

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI INDUSTRIALI

**Tesi di Laurea Magistrale in
Ingegneria Chimica e dei Processi Industriali**

PROCESSI INNOVATIVI PER LA SINTESI DEL GRAFENE

Relatore: Ing. Alessandra Lorenzetti
Correlatore: Prof. Michele Modesti

Laureando: PAOLO MACCA'

ANNO ACCADEMICO 2013 – 2014

Riassunto

Nel presente elaborato viene trattata la sintesi del grafene con processi innovativi ed eco-sostenibili a partire da materiale di basso costo come la grafite.

Innanzitutto si è deciso di trattare il materiale grafite di partenza, grafite espandibile, in soluzione acquosa anziché con i solventi organici generalmente proposti in letteratura (N-metil-2-pirrolidone, N,N-dimetilformammide), avvalendosi di tensioattivi anionici e non ionici per agevolare la dispersione.

Si è visto che le molecole di tensioattivo si adsorbono sulla superficie delle particelle, migliorando così la dispersione e rallentando la sedimentazione della grafite: ciò è stato verificato attraverso analisi di spettroscopia UV-Vis e in particolare si è constatato un effetto molto marcato della polvere funzionalizzata con tensioattivo non ionico. Tali dispersioni stabili sono poi state sottoposte a sonicazione per l'ottenimento di grafene.

Un altro aspetto inedito trattato in questa tesi è l'esfoliazione in soluzione acquosa in reattore a microonde: nella fattispecie è stata operata una precedente intercalazione del materiale di partenza con NaOH al fine di agevolare la separazione dei piani grafite grazie alle vibrazioni indotte negli ioni sodio presenti nelle gallerie della grafite per azione del campo a microonde. Si è inoltre verificato che il trattamento a microonde consente di ottenere risultati paragonabili a quanto si ottiene mediante sonicazione ma con tempi di trattamento estremamente inferiori.

Il materiale leggero ottenuto è stato analizzato con la spettroscopia Raman e la diffrazione ai raggi X, al fine di valutare la bontà del grafene prodotto.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – Il grafene	3
1.1 Le proprietà del grafene	4
1.1.1 Proprietà elettroniche	4
1.1.2 Proprietà meccaniche	5
1.1.3 Proprietà ottiche	6
1.1.4 Proprietà termiche	7
1.1.5 Proprietà chimiche.....	8
1.1.6 Proprietà magnetiche.....	9
1.2 Metodi di produzione del grafene	9
1.2.1 Esfoliazione meccanica fisica	11
1.2.2 Crescita supportata da substrati.....	12
1.2.3 Sintesi chimica	13
1.2.4 Esfoliazione da solvente.....	14
1.2.5 Confronto tra i metodi di produzione.....	18
1.3 Il grafene nei polimeri	19
1.3.1 Proprietà dei nanocompositi.....	19
CAPITOLO 2 – Tecniche innovative di esfoliazione	23
2.1 Microonde	23
2.1.1 Meccanismi e proprietà dielettriche	25
2.1.2 Tipi di reattori a microonde.....	28
2.2 Ultrasuoni.....	28
2.2.1 Bagno a ultrasuoni.....	29
2.4.2 Sonicatore ad alta potenza (high intensity ultrasonic processors).....	30
2.3 Omogeneizzatore: tecnica meccanica ad alto shear.	31
CAPITOLO 3 – Tecniche di caratterizzazione	33
3.1 Spettroscopia Raman.....	33

3.2 Diffrazione ai raggi X (X-Ray Diffraction, XRD).....	36
3.3 Spettroscopia ultravioletta/visibile (UV-vis)	37
PARTE SPERIMENTALE	43
CAPITOLO 4 – Funzionalizzazione del grafene	45
4.1 Materia prima utilizzata	45
4.1.1 Analisi della grafite PX90	45
4.1.2 Trattamenti preliminari	48
4.2 Scelta tensioattivo	49
4.3 Effetto della concentrazione del tensioattivo	52
4.4 Effetto del tensioattivo sulla particella di grafene.....	53
4.5 Effetto della funzionalizzazione nell'esfoliazione	55
4.5.1 Esfoliazione con ultrasuoni	55
4.5.2 Esfoliazione con microonde	58
CAPITOLO 5 – Intercalazione del grafene	61
5.1 Effetto intercalante	62
5.2 Effetto della concentrazione.....	63
5.3 Effetto della potenza.....	67
5.4 Effetto dell'intercalazione nell'esfoliazione	69
CONCLUSIONE	73
NOMENCLATURA	75
APPENDICE	79
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	81

Introduzione

Il carbonio presenta una grande versatilità dovuta essenzialmente alla sua capacità di stabilire legami chimici di tipo diverso sia con altri atomi di carbonio che con svariati altri elementi. Ciò permette l'esistenza di numerosissimi composti organici in cui il carbonio ha la possibilità di dare forma a strutture molecolari anche molto complesse con strutture chimiche caratterizzate da diversi legami tra gli atomi. La forma allotropica più comune di carbonio è la grafite che è un minerale naturale abbondantemente presente in natura e formata da vari strati ibridizzati sp^2 impilati uno sopra l'altro, tenuti assieme da deboli forze di van der Waals; il singolo strato di atomi carbonio, serrato in un reticolo cristallino bidimensionale (2D) ad anello esagonale, è chiamato grafene. Questo nome è stato introdotto dai chimici Hanns-Peter Boehm, Ralph Setton e Eberhard Stumpp nel 1986 come una combinazione della parola grafite, in relazione al carbonio nella sua forma cristallina ordinata, e del suffisso “-ene”, in riferimento agli idrocarburi policiclici aromatici che formano la sua tipica struttura a nido d'ape. Tuttavia, fino a pochi anni fa, si riteneva difficile ottenere un singolo strato di grafite perché ritenuto termodinamicamente instabile. Fu una sorpresa quando nel 2004, un gruppo di ricerca a Manchester guidato da Andre Geim e Konstantin Novoselov ha riportato un metodo per la creazione di grafene monostrato su un substrato di ossido di silicio dalla pelatura della grafite per scissione micromeccanica (*scotch-tape*), al punto che, per tale scoperta, fu loro assegnato il Premio Nobel per la Fisica.

Il grafene, da allora, è considerato uno dei materiali più promettenti per la sua grande versatilità in numerose applicazioni tecnologiche e per le sue eccezionali caratteristiche strutturali, elettriche, ottiche e meccaniche.

Il problema principale connesso all'utilizzo del grafene è dato dal fatto che non è stato ancora trovato un metodo industrializzabile per ottenere grafene di alta qualità con buone rese.

In particolare il processo di sintesi del grafene più utilizzato nel panorama mondiale prevede una serie di trattamenti chimici che richiedono un largo impiego di acidi e solventi (tra i quali acido solforico, permanganato di potassio e idrazina), rendendo tale processo molto rischioso ed economicamente poco vantaggioso.

Per far fronte a questi aspetti negativi negli ultimi anni si è sviluppata l'esfoliazione da solventi organici attraverso l'uso di sonicatori ad alta frequenza, in grado di fornire l'energia necessaria per rompere i legami che tengono assieme i piani grafitici ed ottenere il *monolayer* di grafene. Tuttavia anche in questo caso la tossicità dei solventi in gioco non permette di definire questo processo eco-sostenibile; inoltre la resa di grafene ottenuto risulta notevolmente inferiore rispetto ai processi sopracitati.

Per questa ragione, nel lavoro di tesi è stato svolto uno studio per sintetizzare grafene attraverso un processo di esfoliazione a partire da grafite espandibile con l'obiettivo di definire un processo che sia da un lato in linea con le politiche della *green chemistry* e dall'altro che possa dare una resa di grafene accettabile, rendendo così il processo economicamente conveniente. Per realizzare questo, nella procedura di esfoliazione utilizzata, si è impiegata l'acqua come mezzo disperdente, anziché solventi organici, e trattamento con microonde come mezzo con cui apportare l'energia sufficiente per separare gli strati di grafite, aspetto innovativo e mai trattato in letteratura.

Nella fattispecie è stato analizzato un metodo di funzionalizzazione con tensioattivi della grafite di partenza per migliorare la dispersione in acqua da sottoporre successivamente a sonicazione e un processo di intercalazione con NaOH per intensificare l'effetto delle onde elettromagnetiche sulla singola particella di grafite nel processo a microonde.

In definitiva la tesi risulta composta di cinque capitoli. Il Capitolo 1 riporta un quadro generale sul grafene: si descrivono le proprietà del materiale tale e quale, le caratteristiche dei nanocompositi associati ad esso e i processi di sintesi più importanti per la produzione del grafene. In particolare, si è descritto con maggior dettaglio il processo di esfoliazione in solvente che è stato il punto di partenza della parte sperimentale.

Nel Capitolo 2 sono descritte le tecniche innovative di esfoliazione del grafene, ovvero l'utilizzo delle microonde, quello della sonicazione, utilizzato sia con un bagno ultrasuoni a bassa frequenza sia con un sonicatore ad alta frequenza, per finire con lo studio dell'omogeneizzazione meccanica operata dal rotore-statore.

Nel capitolo 3 sono state descritte le analisi impiegate per la caratterizzazione del grafene, cioè la spettroscopia Raman, la diffrazione a raggi X e la spettroscopia UV-Vis, usata principalmente per analizzare le dispersioni acquose di grafene prodotto.

Con il Capitolo 4 inizia la parte sperimentale della tesi. In particolare, nel presente capitolo si è documentata la preparazione di dispersioni acquose con la grafite funzionalizzata con i tensioattivi e si è valutato l'effetto della dispersione e dell'esfoliazione con tale polvere.

Nel Capitolo 5 si è presentata la procedura di intercalazione con soda della grafite e il processo di esfoliazione innovativo della polvere realizzato in soluzione acquosa. Vengono, quindi, illustrati i risultati dei campioni derivanti dai trattamenti con cui si è prodotto il grafene.

Capitolo 1

Il grafene

Il grafene è uno strato di atomi di carbonio organizzati secondo una struttura cristallina a celle esagonali. Tale struttura di base ha conformazione planare e pertanto lo strato monoatomico si presenta come un materiale bidimensionale (2D). Il grafene, i cui atomi di carbonio sono ibridizzati sp^2 , può essere considerato come la struttura di base per la costruzione di tutti gli altri materiali grafiteici noti come il fullerene (0D), i nanotubi di carbonio (1D), la grafite (3D).⁽¹⁾

Fino ai primi anni 2000, seppure fosse riconosciuto come parte integrante dei materiali grafiteici, il grafene veniva studiato come un materiale "accademico" poichè si riteneva non fosse termodinamicamente stabile a causa della sua tendenza a curvarsi e formare strutture come fullereni e nanotubi. In Figura 1.1 è presente una rappresentazione dei materiali appena citati.

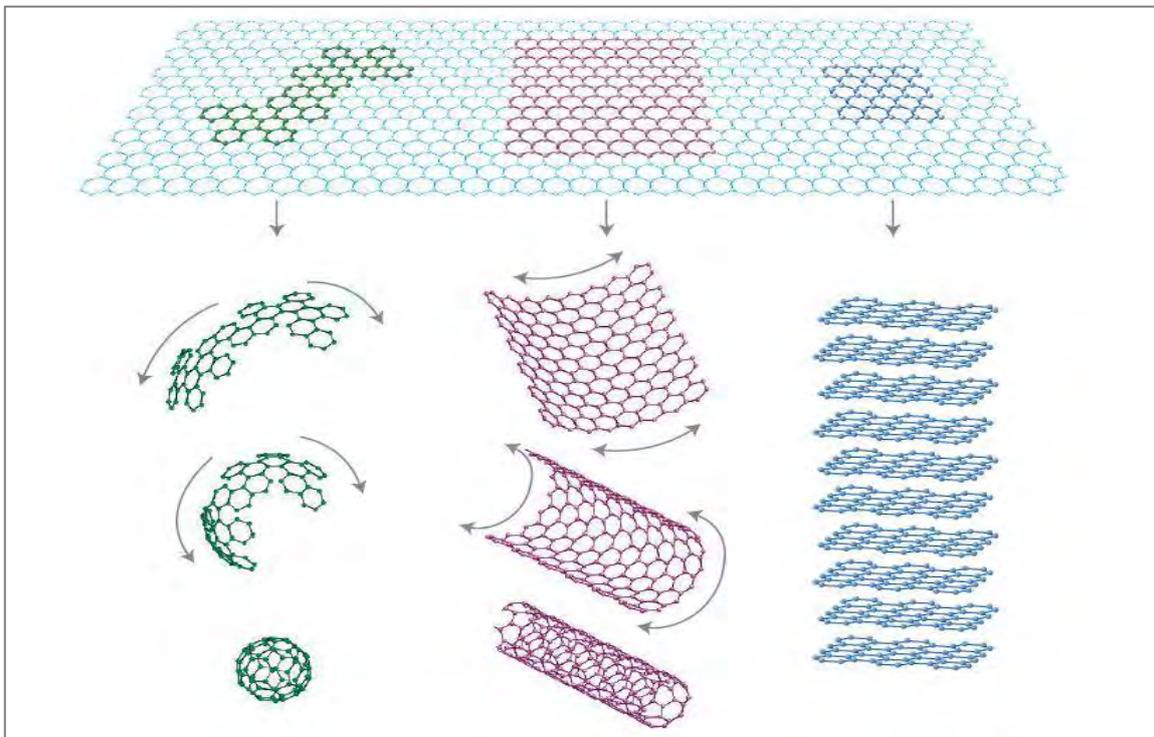


Figura 1.1. Struttura dei materiali grafiteici. Da sinistra a destra si nota la rappresentazione di un fullerene (0D), di un nanotubo (1D) e del grafene (2D).⁽¹⁾

Nel 2004, gli studiosi Novosolov e Geim riuscirono a isolare uno strato di grafene tramite la tecnica dello *scotch-tape*, ovvero un'essfoliazione meccanica dalla grafite su wafer di silicio attraverso un pezzo di nastro adesivo⁽²⁾, vincendo per questa scoperta anche il premio Nobel per la fisica nel 2010.

Da allora questo materiale innovativo ha ricevuto attenzione in tutto il mondo grazie alle sue eccezionali proprietà ed è oggetto di studio in molti campi della scienza e dell'ingegneria trovando numerose applicazioni soprattutto nel campo elettronico.

Recentemente si sta valutando l'applicazione di questo straordinario materiale anche in campo farmaceutico per produrre biosensori o dispositivi per l'assorbimento di particolari medicine, tuttavia le informazioni relative alla salute dell'essere umano e al rischio ambientale di questa nanocarica sono ancora scarse, per cui prima di procedere in tal senso occorre senza dubbio approfondire accuratamente anche questo aspetto⁽³⁾.

1.1 Le proprietà del grafene

Le proprietà del grafene sono legate strettamente alla singolare struttura 2D del materiale stesso e una completa caratterizzazione fisica e chimica è tuttora in corso dato che la sua scoperta è relativamente recente. Di seguito si cercherà di dare un quadro generale delle proprietà più importanti del materiale per poi soffermarsi maggiormente sulle applicazioni d'interesse.

1.1.1 Proprietà elettroniche

Una delle caratteristiche più importanti del grafene è quella di essere un semiconduttore ad *energy gap* nullo (in cui vacanze ed elettroni sono i portatori di carica) con una conducibilità elettrica molto alta. Gli atomi di carbonio hanno in totale sei elettroni: due nel primo guscio di valenza e 4 nel guscio più esterno. Questi ultimi, per ciascun singolo atomo di carbonio, hanno la possibilità di creare legami chimici ma nel grafene ogni atomo è legato ad altri tre nello stesso piano x-y, lasciando un elettrone libero nella terza dimensione -z.

Gli orbitali rappresentati da questi elettroni, chiamati "elettroni π ", sono situati sopra e sotto rispetto ciascun foglio di grafene, si sovrappongono e rafforzano i legami carbonio-carbonio.

E' stato dimostrato che nel punto di Dirac del grafene (spettro di energia in prossimità del massimo della banda di valenza e del minimo della banda di conduzione) gli elettroni e le vacanze hanno una massa nulla. Questo accade perché la relazione energia-spostamento è lineare a basse energie nei pressi dei vertici della zona di Brillouin; gli elettroni e le vacanze sono note come "firmioni di Dirac" e i sei vertici della zona di Brillouin come "punti di Dirac". Si può notare che, essendo la densità sui punti di Dirac nulla, la conducibilità elettronica è molto bassa tuttavia, il livello di Fermi può essere variato dopando il materiale

(con elettroni o lacune) affinché abbia una conducibilità elettrica migliore a temperatura ambiente⁽⁴⁻⁷⁾.

Le bande di energia del grafene sono rappresentate nella Figura 1.2.

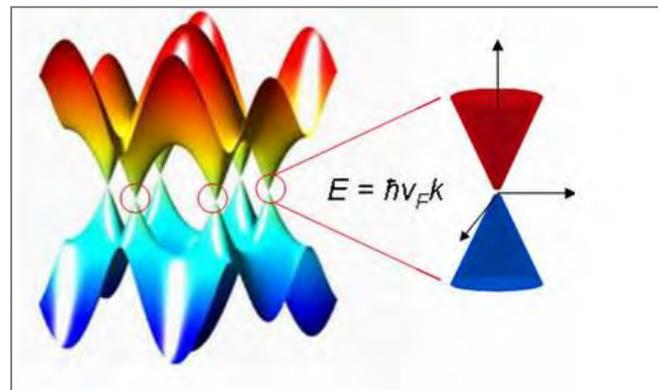


Figura 1.2. Le bande di energia associate ai sottoreticoli si intersecano a zero, vicino ai bordi della zona di Brillouin, e danno origine a sezioni coniche dello spettro energetico con $|E| < 1 \text{ eV}^1$.

Diversi test hanno dimostrato l'alta mobilità della nuvola elettronica del grafene, con risultati dai $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ai $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (limite dovuto allo scattering acustico dei fotoni). I fattori maggiormente limitanti sono, comunque, la qualità del grafene e il substrato utilizzato; nel caso più frequente, in cui si utilizzi biossido di silicio, la mobilità elettronica arriva fino a $40000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

In modo equivalente, si può affermare che il grafene costituisce il materiale conosciuto finora con la più bassa resistività, $1.0 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$, inferiore anche a quella dell'argento ($1,59 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$) e con esso è possibile ottenere densità di correnti anche superiori a 10^8 A/cm^2 , ovvero circa sei ordini di grandezza maggiori di quelle che possono fluire nell'argento⁽⁴⁻⁸⁾.

1.1.2 Proprietà meccaniche

Altra caratteristica fondamentale del grafene è la sua resistenza meccanica. Ad ora viene considerato il materiale più resistente in natura, grazie al suo modulo di resistenza a trazione di 130 GPa a fronte di una densità molto bassa pari a $0.77 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, molto più alto del modulo di resistenza dell'acciaio A36 (0.4 GPa) o quello del Kevlar (0.38 GPa).

Il suo modulo elastico è di circa 1 TPa, superiore a materiali come il diamante (0,82 TPa) o come l'acciaio (0,2 TPa).

Questi valori possono, tuttavia, variare di molto a causa della difficoltà di determinare la precisa geometria del campione di grafene, la tensione nei punti di contatto della membrana di supporto e per la densità intrinseca dei difetti del materiale, mai completamente nulla⁽⁹⁻¹¹⁾. Inoltre, molti studi, sia di natura teorica che sperimentale, mostrano come sia possibile

¹ Immagine tratta dal sito: <http://www.enea.it/it> (Agenzia Nazionale per le nuove tecnologie, energia e sviluppo sostenibile)

manipolare le proprietà elastiche del materiale variando temperatura, dimensioni del campione o densità dei difetti^(12,13).

1.1.3 Proprietà ottiche

Le proprietà ottiche del grafene, al pari di quelle elettriche, possono essere trattate attraverso la teoria delle quasi-particelle di Dirac e la particolare struttura lineare dello spettro nelle vicinanze dei punti CNP (*charge neutral points*), caratteristiche queste che contribuiscono a spiegare come un materiale di spessore possa risultare visibile solo col microscopio ottico.

Su queste basi è possibile calcolare la trasmittanza del grafene tramite *l'equazione di Fresnel* per film sottili^(14,15).

$$T = \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 0,977, \quad (1.1)$$

dove T indica il valore adimensionale di trasmittanza e α è il valore della costante di struttura fine che mette in relazione le principali costanti fisiche dell'elettromagnetismo, il cui valore ricavato dalla CODATA (*Committee on Data for Science and Technology*) risulta $7,2977 \cdot 10^{-3}$.

Questo significa che l'assorbimento A è dato da:

$$A = \pi\alpha = 0,023. \quad (1.2)$$

In altre parole il grafene monoatomico, pur possedendo lo spessore di un solo atomo, è in grado di assorbire una frazione significativa di luce bianca incidente, pari al 2,3%.

Queste percentuali di assorbimento e trasmittanza dipendono da:

- lunghezza d'onda della radiazione incidente: solitamente si utilizza la regione dello spettro tra infrarosso (IR) e il visibile (VIS) dove il contributo all'assorbimento da parte delle transizioni all'interno delle bande è trascurabile, mentre a frequenze più alte l'assorbimento può superare anche il 10%.
- Numero (n) di strati del foglio di grafene: la relazione di Fresnel rimane lineare fino a quando $n \leq 5$ (con 5 strati l'assorbimento è del 12% circa)⁽¹⁶⁻¹⁹⁾.

Nella figura 1.3 si mostra un'apertura parzialmente ricoperta da una membrana formata da differenti strati di grafene così da consentire l'attraversamento da parte della radiazione luminosa. Si nota che la parte destra della membrana, dove è posto un foglio *bilayer* di grafene (BLG), sia leggermente più scura e ciò è confermata dall'aumento al 4,6 % dell'assorbimento.

In conseguenza a questa caratteristica, è stato osservato che quando l'intensità ottica raggiunge una certa soglia (nota come "flusso di saturazione"), avviene il fenomeno dell'"assorbimento saturabile" in cui una radiazione incidente molto intensa provoca una riduzione dell'assorbimento del materiale

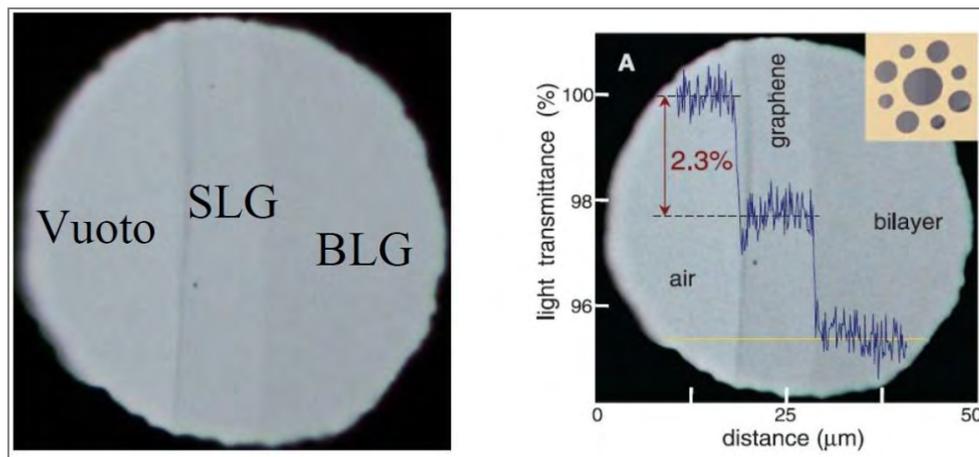


Figura 1.3. Immagine di differenti membrane di grafene (a sinistra), SLG= single layer graphene, BLG= bi-layer graphene; intensità della luce trasmessa lungo il diametro della membrana (a destra)⁽¹⁵⁾.

Questo fenomeno fa sì che in molte applicazioni elettroniche, il grafene possa considerarsi poco influenzabile dalla lunghezza della radiazione incidente. In Figura 1.4 si mostra un confronto di trasmittanza tra il grafene e l'ITO (ossido di indio stagno, il materiale maggiormente utilizzato per pellicole conduttive trasparenti) in funzione della lunghezza d'onda⁽¹³⁾. E' evidente la differenza di trasmittanza tra i due materiali; il primo ha una diminuzione a basse lunghezze d'onda e inferiore al 10%, il secondo presenta, invece, un andamento irregolare.

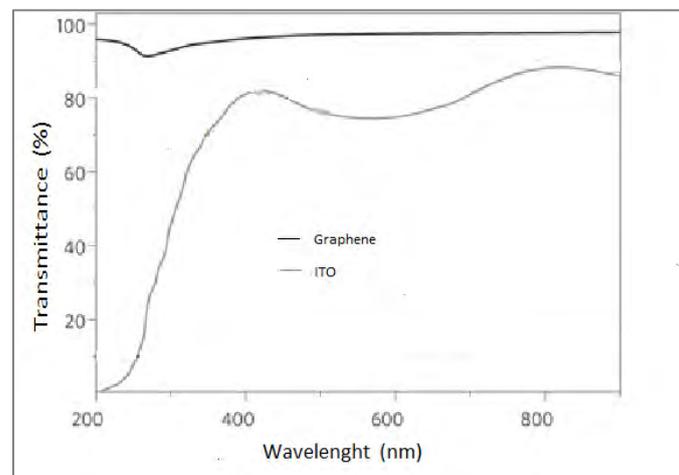


Figura 1.4. Confronto di trasmittanza tra il grafene e l'ITO in funzione della lunghezza d'onda⁽¹³⁾.

1.1.4 Proprietà termiche

Il grafene è un perfetto conduttore termico. La sua conducibilità termica, intorno ai $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, è stata misurata recentemente a temperatura ambiente ed è molto più alta di tutti i valori osservati per le strutture carboniose come nanotubi, grafiti, diamanti.

Il monostrato depositato sul substrato di SiO_2 mostra una conducibilità di $600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ superiore a quella di metalli come il rame ($380 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) e l'argento ($430 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

Si ipotizza che l'abbattimento di circa un fattore 10 del valore della conducibilità dello strato di grafene depositato su substrato rispetto a quello allo stato libero sia dovuto allo *scattering* dei fononi con le impurezze all'interfaccia del SiO_2 ^(18,19).

La conduttanza balistica termica del grafene è isotropica, ovvero si mantiene uguale in tutte le direzioni di rotazione in modo simile alle altre proprietà del materiale.

Lo studio della conducibilità termica ha forti implicazioni nei possibili nuovi dispositivi elettronici che continuano a ridursi in dimensioni a fronte di un aumento della densità dei circuiti. In questo senso un'alta conducibilità termica garantirebbe a tali dispositivi di dissipare il calore mantenendo efficiente i circuiti interni⁽²⁰⁾.

1.1.5 Proprietà chimiche

In modo analogo alla grafite, il grafene può assorbire e desorbire vari atomi o molecole che debolmente legate fungono da donatori o accettori e conducono ad una variazione di carica del gas in flusso, in questo modo il grafene rimane altamente conduttivo. Tra i primi, quelli solitamente più utilizzati nei test risultano il monossido di carbonio (CO), l'ammoniaca e l'etanolo mentre il biossido di azoto (NO_2), l'acqua (H_2O) e la molecola di iodio (I_2) agiscono da accettori^(21,22).

Questa caratteristica viene sfruttata nel campo della sensoristica, soprattutto quella di monitoraggio ambientale. Diversi lavori sperimentali hanno confermato l'idea che il grafene, utilizzato in particolari sensori chimici, sia in grado di rilevare anche una singola molecola di gas. L'obiettivo ultimo di ogni metodo di rilevamento, infatti, è raggiungere un livello di sensibilità tale da poter discriminare il "quanto" della grandezza misurata⁽²³⁻²⁵⁾.

La principale limitazione alla risoluzione per questi tipi di sensori generalmente è rappresentata dai difetti intrinseci del materiale di cui sono costituiti che determinano un elevato rumore e, di conseguenza, un basso rapporto segnale-rumore (SNR, *Signal to noise ratio*)⁽²⁶⁾.

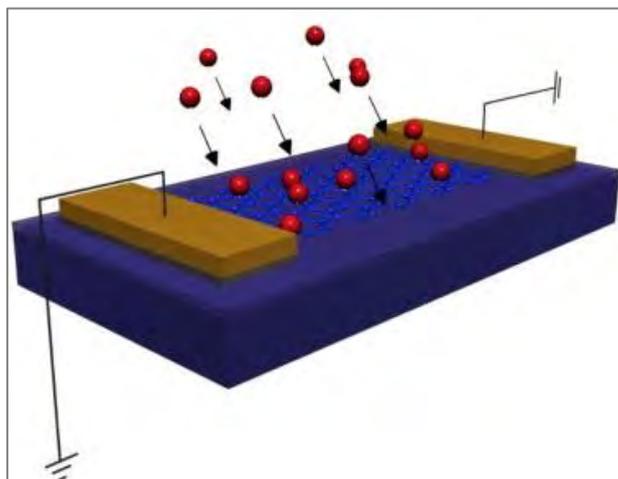


Figura 1.5. Diagramma schematico di un sensore con grafene⁽²⁷⁾.

Oltre a questo tipo di adsorbimento, il grafene può essere funzionalizzato da diversi gruppi chimici (come ad esempio -OH, -F) formando grafene ossido o grafene fluorurato.

E' stato dimostrato che un singolo strato di grafene è molto più reattivo di un foglio a 2-3 strati e i bordi sono ancor più reattivi delle superfici. Ad ogni modo, si deve precisare che, seppur esposto a condizioni severe di reazioni, il grafene rimane un materiale abbastanza inerte e non reagisce in breve tempo anche se ciascun atomo viene esposto a tutte le specie circostanti ⁽⁵⁾.

1.1.6 Proprietà magnetiche

Il grafene presenta anche proprietà magnetiche: nel materiale sono presenti prevalentemente dei domini ferromagnetici che coesistono con domini antiferromagnetici, come nei materiali a fasi separate⁽²⁸⁻³⁰⁾. L'origine del magnetismo deve ancora essere approfondita tuttavia in prima ipotesi tale comportamento si pensa sia dovuto prevalentemente alla presenza di difetti nella struttura e alle irregolarità nei bordi del foglio di grafene.

1.2 Metodi di produzione del grafene

Il materiale di partenza per la produzione del grafene è la grafite cristallina che viene ricavata dalle miniere e presenta contenuti di carboni pari al 94-99% dopo un processo di purificazione. La grafite è costituita da piani di atomi di carboni ibridati sp^2 e disposti attraverso un reticolo esagonale regolare.

Nella Figura 1.6 si mostra la struttura della grafite tipicamente usata nelle applicazioni industriali chiamata grafite HOPG (*highly oriented pyrolytic graphite*); essa è caratterizzata dal fatto di avere una sequenza ordinata dei piani di grafene che si sormontano distanziati di circa 0,335 nm mentre la distanza interatomica tra atomi dello stesso piano è di 0,142 nm.

In questa sequenza ordinata, chiamata *Bernal stacking order* (o *AB stacking order*), i centri vacanti delle strutture esagonali di ciascun piano hanno in comune gli atomi di carbonio situati nei piani adiacenti di grafene; in altre parole, i piani si ripetono in una sequenza ABAB in cui i piani di grafene si alternano in posizioni sfalsate⁽³¹⁾.

Gli strati sovrapposti della grafite sono tenuti insieme da legami di tipo Van der Waals con energie di circa 2 eV/nm^2 che la rendono facilmente sfaldabile in direzione parallela al piano cristallino applicando forze contenute nell'ordine dei 300 nN/mm^2 .

Per queste ragioni la grafite HOPG è stata altamente sfruttata per la realizzazione del grafene utilizzando svariate tecniche che si vedranno successivamente; tuttavia nell'ultimo periodo si sta studiando anche la possibilità di arrivare allo stesso risultato usando della grafite sintetica ricavata in laboratorio.

