## MATERIALI FLESSIBILI PAPER-LIKE A BASE DI NANO-PLACCHETTE DI GRAFENE PER APPLICAZIONI ELETTROMAGNETICHE

L. Paliotta, A. Tamburrano, A. Rinaldi, G. De Bellis, M. S. Sarto

Sapienza Università di Roma, Dipartimento di Ingegneria Astronautica, Elettrica, Energetica (DIAEE) Centro di Ricerca per le Nanotecnologie Applicate all'Ingegneria della Sapienza (CNIS) Via Eudossiana 18, 00184, Roma

## Parole chiave: grafene, schermi flessibili, schermatura elettromagnetica

La continua e rapida diffusione di dispositivi elettronici cablati e wireless ha portato alla crescente attenzione nei confronti dei problemi di interferenza elettromagnetica (EMI), favorendo lo sviluppo e la ricerca di soluzioni innovative e allo stesso tempo economiche per la schermatura elettromagnetica [1]. Recentemente sono state sviluppate diverse tipologie di strutture paperlike sottili e flessibili a base di carbonio per applicazioni di schermatura EMI in sostituzione dei convenzionali materiali metallici [2]-[5]. In particolare, i nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT), l'ossido di grafene (GO) e la grafite espansa (EG) sono stati oggetto di numerosi studi. I MWCNT sono generalmente tossici e costosi, mentre il GO, elettricamente isolante, necessita di essere convertito in grafene attraverso un processo di riduzione chimica o termica. Questo metodo degrada il caratteristico reticolo sp<sup>2</sup> del grafene, influenzando così le sue prestazioni elettriche [6]-[8]. I materiali ottenuti a partire da EG possono risultare altamente conduttivi (2200 S/cm) se sottoposti a ricottura termica e a trattamenti meccanici [9]. In questo contesto il gruppo di ricerca EMC/nanotecnologie dell'unità di Roma Sapienza, ha recentemente avviato uno lavoro sperimentale allo scopo di indagare le prestazioni di schermatura a RF di un nuovo tipo di materiale flessibile paper-like a base di grafene (Fig.1 (a),(b)) prodotto mediante filtrazione sotto vuoto di una sospensione colloidale omogenea di nanoplacchette di grafene (GNPs). I GNPs sono nanostrutture di carbonio costituite da un multistrato di fogli di grafene, aventi spessore nell'intervallo da 1 fino a poche decine di nanometri e dimensioni lineari laterali variabili da pochi a centinaia di micrometri. I GNPs vengono prodotti attraverso l'esfoliazione termochimica di composti di grafite intercalata (GIC) e la successiva esfoliazione in fase liquida mediante ultrasuoni della grafite espansa. Tale tecnica è preferibile rispetto all'esfoliazione in fase liquida di GO per via della riduzione simultanea del materiale [10-12] e rappresenta una tecnica economica per la produzione di grafene su larga scala.

Nell'ambito di questo lavoro sono stati prodotti per filtraggio campioni a partire da diverse sospensioni di GNPs, ottenute con varie combinazioni dei parametri di processo. E' stato inoltre indagato l'effetto della ricottura termica e della compressione meccanica sulle prestazioni schermanti dei materiali realizzati.

I parametri di processo indagati sono stati la temperatura di espansione dei GIC (1150°C e 1250°C, con durata del processo fissata a 5s) e il solvente utilizzato nella fase di esfoliazione tramite ultrasuoni (acetone:DMF e acetone:NMP con rapporti in volume pari a 9:1). Sono stati condotti diversi test sperimentali al fine di caratterizzare i materiali a base di GNPs prodotti, in termini di morfologia, conducibilità elettrica dc ed efficienza di schermatura (SE), e sono stati riportati i risultati delle misurazioni effettuate prima e dopo la ricottura termica a 250 °C e il trattamento meccanico (compressione a 1MPa e 5 Mpa). La SE misurata è stata convalidata anche da simulazioni numeriche.

