

# 'PIATTO' NON VUOLE PIÙ DIRE NOIOSO

ANDREA CAROBENE

*I nuovi materiali bidimensionali, composti da atomi che si dispongono su un unico strato, costituiscono non solo una significativa innovazione scientifica, ma avranno in un prossimo futuro un importante impatto tecnologico e industriale. Accanto al più noto grafene, i ricercatori di tutto il mondo stanno studiando le proprietà di materiali come lo stanene, il silicene o il germanene. Le prime applicazioni industriali hanno già raggiunto il mercato, ma altre sono attese prossimamente, in settori che vanno dall'elettronica alla fabbricazione di protesi sensibili, passando per i pannelli fotovoltaici, i transistor più efficienti o apparecchi per la depurazione dell'acqua. L'importanza di questi nuovi materiali è tale che c'è chi non esita a parlare di una nuova rivoluzione industriale.*

**I** materiali 'piatti', sostanze bidimensionali che oggi costituiscono la frontiera della ricerca e che hanno permesso ai loro scopritori di vincere il Nobel, riservano ogni giorno nuove sorprese mostrando enormi potenzialità tecnologiche. A giugno 2016 il World Economic Forum ha pubblicato l'elenco delle dieci tecnologie che, a parere del suo comitato di esperti, sono potenzialmente in grado di realizzare innovazioni capaci di modificare le nostre vite, trasformare il panorama industriale e salvare il nostro pianeta dal punto di vista ambientale.

Tra le dieci tecnologie illustrate, una si riferiva a quella relativa alla sintesi dei materiali bidimensionali, presentati come sostanze che «possono cambiare il mondo».



Essi hanno nomi esotici come fullerene, grafene, silicene, stanene, germanene, borofene o fosforene.

Il più noto è il grafene: materiale piatto formato da molecole di carbonio che si sviluppano su una superficie con un reticolo a forma esagonale. I due fisici che per primi iniziarono a studiare tale materiale all'Università di Manchester nei primi anni di questo secolo – Andrej Gejm e Konstantin Novoselov – per l'importanza delle loro scoperte furono entrambi insigniti del premio Nobel per la fisica nel 2010.

In realtà l'antenato del grafene è il fullerene, un materiale la cui esistenza, ipotizzata fin dagli anni Sessanta, fu sintetizzato per la prima volta nel 1985 da Robert F. Curl, Harold W. Kroto e Richard E. Smalley. Risultato che valse, nel 1996, ai tre ricercatori l'assegnazione di un premio Nobel in questo caso per la Chimica. Se è permessa una piccola digressione personale, io dedicai nel 1994 una delle mie due ricerche di laurea in fisica proprio al fullerene.

Questo materiale in realtà non si presenta piatto, in quanto gli atomi di carbonio che lo compongono si dispongono fino a costituire la forma di un pallone di calcio composto, nella forma più semplice, da 60 atomi. I fullereni sono anche presenti in natura: campioni formati da 60 e 70 atomi sono stati infatti trovati nel 2010 dal gruppo di Jan Cami, dell'Università canadese dell'Ontario Occidentale, nei pressi della nebulosa Tc1. L'opinione di qualche studioso è che queste conformazioni di carbonio potrebbero avere avuto un ruolo nella germinazione della vita dell'Universo.

Inizialmente i fullereni erano stati considerati quasi a livello di curiosità scientifica, ma progressivamente ci si è resi conto della loro importanza industriale. Chiave di volta di questa riconsiderazione sono stati i nanotubi di carbonio: fogli arrotolati di superfici bidimensionali di atomi di carbonio. Il prefisso «nano» nel nome di queste macromolecole, simili a cannuce, indica il milionesimo di millimetro, ed è l'ordine di grandezza con il quale si misurano le dimensioni molecolari. Si scoprì che queste 'cannucce' presentavano diverse proprietà particolarmente interessanti, tra le quali un'elevata resistenza meccanica e una grande conducibilità elettrica.