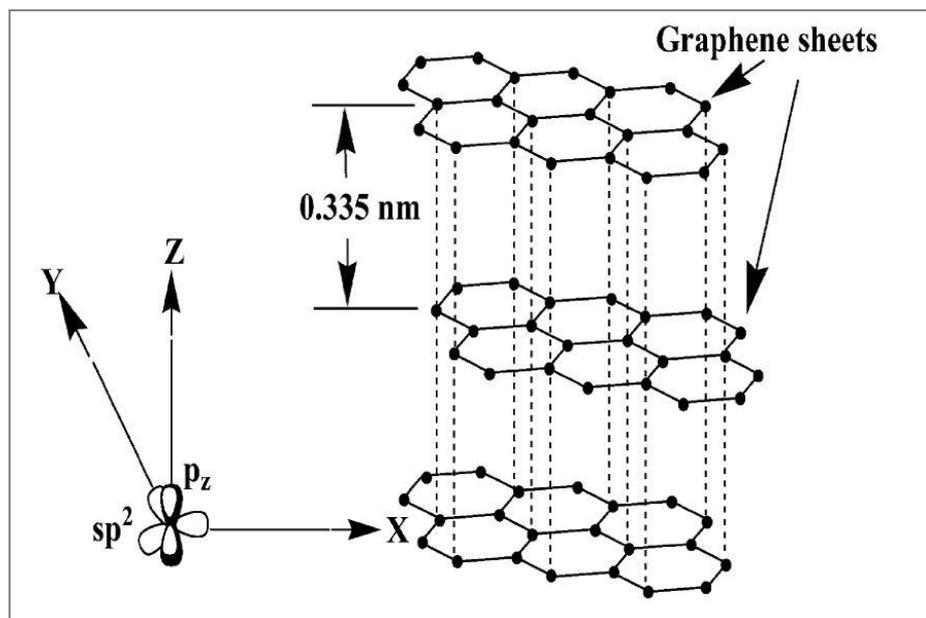


Figura 1.6. Struttura degli atomi di carbonio di grafite ibridati sp^2 disposti in anelli esagonali⁽³²⁾.

La grafite, a differenza dei minerali fillosilicati, non porta nessuna carica; nella sua forma naturale, non raccoglie nessun gruppo/ione rendendo impossibile l'intercalazione di monomeri al suo interno attraverso un interscambio ionico, come invece è possibile negli strati dei silicati.

Ad ogni modo, la grafite può essere facilmente intercalata e può ospitare vari tipi di atomi, molecole e complessi metallici e sali tra i fogli espansi di grafene per formare composti grafite intercalati (*GIC*, *graphite intercalation compound*).

Tipicamente viene inserito acido solforico mediante un processo elettrolitico comprendente un'ossidazione anodica e la riduzione catodica della grafite, secondo la reazione seguente:



Dopo il bagno elettrolitico (al 90-98% di acido solforico) segue una desolfurazione ponendo la grafite in un bagno di acido nitrico ed acido ossalico rimuovendo l'acido per centrifugazione. Si lava quindi con acqua fino a pH 4-7 e quindi si essicca. La grafite espandibile contiene il 2-3% in peso di acido solforico che è presente come anione solfato, controione di un piano di carbonio caricato positivamente dall'ossidazione. L'espansione dei piani lamellari è dovuta proprio all'acido solforico: quando viene riscaldata al di sopra di una certa temperatura (intorno ai 200°C), si assiste alla decomposizione delle molecole intercalate in questo modo i vari piani di atomi di cui è costituita la grafite vengono allontanati dal gas che si sviluppa e la grafite si espande.

Per la caratterizzazione della grafite espandibile, al fine di scegliere il tipo più appropriato a seconda dell'applicazione, si devono considerare:

- temperatura iniziale alla quale avviene l'espansione (*onset temperature*),
- dimensione (*size*) delle particelle,

- aumento di volume nell'espansione (*minimum expansion rate*): indica quanto aumenta in volume un grammo di grafite,
- acidità della superficie grafitica.

Ultimamente è stata studiata l'intercalazione di specie monoatomiche in particolare metalli alcalini del primo gruppo quali sodio (Na^+), litio (Li^+) e potassio (K^+) che hanno un raggio atomico minore della distanza interplanare della grafite e quindi possono inserirsi tra di essi⁽³³⁻³⁵⁾. Questo processo di intercalazione sta trovando numerose applicazioni nel campo dell'elettronica e della catalisi chimica per via della maggior conduttività di tali composti⁽³⁶⁾.

Queste particolarità hanno permesso la messa a punto di diverse tecniche per separare i piani per ottenere il *monolayer* di grafene; tuttavia non esiste ancora una tecnica ottimale ed il costo per ottenere grafene di alta qualità e quantità rappresenta il punto sul quale si basano le attuali ricerche riguardo questo materiale.

I metodi che risultano più utilizzati per la produzione del grafene sono:

- esfoliazione meccanica di tipo fisico;
- crescita supportata da substrati (CVD e decomposizione termica di SiC);
- sintesi chimica;
- esfoliazione in solvente.

In via sperimentale, esistono altre diverse tecniche che non vengono prese in considerazione in questo elaborato in quanto utilizzate ancora da pochi gruppi di ricerca. Nei paragrafi successivi si presenteranno brevemente i primi tre metodi sopracitati per poi soffermarsi maggiormente sulla quarta metodologia, su cui si è sviluppato parte del lavoro di tesi.

1.2.1 Esfoliazione meccanica fisica

Nella versione più utilizzata e famosa, ovvero quella dello “*scotch-tape*”, si usa del nastro adesivo su un campione di grafite HOPG. La tecnica consiste nel porre la superficie di un cristallo di grafite sul nastro adesivo, staccare il nastro ed esfoliare così alcuni strati di materiale (figura 1.7). Il nastro con l'impronta della grafite viene quindi ripiegato su se stesso e svolto per diverse volte. Ogni volta, i fiocchi depositi si dividono in strati sempre più sottili. Alla fine del processo, i sottili fiocchi adesivi possono essere trasferiti in maniera semplice ad un substrato isolante. L'esfoliazione meccanica, a tutt'oggi, è il metodo più semplice ed accessibile per isolare fiocchi di grafene della dimensione di alcuni micron quadri, utili per la ricerca di base sulle sue proprietà. In effetti, i campioni così preparati esibiscono le migliori caratteristiche elettriche e meccaniche. Per contro, questo metodo non si offre per una produzione di tipo industriale^(1,5).

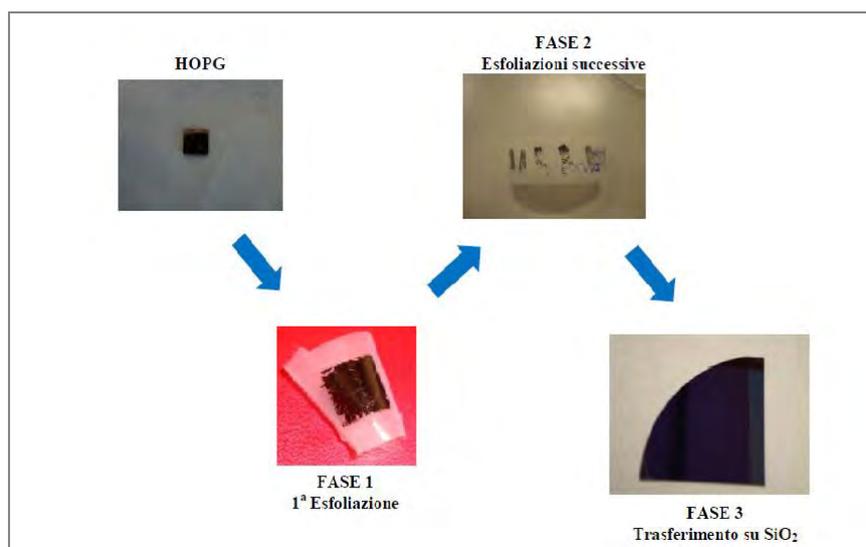


Figura 1.7. Singole fasi della tecnica “scotch tape”: nella fase 1 si ha la prima esfoliazione tramite un pezzo di nastro adesivo; l'operazione viene ripetuta più volte (Fase 2) e il materiale raccolto viene posto su un wafer di Silicio per l'eventuale caratterizzazione (Fase 3).

1.2.2 Crescita supportata da substrati

La tecnica CVD (*Chemical vapour deposition*) consente la crescita del materiale su substrati metallici, generalmente di nichel (Ni) o rame (Cu), utilizzando una miscela di idrocarburi precursori, come il metano o l'etilene in presenza di H_2 ad una temperatura compresa nell'intervallo di 700° - $1000^{\circ}C$.

Il meccanismo di crescita prevede una prima fase in cui il carbonio (trasportato da un flusso gassoso controllato di idrocarburi e idrogeno) diffonde nel substrato metallico.

Successivamente si raffredda il sistema con la conseguente segregazione del carbonio sulla superficie; alla fine, sfruttando l'*etching* chimico del substrato metallico è possibile staccare il piano di grafene e trasferirlo su un'altra superficie.

In Figura 1.11 sono rappresentati schematicamente i passaggi appena descritti.

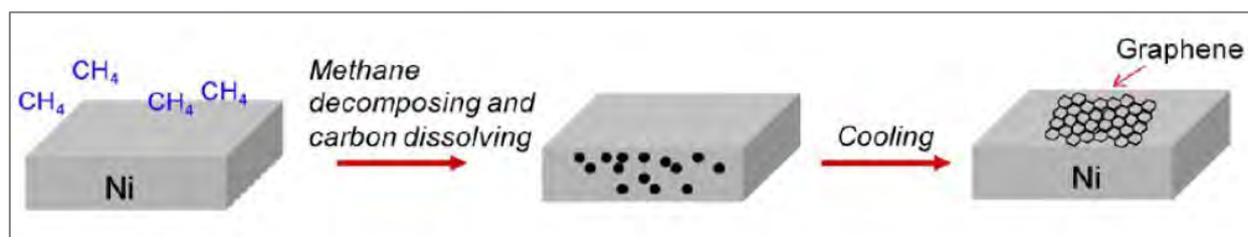


Figura 1.8. Diagramma schematico della formazione di grafene su substrato a base di Nichel.

La qualità del grafene prodotto dipende da:

- spessore del film;
- temperatura;
- pressione del gas;

- concentrazione degli idrocarburi;
- velocità di raffreddamento.

Un altro metodo prevede la decomposizione termica di carburo di silicio che avviene tramite riscaldamento a 1300 °C della camera dove è posto il substrato; queste condizioni provocano la sublimazione degli atomi di silicio, mentre quelli del carbonio rimasti in superficie si riorganizzano e si strutturano in piani di grafene.

Particolare attenzione deve essere posta sul riscaldamento che porta la camera a temperature superiori ai 1600 °C nella fase di grafitizzazione, al controllo della pressione tramite camera da ultravacuo (UHV) e alla creazione di un'atmosfera inerte (spesso si fa fluire Argon a 900 mbar per evitare reazioni non desiderate sulla superficie).

Nonostante queste tecniche permettano di ottenere film delle dimensioni laterali dell'ordine del centimetro, nel caso della CVD, ad esempio, i fogli di grafene richiedono il trasferimento su substrati isolanti per poter essere utilizzate nelle applicazioni, mentre su SiC si ottengono cristalli composti da una moltitudine di piccoli domini, poco omogenei tra loro^(1,5,37).

1.2.3 Sintesi chimica

Questo metodo di produzione si basa sulla procedura Hummer che esiste già dal 1971 per ottenere grafene ossido⁽³⁸⁾.

Tale metodo prevede l'utilizzo di grafite HOPG, la quale subisce dei trattamenti di ossidazione con acido solforico concentrato, acido nitrico e permanganato di potassio. Una conseguenza di questi trattamenti sono la formazione di legami sui piani di grafene di gruppo ossidrilici (-OH) e carbossilici (-COOH) che rendono il materiale altamente idrofilo e facilmente esfoliabile in acqua o solventi polari. A questo punto, dove la procedura Hummer si conclude, segue una fase di riduzione e disidratazione (solitamente tramite idrazina) con la quale si arriva all'ottenimento di grafene ridotto. Nella Figura 1.9 si può notare questo processo di esfoliazione nei suoi tre step principali.

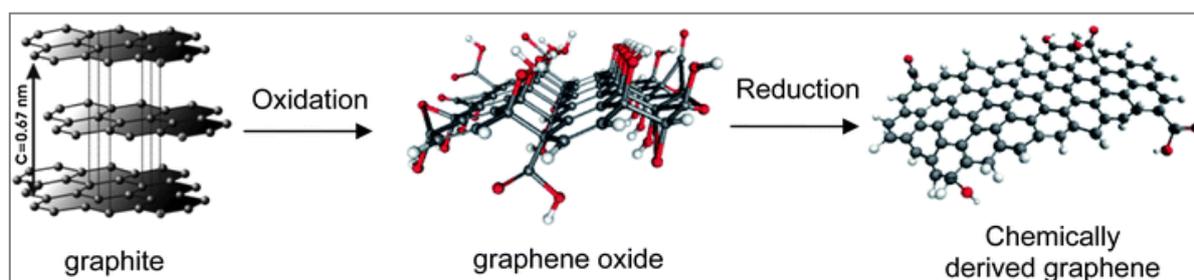


Figura 1.9. Diagramma del processo di produzione per via chimica del grafene tramite grafene ossido⁽³⁹⁾.

I vantaggi principali di questo metodo sono il basso costo e la scalabilità del processo su larga scala; tuttavia il materiale ottenuto presenta una difettosità maggiore, una resa minore di

nanoparticelle monostrato rispetto alle tecniche precedenti e nel suo complesso prevede l'utilizzo di solventi altamente tossici e corrosivi^(1,5,40).

1.2.4 Esfoliazione da solvente

L'esfoliazione da solvente è la tecnica più usata nel panorama scientifico e per questo ci si soffermerà maggiormente rispetto agli altri metodi di produzione.

Le tecniche di esfoliazione chimica e meccanica, a differenza di quelle di sintesi su substrati (chiamate anche *bottom-up*), consistono nella separazione dei singoli piani di grafite per ottenere su larga scala il singolo strato di grafene; per queste ragioni queste tecniche sono chiamate *top-down*⁽⁴¹⁾.

La procedura dell'esfoliazione da fase liquida, è costituita da diverse operazioni, ognuna delle quali può essere modificata nelle sue variabili operative (durata del trattamento, potenza del sonificatore, concentrazioni delle dispersioni, temperatura, pressione) rendendo ciascuna procedura diversa dall'altra.

Generalmente, si ottengono le dispersioni trattando, in un bagno ad ultrasuoni, polvere di grafite in un solvente, in modo che l'energia fornita dagli ultrasuoni favorisca l'intercalazione del solvente tra i piani della grafite e la separazione tra gli stessi. La potenza del bagno, tuttavia, ha un ruolo fondamentale poiché, se troppo elevata, può determinare la rottura dei fogli di grafene⁽⁴²⁾, viceversa se non sufficientemente energetica non riesce a provocare l'esfoliazione del materiale grafiteo. Dopo la sonicazione, si ottiene un liquido costituito da una fase omogenea e da un gran numero di aggregati macroscopici che possono essere separati attraverso un'operazione di centrifugazione.

Le variabili su cui è più intensa l'attività di ricerca in questo metodo di produzione sono:

- la scelta del solvente adatto;
- il materiale grafiteo di partenza;
- la scelta del tipo di ultrasuoni (bagno o sonificatore ad alta potenza);
- la durata della sonicazione e centrifugazione^(1,43).

Per quanto riguarda la scelta del solvente, quelli maggiormente utilizzati sono NMP (N-metil-2-pirrolidone) e DMF (N,N-dimetilformammide), tra i solventi organici, e acqua più tensioattivi, tra i solventi inorganici.

I solventi organici sono generalmente più indicati per questa metodologia grazie alle forti interazioni che s'instaurano tra solvente e superfici carboniose favorendo il processo di esfoliazione.

Dal punto di vista termodinamico, l'esfoliazione avviene se il costo energetico netto è molto piccolo; questo bilancio è espresso tramite l'entalpia di mescolamento ΔH_{mix} (per unità di volume, v_{mix}) attraverso l'equazione (1.5) proveniente dal *modello di Hildebrand-Scratchard*:

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V_{mix}} = \frac{2}{T_{flake}} (\delta_G - \delta_{sol})^2 \varphi \quad (1.5)$$

dove $\delta_i = \sqrt{E_{sur}^i}$ è la radice quadrata della tensione superficiale della fase i , T_{flake} è lo spessore del foglio di grafene e φ è la frazione volumetrica del grafene, i pedici G e Sol si riferiscono rispettivamente alla grafite e al solvente.

L'entalpia di mescolamento dipende, quindi, dalla geometria del nanomateriale e dalla sua tensione superficiale, che per la grafite è definita come l'energia (per l'unità d'area) necessaria a superare le forze di Van der Waals nell'esfoliazione di due piani lamellari. Dall'equazione (1.5), ci si attende che i solventi migliori per l'esfoliazione siano quelli con energia superficiale vicina a quella del grafene.

Ciò viene analizzato misurando l'assorbanza ottica, A , dopo centrifugazione blanda con uno spettrofotometro UV-Vis (cfr. § 3.3) in un range di lunghezza d'onda tra i 300-1000 nm, poiché il valore di A si può considerare costante con buona approssimazione.

In seguito, usando l'equazione di Lambert-Beer (1.6):

$$A = \alpha \cdot C_g \cdot l, \quad (1.6)$$

dove α è il coefficiente d'estinzione molare [$\text{ml mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$] (specifico per ogni solvente e funzione della lunghezza d'onda del raggio usato) e l [cm] è il cammino geometrico, si ricava C_g [mol/ml], ovvero la concentrazione di grafite/grafene rimasta nella provetta.

Come scritto precedentemente, la concentrazione della fase dispersa presenta un massimo per solventi la cui energia superficiale è prossima a quella della grafite (che è attorno ai 70-80 mJ m^{-2}); ciò implica che l'entalpia di mescolamento deve essere quasi nulla e che le interazioni solvente-grafite debbano essere di tipo Van der Waals più che di carattere covalente⁽⁴³⁾.

L'equazione 1.6, inoltre, indica un range tra i 35-45 mJ m^{-2} per la tensione superficiale dei solventi più idonei all'esfoliazione, valore confermato da diverse prove sperimentali⁽⁴⁴⁻⁵⁰⁾.

Come evidenziato dalla Tabella 1.1 e da altri articoli di letteratura, i solventi organici NMP e DMF sono tra quelli che presentano tensione superficiale idonea, per cui sono i maggiormente usati per il processo di esfoliazione in fase liquida.

Tabella 1.1. Tensione superficiale e peso residuo di soluzioni di grafite in solventi organici⁽⁵¹⁾.

Solvent	Surface tension (mJ m^{-2})	Remaining after 4000 r.p.m. of centrifugation	
		Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	wt% remaining
NMP	41	88.9	35.56
TMU	34.7	88.28	35.31
DMF	35.2	96.67	38.67
THF	26.4	76.03	30.41
Acetone	23.7	66.6	26.64
Ethanol	22.27	10.32	4.128
Formamide	58.35	3.67	1.468

Questi tipi di solventi, però, presentano alcuni svantaggi tra i quali:

- alti punti di ebollizione (153°C per la DMF, 202°C per l'NMP a pressione atmosferica) e quindi elevato costo energetico per la separazione del solvente;
- difficoltà per la realizzazione di alcune reazioni che richiedono solventi non polari o che richiedono un ambiente privo d'acqua (NMP e DMF sono solventi polari e igroscopici);
- sono solventi infiammabili e tossici⁽⁵²⁾.

Per queste ragioni sono presenti diversi studi di letteratura che utilizzano altri tipi di solventi, in particolare con le soluzioni acquose in presenza di tensioattivi. Questi ultimi sono necessari per diminuire la tensione superficiale tra solvente e grafite e garantire l'esfoliazione del materiale.

I tensioattivi più utilizzati sono: SDS (Sodio dodecilsolfato), SC (Colato di sodio), TCNQ (tetracianochinodi-metano), CTAB (bromuro di esadeciltrimetilammonio)⁽⁵³⁻⁵⁷⁾.

In Figura 1.10 viene riportato uno schema del processo di esfoliazione con e senza tensioattivi.

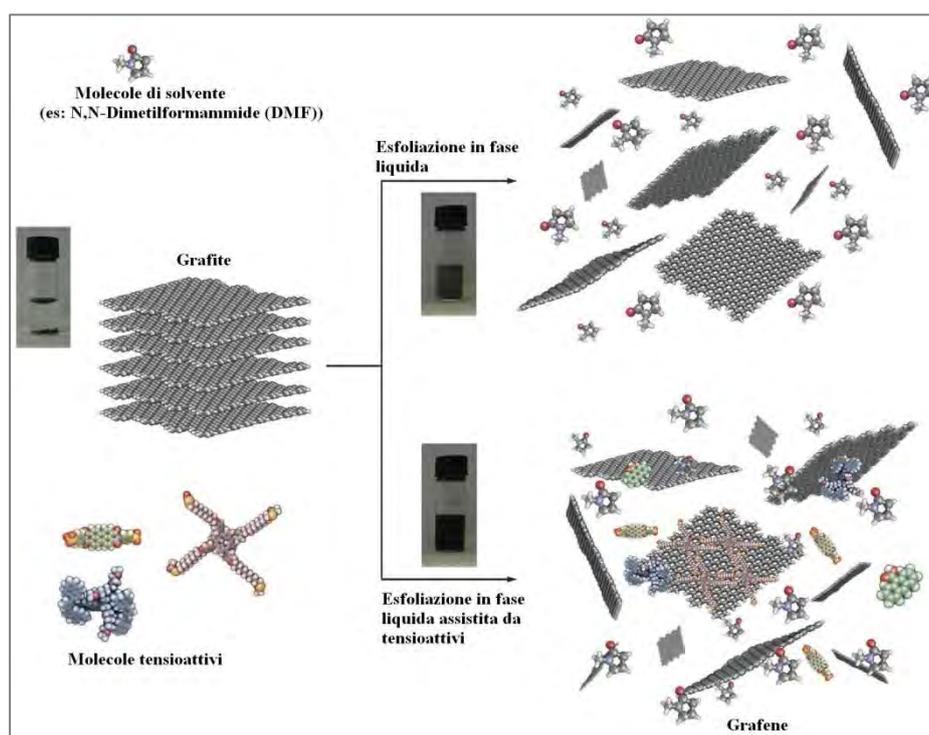


Figura 1.10. Rappresentazione schematica dell'esfoliazione in solvente della grafite in assenza (alto a destra) e in presenza (alto a sinistra) di molecole di tensioattivo⁽⁴¹⁾.

Queste soluzioni non presentano problemi di tossicità/infiammabilità, hanno punti di ebollizione più bassi (quindi più facili da rimuovere) ma presentano un grado di esfoliazione finale sensibilmente più basso⁽⁵⁴⁾.

Negli ultimi anni si sono sviluppate numerose tecniche per migliorare la dispersione della grafite in solventi molto polari come l'acqua; in particolare la tecnica più interessante è la funzionalizzazione della polvere con i tensioattivi con la quale si vogliono far adsorbire le molecole del tensioattivo sulla superficie della grafite attraverso sintesi chimica o trattamento ad ultrasuoni^(58,59) in modo da ottenere dispersioni acquose stabili di grafite.

Nel capitolo 4 si presenteranno dei risultati ottenuti sperimentalmente durante il periodo di tesi nel quale si sono indagate le stabilità delle dispersioni con vari tensioattivi.

Per caratterizzare la qualità della fase dispersa alla fine del processo si valutano tre parametri dei fogli di grafite: $\langle N \rangle$, numero di strati; $\langle L \rangle$, lunghezza caratteristica; $\langle W \rangle$, larghezza caratteristica. In Figura 1.11 si rappresenta l'andamento di questi parametri in funzione della velocità di centrifugazione e del tempo di sonicazione. Si nota che una maggior velocità di rotazione diminuisce la concentrazione della soluzione; questo perché la dispersione non è più omogenea ma si separa in una fase pesante e una più leggera; in particolare sia lo spessore sia le dimensioni caratteristiche del surnatante diminuiscono con l'aumentare della velocità di rotazione. I parametri suddetti hanno un andamento simile aumentando il tempo di sonicazione: ciò significa che se da un lato le particelle di grafite si riducono allo spessore tipico del grafene con pochi strati, dall'altro lato le dimensioni nel piano si riducono notevolmente, arrivando ad essere quasi sempre sotto l'ordine del μm ⁽⁴⁶⁾.

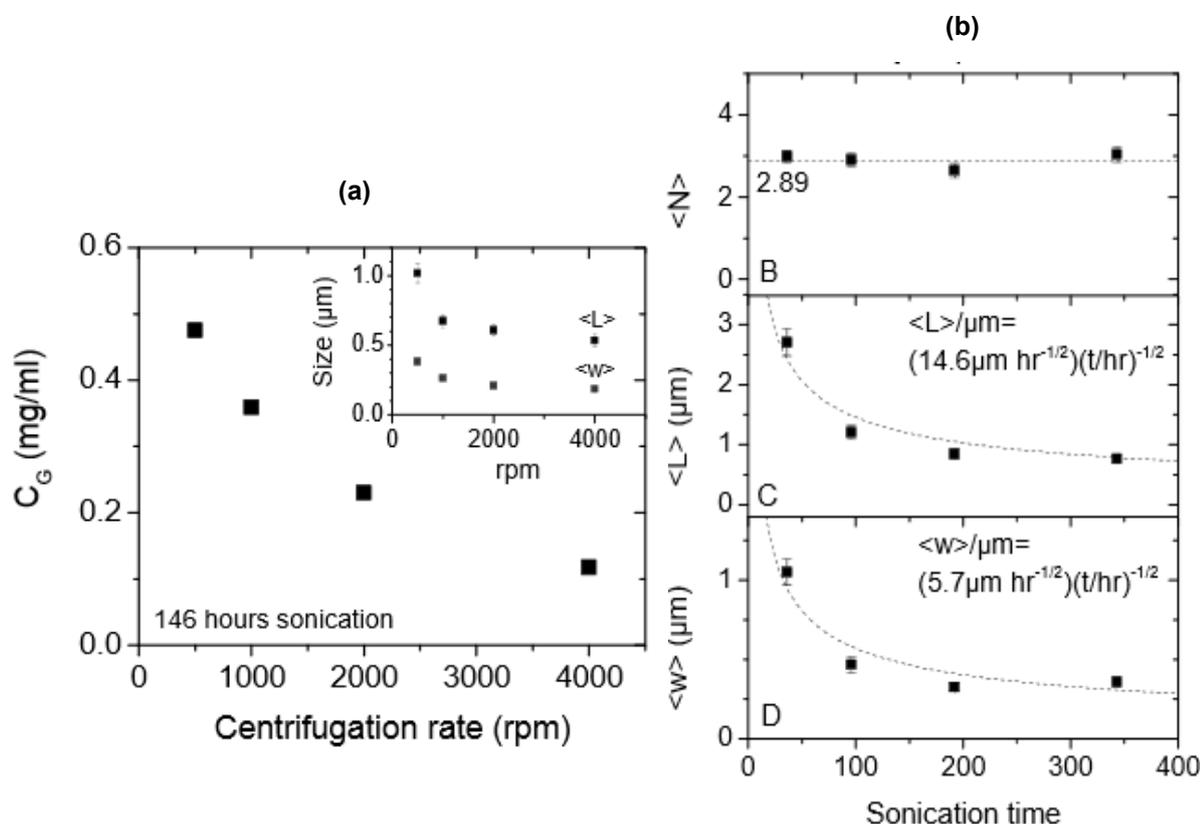


Figura 1.11. (a) Variazione della concentrazione di grafene e delle dimensioni caratteristiche (nel riquadro) in funzione della velocità di centrifugazione; (b) Variazione delle dimensioni caratteristiche e dello spessore del grafene in funzione del tempo di sonicazione⁽⁴⁶⁾.

1.2.5 Confronto tra i metodi di produzione

Alla luce di quanto descritto nei paragrafi precedenti risulta evidente che esistono diversi tipi di metodi di produzione del grafene, ciascuno con caratteristiche differenti come il numero di strati, la purezza, il contenuto in ossigeno, la cristallinità e la forma (*nanopellets* o fogli).

In funzione delle caratteristiche specifiche che si esigono dal materiale, determinate dall'applicazione finale, è opportuno scegliere il metodo di produzione adatto.

In figura 1.12 viene riportato un grafico che offre un confronto schematico dei metodi di produzione principali per prezzo e per la qualità del materiale prodotto. Oltre a ciò viene fatta notare la differenza di scalabilità tra i metodi, ovvero l'adattabilità di ciascuno ad essere sfruttato su larga scala per produrre grafene in grande quantità².

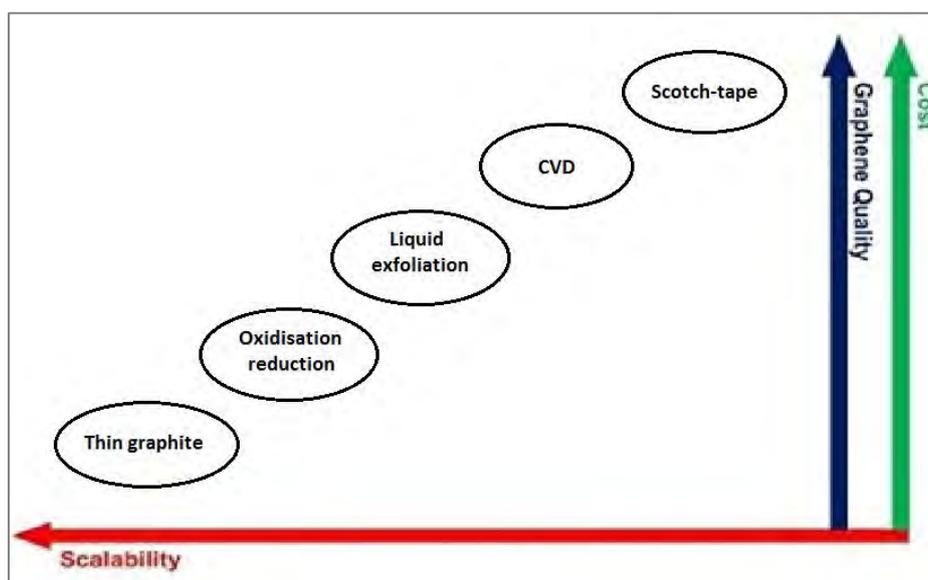


Figura 1.12. Influenza del metodo di produzione del grafene su costo, qualità e scalabilità industriale.

Il metodo di esfoliazione da solvente risulta essere un compromesso tra qualità, costo e scalabilità del processo; in particolare, in molte applicazioni per nanocompositi polimerici, la qualità di grafene, seppur non irrisoria in quantità, non deve essere necessariamente *monolayer* per dare al materiale miglioramenti sensibili delle performance fisico-chimiche⁽²⁴⁾.

In questo senso, quindi, l'esfoliazione via solvente può considerarsi il percorso più idoneo per la produzione di nanocompositi con grafene che riescano a raggiungere anche un utilizzo in volumi relativamente elevati.

Tuttavia l'ostacolo principale risulta ancora la resa del grafene e la scalabilità del processo: infatti non si è ancora arrivati ad ottenere del buon materiale su larga scala senza eccedere sul prezzo finale anche se il prezzo è destinato a scendere notevolmente nel corso degli anni visto le numerose ricerche in atto sulla sintesi di questo materiale innovativo.

