

Relazione scientifica circa lo svolgimento del progetto “3D Printing of graphene based composites for wearable electronics”, proposto da Sara Coppola nell’ambito del programma Short Term Mobility 2016.

L’attività di ricerca condotta dalla Dott.ssa Coppola durante il periodo di STM presso il prestigioso Graphene Center dell’ Università di Cambridge è stata focalizzata alla sintesi di inchiostri polimerici a base di grafene e carbon based materials per esperimenti di printing non convenzionali. Infatti, il metodo scelto per le prove di printing si basa sull’utilizzo di un sistema non commerciale e brevettato da un gruppo di ricercatori ISASI. Il metodo, simile ai sistemi di printing basati sull’elettroidrodinamica (EHD) consente il dispensing di materiali avanzati ad alta risoluzione. La novità del metodo utilizzato consiste nello sfruttare l’effetto pyroelettrico attivato su un cristallo di Niobato di Litio. In particolare, viene applicato un gradiente di temperatura alla superficie del cristallo in modo da generare delle cariche di superficie non compensate ed indurre un campo elettrico molto forte e localizzato. Questo campo è utilizzato per l’attivazione di sostanze liquide, gli ink di interesse, consentendo il rilascio di piccole gocce di liquido o la scrittura di linee continue. L’obiettivo dell’attività proposta nell’ambito della STM è stato quello di applicare per la prima volta il metodo di printing pyro-elettrico^{1,2} a ink funzionalizzati a base di grafene e carbon based materials.

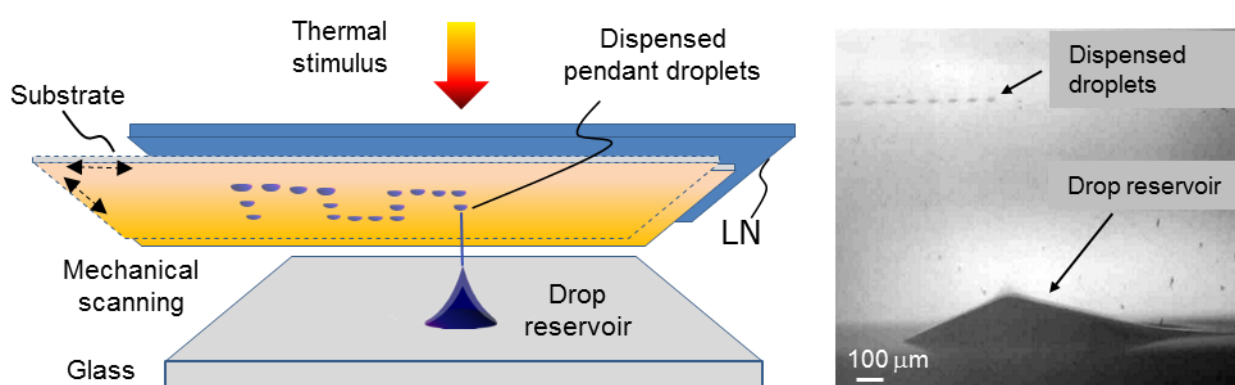


Figura 1: Setup di printing pyroelettrico e prove sperimentali di dispensing di dots.

Il gruppo dell’università di Cambridge è un gruppo leader nella produzione di grafene con ottime qualità ottiche ed elettriche. Durante il periodo trascorso per la STM la Dott.ssa Coppola ha lavorato sulla formulazione, prima da un punto di vista teorico e successivamente sperimentale, di ink di diverse qualità, dispersioni e sintesi di materiali compositi con single layer di grafene, geometrie 2D di grafene e nanotubi di carbonio (CNT) ottenendo inks con grado di purezza di circa l’80%.