I nanotubi di carbonio suggerirono così, ai ricercatori, che i materiali bidimensionali potevano avere potenzialità inaspettate che valeva la pena analizzare.

#### LA SCOPERTA DEL GRAFENE OFFRÌ UN'ULTERIORE SPINTA ALLO STUDIO SUI MATERIALI PIATTI

Per spiegare il senso della loro scoperta Andre Geim e Konstantin Novoselov, durante il discorso di premiazione del Nobel, ricorsero a un'immagine efficace: il grafene è talmente sottile che un metro quadro ha una massa di un millesimo di grammo, ma è in grado di sostenere il peso di un neonato. Il grafene è anche più duro del diamante, più resistente dell'acciaio ed è flessibile e trasparente. Inoltre, è impermeabile ai gas ma non al vapor acqueo, ed è un eccellente conduttore elettrico.

Queste proprietà lo rendono prezioso, almeno potenzialmente, per una vasta gamma di utilizzi: dalla realizzazione di pannelli solari ai led; dalla costruzione di touch screen fino a sensori o apparecchi di elettronica indossabile, passando per materiali rinforzati, apparati per la conservazione dell'energia, sensori chimici o filtri per l'acqua.

Il grafene può essere sintetizzato in diversi modi, ma il sistema più semplice è quello della esfoliazione meccanica, ossia del prelievo di strati successivi da una traccia di carbonio. Questo metodo può così essere realizzato anche in casa, utilizzando una normale matita e un pezzo di scotch.

#### LA FAMIGLIA DEI MATERIALI A DUE DIMENSIONI

Il grafene non è l'unico materiale che si presenta come monatomico, ma appartiene a una vera e propria famiglia di sostanze piatte, tra cui, ad esempio, il silicene, costituito unicamente da atomi di silicio che generano una struttura a nido d'ape o, ancora, lo stanene, formato da atomi di stagno. Il germanene è, invece, composto esclusivamente da atomi di germanio, mentre il borofene dal boro. Quest'ultimo può anche assumere la conformazione di un pallone da calcio, e si parla quindi di fullereni di boro. Infine, si vuole ricordare il fosforene, consistente in un unico strato di atomi di fosforo nero, una forma particolare di fosforo.



Le proprietà elettroniche variano notevolmente a seconda dei materiali. Il silicene, infatti, si comporta come un semiconduttore e la sua resistenza elettrica interna può essere modulata attraverso l'applicazione di un campo elettrico esterno.

Mentre il grafene è un ottimo conduttore, il germanene è un isolante. Quando però si aggiunge un atomo di idrogeno a quest'ultimo materiale si ottiene un semiconduttore, con un meccanismo che ricorda il drogaggio dei semiconduttori più famosi, come il silicio.

Il fosforene, invece, manifesta proprietà da semiconduttore senza necessità di drogaggio, e ha caratteristiche elettroniche simili a quelle del silicio, costituendo così un importante candidato per la realizzazione di circuiti elettronici.

Non a caso già nel 2015, appena un anno dopo la sua sintesi, un team della Purdue University di West Lafayette – guidato da Peide D. Ye – ha annunciato sulla rivista «ACS NANO» di avere costruito un circuito logico partendo dal fosforene.

I materiali bidimensionali possono variare le loro caratteristiche anche a seconda della disposizione dei propri atomi. È quanto avviene per il phagrafene, formato, come il grafene, unicamente da carbonio, ma il cui reticolo bidimensionale non ha una struttura esagonale in quanto è composto da una serie di anelli regolari costituiti da cinque, sei e sette atomi di carbonio. Il risultato di questa conformazione è che la velocità degli elettroni varia a seconda della direzione, un'asimmetria che in un futuro potrebbe trovare delle applicazioni in elettronica.