² Fonte: <http://www.cambridgenetwork.co.uk/>

1.3 Il grafene nei polimeri

Le caratteristiche superiori del grafene rispetto ai polimeri migliorano anche i rispettivi compositi polimerici, manifestando dei miglioramenti per quanto riguarda proprietà meccaniche, termiche, di barriera, elettriche e di reazione al fuoco.

In gran parte delle applicazioni, i nanocompositi con grafene hanno proprietà meccaniche ed elettriche migliori di quelli con grafite.

Le caratteristiche fisico-chimiche dipendono dalla distribuzione degli strati di grafene nella matrice polimerica e dai legami in superficie^(23,60).

La grafite naturale non è compatibile con i polimeri organici e non forma compositi omogenei; al contrario il grafene ossido (GO) è molto più compatibile e viene utilizzato al posto del grafene quando il prodotto deve avere caratteristiche di isolante elettrico^(61,62).

Sono ancora in corso numerose indagini sperimentali per superare i limiti della sintesi di questi nanocompositi che vertono soprattutto su:

- funzionalizzazione dei fogli di grafene per facilitarne la dispersione nella matrice polimerica;
- omogeneizzazione della dispersione aumentano il più possibile l'esfoliazione;
- effettiva miscelazione del grafene ossido e del grafene nel polimero;
- compatibilizzazione dell'interfaccia delle due diverse fasi;
- controllo della distensione (*folding*), accartocciamento (*crumpling*) e flessione (*bending*) dei fogli di grafene⁽³⁾.

1.3.1 Proprietà dei nanocompositi

Gran parte dei nanocompositi prodotti con il grafene sono sviluppati con concentrazioni di carica molto basse (inferiori al 3%) e solo in pochi casi si usano concentrazioni alte (comunque non superiori al 15%); ciò è giustificato dal fatto che il grafene risulta essere un materiale piuttosto costoso da produrre che comunque aumenta le performance del nanocomposito già a piccole percentuali.

I miglioramenti maggiormente riscontrabili nei nanocompositi polimero-grafene riguardano:

I. PROPRIETA' MECCANICHE.

Il grafene aumenta sensibilmente il modulo di resistenza a trazione grazie soprattutto al rapporto di forma (*aspect ratio*) e allo stesso modulo a trazione del filler. Nella tabella 1.2 viene presentata una lista dei nanocompositi con filler grafitici e le rispettive variazioni delle proprietà meccaniche, in particolare per quanto riguarda il modulo elastico (E), modulo di resistenza a trazione (TS) e modulo a flessione.

Si nota che il grafene migliora notevolmente queste caratteristiche meccaniche in confronto agli altri filler grafittici usati per i nanocompositi.

Tabella 1.2. Proprietà elettriche dei nanocompositi polimerici con materiali grafittici⁽⁶³⁾.

Matrix	Filler type	Filler loading (wt.% ^a , vol.% ^b)	Process	% Increase E	% Increase TS	% Increase flexural strength
Epoxy	EG	1 ^a	Sonication	8	-20	
	EG	1 ^a	Shear	11	-7	
	EG	1 ^a	Sonication and shear	15	-6	
	EG	0.1 ^a	Solution			87
PMMA	EG	21 ^a	Solution	21		
	GNP	5 ^a	Solution	133		
PP	EG	3 ^b	Melt			8
	xGNP-1	3 ^b	Melt			26
	xGNP-15	3 ^b	Melt			8
	Graphite	2.5 ^b	SSSP		60	
LLDPE	xGNP	15 ^a	Solution		200	
	Paraffin coated xGNP	30	Solution		22	
HDPE	EG	3 ^a	Melt	100	4	
	UG	3 ^a	Melt	33		
PPS	EG	4 ^a	Melt			-20
	S-EG	4 ^a	Melt			-33
PVA	GO	0.7 ^a	Solution		76	
	Graphene	1.8 ^b	Solution		150	
TPU	Graphene	5.1 ^b	Solution	200		
	Sulfonated Graphene	1 ^a	Solution		75	
PETI	EG	5 ^a	<i>In situ</i>	39		
		10 ^a	<i>In situ</i>	42		

II. PROPRIETA' TERMICHE:

La stabilità e la conducibilità termica del grafene (cfr § 1.1.4) incidono positivamente sulla stabilità termica dei nanocompositi ottenuti; la geometria dei filler conferisce un carattere anisotropo alla conducibilità termica del materiale che nel piano parallelo alle particelle può essere 10 volte superiore a quello in direzione perpendicolare.

Il polimeri più studiati in questo senso sono le resine epossidiche in cui una carica del 5% di GO porta a una conducibilità termica di circa 1 W/mK, valore quattro volte maggiore di quello della resina pura; se ci si spinge a valori del 20% di carica si può raggiungere una conducibilità di 6.44 W/mK. In ogni caso se si desidera ottenere un nanocomposito con elevate conducibilità termiche è necessario che il grafene sia di ottima qualità poiché la presenza di difetti porta ad una notevole riduzione di questa proprietà⁽⁶⁴⁾.

Per quanto riguarda la stabilità termica si è arrivati a produrre nanocompositi che raggiungono temperature di inizio decomposizione (*onset*) di 100 °C superiori a quelle del polimero puro, in ambienti non ossidativi (ovvero riscaldando in ambiente costituito da argon o azoto)^(3,65).

III. PROPRIETA' ELETTRICHE

L'aumento della conducibilità elettrica è dovuta alla formazione di un *network* conduttivo costituito da soli fogli di grafene nella matrice polimerica.

Nella tabella 1.3 si mostrano le variazioni significative di questa proprietà del materiale in funzione del polimero, del metodo di produzione e del tipo di filler carbonioso. Le correlazioni tra questi fattori sono difficili da stabilire, tuttavia è importante notare che il più alto valore di conducibilità elettrica è stato ricavato utilizzando concentrazioni di grafene molto basse, in comparazione agli altri tipi di filler.

Tabella 1.3. Proprietà elettriche dei nanocompositi polimerici con materiali grafitici⁽⁶³⁾.

Matrix	Filler	Filler loading (wt.% ^a , vol.% ^b)	Process	σ (S m ⁻¹) of matrix	σ (S m ⁻¹) of composite
Epoxy	EG	3.00 ^a	Sonication	1E-13	1E-4
	EG	2.50 ^b	Solution	1E-15	1E-2
	Graphene	0.52 ^b	Solution	1E-10	1E-2
PMMA	NanoG	0.68 ^b	<i>In situ</i>	1E-13	1E-3
	EG	1.00 ^a	Solution	1E-15	1E-3
	EG	10 ^a	<i>In situ</i>	-	77.65
PS	NanoG	1.00 ^a	<i>In situ</i>	1E-14	1E-4
	Graphene	0.10 ^b	Solution	1E-16	1E-5
	GNS ^{C4P}	0.40 ^b	Solution	1E-14	1E-5
	GNS ^{C4P}	0.10 ^b	Solution	1E-14	4
	GNS ^{8B}	0.20 ^b	Solution	1E-14	1E-5
	GNS ^{5D}	0.30 ^b	Solution	1E-14	1E-5
	Graphene	-	Solution	1E-16	24
	Graphene	2.0 ^a	<i>In situ</i>	1E-10	1E-2
	EG	1.50 ^b	<i>In situ</i>	1E-16	1E-4
Nylon-6	K-GIC	8.20 ^a	Solution	NA	-
	EG	1.50 ^b	<i>In situ</i>	1E-15	0,1
PP	FG	0.75 ^b	<i>In situ</i>	1E-15	1E-5
	xGnP-1	3.00 ^b	Coating	1E-12	0,1
HDPE	xGnP-1	3.00 ^b	Solution	1E-12	1E-2
	xGnP-15	7.00 ^b	Melt	1E-12	1E-3
	xGnP-15	5.00 ^b	Coating	1E-12	0,1
	EG	0.67 ^b	Solution	1E-16	0,1
	EG	3.00 ^a	Melt	1E-16	1E-8
PPS	UG	5.00 ^a	Melt	1E-16	1E-10
	EG	4.0 ^a	Melt	1E-12	1E-3
PANI	S-EG	4.0 ^a	Melt	1E-12	1E-2
	Graphite	1,5 ^a	<i>In situ</i>	5,0	3300,3
PVDF	GO	-	<i>In situ</i>	2,0	1000
	FGS	2,0 ^a	Solution	1E-11	1E-2
PVA-S	EG	5,0 ^a	Solution	1E-11	1E-3
	NanoG	0,2 ^a	Solution	1E-13	1E-3
PET	Graphene	0,47 ^b	Melt	1E-14	7,4E-2
	FGS	2,0 ^a	Melt	1E-14	1E-9
Polycarbonate	Graphite	12	Melt	1E-14	6,6E-11

IV. BARRIERA AI GAS

L'introduzione di fogli di grafene o GO può ridurre significativamente la permeabilità ai gas attraverso la matrice polimerica; questo è dovuto alla formazione di un network percolante che produce un percorso tortuoso alla diffusione delle molecole di gas, la cui diffusione risulta notevolmente diminuita.

Una rappresentazione schematica di tale fenomeno è rappresentata dalla Figura 1.13.

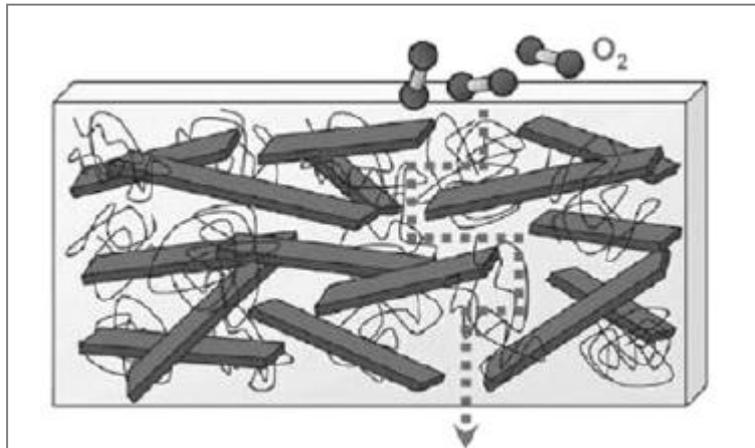


Figura 1.13. Illustrazione della formazione di un "percorso tortuoso" da parte del filler carbonioso nel polimero⁽⁶⁶⁾.

I fattori più importanti per avere un effetto barriera accentuato sono la concentrazione di grafene, l'orientamento preferenziale delle particelle e il rapporto di forma.

Casi pratici di studio riguardo questo fenomeno sono:

- nanocompositi PP-grafene al 6,5% con una riduzione del 20% alla permeabilità dell'ossigeno;
- nanocompositi policarbonato-GO al 3,5% con una riduzione di quasi il 40% alla permeabilità dell'azoto;
- nanocompositi GO- poliuretano (termoplastico): in questo caso si è osservato una maggior effetto barriera per il GO funzionalizzato rispetto al GO ridotto termicamente.^(3,23,63-66)

Capitolo 2

Tecniche innovative di esfoliazione

Di seguito vengono descritti i processi che sono stati utilizzati in questo lavoro per la sintesi di grafene.

In particolare si farà riferimento alle microonde, alla sonicazione e all'esfoliazione meccanica, ovvero tecniche che agiscono fisicamente sui reagenti di partenza senza apportare modifiche alla struttura chimica di partenza. Tali metodologie vengono per questa ragione definite *eco-friendly* perchè richiedono un consumo energetico inferiore rispetto a metodologie tradizionali e/o un uso minore (se non nullo) di solventi nel processo produttivo.

Durante l'attività sperimentale queste tecniche sono state impiegate per il processo di esfoliazione di grafene a partire da grafite, in modo tale da evitare la via chimica che prevede l'ossidazione e la successiva disidratazione del materiale grafatico con acidi e solventi, molto spesso tossici e infiammabili⁽³⁸⁾; inoltre sono state impiegate anche per i processi di funzionalizzazione con tensioattivi e intercalazione con ioni metallici.

2.1 Microonde

Nello spettro elettromagnetico le microonde costituiscono una banda di transizione compresa fra gli infrarossi e le onde radio, così come evidenziato in Figura 2.1.

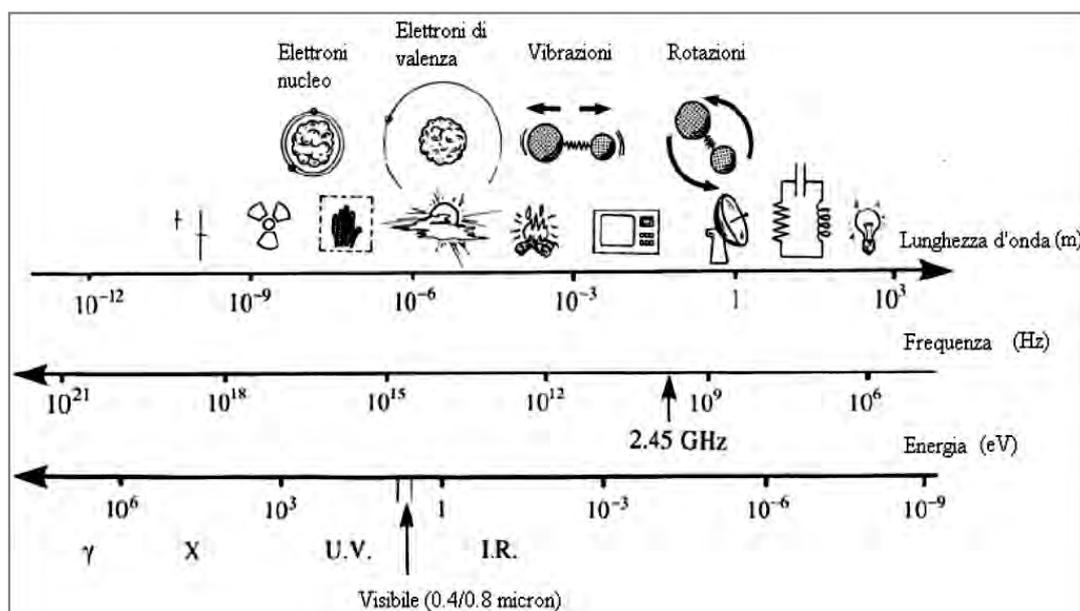


Figura 2.1. Lo spettro elettromagnetico della radiazione microonde⁽⁶⁷⁾.

Le microonde si classificano mediante due grandezze: lunghezza d'onda λ [m] e frequenza ν [sec^{-1}]; esse sono correlate dalla seguente equazione (2.1):

$$\lambda = c/\nu, \quad (2.1)$$

ove c è la velocità della luce, pari a circa $3 \cdot 10^8$ [$\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$] nel vuoto. L'energia trasmessa E_t [J] è data dall'equazione fondamentale (2.2):

$$E_t = h \cdot \nu, \quad (2.2)$$

ove h è la costante di Planck, pari a circa $6.626 \cdot 10^{-34}$ [J·sec].

Le microonde rappresentano lo spettro tra una frequenza di 300 MHz e 300 GHz. La frequenza utilizzabile di queste radiazioni è regolata da precise normative per evitare interferenze con le telecomunicazioni; in particolare le applicazioni nell'ambito domestico/industriale devono impiegare le bande ISM (*Industrial Scientific and Medical frequencies*) che sono 27.12 [MHz], 915 [MHz] e 2.45 [GHz]. I forni a microonde domestici e i sistemi impiegati in laboratorio solitamente operano a 2.45 [GHz]. L'energia trasmessa dalle microonde è circa pari a 10^{-5} [eV], molto ridotta tanto che non è sufficiente per rompere legami a idrogeno o per alterare i moti Browniani delle molecole⁽⁶⁷⁾.

Durante l'attività di tesi è stato utilizzato un reattore a microonde multimodale *MicroSYNTH*, (*Milestone*), di potenza nominale erogata pari a 1000 W mentre la frequenza delle radiazioni risulta pari a 2.45 [GHz]. In Figura 2.2 è riportata un'immagine della strumentazione impiegata.

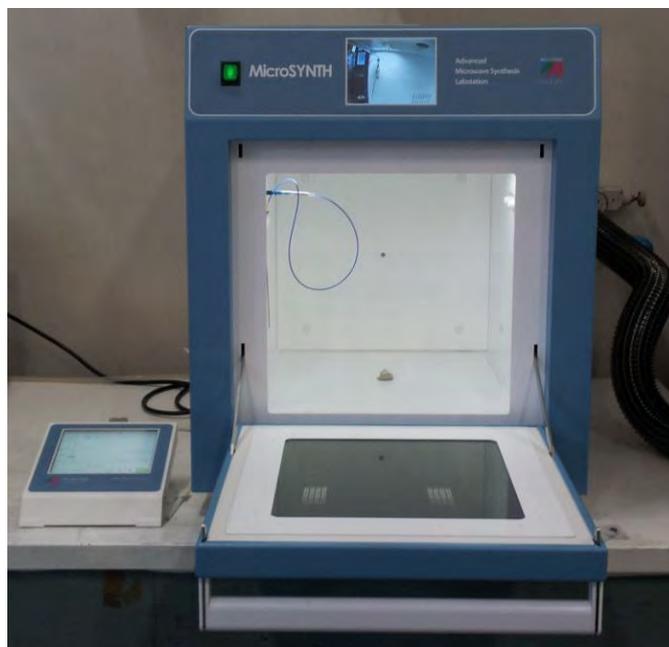


Figura 2.2. Reattore a microonde *MicroSYNTH*[®].

E' stato inoltre impiegato un reattore a microonde monomodale *Miniflow 200 SS* (*Sarien*) (cfr. Figura 2.3) di potenza nominale erogata pari a 200 W mentre la frequenza delle radiazioni risulta pari a 2.45 [GHz].

In Figura 2.3 è riportata un'immagine del reattore monomodale impiegato.

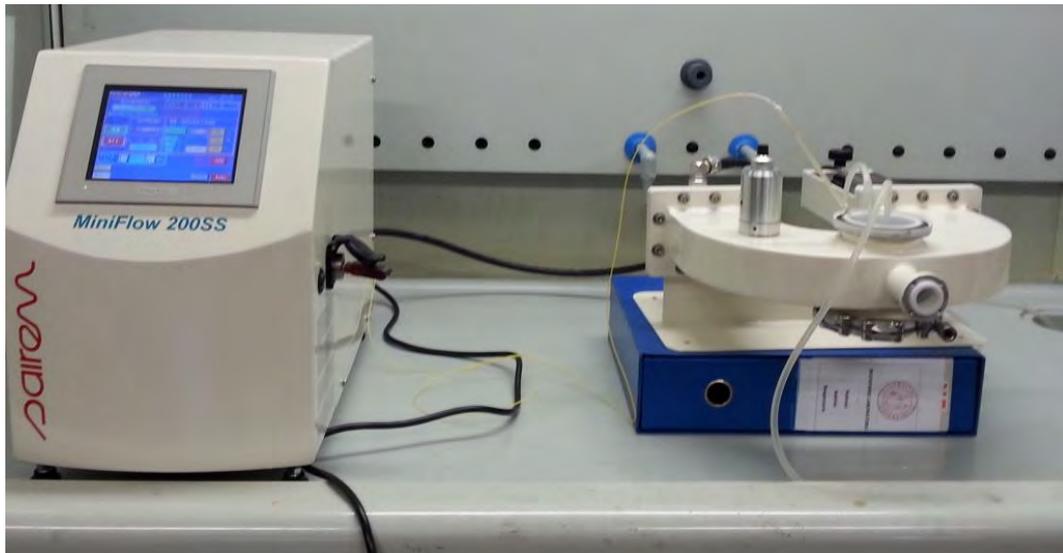


Figura 2.3. Reattore a microonde monomodale *Miniflow 200 SS*[®]

Rispetto al reattore multimodale, nel reattore monomodale le onde elettromagnetiche sono focalizzate in una guida d'onda, ottenendo una più omogenea distribuzione del campo e la possibilità di una più bassa emissione di potenza, con un'alta resa energetica; di conseguenza la riproducibilità degli esperimenti è elevata. D'altra parte il reattore monomodale consente di trattare solo ridotte quantità e non permette di eseguire reazioni in parallelo.

In Figura 2.4 è riportato un ingrandimento della parte del reattore monomodale dove si inserisce il campione da trattare; in particolare si può notare la cavità che permette di convogliare le onde elettromagnetiche e la sonda che permette di lavorare in controllo di temperatura.

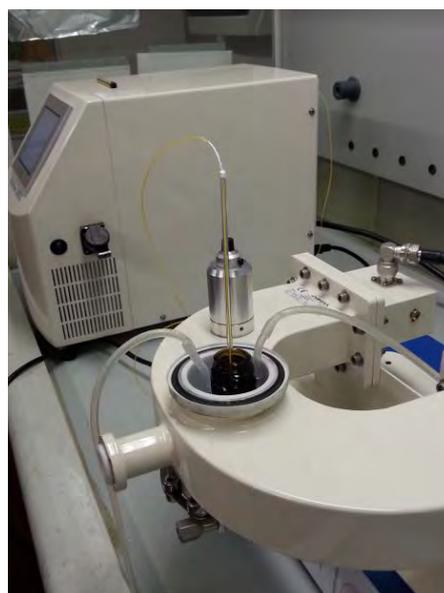


Figura 2.4. Particolare del reattore monomodale.

2.1.1 Meccanismi e proprietà dielettriche

La generazione di un'onda elettromagnetica è dovuta alle proprietà dei campi elettrici e magnetici: un campo elettrico variabile, vale a dire una distribuzione di forze elettriche di intensità e direzione variabile nel tempo, produce nella zona circostante a quella interessata dalla variazione un campo magnetico variabile, una distribuzione quindi di forze magnetiche di intensità e direzione variabile, disposte perpendicolarmente alla direzione del campo elettrico⁽⁶⁹⁾. Perturbando periodicamente un campo elettrico o magnetico si viene a creare un'onda elettromagnetica che si propaga nello spazio in direzione ortogonale ad entrambi i campi come visibile in Figura 2.5. Dalla frequenza con cui il campo viene perturbato dipende la frequenza, e di conseguenza la lunghezza d'onda, con cui la radiazione si propaga. Le radiazioni generate possono essere trasmesse, riflesse e assorbite a seconda del materiale con cui interagiscono. Alcuni materiali le riflettono o le trasmettono tutte, come ad esempio metallo e plastica rispettivamente, altri materiali solo in determinate percentuali.

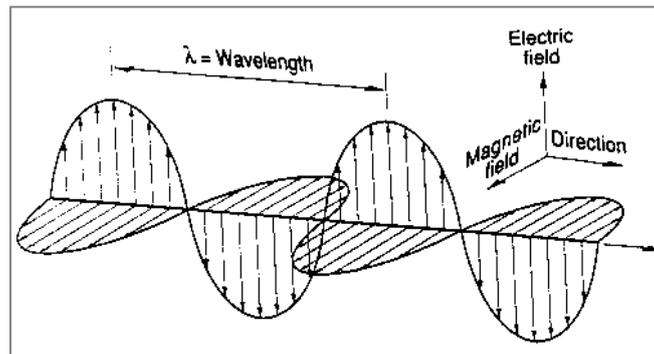


Figura 2.5. Propagazione nello spazio di un'onda elettromagnetica⁽⁶⁸⁾.

In un materiale in grado di assorbire le microonde il campo elettrico applicato è in grado di indurre una polarizzazione delle cariche; ciò significa che vi può essere una riorganizzazione locale dei dipoli e/o l'induzione di una corrente di cariche libere. Questi due sono i meccanismi principali con i quali le microonde interagiscono con il materiale. In particolare:

- Nella *polarizzazione dipolare* vengono coinvolti dipoli, ovvero molecole che presentano un momento dipolare elettrico permanente nelle quali il baricentro delle cariche positive e negative è diverso. Sottoposte ad un campo elettrico oscillante questi dipoli iniziano a ruotare alternativamente in un senso e nell'altro nel tentativo di allinearsi con la direzione del campo, come illustrato in Figura 26.

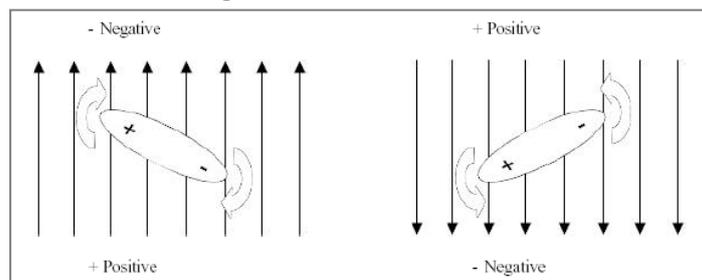


Figura 2.6. Movimento di un dipolo in un campo elettrico

- Nella *conduzione ionica* invece cariche libere sotto l'influenza del campo elettrico oscillante si muovono generando una corrente elettrica alternata. Questo meccanismo domina sulla polarizzazione dipolare quando si opera in soluzioni ioniche ad alta conducibilità, ovvero ad alta temperatura e in presenza di ioni ^(67,69).

Il fenomeno della polarizzazione delle cariche (dipoli o ioni) è quantificabile attraverso una grandezza complessa, la permittività dielettrica ε [F/m]:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' , \quad (2.3)$$

ε' (la parte reale) quantifica l'immagazzinamento di energia da parte del materiale mentre ε'' (la parte immaginaria) è proporzionale all'energia assorbita dal materiale che si trasforma in calore. La componente reale è in fase con l'eccitazione mentre la componente immaginaria presenta un ritardo. Questo da un punto di vista fisico significa ad esempio che in molecole polari sottoposte ad una radiazione di 2.45 GHz (inversione del campo elettrico ogni 10^{-12} sec) cominciano a ruotare in un senso e nell'altro per rimanere allineate al campo, ma il loro moto non è abbastanza rapido per effetto di fenomeni d'attrito. Questo ritardo è all'origine delle cosiddette perdite dielettriche, tanto maggiori quanto più elevata è la polarità delle molecole poiché in questo caso si hanno forti interazioni secondarie in grado di ostacolare maggiormente la rotazione (es. acqua, acidi organici, alcoli). Nel caso di solidi o di liquidi le molecole sono molto ravvicinate e l'ingombro ostacola ulteriormente la rotazione tant'è che di fatto in solidi e liquidi il moto non è più rotazionale ma vibrazionale. Relativamente alle cariche libere la trasformazione in calore dell'energia cinetica acquisita dagli ioni per effetto dell'irraggiamento avviene invece per opera di urti che avvengono durante la migrazione.

Le proprietà dielettriche sono affette da una serie di parametri:

- Temperatura: in alcuni sistemi l'aumento della temperatura comporta una diminuzione sia di ε' che di ε'' (es. acqua), in altri avviene il contrario (es. etanolo);
- Frequenza: un aumento della frequenza diminuisce ε' mentre ε'' presenta un massimo;
- Concentrazione di ioni: in acqua e ad alte concentrazioni si ha una diminuzione di ε' a causa della solvatazione degli ioni da parte delle molecole d'acqua che così facendo "congelano" tali molecole; d'altra parte si ha anche un aumento di ε'' per effetto della conduzione ionica;
- Solventi/umidità: solventi polari assorbono bene le microonde e incrementano ε' ed ε'' del sistema; quelli apolari sono trasparenti alle microonde. Nel caso di polveri l'umidità è un fattore importante così come la natura dell'acqua presente (acqua interstiziale/acqua strutturale);
- Densità: di particolare importanza nel caso di polveri; l'impaccamento contribuisce ad aumentare ε' e ε'' .

Nell'applicazione delle microonde oltre alle condizioni succitate risultano importanti la scelta del forno, il contenitore e la quantità di campione da trattare.

2.1.2 Tipi di reattori a microonde

Il forno a microonde si costituisce di tre elementi essenziali: il magnetron (generatore di microonde), le guide d'onda (tubi metallici che convogliano la radiazione) e la cavità (una gabbia di Faraday nella quale il campione viene irradiato). I forni domestici sono *multimodali* ovvero l'applicazione della radiazione non è omogenea all'interno della cavità e la potenza applicata è abbastanza fluttuante. Per applicazioni industriali sono più indicati forni multimodali con i quali è possibile trattare una quantità maggiore di materia prima, mentre per le prove operate in laboratorio viene preferito il reattore monomodale, che garantisce una maggiore uniformità del campo elettromagnetico fornito al campione e una migliore riproducibilità delle analisi effettuate.

Il contenitore oltre a dover resistere a specifiche condizioni (ambiente corrosivo, alti gradienti termici etc.) dovrà essere trasparente alle microonde. A tal proposito sono adatti becker in borosilicato, teflon, silice, quarzo⁽⁶⁷⁾.

Le quantità da trattare devono essere tali da garantire un'adeguata penetrazione delle microonde nel campione; infatti quando le microonde sono assorbite dal materiale, la loro ampiezza decresce gradualmente e la potenza trasferita diminuisce esponenzialmente con la profondità⁽⁶⁹⁾.

Durante l'attività di tesi è stato necessario lavorare in "controllo di temperatura" poiché trattando solventi che subiscono un rapido surriscaldamento non si voleva superare una certa temperatura limite; quando si superava la temperatura impostata la potenza del reattore veniva regolata di conseguenza per mantenersi in condizioni di sicurezza.

2.2 Ultrasuoni

Si definiscono ultrasuoni le onde sonore di frequenza superiore ai 19 kHz, quindi non percepibili dall'orecchio umano. Intorno al 1915, Langevin elaborò e sperimentò una delle prime apparecchiature per emettere ultrasuoni. Nel 1927 si iniziò lo studio della dispersione in soluzioni colloidali o della distruzione di globuli rossi mediante strumenti ad ultrasuoni. Comunque non fu prima degli anni '50 che le apparecchiature ad ultrasuoni divennero di uso comune anche grazie ai vari studi sui trasduttori piezoelettrici. Le due principali applicazioni della tecnologia piezoelettrica applicata al campo degli ultrasuoni sono i bagni ad ultrasuoni e i sonicatori ad alta potenza (*high intensityultrasonicliquid processors*).

I primi lavorano bene nella maggior parte delle applicazioni che richiedono la pulizia di oggetti o nella dispersione blanda di particelle in particolari solventi, senza distruggere la struttura di quest'ultime. I secondi invece sono più versatili dato che la loro potenza è regolabile dall'operatore riuscendo così a disperdere soluzioni di particelle in meno tempo e con più efficacia anche se spesso vanno a rovinare la loro struttura.

2.2.1 Bagno a ultrasuoni

Nel presente lavoro di tesi ci si è avvalsi di un bagno ad ultrasuoni Branson 1510 (Figura 2.7).



Figura 2.7. Bagno ad ultrasuoni Branson 1510.

Nelle apparecchiature di questo genere la frequenza della corrente alternata di rete (50/60 Hz) viene amplificata da un generatore di corrente, che applicandola ad un cristallo piezoelettrico produce piccole vibrazioni meccaniche. Tali vibrazioni longitudinali sono trasmesse al liquido sotto forma di onde ultrasoniche che consistono in un'alternanza di zone in compressione e zone in depressione. Tali variazioni di pressione fratturano il liquido nelle zone in depressione a causa della pressione negativa, creando milioni di bollicine microscopiche (cavità). All'avanzare del fronte d'onda le bollicine sono sottoposte ad una pressione positiva, oscillano ed eventualmente si accrescono fino ad una dimensione instabile di circa $100\ \mu\text{m}$ di diametro. Alla fine tali bolle implodono creando milioni di onde d'urto e turbini. Durante il collasso le bollicine si riscaldano intensamente, localmente, all'interno delle bollicine, si possono raggiungere temperature di 5000°C , pressioni vicine alle 500 atmosfere, tempi di vita di pochi microsecondi e riscaldamento e raffreddamenti con velocità superiori ai $10^9\ \text{K/s}$. Sebbene questo fenomeno, conosciuto con il nome di cavitazione e rappresentato in Figura 2.8, duri pochi microsecondi e la quantità di energia rilasciata da ogni bolla sia minima, l'energia cumulativa di milioni di bolle è estremamente alta.

