

Le proprietà del nuovo materiale delle meraviglie: "Il Grafene"

Questo sorprendente nanomateriale costituito da un singolo strato di atomi di carbonio, con una struttura bidimensionale ultrasottile, è considerato uno dei materiali più promettenti per la sua grande versatilità in numerose applicazioni tecnologiche.

A cosa serve il Grafene ? "Non lo so. E' come presentare un pezzo di plastica a un uomo di un secolo fa e chiedergli cosa ci si può fare. Un po' di tutto, penso" - Andre Geim premio Nobel per la Chimica 2010

Il carbonio è certamente il più versatile tra gli elementi chimici, in quanto è in grado di formare una grande varietà di molecole, i cosiddetti *composti organici*, in numero di gran lunga superiore a quello tutti i composti formati dagli altri elementi. È sicuramente uno dei più affascinanti e costituisce il componente strutturale essenziale delle più complesse molecole biologiche, dalle vitamine, agli enzimi, dagli ormoni alle grandi macromolecole come il DNA. Questo comportamento è dovuto alle sue piccole dimensioni atomiche, alla sua elettronegatività intermedia, a suoi quattro orbitali di legame in grado di formare legami con geometrie spaziali diverse, ed alla sua capacità a stabilire legami chimici di tipo diverso sia con altri atomi di carbonio sia con altri elementi per formare catene lineari, ramificate, aperte o chiuse ad anello in una grande varietà di combinazioni.

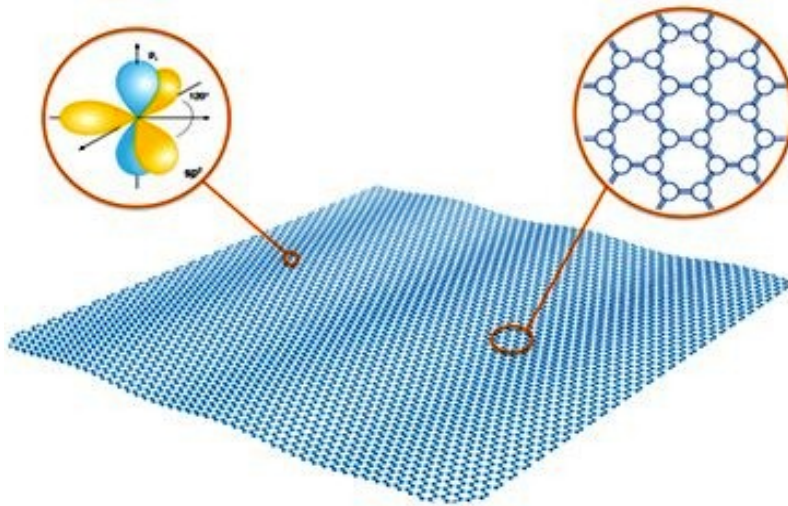
Il carbonio è presente in natura in forme cristalline diverse dette *allotropiche*, dal greco *αλλοσ*, *altro*, *ετροπος*, *modo*. Gli allotropi hanno differenti arrangiamenti di legame tra gli atomi, e possiedono quindi differenti proprietà chimiche e fisiche. La più comune struttura di carbonio è quella propria della mina di una matita: la *grafite*. Essa è costituita da strati planari di atomi di carbonio formanti un reticolo a maglie esagonali in cui ogni atomo di carbonio è legato ad altri tre. Un cristallo di grafite è costituito da questi strati di atomi di carbonio impilati parallelamente tra loro legati da deboli forze intermolecolari. Sotto alte pressioni la grafite può trasformarsi in *diamante*, che è una forma metastabile del carbonio. Nel diamante gli atomi di carbonio sono legati l'uno all'altro mediante legami covalenti che formano una struttura tetraedrica. Il reticolo tridimensionale del cristallo è rigidamente interconnesso.

Il modo come gli atomi sono legati l'uno all'altro nei materiali solidi ha un forte impatto sulle proprietà complessive. La struttura del diamante, formata da energici legami tra atomi di carbonio, lo rende molto resistente alla deformazione e perciò estremamente duro, mentre i legami C-C presenti nelle strutture esagonali della grafite sono forti, ma i diversi strati sono solo debolmente legati tra loro da forze del tipo van der Waals (con energie di circa 2 eV/nm^2), che rendono la grafite facilmente sfaldabile in direzione parallela al piano cristallino applicando sforzi di taglio contenuti (dell'ordine dei 300 nN/mm^2).