Un'altra importante famiglia di materiali bidimensionali è quella dei 'dicalcogenuri di metalli di transizione', indicati con la sigla TMD dall'inglese Transition metal dichalcogenides. Questa volta il reticolo di base comprende atomi diversi: metalli di transizione come il molibdeno o il renio, e calcogenuri come lo zolfo o il selenio.

Le proprietà dei materiali TMD variano notevolmente a seconda degli elementi che li compongono e possono spaziare dall'essere isolanti elettrici fino a diventare superconduttori, passando per semiconduttori con proprietà simili a quelle del silicio.

Molti materiali bidimensionali sono già stati sintetizzati, ma alcuni sono stati previsti solo teoricamente, con simulazioni al computer. Questo significa che il novero dei materiali bidimensionali non è ancora esaurito e che la ricerca scientifica permetterà di scoprirne di nuovi, magari migliorandone le caratteristiche attraverso la loro combinazione.

#### LA CORSA SCIENTIFICA

La ricerca scientifica su questi materiali ha assunto la caratteristica di una vera e propria corsa, con investimenti di ingenti risorse in tutto il mondo.

L'Unione europea, infatti, considera lo studio del grafene uno dei suoi progetti bandiera e ha lanciato il *Graphene Flagship*, un programma decennale di ricerca da un miliardo di euro che terminerà nel 2023 e che oggi coinvolge 23 paesi con oltre 150 gruppi di ricerca privati o universitari, dei quali 25 italiani.

Dall'altra parte dell'oceano è attiva la statunitense National Nanotechnology Initiative, che si occupa, tra l'altro, di nanotecnologie e materiali bidimensionali e che, dalla sua fondazione nel 2001, ha avuto a disposizione 23 miliardi di dollari.

Il piano strategico del 2016 della National Nanotechnology Initiative citava tra le diverse applicazioni possibili per queste tecnologie anche la risposta a problemi pratici che gli ingegneri affrontano ogni giorno, come l'attrito. Si faceva così riferimento a un esperimento realizzato all'Argonne National Laboratory's Center for Nanoscale Materials, nel quale l'attrito tra due superfici particolari risulta completamente annullato grazie a un fluidificante prodotto con nanodiamanti avvolti da fiocchi di grafene.

Lo stesso rapporto sottolineava anche l'interesse del settore della difesa per le nanotecnologie in generale, «che possono contribuire alle capacità belliche del paese». In particolare, «la scienza dei materiali su scala atomica» rende possibile la progettazione di «strumenti elettronici e sensori, catalizzatori chimici e materiali a elevata resistenza». Il Dipartimento per la difesa statunitense ha così attivato diversi progetti di ricerca per la realizzazione di rivestimenti fotocatalitici, apparecchi attivi di microelettronica e, ancora, additivi che aumentano la resistenza delle fibre e così via. Dal canto suo, il Biological Technologies Office del Defense Advanced Research Projects Agency (Darpa) – agenzia del Dipartimento per la difesa nata per sviluppare nuove tecnologie militari – ha in programma la realizzazione di transistor a effetti di campo al grafene da utilizzare come sensori per analisi biologiche.

Sensori al grafene che potrebbero anche essere usati per monitorare l'attività cerebrale e stimolarla, con una tecnologia che permetterebbe eventualmente di intervenire nel caso di lesioni e malattie, come è riportato in un documento del 2014 della medesima agenzia.



Giappone, Corea del Sud, Israele, Russia e India: sono decine e decine i paesi che hanno sviluppato iniziative scientifiche sui materiali bidimensionali. Basti pensare che solamente nel 2016 sono stati pubblicati oltre 60.000 articoli scientifici che parlano di grafene. Le ricerche scientifiche in corso continuano ad aprire prospettive nuove. Nel medesimo anno, ad esempio, il Nobel della fisica è stato assegnato a tre ricercatori del settore: David J. Thouless, F. Duncan M. Haldane e J. Michael Kosterlitz per le loro «scoperte teoriche delle transizioni topologiche di fase e delle fasi topologiche della materia».

