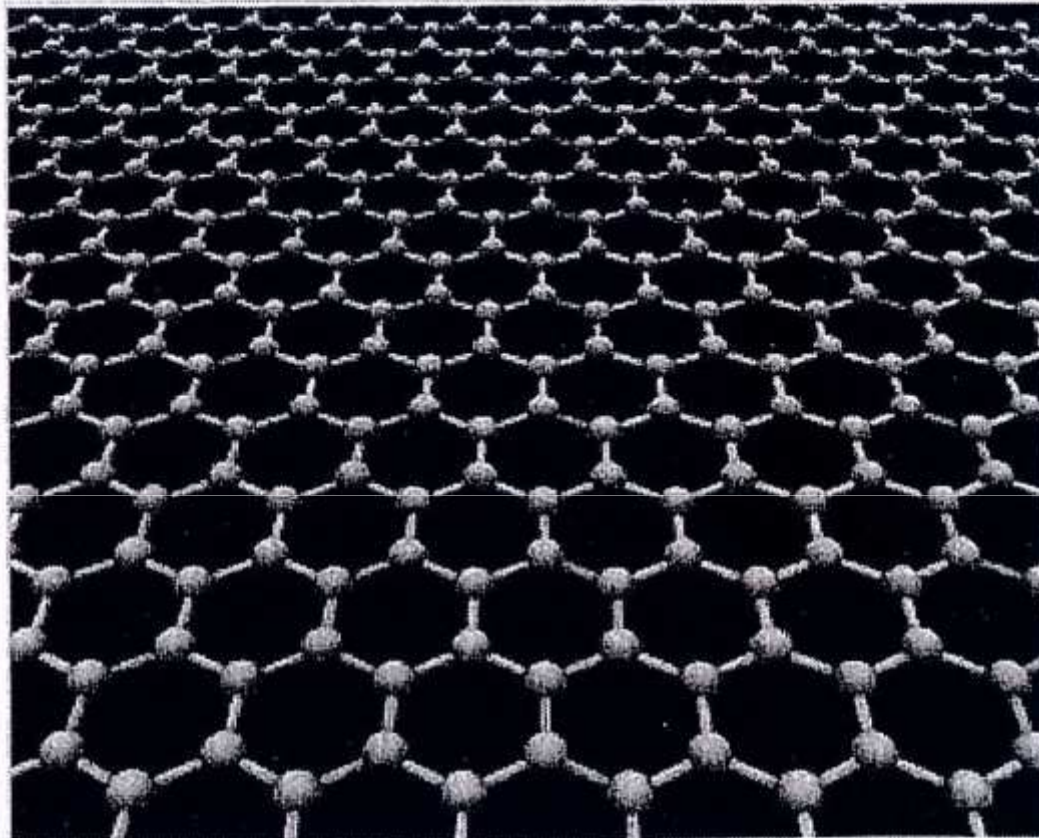
- Refrattari generalmente in combinazione con cromite o magnesia.
- Crogioli di fusione metalli.
- Lubrificanti e distaccanti in metallurgia.
- Oli e paste grafitate per lubrificazione.
- Spazzole dei motori elettrici.
- Batterie al litio.
- Guarnizioni di gomma e di PTFE.
- Carica conduttiva per gomma 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

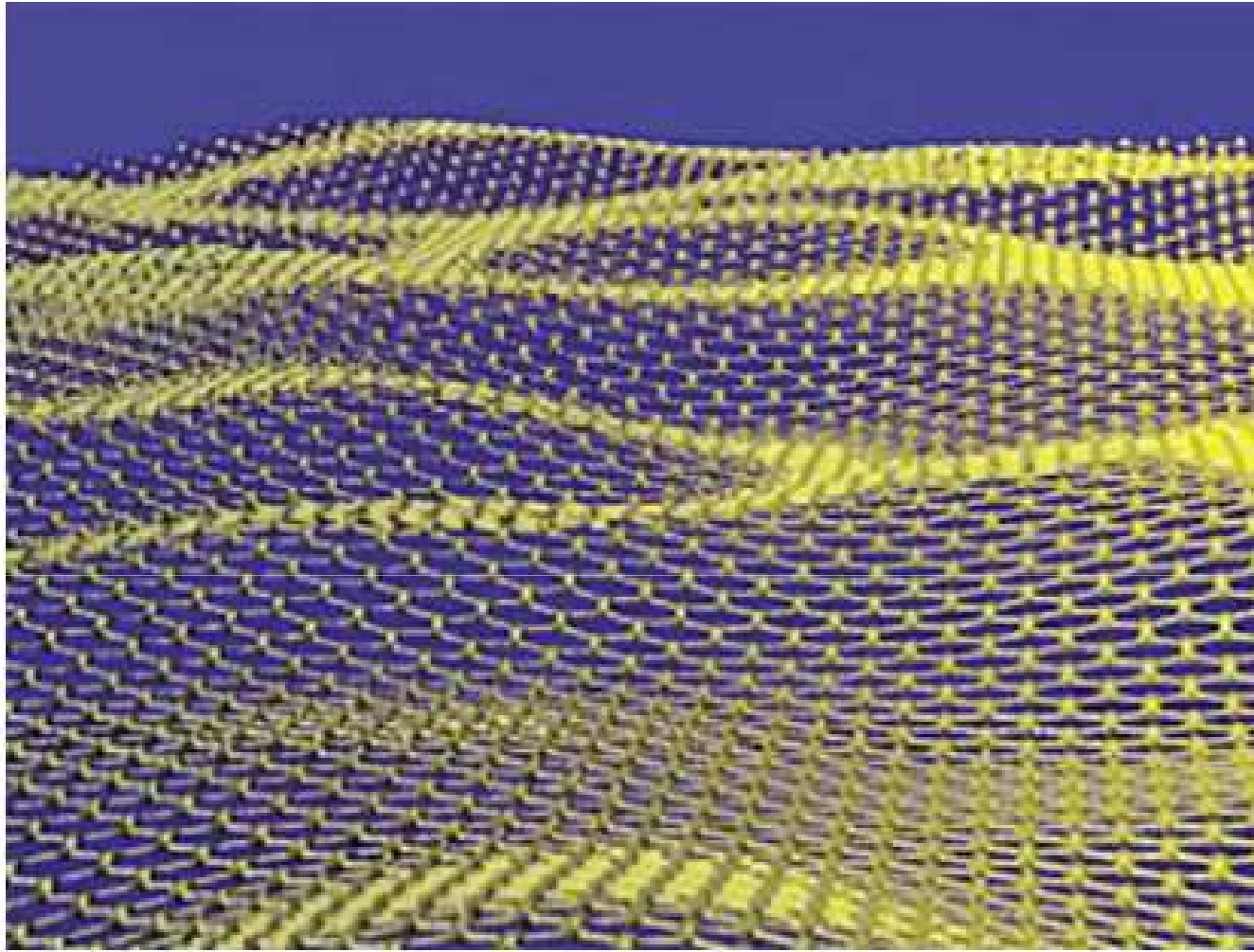
GRAFENE

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:

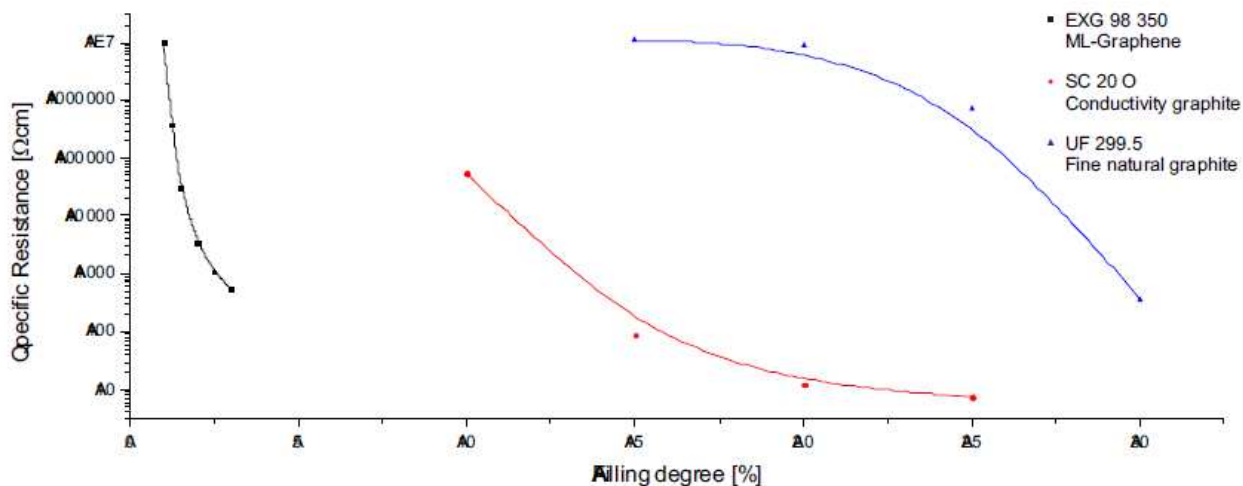
Graphit Kropfmühl /
AMG Mining AG
Langheinrichstr. 1
94051 Hauzenberg
Germany

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 m²/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

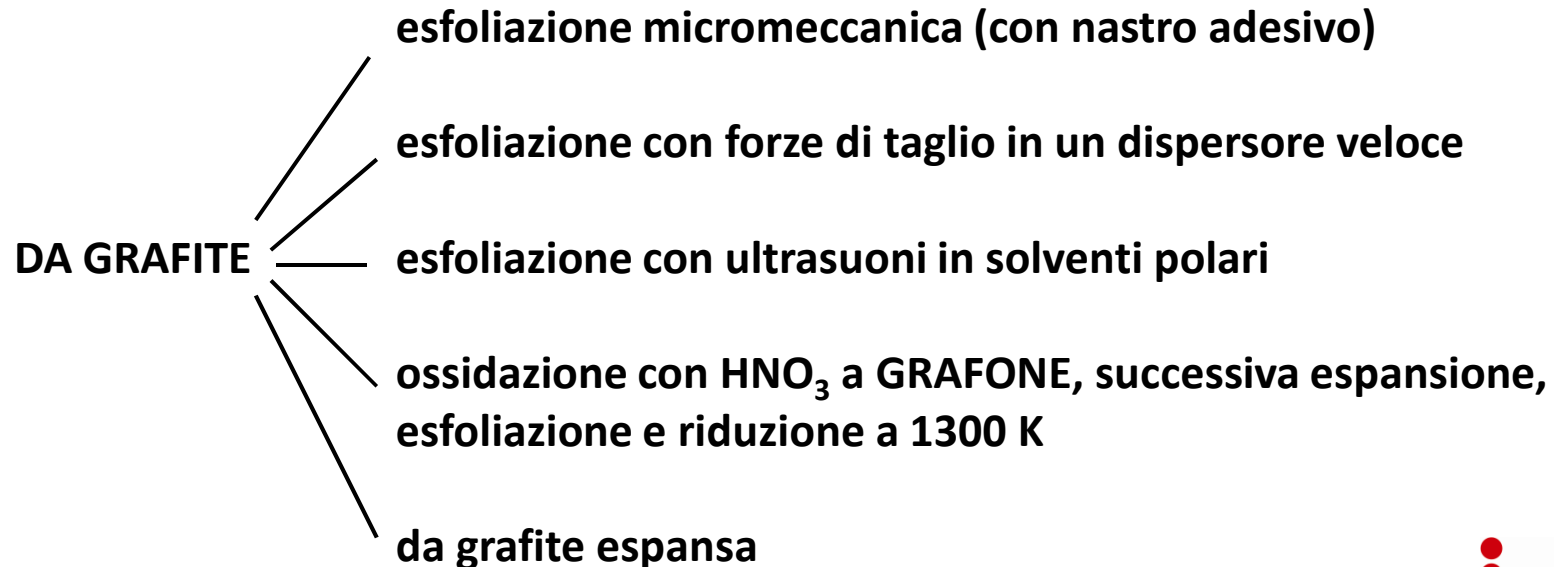
Grade	Particle size [µm] - typical values			BET [m ² /g]	Particle size starting graphite [µm]		
	d ₂₀	d ₅₀	d ₉₀		d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
EXG 98 300 R	9	24	52	> 300	> 500	> 500	>500
EXG 98 300 S	10	26	50	> 300	8	20	42
EXG 98 300 U	5	11	23	> 300	2	4-5	8

PRODUZIONE DI GRAFENE

1. BOTTOM-UP (costoso con bassi volumi)

- a) riduzione di CO_2
- b) crescita epitassiale CVD su vari substrati
- c) detonazione di idrocarburi in deficit di 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.

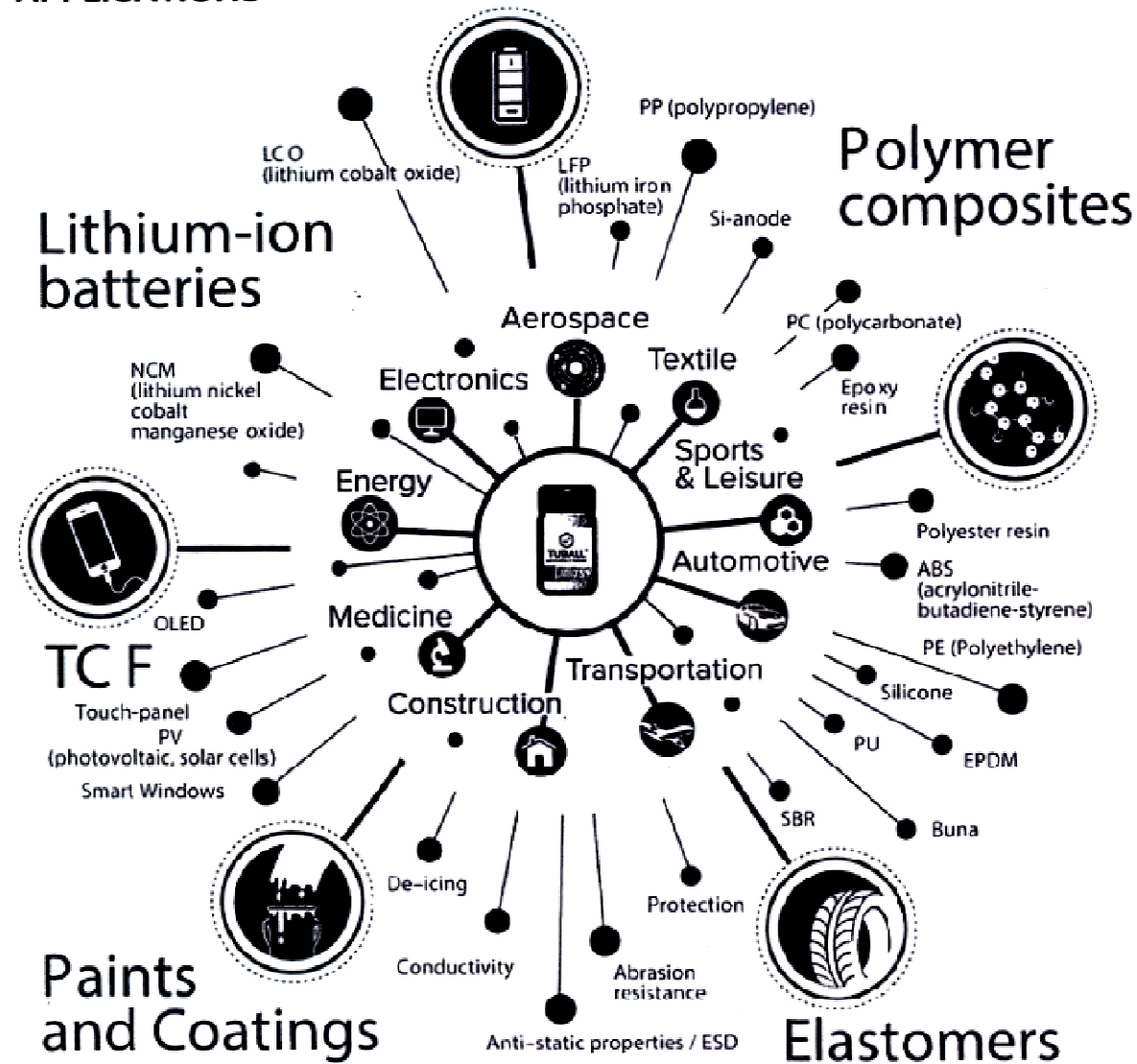
Secondo i ricercatori, basta riempire una camera stagna di gas (acetilene/etilene) e ossigeno. Usando una candela, si crea una detonazione controllata. Dopodiché non resta che raccogliere il grafene che si forma in seguito alla reazione.

