

UN APPROCCIO GREEN ALLA PRODUZIONE DI GRAFENE

Dal grafene si sono ottenuti, in tempi relativamente brevi, diverse applicazioni commerciali che mostrano migliorie rispetto allo stato dell'arte ed alcune sono già utilizzate nella vita di tutti i giorni. Come viene prodotto il grafene, quale tecnologia scegliere, quali sono i costi per il suo utilizzo e qual è l'affidabilità del prodotto finito, sono spesso le domande che l'industria rivolge a chi propone grafene o i suoi derivati nei più disparati settori industriali.



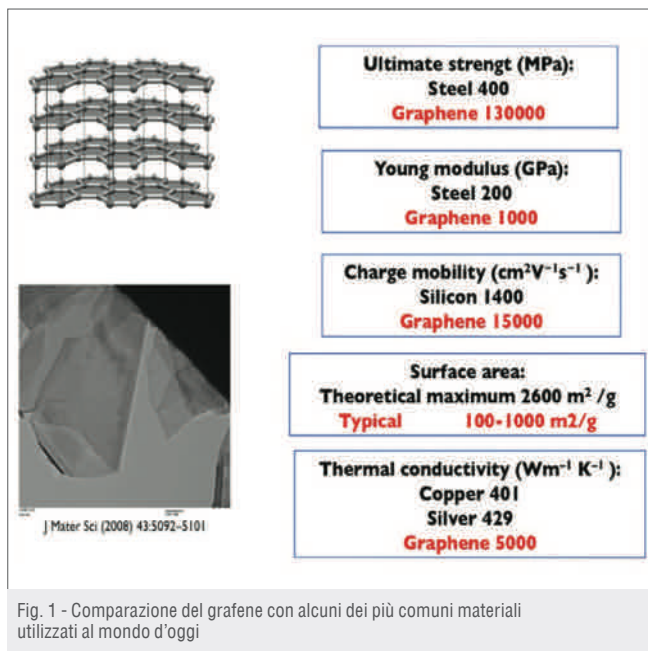
La matita e il grafene

La grafite diventò largamente conosciuta solo dopo l'invenzione della matita nel 1564 [Petroski, 1989]. La sua utilità deriva dal fatto che la mina contenuta al suo interno sia costituita da strati di grafene tenuti assieme da forze deboli di van der Waals; tali forze garantiscono il distacco di frammenti grafitici durante la scrittura generando il classico segno e colore della matita. Il grafene, pur essendo l'unità base della grafite, è stato individuato [Novoselov *et al.*, 2004] solo dopo 440 anni dalla scoperta della grafite. Il principale fattore imputabile a questo ritardo fu l'assenza di aspettativa sulla sua esistenza. A conferma di ciò, settant'anni fa Landau e Peierls discussero sul fatto che cristalli 2D fossero termodinamicamente instabili, essendo quindi descritto solamente come "materiale accademico" [Landau, 1937;

Peierls, 1935]. Geim, premio Nobel nel 2010 per la Fisica, nel 2007 affermò come non esistesse nessuna metodologia o strumento per la ricerca di frammenti nanometrici grafitici su aree macroscopiche [Geim e MacDonald, 2007], infatti la scoperta del grafene fu la combinazione di spirito di osservazione e buona sorte. Grazie al leggero effetto ottico che si ha quando questo materiale viene depositato sopra uno strato di SiO₂ spesso 300 nm fu possibile, utilizzando un microscopio ottico, osservarlo e successivamente caratterizzarlo con la strumentazione odierna [Abergel *et al.*, 2007; Casiraghi *et al.*, 2007]. È curioso, inoltre, come utilizzando uno strato di SiO₂ spesso 315 nm (ovvero il 5% in più) il grafene risulti completamente invisibile.