In parole povere, essi sono riusciti a dimostrare che alcuni comportamenti particolari della materia che si manifestano a temperature vicine al limite dello zero assoluto (273,15 °C) avvengono anche sulle due dimensioni. La spiegazione coinvolge lo studio della topologia, ma ciò che interessa è che ancora una volta la comunità scientifica internazionale ha voluto mettere il proprio sigillo sugli studi del mondo bidimensionale, che implicano anche l'analisi di fenomeni come l'effetto hall quantistico, che potrebbe un giorno essere usato per la costruzione dei futuri computer quantistici.

#### IL GRAFENE NELL'INDUSTRIA

Le applicazioni industriali del grafene sono già una realtà, anche italiana.

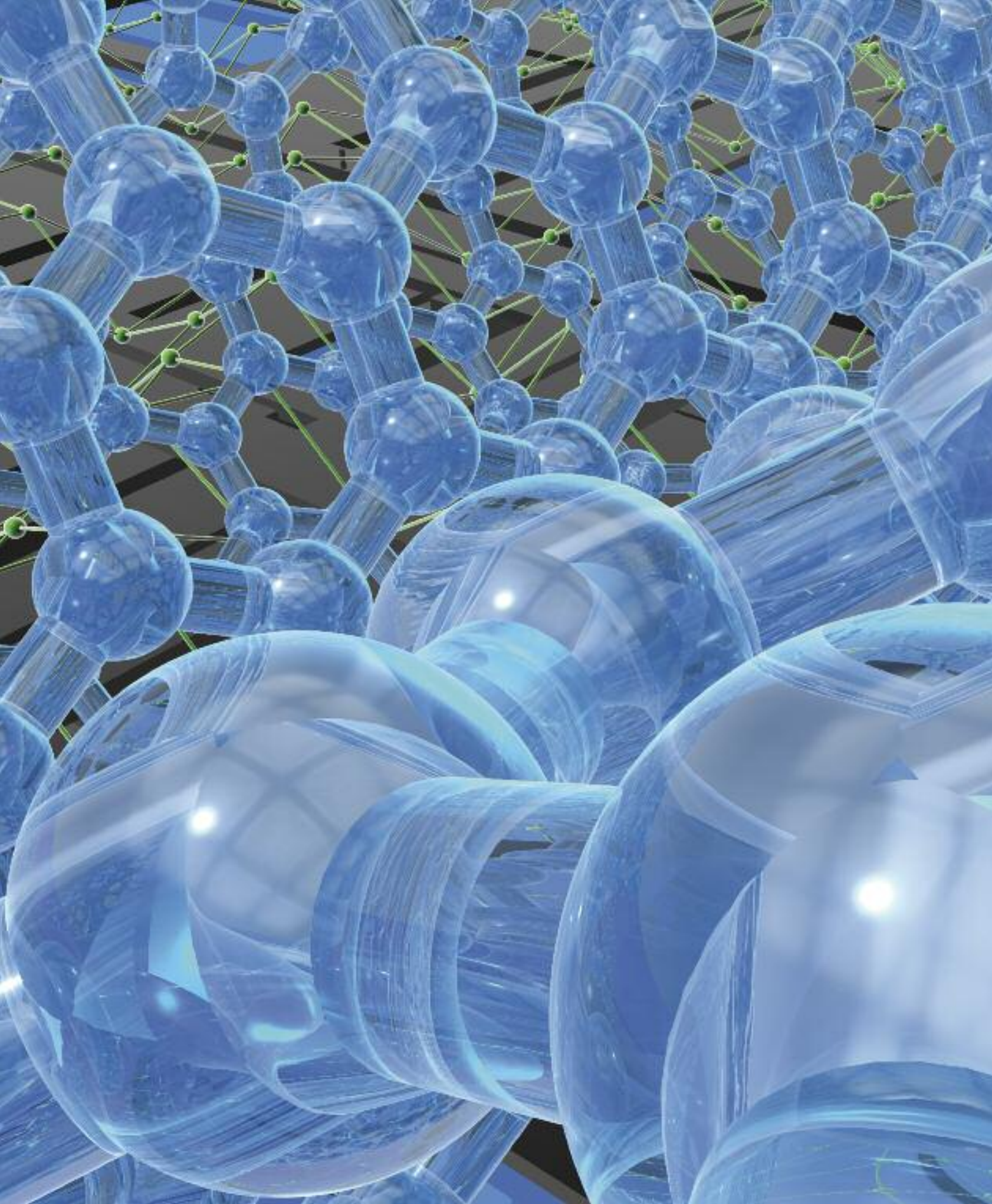
A Lomazzo, in provincia di Como, nel parco scientifico di ComoNExT opera la società Directa Plus, quotata alla Borsa di Londra. Fondata nel 2005, oggi fornisce prodotti al grafene collaborando con diverse realtà industriali come, ad esempio, l'azienda di pneumatici per bici Vittoria, che utilizza una forma di grafene per migliorare le proprietà meccaniche nella produzione delle sue gomme. La società Prochimica Novarese, specializzata in prodotti chimici da usare come ausiliari in diversi comparti industriali – tessile, cosmetico o della carta – ha anch'essa avviato una collaborazione con Directa Plus. In questo caso l'obiettivo è realizzare tessuti al grafene ad alto contenuto tecnologico e dalle potenzialità straordinarie per produrre supporti tessili elettricamente e termicamente conduttivi che non solo siano in grado di convogliare o dissipare il calore in modo controllato ma anche, ad esempio, capaci di schermare gli impulsi elettromagnetici.

