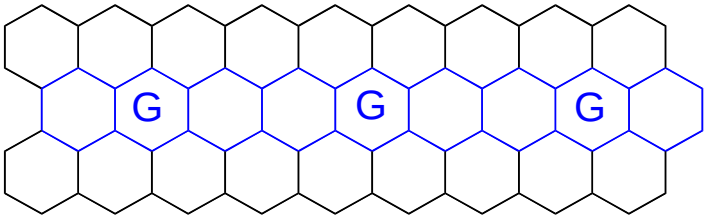
NOVITÀ DAL MONDO DEL GRAFENE

DOI: 10.17374/CI.2015.97.6.1

Francesco Neve
Dipartimento di Chimica e Tecnologie Chimiche
Università della Calabria
f.neve@unical.it



Mentre nel campo della produzione e delle applicazioni si stenta a trovare la strada giusta per abbassare i costi, nella ricerca fondamentale il grafene continua a macinare record di tutti i tipi

News from Graphene World
While in the production and application is hard to find the right way to lower costs, in fundamental research graphene continues to break all kinds of records.

Dalla cucina alla fabbrica

Il 2014 era cominciato nel migliore dei modi possibili. Sembrava che per fare grandi quantità di grafene di qualità sufficientemente buona per applicazioni industriali si potesse ricorrere anche a un banale frullatore da cucina[1]. Se non proprio a strati singoli, il curioso metodo di esfoliazione in fase liquida avrebbe portato infatti alla formazione di microscaglie di grafene a partire da polvere di grafite dispersa in acqua mista a un tensioattivo (un comune detersivo!)[2].

Presto però si capì che non eravamo ancora alla rivoluzione aspettata, e che parlare di sintesi di grafene al singolare non era ancora possibile. Tra tutti i metodi messi a punto in dieci anni di ricerca accademica e industriale quello dell'esfoliazione micromeccanica (il cosiddetto peeling o metodo dello Scotch™) è ancora tra i più affidabili per preparare grafene di buona qualità[3]. Peccato che il metodo non possa essere di alcun aiuto nella produzione industriale massiva, e rimanga confinato al campo della ricerca.

Il metodo dell'*esfoliazione chimica* in fase liquida di grafite (o di ossido di grafite) assistito da ultrasuoni e/o centrifugazione è quello che consente una procedura di sintesi molto economica e di elevata scalabilità, e rappresenta quasi la metà dei brevetti concessi per la produzione di grafene nel 2012 (Fig. 1). Un altro metodo contende all'esfoliazione chimica il ruolo di metodo principale e ha consentito una forte accelerazione sulla strada per l'impiego di grafene nel campo dei display. Stiamo parlando della deposizione chimica da vapore (CVD) su particolari substrati, una tecnica costosa e *energy-consuming,* ma che permette di ottenere grafene di alta qualità in forma di film sottili trasparenti ed eccezionalmente lunghi (fino a 75-100 cm)[4,5]. A parte un altro metodo di sintesi molto costoso ma molto preciso, la crescita epitassiale su SiC, è opinione comune che tutti gli altri metodi finora proposti contribuiranno relativamente poco alla produzione (potenziale ed effettiva) di grafene nei prossimi anni.

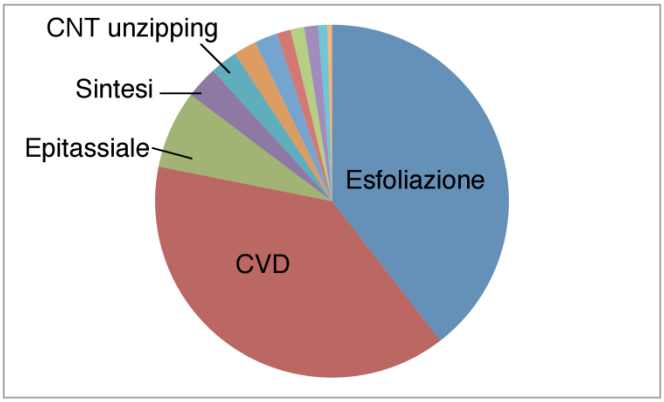


Fig. 1
Principali metodi brevettati di preparazione di grafene

Largo al protone

Nel 2008 un famoso esperimento metteva in evidenza l'impermeabilità del grafene monostrato all'elio e ad altri gas in condizioni ambiente[6]. In effetti, dopo numerosi altri esperimenti, è ormai chiaro che a temperatura e pressione ambiente un singolo strato grafenico privo di difetti non lascia passare alcun tipo di atomo o piccola