Si pensava, fino a pochi anni fa, che non fosse possibile isolare un singolo piano di

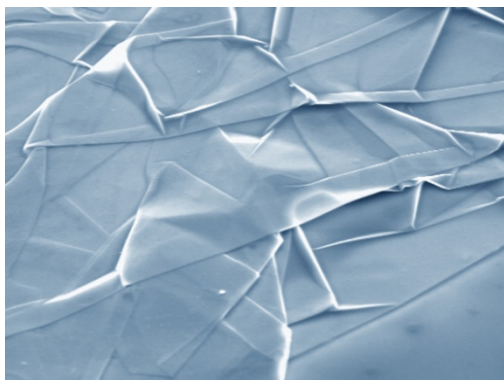
grafite, in una forma tale da poter effettuare misure di tipo elettrico. Nel 2004, i fisici Konstantin Novoselov e Andre Geim mostrarono che un singolo strato poteva essere isolato e trasferito su un altro substrato e che era possibile effettuare una caratterizzazione elettrica. Il singolo strato di carbonio è chiamato *grafene*.

Il grafene può essere considerato come la struttura di base per la costruzione di tutti gli altri materiali grafittici noti come il fullerene, i nanotubi di carbonio, che costituiscono anch'essi forme allotropiche del carbonio.



Va ricordato, che strutture tipo grafene erano già conosciute dal 1960, ma le difficoltà sperimentali nell'isolamento di singoli strati rendevano dubbia la possibilità che un simile materiale potesse realmente

esistere in natura perché termodinamicamente instabile rispetto alla formazione di strutture curve come i fullereni o i nanotubi.



Microfotografia SEM di un foglio di grafene su un wafer di Si. Esso appare come della seta distesa su una superficie. La dimensione laterale dell'immagine è 20 micrometri.

L'isolamento di fogli di grafene fu inizialmente ottenuto in una maniera poco elaborata, mediante un metodo di esfoliazione meccanica divenuta nota come il metodo "scotch-tape". Infatti, fu usato del nastro adesivo per staccare frammenti di grafite da un cristallo. Ripetendo l'operazione molte volte sugli stessi frammenti si riuscì ad ottenere strati sottilissimi poi trasferiti su un substrato di silice (SiO_2). Una volta ottenuti questi strati sottili sono stati esaminati e alcuni hanno mostrato uno spessore di un solo atomo. Questi frammenti di grafene risultavano inoltre molto stabili sia a temperatura e a

pressione ambiente. Tra le proprietà più caratteristiche del monostrato atomico vi è la possibilità di osservarlo con l'ausilio del solo microscopio ottico. L'analisi ottica si rivela il primo e più potente mezzo di riconoscimento del grafene a cui è possibile far seguire altre tecniche di visualizzazione, come la microscopia a forza atomica (AFM) o la microscopia a scansione elettronica (SEM) o a trasmissione (TEM).

Il grafene essendo un singolo strato di atomi di carbonio è il primo vero materiale bidimensionale cristallino ed è rappresentativo di una intera classe di nuovi materiali 2D che includono, ad esempio, anche strati di Boro e Azoto (BN), molibdeno-Zolfo (MoS_2) che sono stati prodotti dopo il 2004.

Sono state sviluppate varie tecniche di produzione del grafene, ma al momento non c'è nessun metodo efficace e poco costoso per ottenere grandi fogli di grafene.

L'esfoliazione meccanica, a tutt'oggi è il metodo più semplice e accessibile per isolare fiocchi di grafene della dimensione di alcuni micron quadri, anche se non può essere applicata ad una produzione di tipo industriale. Un secondo tipo di approccio alla preparazione del grafene è l'esfoliazione per via chimica. Si parte in questo caso dall'ossido di grafite (GO). L'ossido ha una struttura stratificata come quella della grafite e presenta atomi di carbonio legati con ossigeno sotto forma di idrossili o di carbonili. Confrontando l'ossido con il grafene, aumenta la distanza tra i piani e il cristallo è fortemente idrofilo. Mediante l'azione di ultrasuoni si provoca l'inserimento di molecole d'acqua tra i piani e conseguentemente una esfoliazione (~90%) del materiale in strati monoatomici di ossido di grafite. L'ossido di grafene è però un materiale isolante e pertanto i legami con l'ossigeno devono essere scissi e il carbonio ridotto per ottenere il grafene. Si possono ricavare in questo modo dei fogli di grafene in sospensione liquida, uniti poi in un foglio più grande spruzzando il liquido su un supporto. In questo processo lo stadio critico è la riduzione dei fiocchi di GO in grafene attraverso l'esposizione del GO all'idrazina. Questa riduzione ha diverse limitazioni per la produzione a larga scala, in particolare a causa dei vapori di idrazina altamente tossici.