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

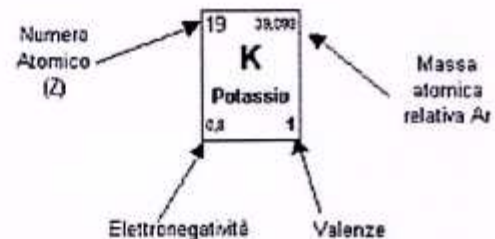


PRODOTTI ANALOGHI AL GRAFENE

- 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												III A		IVA		VA		VIA		VII A					
1	1,00794											5	10,811	6	12,011	7	14,0067	8	15,9994	9	18,99840	10	20,1797		
1	H Idrogeno											2	He Elio												
2	3	4											13	26,98154	14	28,086	15	30,97376	16	32,06	17	35,453	18	39,948	
2	Li Litio	Be Berillio											3	B Boro	C Carbonio	N Azoto	O Ossigeno	Fl Fluoro	Ne Neon						
3	11	12											15	26,98154	16	28,086	17	30,97376	18	32,06	19	35,453	20	39,948	
3	Na Sodio	Mg Magnesio											15	Al Alluminio	Si Silicio	P Fosforo	S Zolfo	Cl Cloro	Ar Argo						
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40			
4	K Potassio	Ca Calcio	Sc Scandio	Ti Titanio	V Vanadio	Cr Cromo	Mn Manganese	Fe Ferro	Co Cobalto	Ni Nichelio	Cu Rame	Zn Zinco	Ga Gallio	Ge Germanio	As Arsenico	Se Selenio	Br Bromo	Kr Kripto							
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58			
5	Rb Rubidio	Sr Stronzio	Y Ittrio	Zr Zirconio	Nb Niobio	Mo Molibdeno	Tc Tecnecio	Ru Rutenio	Rh Rodio	Pd Palladio	Ag Argento	Cd Cadmio	In Indio	Sn Stagno	Sb Antimonio	Te Tellurio	I Iodio	Xe Xeno							
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90			
6	Cs Cesio	Ba Bario	La Lantanio	Hf Afnio	Ta Tantalio	W Tungsteno	Re Reniio	Os Osmio	Ir Iridio	Pt Platino	Au Oro	Hg Mercurio	Tl Tallio	Pb Piombo	Bi Bismuto	Po Polonio	At Astatio	Rn Radon							
7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108			
7	Fr Francio	Ra Radio	Ac Attinio	Ce Cerio	Pr Praseodimio	Nd Neodimio	Pm Prometeo	Sm Samario	Eu Europio	Gd Gadolinio	Tb Terbio	Dy Diosproio	Ho Olmio	Er Erbio	Tm Tullio	Yb Itterbio	Lu Lutezio								
				90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108			
				90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109		



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 (N_2H_4) dal grafone si ottiene il grafene industrialmente.

ALTRE STRUTTURE (SEGUITO)