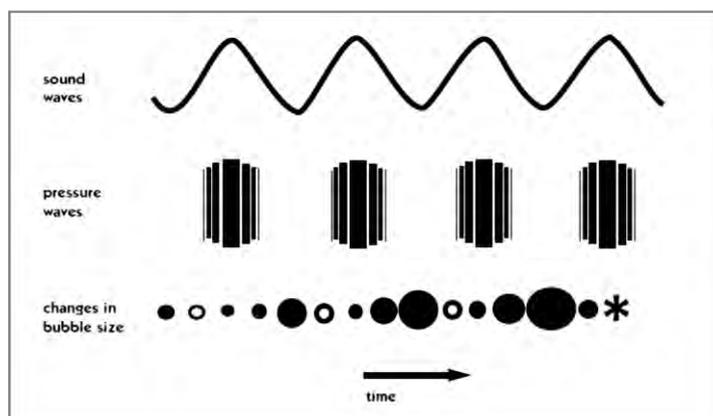


Figura 2.8. Il ciclo di cavitazione delle bolle.

Nel bagno ad ultrasuoni l'energia vibrazionale meccanica è trasferita attraverso il liquido con cui è riempito il bacino (generalmente acqua) e deve attraversare la barriera costituita dal

contenitore (generalmente un becker di vetro) prima di raggiungere la soluzione; questi passaggi smorzano l'intensità della vibrazione, di per sé già relativamente modesta.

2.4.2 Sonicatori ad alta potenza (*high intensity ultrasonic processors*)

Il sonicator usato è un *ultrasonic probe* ed è costituito da tre componenti principali: un generatore di corrente, un *converter* e una sonda o puntale (*probe* o *tip*).

Il funzionamento elettrico dell'apparecchio e la descrizione su come le onde si propagano nel mezzo sono analoghe a quelle precedenti tuttavia, in questo caso, è il puntale ad avere delle microvibrazioni ad alta frequenza che causano i fenomeni di pressione-depressione e conferire l'energia vibrazionale.

Il sonicator utilizzato è un VC505[®], mostrato in Figura 2.9, fornito dalla Sonics Vibra-Cell e dotato di una “solid probe” lunga 254 mm con diametro di 13 mm. Tale sonda è infatti adatta per applicazioni che trattano volumi di soluzioni comprese fra i 10 e i 250 ml e che richiedono alte intensità di energia e l'impiego di solventi organici.



Figura 2.9. VC505[®] prodotto dalla Sonics Vibra-Cell

Un confronto tecnico dei due tipi di sonicatori (bagno ad ultrasuoni e *tip sonicator*) viene mostrato nella Tabella 2.1; dove si può notare che la potenza nominale massima del secondo è circa 7 volte quella del secondo.

Tabella 2.1. Specifiche tecniche dei sonicatori utilizzati.

Caratteristica	Frequenza	Potenza max	Potenza effettiva assorbita
Bagno Branson 1510	42 kHz	70 watt	100%
VC505[®]	20 kHz	500 W	100%

2.3 Omogeneizzatore: tecnica meccanica ad alto shear.

Allo scopo di favorire l'omogeneizzazione di campioni si è valutata anche quest'altra metodologia di tipo meccanico. L'apparecchio impiegato è un omogeneizzatore Ika Ultra-Turrax® T 25 digitale (cfr. Fig. 2.10).



Figura 2.10. Omogeneizzatore Ultra-Turrax® T 25 digitale.

La componente più importante dell'apparecchio risulta essere la testina di dispersione che si costituisce di uno statore e di un rotore. L'elevato numero di giri del rotore provoca il risucchio assiale del fluido nella testina di dispersione che viene quindi spinto radialmente attraverso le fessure del rotore-statore. L'accelerazione impressa esercita sul materiale delle notevoli forze di tensione e di spinta. Nella fessura tra il rotore e lo statore ha origine inoltre una forte turbolenza che fa miscelare il liquido in modo ottimale.

Il funzionamento della testina di dispersione è illustrato in Figura 2.11.

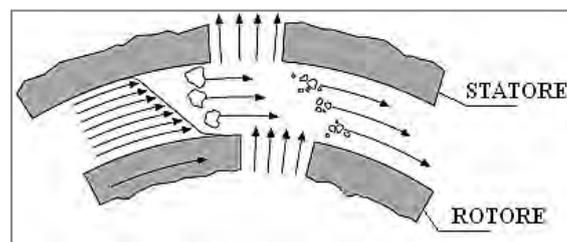


Figura 2.11. Principio di funzionamento dell'omogeneizzatore⁽⁷⁰⁾.

Lo *shear stress* τ [Pa] esercitato sulla carica è dato dalla seguente relazione (2.4):

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (2.4)$$

ove μ [Pa·sec] è la viscosità della soluzione e γ [sec⁻¹] è lo *shear rate*. Lo *shear rate* si può calcolare attraverso l'equazione (2.5)⁽⁷¹⁾:

$$\gamma = (2\pi \cdot RPM \cdot D_{ROT}) / ((D_{STAT} - D_{ROT}) \cdot 60) \quad (2.5)$$

ove RPM è il numero di giri al minuto mentre D_{STAT} e D_{ROT} sono rispettivamente i diametri esterno del rotore ed interno dello statore (cfr. Figura 2.12).

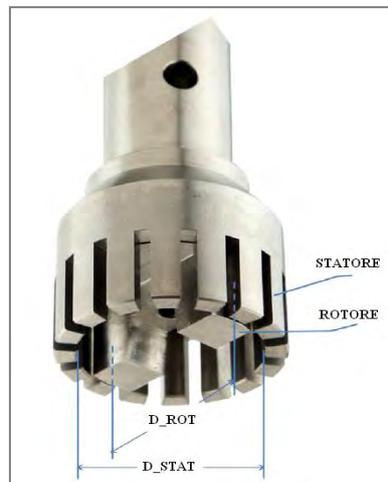


Figura 2.12. Testina di dispersione dell'omogeneizzatore⁽⁷¹⁾.

Fissato il numero di giri e misurata la viscosità risulta pertanto possibile determinare anche lo *shear stress* esercitato sulle nanoparticelle.

Gli svantaggi nell'impiego dell'omogeneizzatore si riassumono come segue:

- L'attrito generato dal mescolamento incrementa la temperatura della miscela, soprattutto ad alte viscosità. Possono risultare necessari step di raffreddamento intermedi.
- Alte viscosità garantiscono il conferimento di alto *shear* ma di fatto rendono impossibile il mescolamento ed inefficace il trattamento; pertanto può risultare necessario diluire.
- Riscontri in letteratura riportano la riduzione del fattore di forma degli strati delle nanocariche⁽⁷¹⁾, con conseguente perdita di proprietà.

Recentemente Paton et al.⁽⁷²⁾ hanno proposto una tecnica innovativa di esfoliazione con rotore-statore in solventi acquosi con l'ausilio del tensioattivo SC per stabilizzare la dispersione. In particolare si è dimostrato una maggior scalabilità industriale rispetto alla consueta tecnica di esfoliazione con sonificatore ad alta frequenza.

In questo lavoro di tesi tuttavia non si è approfondito questo aspetto poiché lo scopo ultimo era quello di valutare il grado di stabilità delle soluzioni trattate piuttosto che il grado di esfoliazione raggiunto usando queste tecniche meccaniche.

Capitolo 3

Tecniche di caratterizzazione

Si riportano, in questo Capitolo 3 le modalità sperimentali necessarie a caratterizzare la morfologia dei materiali grafittici trattati in soluzione acquosa. In particolare le tecniche impiegate sono la spettroscopia Raman, la diffrazione a raggi-X (XRD) e la spettroscopia Ultravioletta/visibile.

3.1 Spettroscopia Raman

La spettroscopia è il principale metodo sperimentale di determinazione delle frequenze di vibrazione di una molecola. Essa si basa sull'interazione fra la molecola e la radiazione, che può portare a vari effetti fra i quali l'assorbimento e la diffusione da parte della molecola bersaglio. Nel primo caso si ottiene uno spettro di assorbimento infrarosso, nel secondo uno spettro di diffusione Raman.

Nella spettroscopia Raman in particolare la radiazione emessa da un fascio laser interagisce con i moti roto-vibrazionali delle molecole con la conseguente riemissione di luce a lunghezze d'onda diverse da quella incidente. Lo spettro che si ottiene, detto per l'appunto spettro Raman, fornisce così una sorta di impronta digitale della molecola in esame permettendone l'identificazione. Quando una radiazione monocromatica colpisce una sostanza può provocare i seguenti effetti:

1. La maggior parte della radiazione passa attraverso il campione.
2. Una piccola parte della radiazione diffonde elasticamente in tutte le direzioni senza perdita di energia, cioè alla stessa frequenza della radiazione incidente (*diffusione elastica o Rayleigh*); tale diffusione si ritiene sia provocata da urti elastici fra quanti e molecole.
3. Una parte ancora più piccola viene invece diffusa anelasticamente cedendo (*diffusione Raman Stokes*) o acquisendo (*diffusione Raman anti-Stokes*) energia nell'interazione con la molecola, vibrando così a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali.

L'intensità della radiazione diffusa (inferiore all'intensità della radiazione incidente) dipende dunque sia dal contributo dato dallo *scattering* elastico che dallo *scattering* anelastico e questi, a loro volta, dipendono dalla struttura chimica delle molecole responsabili della diffusione. Un tipico spettro della luce diffusa è generalmente dato da intensità contro *shift* in frequenza dalla radiazione eccitatrice ($\Delta\nu =$ definito come la differenza tra la radiazione

diffusa emessa dal campione e quella emessa dalla sorgente, un parametro perciò indipendente dalla lunghezza d'onda del laser). Per spettro Raman, infatti, si intende generalmente la parte dello spettro contenente le linee Stokes. Esse, come già accennato, corrispondono a frequenze che differiscono per quanti energetici vibrazionali (diffusione anelastica, o effetto Raman). Il fenomeno descritto viene illustrato nella Figura 3.1.

Tali differenze corrispondono alla separazione di due livelli vibrazionali e sono le frequenze caratteristiche di emissione delle molecole urtate dalla luce incidente: l'insieme di queste differenze genera lo spettro Raman del composto.

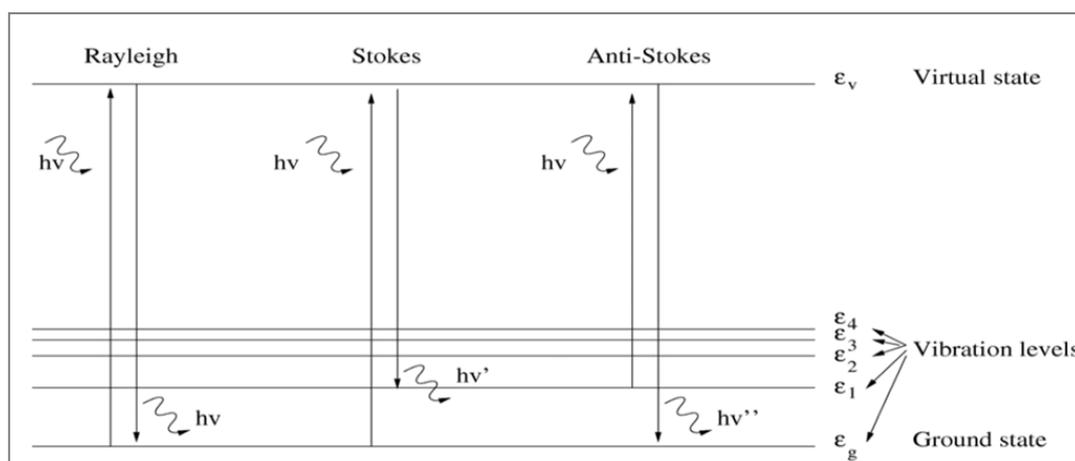


Figura 3.1. Differenze di quanti vibrazionali fra le varie componenti dello spettro Raman

Esso trae la propria origine da assorbimento e riemissione legati ad eccitazione o rilassamenti vibrazionali. Questa radiazione diffusa può venire risolta spettralmente e registrata. Nella spettroscopia Raman i livelli energetici della molecola vengono esplorati analizzando le frequenze presenti nella radiazione diffusa dalla molecola. In un tipico esperimento Raman, un fascio di luce monocromatica viene fatto incidere sul campione per poi rilevarne la radiazione diffusa ad un angolo ortogonale rispetto alla direzione del fascio incidente. Quando i fotoni incidenti urtano la molecola, essi possono perdere o guadagnare energia. Se la molecola assorbe parte dell'energia del fotone per passare ad uno stato eccitato, il fotone riemergerà con un'energia (frequenza) minore di quella d'incidenza andando a formare le cosiddette righe Stokes dello spettro Raman.

Se invece la molecola si trova già in uno stato eccitato (l'energia termica a temperatura ambiente eccita alcuni stati rotazionali) può cedere energia al fotone incidente che riemergerà dall'urto con un'energia maggiore andando a formare le righe anti-Stokes. La componente della radiazione diffusa nella stessa direzione d'origine senza cambiamenti di frequenza è chiamata radiazione Rayleigh.

Le righe Raman sono quindi il risultato della dispersione anelastica della radiazione incidente da parte del campione: le righe spostate a frequenze inferiori sono prodotte da molecole che

cedono energia ai fotoni passando dallo stato fondamentale al primo eccitato (righe Stokes), quelle a frequenze superiori da molecole in uno stato vibrazionale eccitato che assorbono energia dai fotoni (righe anti-Stokes). Le righe Stokes sono più intense delle anti-Stokes e sono quelle utilizzate ai fini analitici. La riga con la stessa frequenza della sorgente, derivante dalla diffusione Rayleigh della radiazione incidente, è la componente di gran lunga più intensa dello spettro Raman e deve essere allontanata. Un sistema per spettroscopia Raman (Figura 3.2) è sinteticamente composto da una sorgente laser, un sistema di campionamento per inviare il fascio laser sul campione e raccogliere il segnale Raman, un sistema per separare il segnale Raman dalla componente di luce diffusa in modo quasi elastico (il cosiddetto *scattering* Rayleigh), un interferometro e un sistema di rivelazione che, fino a non molto tempo fa, era un tradizionale fotomoltiplicatore (oggi sostituito da moderni rivelatori CCD).

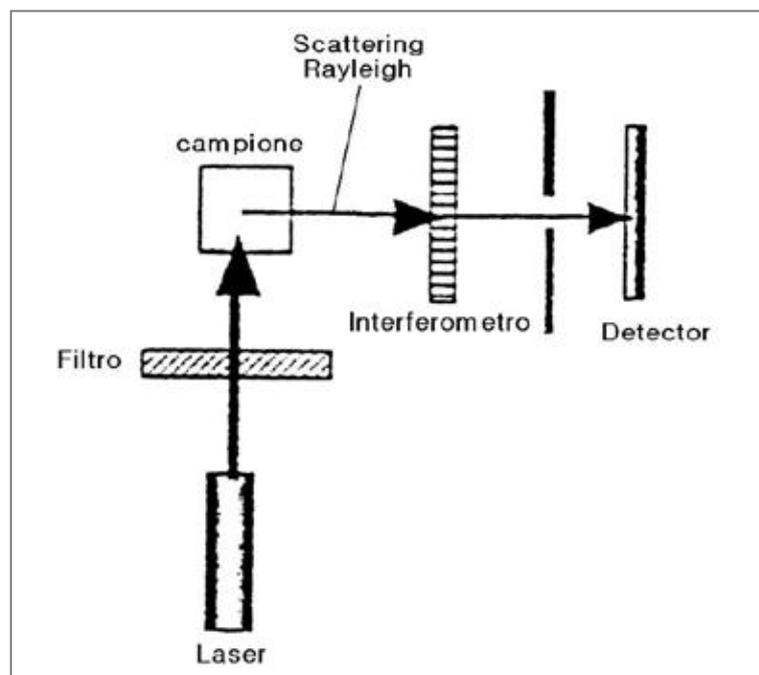


Figura 3.2. Schema di spettrometro Raman

La scelta della sorgente di eccitazione condiziona la gran parte delle altre caratteristiche strumentali. Nella maggior parte dei campioni reali i deboli segnali Raman sono oscurati dalla fluorescenza di fondo. In genere la fluorescenza diminuisce se la frequenza d'onda passa dal visibile alla regione del vicino IR (NIR), cioè se diminuisce l'energia della sorgente di eccitazione. Questo fa sì che, come sorgenti di eccitazione, si scelgano comunemente il laser o i diodi laser (che emettono nel rosso lontano e nel NIR, riducendo la fluorescenza di fondo). Benché la fluorescenza diminuisca con l'aumentare della lunghezza d'onda, anche l'intensità del segnale Raman diminuisce nello stesso verso. Poiché l'intensità del segnale Raman è

proporzionale alla quarta potenza della frequenza della luce diffusa, la lunghezza d'onda più lunga utilizzabile è in pratica 1064 nm. La situazione ideale prevede di scegliere la minore lunghezza d'onda laser che prevenga il fenomeno della fluorescenza senza introdurre altri problemi, come surriscaldamento del campione o la fotodegradazione.

3.2 Diffrazione ai raggi X (X-Ray Diffraction, XRD)

La diffrazione ai raggi X permette di studiare l'interazione fra una radiazione elettromagnetica, un fascio di raggi X appunto, e la materia di cui è fatto il campione analizzato. I raggi X sono prodotti quando una particella elettricamente carica con una sufficiente energia cinetica, viene decelerata rapidamente.

La radiazione X viene generata in un tubo a raggi X che contiene una sorgente di elettroni e due elettrodi metallici ad alta differenza di potenziale. Gli elettroni colpiscono l'anodo con elevata energia e all'impatto irradiano raggi X in tutte le direzioni. Questa radiazione viene fatta diffondere nel campione che deve essere cristallino; in tal modo può nascere una interferenza con la struttura del materiale attraversato, detta appunto diffrazione se tale interferenza è costruttiva. Con lo scopo di descrivere questo fenomeno William Henry Bragg e suo figlio William Lawrence nel 1913 approssimarono la diffrazione ad un fenomeno di riflessione da parte dei piani reticolari che costituiscono il reticolo del materiale. Tale riflessione, data la natura dell'onda e la complessità del reticolo, non è sempre possibile ed è limitata ad alcune speciali relazioni angolari tra la direzione di incidenza ed il piano in questione. In particolare imponendo la condizione di interferenza costruttiva si deriva la *legge di Bragg* (3.1):

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (3.1)$$

Nella relazione: n è l'ordine di riflessione, λ la lunghezza d'onda [nm], θ l'angolo fra luce diffratta e il piano cristallino, d la distanza interplanare [Å].

Le altre ipotesi imposte per applicare la legge di Bragg richiedono che i raggi X riescano a penetrare anche dentro al reticolo cristallino e che quest'ultimo sia formato da un accatastamento regolare di piani reticolari⁽⁷³⁾.

La (3.1) mostra come sia possibile risalire alle distanze interplanari proprio variando la lunghezza d'onda o l'angolo di rilevamento. La diffrazione infatti si deve principalmente all'esistenza di interazioni di fase fra più onde: se per una qualsiasi causa, come la presenza di piani reticolari o di strutture lamellari, nascono differenze nei cammini percorsi dai vari raggi, si possono avere rafforzamenti o attenuazioni delle intensità dei raggi. Se questa differenza è un multiplo intero di λ si avrà un rafforzamento mutuo in direzione θ .

Una rappresentazione di ciò avviene quando i raggi X incontrano un cristallo si rappresenta in Figura 3.3.

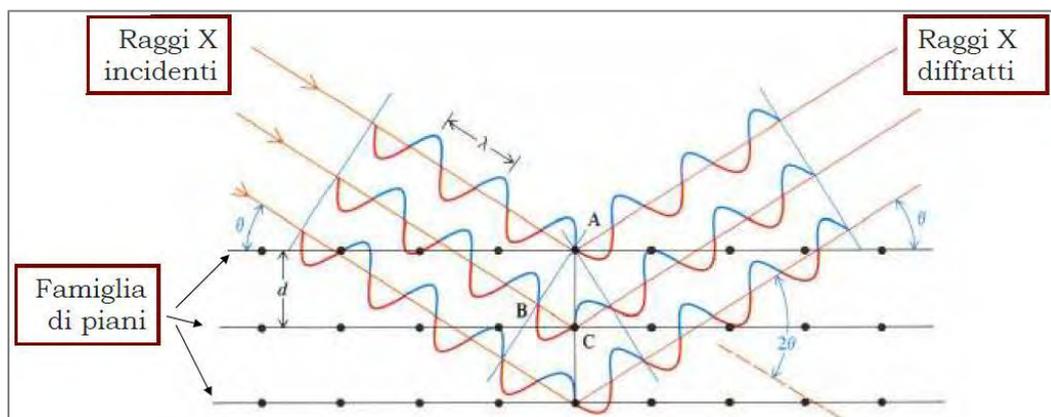


Figura 3.3. Nascita di differenze di percorso in un cristallo⁽⁷³⁾.

I raggi sono diffratti in fase se il cammino percorso è pari a λ o a $n\lambda$. Nella figura il tratto $2 \cdot \widehat{BC}$ corrisponde al valore $n\lambda$; di conseguenza in base a Bragg \widehat{BC} risulta pari a $d \sin\theta$.

L'analisi XRD viene fatta al fine di determinare proprio lo spostamento dei piani lamellari di materiali stratificati quali la grafite. In particolare il parametro più importante da valutare è la posizione angolare (2θ) dei picchi dalla quale è possibile ricavare la distanza interplanare d . Se i picchi diffrattometrici risultano spostati, allargati o addirittura scomparsi rispetto a quelli del riferimento, significa che è cambiata la spaziatura fra i piani lamellari o che la carica ha perso la sua regolarità strutturale.

Un'altra applicazione possibile con questa tecnica è la valutazione dello spessore (*crystal size*) delle nanoparticelle attraverso l'equazione di Scherrer

$$B(2\theta) = \frac{K\lambda}{L \cos\theta}, \quad (3.2)$$

dove la larghezza del picco B è inversamente proporzionale alla *crystal size* (L) della particella espressa in Ångström, mentre K rappresenta una costante che dipende dal metodo con cui si ricava la larghezza del picco analizzato.

Questo metodo tuttavia non è applicabile con campioni che presentano difetti o asimmetrie nel reticolo cristallino.

3.3 Spettroscopia ultravioletta/visibile (UV-vis)

Le tecniche spettroscopiche sono basate sullo scambio di energia che si verifica fra l'energia radiante e il campione da analizzare. In particolare la spettrofotometria UV-vis è interessata ai fenomeni di assorbimento delle radiazioni luminose della regione dello spettro elettromagnetico appartenenti al campo del visibile (350 – 700 nm) e del vicino ultravioletto (200 – 350 nm). Viene interessato anche l'UV lontano (10 – 200 nm), anche se in questo caso

si opera sotto vuoto o in atmosfera di gas inerte perché l'ossigeno atmosferico copre i segnali delle altre sostanze.

L'assorbimento di questi tipi di radiazioni da parte delle molecole è in grado di produrre delle transizioni energetiche degli elettroni esterni della molecole, sia impegnati che non impegnati in un legame.

Questi elettroni possono essere:

- di tipo **sigma** (σ), costituiti da una nube elettronica addensata lungo l'asse di unione dei nuclei degli atomi interessati al legame (i legami semplici sono di tipo σ);
- di tipo **pi-greco** (π), costituiti da coppie di elettroni la cui maggior densità elettronica è situata al di fuori dell'asse di unione dei nuclei (come accade nei legami doppi o tripli).

Gli elettroni π sono “meno legati” e risultano perciò più facilmente eccitabili rispetto ai legami σ ; in Figura 3.4 sono riportati i vari livelli elettronici eccitabili dalle radiazioni Uv-visibili.

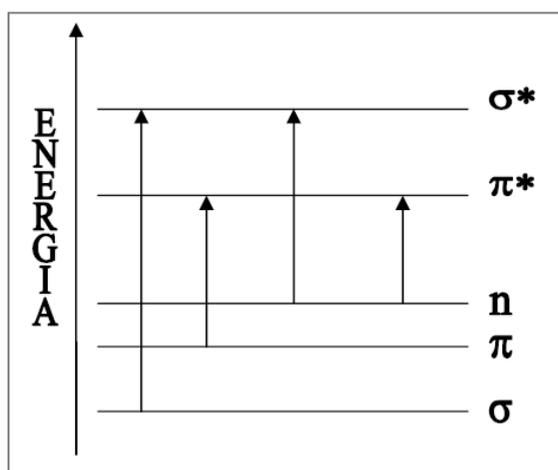


Figura 3.4. Diagramma dei livelli energetici degli elettroni di legame.

In Tabella 3.1 vengono riportati per ogni transizione di livello energetico la relativa lunghezza d'onda necessaria per realizzare tale transizione; come si può immaginare più i legami sono forti, più la radiazione deve essere energetica e quindi trovarsi a lunghezza d'onda minori.

Tabella 3.1. Lunghezza d'onda alla quale inizia la transizione energetica

Tipi di transizione	Lunghezza d'onda della radiazione necessaria per ottenere la transizione
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	110-135 nm
$\pi \rightarrow \pi^*$	160-255 nm
$n \rightarrow \sigma^*$	
$n \rightarrow \pi^*$	>285 nm

Qualora in un molecola fossero presenti doppi legami coniugati, si verifica una delocalizzazione elettronica con conseguente diminuzione energetica tra un livello e l'altro: per effettuare tali transizioni occorreranno quindi radiazioni di minor energia, quali ad esempio quelle nel campo visibile. Di solito, perciò, sono gli elettroni delocalizzati ad entrare in gioco, ad esempio quelli che partecipano al legame π nel doppio legame carbonio-carbonio (come nel caso della grafite/grafene) e quelli del doppietto libero dell'azoto oppure dell'ossigeno.

Gli spettri nel visibile (che sono spettri a banda, giacché queste transizioni sono generalmente accompagnate a transizioni sia vibrazionali che rotazionali, per cui gli assorbimenti sono costituiti da moltissime righe molto vicine tra loro, tanto da apparire un continuo, cioè una banda) sono quindi dovuti agli elettroni di legame π più o meno ampiamente delocalizzati⁽⁷⁴⁾.

Tale delocalizzazione può essere estesa a tutta la molecola oppure può risultare limitata a raggruppamenti particolari, separati fra di loro nella molecola da un insieme di legami completamente saturi che fungono da isolante e che quindi impediscono la delocalizzazione.

Nel primo caso lo spettro di assorbimento è unico e difficilmente interpretabile secondo regole semplici; nel secondo caso, invece, può essere considerato come la somma di assorbimenti dovuti ai vari gruppi insaturi che vengono chiamati "cromofori"³.

Questa tecnica trova applicazione nella determinazione qualitativa e quantitativa di numerose sostanze sia organiche che inorganiche nel campo ambientale, farmaceutico e alimentare.

In Figura 3.5. viene riportato lo schema a blocchi di uno spettrofotometro.

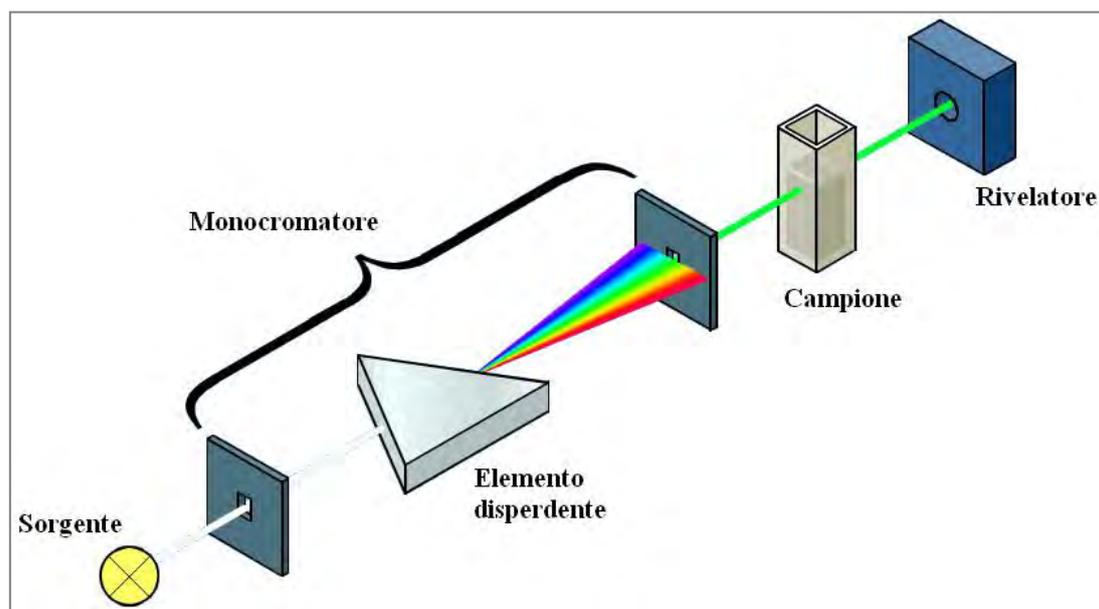


Figura 3.5. Schema a blocchi di uno spettrofotometro UV-visibile.

³ Per 'cromoforo' si intende un raggruppamento chimico insaturo responsabile di un assorbimento situato nella regione delle lunghezze d'onda comprese tra 180 e 1000 nm.

Lo schema dello strumento è composto:

- sorgente luminosa, che può essere una lampada a incandescenza per le analisi nel campo del visibile o una lampada al deuterio per le analisi nel campo dell'UV;
- monocromatore, che seleziona e lascia passare la lunghezza d'onda impostata dall'operatore e disperde le altre;
- cuvetta, che contiene il campione da analizzare;
- rivelatore, che trasforma l'intensità della radiazione elettromagnetica incidente in un segnale elettrico che poi viene amplificato in segnale elettrico e infine convertito in un valore di assorbanza da un registratore.

La parte più importante dello spettrofotometro è sicuramente la cuvetta contenente la soluzione con la sostanza da analizzare. Il campione viene colpito dalla luce monocromatica proveniente dal monocromatore avente intensità I_0 . La soluzione assorbe parte dell'intensità della radiazione incidente ed uscirà ad un'intensità minore I (cfr. Figura 3.6.).

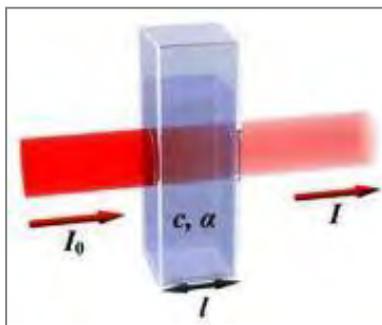


Figura 3.6. Principio di funzionamento del campione con spettrometria Uv-vis.

La frazione di luce trasmessa, rispetto a quella incidente, si definisce *Trasmittanza* (T) ed è data dalla seguente relazione (3.3):

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (3.3)$$

Questa grandezza esprime la frazione della luce incidente che ha attraversato il campione senza essere assorbita, e può assumere valori compresi tra 0 e 1, e tale rapporto è tanto più piccolo quanto maggiore è stato l'assorbimento, che si può ricavare direttamente dalla precedente equazione trovando il rispettivo valore di *Assorbanza* (A) con la seguente relazione (3.4):

$$A = \log \frac{1}{T} = \log \frac{I_0}{I}. \quad (3.4)$$

Tale valore di assorbanza, attraverso la *legge di Lambert-Beer* (1.6) riportata precedentemente, fornisce anche indicazioni quantitative sulla concentrazione presente nel campione analizzato; in particolare, secondo tale legge, l'assorbanza A è proporzionale sia

alla concentrazione della sostanza assorbente, sia allo spessore dello strato attraversato, per cui più elevata è la concentrazione delle molecole che passano dallo stato fondamentale a quello eccitato, maggiore sarà l'assorbanza (maggiore sarà la diminuzione dell'intensità del raggio incidente).