Una tecnica di produzione innovativa, è quella recentemente sviluppata da ricercatori giapponesi i quali, utilizzando specifici batteri sono riusciti ad ottenere la riduzione di ossido di grafene.¹

Applicazioni del grafene

Il grafene presenta proprietà chimico-fisiche eccezionali che lo rendono interessante in un gran numero di potenziali applicazioni.

È estremamente resistente e rigido (100 volte più dell'acciaio), trasparente e flessibile. Inoltre presenta, a temperatura ambiente, una conducibilità elettrica superiore a qualunque altra sostanza.

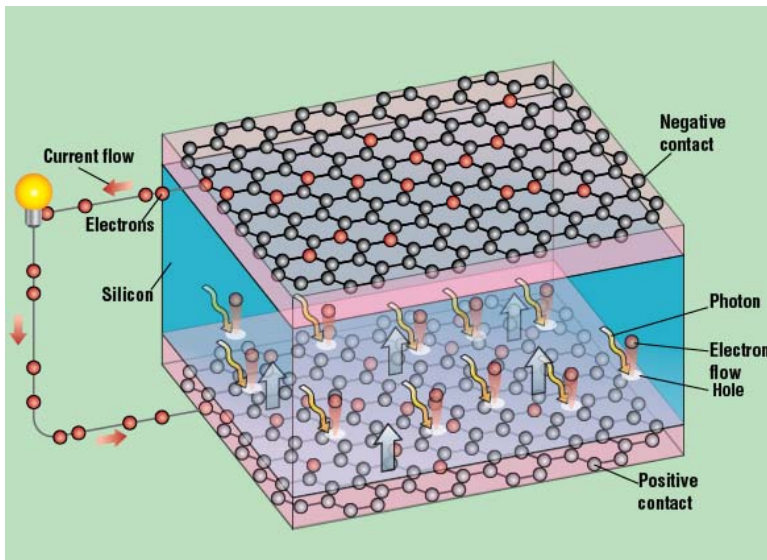
Le proprietà del grafene dipendono dal fatto che il carbonio ha quattro elettroni di cui tre impegnati (ibridazione sp^2) nei legami planari che rendono possibile la struttura bidimensionale. Il quarto elettrone, presente nell'orbitale p che si estende verticalmente rispetto agli altri, è in grado di muoversi attraverso lunghe distanze nel grafene quasi liberamente. La capacità di conduzione elettrica del grafene è superiore dalle 10 alle 100 volte quella dei conduttori tradizionali, in cui gli elettroni collidendo con gli atomi dissipano la propria energia come calore. La descrizione quantistica degli elettroni di conduzione interagenti con il potenziale del grafene avviene attraverso un gas di elettroni (quasi particelle) privi di massa a riposo.

Quindi, grazie alle sue proprietà elettriche, le applicazioni più promettenti del grafene sono legate all'elettronica vista la combinazione nello stesso materiale delle caratteristiche richieste al conduttore ideale, come il più basso valore di resistività ($\sim 1,0 \cdot 10^{-8} \Omega m$), l'elevata densità di corrente che vi può fluire ($> 10^8 A/cm^2$), l'alto valore di conducibilità termica ($600 Wm^{-1}K^{-1}$).

¹I fiocchi di ossido di grafene, agiscono come terminali accettori di elettroni per i batteri durante il processo biochimico della respirazione che coinvolge un sistema di trasporto di elettroni.

(<http://www.sciencedaily.com/releases/2012/03/120321152554.htm>)

Il grafene è praticamente trasparente non solo alla luce visibile, ma anche all'infrarosso e all'ultravioletto (la trasmissione ottica è circa il 98 % della luce incidente), quindi potrebbe essere molto adatto per la produzione di touch screen stampabili su fogli di plastica invece che di vetro, pannelli solari e celle solari sostituendo quindi i più fragili e costosi ossidi di Indio-Stagno. Molti esperti ritengono che proprio i touch-screen saranno i primi prodotti a grafene ad essere immessi nel mercato.



Rappresentazione schematica di un nuovo tipo di cella solare che consiste di una cella fotovoltaica inserita tra due strati di grafene. Quando la luce attraversa il grafene ed è assorbita dal silicio, i fotoni eccitano gli elettroni del silicio che migrano al contatto negativo di grafene e si muovono attraverso la struttura del grafene verso un circuito esterno che producendo elettricità

Nuovi tipi di pannelli solari attualmente in sviluppo, consistono di celle fotovoltaiche inserite tra due strati di grafene. La luce attraversa gli strati di grafene e colpisce la cella fotovoltaica, con il risultato di generare elettricità che è poi trasportata dal grafene.