Il grafene nel dettaglio

Il grafene è il nome dato ad un foglio di atomi di carbonio ibridizzato sp², perfettamente arrangiato in una struttura 2D a nido d'ape. Ha riscontrato grande successo nella comunità scientifica internazionale in quanto può essere considerato il materiale più sottile mai scoperto prima, come anche il più resistente. Il grafene è forte, 200 volte più dell'acciaio, ha la proprietà di sostenere densità di carica elettrica sei volte superiore al rame, mostrando in concomitanza una conduttività termica e uno spessore da record. È impermeabile ai gas, è così denso che nemmeno l'elio, il più piccolo gas atomico, può attraversarlo. È quasi trasparente, può essere considerato facilmente come una piattaforma chimica su cui creare strati molecolari monoatomici e favorire reazioni chimiche. Una ugualmente importante motivazione per la quale il grafene ha riscontrato enorme successo è nella particolare e unica natura dei suoi trasportatori di carica. Queste quasiparticelle, chiamate fermioni senza massa di Dirac, e la loro relativistica descrizione è stata conosciuta per molti anni solo teoricamente; con il grafene si è fornito un *workbench* reale per lo studio di questi fenomeni di elettrodinamica quantica (QED) semplicemente misurando le sue proprietà elettriche [Semenoff, 1984; Haldane, 1988; Gorbar *et al.*, 2002] (Fig. 1).



Applicazioni

Il grafene grazie alle sue proprietà si propone di sconvolgere il mondo odierno con un'infinità di possibili applicazioni: grazie alle sue proprietà elettriche si propone di diventare il futuro sostituto dell'ITO (indium tin oxide), di essere l'elemento base per transistor e microprocessori, Oled, celle solari; prodotto in film si può utilizzare in schermature elettriche EMI e RF e, grazie alle sue dimensioni estremamente ridotte e alle sue capacità conduttive, può essere utilizzato per preparare inchiostri e supercapacitori. Riferendoci alle sue proprietà meccaniche combinate alle caratteristiche elettriche, può essere impiegato per composti ad alta conducibilità elettrica, ad alte prestazioni meccaniche, per schermature elettriche nel campo eolico e aeronautico. Il grafene è caratterizzato da un'alta "aspect ratio" (lunghezza e larghezza elevati, micron, con spessore atomico, Angstrom) il che lo rende una piattaforma chimica per l'aggraffaggio di molecole e la modulazione di reazioni chimiche come anche trasportatore di farmaci all'interno delle cellule. La presenza di una grande quantità di possibili applicazioni si scontra oggi con la difficile gestione e produzione di questo materiale. Il grafene, come quello scoperto dai due premi Nobel Geim e Novoselov nel 2004, presenta lo svantaggio di esser stato prodotto via *scotch tape*. Lo *scotch tape* o *peel off* è una metodologia che, tramite l'ausilio di un semplicissimo scotch e della grafite adesa sulla parte adesiva del nastro, dà la possibilità, dopo vari passaggi di attacca-stacca, di sfogliare la grafite fino a farle raggiungere spessori inferiori al nanometro. Purtroppo la metodologia descritta, anche se riesce a produrre un materiale con una qualità cristallina ottima, ha lo svantaggio della quantità, si impiegherebbero secoli a produrre un chilo di grafene, per questa motivazione si è ricorsi ad altre metodologie.

Produzione industriale

La produzione industriale odierna di grafene ha due principali vie, "bottom up" e "top down". Partendo dalla bottom up, ovvero dal più piccolo

building block, un atomo di carbonio, al materiale finito, una distesa enorme di atomi di carbonio, le principali metodologie sono: CVD (chemical vapour deposition), segregazione del SiC e plasma con metanolo. La CVD sfrutta l'ausilio di gas a base carbonio ed elevate temperature (prossime e a volte superiori ai 1.000 °C) per far crescere su substrati metallici, in genere rame, il grafene. Questo a sua volta viene fatto aderire su una superficie diversa sul lato libero, in genere un polimero trasparente, e conseguentemente deposto in un bagno chimico al fine di eliminare il rame permettendo così al fruitore finale di disporre di questo materiale su diversi substrati. Con questa metodologia si riescono al momento ad ottenere produzioni di 200.000 m²/anno e qualità di prodotto molto elevate.

