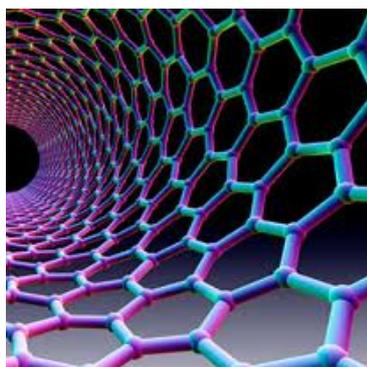


LA RIVOLUZIONE DI DOMANI. IL GRAFENE, MATERIALE DELLE MERAVIGLIE

Anna Valerio



Nel 2010, solo 6 anni dopo la loro scoperta, Andre Geim e Konstantin Novoselov, fisici dell'Università di Manchester, sono stati insigniti del premio Nobel per la Fisica per *“la loro rivoluzionaria scoperta sul grafene e la sua applicazione per realizzare un transistor”*. Un tempo straordinariamente breve per capire e premiare quella che oggi è ben più di una speranza di rivoluzionare il nostro mondo.

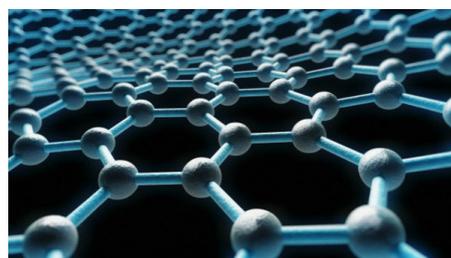
Come spesso succede la scoperta era avvenuta quasi per caso quando i due scienziati, dopo aver rimosso da un blocchetto, con un normale nastro adesivo, un piccolo strato di grafite, ne misurarono le caratteristiche elettriche e scoprirono che ciò che avevano di fronte era un ottimo conduttore. In una struttura cristallina ordinata il comportamento elettrico, quindi la conduttività, risente del fatto che gli elettroni, non più liberi di muoversi come in una struttura amorfa, devono “saltare” da un atomo ad un altro. In qualche modo in un cristallo si trovano quindi “vincolati”. Più il cristallo è reticolare più gli elettroni sono costretti, quindi ne deriva per es. che il diamante è un isolante mentre la grafite (sono entrambi carbonio o, per meglio dire, due diversi stati allotropici del carbonio) è un semi-conduttore. Invece nel *grafene* gli elettroni hanno una mobilità molto elevata e si comportano quasi come se non avessero massa; questo materiale ha, a temperatura ambiente, la più alta conducibilità elettrica che si conosca di conseguenza ha un consumo energetico molto ridotto. E' flessibile, trasparente ma molto resistente e, essendo carbonio, è compatibile con il mondo biologico.



grafite



diamante



grafene

Il grafene è parente stretto del diamante del quale magari non ha il fascino immediato ma, come abbiamo visto, forse alla lunga lo surclassa. Come è possibile?

Per riuscire a comprendere le proprietà della materia sono cruciali la disposizione degli atomi e le loro simmetrie. Nel diamante, che è trasparente e durissimo, gli atomi di carbonio formano un reticolo cristallino a otto facce: un ottaedro. La grafite invece, quella delle matite, è grigia, opaca e duttile e i suoi atomi sono disposti in piani paralleli. Il *grafene* è uno di questi piani ed è solamente a due dimensioni, cosa che fino a pochi anni fa era ritenuta impossibile in quanto non si pensava che alle nostre temperature ambiente potessero esistere materiali stabili in due dimensioni. Invece gli atomi di carbonio del

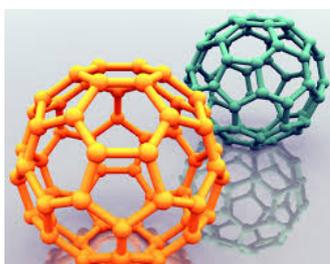
grafene si dispongono a nido d'ape proprio in unico strato e lo spessore di questo strato è inimmaginabilmente piccolo, basti dire che per raggiungere un millimetro di spessore servirebbero tre milioni di fogli. Ne risulta una struttura più dura del diamante, capace di trasportare gli elettroni meglio del silicio - e naturalmente del rame - in grado di catturare la luce e trasformarla in elettroni, trasparente sì ma così densa da non poter essere attraversata neppure da una corrente di elio.