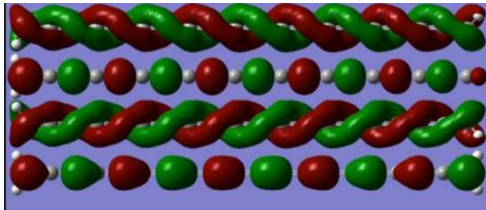
GRAFANO

=

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

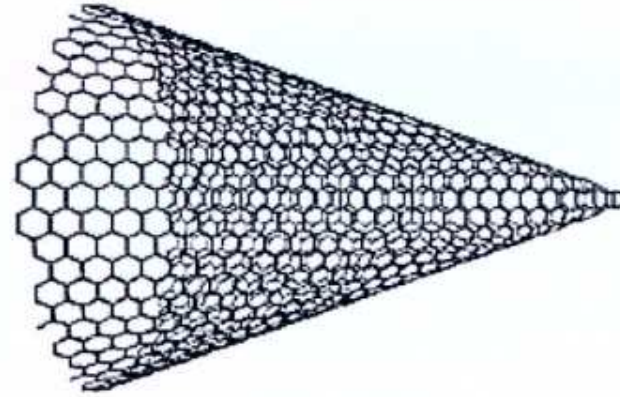
SWCNT = Single Walled Carbon NanoTube

MWCNT = Multi Walled Carbon NanoTube

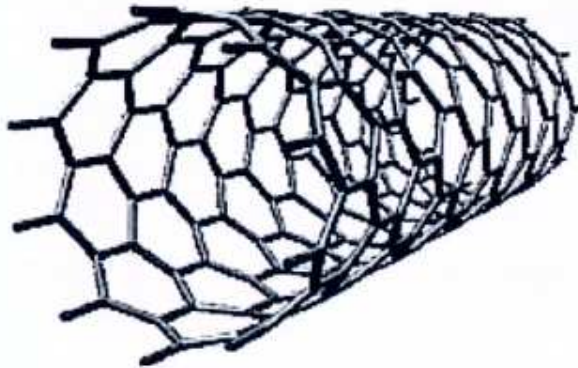
A



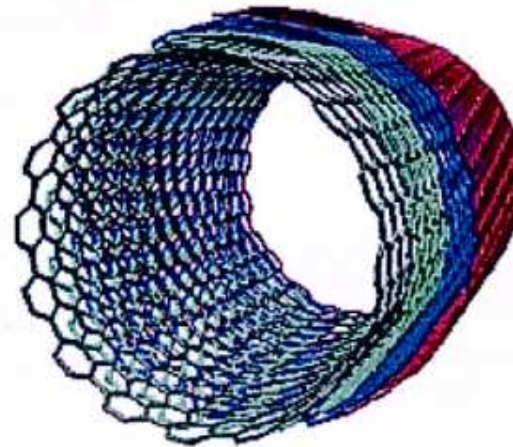
B

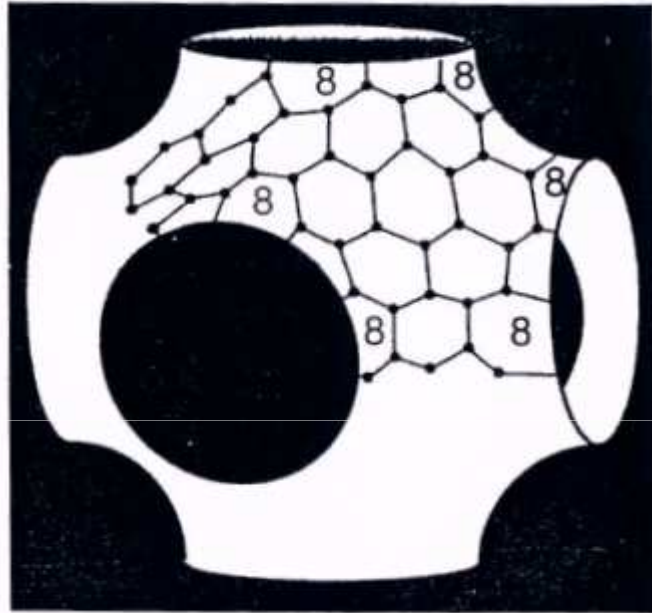


C

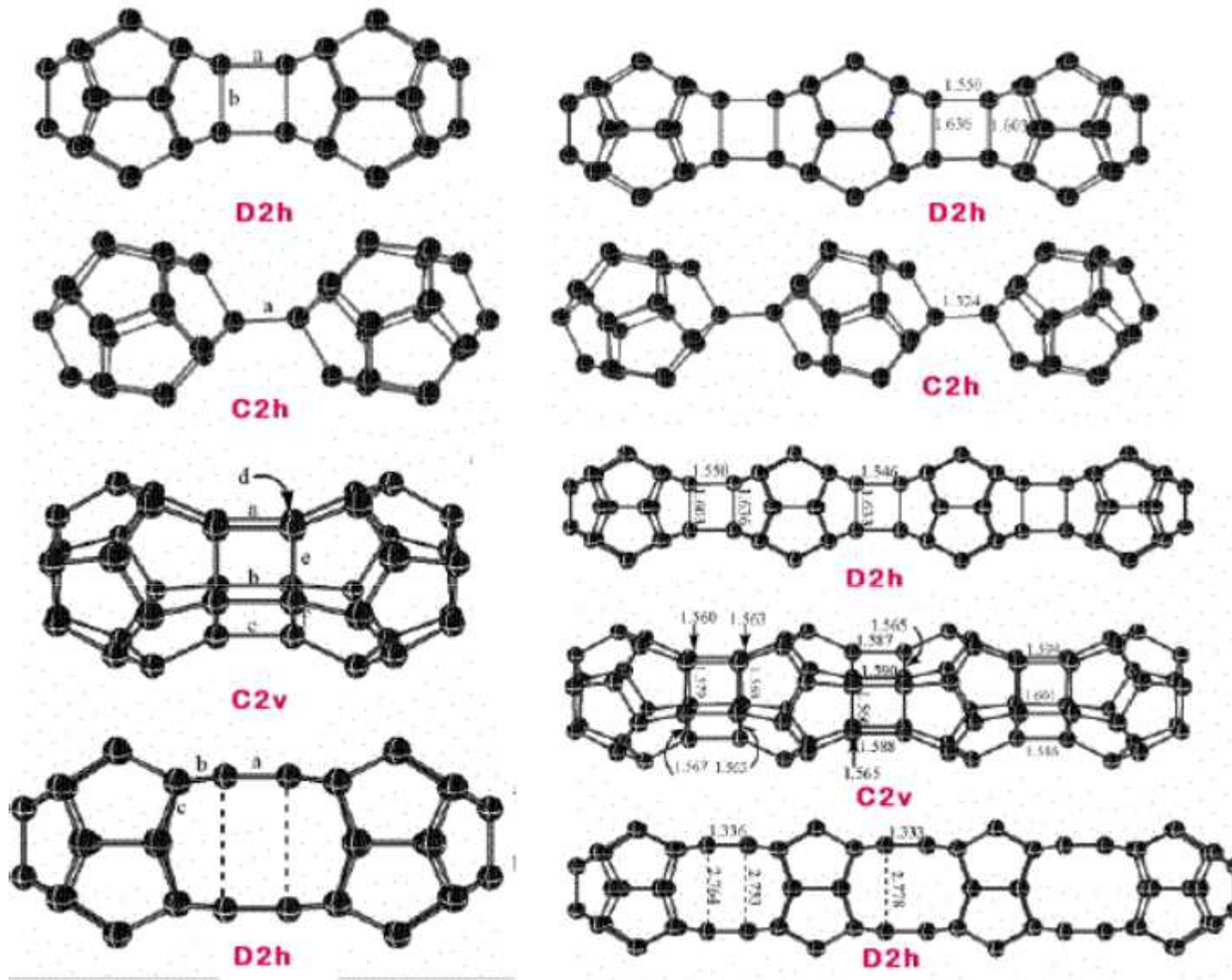


D





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.

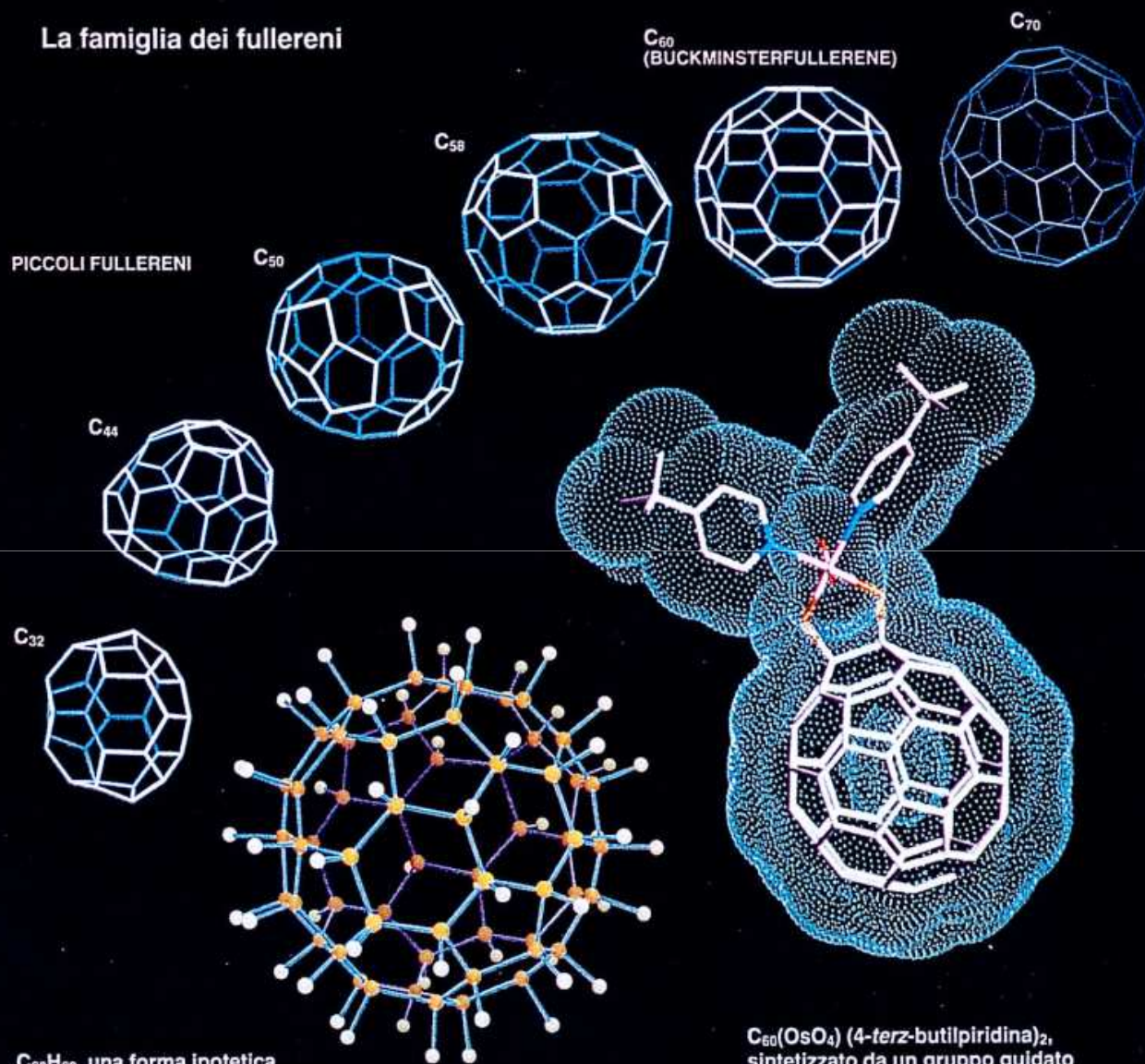
La sfericità è perfetta come avviene per il pallone da calcio ed il suo diametro è di 7 nm. Anche la C_{70} è frequente con il rapporto 1:10 rispetto alla C_{60} . Essa ha 12 pentagoni e 25 esagoni e la forma è alquanto allungata come per il pallone da rugby.