Non solo tessuti, ma anche scarpe: a settembre 2016, durante la Fiera Internazionale delle calzature the Micam a Milano, è stata presentata la prima scarpa con suola contenente grafene. Il progetto ha visto collaborare l'azienda lucchese Fadel con i Graphene Labs dell'Istituto Italiano di Tecnologia e il suo spin-off BeDimensional. In questo caso le proprietà del grafene permettono di migliorare la resistenza meccanica della calzatura, ma anche di aumentare il comfort grazie a una maggiore termoregolazione e alle proprietà antibatteriche.

È interessante citare un'analisi che l'europeo Graphene Flagship ha pubblicato a dicembre 2016, partendo proprio dal documento del World Economic Forum sulle dieci tecnologie emergenti che abbiamo già citato. Accanto, infatti, ai materiali bidimensionali, il rapporto del Forum indicava altre innovazioni capaci di modificare la nostra società. Anche queste, notavano i ricercatori europei, sono legate ai materiali bidimensionali.

Così, ad esempio, il rapporto del Forum menzionava, tra le tecnologie del futuro, le batterie o i pannelli solari di nuova generazione per lo stoccaggio ad alta efficienza e la produzione di energia. La risposta dei ricercatori europei è stata che alcuni studi del Graphene Flagship vanno proprio nella direzione di usare i materiali 'piatti' per realizzare batterie e pannelli fotovoltaici ad alta efficienza. È quanto avviene con grafene e nitruro di boro che possono essere utilizzati per migliorare la capacità delle batterie agli ioni di litio.