Anche le materie plastiche mostrano straordinari miglioramenti di diverse proprietà come la conducibilità elettrica, la stabilità termica il modulo elastico o la resistenza alla trazione, in seguito all'inserimento nella matrice polimerica di grafene o altre nano strutture basate sul

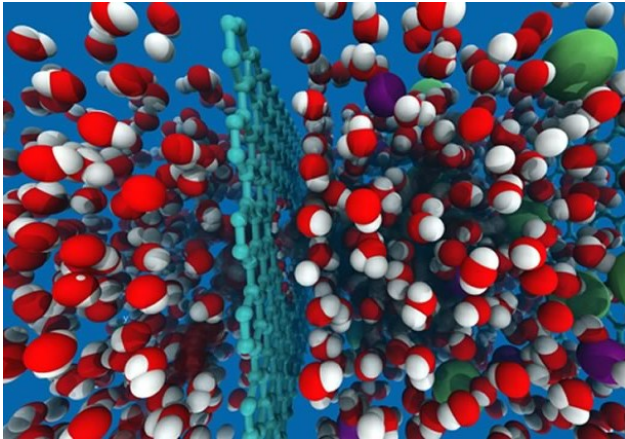
grafene. Ad esempio, caricando una resina epossidica con solo una quantità dello 0,125% in massa di grafene, la tenacità alla frattura aumenta del 65% (rispetto a 0,5% di nanotubi di carbonio o 15% di riempitivi convenzionali tipo SiO₂).

Un'interessante applicazione del grafene è la sua capacità di agire come condensatore per accumulare energia elettrica prodotta da celle solari. Questi supercondensatori basati su grafene mostrano una densità di energia specifica di 85,6 Wh/kg a temperatura ambiente e 136 Wh/kg a 80 °C, che è simile a quella delle batterie nichel-idruri metallici. La principale differenza è che i supercondensatori possono essere riutilizzati un numero indefinito di volte e possono essere caricati e scaricati in maniera estremamente veloce. Numerosi sono anche gli studi che riguardano l'impiego del grafene per lo stoccaggio d'idrogeno nelle celle a combustibile. Simulazioni indicano che quando uno strato di grafene viene compresso lateralmente formando ondulazioni con creste e valli, l'idrogeno aderisce chimicamente alle creste delle onde. L'idrogeno ha una forte affinità per le zone convesse del grafene e molto poca per quelle concave e ciò accade perché l'energia del legame è proporzionale alla curvatura del reticolo atomico. Invertendo successivamente la curvatura del grafene diventa possibile rilasciare l'idrogeno.

Le molecole di gas che si depositano sul grafene alterano le sue proprietà elettroniche in maniera misurabile. Questo permette di creare sensori basati sul grafene in grado di analizzare la presenza di gas nocivi (NO₂, NH₃, CO) e di vapore acqueo H₂O. Gli

studi preliminari danno indicazioni molto incoraggianti sia in termini di risposta che in termini di selettività del sensore.

Recenti ricerche hanno mostrato che la particolare struttura molecolare del grafene consente di creare dei fori di qualsiasi dimensione sulla sua superficie, realizzando una sorta di setaccio molecolare. Questo permette di utilizzare il grafene nel processo di desalinizzazione dell'acqua. Infatti il grafene, grazie alle dimensioni dei suoi fori è



Il foglio di grafene con fori di dimensioni opportune, permette soltanto il passaggio delle molecole di acqua (rosse e bianche), mentre blocca gli ioni di Sodio e Cloro (viola e verde) del sale

in grado di impedire il passaggio delle molecole di NaCl, lasciando invece passare le molecole d'acqua.

Nelle simulazioni realizzate, il grafene nanoporoso si è dimostrato essere in grado di ottenere la desalinizzazione dell'acqua marina con un metodo centinaia di volte più efficiente delle tradizionali tecniche di osmosi inversa e ad un costo energetico molto basso. Questi ultimi sistemi richiedono una pressione elevatissima – e quindi un alto consumo di energia – per forzare l'acqua attraverso membrane che sono circa un migliaio di volte più spesse del grafene.

Al contrario con un foglio di grafene si potrebbe operare a pressioni molto più basse e purificare l'acqua ad un costo inferiore.²

Uno degli ostacoli che è necessario superare affinché grafene non rimanga un materiale utilizzabile in poche applicazioni nel mondo reale, è riuscire a produrre fogli di grafene sufficientemente grandi per essere utili.

È probabile che saranno necessari anni prima di vedere le possibili applicazioni del grafene realizzate, la scoperta di questo materiale delle "meraviglie" ha fornito opportunità senza precedenti per indagare queste possibilità.

²Si veda: <http://web.mit.edu/newsoffice/2012/graphene-water-desalination-0702.html>