Fino dal 2007 è stata l'Università di Varsavia, nello specifico l'Istituto di Tecnologia per i Materiali Elettronici, la sede più importante di studio dei metodi di produzione a basso costo ed alta efficienza del *grafene*. Oggi sono loro ai primi posti nel mondo nella ricerca su questo materiale grazie anche ai sostegni cospicui dati dal governo che ha compreso in fretta il ruolo strategico di questo materiale.

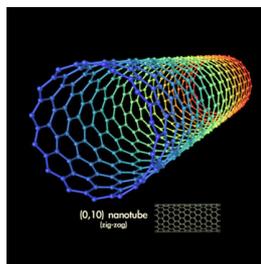
Grafene dunque, ma di che cosa stiamo parlando?

Oggi si può affermare, senza tema di esagerazione, che si tratta del materiale più avanzato finora mai stato concepito sul nostro pianeta. Rivoluzionario come fu a suo tempo la plastica, apre prospettive fantastiche per l'umanità. Nonostante sia estremamente sottile e leggerissimo, il grafene è, per esempio, cento volte più resistente dell'acciaio.

A questo punto è bene aprire una breve parentesi chimica: non temete, cercherò di essere sintetica e semplice. Il Carbonio è un elemento caratterizzato dalla capacità di formare 4 legami con atomi uguali o diversi e, nel caso specifico del *grafene*, la desinenza *-ene* sta ad indicare che gli atomi di carbonio si legano tra loro in un'organizzazione spaziale a formare esagoni con angoli di 120° ; in linguaggio tecnico si parla di ibridazione sp^2 . Il *grafene* è fatto dunque di carbonio, proprio come la grafite - che ci risulta più comune in quanto, per esempio, la ritroviamo nelle mine delle matite - e viene ottenuto in laboratorio proprio da essa. Il procedimento di preparazione prevede di trattare, con una soluzione di acido solforico e acido nitrico, i cristalli di grafite che poi saranno ossidati e successivamente esfoliati fino a che non si ottengano dei cerchi bordati da gruppi $-COOH$. I bordi verranno trattati con cloruri (esattamente cloruro di tionile $-SOCl_2$) che li trasformeranno in cloruri acilici (un atomo di cloro e un acile) e poi in ammidi. Il risultato di questa procedura è quello che si chiama *cerchio di grafene*, solubile in solventi organici. Se in questo tipo di struttura si formano pentagoni o ettagoni, anziché gli esagoni detti, si ha una deformazione che comporta nel primo caso una forma conica e nel secondo una struttura planare a sella; tutto questo è subito riconoscibile da increspature in una superficie altrimenti liscia. Quando si organizzano 12 pentagoni vicini la struttura è invece ordinata e prende il nome di *fullerene*. Va da sé che l'inserimento controllato di tali celle pentagonali o ettagonali permette la realizzazione di strutture molto complesse.



fullerene



nanotubo di carbonio

Una delle applicazioni più interessanti di queste strutture è quella di ottenere i *nanotubi di carbonio* a singola parete che, semplificando, possiamo indicare come dei “cilindri di grafene”. Alle estremità di questi nanotubi si può indurre la formazione di strutture emisferiche, costituite da fogli di grafene contenenti 6 strutture pentagonali, che fungono da “tappo”. Il corpo del nanotubo è formato quindi da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura sono formate da esagoni e pentagoni. Il diametro di un nanotubo è compreso tra un minimo di 0,7 nm e un massimo di 10 nm. L'elevatissimo rapporto tra lunghezza e diametro (nell'ordine di 10^4) consente di considerarli come delle nano-strutture virtualmente monodimensionali e conferisce a queste molecole delle proprietà veramente peculiari. Chiusa parentesi.

