

NANOGENERATORI PIEZOELETTRICI

di Anna Crestana

In quale contesto immaginereste di poter trovare dei generatori d'electricità dalle nanoscopiche dimensioni, capaci di alimentare dispositivi anch'essi minuscoli? Se state pensando a Star Trek e al dottor Spock, siete andati un po' troppo lontani. Questi "oggettini" sono, infatti, materia di studio nei laboratori del prof. Wang presso il Georgia Institute of Technology, negli Stati Uniti. È probabile che, tra qualche anno, essi saranno una realtà ancora più vicina a noi: potremo addirittura indossarli, invisibili esemplari di high-tech tra le fibre delle nostre comunissime T-shirt (da non lavare però in lavatrice ...).

La tecnologia si è mossa a grandi falcate verso il sempre più piccolo, il portatile, il compatto, il multi-funzione. Ma come si è arrivati a realizzare questi piccoli prodigi della tecnica? Vi sarà capitato di vedere, in vecchi film, computer così ingombranti da riempire intere stanze (Fig. 1): probabilmente avrete sorriso a quelle immagini, guardando il vostro telefono cellulare o l'I-Pod dei vostri figli. Tuttavia, quando pensiamo alla realizzazione delle moderne tecnologie, credo che in pochi poniamo attenzione ai successi ottenuti nella miniaturizzazione delle fonti di energia che permettono il loro funzionamento. Infatti, il computer grande come una stanza ed il blackberry di ultima generazione hanno almeno una cosa in comune: per poter funzionare ed esserci utili, devono ricavare energia da una qualche fonte.

È noto che molte risorse sono oggi rivolte alla miniaturizzazione dei dispositivi, sia quelli di uso comune sia quelli utilizzati in ambiti specialistici:

scientifico, medico, militare, nelle comunicazioni tra i primi. Naturalmente, però, tanto più piccoli sono il bio-sensore ed il nano-robot che si vogliono costruire, tanto più piccola deve essere la loro fonte di energia: in genere, infatti, ci si aspetta che essa abbia le loro stesse dimensioni. L'optimum sarebbe di poter disporre di un minuscolo generatore che permetta al device di essere indipendente da ogni fonte di ricarica esterna e di poter funzionare a lungo, senza aver bisogno di sostituire le batterie. È proprio questo uno degli obiettivi che il prof. Wang ed il suo gruppo di lavoro si sono prefissi: frutto della loro ricerca è un nanogeneratore piezoelettrico dalle dimensioni nanoscopiche, che può fungere da nano-batteria per dispositivi miniaturizzati.

Il principio di funzionamento

Costituente principale del nanogeneratore di Wang è l'ossido di zinco: fondamentali allo scopo sono le sue proprietà semiconduttrici e piezoelettrici. L'effetto piezoelettrico consiste nella capacità del cristallo di ZnO di convertire in corrente uno stress meccanico, di allungamento o contrazione.

Per costruire il loro nanogeneratore, il gruppo di lavoro di Wang ha dapprima predisposto un array di singoli cristalli di ZnO a formare "nanofili", fatti crescere su un substrato solido conduttore (Fig. 2) e liberi all'estremità opposta.

In seguito, a dimostrazione pratica del funzionamento del sistema, la punta di silicio coatizzata con platino di un AFM è stata fatta scorrere sulle estremità libere di questi nanofili. Il segnale registrato in uscita è stato attribuito all'effetto del



Figura 1: A sinistra, un ingombrante computer degli anni '60. Al centro: un I-Pod nano. A destra: un modello di blackberry.