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}

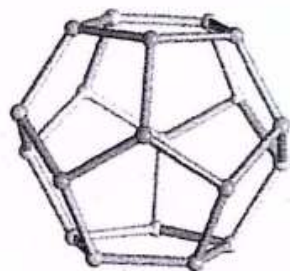


La famiglia dei fullereni

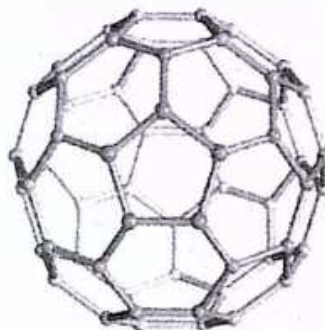


$C_{60}H_{60}$, una forma ipotetica di C_{60} completamente idrogenato chiamata buckminsterfullerano.

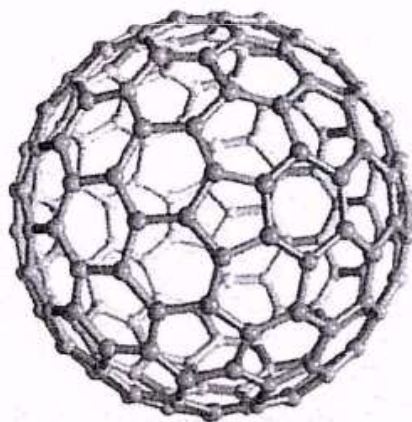
$C_{60}(OsO_4)(4\text{-terz-butilpiridina})_2$, sintetizzato da un gruppo guidato da Joel M. Hawkins dell'Università della California a Berkeley.



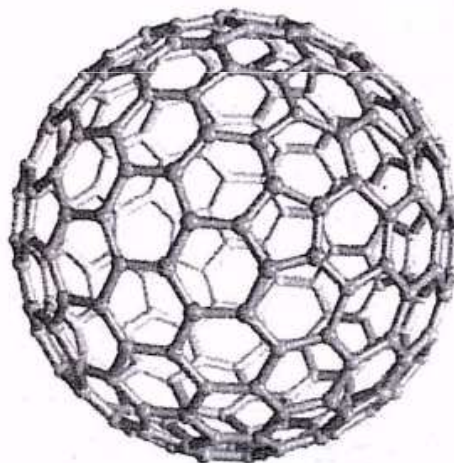
a



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)

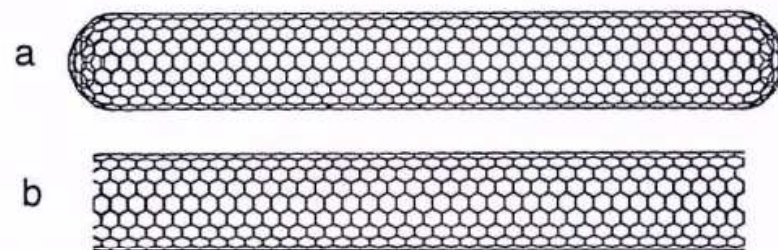
Se la lamina di grafene si arrotola, si ottengono i nanotubi di carbonio a parete singola (SWNT) o plurima (MWNT). Se all'estremità del tubo si dispongono delle celle pentagonali il tubo si chiude.

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.

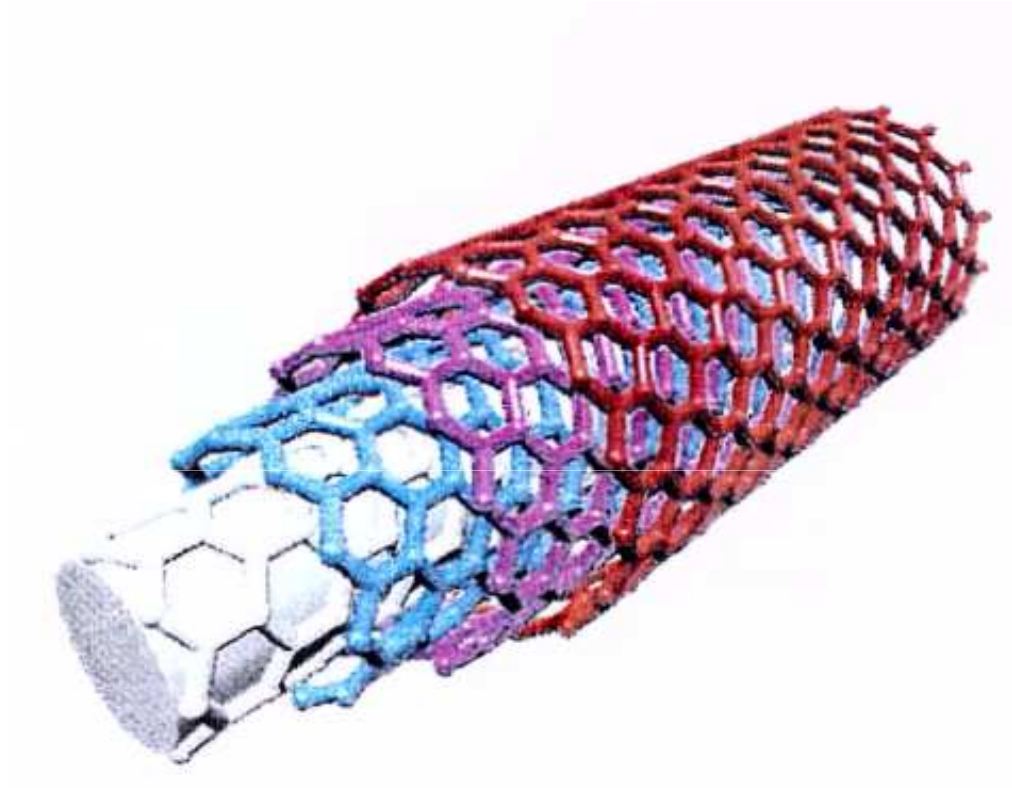
Fino a formare strutture complesse (vedasi le figure seguenti).