La capacità degli atomi di carbonio di formare, in particolari situazioni, strutture ordinate di forma sferica, i *fullereni* appunto, era nota fin dal 1985 grazie agli studi del chimico americano Richard E. Smalley che aveva osservato come, dopo un rilassamento, essi tendevano ad arrotolarsi su se stessi, dando luogo alla tipica struttura cilindrica chiamata appunto *nanotubo di carbonio*. Oggi si tende ad attribuire la scoperta dei nanotubi nel 1991 al giapponese Sumio Iijima, ricercatore della NEC Corporation ma in realtà non è così: i primi lavori sull'argomento risalgono già al 1952 e sono ad opera di ricercatori russi, che però avevano pubblicato i loro risultati in cirillico, ostacolandone in tal modo la diffusione in ambito occidentale.

A che cosa si deve l'attuale grande interesse per un materiale tutto sommato noto da tempo?

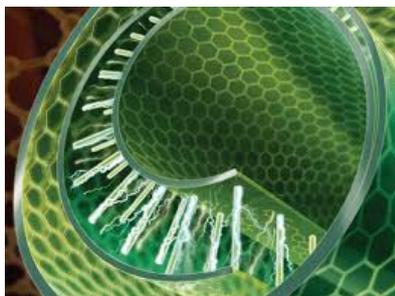
Perché si tratta di un materiale molto versatile che possiede delle proprietà davvero interessanti.

A seconda del diametro del nanotubo, infatti, o della sua “orientazione nello spazio” - detta *chiralità* – quella caratteristica per esempio della vite che ha un filetto che gira in un senso e non in un altro, o delle nostre due mani che sono una speculare all'altra - il nanotubo può condurre la corrente (come se fosse un metallo) oppure essere un semiconduttore come il silicio (ed essere usato nei transistor o nei led). È chiaro come il mondo dell'elettronica sia davvero interessato a questo materiale per la corsa alla realizzazione di chip sempre più piccoli e veloci.

Ma questo ancora non è nulla.

È un materiale dotato di elevatissima resistenza meccanica legata proprio alla sua struttura. Dato che non ci sono difetti nel nanotubo (sono proprio i difetti che riducono la forza richiesta per rompere un oggetto), una fibra sintetica formata da nanotubi di carbonio risulterebbe essere la più resistente mai realizzata al mondo. Si è calcolato che un nanotubo ideale avrebbe una resistenza alla trazione 100 volte più grande di quella di una barretta d'acciaio con un peso 6 volte minore, divenendo così il miglior materiale che l'ingegneria abbia prodotto finora. A questo si aggiunga la flessibilità e la capacità di piegarsi a 90° senza rompersi. Prestazioni molto più elevate, quindi, delle già avanzate fibre in carbonio, del kevlar, delle fibre di vetro. È interessante notare come i nanotubi in

presenza di campi elettrici si piegano fino a 90° per poi tornare al loro assetto originale appena il campo elettrico viene interrotto. E la frequenza di risonanza del nanotubo dipende dalla sua lunghezza, dal suo diametro e dalla forma. Già con questa caratteristica si aprono orizzonti fino a poco tempo fa impensabili.



È stato anche dimostrato che, in determinate condizioni, gli elettroni possono passare all'interno di un nanotubo senza scaldarlo (fenomeno detto *conduzione balistica*). Ecco allora farsi strada le idee di sviluppare nano cavi che ci faranno transitare dalla microelettronica (il mondo del silicio) alla nano elettronica. È stato calcolato infatti che un processore realizzato tramite transistor di nanotubi (cosa che al momento non è ancora possibile) potrebbe facilmente raggiungere i

1000 GHz, superando tutte le barriere di miniaturizzazione e di dissipazione termica che l'attuale tecnologia al silicio impone e, il tutto, abbattendo i costi di produzione.

Oggi il grafene viene considerato "*il materiale delle meraviglie*", "*la plastica del futuro*" e c'è già chi parla di prossima rivoluzione industriale. Assume un po' il ruolo dei polimeri per la produzione della plastica del secolo scorso. Tra breve non dovremo più preoccuparci se ci cade il *tablet*: con il grafene sarà fatto di materiale praticamente indistruttibile e magari, dopo l'uso, lo arrotoleremo per riporlo in tasca oppure lo indosseremo come un accessorio.