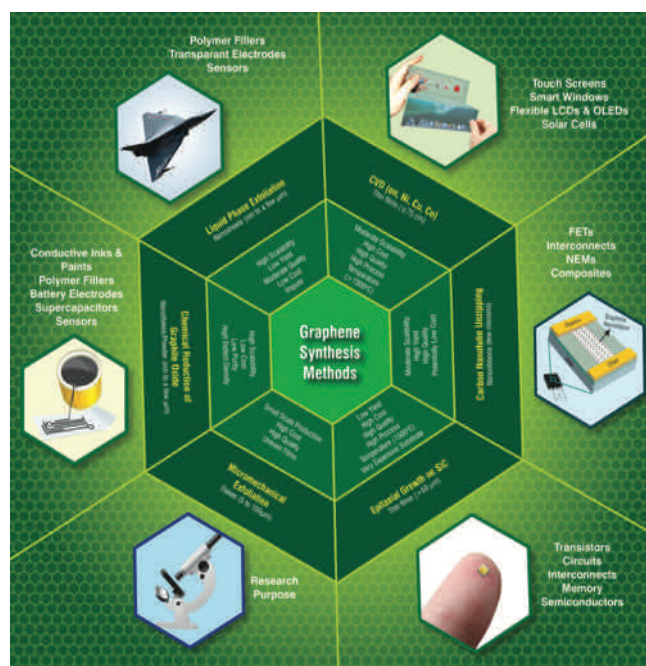
La segregazione del carburo di silicio, SiC, avviene ad elevate temperature in ultra alto vuoto e su supporti metallici. Al momento, dato la complessità del processo, non si conoscono a pieno le potenzialità di questa produzione.

Il plasma con metanolo (PECVD, plasma enhanced chemical vapor deposition), è un metodo simile al CVD ma sfrutta l'ausilio di plasma per la deposizione di film sottili su superfici. Difficile la stima sulle sue potenzialità.

Passando ora ai metodi "top down", ovvero dall'alto verso il basso, si andranno a prendere in considerazione per questa tipologia di processo i materiali dove il grafene è già presente in grande quantità, per esempio la grafite. In questa tecnica produttiva possiamo ulteriormente dividere i settori di produzione per via meccanica o per via chimica. Mediante produzione meccanica troviamo il metodo di produzione "peel off" e la macinazione della grafite espansa.

Il metodo "peel off", prima descritto, viene utilizzato solo in ambito di ricerca, data la scarsa produzione, anche se di ottima qualità.

La macinazione della grafite espansa, pur generando un grafene di qualità inferiore, permette di arrivare ad una produzione industriale di circa 300 t/anno.



Technology	Materials	Condition	Chemicals
CVD, SiC	Supported mono, few-layers graphene	~ 1.000 °C, UHV	For film release or Cu dissolution
Peel off	Few graphene sheets on silicon	Ambient	
Expanded graphite milling	Few layers graphene on powder at high surface area	~ 800 °C	Acid or others for intercalation
GO	Suspend water solution, membrane or powder	Ambient	Strong oxidizing agents, acids for purification
R-GO	Powder at high surface area	>800 °C	or strong reducing agents
Liquid exfoliation solvent	Few layers graphene suspended in solvent	Ambient	Solvents
Liquid exfoliation water	Few layers graphene suspended in water solution	Ambient	Soap, polymers, DNA, etc.

Tab. 1

Nei metodi top down con meccanismi chimici si annoverano: esfoliazione con sistemi ossido-riduttivi e esfoliazione utilizzando agenti intercalanti.

Meccanismi ossido-riduttivi portano alla produzione di ossido di grafene (GO), tramite l'ausilio di potenti agenti ossidanti o metodi elettrochimici. Il materiale esfoliato con questa metodologia presenta un cambio della sua natura chimica, che chiaramente dipenderà dal tipo di agente chimico utilizzato e dall'eventuale successiva riduzione a grafene ossido ridotto, R-GO. La produzione con questo sistema porta al momento a rese intorno alle 300 t/anno.

L'esfoliazione liquida utilizza composti chimici intercalanti, quali solventi, surfattanti o anche polimeri, che vanno quindi a disporsi tra i vari spazi intercrystallini e, tramite l'ausilio di bagni sonicatori, dà la possibilità di separare i fogli grafene di buona qualità.

