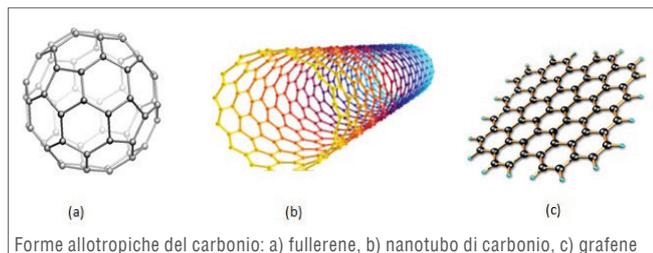


# NANO CARBONI. DALLA RICERCA AL MERCATO



Circa 30 anni fa le forme allotropiche note del carbonio erano la grafite ed il diamante, ma la configurazione elettronica  $1s^2 2s^2 2p^2$  poteva far prevedere che questo elemento potesse formare varie strutture, disordinate o cristalline, potendo esistere in 3 diverse ibridizzazioni,  $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$ .

## I fullereni

La scoperta del fullerene [1], un cluster ad elevata stabilità costituito da 60 atomi di carbonio, nasce dalla sperimentazione sulla vaporizzazione di grafite per studiare il meccanismo di formazione di molecole a catena lunga di carbonio nello spazio inter- e circumstellare. Fu ipotizzata una struttura di icosaedro tronco, con 60 vertici e 32 facce (12 pentagoni e 20 esagoni), battezzata Buckminsterfullerene, dal nome dell'architetto americano Buckminsterfuller, che progettò grandi cupole geodesiche, simili nella struttura al C60. La scoperta fruttò il Nobel per la Chimica a Curley, Kroto e Smalley nel 1996. Nel 1991 Jack Howard (Dipartimento di Ingegneria chimica del MIT a Boston) rese per la prima volta concreto il trasferimento dal laboratorio alla produzione, sviluppando e brevettando la prima tecnica per la produzione di fullerene in fiamma dalla combustione di una portata di idrocarburo alimentata ad un bruciatore bidimensionale [2] (Fig. 1).

Nel 2001 Howard fondò poi Nano-C, che sviluppò la commercializzazione di fullerene (purezza >98%) o miscele di fullereni, ottimizzando le condizioni operative di un bruciatore tridimensionale



Fig. 1 - Produzione di fullerene. Dalla vaporizzazione sotto vuoto della grafite alla combustione di idrocarburi

Fullereni, nanotubi di carbonio, grafene hanno eccezionali proprietà, ma le ricadute di mercato sono ancora inferiori alle aspettative per la difficoltà di produrli di alta qualità, su larga scala, a basso costo. Attualmente, sono prevalentemente impiegati in nano compositi, inchiostri, rivestimenti.

(Fig. 1) ad alta capacità produttiva, ed eliminando sostanzialmente gli stadi di purificazione (estrazione, separazione per cromatografia liquida), necessari nel caso del metodo ad arco tra elettrodi di grafite.

La struttura del C60 con una geometria unica (sferica, ad elevata simmetria), la possibilità di incapsulare etero atomi nei 7 Å di diametro, la stabilità chimica, il basso valore di band gap, la facile riducibilità, la forte elettronegatività, l'elevata coniugazione senza super aromaticità, l'elevata idrofobicità e la totale insolubilità in acqua sono proprietà intrinseche abbastanza uniche, che sembravano aprire nuovi orizzonti di conoscenza ed applicazione. Con l'introduzione di metalli si osservò la generazione di superconduttività, rispettivamente a 19 e 33 K in K3C60 e RbCs2C60. L'ottenimento di numerosi altri fullereni a più elevato numero di atomi di carbonio, diventati noti come "bucky balls", contribuiva ad alimentare prospettive applicative. Le principali applicazioni proposte erano le seguenti: maschere per circuiti su wafer di silicio, fotorivelatori organici per imaging, celle solari organiche ad etero giunzione, transistori organici ad effetto di campo.

In realtà, i fullereni non hanno mai veramente "sfondato" sul mercato, rispetto alle aspettative.

Oggi, il settore biomedico sembra quello più promettente per questi materiali, accanto alle applicazioni correnti (celle fotovoltaiche, batterie, supercondensatori, lubrificanti). Un crescente interesse per i fullereni deriva infatti dalle loro proprietà antiossidanti, cento volte più efficaci rispetto alla vitamina E, dovute all'elevata e rapida reattività verso i radicali liberi, causa del danneggiamento o della morte delle cellule. La Vitamin C60 BioResearch Co. [4] nel 2005 immette sul mercato il "Radical sponge", primo prodotto cosmetico a base di fullerene, nel 2009 l'antirughe "Lipofullerene". Nuovi prodotti (Veil fullerene e Moist fullerene) sono stati lanciati nel 2015. È da notare che, come le precedenti formulazioni, tutti questi prodotti contengono quantità minime di fullerene (minori dello 0,03% in peso!), a compensazione del suo costo, mediamente elevato.