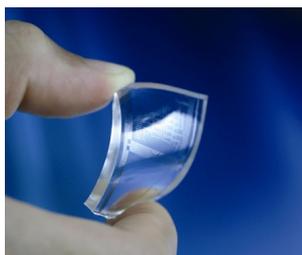
Ma il grafene ci darà anche connessioni più veloci, retine artificiali, aerei più leggeri, sequenziamenti di DNA più rapidi, pannelli solari sottilissimi, batterie piccole e compatte molto più durature. Il *grafene* è, per quanto abbiamo spiegato prima, un materiale idrorepellente quindi, mescolato con polimeri adatti, può essere impiegato come antiruggine, per esempio nella verniciatura dei metalli. Ha anche proprietà termoacustiche e si sta pensando quindi ad un amplificatore di suoni (per esempio per le ipoacusie) che sarà trasparente e molto flessibile.

Un'altra proprietà dai risvolti eccezionali è data dal fatto che scaglie microscopiche di ossido di *grafene* sono in grado di legare i contaminanti radioattivi quindi potrebbero essere usate nelle situazioni drammatiche di bonifica delle zone contaminate o in altre più ordinarie per l'eliminazione delle scorie radioattive. Infatti durante l'estrazione dei minerali utili, spesso arrivano in superficie acque contenenti radionuclidi naturali, ossia isotopi dell'uranio e del radio. Ebbene, oggi potranno essere depurate con l'aiuto dell'ossido di *grafene*. E ciò può essere decisivo per il mantenimento di un qualche equilibrio ecologico nei territori confinanti con i giacimenti. L'ossido di *grafene* è molto efficace non solo per l'eliminazione dei radionuclidi e per la depurazione dei componenti liquidi dei rifiuti radioattivi, ma anche per l'eliminazione dei metalli pesanti e può essere usato quindi in un qualsiasi sistema di depurazione dell'acqua.

Tramite il *grafene* si potrà svolgere mille volte più velocemente e a un costo energetico infinitesimale il processo di desalinizzazione delle acque marine: una vera speranza per la vita della terra. Attualmente il metodo più utilizzato è quello ad osmosi inversa che richiede una notevole pressione dell'acqua che, a sua volta, richiede una notevole quantità di energia. Da oggi, con membrane di *grafene* che hanno dimensioni dei pori tali da far

passare le molecole d'acqua e impedire il passaggio delle molecole di NaCl, il processo sarà più veloce e sicuro. Il grafene ha proprio i fori della dimensione giusta: se fossero più piccoli le molecole dell'acqua non passerebbero, se fossero più grandi, vi passerebbe anche il sale.

Sfruttando la capacità del grafene di rispondere al passaggio di corrente elettrica, si è riusciti a farlo compattare e poi distendere proprio come fa un muscolo durante la contrazione e questo apre la strada alla produzione di muscoli artificiali.



Ancora, se è in forma di schiuma (ottenibile stratificando grafene sopra una specie di spugna in nichel, che poi viene rimossa) si rivela essere un materiale capace di assorbire facilmente alcuni gas, per es. ammoniaca e biossido di azoto, che sono sottoprodotti di diversi esplosivi. Il sensore muta la sua resistenza elettrica, evidenziando in maniera semplice, economica e molto più precisa rispetto agli apparecchi finora commercializzati, eventuali situazioni di pericolo

tanto che già si pensa di aggiungerlo nel set di lavoro degli artificieri come rivelatore di presenza di esplosivi. Perfino i giubbotti antiproiettile potrebbero beneficiare di tale materiale che si è dimostrato più resistente del kevlar usato oggi.

Se su uno strato di grafene si distribuisce del solfuro di piombo si ottiene poi un sistema estremamente sensibile alla luce capace di rivelare i fotoni e poi di convertire questo dato in segnale elettrico, consentendo una visione notturna o permettendo, con opportune modifiche, di vedere a chi non ne ha più la capacità.