L'espressione $A = \alpha \cdot l \cdot C$ è l'equazione che descrive una retta passante per l'origine dove il coefficiente angolare, se il percorso ottico è unitario (1 cm), corrisponde al coefficiente di estinzione molare α (cfr Figura 3.7).

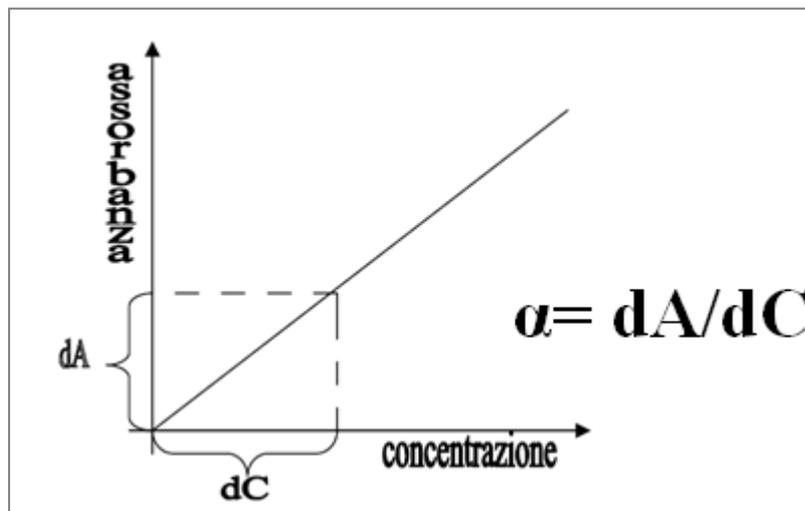


Figura 3.7. Grafico assorbanza su concentrazione.

Tuttavia questa approssimazione è valida solo con soluzioni diluite o a bassi livelli di concentrazione del campione, mentre se la concentrazione è troppo elevata la legge subisce una deviazione e la proporzionalità viene a mancare e si verificano deviazioni notevoli con conseguente scarsa attendibilità del dato analitico.

Circa le cause che provocano queste deviazioni, l'ipotesi più corretta è quella che all'aumentare della concentrazione aumenta il numero di particelle in soluzione ed aumenta anche il numero di urti fra queste; le forze interioniche e/o intermolecolari aumentano e possono formarsi molecole o aggregati di particelle più complesse, diverse per struttura da quelle in esame, per cui si potrà avere uno spostamento del massimo di assorbimento⁽⁷⁴⁾.

Per questo motivo, le condizioni di lavoro usuali prevedono che le soluzioni siano sempre diluite compatibilmente con la sensibilità dello strumento per avere di valori accettabili di assorbanza.

PARTE SPERIMENTALE

Capitolo 4

Funzionalizzazione del grafene

Come già anticipato nel § 1.2.4, negli ultimi anni si è cercato di sostituire i classici solventi organici (DMF, NMP) usando l'acqua come mezzo nel quale disperdere il materiale grafatico. Tuttavia il maggior problema è la scarsa compatibilità tra le molecole d'acqua e le particelle di grafene; per ovviare a questo problema in letteratura si trovano numerosi studi e tecniche per cercare di stabilizzare le dispersione usando svariati tensioattivi.

In questo capitolo 4 si spiegherà come si è trattato il grafene per renderlo più solubile in acqua e così facilitare la dispersione per eventuali step successivi di esfoliazione in solvente.

Innanzitutto si è scelto, in base a valutazioni quantitative, i tensioattivi più idonei a stabilizzare la dispersione e di valutarne la concentrazione ottimale.

Successivamente si è confrontata la stabilità della dispersione della polvere funzionalizzata tramite sonicazione con la stessa polvere solamente omogeneizzata.

Infine si sono operate delle operazioni di esfoliazione sia con il metodo della sonicazione ad alta frequenza sia con l'innovativo metodo delle microonde.

4.1 Materia prima utilizzata

La materia prima utilizzata durante l'attività di laboratorio è stata la grafite espandibile *PX90* fornita dalla ditta tedesca *LUH*; il motivo di tale scelta risiede nel fatto che questa grafite si disperde più facilmente in acqua a causa delle dimensioni laterali minori e quindi si è preferito continuare con la stessa per tutte le analisi successive.

4.1.1 Analisi della grafite *PX90*

Prima di iniziare con l'attività di laboratorio è stato opportuno analizzare la materia prima a disposizione. La ditta fornisce le seguenti caratteristiche:

Tabella 4.1 Caratteristiche della grafite *PX90*.

Min. contenuto di carbonio [%]	Min. grado di espansione [cm ³ /g]	Grandezza particelle	pH
90	120	Min 80%>100 mesh	3-8

In aggiunta si sono operate delle caratterizzazioni con la spettroscopia Raman e con la diffrazione ai raggi X.

Lo spettro Raman tipico della grafite in questione viene riportato in Figura 4.1.

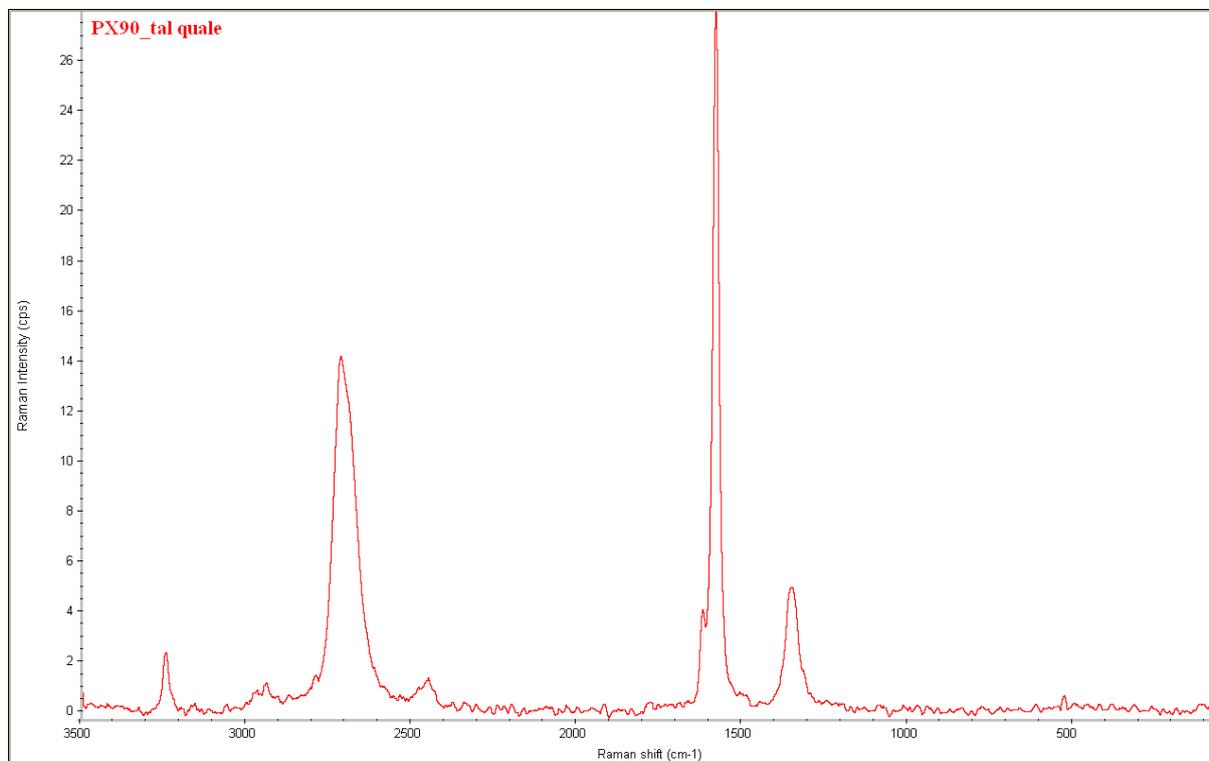


Figura 4.1. Spettro Raman della grafite PX90

Dallo spettro si può notare la presenza delle bande principali citate in letteratura^(31,75-77):

- Banda G: $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$, rappresenta la configurazione planare sp^2 dei legami carbonio-carbonio che costituiscono il grafene. La posizione della banda è piuttosto indipendente rispetto alla frequenza del laser incidente rendendola diversa dalle altre bande mentre varia in funzione dell'altezza del grafene analizzato: più sono gli strati, infatti, più il picco si sposta a livelli più bassi di energia rappresentando un "ammorbimento" dei legami. Si deve inoltre considerare che la posizione della banda G è piuttosto sensibile al *doping* chimico e allo stress fisico dei campioni.
- Banda D: $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, rappresenta la vibrazione modale degli anelli aromatici sp^2 di carbonio, seppure gli anelli debbano essere adiacenti ai bordi o ai difetti per essere attivi. La banda è tipicamente poco accentuata per la grafite e per il grafene di alta qualità; quando è pronunciata significa che il materiale contiene un grande numero di difetti sia di tipo chimico (presenza di gruppi funzionali estranei alla struttura grafitea) sia di tipo fisico. La banda D mostra un comportamento dispersivo, poiché è causata da un'ampia varietà di moti vibrazionali, di conseguenza la posizione e la forma del picco possono variare significativamente in funzione della frequenza del laser incidente.

- Banda 2D: $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, chiamata anche G', è dovuta al processo vibrazionale e alla conseguente emissione di due fononi del reticolo ma a differenza della banda D non deve essere attivata in prossimità dei difetti. La forma e la posizione di questo picco sono gli aspetti maggiormente studiati per l'individuazione dell'altezza del grafene. È stato dimostrato che più strati possiede il materiale maggiore è il numero d'onda caratteristico (almeno fino a 10-15 strati), mentre la forma del picco assume una forma "spallata" tipica della grafite dato che la banda non è più costituita da un unico componente come nel *monolayer*. Come la banda D, il picco 2D ha un comportamento fortemente dispersivo tale per cui posizione e forma variano anche in funzione della frequenza del laser incidente.

Come si può notare dallo spettro sopra riportato la grafite PX90 presenta una banda D molto marcata segno di numerosi difetti strutturali; queste considerazioni sono state confermate anche l'analisi di diffrazione ai raggi X in quanto la banda presente intorno al valore tipico della grafite pari a circa $2\theta \approx 26^\circ$ risulta parecchio allargata (cfr Figura 4.2).

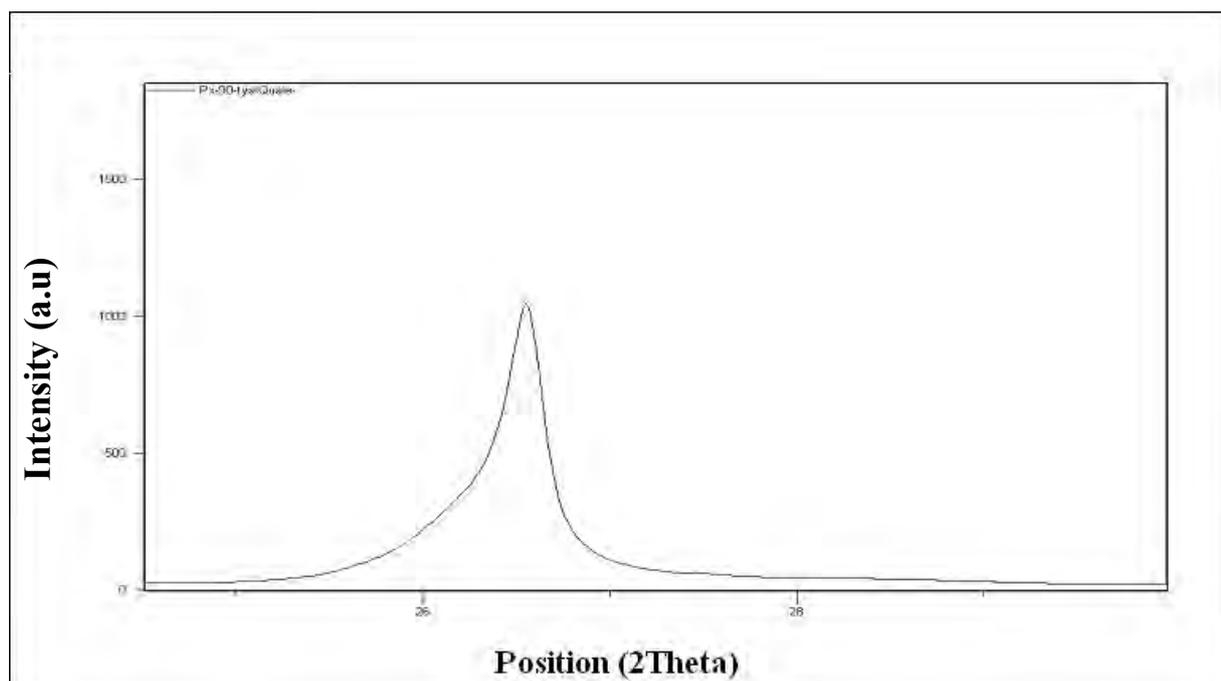


Figura 4.2. Spettro XRD della grafite PX90

Questo sta a significare che il reticolo cristallino della grafite risulta deformato a causa di *microstrain* dovuti al trattamento di intercalazione con acido solforico operato dalla ditta produttrice: infatti, il picco riportato nello spettro XRD è la somma di più picchi ad intensità decrescente, causati dalla diversa distanza a cui si trovano i piani nel reticolo cristallino e anche dalla diversa inclinazione degli stessi i quali fanno deviare il raggio incidente che viene rilevato dallo strumento a posizioni diverse.

Ciò ha reso impossibile la determinazione dello spessore della particella attraverso la legge di Sherrer come proposto al § 3.2.

4.1.2 Trattamenti preliminari

In letteratura sono presenti studi di sintesi del grafene a partire da grafite espandibile; nella maggior parte dei casi questo primo passaggio è costituito da un riscaldamento termico (spinto fino a 900-1000 °C) per garantire la completa espansione della materia prima. In entrambi i casi, il raggiungimento di alte temperature conduce alla decomposizione degli agenti intercalanti presenti all'interno della struttura grafiteica e alla fuoriuscita di gas costituiti principalmente da biossido e triossido di zolfo. A questo punto le forze presenti tra i piani di carbonio s'indeboliscono e il materiale assume la forma vermicellare tipica della grafite espansa.

Si è deciso di adottare tale trattamento iniziale della materia prima perché questo comporta un risparmio energetico per le operazioni successive realizzate e porta a notevoli miglioramenti anche alle fasi successive di esfoliazione del materiale.

Per questa operazione si è deciso di effettuare l'espansione della grafite con il reattore a microonde *MicroSYNTH*[®] e in particolare si sono adottati i parametri precedentemente ricavati a riguardo di questo innovativo trattamento⁽⁷⁸⁾: si è scelto quindi di operare a una potenza di 1000 W per 35 secondi.

La grafite durante il trattamento diventa incandescente e aumenta di circa 100 volte il suo volume pur mantenendo la distanza interplanare inalterata come evidenziato dall'invarianza della posizione del picco nello spettro XRD riportato in Figura 4.3.

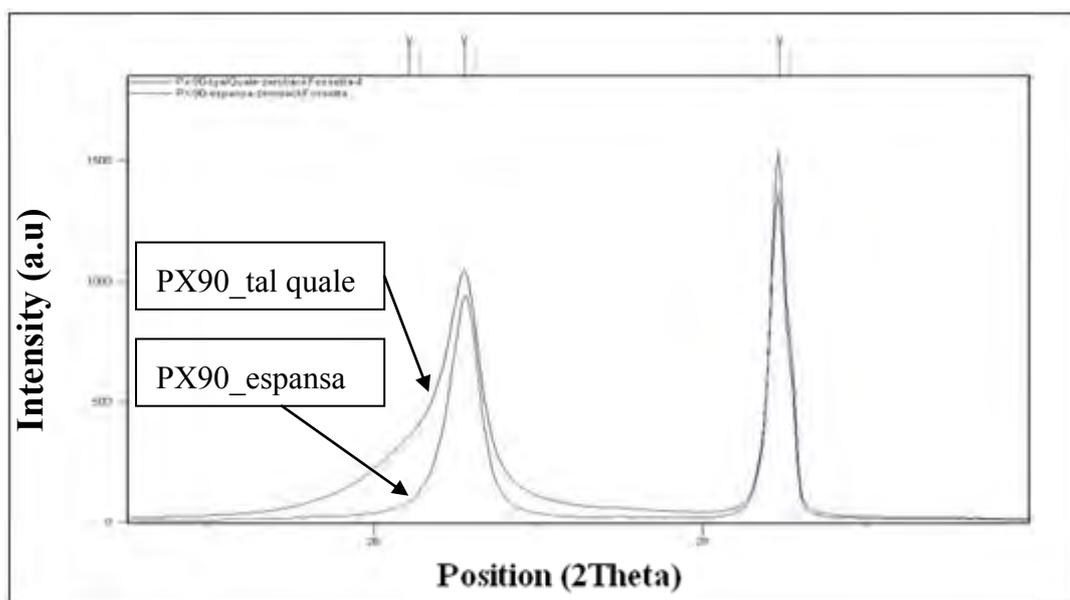


Figura 4.3. Confronto tra gli spettri XRD della grafite PX90 tal quale e PX90 espansa.

4.2 Scelta tensioattivo

Scelta e pretrattata la materia prima si è proceduto con la prima sperimentazione innovativa, cioè quella di disperdere la grafite in un solvente come l'acqua anziché nei solventi organici citati in letteratura, sfruttando dei tensioattivi per agevolare tale operazione.

I tensioattivi, o surfactanti, sono delle sostanze che hanno la capacità di abbassare la tensione superficiale di un liquido favorendo la bagnabilità delle superfici o agevolando la miscibilità di liquidi diversi. Nella maggior parte dei casi i tensioattivi sono composti organici con un gruppo polare idrofilo ("testa") e un gruppo non polare idrofobo ("coda").

In Figura 4.4 è schematizzata l'azione delle molecole di tensioattivo: superata la concentrazione micellare critica (CMC), il tensioattivo riesce a disporsi attorno alla particella non solubile riuscendo così a stabilizzare la dispersione.

Le micelle infatti si respingono reciprocamente per via della repulsione elettrostatica delle loro "teste" ionizzate e ciò impedisce alle particelle di riaggregarsi nuovamente mantenendole sospese nell'acqua e consentendone l'allontanamento.

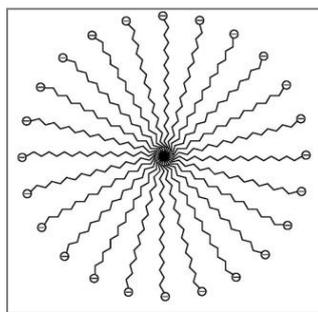


Figura 4.4. Rappresentazione di una micella di tensioattivo.

I tensioattivi più usati possono essere:

- cationici: sali formati da lunghe catene di atomi di carbonio terminanti con un gruppo ammonico quaternario;
- anionici: sali costituiti da lunghe catene di atomi di carbonio terminanti con un gruppo carbossilato o solfonato;
- non ionici: generalmente alcoli a lunga catena.

Nella seguente tabella 4.2 sono riportati i tensioattivi usati nell'attività sperimentale con la relativa CMC.

Tabella 4.2 Tensioattivi più usati in letteratura per studiare la dispersione in acqua del grafene.

	TIPO	CMC [mg/ml]
SDS (sodiododecilsolfonato)	Anionico	2-2,9
SDBS (sodiododecilbensensulfonato)	Anionico	0,73
SC (sodiocolato)	Anionico	4-6,5
Triton X-100 [®]	Non Ionico	0,53

Si sono preparati i campioni con una concentrazione di grafite PX 90 precedentemente espansa pari a 1 mg/ml, si è poi aggiunta una quantità di tensioattivo pari a 10 mg/ml e si è lasciato disperdere il tutto nel bagno ad ultrasuoni per dieci minuti; tale concentrazione di tensioattivo è stata scelta in prima analisi poiché in letteratura risulta essere uno standard ottimale valido per tutti i surfactanti presi in considerazione⁽⁷⁹⁾.

Da analisi qualitative risulta notevole l'effetto del tensioattivo in quanto la stabilità della dispersione persiste anche dopo due ore dalla preparazione dei campioni, a differenza del campione preparato senza tensioattivo nel quale la grafite comincia a sedimentare già dopo mezz'ora.

Dopo tre ore dalla preparazione comincia tuttavia a differenziarsi l'azione dei vari tensioattivi e in particolare si nota un effetto migliore del tensioattivo non ionico Triton X-100[®]. Confrontando infatti la Figura 4.5b si può vedere chiaramente che il campione risulta più scuro rispetto agli altri campioni e ciò denota una maggior concentrazione di grafite ancora in dispersione in confronto agli altri dove la grafite risulta essere sedimentata.

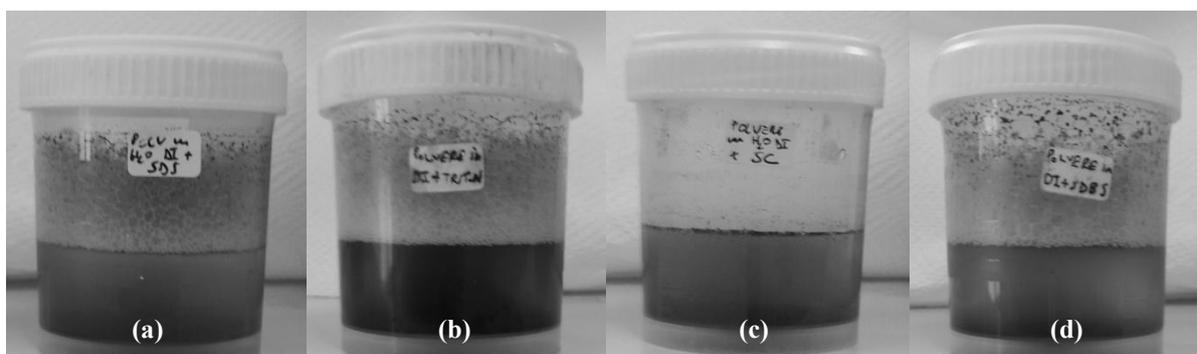


Figura 4.5. Confronto tra i campioni con tensioattivi diversi a 10 mg/ml dopo tre ore dalla preparazione: (a) SDS, (b) Triton X-100[®], (c) SC, (e) SDBS.

Queste considerazioni qualitative sono state confermate dalle analisi quantitative ottenute mediante lo spettrometro UV-Vis analizzando i campioni nella regione del visibile, cioè tra 350 nm e 750 nm. Si sono usate cuvette di quarzo di spessore di 1 centimetro.

Dal grafico riportato in Figura 4.6 si nota infatti che il campione con il Triton X-100[®] ha un valore di assorbanza di circa due volte superiore rispetto al tensioattivo anionico SDS e di ben quattro volte maggiore rispetto al tensioattivo SDBS.

Per queste ragioni si è deciso di focalizzare le analisi future sul Triton X-100[®] in quanto le dispersioni realizzate con questo tensioattivo non ionico risultano più stabili. Tuttavia non è stato escluso del tutto il trattamento con tensioattivi ionici dal momento che lo step ultimo della sperimentazione è quello di trattare la dispersione acquosa contenente la grafite in microonde, al fine di valutare l'efficacia delle onde elettromagnetiche sull'esfoliazione: infatti le molecole del tensioattivo dovrebbero essere sollecitate dalle onde elettromagnetiche emesse e questo dovrebbe portare ad una rottura dei piani della grafite.

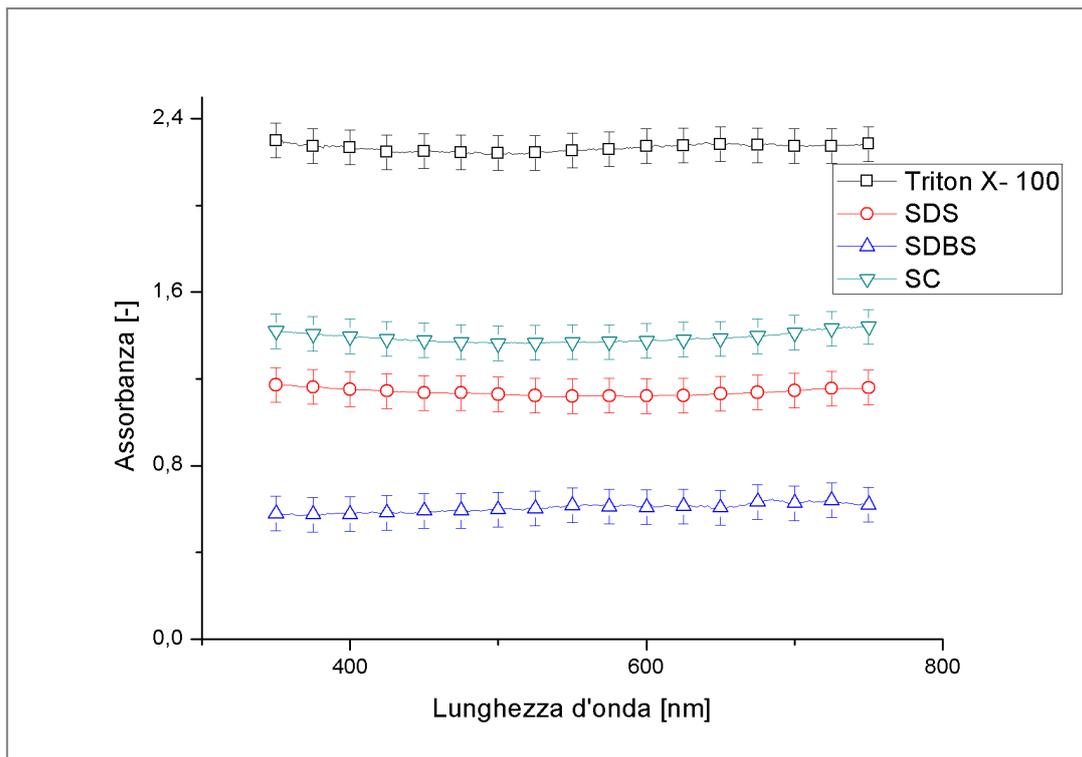


Figura 4.6. Stabilità delle dispersioni acqua-grafite con l'aggiunta di vari tensioattivi.

Nello specifico si è scelto di limitare i test al solo SDS dato che la dispersione realizzata con questo tensioattivo risulta migliore rispetto le altre dispersione realizzate con gli altri tensioattivi ionici - SC e SDSB – anche dopo un'intensiva centrifugazione operata a 5000 rpm per 10 minuti (cfr Fig.4.7).

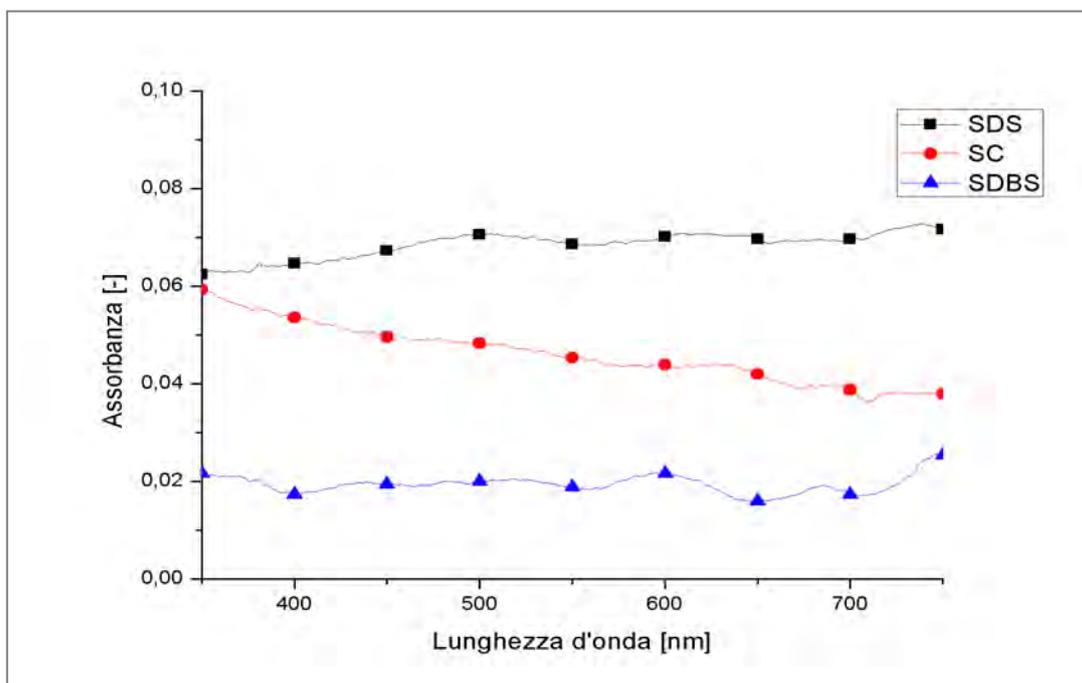


Figura 4.7. Spettro UV-visibile dei campioni con grafite dispersi in soluzione acquosa con tensioattivi anionici dopo essere stati centrifugati a 5000 rpm per 10 minuti.

4.3 Effetto della concentrazione del tensioattivo

Per determinare la concentrazione ottimale di tensioattivo si sono preparati dei campioni mantenendo costante la concentrazione di grafite (1mg/ml) e variando la concentrazione di Triton X-100 -5 mg/g, 10 mg/g, 30 mg/g and 50 mg/g- per valutare l'effetto del tensioattivo sulla stabilità della dispersione acquosa. Le stesse considerazioni sono state fatte anche per il tensioattivo SDS con analoghi risultati. I test all'UV-Vis sono stati fatti dopo 2, 5 e 24 ore; i risultati sono riportati nella Tabella 4.3 considerando il valore di assorbanza a una fissata lunghezza d'onda (660nm) per avere un confronto immediato tra i vari campioni e poiché si è seguito un metodo utilizzato spesso in letteratura⁽⁵²⁾.

Tabella 4.3 Confronto dei valori di assorbanza per i campioni acquosi a varie concentrazioni di tensioattivo.

	no Triton X-100 [®]	5 mg/ml	10 mg/ml	30 mg/ml	50 mg/ml
t = 0	1,34	1,45	1,46	1,57	1,56
t = 2 h	0,11	0,43	0,48	0,69	0,44
t = 5 h	0,03	0,12	0,11	0,38	0,12
t = 24 h	0,01	0,07	0,07	0,09	0,10

I risultati sopra riportati presentano una deviazione standard massima di 0,08.

Il primo risultato evidente di questa analisi è che il Triton X-100[®] favorisce la dispersione e rallenta la sedimentazione della grafite, in quanto i valori di assorbanza di tutti i campioni preparati con il tensioattivo fin dal principio sono superiori al valore di assorbanza del campione senza tensioattivo.