	Modulo di Young [GPa]	Resistenza a trazione [GPa]	Densità [g/cm <sup>3</sup> ]
MWNT	1.200	~150	2,6
SWNT	1.054	75	1,3
SWNT (fasci)	563	~150	1,3
Grafene (nel piano)	350	2,5	2,2-2,6
Acciaio	208	0,4	7,8
Kevlar	60-180	3,6-3,8	1,44

Tab. 1 - Proprietà meccaniche di nanotubi di carbonio privi di difetti a confronto con grafene e altri materiali

	SWNT	MWNT
Lunghezza da meno di 100 nm a parecchi centimetri		
Diametro	0,8-2 nm	5-20 nm
L/D	100-40.000.000	20-2.000.000
Conducibilità termica	3.500 W/mK >diamante	-
Acciaio	-	100 GPa

Tab. 2 - Altre caratteristiche di nanotubi di carbonio a parete singola e multipla

### I nanotubi di carbonio

La scoperta dei nanotubi di carbonio a parete multipla (MWNT) (1991) è attribuita a S. Iijima [5], che due anni dopo [6] scoprì quelli a parete singola (SWNT). In realtà, evidenze sperimentali di strutture simili erano state riportate già nel 1976 da Endo [7] e addirittura nel 1952 da ricercatori in Unione Sovietica [8]. Alcune caratteristiche dei nanotubi di carbonio sono riportate nelle Tab. 1 e 2. È importante sottolineare che le proprietà di questi materiali possono essere modificate mediante funzionalizzazione chimica, anche ai fini della loro solubilità e biocompatibilità, della compatibilità in compositi, del rilascio controllato di farmaci.

Per la loro preparazione, accanto all'arco elettrico o l'ablazione laser, la tecnica più efficace e scalabile, è la Chemical Vapor Deposition (CVD), che, in presenza di catalizzatore (CCVD su metalli di transizione), consente un efficace controllo del processo e quindi delle caratteristiche dei nanotubi di carbonio (CNT), prodotti a partire da un precursore del carbonio, tipicamente un idrocarburo.

Quando nel Dipartimento di Ingegneria chimica e alimentare e poi nel Centro NANOMATES dell'Università di Salerno cominciammo ad occuparci di CNT, fu chiara la necessità di identificare uno spazio originale di ricerca, considerata la grandissima quantità di pubblicazioni che apparivano sull'argomento. Si scelse l'approccio dello studio del processo, secondo i principi dell'ingegneria delle reazioni chimiche (reattore in flusso, analisi in linea in continuo, formulazione del sistema supporto-catalizzatore, caratterizzazione step-by-step del catalizzatore, ottimizzazione delle condizioni operative), al fine di realizzare un processo di crescita controllata di nanotubi di alta qualità e purezza, caratteristiche geometriche (diametro, lunghezza, spessore) diverse,

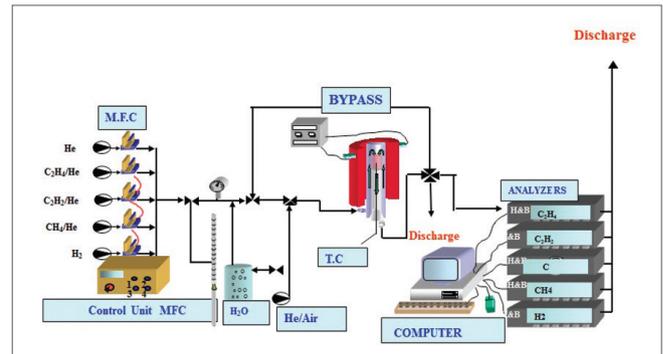


Fig. 2 - Impianto sperimentale utilizzato per la preparazione dei CNT

costi contenuti. Con questo approccio, abbiamo prodotto una buona quantità di ricerca, nella scia dell'evoluzione in questo settore che si andava sviluppando nel mondo. In Fig. 2 è riportato lo schema dell'impianto sperimentale da noi realizzato ed impiegato per produrre CNT e grafene.

Qui di seguito sono riportati alcuni esempi dei risultati ottenuti.