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

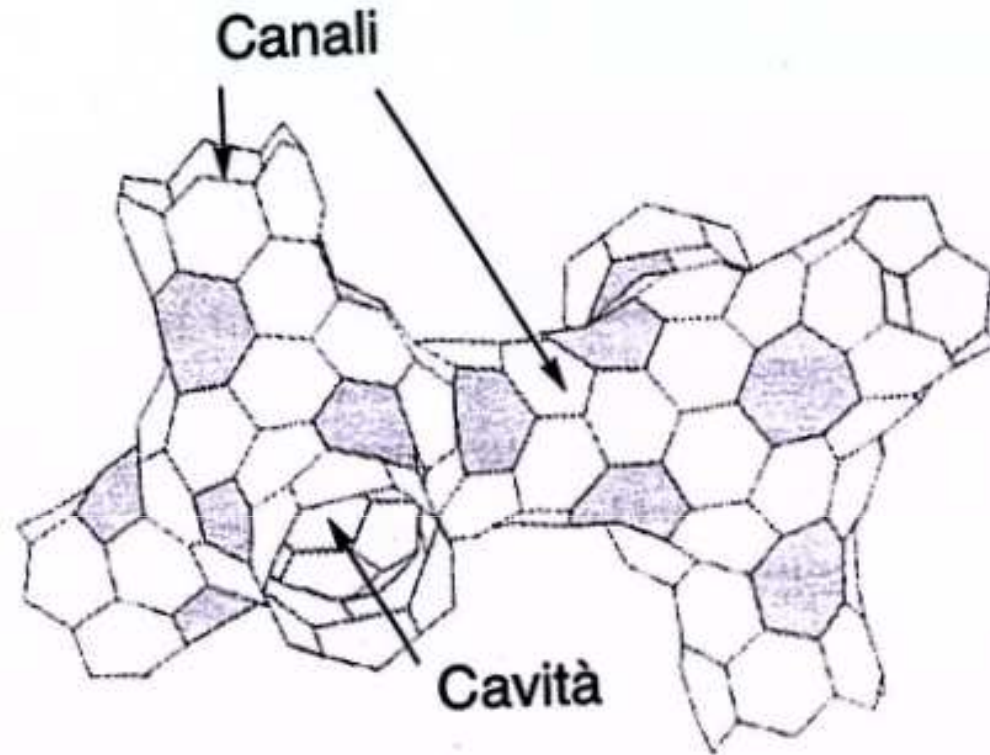
I fullereni si sciolgono in idrocarburi dando una colorazione rossastra, e reagiscono con i metalli alcalini (K) dando dei solidi del tipo K_3C_{60} che funzionano da semiconduttori.



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



MWNT



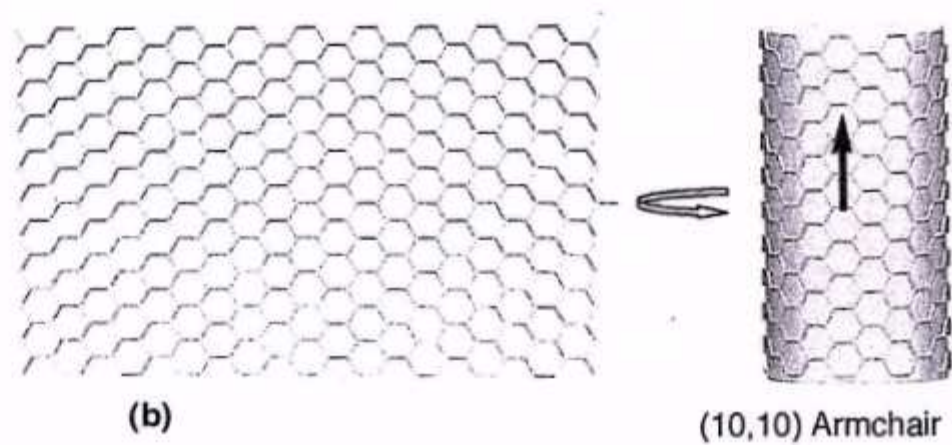
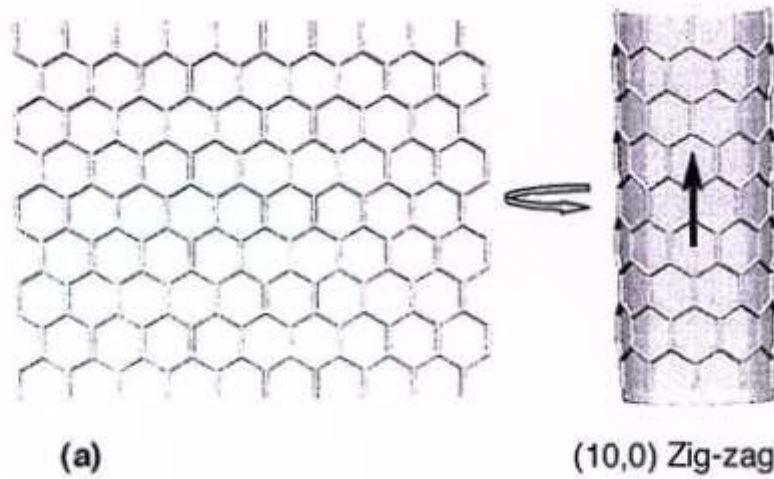
STRUTTURA COMPLESSA

FULLERENI SWCNT e MWCNT

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

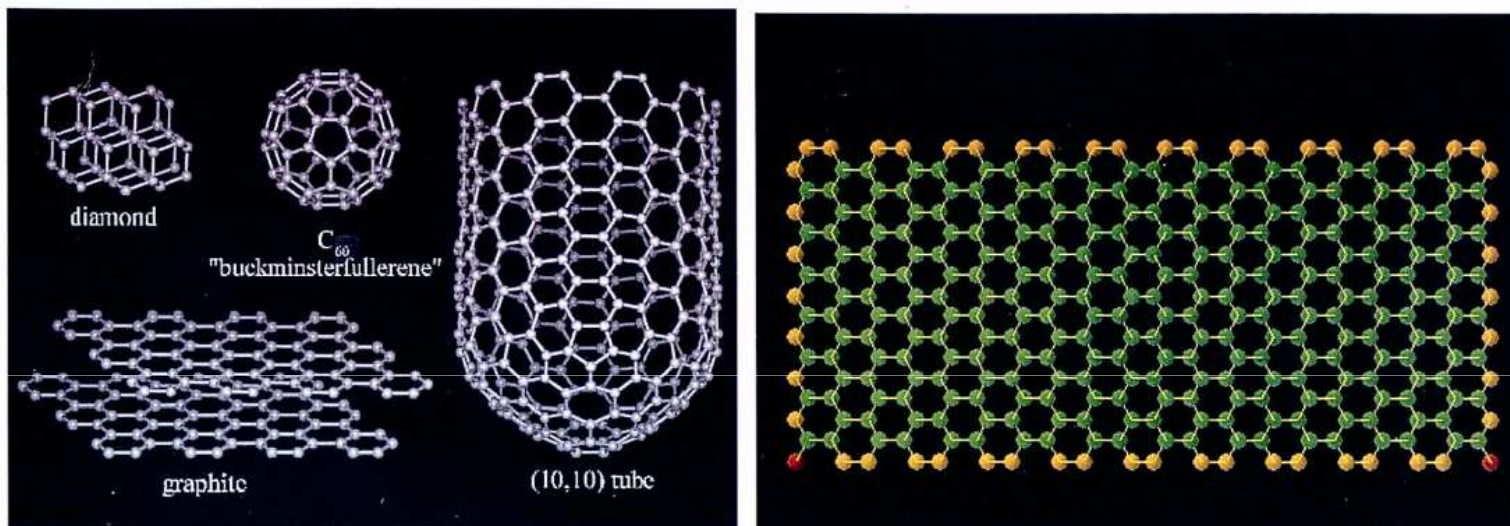
I tipi a parete singola sono ottenuti per selezione da quelli a parete multipla che possono contenere da 2 a 50 strati grafenici concentrici.

L'avvolgimento può avvenire secondo due direttive.