L'immagine di Fig.1(c) ottenuta con microscopio a scansione elettronica (SEM) mostra che i GNPs hanno un orientamento preferenziale e una struttura stratificata. È stato verificato che tali strutture presentano un elevato grado di porosità il quale può essere ridotto mediante compressione meccanica (Fig.1(d)). Altro importante risultato della compressione riguarda il netto miglioramento delle proprietà elettriche del materiale (Fig.2(a)). Inoltre, come mostrato nella medesima Fig.2(a) i materiali paper-like di GNPs prodotti da TEGO ultrasonicati in acetone/DMF sono caratterizzati sempre da una conducibilità elettrica superiore a quelli ottenuti a partire da sospensioni di acetone/NMP-GNPs. Allo stesso tempo, i campioni ottenuti con GNPs prodotti da GIC espansi a 1150°C mostrano una conducibilità elettrica inferiore a quelli ottenuti a partire da GIC espansi a 1250°C. La conducibilità elettrica più elevata ottenuta è stata di 144 kS/m. I campioni più conduttivi sono stati infine sottoposti a misure di SE a RF. I test effettuati in cella coassiale, convalidati da simulazioni, mostrano in Fig.2(b) un valore massimo di acetone/DMF-GNPs, con una temperatura di espansione termica dei GIC pari a 1250°C, dopo il processo di annealing e compressione a 5 MPa.

I risultati ottenuti suggeriscono la possibilità di utilizzare strutture paper-like a base grafene come materiali flessibili per applicazioni di schermatura EMI o come gasket elettromagnetici.



Figura 1 (a), (b) Materiali a base di GNPs ottenuti attraverso filtrazione sotto vuoto su membrana porosa di allumina; (c) immagine SEM della sezione di un campione (c) prima e (d) dopo compressione meccanica a 5 MPa [5]. In particolare, l'immagine si riferisce a campioni ottenuti con GNPs esfoliati a 1250°C in Acetone/DMF.



Figura 2 (a) Conducibilità DC dei materiali ottenuti dopo la filtrazione, dopo l'annealing termico e dopo due cicli di pressatura [5]; (b) efficienza di schermatura misurata ( $IL_{dB}$ ) e simulata ( $SE_{dB}$ ) a partire dai dati di conducibilità elettrica dei campioni ottenuti da sospensioni di GNPs in acetone/DMF dopo i processi di annealing e pressatura. Le curve  $R_{dB}$ ,  $A_{dB}$  e  $M_{dB}$  si riferiscono rispettivamente al coefficiente di riflessione, attenuazione e riflessione multipla calcolato in funzione della frequenza [5].

## Bibliografia

[1] M.S. Sarto, A.G. D'Aloia, A. Tamburrano, G. De Bellis, "Synthesis, modeling, and experimental characterization of graphite nanoplatelet-based composites for EMC applications," IEEE Trans. on EMC, vol.54, no.1, pp.17-27, Feb. 2012.

[2] V. Eswaraiah, V. Sankaranarayanan, A.K. Mishra, S. Ramaprabhu "Electromagnetic interference (EMI) shielding of carbon nanostructured films" 2010 International conference on chemistry and chemical engineering (ICCCE 2010).

[3] D.D.L. Chung "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials" Carbon 2001;39(2), pp 279-85.

[4] D.D.L. Chung "Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing" Carbon 50 (2012), pp. 3342–3353.

[5] A. Tamburrano, L. Paliotta, A. Rinaldi, G. De Bellis, M. S. Sarto "RF Shielding Performance of Thin Flexible Graphene Nanoplatelet-Based Papers" 2014 IEEE International symposium on electromagnetic compatibility- EMC 2014 August 4-8, 2014

[6] Stankovich, S. et al. "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide". Carbon 45, 1558–1565 (2007).

[7] McAllister, M. J. et al. "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite". Chem. Mater. 19, 4396–4404 (2007).

[8] Stankovich, S. et al. "Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)". J. Mater. Chem. 16, 155–158 (2006).

[9] H. Wu, and L. T. Drzal, "Graphene nanoplatelet paper as a light-weight composite with excellent electrical and thermal conductivity and good gas barrier properties", Carbon, 50, 1135-1145, 2012.

[10] G. De Bellis, A. Bregnocchi, S. Di Cio, A. Tamburrano, M.S. Sarto "Effect of sonication on morphology and dc electrical conductivity of graphene nanoplatelets-thick films" Nanotechnology (IEEE-NANO), 2013 13th IEEE Conference on, pp. 885 – 889.

[11] D. Li, M.B. Muller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G Wallace "Processable acqueous dispersions of graphene nanosheets" Nat. Nanotechnol 2008; 3, pp. 101-105.

[12] G. De Bellis, A. Tamburrano, A.G. D'Aloia, F. Marra, L. Paliotta, A. Bregnocchi, M.S. Sarto "Enhancement of the DC electrical conductivity of Graphite Nanoplatelets through the control of the process parameters" Graphene 2013, Bilbao April 23-26 2013.