Abbiamo sviluppato un nano sensore di temperatura costituito da uno strato bidimensionale di MWNT, a spessore controllato, caratterizzato da velocità di risposta e stabilità maggiore rispetto a sensori tradizionali (Ge, Si e Pt), stabilità per tempi lunghi, linearità di risposta in un intervallo di temperatura di parecchie centinaia di gradi centigradi [9]. Nel progetto europeo CATHERINE (Carbon nAnotube Technology for High-speed nExt-geneRation nano-InterCONNECTIONs), la necessità di impiegare nanotubi di carbonio in parallelo, lunghi circa 90 micron, è stata soddisfatta realizzando la crescita all'interno dei nano pori di una membrana di allumina, in assenza di catalizzatore. La membrana agisce da struttura template dei nanotubi, tutti di uguale lunghezza e diametro, e consente la realizzazione dei componenti base delle interconnessioni (Fig. 3) [10, 11].

Le eccezionali proprietà di conducibilità termica dei nanotubi di carbonio possono essere sfruttate per la gestione termica di sistemi di microelettronica ad elevata densità di potenza, che determina un innalzamento della temperatura che può diventare insostenibile anche per materiali come il rame, tipicamente impiegati per questo tipo di applicazioni. Ad esempio, per smaltire il calore generato da dispositivi tipo flip-chip in microelettronica, abbiamo realizzato la crescita di foreste ordinate di nanotubi di carbonio sulla superficie di specifici supporti (Si, GaN), sulla quale sono depositate in maniera controllata, mediante

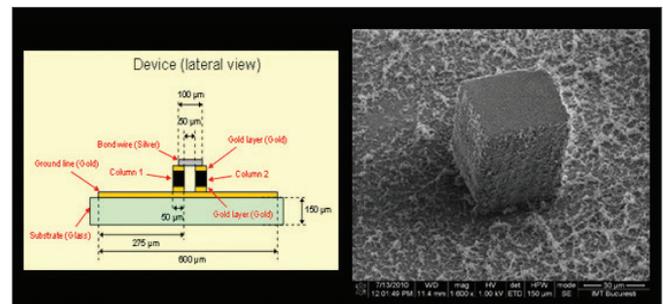


Fig. 3 - Schema di dispositivo per interconnessioni e particolare della colonnina costituita dal composito membrana di allumina/CNT

Mobilità dei portatori di carica [cm <sup>2</sup> /V·s]	~200.000
Conducibilità Termica [W/m·K]	~5.000
Trasparenza [%]	~97
Area superficiale specifica [m <sup>2</sup> /g]	~2.600
Modulo di Young [TPa]	~1
Resistenza a trazione [GPa]	~1.100
Band gap [-]	~0

Tab. 3 - Proprietà meccaniche, elettriche e termiche del grafene

*microcontact printing*, nano particelle di ferrite di Ni o di Co (3-4 nm di diametro), che agiscono da catalizzatore per la crescita dei nanotubi. I nanotubi hanno la stessa lunghezza e lo stesso diametro, costituendo la foresta ordinata che, in questo caso non ha bisogno di una struttura “portante”, come abbiamo visto nel caso delle membrana di allumina, poiché, data la ridotta lunghezza (meno di 10 micron), i nanotubi si autosostengono [12].

La stessa competenza acquisita per il patterning catalitico di diversi supporti ha consentito di realizzare nanodosimetri per radiazioni X, da impiegare in radioterapia, radiodiagnostica, esposizione personale e ambientale [13]. Tali nanodosimetri, basati sul principio della camera di ionizzazione, consentono misure in tempo reale con risposta lineare, alimentando la camera con tensioni di solo qualche unità di volt e quindi permettendone l'impiego per applicazioni *in vivo*. Su uno degli elettrodi è stata fatta crescere una foresta di nanotubi (Fig. 4), secondo la tecnica descritta sopra, o uno strato di grafene. Le prestazioni di tali dispositivi hanno generato un notevole interesse applicativo, ottenendo il primo posto nella sezione Life Science del Premio Nazionale Innovazione nel 2012, e generando la costituzione dello spin off NARRANDO.

**Nanocarboni e sport**

Quello delle attrezzature sportive è uno dei principali settori del mercato dei CNT, destinato a crescere ulteriormente nei prossimi anni. I CNT sono il componente più ampiamente presente nelle attrezzature sportive, le cui prestazioni migliorano per la presenza di nano materiali, poiché i CNT sono 100 volte più resistenti, ma 6 volte più leggeri dell'acciaio.

Questo mercato, dominato dagli USA con il 40% circa, ha un valore di circa 70 miliardi di euro, cui i CNT contribuiscono per circa mezzo miliardo, assorbendo il 15% circa del loro consumo. Il prezzo medio dei CNT è intorno ai 100 euro/kg, relativamente elevato, poiché l'impiego per tale mercato è ancora indirizzato a prodotti destinati ad un numero non elevato di consumatori, con maggiori esigenze di prestazioni e quindi di qualità.