molecola (incluso H_2), facendone la barriera più sottile esistente. Perfino l'idrogeno atomico dovrebbe impiegare miliardi di anni per bucare la nuvola elettronica di una maglia esagonale di atomi di carbonio nel reticolo piano. In un certo senso questo sembrerebbe mettere la parola fine all'idea di utilizzare il grafene come piattaforma per nuove e sofisticate tecniche di separazione. Per poterlo fare occorrerebbe creare dei difetti nella struttura in maniera controllata. In pratica, servirebbe creare dei varchi di opportuna dimensione e con precisione atomica.
È ora però dimostrato che in condizioni statiche uno strato di grafene permette il passaggio di protoni a temperatura ambiente. Questo accade quando un singolo strato grafenico è posto tra due strati di Nafion, un polimero che conduce protoni quando è idratato e che non presenta alcuna conducibilità elettronica apprezzabile[7]. Il passaggio di corrente attraverso il dispositivo dimostra quindi che, in assenza di altri trasportatori di carica, il grafene permette il trasporto di protoni (protoni che sono iniettati nel sistema attraverso due elettrodi di PdH_x depositati sul Nafion da entrambi i lati del wafer, Fig. 2).

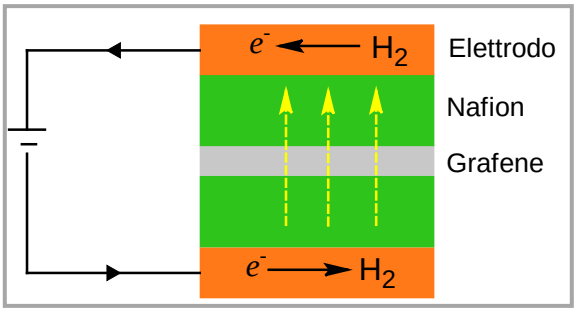


Fig. 2
Trasporto protonico in grafene monostrato

Sebbene il grafene non sia l'unico solido cristallino 2-D a condurre protoni a temperatura ambiente (nelle stesse condizioni il nitruro di boro esagonale (hBN) monostrato è un conduttore molto più efficace[7]), la sua conducibilità migliora significativamente all'aumentare della temperatura. I promettenti valori di conducibilità protonica di questi solidi 2-D, uniti alla possibilità di generare facilmente idrogeno quando attivati con nanoparticelle di Pt (oltre alla non trascurabile proprietà del grafene di non permettere il rilascio di gas), ne fanno degli interessanti candidati per membrane protoniche da utilizzare in nuove celle a combustibile[7].
Bisogna infine ricordare che la permeabilità del grafene ai protoni scompare quando si aggiunge un secondo strato grafenico, e questo a causa dello stacking di tipo ABA presente nel materiale polistrato (Fig. 3). Nel passaggio attraverso la superficie grafenica i protoni devono "bucare" la nuvola elettronica del reticolo degli atomi di carbonio. Pertanto la presenza di un offset tra gli strati A e B determina un blocco delle cariche positive allo strato successivo poiché queste impattano su aree in cui sono presenti massimi di densità elettronica. Poiché questo non accade al hBN (il cui impaccamento è di tipo AAA), la sua conducibilità protonica è preservata anche nel caso di strutture polistrato[7].

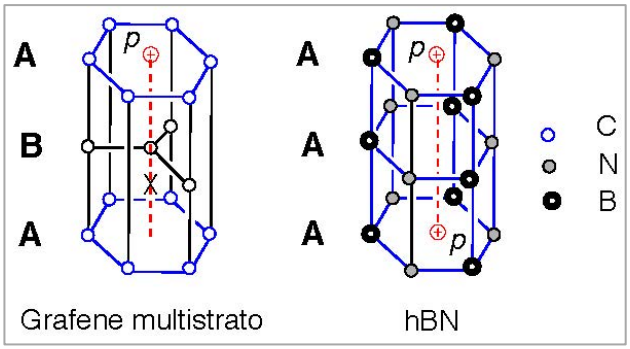


Fig. 3
Struttura reticolare e porosità ai protoni in strutture polistrato: (sinistra) assenza di trasporto protonico in grafene multistrato, (destra) trasporto consentito in hBN