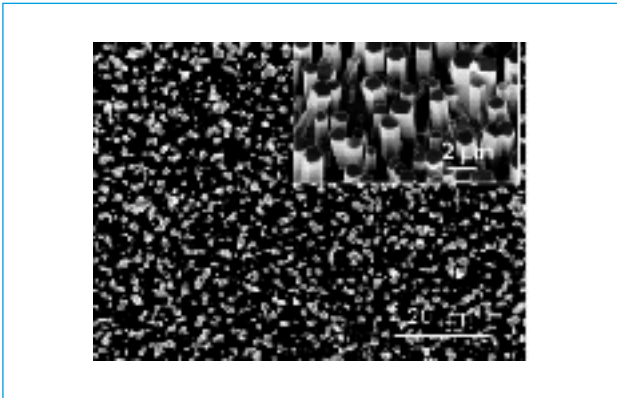


Figura 2: Immagine SEM di cristalli (nanofili) di ZnO su un substrato solido conduttore (da The new field of nanopiezotronics. *Materials Today*, p. 24).

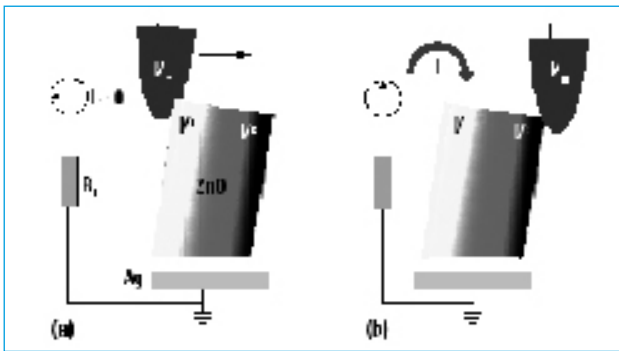


Figura 3: La figura schematizza il principio di attivazione del fenomeno piezoelettrico al passaggio della punta di un AFM sul cristallo di ZnO. Quest'ultimo si flette nella direzione di scorrimento della punta di silicio (a) coatizzata con platino. Si registra un passaggio di corrente quando la punta lascia il nanofilo, dall'estremità in compressione (b) (da Piezoelectric Nanogenerators for Self-Powered Nanodevices. *Pervasive Computing* vol. 7, p. 51).

contatto della punta sulle estremità dei cristalli: il fenomeno piezoelettrico si “innesca” al primo contatto della punta al Pt, quando questa flette il nanofilo di ZnO creando una zona in estensione ed una in compressione nella direzione di scorrimento della punta (Fig. 3a).

Il passaggio di corrente non si verifica quando la punta tocca la prima estremità del cristallo, quella in estensione, bensì quando essa termina il contatto con il nanofilo di ZnO e si allontana dall'estremità in compressione (Fig. 3b).

Alla superficie in estensione è assegnato un potenziale positivo, negativo a quella in compressione. La differenza di potenziale che si instaura in conseguenza a questo stress meccanico è dovuto alla polarizzazione degli ioni presenti all'interno del cristallo di ZnO (non si tratta di un fenomeno superficiale).

Per un singolo nanofilo, tale processo produce una corrente estremamente piccola, dell'ordine dei 1000-10000 elettroni. Per poter produrre correnti utili, si dovrebbe moltiplicare il numero di nanofili e fare in modo che tutti siano posti sotto stress meccanico allo stesso modo e contemporaneamente: il gruppo di Wang ha quindi costruito sistemi di nanofili, il più possibile della medesima altezza, ricoprendo un supporto solido. Sulle estremità libere dei nanofili ha fatto infine scorrere un elettrodo “a zig-zag” di silicio coatizzato con platino, a sostituire la punta del microscopio a forza atomica usata nel precedente esperimento.

Il disegno a zig-zag facilita il contatto con il sistema di nanofili di ZnO, disposti in parallelo. La differenza di potenziale corrisponde a quella del singolo cristallo, mentre la corrente totale generata corrisponde alla somma di quelle dei nanofili posti sotto stress meccanico al passaggio dell'elettrodo.