In seconda analisi si nota che conviene avere una concentrazione superiore alla concentrazione micella critica (CMC), ma al contempo non si deve eccedere con la quantità di surfactante: questo è verificato dal fatto che i valori di assorbanza del campione con concentrazione di tensioattivo pari a 50 mg/ml sono sempre inferiori ai corrispettivi valori del campione con concentrazione di Triton X-100[®] pari a 30 mg/ml, la quale risulta essere la concentrazione ottimale. Queste considerazioni sono in accordo con i recenti studi sulla dispersione di nanocariche in ambiente acquoso⁽⁷⁹⁻⁸¹⁾: l'optimum per tutti i tensioattivi studiati risulta essere leggermente superiore alla concentrazione micellare critica poiché le molecole del surfactante riescono ad auto-aggragarsi in micelle e formare una dispersione stabile con le particelle. Sopra questa concentrazione la grafite dispersa tende a formare aggregati più grandi che risultano essere reversibili in quanto scompaiono quando la concentrazione di surfactante viene riportata a valori prossimi alla CMC.

Nella Figura 4.8 sono riportate le foto delle dispersioni acquose analizzate dopo cinque ore dalla loro preparazione; si può rilevare anche in modo qualitativo che il campione con una concentrazione di 30 mg/ml risulta essere il più scuro.

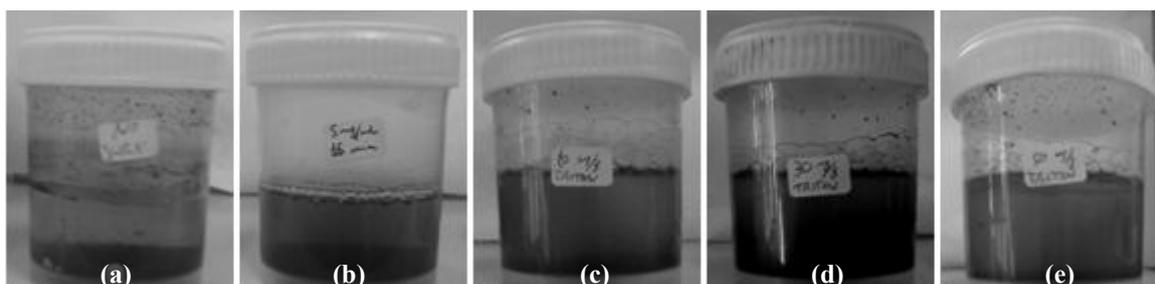


Figura 4.8. (a) Campione di riferimento senza tensioattivo. (b),(c),(d),(e) Campioni con crescenti concentrazioni di tensioattivo riportati in tabella 4.2.

4.4 Effetto del tensioattivo sulla particella di grafene

In ultima analisi si è sperimentata l'efficacia del tensioattivo in seguito a un trattamento di funzionalizzazione della grafite tramite bagno ad ultrasuoni e si è confrontata l'effettiva efficacia del tensioattivo confrontandola con una dispersione realizzata con una semplice omogeneizzazione di grafite tal quale e tensioattivo.

Si è dunque preparata una soluzione con 1 mg/ml di grafite PX90 in 100 ml di acqua distillata e si è aggiunta una concentrazione di Triton X-100[®] di circa tre volte superiore alla propria CMC, seguendo un procedimento di Wan et al.⁽⁵⁹⁾. Si è poi lasciata la soluzione nel bagno ad ultrasuoni per 6 ore, avendo cura di cambiare periodicamente l'acqua del bagno in modo da non superare una temperatura di 35-40°C; si è inoltre prelevato un campione ogni ora per valutare l'esfoliazione della grafite dovuta agli ultrasuoni. In Figura 4.9 viene riportato lo spettro UV-vis nella regione del visibile (750 nm-400 nm) di tali campioni dal quale si può apprezzare l'effettivo aumento del valore di assorbanza che è legato tramite l'equazione 1.6 alla concentrazione di grafene presente nella dispersione.

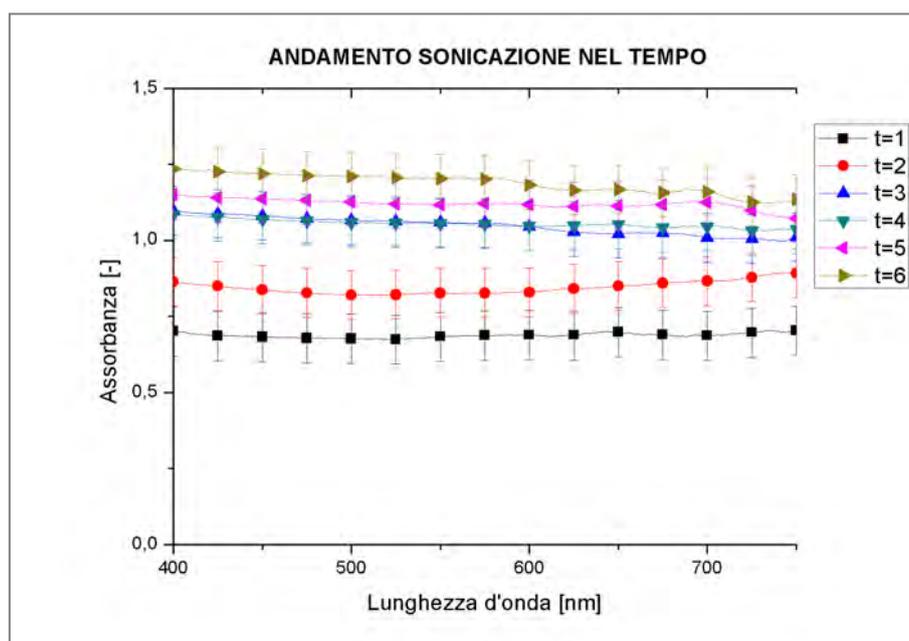


Figura 4.9. Spettro Uv-Vis dei campioni prelevati durante la funzionalizzazione della grafite con Triton.

Il trattamento con gli ultrasuoni non ha solo la funzione di esfoliare, seppur parzialmente, ma anche quello di funzionalizzare la grafite. Il tensioattivo infatti, dopo l'intensiva miscelazione operata dal sonicatore, si adsorbe sulla superficie delle particelle con la "testa" rivolta verso l'interfaccia con il liquido (cfr. Fig 4.10).

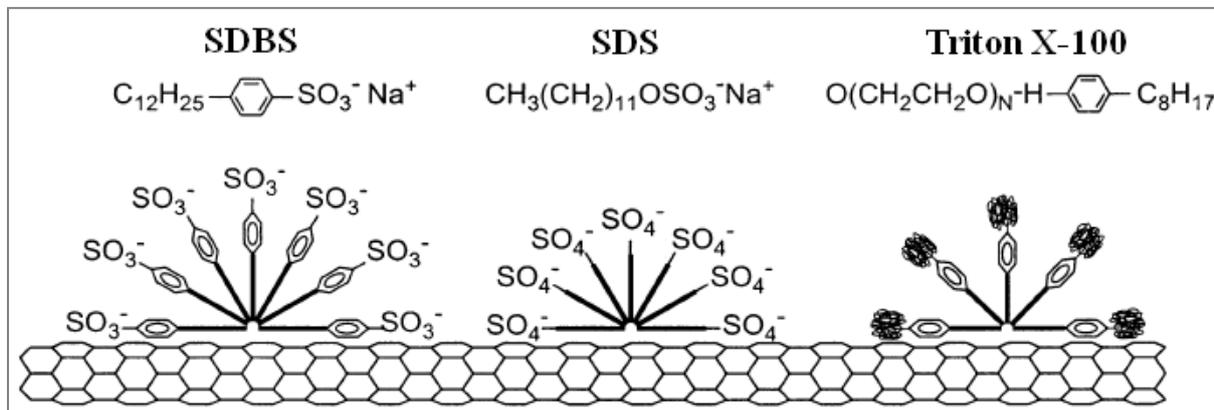


Figura 4.10. Schema dell'adsorbimento del tensioattivo sulla superficie del grafene⁽⁸¹⁾.

La polvere ottenuta viene infine filtrata con una pompa a vuoto usando un filtro in estere di cellulosa con dimensione dei pori pari a 8 μm e successivamente la grafite funzionalizzata ottenuta viene dispersa nuovamente in soluzione acquosa per valutarne l'effetto del tensioattivo adsorbito.

Come si può notare dalle immagini riportate in Figura 4.11, a seguito di questo trattamento la dispersione acqua-grafite è più stabile rispetto al semplice mescolamento della polvere con il tensioattivo attraverso l'uso dell'omogeneizzatore con le stesse concentrazioni di carica e di surfactante; la dispersione con la grafite funzionalizzata rimane sufficientemente stabile anche dopo una settimana dalla preparazione del campione, mentre il campione omogeneizzato rimane stabile solo per poche ore.

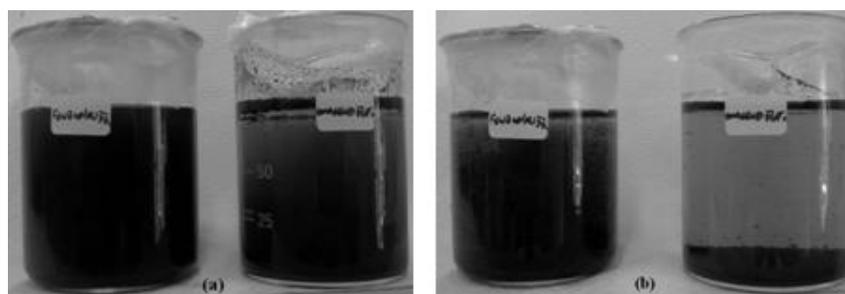


Figura 4.11. Confronto tra dispersioni preparate con grafite funzionalizzata (sinistra) e con omogeneizzazione (destra) dopo 2 ore (a) e dopo 48 ore (b).

In Figura 4.12 sono riportati i risultati ottenuti tramite lo spettrometro UV-Vis eseguendo l'analisi in un range più ampio, tra i 750 nm e i 240 nm, per visualizzare anche il picco di assorbimento del grafene che si ha intorno ai 270 nm⁽⁸²⁾. Si può notare che la stabilità della dispersione ottenuta con la grafite funzionalizzata con il tensioattivo persiste inalterata anche dopo due giorni dalla preparazione del campione mentre l'equivalente campione realizzato

con semplice omogeneizzazione subisce una riduzione del valore di assorbanza dovuto alla sedimentazione della polvere.

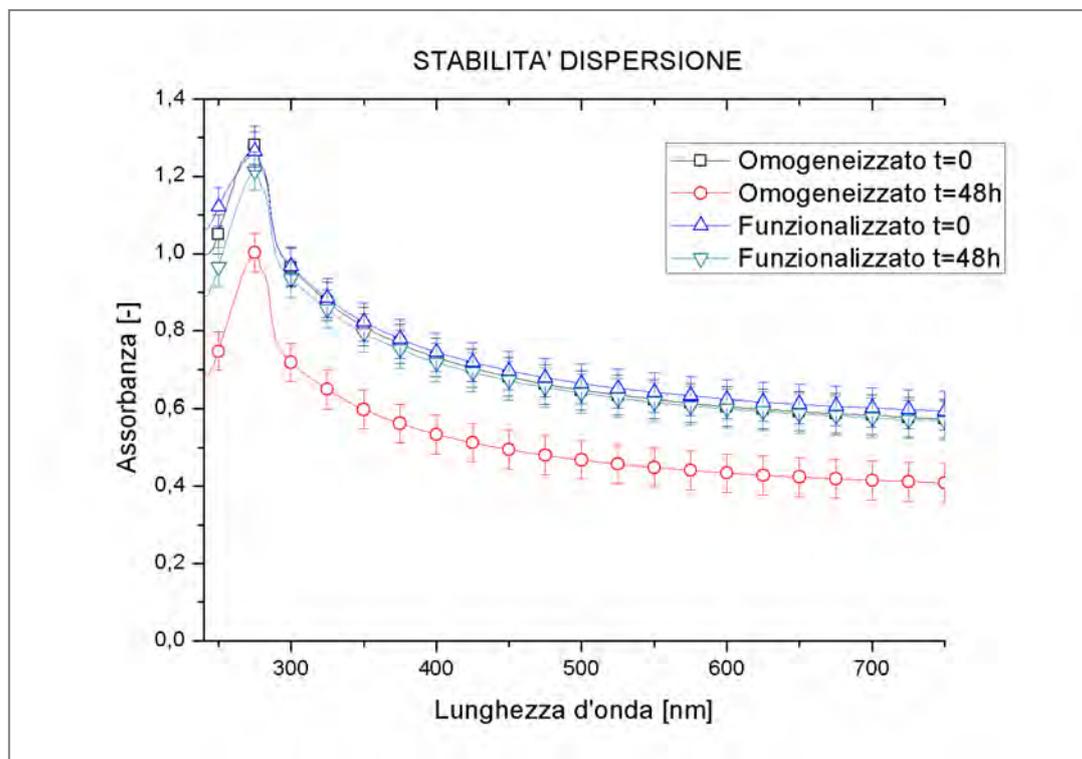


Figura 4.12. Andamenti delle dispersioni con la polvere funzionalizzata e omogeneizzata subito dopo la preparazione del campione e dopo 48 ore.

4.5 Effetto della funzionalizzazione nell'esfoliazione

In ultima analisi si è ulteriormente processata la polvere funzionalizzata per raggiungere il fine ultimo della sperimentazione cioè quello di ottenere grafene.

Si sono quindi analizzati due tipi di processi di esfoliazione in soluzione acquosa usando dapprima la metodologia classica degli ultrasuoni e poi analizzando un processo innovativo che sfrutta le onde elettromagnetiche prodotte dal reattore a microonde.

4.5.1 Esfoliazione con ultrasuoni

Nei processi principali di esfoliazione del grafene da grafite la metodologia più usata è la sonicazione della grafite in solvente (cfr. § 1.2.4).

La sonicazione viene effettuata per frammentare i fogli di grafite espansa i quali hanno forze di van der Waals molto più deboli tra i piani, condizione che permette l'effettiva esfoliazione della grafite in grafene.

La sonicazione è una fase molto delicata del processo perché dipende da diverse variabili, portando a campioni le cui caratteristiche sono molto diverse tra loro.

In primo luogo i tipi di sonicatori possibili da usare sono:

- Bagno ad ultrasuoni: garantisce un prodotto di qualità migliore per quanto riguarda l'esfoliazione *layer by layer* ma richiede tempi eccessivamente lunghi (non meno di 100 ore); inoltre presenta dei problemi di riproducibilità: il campione infatti è sensibile a variazioni del livello d'acqua, della posizione nel bagno, dal volume della dispersione e dalla forma del recipiente.
- Sonicatore ad alta frequenza: garantisce tempi notevolmente più brevi, a parità di energia trasferita, e possiede un'interfaccia da cui si può regolare la potenza trasferita dal puntale tramite la regolazione dell'*amplitude* delle sue vibrazioni. Dall'altro lato una potenza eccessiva porta a una frammentazione eccessiva della grafite espansa, le cui dimensioni nel piano risultano essere nanometriche^(83,84).

Come visto precedentemente uno dei problemi principali dell'esfoliazione in soluzione acquosa è quello che la grafite non si disperde in maniera omogenea come con i solventi organici; tuttavia dopo i trattamenti con il tensioattivo questo problema viene notevolmente risolto.

Si è quindi proceduto con un'esfoliazione intensiva dei campioni precedentemente trattati, operata con l'ultrasonificatore al 20% di *amplitude* della durata di 8 ore, utilizzando anche un bagno di raffreddamento onde evitare il surriscaldamento del campione, al fine di separare i piani della grafite ed ottenere il *monolayer* di grafene. Durante il trattamento è stato operato un campionamento ogni ora ed è stato ricavato l'andamento dell'assorbanza in funzione del tempo, avendo cura di diluire opportunamente il campione per non mandare a fondo scala lo spettrometro UV-Vis (cfr Figura 4.13).

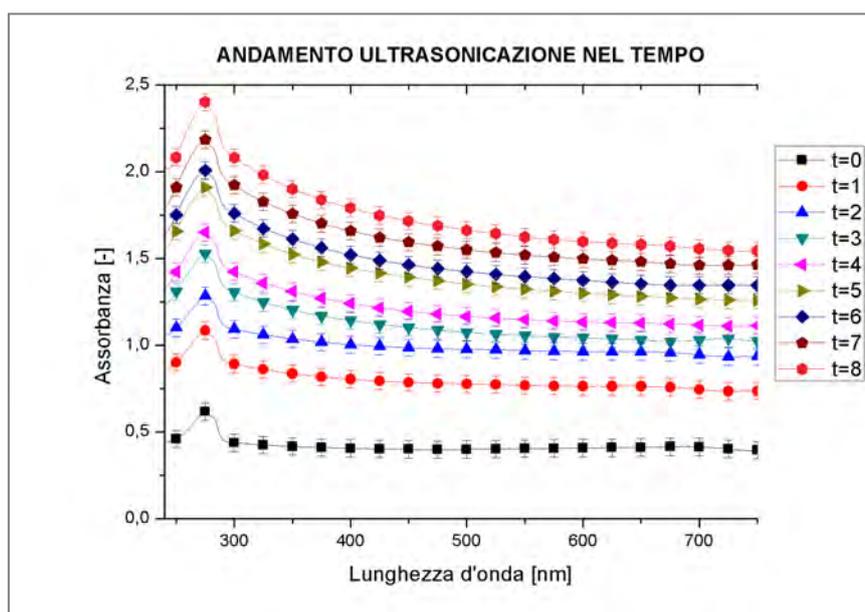


Figura 4.13. Spettro UV-Vis dei campioni prelevati durante il trattamento di esfoliazione con ultrasuoni.

Come si evince dallo spettro riportato precedentemente, il valore di concentrazione di grafene nel corso della sonicazione va via via aumentando, segno evidente dell'esfoliazione del materiale di partenza; tuttavia le particelle nanometriche non vengono solo ridotte di spessore ma anche della dimensione laterale. In entrambi i casi le polveri risultano macinate e rimangono stabili anche dopo molte ore dal trattamento con gli ultrasuoni; tuttavia al fine di valutare l'effettiva esfoliazione si è proceduto con la centrifugazione del materiale attuando due step di centrifugazione:

- 1° STEP: Centrifugazione blanda a 800 rpm per 10 minuti per separare la grafite ancora presente che non si è esfoliata.
- 2° STEP: Centrifugazione intensiva a 5000 rpm per 20 minuti nel quale il surnatante presente nel prima step di centrifugazione viene prelevato e ulteriormente separato per ottenere solo il grafene prodotto.

Il surnatante ottenuto dalla seconda centrifugazione di entrambi i campioni viene prelevato e essiccato in un vetrino per poter analizzare attraverso la spettroscopia Raman la polvere risultante da questo trattamento (cfr. Figura 4.14).

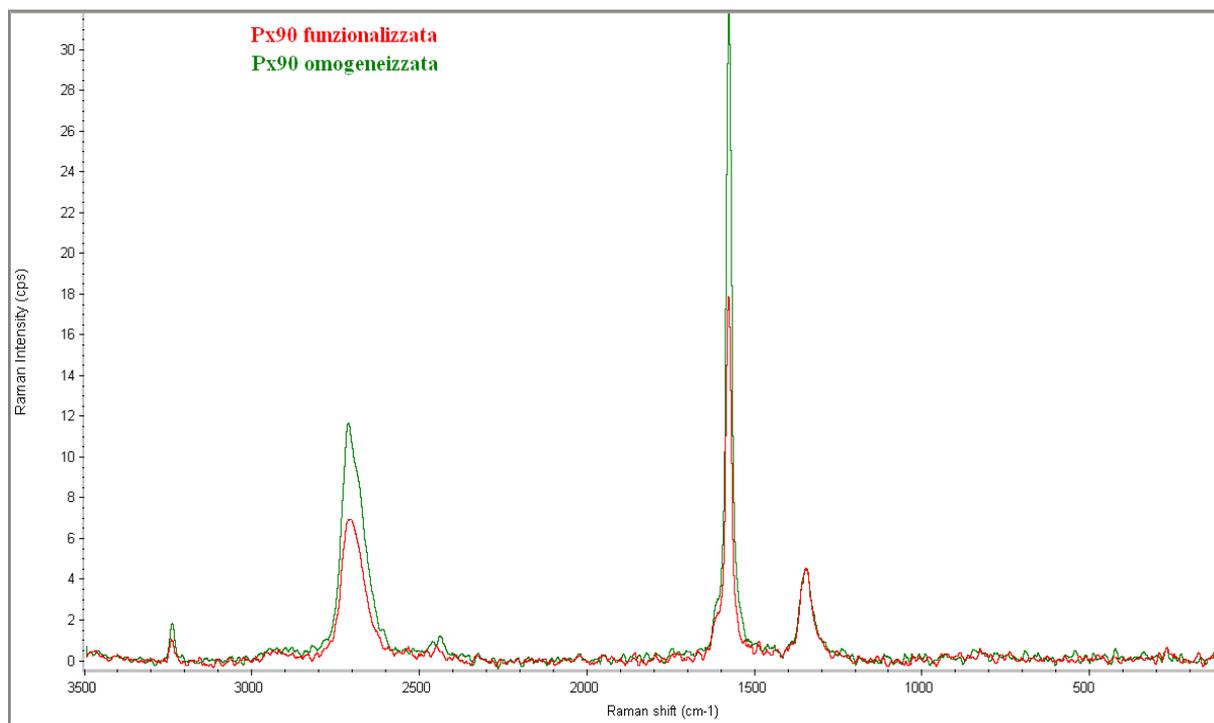


Figura 4.14. Spettri Raman della polvere funzionalizzata (rosso) e della polvere omogeneizzata (verde).

Dall'analisi degli spettri Raman riportati si nota la presenza di una banda D molto marcata, segno che il materiale prodotto non è di buona qualità; questo è dovuto dal fatto che il trattamento effettuato, essendo stato volutamente molto intensivo, ha ridotto le dimensioni laterali della grafite producendo numerosi difetti ai margini (*edge*) delle nanocariche.

Il dato più interessante è dato dalla banda 2D; in Figura 4.15 è riportato l'ingrandimento di questa porzione di spettro per valutare maggiormente la differenza tra i campioni.

In particolare risulta che il campione preparato con la grafite funzionalizzata risulta avere la banda più arrotondata rispetto al campione preparato con semplice omogeneizzazione.

In particolare risulta che il campione preparato con la grafite funzionalizzata risulta avere la banda più arrotondata rispetto al campione preparato con semplice omogeneizzazione; questo indica che il numero di strati è stato di molto ridotto rispetto alla grafite di partenza.

Si può quindi affermare che la sonicazione soluzioni acquose di grafite precedentemente funzionalizzata con tensioattivi permette l'ottenimento di un materiale costituito da 10-15 *layer*.

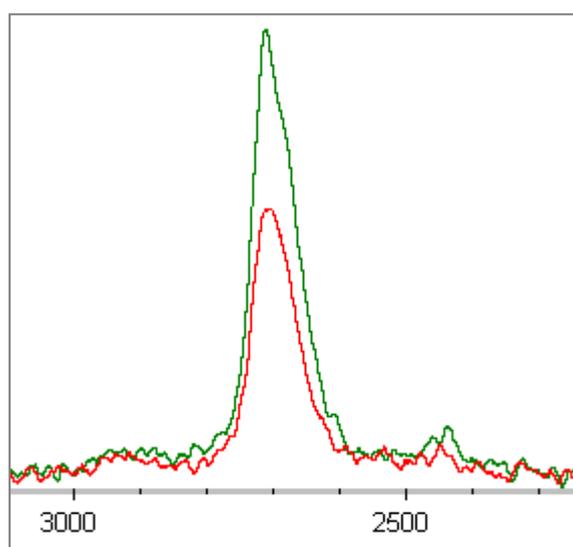


Figura 4.15. Confronto tra le bande 2D della polvere funzionalizzata (linea rossa) e la polvere omogeneizzata (linea verde).

4.5.2 Esfoliazione con microonde

Oltre ai classici metodi di esfoliazione da solvente è stato studiato anche il metodo innovativo del trattamento in reattore a microonde per valutare l'effetto delle onde elettromagnetiche sul materiale grafítico di partenza. Sono state preparate delle soluzioni acquose a 1 mg/ml di grafite funzionalizzata e sono stati trattati nel microonde monomodale, cambiando dapprima la potenza fornita al campione e successivamente il tempo di trattamento.

Si è deciso di iniziare il test con la polvere funzionalizzata SDS in quanto questo è un tensioattivo ionico e quindi più soggetto all'effetto delle microonde. La procedura di analisi consisteva nel preparare il campione, omogeneizzare il tutto nel bagno ad ultrasuoni per 10 minuti e successivamente trattare i campioni varie potenze -5 W, 50 W, 75 W, 150 W-tenendo costante il tempo di 60 secondi.

Dopo il trattamento e la centrifugazione, è stato prelevato il surnatante dei vari campioni che è stato diluito al 10% wt con acqua distillata per non superare il limite massimo registrato dallo strumento.

In Figura 4.16 è riportato lo spettro UV-vis dei campioni nell'intervallo di lunghezza d'onda compreso tra i 540 nm e 240 nm.

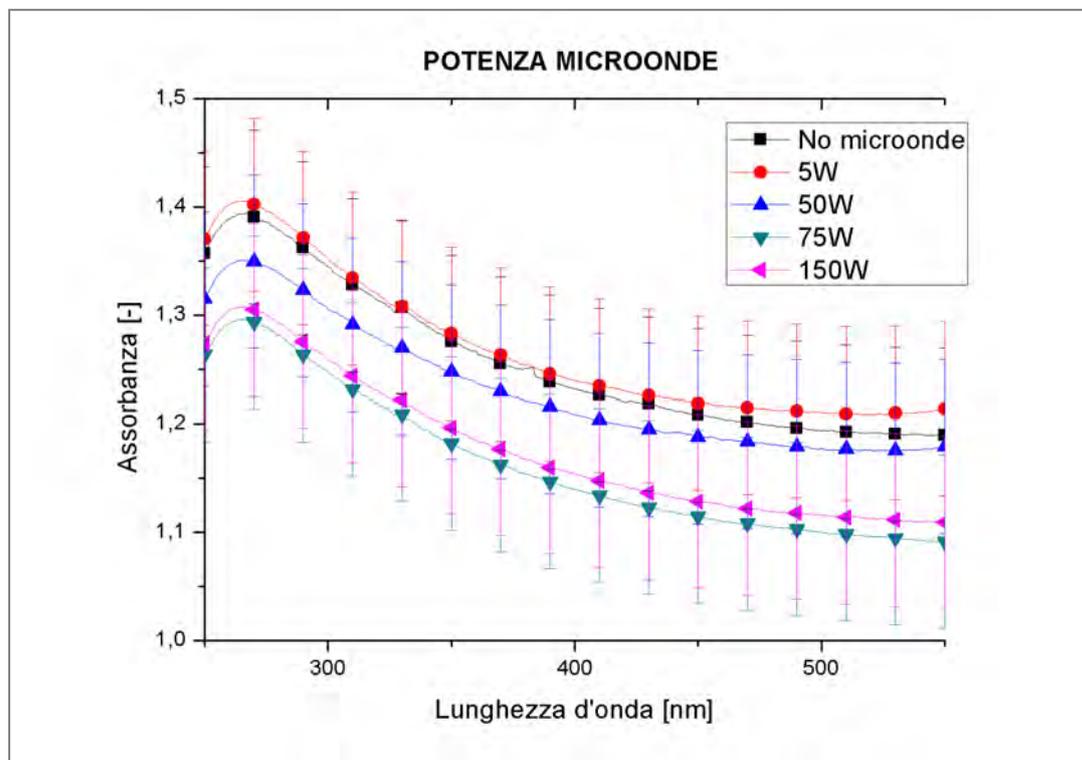


Figura 4.16. Spettri UV-Vis dei campioni microondati a potenze diverse.

Come si evince dal grafico precedente, tenendo conto della deviazione standard delle misurazioni effettuate, tutti i campioni hanno un valore di assorbanza confrontabili; tuttavia la cosa insolita riscontrata è che la polvere dispersa in acqua subisce un agglomeramento e sedimenta subito dopo il processo. Questo è dovuto probabilmente alla rottura del debole legame creato nel corso della funzionalizzazione a seguito di moti vibrazionali delle molecole di tensioattivo e ciò fa sì che le micelle disperse in acqua non siano più stabili, portando all'avvicinamento delle particelle ed a un naturale impaccamento delle stesse.

Si nota tuttavia che a basse potenze l'assorbanza registrata si mantiene a valori leggermente superiori rispetto ai relativi campioni trattati a potenze maggiori; per queste ragioni si è deciso di analizzare l'effetto del tempo, variando la durata del trattamento – 30 s, 60s, 90s, 150s- e mantenendo costante la potenza a 5 Watt. In questo caso i campioni dopo essere stati microondati sono stati centrifugati a 1000 rpm per 1 minuto per valutare la presenza di grafene ottenuto.

In Figura 4.17 è riportato lo spettro UV-vis dei campioni nell'intervallo di lunghezza d'onda compreso tra i 750 nm e 350 nm.

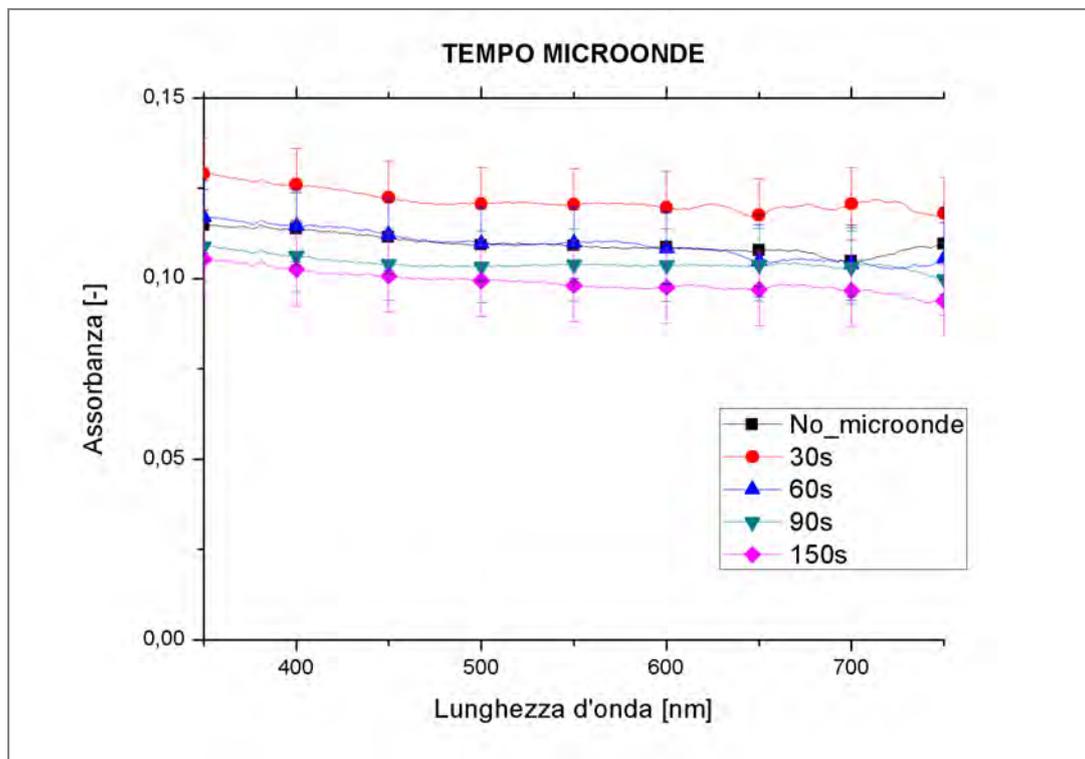


Figura 4.17. Spettri UV-Vis dei campioni microondati a tempi diversi.