Dritto al bersaglio

Dunque, se gli unici a "bucare" il grafene in condizioni statiche rimangono fotoni, elettroni e protoni, solo atomi accelerati sono in grado di oltrepassare uno strato grafenico. Ma nonostante il grafene in teoria rimanga il materiale conosciuto più resistente alle sollecitazioni, nessuno finora era stato in grado di dire in quali condizioni il reticolo esagonale può funzionare come una vera e propria armatura. Per misurare la resistenza alla penetrazione, e spiegare come il grafene sia in grado di disperdere meglio di altri materiali l'energia dell'impatto di un proiettile, è stato necessario realizzare condizioni balistiche eccezionali. Innanzitutto creando microproiettili costituiti da minuscole sfere di silice (SiO_2) di diametro 3,7 µm che sono state accelerate mediante un laser e sparate a velocità supersoniche (>900 m/s) su un bersaglio costituito da grafene multistrato (MLG) di 10-100 nm di spessore[8]. Per confronto, gli esperimenti balistici sono stati ripetuti su membrane autoportanti (*free-standing*) di poli(metil)metacrilato (PMMA) e di oro (Au) con spessori diversi e compresi tra 42-350 e 14-52 nm, rispettivamente.
Nell'impatto con il microproiettile di silice, il grafene multistrato si è ovviamente lacerato nel punto d'impatto, ma è stato in grado di assorbire energia fino a 0,92 MJ/Kg, una quantità significativamente più grande di un materiale

come l'acciaio (0,08 MJ/Kg). In realtà, la diversa e migliore performance del grafene è attribuita al modo in cui i danni subiti dalla superficie impattata sono trasmessi e distribuiti all'intera struttura. In particolare, la migliore risposta del grafene nelle condizioni dell'esperimento rispetto ad altri materiali come il PMMA (un solido vetroso isotropo) o l'oro (un metallo isotropo) è stata messa direttamente in relazione alla diversa velocità di propagazione del suono nel materiale (≈20 km/s quella calcolata per il grafene, 1,6-2 km/s quella misurata negli altri due materiali). Questa a sua volta è strettamente dipendente dalla densità e dalla resistenza alla deformazione di un materiale. In sostanza, in un materiale a bassa densità e alta resistenza come il grafene, il suono, lo stress meccanico e l'energia rilasciata viaggiano ad alta velocità contribuendo a distribuire gli effetti dell'impatto di un proiettile a una distanza maggiore rispetto a materiali più densi e meno resistenti alla deformazione. L'effetto complessivo in qualche modo ricorda quello che si ottiene in un vetro temprato che, se colpito, disperde l'energia dell'impatto attraverso un meccanismo di propagazione delle crepe su un'area molto più ampia di quella corrispondente alle dimensioni dell'oggetto impattante. Se, e quando, il grafene riuscirà a sostituire un materiale come il Kevlar nelle applicazioni antiproiettile è ancora prematuro poterlo prevedere.

Come ti appiattisco il ghiaccio

La fase cristallina più familiare del ghiaccio è quella esagonale, nella quale ciascun atomo di O forma due legami O-H forti e due legami a idrogeno (con altrettanti atomi di H di molecole adiacenti) in una geometria complessivamente tetraedrica (piramidale). Meno nota è la struttura cristallina dell'acqua quando è confinata in cavità microscopiche o assorbita su di un'interfaccia. Di queste strutture esistono previsioni teoriche, la più esotica delle quali è quella detta del *ghiaccio quadrato*, una possibile versione bidimensionale del ghiaccio reale (Fig. 4). Di questa ipotetica forma planare del ghiaccio è stata calcolata l'entropia residua già a partire dagli anni Sessanta del secolo scorso[9,10].

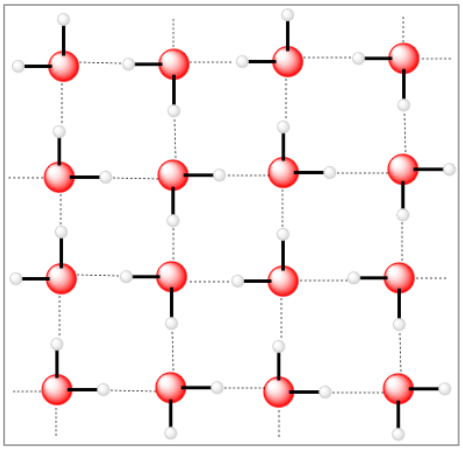
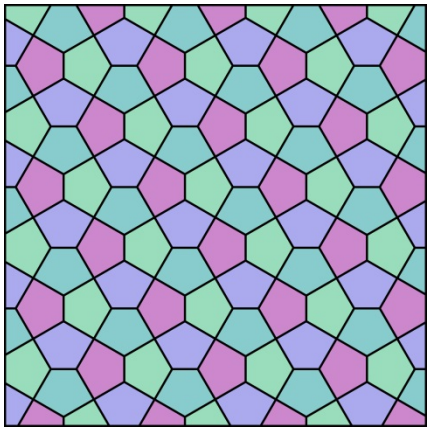