Alcune applicazioni possono sembrarci fantascientifiche, si parla addirittura di pinze per "afferrare gli atomi", certo è che si tratta davvero di un materiale totalmente innovativo. Ma ... anche nelle più belle storie c'è spesso un "ma", alla fine del 2014 arriva un concorrente del grafene, ancora una volta, ahimè, da oltreoceano. È la canapa, che costa 1000 volte in meno all'uomo e al pianeta, e permette, pare, di creare eccellenti supercondensatori e supertrasmettitori. Già si sapeva della versatilità della canapa sia come alimento, che come fibra tessile, capace di ridurre l'inquinamento dei terreni, o usata per produrre batterie vegetali. Questa volta sono i canadesi della University of Alberta ad aver ottenuto sorprendenti risultati creando dalla canapa un nanomateriale con caratteristiche dicono simili a quelle del grafene e minori costi di produzione. - Infatti l'unico difetto del grafene sono, per ora, proprio gli alti costi di realizzazione! - Il gruppo di ricercatori, guidato dal dott. Mitlin, ha costruito un supercondensatore utilizzando come elettrodi i nanomateriali derivati dai prodotti di scarto della lavorazione della canapa e un liquido ionico come elettrolita. E il risultato è stato superiore ai supercondensatori in commercio, soprattutto per l'intervallo di temperature a cui può lavorare: dal gelo a più di 90°C. Se dobbiamo credere a questi risultati, la canapa potrebbe proporsi come sostituto a basso costo del grafene anche se non è ancora chiaro quale ne sia la versatilità reale e gli esperimenti a riguardo, dopo una fase iniziale di entusiasmo, pare segnino il passo.

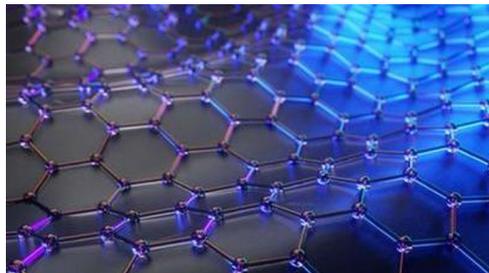
In fondo, momento dell'assegnazione del premio Nobel (2010), si declamavano le caratteristiche del grafene rivoluzionarie dal punto di vista chimico e fisico ma gli esempi di applicabilità erano ancora in molti casi un'incognita. È trascorso solo poco più di un decennio e, come abbiamo visto, la realtà ha superato ancora una volta la fantasia. E la

grafite è un materiale molto diffuso sulla terra, grandi depositi si trovano nello Sri Lanka, in Madagascar, nella Federazione Russa, in Corea del Sud, in Messico, in Romania, in Slovacchia etc. In Italia masse utili sono state evidenziate in Val Chisone (Piemonte) e aggregati modesti anche in Val Bormida (Piemonte) oltre che in Calabria. E' un minerale di genesi metamorfica, rappresenta l'ultimo prodotto del processo responsabile della formazione dei carboni fossili (resti vegetali che in seguito alla pressione dei sedimenti e all'azione della temperatura perdono componenti volatili e diventano via via sempre più ricchi in carbonio).

Questo materiale così rivoluzionario apre prospettive fantastiche per l'umanità. E' leggero come una piuma, impermeabile e biodegradabile. È quasi totalmente trasparente ma capace di assorbire la luce.

È un materiale geniale che irromperà anche in campo medico infatti riesce a imporre l'alt alla comunicazione tra i neuroni – pensiamo al suo utilizzo nell'epilessia -, nelle scienze aerospaziali, nell'elettronica di consumo come batterie e schermi, nella depurazione dell'acqua, nella filtrazione dell'aria. A Houston un gruppo di scienziati ha realizzato un apparecchio in grado di produrre *etichette di grafene commestibili*, applicabili su prodotti alimentari, in grado di scoprire la presenza di batteri nocivi e insieme di tenerli lontani. In Texas sono stati realizzati tatuaggi in grafene in grado di sorvegliare il battito cardiaco in specifici pazienti. E siamo quasi nel campo della fantascienza con la batteria al grafene, presentata dall'Istituto Italiano di Tecnologia al Mobile World Congress del 2018, che permette di arricchire l'organismo umano di energia rinnovabile. Interessante è anche l'applicazione di grafene sulle ali degli aerei per impedire la formazione di eventuali depositi di ghiaccio così come il suo impiego nell'elettronica di bordo per gli schermi tattili. Di grafene saranno anche le vele solari per futuribili navi spaziali.