Anche in questo caso si può notare che è controproducente spingere il processo per intervalli di tempo elevati perché viene meno l'effetto del tensioattivo e la polvere si sedimenta, rendendo quindi inutile il trattamento in microonde. Inoltre non sembra esserci un sostanziale miglioramento rispetto alla polvere tal quale da giustificare l'effettiva bontà dell'esfoliazione con questo metodo. In ogni caso tali analisi sono state sfruttate come confronto con la parte sperimentale che riguarda l'intercalazione con specie ioniche che si è visto portare ad un'effettiva esfoliazione del materiale trattato con il reattore a microonde.

Capitolo 5

Intercalazione del grafene

La struttura cristallina della grafite a piani sovrapposti favorisce l'intercalazione di specie atomiche che possono essere accomodate fra i piani di grafene espandendo la distanza interplanare senza però modificare la struttura della grafite pura.

In Figura 5.1 è riportata una rappresentazione schematica della grafite intercalata.

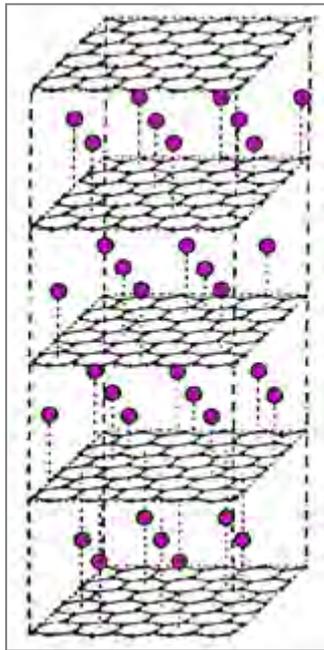


Figura 5.1. Schema di grafite intercalata.

La peculiarità delle GICs è la loro tendenza a formare dei composti regolari nei quali tutti o solo una frazione degli spazi tra i vari strati di grafene è occupata dagli agenti intercalati; se l'agente intercalante occupa tutte le gallerie grafite allora si parla di "struttura a *stage* 1", altrimenti si parla di "struttura a *stage* n " se l'intercalante occupa una galleria ogni n piani di grafite, come nel caso del sodio che forma una struttura a 6 stage⁽⁸⁵⁾.

In letteratura si possono trovare numerosi processi per intercalare le specie atomiche in materiali lamellari e che quindi si possono applicare anche alla grafite:

- Reazione da fase vapore,
- Reazione per contatto diretto,
- Sintesi elettrochimica,

- Reazione sotto pressione,
- Reazione mediata da solvente.

Nei successivi paragrafi viene presentata l'attività di laboratorio riguardante l'intercalazione della grafite avvenuta con trattamento ad ultrasuoni e con miscelazione meccanica in soluzione acquosa. Questo trattamento è stato introdotto al fine di favorire l'esfoliazione del materiale grafítico in soluzione attraverso un reattore a microonde. Gli ioni dissociati presenti in soluzione vengono intercalati tra i *layer* di grafite; dopodiché vengono sollecitati dalle onde elettromagnetiche e cominciano a vibrare ed indebolire le interazioni inter-planari portando allo sfaldamento dei piani grafíticos e all'ottenimento dei *monolayer* di grafene.

5.1 Effetto intercalante

Come già anticipato nel § 1.1.5 esistono due tipi di intercalanti a seconda che cedano elettroni agli strati di grafene (chiamati *donor-type*) oppure che richiedano un elettrone dagli atomi di carbonio (*acceptor-type*); i più usati sono⁽⁸⁶⁾:

- *Donor-type*: si usano specialmente metalli alcalini quali Li, Na, K, Cs o metalli alcalino-terrosi come Ca, Sr, Ba.
- *Acceptor-type*: si usano principalmente cloruri o fluoruri di Fe o Al oppure acidi forti come H₂SO₄ e HNO₃.

Nel presente lavoro di tesi si è analizzata l'intercalazione con metalli alcalini concentrandoci in particolare sul sodio, elemento molto comune e facilmente reperibile, inoltre presenta un raggio atomico pari a 0.191 nm, di circa due volte inferiore rispetto alla distanza interplanare dei piani della normale grafite. Si è escluso di trattare con gli *acceptor-type* per la pericolosità degli elementi e poiché la grafite a disposizione ha già subito un trattamento con questi intercalanti per permettere l'espansione iniziale del materiale grafítico.

In particolare si sono disciolti 20 gr di NaOH in 100 ml di acqua distillata sotto agitazione per smaltire il calore di miscelamento tipico di questa reazione esotermica avendo cura di trattare il tutto con la massima precauzione per via dell'alta corrosività della soluzione⁽³³⁾. Successivamente sono stati aggiunti 100 mg di PX90 precedentemente espansa come riportato nel § 4.1.2; si può osservare che la polvere inizialmente rimane in superficie e non si disperde dal momento che non sono presenti tensioattivi che abbassano la tensione superficiale dell'acqua.

La reazione d'intercalazione è avvenuta per contatto diretto mettendo la soluzione in bagno ad ultrasuoni per 6 ore. Inoltre al fine di poter scalare industrialmente il processo si è operata anche una miscelazione con uno agitatore magnetico con tempi notevolmente superiori (7 giorni). In entrambi i casi il trattamento di intercalazione porta alla sedimentazione del

materiale grafítico, segno dell'occupazione delle gallerie tra i piani di grafite del sodio disciolto in acqua⁽³³⁾.

Il materiale intercalato viene filtrato con una pompa a vuoto con un filtro in estere di cellulosa con dimensione dei pori pari a $8\mu\text{m}$ ed essiccato in stufa a 100°C per 2 ore.

La polvere così ottenuta viene dispersa nuovamente in acqua per trattare il campione nel reattore a microonde e valutare così l'efficacia dell'intercalazione sull'esfoliazione.

5.2 Effetto della concentrazione di grafite

In prima analisi è stato valutato l'effetto della concentrazione iniziale di grafite sul trattamento a microonde operato in soluzione acquosa con la polvere intercalata Na-PX90. Sono state preparate delle soluzioni a 1mg/ml, 5 mg/ml e 10 mg/ml in acqua distillata e disperse con il bagno sonicatore per 10 minuti; per ogni analisi sono stati preparati vari campioni per confrontare le soluzioni prima e dopo essere stati microondati. In particolare, per tutti i campioni, si è deciso di fissare innanzitutto il valore della potenza del microonde e il tempo del trattamento, pari rispettivamente a 300W e 60sec, e successivamente di centrifugare a 1000 rpm per 1 minuto in modo da valutare la concentrazione di componente leggero presente.

In Figura 5.2 sono riportati gli spettri UV-Vis dei vari campioni trattati.

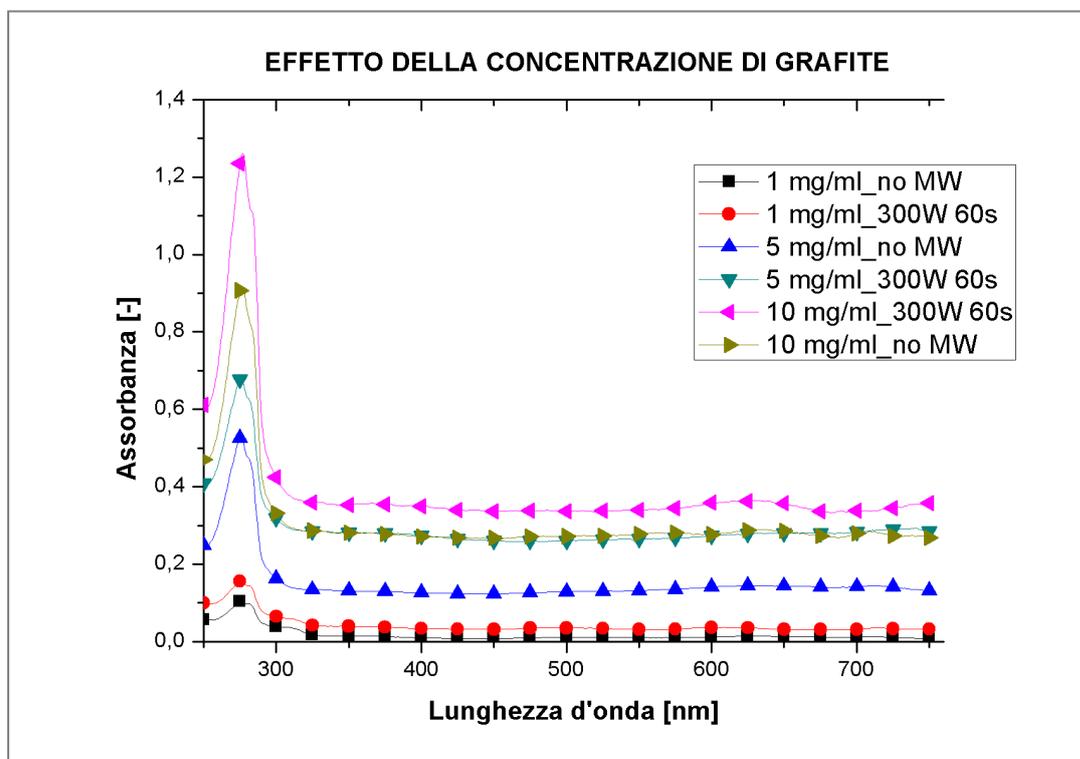


Figura 5.2. Spettri UV-Vis dei campioni microondati a 300W per 60s a varie concentrazioni di grafite iniziale.

Si può notare che tutti i campioni microondati hanno un'assorbanza maggiore rispetto al campione tal quale; questo è indicativo del fatto che il materiale di partenza ha subito un'esfoliazione dovuto al moto dei ioni intercalati nei *layer* di grafite, che sollecitati dalle onde elettromagnetiche del microonde vengono sollecitati e portano alla rottura dei legami intermolecolari.

Un'altra considerazione che si può ricavare è l'andamento lineare tra assorbanza e concentrazione iniziale. Infatti riportando in ascissa le concentrazioni iniziali usate precedentemente e in ordinata i valori di assorbanza registrati per quei campioni non centrifugati l'andamento risulta pressoché lineare (cfr. Figura 5.3).

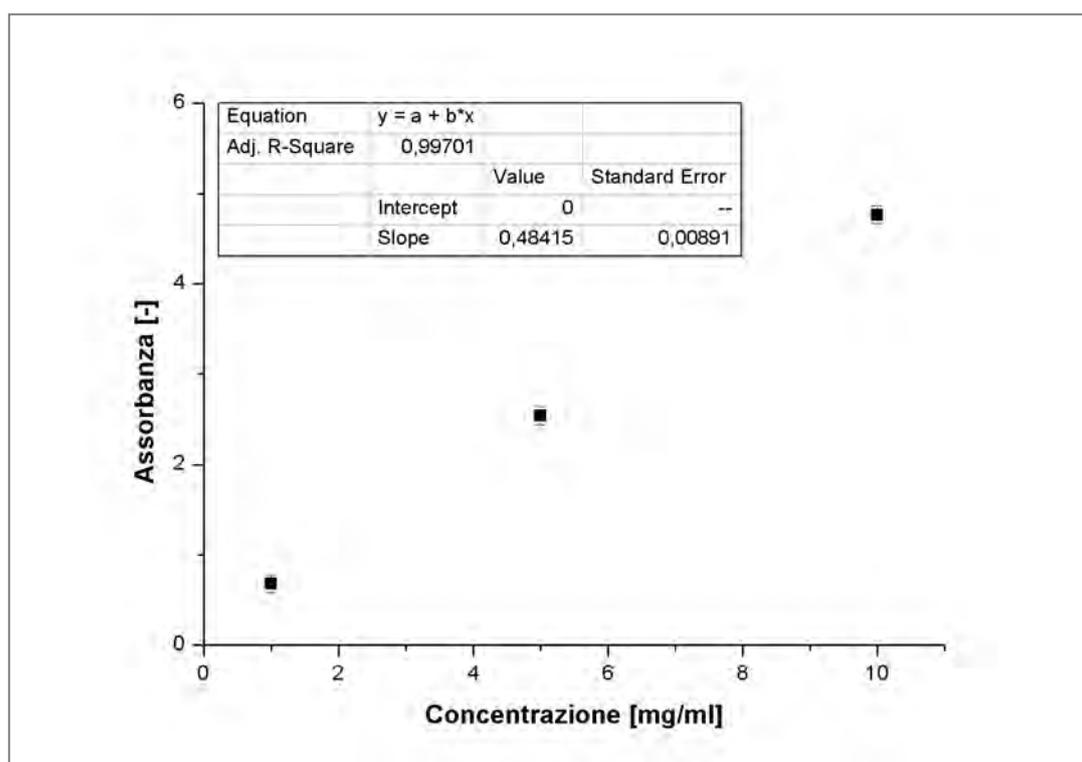


Figura 5.3. Andamento della concentrazione sull'assorbanza.

Questo andamento è in linea con la legge di Lambert-Beer poiché fissato αl l'equazione 1.6 si riduce a un'equazione di una retta che passa per l'origine del tipo

$$y = m \cdot x, \quad (5.1)$$

dove y rappresenta il valore di assorbanza, x il valore della concentrazione e il coefficiente angolare m rappresenta il prodotto αl espresso in ml mg^{-1} , per cui man mano che aumenta x dovrebbe aumentare linearmente anche y se m è costante; questo come si è visto nel § 3.3 è vero se la dispersione si trova a basse concentrazioni.

In particolare per confermare i risultati ottenuti si è eseguito un'interpolazione lineare con il programma di calcolo Origin[®] e si nota che il valore del coefficiente angolare della retta assume il valore di 0.484.

Ma il risultato più significativo riguarda l'aumento di concentrazione relativa al componente leggero, ottenuto per centrifugazione, dopo il trattamento con il microonde: facendo infatti la differenza tra i valori di assorbanza dei campioni alle varie concentrazioni analizzate prima e dopo il trattamento al microonde si nota che per tutti i casi c'è un aumento rispetto al campione di partenza. E' un segno evidente la dispersione è più ricca in componente leggero, cioè in grafene; inoltre è significativo il fatto che a differenza della polvere funzionalizzata con i tensioattivi la Na-PX90 non sedimenta dopo essere stata trattata nel reattore a microonde poiché è avvenuta un'esfoliazione del materiale grafítico. In particolare se si analizza la Figura 5.4 si può constatare che l'aumento della concentrazione raggiunge un ottimo quando la concentrazione di partenza è di 5 mg/ml per poi calare nuovamente quando si raggiungono concentrazioni più elevate. Questo comportamento è dato dal fatto che la grafite nella dispersione risulta più agglomerata a concentrazioni elevate e per questo le onde elettromagnetiche non riescono a penetrare nei *layer* dove è intercalata il sodio e a solleccitarlo adeguatamente in modo da poter provocare una rottura dei piani.

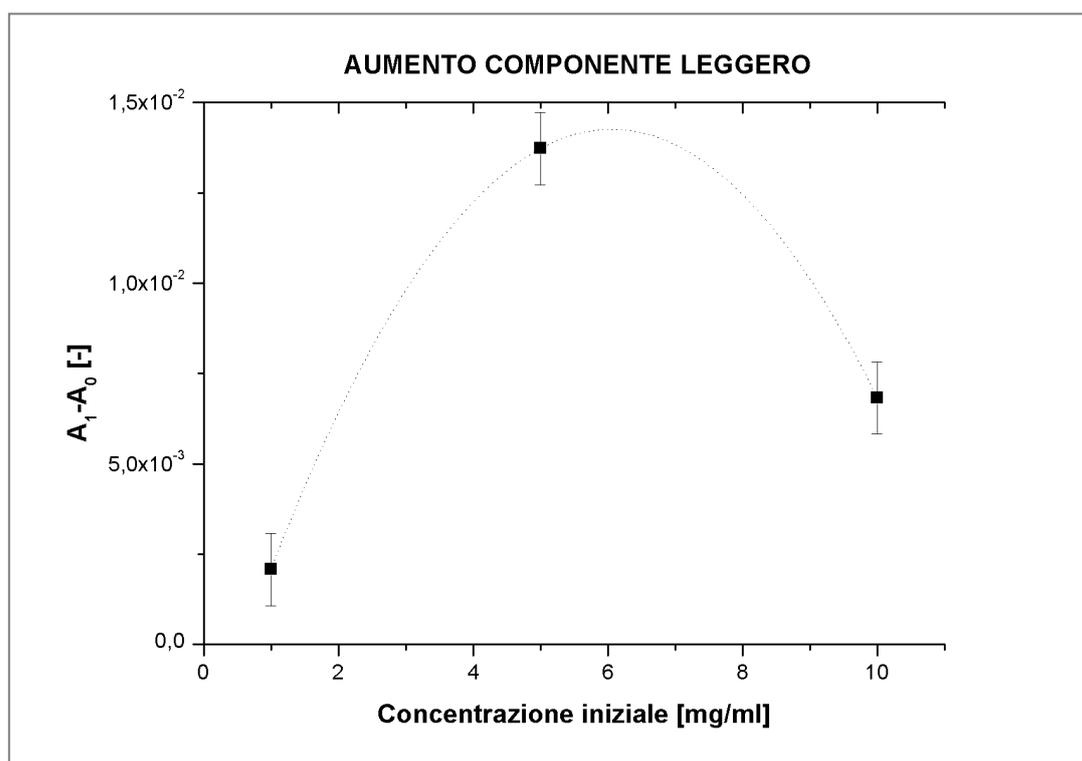


Figura 5.4. Aumento percentuale dell'assorbanza in riferimento alla concentrazione iniziale di Na-GIC.

Queste considerazioni sono state confermate calcolando la resa del processo di esfoliazione: in particolare si è confrontato il valore di assorbanza dei campioni preparati alle concentrazioni scelte (c_{iniziale}) con i valori dei relativi campioni trattati in microonde e successivamente centrifugati (caratterizzati da concentrazione c_{g1}) al fine di valutare la resa del componente leggero.

In Tabella 5.1 sono riportati i valori e i risultati ottenuti.

Tabella 5.1. Resoconto dei dati utilizzati per il calcolo della resa.

$A_{iniziale}[-]$	$C_{g_{iniziale}} [mg/ml]$	$A_1[-]$	$C_{g_1}[mg/ml]$	Resa [%]
0,678	1	0,0308	0,0454	4,54
2,543	5	0,280	0,550	11,01
4,761	10	0,349	0,733	7,33

I valori della concentrazione c_{g_1} sono stati ricavati dalla relazione (1.6) attraverso il valore $\alpha \cdot l$ ricavato dalla retta di calibrazione con la (5.1):

$$c_{g_1} = \frac{A_1}{\alpha \cdot l} \quad (5.1)$$

Lo stesso risultato si può derivare confrontando i campioni microondata con i valori delle dispersioni perché vale la relazione (5.2):

$$\frac{A_{iniziale}}{C_{iniziale}} = \alpha \cdot l = \frac{A_1}{C_{g_1}}, \quad (5.1)$$

da cui si ricava il valore di concentrazione incognito dalla (5.2):

$$C_{g_1} = \frac{A_1 \cdot C_{iniziale}}{A_{iniziale}} \quad (5.2)$$

Il valore della resa è stato ottenuto dalla relazione (5.3):

$$X = \frac{C_{g_1}}{C_{iniziale}} \cdot 100 = \frac{A_1}{A_{iniziale}} \cdot 100, \quad (5.3)$$

dove si considera il valore di c_{g_1} come la concentrazione di prodotto ottenuto dal processo di esfoliazione.

In ogni caso si vede che la resa maggiore si ottiene preparando il campione con una concentrazione iniziale pari a 5 mg/ml, confermando l'andamento della Figura 5.4. Nello specifico a 5 mg/ml si ottiene una resa superiore al 10%, valore relativamente basso di per sé, ma se confrontato con le rese ottenute dai classici processi di esfoliazione in solventi organici, che si aggirano intorno a queste percentuali^(43, 46, 54), risulta essere molto promettente per eventuali sviluppi futuri.

Questi risultati promettenti hanno spinto ad approfondire la sperimentazione per cercare di massimizzare le resa di grafene ottenibile dall'esfoliazione in microonde.

In particolare per le ragioni espresse precedentemente si è deciso di continuare mantenendo come concentrazione di grafite iniziale 5 mg/ml e di valutare la potenza ottimale del reattore a microonde.

5.3 Effetto della potenza

La potenza da impostare al microonde è fondamentale per avere un buon assorbimento da parte del materiale grafatico senza tuttavia causare l'ebollizione dell'acqua usata come mezzo disperdente che ne causerebbe l'evaporazione e un aumento della concentrazione dovuto principalmente alla diminuzione di solvente in dispersione. Per queste ragioni si è deciso di lavorare in controllo di temperatura fissando come temperatura massima della dispersione 85°C: una termocoppia inserita nella dispersione qualora registrasse una temperatura uguale o superiore ad essa manda un segnale al reattore che interrompe l'erogazione di onde elettromagnetiche o ne regola l'intensità finché la temperatura non si abbassa nuovamente.

In Figura 5.5 viene riportato un esempio di grafico di controllo di temperatura operato dal reattore a microonde *MicroSYNTH*.

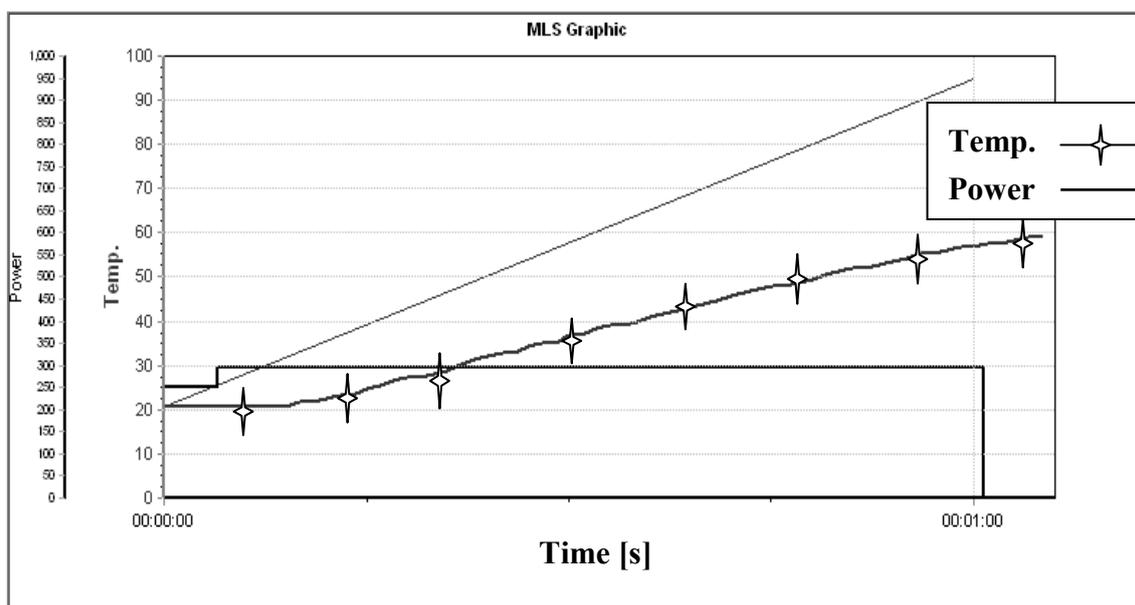


Figura 5.5. Grafico di controllo di temperatura impostando come potenza 300W.

Si nota come il programma imposti automaticamente una linea di tendenza per la variabile controllata (in questo caso la temperatura), regolando la variabile manipolata (potenza) nel caso in cui l'andamento superi tale limite.

Nello specifico si è scelto di lavorare a una potenza di 150W, 300W e 500W tenendo costante il tempo di trattamento pari a 60 secondi.

Successivamente si è centrifugato il campione e registrato l'assorbanza per valutare la resa in leggero.

In Figura 5.6 sono riportati gli spettri UV-Vis dei vari campioni; come si evince dal grafico, il trattamento con microonde ha un effetto positivo sull'esfoliazione del materiale di partenza poiché il valore di assorbanza di tutti i campioni trattati risultano superiori rispetto al valore della Na-PX90 semplicemente centrifugata.

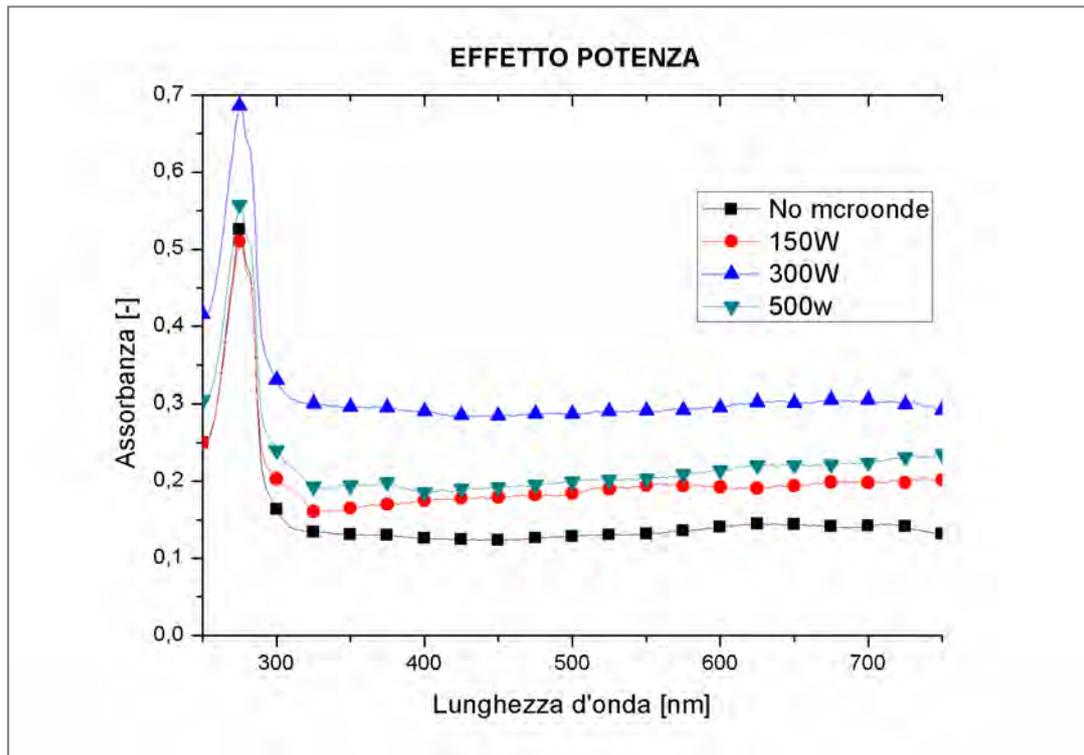


Figura 5.6. Spettri UV-Vis dei campioni microondati a potenze diverse per 60 secondi.

Risulta inoltre che la resa in leggero maggiore si ha impostando la potenza del microonde a 300W, mentre per potenze minori e maggiori non si hanno vistosi miglioramenti.

Questo comportamento è dovuto dal fatto che per potenze inferiori a 300 W le onde elettromagnetiche vengono principalmente assorbite dal solvente acquoso e quindi non riescono a sollecitare adeguatamente gli ioni sodio intercalati tra i *layer* di grafite.

Viceversa una potenza superiore risulta essere controproducente in quanto la dispersione risulta saldarsi in maniera eccessiva, come si può notare dal grafico riportato in Figura 5.7.

Il campione microondato a 500W per 60 secondi subisce un incremento di temperatura superiore a 60°C, mentre il campione microondato a 300W presenta un ΔT di 20°C.

Questo sembra portare a una sollecitazione eccessiva della dispersione provocando un avvicinamento del materiale grafiteo con conseguente agglomerazione.

Per queste ragioni si è deciso di non indagare ulteriori potenze superiori ai 300W e

Le stesse prove al microonde sono state realizzate anche con la grafite intercalata attraverso il mescolamento meccanico con agitatore magnetico, ricavando risultati analoghi a quelli riportati precedentemente.

Questo aspetto può essere preso in considerazione per un eventuale *scale-up* di tale metodologia.

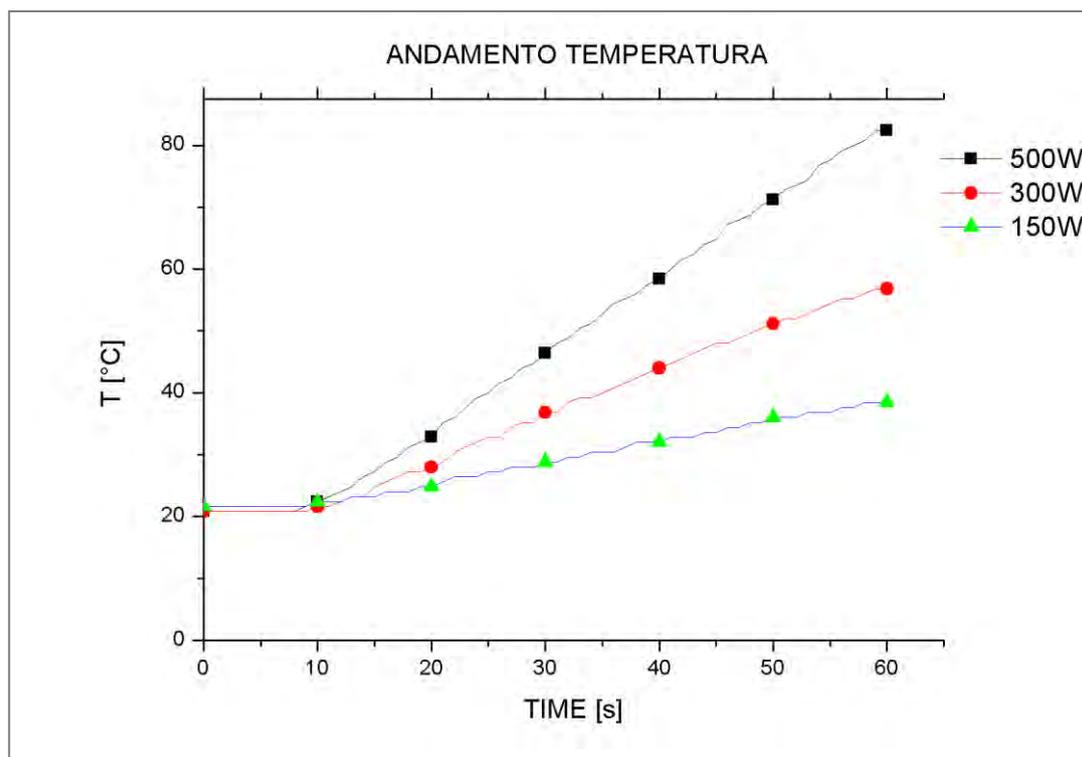


Figura 5.7. Andamento della temperatura durante l'esfoliazione in microonde.

5.4 Effetto dell'intercalazione nell'esfoliazione

A conclusione di queste prove sperimentali si è cercato di valutare la qualità del materiale trattato per verificare effettivamente se il componente leggero ottenuto fosse grafene o meno. Per questo si è dispersa la polvere Na-PX90 in 40 ml di acqua distillata sonicando per 10 minuti e poi si è centrifugata a 1000 rpm per 1 minuto; dopodiché è stata prelevata una goccia dal surnatante ottenuto e depositato in un vetrino. Dopo essere stato essiccato in stufa a 100°C per far evaporare l'acqua in eccesso, il campione è stato analizzato con la spettroscopia Raman impostando come potenza del laser 5 mW, tenendo l'obiettivo con una risoluzione di 100x ed apertura pari a 25 μm pinhole.

E' stato preparato un altro campione seguendo le medesime procedure e impostando gli stessi parametri, tuttavia prima di essere centrifugato è stato microondato per 60 secondi ad una potenza di 300W, come riportato nei paragrafi precedenti.

In Figura 5.8 sono riportate le bande 2D dei due campioni messe a confronto perché indicative della qualità del prodotto finale.