Nella Tab. 1 è riportato un breve riassunto di quanto disponibile oggi in commercio.

Problematiche...

"Più grande è la scoperta più tempo sarà richiesto per applicarla" disse il premio Nobel Konstantin Novosëlov nel 2012 in un'interessante *review* su *Nature*. Infatti, sebbene il grafene sia ricco di ottime qualità, con questo materiale lo scale up di un processo industriale risulta difficoltoso. Procedendo ad un'analisi dei processi precedentemente esposti si nota come un processo in temperatura è in genere, più economico di uno in ultra alto vuoto. L'utilizzo di acidi forti, agenti ossidanti o riducenti durante i processi di esfoliazione porta ad elevati costi nello smaltimento dei reflui chimici. Il GO prodotto con metodi ossido-riduttivi è isolante, con proprietà ben lontane da quelle del suo parente più stretto, il grafene. I solventi utilizzati sono a volte di natura pericolosa e le sostanze esfolianti inquinano il grafene andandosi ad adsorbire sulla sua superficie. La maggior parte dei processi che non sia CVD o "peel off" produce grafene di alcuni strati che non è il grafene singolo strato,

sia per proprietà morfologiche sia per proprietà fisiche.

Oggi le metodologie menzionate precedentemente propongono una vasta gamma di diversi grafeni in vendita da cifre che partono dai 300 €/kg, relativi ai sistemi di macinazione ed esfoliazione liquida, ai 200 k€/m² per sistemi di produzione complessi e qualità di prodotto elevati come CVD e segregazione del SiC.

GNEXT

GNext è una giovane azienda bolognese con un solido background in R&D e una produzione di grafene con tecnologia proprietaria unica al mondo. Il nostro team, costituito da membri provenienti sia dal mondo della ricerca che dall'industria, sviluppa applicazioni che sfruttano il grafene già dal 2010. GNext si propone come azienda chiave nella produzione e nell'individuazione di applicazioni reali e collabora attivamente con il cliente curando il trasferimento tecnologico dal laboratorio alla produzione industriale cercando di fornire soluzioni personalizzate in base alle richieste.

Il processo sviluppato oltre ad essere estremamente economico, è stato sviluppato con l'obiettivo di raggiungere la massima sostenibilità ambientale, limitando a quasi zero gli scarti e riciclando tutte le materie prime non reagite, ad esempio il materiale grafiteo e di liquidi di esfoliazione vengono riciclati totalmente da anni.

Il processo è studiato al fine di ridurre al minimo i consumi energetici ricavando il massimo dal riciclo, dove anche le acque di lavaggio vengono riutilizzate all'interno del processo.

La forza dell'approccio alla produzione il più ecologico possibile, forse l'unico possibile per una start up, si traduce in un processo:

- economico;
- facilmente scalabile;
- gestibile da una piccola azienda;
- minori costi per eventuali studi su impatto ambientale;
- ridotti rischi per la salute.

I prodotti

GNext produce ma sviluppa anche applicazioni tecnologiche che utilizzano grafene. La nostra produzione si basa su sospensioni acquose di grafene multilayer che possono essere facilmente risospese in altri solventi in base alle richieste del cliente: bassa quantità di agenti esfolianti non tossici, nessun processo di ossidazione, nessuna presenza di polveri sospese o di sostanze volatili nocive. I prodotti vanno dai film polimerici, che diventano conduttivi grazie ad un sottile strato di soluzione grafenica, a circuiti conduttivi stampati con l'inchiostro G-Ink (resistenze <4 ohm/sq/mil) con processi industriali come flexo e rotocalco, produzione di masterbatch e modifica di grafeni commerciali per rendere i prodotti esenti da fini che garantiscano maggiore stabilità e dispersione.

A Green Approach to Graphene Production

From graphene, in a small time period, we have got different applications and commercial products normally used in the people life. How graphene is made, which kind of technology choose, how much money is needed or which kind of reliability graphene is able to prove, these questions ask to the graphene producers the industrial world.