Fig. 4
Ghiaccio quadrato, una versione cristallina bidimensionale del ghiaccio

Nell'ultimo, geniale esperimento di un gruppo internazionale che include il premio Nobel Geim, un film di acqua è stato confinato in mezzo a due monostrati grafenici avvicinati a una distanza inferiore a 1 nm. In queste condizioni l'acqua è sottoposta ad una pressione circa 10.000 volte quella atmosferica (≈1 GPa) e questo soltanto per effetto della forza di van der Waals che si esercita tra gli atomi di carbonio dei due reticoli grafenici affacciati. Tali condizioni di confinamento idrofobico sono sufficienti per indurre l'acqua a cristallizzare a temperatura ambiente in una struttura che dalle immagini raccolte con un microscopio TEM sembra essere costituita da pochi strati di ghiaccio in cui i legami a idrogeno dell'acqua sono a 90°.
Gli autori dello studio sostengono che i risultati di questa ricerca potrebbero essere importanti per capire altri fenomeni di nanocapillarità in condizioni idrofobiche. La presenza di ghiaccio bidimensionale potrebbe spiegare così la facile e veloce permeabilità dell'acqua nei nanotubi di carbonio o in membrane basate su strutture grafeniche.

Un altro tassello

Il carbonio ha molte facce. Dal diamante alla grafite, dai nanotubi ai fullereni il motivo strutturale di gran lunga più importante nelle varie forme di carbonio elementare cristallino (di varia curvatura) è quello esagonale. A seguire, maglie pentagonali di atomi di C sono previste solo per garantire la stabilità di superfici curve chiuse. Eccezionalmente, il fullerene C_{20} contiene esclusivamente facce pentagonali come previsto dal teorema di Eulero[11].
D'altra parte, quando si considerano i poligoni regolari che possono permettere la tassellatura di un piano, il pentagono regolare non è utilizzabile mentre lo sono il triangolo equilatero, il quadrato e l'esagono regolare. Neanche se consideriamo coppie di poligoni regolari il pentagono risulta una scelta possibile per una tassellatura che chiameremo periodica per distinguerla da quelle aperiodiche (le più famose delle quali sono quelle di



Penrose[12]). Viceversa, con pentagoni irregolari si possono ottenere delle tassellature periodiche. Una di queste è detta "del Cairo" (Fig. 5) perché corrisponde a un tipo di pavimentazione utilizzata nella città egiziana. In effetti, fino ad oggi sono noti 14 tipi di pentagoni convessi irregolari che tassellano il piano in maniera periodica monoedrale (cioè utilizzando un unico tipo di poligono), ogni tipo essendo definito da un insieme di condizioni sugli angoli e sulle lunghezze dei lati[13]. La tassellazione convessa del Cairo è quella nella quale il tassello pentagonale presenta due angoli retti, due di 108° e uno di 144°.

Fig. 5
Tassellatura alla maniera detta "del Cairo"

Una collaborazione multinazionale sino-nippo-americana ha ora proposto un presunto nuovo polimorfo del carbonio, denominato *pentagrafene*, la cui struttura quasi-2D richiamerebbe la tassellatura pentagonale del Cairo[14]. Sebbene la dimostrazione dell'esistenza del pentagrafene è per ora solo teorica, e nonostante si calcoli sia energeticamente metastabile rispetto al grafene, per esso si prevede un'elevata stabilità meccanica e dinamica, una stabilità termica fino a 1.000 K. Inoltre, caratteristica molto importante, il pentagrafene dovrebbe presentare un'intrinseca separazione di banda di 3,25 eV (che il grafene non possiede). Infine, così come i nanotubi di carbonio si possono ottenere idealmente per avvolgimento di grafene, l'arrotolamento del pentagrafene dovrebbe portare a nanotubi semiconduttori indipendentemente dalla loro chiralità.

BIBLIOGRAFIA

[1]K.R. Paton *et al*., *Nature Mater.*, 2014, **13**, 624.
[2] https://www.youtube.com/watch?v= FlCvZvzDPM
[3]K.S. Novoselov *et al*., *Nature*, 2012, **490**, 192.
[4]Z. Yan *et al*., *Acc. Chem. Res.,* 2014, **47**, 1327.
[5]X. Zhang *et al*., *Adv. Mater*., 2014, **26**, 5488.
[6]J.S. Bunch *et al*., *Nano Lett*., 2008, **8**, 2458.
[7]S. Hu *et al*., *Nature*, 2014, **516**, 227.
[8]J.H. Lee *et al*., *Science*, 2014, **346**, 1092.
[9]E.H. Lieb, *Phys. Rev*., 1967, **162**, 162.
[10]G. Algara-Siller *et al.*, *Nature*, 2015, **519**, 443.
[11]F. Neve, Carbonio. Storia di un materiale del futuro, Aracne Editrice, 2011.
[12]R. Penrose, La mente nuova dell'imperatore, Rizzoli, 1989.
[13]T. Sugimoto, T. Ogawa, *Forma*, 2000, **15**, 75.
[14]S. Zhang *et al*., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2015, **112**, 2372.