La parte iniziale dell'attività è stata svolta in sintonia con il partner dell'Università ospitante ed è stata relativa allo studio delle proprietà viscoelastiche degli inks da produrre per poterli utilizzare per il printing attivato per effetto pyroelettrico. Sono state studiati anche inchiostri a base polimerica da utilizzare per prove di printing 3D³. In questo caso sono stati individuati dei polimeri da usare come base con le migliori proprietà di viscoelasticità e di temperatura di evaporazione, quindi, in una seconda fase sono stati prodotti gli inchiostri e le dispersioni di materiali a base di grafene. Per la produzione degli inks con nano-dispersioni uniformemente distribuite sono stati investigati differenti metodi di produzione quali l'utilizzo di ultra centrifughe per soluzioni a base acquosa o l'utilizzo di metodi più complessi quale il 3 Rolls Mill nel caso di polimeri.

I principali obiettivi che erano stati dichiarati nel progetto sono:

- 1) scambio di competenze nel campo del printing pyroelettrico utili per la formulazione di inchiostri con le proprietà desiderate
- 2) Individuazione ed implementazione delle tecniche pyroelettriche sviluppate dalla Dott.ssa Coppola presso ISASI per la deposizione di ink a base di grafene.
- 3) Sperimentazione delle tecniche individuate al punto 2 allo scopo di caratterizzare le loro proprietà morfologiche e fluidodinamiche.

In particolare, rispetto ai punti elencati, durante la prima settimana di lavoro sono stati stabiliti gli esperimenti da condurre e si è deciso di sintetizzare diversi tipi di inchiostri a base acquosa e polimerica. Tra gli inchiostri di cui si è studiata ed effettuata la formulazione i migliori sono stati quelli elencati di seguito:

- 1) INK 1: CNT + CMC (5 ml + 330 mg)
- 2) INK 2: CNT + HET (4 ml + 75 mg) high viscosity
- 3) INK 3: Gr + SDC MF 1mPa s
- 4) INK 4: Gr + SDC + CMC (MF) (5 mg/mL)
- 5) INK 5: Gr + SDC + CMC (MF) (10 mg/mL) about 100 mPa s (To change viscosity add CMC)
- 6) INK 6: 3 ROLL MILLING + HET

I primi due tipi di inchiostri sono stati realizzati con le centrifughe convenzionalmente utilizzate mentre gli inchiostri 3,4,5 sono stati realizzati utilizzando un microfluidizer (MF) per ridurre la dimensione delle particelle a base di grafene (Gr), mentre l'ichioistro numero 6 è stato realizzato

con una tecnologia ancora diversa grazie all'impiego del 3 rolls mill. Gli inchiostri così prodotti sono stati scalati in viscosità, quelli meno viscosi si è riusciti a disperderli facilmente in acqua con delle centrifughe mentre, all'aumentare della viscosità si è reso necessario l'utilizzo di strumenti di maggiore potenza (microfluidizer e 3 rolls mill). E' interessante notare che per la prima volta si è stati in grado di realizzare degli ink a base di polimero ad alta viscosità, garantendo allo stesso tempo alti valori di concentrazione. Il polimero utilizzato per questi esperimenti è la cellulosa CMC (Carboxymethylcellulose sodium salt) ottima per le proprietà di biocompatibilità. Questo aspetto è di fondamentale importanza se riferito alle prove di printing 3D su substrati flessibili ed innovativi, quali ad esempio la carta. Infatti, la realizzazione di inchiostri innovativi utilizzata congiuntamente ad una tecnica non convenzionale e con grandi potenzialità di flessibilità d'uso e di alta risoluzione, come nel caso del printing pyro-elettrico aprono la strada all'utilizzo sperimentale in diversi settori tecnologici, dall'elettronica flessibile alla microfluidica e produzione di sensori. Una volta dimostrato il printing di dot di ink funzionalizzati si è studiata la progettazione di un sistema di printing di fibre conduttive per le quali sono state condotte e sono ancora in corso delle misure di caratterizzazione delle proprietà ottiche e conduttive.