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

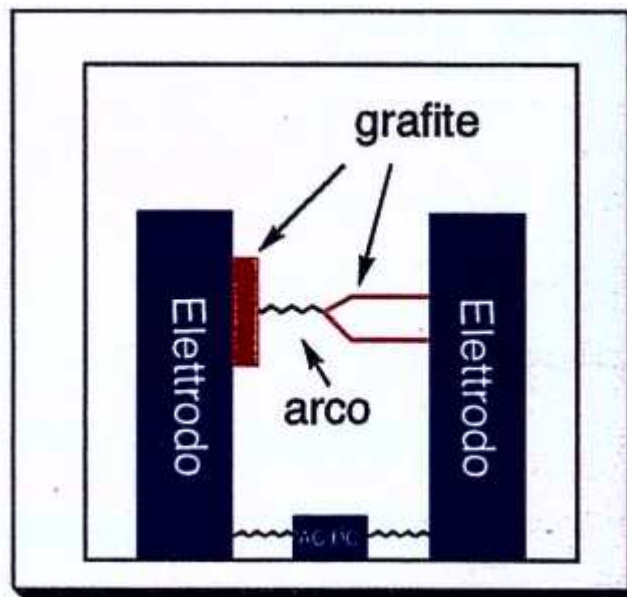
Nanotubi di carbonio

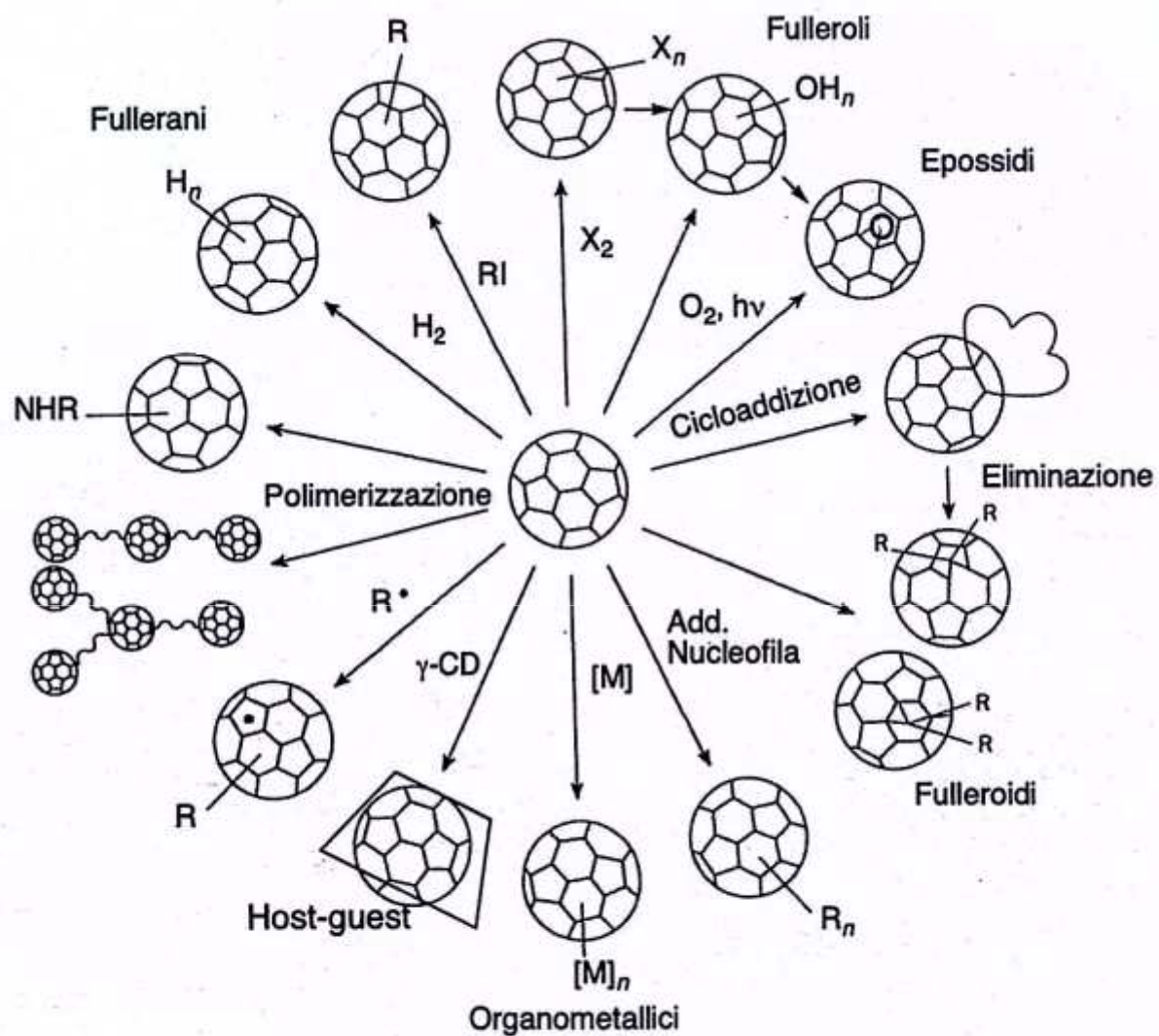


	Nanotubi di Carbonio	Per confronto
<i>Dimensione</i>	0.6-1.8 nm di diametro	-
<i>Modulo</i>	4500 GPa	Per l'acciaio è ~ 200 GPa
<i>Conducibilità</i>	Stimata a 10^9 A/cm ²	I fili di rame bruciano a 10^6 A/cm ²

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.



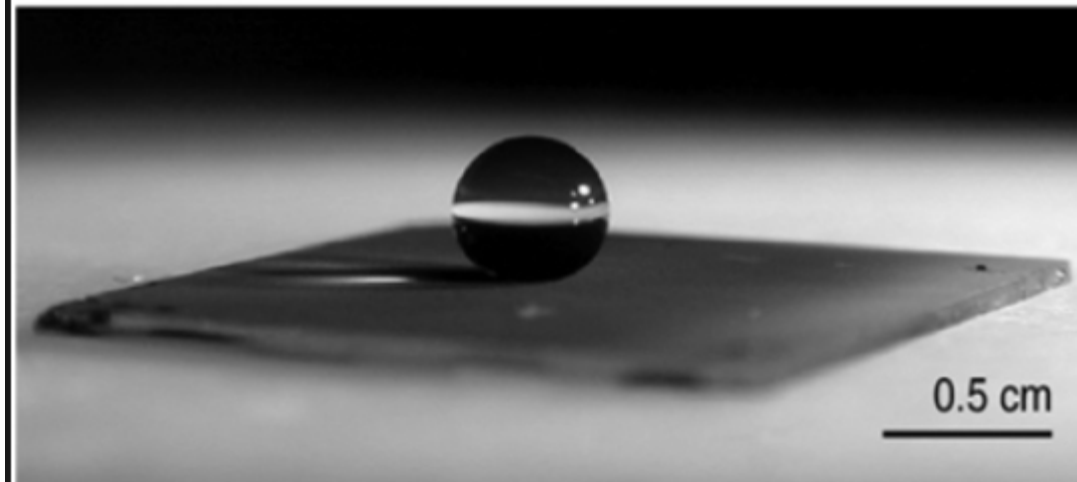
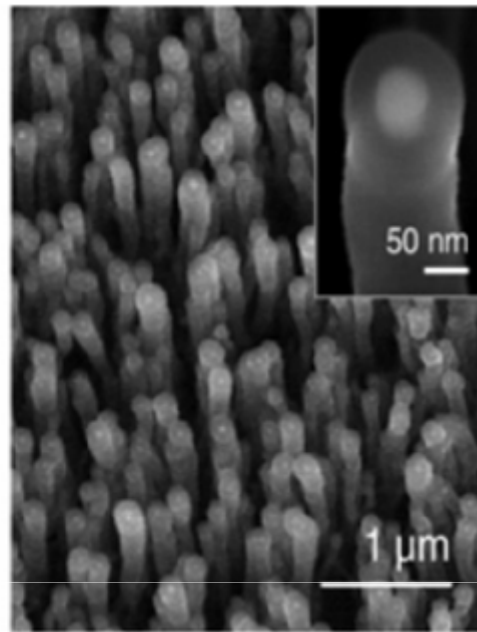
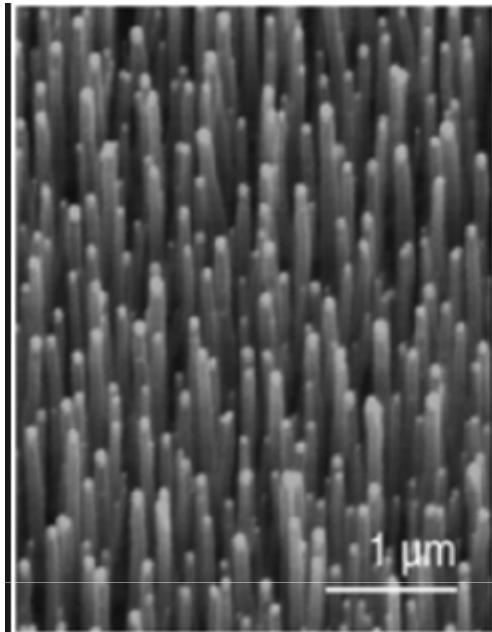


Schema delle principali reazioni che il C_{60} può subire.