Racchette da tennis, palle e mazze da golf, mazze da hockey e da baseball, sci, canne da pesca, biciclette, archi da tiro, contengono differenti nano materiali, ma prevalentemente nano carboni [14].

**Il grafene**

E nel 2004 all'Università di Manchester si annunciava la scoperta del grafene [15], ottenuta “giocando” con grafite e nastro adesivo come

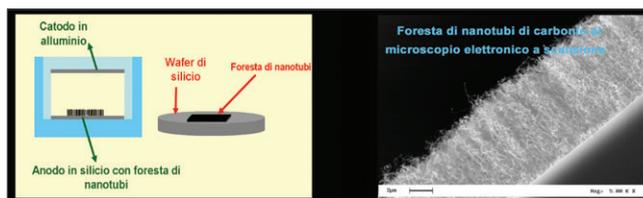


Fig. 4 - Schema della camera di ionizzazione e immagine SEM della foresta di nanotubi

strumento di esfoliazione della struttura a strati della grafite! La scoperta fruttò anche in questo caso il Nobel nel 2010 ai fisici Geim e Novoselov.

Un singolo foglietto di grafite o, se si vuole, la parete srotolata di un nanotubo a parete singola, quindi un materiale bi-dimensionale, dello spessore di un atomo, dalle eccezionali proprietà di conducibilità, trasparenza, durezza, flessibilità, impermeabilità (Tab. 3). Le particolari proprietà elettroniche dovute al confinamento degli elettroni nella geometria esagonale a nido d'ape del singolo strato facevano prevedere una possibile rivoluzione nell'elettronica, al di là quindi del silicio.

Tuttavia, produrre grafene non è facile, specialmente se si vogliono ottenere foglietti o fogli a singolo strato di grafene di alta qualità. Le tecniche impiegate (Fig. 5) sono di tipo bottom-up (chemical vapor deposition o crescita epitassiale su carburo di silicio), oppure top-down (esfoliazione meccanica, o in fase liquida di grafite, esfoliazione chimica di ossido di grafite). Occorre notare che si è generata una certa confusione rispetto alla definizione di materiali a base di grafene (grafene, ossido di grafene, ossido di grafite, ossido di grafene ridotto), che richiederebbero una sistemazione di nomenclatura.

Un'interessante valutazione sulla direzione della ricerca verso la produzione su larga scala di grafene di alta qualità a basso costo mediante strategie semplici ed eco-compatibili è l'analisi di oltre 200 brevetti, pubblicata in [16]. Le tecniche prevalenti sono la CVD per grafene di elevata qualità e l'esfoliazione per prodotti di minore qualità. Le grandi multinazionali sono indirizzate verso prodotti per applicazioni in elettronica e optoelettronica a base di film sottili ad alta area di grafene di alta qualità via CVD, mentre le start up guardano alla produzione su larga scala, via esfoliazione, di “nano fogli” di grafene a più strati per prodotti meno sofisticati, quali compositi, elettrodi, inchiostri conduttivi, rivestimenti.

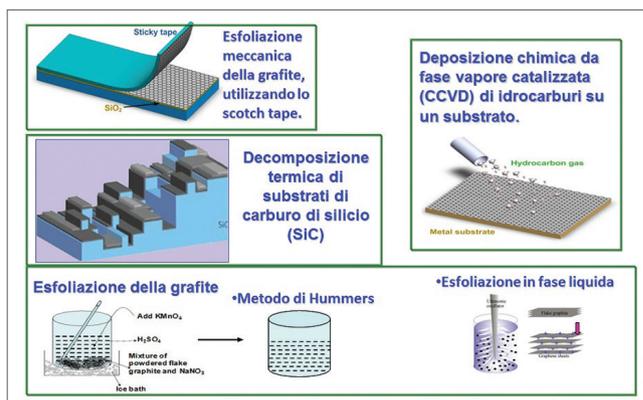


Fig. 5 - Tecniche di produzione del grafene



Fig. 6 - Immagine TEM di nanofoglietti di WS2

Molte società producono grafene in piccole quantità, soprattutto via CVD. Il mercato è attualmente dominato dalle vendite per fini di ricerca, ma tra 10 anni si prevede che più della metà del mercato possa essere occupato da applicazioni nel settore dei compositi e dell'accumulo di energia (batterie, supercondensatori). Se si raggiungesse un costo di circa 10 euro/kg, il nano grafene diventerebbe competitivo con i nanotubi di carbonio per queste applicazioni. Si prevede che nel futuro più prossimo un po' più del 10% del grafene prodotto sarà impiegato per inchiostri e rivestimenti. Più tempo ci vorrà per le applicazioni sofisticate in elettronica e optoelettronica.