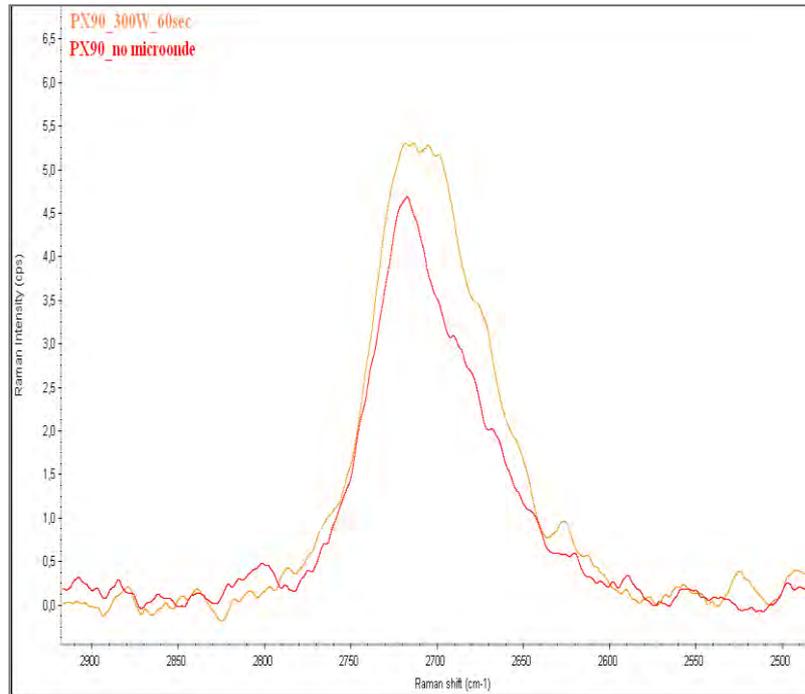


Figura 5.8. Spettri Raman del campione tal quale (linea rossa) e del campione microondato a 300W per 60 secondi (linea arancione).

Come si può notare dallo spettro riportato precedentemente il campione intercalato presenta una banda 2D molto appuntita e “spallata” tipico andamento della grafite; il campione intercalato e microondato presenta una banda più arrotondata e spostata a lunghezza d’onda inferiori (2695 cm^{-1} in confronto a 2717 cm^{-1} del campione non microondato), tipico comportamento del grafene *multilayer*.

Questo risultato sembra confermare l’ipotesi di esfoliazione dovuta al sodio intercalato tra i piani di grafite che sollecitato riesce a sfaldare la particella di partenza.

Tuttavia se si confronta lo spettro Raman del campione microondato a 300W per 60s con uno lo spettro del grafene ricavato dalla letteratura e riportati in Appendice, risulta chiaro che il materiale ottenuto non è un *monolayer* di grafene bensì è costituito da circa 10-15 *layer*. Questo è confermato dai valori delle intensità dei picchi dello spettro della polvere microondata, riportati in Tabella 5.2.

Tabella 5.2. Intensità e posizioni dei picchi ricavati dallo spettro Raman della Na-PX90 microondata a 300W per 60s.

	Posizione [cm^{-1}]	Intensità [a.u.]
2D	2695	5,277
G	1580,9	12,228
D	1354,6	1,104

In particolare facendo il rapporto tra le intensità dei picchi 2D e G risulta:

$$\frac{I_{2D}}{I_G} = 0,432 , \quad (5.4)$$

mentre in letteratura questo rapporto risulta essere circa pari a 2 per il grafene *monolayer*. Tuttavia facendo un confronto con la Na-PX90 che non ha subito il trattamento al microonde, questo rapporto è aumentato del 10%, segno dell'esfoliazione del materiale di partenza. Inoltre se confrontato con il materiale leggero ottenuto con la polvere funzionalizzata riportata al § 4.5, si nota chiaramente che il materiale ottenuto con il microonde oltre ad essere più esfoliato, risulta essere anche di migliore qualità; in Tabella 5.3 sono riportati i valori delle intensità dei picchi dello spettro della polvere funzionalizzata ed esfoliata con sonificatore ad alta potenza.

Tabella 5.3. Intensità e posizioni dei picchi ricavati dallo spettro Raman della PX90 funzionalizzata ed esfoliata con il sonificatore ad alta potenza per 8 ore.

	Posizione [cm⁻¹]	Intensità [a.u.]
2D	2716	6,792
G	1580	17,741
D	1347,9	4,544

In questo caso facendo il rapporto tra le intensità dei picchi 2D e G risulta:

$$\frac{I_{2D}}{I_G} = 0,383 , \quad (5.5)$$

valore dell'11% inferiore al risultato ottenuto al (5.4).

Ma il dato più significativo riguarda l'intensità della banda D, indicativa della qualità del materiale grafiteo: il campione microondato risulta essere molto meno difettoso rispetto al campione esfoliato con il sonificatore ad alta potenza.

In conclusione si può affermare che l'esfoliazione condotta in reattore a microonde con polvere precedentemente intercalata porta a un campione di buona qualità in tempi assai minori rispetto alla classica esfoliazione con sonificatore alta potenza.

Conclusioni

In questo lavoro di tesi si è studiata la sintesi del grafene partendo da grafite espandibile e utilizzando dei metodi innovativi in linea con i principi della *green chemistry*.

Primo aspetto innovativo di tale sperimentazione è dato dal fatto che si è cercato di sostituire i solventi organici più comunemente usati (NMP, DMF) per condurre l'operazione di esfoliazione con soluzioni acquose.

Questa operazione non è stata quasi mai presa in considerazione in precedenza in letteratura per la scarsa affinità tra le molecole d'acqua e le particelle del materiale grafítico di partenza, che non permette una buona dispersione con conseguenze negative anche sull'esfoliazione.

Per ovviare a questo aspetto è stato messo a punto un processo di funzionalizzazione della grafite con tensioattivi attraverso una sonicazione intensiva in un bagno ad ultrasuoni, con il quale le molecole di tensioattivo si adsorbono sulla superficie della polvere. Nello specifico si è deciso di utilizzare la grafite PX90 poiché, una volta espansa, non crea strutture troppo vermicellari. Per quanto riguarda i tensioattivi si sono usati dei tensioattivi anionici -sodio colato (SC), il sodio dodecilbenzensolfato (SDBS) e il sodio dodecilsolfato (SDS)- e il tensioattivo non ionico Triton X-100[®].

La dispersione realizzata con la polvere funzionalizzata confrontata con la polvere semplicemente omogeneizzata meccanicamente con le stesse concentrazioni di polvere e tensioattivo ha dato risultati molto soddisfacenti, soprattutto con il tensioattivo Triton X-100[®]. Tali considerazioni hanno permesso di poter approfondire la sperimentazione attuando l'esfoliazione della polvere funzionalizzata in soluzione acquosa con ultrasonicatore; questo ha portato a risultati interessanti in quanto la concentrazione di componente leggero ottenuta risulta maggiore rispetto alle soluzioni acquose trattate mescolando semplicemente la polvere. Tuttavia il prodotto finale non è da ritenersi grafene di buona qualità poiché tale processo, oltre ad esfoliare la grafite di partenza, ha ridotto anche le dimensioni laterali producendo molti difetti ai margini (*edge*) delle nanoparticelle.

Un secondo aspetto inedito trattato in questo lavoro di tesi è stato quello di trattare la soluzione acquosa in microonde, al fine di ottenere il *monolayer* di grafene inducendo la rottura dei piani grafíticos attraverso ioni intercalati tra di essi.

La grafite espansa PX90 è stata trattata con NaOH in un bagno ad ultrasuoni per indurre la dissociazione degli ioni di sodio e all'intercalazione degli stessi tra i *layer* della grafite. La polvere così ottenuta è stata dispersa in acqua distillata e trattata in reattore a microonde in concentrazioni del materiale di partenza e potenze via via crescenti. Si è riscontrato un

aumento di concentrazione del componente centrifugato dopo il trattamento in microonde registrato con la spettrometri UV-Vis e ciò ha portato ad ipotizzare l'effettiva esfoliazione della PX90 intercalata con sodio.

Attraverso analisi Raman si è arrivati a provare la produzione di grafene di buona qualità sia in relazione alla bassa difettosità che al ridotto numero di strati anche se non *monolayer*, il tutto in tempi molto più brevi rispetto alla tradizionale tecnica di esfoliazione in solvente con sonicatori ad alta potenza.

Lo stesso procedimento di esfoliazione in microonde è stato realizzato anche con la polvere non intercalata e con la polvere funzionalizzata con tensioattivi, ottenendo risultati notevolmente peggiori, in quanto la grafite tende ad agglomerarsi e a sedimentare rendendo inutile il trattamento al microonde.

Gli sviluppi futuri di questa tesi riguardano, principalmente, il processo di esfoliazione in microonde con grafite intercalata descritto nella seconda parte dell'elaborato. In particolare, è necessario cercare un agente intercalante che riesca a disporsi in tutte le gallerie grafite.

Si sottolinea, infine, che se tale metodologia risultasse proficua su larga scala sia dal punto di vista economico sia dal punto di vista ecosostenibile, sarebbe un'alternativa molto interessante per la produzione di grafene, adatto anche alla sintesi di nanocompositi

Nomenclatura

A = assorbanza [-]

c = velocità della luce [m/s]

C_g = concentrazione grafene [mg/ml]

d = distanza interplanare [Å]

E_t = energia trasmessa [J]

E = modulo elastico [Pa]

E_{sur} = tensione superficiale della fase *i* [mJ/m²]

h = costante di Planck [J·sec]

ΔH_{mix} = entalpia di mescolamento [J]

l = cammino ottico [cm]

<L> = lunghezza caratteristica [nm]

L = spessore particella (*crystal size*) [Å]

<N> = numero di strati [-]

n = ordine di riflessione [-]

T = trasmittanza [-]

T_{flake} = spessore del foglio di grafene [nm]

TS = modulo di resistenza a trazione [-]

v_{mix} = volume mescolamento [L]

<W> = larghezza caratteristica [nm]

Lettere greche

α = coefficiente d'estinzione molare [ml mol⁻¹ cm⁻¹]

γ = velocità di deformazione (*shear rate*) [sec⁻¹]

ε = permittività dielettrica [F/m]

Δ = differenza tra stato finale e stato iniziale

θ = l'angolo fra luce difratta e il piano cristallino [rad]

λ = lunghezza d'onda [nm]

μ = viscosità [Pa·sec]

ν = frequenza [s⁻¹]

φ = frazione volumetrica del grafene [-]

τ = sforzo di taglio (*shear stress*) [Pa]

Unità di misura

Å = Ångström

A = ampere
°C = grado Celsius
cm = centimetri
eV = elettronvolt
F = Farad
GHz = giga Herz
GPa = giga Pascal
kHz = kilo Herz
K = grado Kelvin
L = litri
m = metri
MHz = mega Herz
mbar = millibar
mJ = milliJoule
mg = milligrammi
mm = millimetri
mol = moli
nN = nanoNewton
nm = nanometri
µm = micrometro
Ω = omh
rpm = giri al minuto (*revolutions per minute*)
s = secondi
TPa = tera Pascal
V = volt
W = Watt

Acronimi

0-1-2-3 D = 0-1-2-3 dimensioni
A36 = acciaio
AFM = *atomic force microscopy*
BLG = *bilayer graphene*
CMC = concentrazione micellare critica
CNP = *charge neutral points*
CODATA = *Committee on Data for Science and Technology*
CTAB = bromuro di esadeciltrimetilammonio
CVD = *chemical vapour deposition*
DMF = N,N-dimetilformammide

FWHM = *full width at half maximum*
GIC = *graphite intercalation compound*
GO = ossido di grafene
HOPG = *highly oriented pyrolytic graphite*
IR = infrarosso
ISM = *Industrial Scientific and Medical frequencies*
ITO = ossido di indio stagno
NMP = N-metil-2-pirrolidone
PP = polipropilene
SC = Cloruro di sodio
SDS = Sodio dodecilsolfato
SDBS = Sodio dodecilbenzensolfato
SLG = single layer graphene
SNR = *Signal to noise ratio*
TCNQ = Tetracianochinodi-metano
Triton X-100[®] = nome commerciale del poliossietilene ottilfenil etere
UHV = *ultra-high vacuum*
UV = ultravioletto
VIS = visibile
XRD = diffrazione a raggi-X

Appendice

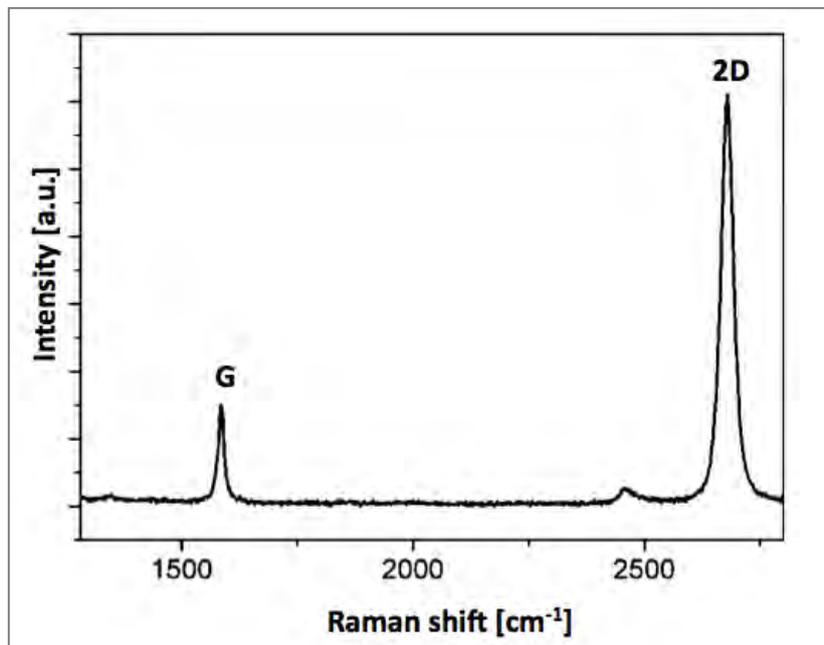


Figura A.1. Spettro Raman del grafene riportato in letteratura⁽⁷⁵⁾.

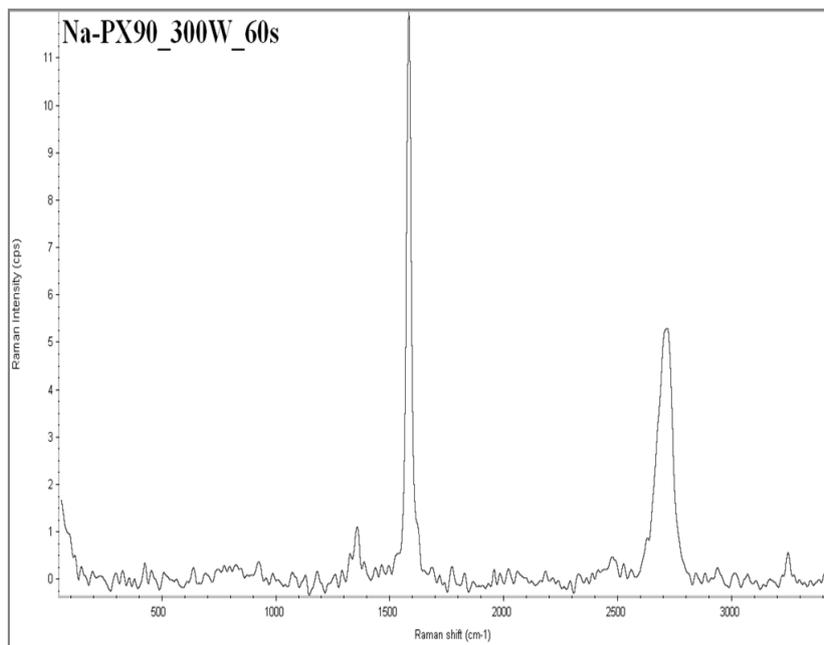


Figura A.2. Spettro Raman del grafene ottenuto con Na-PX90 microondato a 300W per 60s.

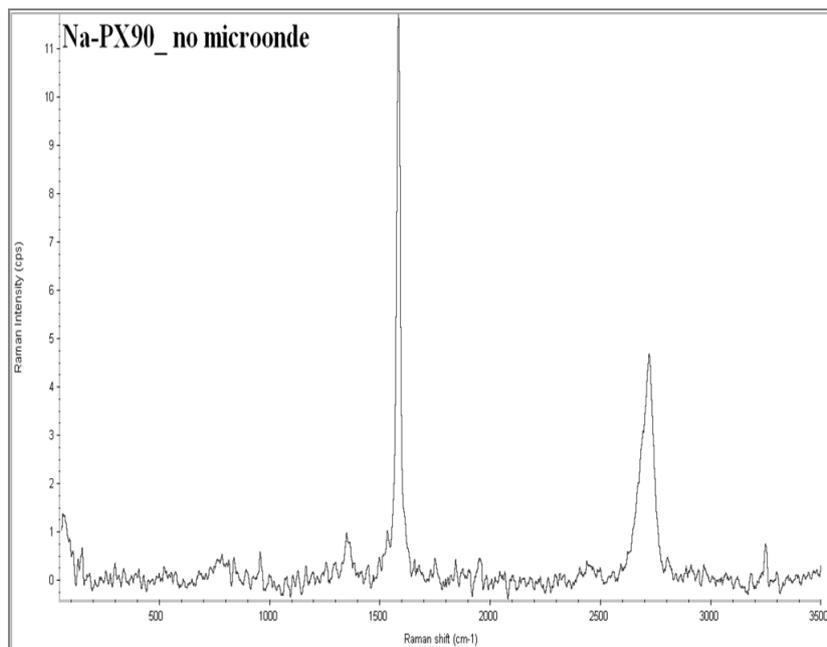


Figura A.2. *Spettro Raman del grafene ottenuto con Na-PX90 non microondato.*

Riferimenti bibliografici

1. Novoselov, K. S. e A. K. Geim (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, **6**, 183-191.
2. Novoselov, K.S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, **306**, 666-669.
3. Singh, V., D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker e S. Seal (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, **56**, 1178–1271.
4. Novoselov, K. S., D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov e A. K. Geim (2005). Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **102**, 10451 (2005).
5. Geim, A. K. (2009). Graphene: Status and Prospects. *Science*, **324**, 1530-1534.
6. Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos e A. A. Firsov (2005). Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, **438**, 197-200.
7. Lee, C., X. Wei, L. Qunyang, R. Carpick, J. W. Kysar e J. Hone (2009). Elastic and frictional properties of graphene. *Physica Status Solidi*, **246**, 2562-2567.
8. Faccio, R., L. Fernández-Werner, H. Pardo, C. Goyenola, P. A. Denis e Á. W. Mombrú (2011). Mechanical and electronic properties of graphene nanostructures, (InTech ed.), Montevideo (Uruguay).
9. Lee, C., X. Wei, J. W. Kysar e J. Hone (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, **321**, 385.
10. Jiang, J. W., J. S. Wang e B. Li (2009). Young's modulus of graphene: A molecular dynamics study. *Physical Review B*, **80**, 113405.
11. Ranjbartoreh, A. R., B. Wang, X. Shen e G. Wang (2011). Advanced mechanical properties of graphene paper. *Journal of Applied Physics*, **109**, 014306-014313.
12. Kuzmenko, A. B., E. van Heumen, F. Carbone e D. van der Marel (2008). Universal Optical Conductance of Graphite. *Physical Review Letters*, **100**, 117401.
13. Bonaccorso, F., Z. Sun, T. Hasan e A.C. Ferrari (2010). Graphene photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, **4**, 611.
14. Bao, Q., H. Zhang, Y. Wang, Z. Ni, Y. Yan, Z. X. Shen, K. P. Loh e D. Y. Tang (2009). Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers. *Advanced Functional Materials*, **19**, 3077.

15. Nair, R. R., P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres e A. K. Geim (2008). Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, **320**, 1308.
16. Bruna, M. e S. Borini (2009). Optical constants of graphene layers in the visible range. *Applied Physics Letters*, **94**, 031901.
17. Novoselov, K. S. (2011). Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of Modern Physics*, **83**, 838.
18. Seol, J. H., I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff e L. Shi (2010). Two-dimensional phonon transport in supported graphene. *Science*, **328**, 213.
19. Zhu, Y., S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J. R. Potts e R. S. Ruoff (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications. *Advantage Materials*, **22**, 3906.
20. Saito, K., J. Nakamura e A. Natori (2007). Ballistic thermal conductance of a graphene sheet. *Physical Review B*, **76**, 115409.
21. Leenaerts, O., B. Partoens e F.M. Peeters (2008). Adsorption of H₂O, NH₃, CO, NO₂, and NO on graphene: a first-principles study. *Physical Review B*, **77**, 125416.
22. Zhang, Y. H., Y. B. Chen, K. G. Zhou, C. H. Liu, J. Zeng, H. L. Zhang e Y. Peng (2009). Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study. *Nanotechnology*, **20**, 185504.
23. Stankovich, S., D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen e R. S. Ruoff (2006). Graphene-Based composite materials. *Nature*, **442**, 282.
24. Schedin, F., A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson e K. S. Novoselov (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature*, **6**, 652.
25. Ratinac, K. H., W. Yang, S. P. Ringer e F. Braet (2010). Toward ubiquitous environmental gas sensors. *Environmental Science Technology*, **44**, 1167.
26. Dutta, P. e P.M. Horn (1981). Low-frequency fluctuations in solids: 1/f noise. *Reviews of Modern Physics*, **53**, 497.
27. Ko, G., H. Y. Kim, J. Ahn, Y. M. Park, K. Y. Lee e J. Kim (2010). Graphene- based nitrogene dioxide gas sensors. *Current Applied Physics*, **10**, 1002-1004.
28. Wang, Y., Y. Huang, Y. Song, X. Zhang, Y. Ma, J. Liang e Y. Chen (2009). Room-Temperature ferromagnetism of graphene. *Nano Letters*, **9**, 220-224.
29. Enoki, T. e Y. Kobayashi (2005). Magnetic nanographite: an approach to molecular magnetism. *Journal of Materials Chemistry*, **15**, 3999-4002.
30. Ramakrishna Matte, H. S. S., K. S. Subrahmanyam e C. N. R Rao (2009). Novel magnetic properties of graphene: presence of both ferromagnetic and antiferromagnetic

- features and other aspects. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, **113:23**, 9982-9985.
31. Malard, L. M., M. A. Pimenta, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, **473**, 51-87.
 32. Sengupta, R., M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay e A. K. Bhowmick (2011). A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science*, **36**: 638-670.
 33. Liu, W. W. e J. N. Wang (2011). Direct exfoliation of graphene in organic solvents with addition of NaOH. *Chem. Commun.*, **47**, 6888–6890.
 34. Viculis, L. M., J. J. Mack, O. M. Mayer, H. T. Hahn e R. B. Kaner (2005). Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *J. Mater. Chem.*, **15**, 974-978.
 35. Okamoto Y. (2014). Density functional theory calculations of alkali metal (Li, Na, and K) Graphite Intercalation Compounds. *J. Phys. Chem.*, **118**, 16–19.
 36. Dresselhaus, M. S. e G. Dresselhaus (2002). Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*, **51:1**, 1-186.
 37. Ismach, A., C. Druzgalski, S. Penwell, A. Schwartzberg, M. Zheng, A. Javey, J. Bokor e Y. Zhang (2010). Direct chemical vapor deposition of graphene on dielectric surfaces. *Nano Letters*, **10**, 1542.
 38. Hummers, W. S. e R. Offeman (1958). Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **80:6**, 1339.
 39. Zhang, L. L., R. Zhou e X. S. Zhao (2010). Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem.*, **20**, 5983-5992.
 40. Allen, M. J., V. C. Tung e R. B. Kaner (2009). Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical Reviews*, **110**, 132–145.
 41. Ciesielski, A. e P. Samorì (2014). Graphene *via* sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev*, **43**, 381-398.
 42. Ling, C., G. Setzler, M. W. Lin e K. Dhindsa (2011). Electrical transport properties of graphene nanoribbons from sonication graphite in solution. *Nanotechnology*, **22**, 325501.
 43. Hernandez, Y., V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari e J. N. Coleman (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, **3**, 563–568.
 44. Blake, P., P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim e K. S. Novoselov (2008). Graphene-based liquid crystal device. *Nano Lett.*, **8**, 1704–1708.

45. Park, S., J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. S. Li, A. Velamakanni e R. S. Ruoff (2009). Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett.*, **9**, 1593–1597.
46. Khan, U., A. O'Neill, M. Lotya, S. De e J. N. Coleman (2010). High-concentration solvent exfoliation of graphene. *Small*, **6**, 864–871.
47. Hernandez, Y., M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin e J. N. Coleman (2009). Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery. *ACS Nano*, **26**, 3208–3213.
48. Khan, U., H. Porwal, A. O'Neill, K. Nawaz, P. May e J. N. Coleman (2011). Solvent-exfoliated graphene at extremely high concentration. *Langmuir*, **27**, 9077–9082.
49. Hamilton, C. E., J. R. Lomeda, Z. Sun, J. M. Tour e A. R. Barron (2009). High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene. *Nano Letters*, **9**, 3460–3462.
50. Coleman, J. N. (2012). Liquid exfoliation of defect-free grapheme. *Journal of American Chemical Society*, **46**, 14–22.
51. Zhao, W., F. Wu, H. Wu, e G. Chen (2010). Preparation of colloidal dispersions of graphene sheets in organic solvents by using ball milling. *Journal of Nanomaterials*.
52. Lotya, M., Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg e J. N. Coleman (2008). Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of American Chemical Society*. **131**, 3611–3620.
53. O'Neill, A., U. Khan, P. N. Nirmalraj, J. J. Boland e J. N. Coleman (2011). Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents. *J. Phys. Chem.*, **115**, 5422–5428.
54. Lotya, M., P. J. King, U. Khan, S. De e J. N. Coleman (2010). High concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS Nano*, **4**, 3155–3162.
55. Hao, R., W. Qian, L. Zhanga e Y. Hou (2008). Aqueous dispersions of TCNQ-anion-stabilized graphene sheets, *Chem. Commun*, 6576–6578.
56. Vadukumpully, S., J. Paul, S. Valiyaveetil (2009). Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes, *Carbon*, **47**, 3288–3294.
57. Ronan, J. S., M. Lotya e J. N. Coleman (2010). The importance of repulsive potential barriers for the dispersion of graphene using surfactants. *New Journal of Physics*, **12**, 125008.
58. Georgakilas, V., M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, e K. S. Kim (2012). Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem. Rev.*, **112**, 6156–6214.
59. Wan, Y. J., L. C. Tang, D. Yan, L. Zhao, Y. B. Li, L. B. Wu, J. X. Jiang e G. Q. Lai (2013). Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process. *Composites Science and Technology*, **82**, 60–68.

60. Ramanathan, T., A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. H. Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I.A. Aksay, R. K. Prud'Homme e L. C. Brinson (2008). Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 327–331.
61. Dikin, A. K., S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen e R. S. Ruoff (2007). Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, **448**, 457–460.
62. McAllister, M. J., J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. H. Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prudhomme e I. A. Aksay (2007) Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater*, **19**, 4396–4404.
63. Kuilla, T., S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose e J. H. Lee (2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science*, **35**, 1350–1375.
64. Liem, H. e H. S. Choy (2013). Superior thermal conductivity of polymer nanocomposites by using graphene and boron nitride as fillers. *Solid State Communications*, **163**, 41–45.
65. Das, T. K. e S. Prusty (2013). Graphene-based polymer composites and their applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **52**, 319–331.
66. Potts, J. R., D. R. Dreyer, C. W. Bielawski e R. S. Ruoff (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, **52**, 5–25.
67. Loupy, A. (2006). *Microwaves in Organic Synthesis* (2nd ed.). Wiley-VCH Verlag GmbH & CoKGaA, Weinheim (Federal Republic of Germany).
68. Frohlich, H. (1958). *Theory of dielectrics* (2nd ed.). Oxford University Press, London (U.K.).
69. Kobusheshe, J. (2010). Microwave enhanced processing of ores. *Ph.D. Thesis*, University of Nottingham (U.K.).
70. *Manuale dello strumento IKA Ultra-Turrax® T 25 digital*.
71. Cao, T., P. D. Fasulo e W. R. Rodgers (2010). Investigation of the shear stress effect on montmorillonite platelet aspect ratio by atomic force microscopy. *Applied Clay Science*, **49**, 21–28.
72. Paton, K. P., E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King, T. Higgins, S. Barwich, P. May, P. Puczkarski, I. Ahmed, M. Moebius, H. Pettersson, E. Long, J. Coelho, S. E. O'Brien, E. K. McGuire, B. M. Sanchez, G. S. Duesberg, N. McEvoy, T. J. Pennycook, C. Downing, A. Crossley, V. Nicolosi e J. N. Coleman (2014). Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials*, **13**, 624–630.
73. Dell'Agli, G. (2007). Dispense del corso di “Chimica e Scienza e Tecnologia dei Materiali Elettrici”, Facoltà di Ingegneria, Università di Cassino.

74. Licoccia, S. (2011). Dispense del corso di “Misure ambientali 2”, Facoltà di Ingegneria, Università degli Studi di Roma Tor Vergata.
75. Ferrari, A. C., J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth e A. K. Geim (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, **97**, 187401.
76. Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, **143**, 47–57.
77. Pimenta, M. A., G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio e R. Saito (2007). Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys.Chem.Chem.Phys*, **9**, 1276–1291.
78. Bruschetta A. (2014). Studio di filler carboniosi micro e nanostrutturati per espansi poliuretanic con migliorate prestazioni. *Tesi di laurea magistrale in Ingegneria chimica e dei processi industriali*, DII, Università di Padova.
79. Sun, Z., V. Nicolosi, D. Rickard, S. D. Bergin, D. Aherne e J. N. Coleman (2008). Quantitative evaluation of surfactant-stabilized single-walled carbon nanotubes: dispersion quality and its correlation with zeta potential. *J. Phys. Chem.*, **112**, 10692–10699.
80. Bonard, J. M., T. Stora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stöckli, C. Duschl, L. Forró, W. A. de Heer e A. Châtelain. (1997). Purification and size-selection of carbon nanotubes. *Advanced Materials*, **9:10**, 827–831.
81. Blanch, A. J., C. E. Lenehan e J. S. Quinton (2010). Optimizing surfactant concentrations for dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, **114**, 9805–9811.
82. Islam, M. F., E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson e A. G. Yodh (2003). High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. *Nano Letters*, **3:2**, 269-273.
83. Gayathri, S., P. Jayabal, M. Kottaisamy e V. Ramakrishnan (2014). Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a Raman spectroscopic study. *Aip Advances*, **4**, 027116.
84. Ling, C., G. Setzler, M. W. Lin, J. Jin, H. Joong Yoon, S. Soo Kim, M. Cheng, N. Widjaja e Z. Zhou (2011). Electrical transport properties of graphene nanoribbons produced from sonicating graphite in solution. *Nanotechnology*, **22**, 325201.
85. Hasan, K., M. O Sandberg, O. Nur e M. Willander (2011). Polycation stabilization of graphene suspensions. *Nanoscale Research Letters*, **6**, 1-6.
86. Herold, C., A. Herold e P. Lagrange (1995). New synthesis route for donor-type graphite intercalation compounds. *J. Phys. Chem Solids*, **57:6-8**, 655-662.

87. Shioyama, H. (2000). The interactions of two chemical species in the interlayer spacing of graphite. *Synthetic metals*, **114**, 1-15.

Sitografia

1. <http://www.enea.it/it> (ultimo accesso 23/09/2014)
2. <http://www.cambridgenetwork.co.uk/> (ultimo accesso 25/09/2014)