Ed entra anche nella costituzione delle future batterie a ioni sodio. Questo perché il sodio è tra i metalli più abbondanti e convenienti al mondo. Ricercatori della Chalmers University of Technology e del Cnr-Isof di Bologna hanno ideato un metodo che consente alle batterie a ioni di sodio di eguagliare la capacità delle odierne batterie a ioni di litio. Gli elettrodi di queste batterie innovative si basano su un tipo di grafene capace appunto di immagazzinare uno degli ioni metallici più comuni ed economici al mondo: il sodio appunto. Lo studio è stato avviato da Vincenzo Palermo, durante il suo precedente incarico di vicedirettore del Graphene Flagship, progetto finanziato dalla Commissione europea, attualmente direttore dell'Istituto per la sintesi organica e la fotoreattività del Cnr. Anche se gli ioni di litio funzionano bene per l'accumulo di energia, il litio è un metallo costoso con criticità riguardo l'approvvigionamento a lungo termine e problemi ambientali. Il sodio, al contrario, è un metallo abbondante a basso costo e l'ingrediente principale nell'acqua di mare (e del sale da cucina). Questo nuovo grafene ha una funzionalizzazione chimica asimmetrica su facce opposte ed è quindi spesso chiamato '*Janus graphene*', come l'antico dio romano Giano bifronte – il dio dei nuovi inizi, associato a porte e cancelli ed ai primi passi di un viaggio. Il grafene Janus si adatta bene alla mitologia romana, aprendo potenzialmente le porte a batterie agli ioni di sodio ad alta capacità. Pur essendo Janus ancora lontano dalle applicazioni industriali, i nuovi risultati mostrano che è possibile pensare a metalli economici, abbondanti e sostenibili.



Gli studiosi che l'hanno scoperto sono stati premiati con il Nobel ma ora la UE ha pensato bene di destinare miliardi d'investimenti ad un progetto di sviluppo che riguarderà la produzione e l'uso su larga scala di questo derivato minerale. Già nel 2013 il progetto *Graphene* risultò uno dei due selezionati dalla Commissione Europea tra i progetti *flagship* (FET *Flagships*) di ricerca e sviluppo promossi dall'UE e fu

finanziato con un miliardo di euro in dieci anni con l'obiettivo di riposizionare il vecchio continente al vertice della ricerca e dell'industria hi-tech. Così l'Europa aveva deciso di scommettere sul *grafene* anche perché si era resa conto di essere rimasta un po' indietro nella corsa ai brevetti su questo materiale (meno di 500 brevetti in 5 anni, contro i 2204 dei cinesi, 1754 degli americani, 1160 della Corea del Sud). Il timore adesso è che la scienza del *grafene* sia fatta in Europa ma le applicazioni, e quindi i guadagni, avvengano altrove. Il finanziamento stanziato ha inteso soprattutto ridare fiducia al vecchio continente e è stato erogato a una cordata di 126 gruppi sparsi in 17 paesi, formata da laboratori di ricerca, enti, università e industrie. Il progetto è guidato dall'Università di Goteborg, ma ci siamo anche noi appunto con Cnr di Bologna, Iit (Istituto Italiano di Tecnologia), Università di Trieste, Politecnico di Torino, Politecnico di Milano, Fondazione Bruno Kessler e St Microelectronics. Questo materiale è talmente diverso da qualsiasi altro che non si potrà semplicemente sostituirlo ai vecchi materiali ma si dovranno progettare nuove specifiche applicazioni *ad hoc*, ecco la ragione di *team* diversi.

L'idea che in molti accarezzano è dare vita a una *Graphene Valley* che traini industria ed economia europea nell'immediato, come la Silicon Valley ha fatto per gli Usa. Siamo solo all'inizio ma la scommessa e la speranza sono queste. Alla fine forse è proprio dal carbonio, l'elemento per eccellenza della "vita", che deriverà la speranza per la scienza e, perché no, anche per l'economia del futuro.



RIFLESSI ON LINE

Iscrizione presso il Tribunale di Padova
n.2187 del 17/08/2009

Direttore Responsabile
Luigi la Gloria
luigi.lagloria@riflessionline.it

Vice Direttore
Anna Valerio
anna.valerio@riflessionline.it

Coordinatore Editoriale
Gianfranco Coccia

www.riflessionline.it