Il mercato (oggi 65 milioni di euro) è previsto decuplicarsi in 5 anni, la capacità produttiva (28 tonnellate nel 2010) si stima possa incrementarsi di venti volte nel 2017.

Nel 2011 la Vorbek-materials annuncia quello che forse è stato il primo prodotto commerciale a base di grafene, un imballaggio antifurto che impiega Inchiostro al grafene [17].

Nel 2014 Directa Plus [18] inaugura a Lomazzo, Como, uno stabilimento (il più grande d'Europa, secondo la Società) per la produzione di 30 t/anno di platelets di grafene, prodotto secondo una tecnica proprietaria, basata sulla esfoliazione della grafite naturale mediante intercalazione e successivo trattamento termico al plasma. Il materiale, molto povero di difetti, viene venduto per l'impiego nei trattamenti per la purificazione di aria e acqua, come ritardante di fiamma e agente termicamente conduttivo in tessuti, additivo in elastomeri, resine per compositi con fibre di carbonio.

Nello stesso anno, l'azienda Victoria [19] presentava al mercato una gamma di ruote per biciclette da corsa (Qurano), costruite con grafene-

ne-enhanced compositi contenenti grafene. L'aggiunta di grafene alla matrice di fibre di carbonio determina un miglioramento delle prestazioni fino al 30%.

Negli ultimi due anni si sono susseguiti annunci "rivoluzionari" su batterie polimeriche al grafene, molto più economiche di quelle al litio. Cominciano ad emergere applicazioni che impiegano grafene in sensori, membrane per la filtrazione dell'acqua, transistor.

### Conclusioni

Grandi aspettative sono ciclicamente sorte dalle straordinarie proprietà di fullereni, nanotubi di carbonio, grafene. Tuttavia, i nano carboni di più elevata qualità, come i nanotubi di carbonio a parete singola o il grafene a singolo strato, sono i più difficili da produrre su larga scala. Pertanto, ad oggi, le principali applicazioni sono dominate da prodotti "mechanical grade".

Di contro, l'entità dei finanziamenti, pubblici e privati, è imponente (vedi il progetto europeo Graphene flagship).

Ma la scoperta del grafene è ancora più importante per aver aperto un nuovo capitolo per la ricerca e le applicazioni: i nano materiali 2-D (Fig. 6) [20].

Resta aperto il problema della eventuale nocività di tali materiali. Il tema merita di essere affrontato con ampio spazio. Resta il fatto che le conseguenti normative che ne deriverebbero potrebbero condizionare non poco la diffusione di tali nano materiali (specialmente i CNT).

### BIBLIOGRAFIA

- [1] H.W. Kroto *et al.*, *Letters to Nature*, 14 November 1985.
- [2] J.B.Howard *et al.*, *Letters to Nature*, 11 July 1991.
- [3] <http://www.nano-c.com/pdf/mastersoftheflame.pdf>
- [4] <http://www.vC60.com>
- [5] S. Iijima, *Nature*, 1991, **354**, 56.
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, 1993, **356**, 603.
- [7] M. Endo *et al.*, *J. Cryst. Growth*, 1976, **32**, 335.
- [8] L.V. Radushkevich, N.V. Lukyanovich, *Zh. Fiz. Khim.*, 1952, **26**, 88.
- [9] A. Di Bartolomeo *et al.*, *Pat. Appl.* PCT/IB2009/054326.
- [10] P. Ciambelli *et al.*, *Nanotechnology*, 2011, **22**, 265613.
- [11] M. Sarno *et al.*, *Carbon*, 2013, **55**, 10.
- [12] M. Sarno, P. Ciambelli, *unpublished results*.
- [13] M. Funaro *et al.*, *Nanotechnology*, 2013, **24**, 075704.
- [14] <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=25744.php>
- [15] K.S. Novoselov *et al.*, *Science*, 2004, **306**, 666.
- [16] <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=30661.php>
- [17] <http://www.vorbek.com>
- [18] <http://www.directa-plus.com>
- [19] <http://www.vittoria.com>
- [20] C. Altavilla *et al.*, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 3879, *Pat. Appl.* WO2012042511

#### Nano Carbons. From Research to Market

Fullerenes, carbon nanotubes, graphene have exceptional properties. However, the market impact is still lower than expected, due to the difficulty to get high grade, large scale, low cost products. Today, they are mostly present in nano composites, inks, coatings.