Il ruolo dei polimeri

Dopo aver verificato sperimentalmente il funzionamento del nanogeneratore piezoelettrico a base di ZnO, il gruppo di Wang ha rivolto l'attenzione all'obiettivo successivo: progettare il nanogeneratore in modo tale da poterlo poi costruire su larga scala e a costi contenuti. Altro obiettivo era renderlo adattabile come “nano-batteria” per dispositivi biocompatibili, impiantabili nel corpo umano. Allo scopo, serviva un materiale flessibile su cui far crescere i cristalli di ZnO, allineati.

Così come, nell'esperimento precedente, la punta di silicio coatizzata con platino era stata sostituita dall'elettrodo a zig-zag, così quest'ultimo è stato infine rimpiazzato da un'altra disposizione, più adatta al nuovo scopo: i cristalli di ZnO sono stati fatti crescere radialmente (Fig. 4, in basso) su fibre di Kevlar di circa 15 μm di diametro ed 1 cm di lunghezza; una fibra è stata poi coatizzata con oro, l'altra no. Facendo scorrere i nanofili metallici della fibra di Kevlar su quelli non coatizzati dell'altra, i ricercatori hanno riprodotto quel meccanismo di estensione/compressione sopra descritto ed hanno registrato in output il conseguente passaggio di corrente (circa 4 nA).

Il Kevlar è stato scelto poiché possiede elevate resistenza e stabilità termica ed è un buon conduttore elettrico. I cristalli di ZnO ricoprivano piuttosto uniformemente la superficie della fibra ed avevano diametro tra i 50 ed i 200 nm e lunghezza di circa 3,5 μm .

Attorcigliando le due diverse tipologie di fibre di Kevlar e facendole scivolare ciclicamente una sull'altra si innesca il fenomeno piezoelettrico: le estremità libere dei nanofili di ZnO (coatizzati e non) si trovano a scorrere le une sulle altre come schematizzato in Figura 4, in basso. Un po' come sfregare tra loro le setole di due spazzolini

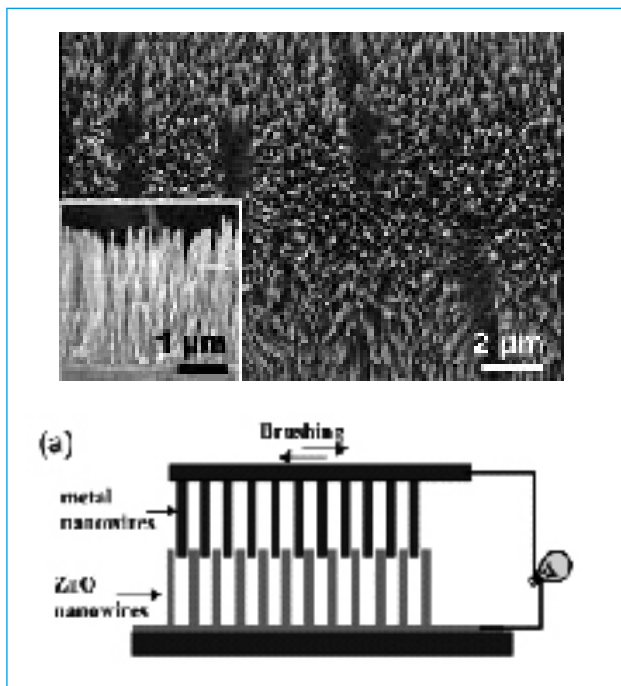


Figura 4: In alto: immagine SEM dei cristalli di ZnO disposti radialmente su una fibra di Kevlar. In basso: la figura schematizza il principio di attivazione del fenomeno piezoelettrico, tramite sfregamento di due fibre di Kevlar ricoperte da cristalli di ZnO, una coattizzata con oro, l'altra no (immagini tratte da Towards Self-Powered Nanosystems: from Nanogenerators to Nanopiezotronics. *Adv Funct Mater* 2008, p. 10).

dal manico molto flessibile, oppure ... due lunghi millepiedi!

I cristalli di ZnO sono stati fatti crescere in direzione radiale sulla superficie della fibra, ma alla loro base sono in realtà interconnessi gli uni con gli altri: in questa disposizione, è come se un film di ZnO ricoprisse la superficie della fibra di Kevlar. Questo film funge da elettrodo, necessario per il segnale in output.