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.**



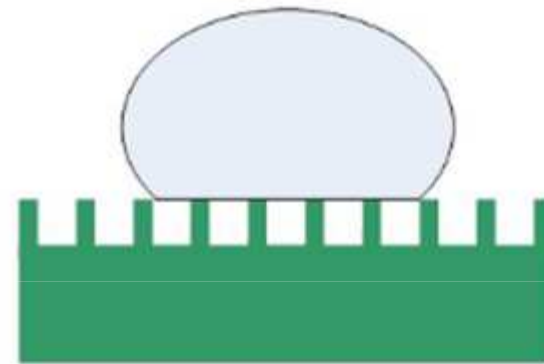
Immagini al microscopio a scansione elettronica (SEM) di una foresta di nanotubi di carbonio di diametro 50 nm e altezza 3 μm ottenuti con PECVD, che riproduce la struttura fortemente idrofoba della foglia di LOTO, evidenziata nella terza foto. Il deposito di nanotubi è stato fatto aderire ad un substrato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

L'effetto loto

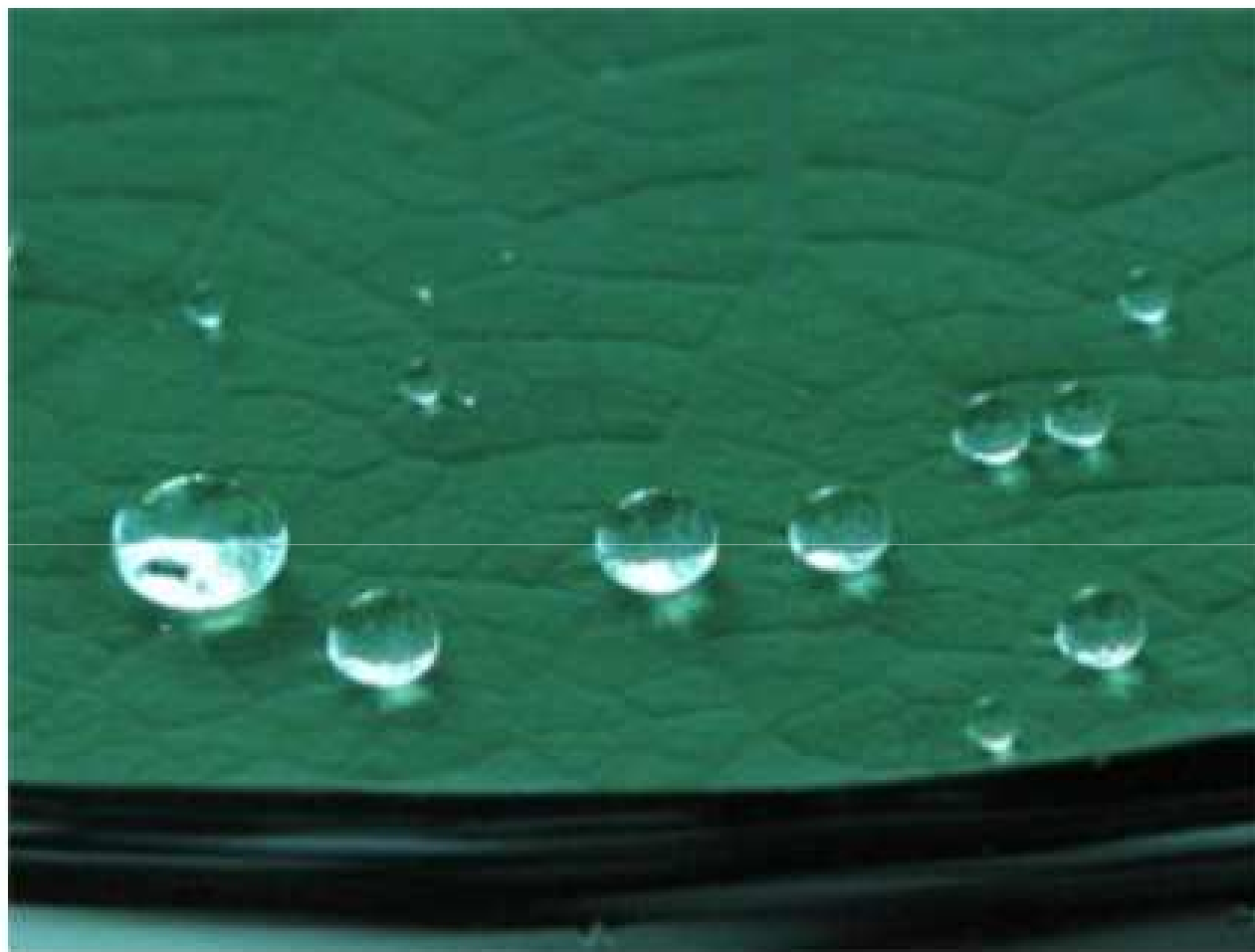
Come funziona?



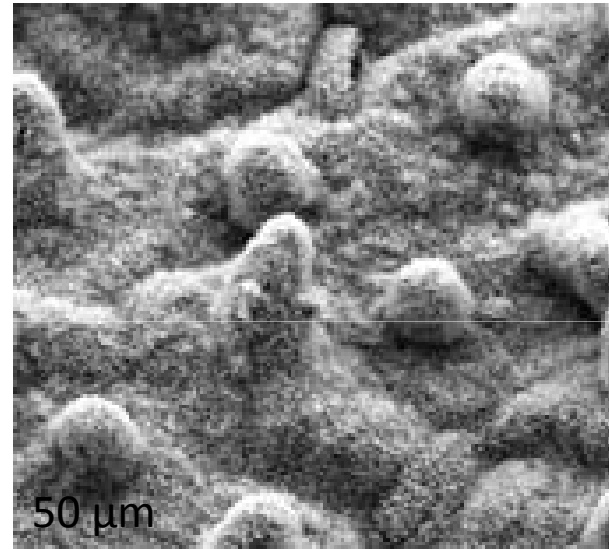
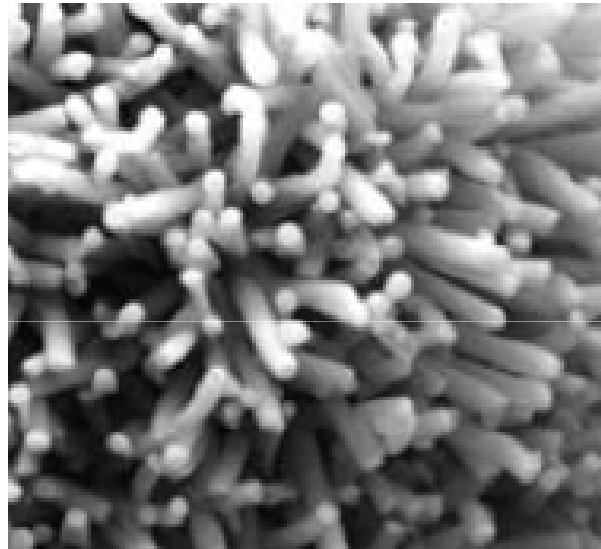
Immagine SEM della superficie di una foglia di loto



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*