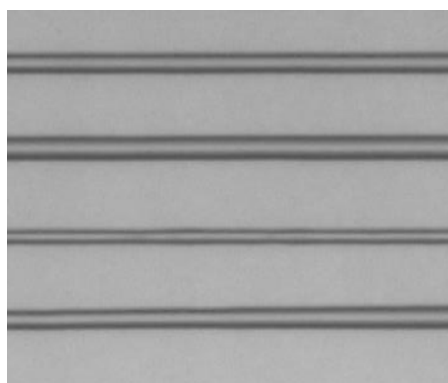


Figura 2: Esempi di fibre polimeriche 3D prodotte utilizzando il metodo di printing pyroelettrodinamico (il periodo tra una fibra e la successiva è di 100 μm).

In sintesi l'attività svolta ha consentito di formulare nuove tipologie di inchiostri a base polimerica con materiali a base di grafene ad alta purezza e alta concentrazione. Le soluzioni polimeriche prodotte sono state caratterizzate otticamente e reologicamente in modo da valutarne la viscosità. Le soluzioni prodotte si sono dimostrate stabili e sono quindi state applicate al metodo di printing non convenzionale basato sull'effetto pyroelettrico. I pattern realizzati sono in fase di caratterizzazione al fine di valutarne le proprietà elettriche. I risultati presentati sono stati pienamente raggiunti ed hanno aperto le possibilità di collaborazione tra l'istituto ISASI e l'università di Cambridge in settori nuovi. Si spera, in breve, di far convergere i



risultati ottenuti nella pubblicazione di diversi articoli scientifici e di continuare in modo strutturato non solo questa attività di ricerca ma di trovare altre tematiche di interazione tra gruppi di ISASI-CNR e l'Università di Cambridge. Infatti, si sta lavorando sulla stesura di un nuovo progetto in comune e, nei prossimi mesi, è in calendario la visita del responsabile dell'attività di ricerca dell'università di Cambridge presso i laboratori ISASI di Pozzuoli.

Riferimenti bibliografici

1. S. Coppola, V. Vespini, S. Grilli and P. Ferraro "Self-assembling of multi-jets by pyro-electrohydrodynamic effect for high throughput liquid nanodrops transfer" *Lab Chip*, **11**, 3294-3298 (2011).
2. V. Vespini, S. Coppola, S. Grilli, M. Paturzo, P. Ferraro "Pyroelectric Adaptive Nanodispenser (PYRANA) microrobot for liquid delivery on a target" *Lab Chip*, **11**, 3148-3152 (2011).
3. P. Ferraro, S. Coppola, S. Grilli, M. Paturzo, V. Vespini, "Dispensing nano-pico droplets and liquid patterning by pyroelectrodynamic shooting". *Nature nanotechnology* **5**, 429-435 (2010). Cited in News & Views "Nanoscale printing simplified" John A. Rogers and Ungyu Paik *Nature nanotechnology* **5**, 385-386 (2010).
4. S. Coppola, I. A. Grimaldi, , F. Loffredo, F. Villani, C. Minarini, V. Vespini, L. Miccio, S. Grilli, P. Ferraro "Printing of polymer microlenses by a pyro-electrohydrodynamic dispensing approach" *Opt. Lett.* **37**, 13,2460-2462 (2012).
5. S. Coppola, V. Vespini, G. Nasti, O. Gennari, S. Grilli, M. Ventre, M. Iannone, P. Netti, P. Ferraro, "Tethered pyro-electrohydrodynamic spinning for patterning well-ordered structures at micro- and nanoscale" *Chemistry of Materials* **26**, 3357-3360 (2014).
6. S. Coppola, V. Vespini, F. Merola, M. Paturzo, L. Miccio, O. Gennari, S. Grilli, P. Ferraro, "Electrohydrodynamic dispenser for delivering multiphase samples at nanoscale", *Springer Series in Surface Sciences* **56**, 251-276 (2015).