I ricercatori del gruppo di Wang hanno inoltre utilizzato un agente legante (tetraetossisilano) depositato alla base dei nanofili per aumentare la robustezza meccanica e la stabilità dei (relativamente) lunghi nanofili di ZnO, migliorando quindi la durata del nanogeneratore.

Durante lo scorrimento delle fibre ed il conseguente fenomeno piezoelettrico che si instaura tra i nanofili, si genera una differenza di potenziale in cui quello positivo è sulla superficie in estensione, quello negativo sulla superficie opposta in compressione. La corrente generata dal sistema scorre dallo strato di Au (collegato ad un circuito esterno di misura) ed è la somma delle correnti dei singoli nanofili.

Il moto di scorrimento tra le fibre può essere provocato ad esempio da forze esterne a bassa frequenza come piccole vibrazioni, movimenti del

corpo, oscillazioni provocate da una leggera brezza, onde sonore causate dal traffico cittadino: se il "nano-device" fosse innestato tra le fibre di una T-shirt, il movimento del nostro corpo sarebbe sufficiente per farne funzionare la nano-batteria.

Lo stesso gruppo di lavoro ha prodotto un secondo tipo di nanogeneratore piezoelettrico. In questo caso, il movimento meccanico sui cristalli di ZnO è imposto dallo swelling di due diversi polimeri sensibili all'umidità dell'ambiente circostante. Si tratta di una struttura multi-strato ove si alternano layers di ZnO, poliN-isopropil acrilammide (PNIPAM) e poli(dialildimetil ammonio cloruro) (PDADMAC).

Lo strato di PDADMAC è depositato per primo su quello di ZnO, che è quindi reso carico positivamente. Dopodiché, entrambi sono immersi in una soluzione di PNIPAM. Il processo viene quindi ripetuto secondo necessità.

Esponendo questo sistema multistrato ad un ambiente umido, si induce l'effetto piezoelettrico sui layers di ZnO: essi infatti subiscono una tensione (contrazione ed espansione asimmetriche) causata dallo swelling per idratazione degli strati polimerici. Ciò che si ottiene è quindi un "nanosensore" sensibile ai cambiamenti di umidità.

La natura e la destinazione d'uso dei nano-dispositivi supportati dai nanogeneratori di Wang potrebbero essere tra i più vari: bio-sensori impiantabili per il controllo di parametri fisiologici come il livello di glucosio nel sangue, nano-robot a uso militare in zone dove non siano disponibili fonti energetiche "convenzionali", nano-sensori per individuare tossine o per registrare dati ambientali, e così via. Certo, c'è ancora strada da fare prima di veder realizzata questa tecnologia nella vita di tutti i giorni; ora, però, il mondo di Star Trek sembra un po' più vicino...

Bibliografia

- Lao CS, Kuang Q, Wang ZL, Park MC, Deng Y. *Polymer functionalized piezoelectric-FET as humidity/chemical nanosensors*. *Applied Physics Letters* 2007;90.
- Qin Y, Wang X, Wang Microfibre ZL. *Nanowire hybrid structure for energy scavenging*. *Nature* 2008;451:809-13.
- Wang ZL, Wang X, Song J, Liu J, Gao Y. *Piezoelectric Nanogenerators for Self-Powered Nanodevices*. *Pervasive Computing* 2008;7:49-55. Sito: www.computer.org/pervasive
- Wang ZL. *Self-Powered Nanotech*. *Scientific American* 2008:82-87. Sito: www.SciAm.com
- Wang ZL. *The new field of nanopiezotronics*. *Materials Today* 2007;10:20-8.
- Wang ZL. *Towards Self-Powered Nanosystems: From Nanogenerators to Nanopiezotronics*. *Adv Funct Mater* 2008;18:1-15. Sito: www.afm-journal.de www.nanoscience.gatech.edu.zlwang