Inoltre, così come già avviene per l'ossido di titanio, il grafene potrebbe essere aggiunto al cemento per purificare l'aria, ma anche mescolato con l'asfalto per ottimizzarne le proprietà meccaniche e combattere l'inquinamento, o ancora usato per realizzare circuiti elettronici che possono essere stampati direttamente su supporti flessibili come un tessuto o della carta. L'aggiunta del grafene ai polimeri può produrre dei risultati importanti anche per la diagnostica medica, assemblando dispositivi che monitorano con eccezionale precisione lo stato del corpo umano. Così, sempre nell'ambito del Graphene Flagship, un team del Trinity College di Dublino – in collaborazione con il britannico National Graphene Institute della Manchester University – ha modificato con il grafene un polimero particolarmente 'gommoso'. Gli studiosi, sotto la guida di Jonathan Coleman, hanno costruito in questo modo un sensore elettromeccanico ultrasensibile, in grado finanche di registrare la pressione esercitata dalle zampe di un ragno. In Corea del Sud, invece, i ricercatori del Center for Multidimensional Carbon Materials e dell'Institute for Basic Science hanno dimostrato sperimentalmente che il grafene può essere usato per combattere la corrosione del vetro. Sebbene il vetro abbia un'elevata resistenza agli agenti chimici, in alcune circostanze può essere indebolito da fenomeni corrosivi che ne limitano l'impiego nell'industria farmaceutica o ottica. Gli studiosi coreani hanno verificato sul campo che il grafene può contribuire a risolvere anche questo problema. In particolare, hanno immerso dei campioni di vetro per 120 giorni in acqua alla temperatura di 60°, dimostrando che mentre sulla superficie dei vetri non trattati si potevano osservare delle modifiche strutturali che ne diminuivano la resistenza, quelli ricoperti da uno strato di grafene erano sostanzialmente invariati anche dopo quattro mesi di trattamento.



## NON SOLO GRAFENE

Oggi la maggior parte delle applicazioni industriali sono legate ai nanotubi di carbonio e al grafene, e questo perché la ricerca ha permesso di abbassare il costo industriale della loro preparazione.

È però possibile che la fabbricazione degli altri materiali bidimensionali diventerà presto più semplice, con conseguenti minori costi. Sul numero di dicembre 2016 della rivista scientifica «2D Materials», un gruppo internazionale di 25 ricercatori – coordinato da Zhong Lin dell'Università dello stato della Pennsylvania – ha così illustrato le diverse tecnologie di produzione dei materiali bidimensionali.

Gli studiosi, tra l'altro, hanno mostrato che un miglioramento della tecnica di deposizione del vapore chimico chiamata Metal organic chemical vapor deposition potrebbe condurre proprio alla sintesi di ampie superfici di materiali bidimensionali del tipo 'dicalcogenuri di metalli di transizione', aprendo la strada alla loro fabbricazione industriale per la realizzazione di apparecchi elettronici.

A fronte di quanto sta accadendo, è difficile non rimanere colpiti dalla molteplicità delle possibili applicazioni dei materiali piatti. Un senso di stupore e attesa che accompagna anche il rapporto del World Economic Forum, secondo il quale «l'acciaio e il silicio, le fondamenta dell'industrializzazione del XX secolo, appaiono al loro confronto goffi e rozzi».

Non possiamo ancora dire se davvero tutte le previsioni si realizzeranno, ma se ciò accadesse, ci troveremmo alla soglia di una nuova rivoluzione: l'era dei materiali bidimensionali o, per essere più prosaici, di quelli 'piatti'



## BIBLIOGRAFIA

A. CAROBENE ET AL., *I materiali intelligenti, Lezioni di futuro*, «Il Sole 24Ore», dicembre 2015.

Z. LIN ET AL., *2D materials advances: from large scale synthesis and controlled heterostructures to improved characterization techniques, defects and applications*, «2D Materials» 3 (2016) 4, pp. 1-38.

NATIONAL SCIENCE AND TECHNOLOGY COUNCIL (U.S.), *Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering, and Technology*, «WorldCat», October 2016.

M. SHARON – M. SHARON, *Graphene: An Introduction to the Fundamentals and Industrial Applications*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken 2015.

A.U. SOKOLNIKOV, *Graphene for Defense and Security*, Taylor & Francis Inc. 2017.

E.L. WOLF, *Grafene. Proprietà e applicazioni*, Tecniche Nuove, Milano 2015.