



**Scuola di Dottorato in Scienze e Ingegneria
dell'Ambiente, delle Costruzioni e dell'Energia
SIACE**

Dipartimento di FISICA - UNICAL

**PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE
DI NANOMATERIALI CARBONIOSI
MEDIANTE PROCESSI IDROTERMALI**

Settore Scientifico Disciplinare

FIS/01

Dottorando

Francesco Veltri


Firma oscurata in base alle linee
guida del Garante della privacy

Supervisore

Prof. Lorenzo Caputi


Co-supervisori

Dott.ssa Adalgisa Tavolaro


Dott.ssa Federica Ciuchi


Dott. Alfredo Mazzulla


Firma oscurata in base alle linee
guida del Garante della privacy

Ciclo XXXI

**PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI
NANOMATERIALI CARBONIOSI
MEDIANTE PROCESSI IDROTERMALI**

INDICE

INTRODUZIONE.....	3
CAPITOLO 1: STATO DELL'ARTE	7
1.1 Cenni di cristallografia.....	11
1.1.1 Struttura cristallina dei materiali	11
1.1.2 Reticoli cristallini.....	11
1.1.3 Caso bidimensionale.....	12
1.1.4 Caso tridimensionale.....	13
1.1.5 Reticolo reciproco.....	15
1.1.6 Celle elementari.....	17
1.2 Carbonio ed allotropi.....	17
1.2.1 L'elemento carbonio. Allotropi.	17
1.3 Grafite e grafene.....	19
1.3.1 La grafite.....	19
1.3.2 Il grafene.....	20
1.3.3 Struttura cristallina del grafene.....	21
1.3.4 Struttura chimico-fisica del grafene.....	21
1.3.5 Proprietà del grafene.....	23
1.3.6 Applicazioni del grafene.....	25
1.3.7 Cenni alla struttura elettronica del grafene.....	27
1.3.8 Metodi di sintesi del grafene.....	28
1.3.9 Metodi top-down.....	29
1.3.10 Metodi bottom-up.....	31
1.3.11 Ipotesi sugli effetti del processo idrotermale sull'essfoliazioni in fase liquida della grafite.....	36
1.4 Sfere di carbonio.....	37
1.4.1 Brevi cenni storici.....	37
1.4.2 Classificazione delle sfere di carbonio.....	38
1.4.2.1 Morfologia delle sfere di carbonio.....	38
1.4.2.2 Sfere piene.....	40

1.4.2.3 Sfere cave.....	40
1.4.2.4 Sfere di carbonio: metodi di sintesi	42
1.4.3 Proprietà chimico-fisiche delle sfere di carbonio	42
1.4.4 Applicazioni.....	43
1.5 Metodo di carbonizzazione idrotermale.....	45
1.5.1 Breve descrizione del processo idrotermale.....	45
1.5.2 Sfere di carbonio da processo idrotermale sotto la soglia supercritica dell'acqua: possibili influenze dei parametri di processo	46
1.5.3 Tempo di reazione.....	51
1.5.4 Concentrazione iniziale dei reagenti.....	51
1.5.5 Valore del pH	52
1.5.6 Pressione.....	52
1.5.7 Materie prime per l'ottenimento di sfere di carbonio da processi idrotermali.....	53
1.5.8 Possibile meccanismo di formazione delle sfere di carbonio ottenute con metodo idrotermale.....	53
CAPITOLO 2. TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	58
2.1 Microscopia SEM (Scanning electron Microscopy):	58
2.2 Microscopia TEM (trasmission electron microscopy)	62
2.3 Energy Dispersive X-ray (EDX):	66
2.4 IR Spectroscopy	68
2.5 X-ray photoelectron spectroscopy XPS.....	69
2.6 XRD (X-ray powder diffraction)	71
2.7 Spettroscopia Raman	75
2.8 Porosimetria e isoterme di adsorbimento	86
2.9 Analisi termogravimetrica TGA:.....	98
CAPITOLO 3. RISULTATI SPERIMENTALI	105
3.1 Sintesi e caratterizzazione di ossido di grafene ridotto rGO	105

3.1.1 Materiali e metodi:	107
3.1.2 Sintesi di GO	108
3.1.3 Sintesi di rGO:	109
3.1.4 Caratterizzazione	109
3.1.5 Risultati sperimentali	110
3.2 Esfoliazione di grafite mediante processo idrotermale e tecnica ad ultrasuoni	115
3.3 Sfere di carbonio sintetizzate mediante processo idrotermale da precursori di origine naturale	120
3.3.1 Risultati sperimentali	122
3.3.2 Attivazione e caratterizzazione di sfere di carbonio sintetizzate utilizzando come precursore il succo di arancia	133
3.3.3 Analisi di assorbanza e fluorescenza della frazione liquida	136
3.3.4 Verifica se le sfere ottenute siano cave o piene	137
3.3.5 Nota sulle analisi SEM	138
Conclusioni	140
Bibliografia	144
Appendice	162



Ringraziamenti

Come sempre in un lungo percorso talvolta complesso, sono tante le persone che si meriterebbero un ringraziamento, ma che per brevità non possono essere qui citate.

Qui ringrazio di cuore:

*il mio Tutor, il Prof. Lorenzo Caputi, per avermi accolto, indirizzato e seguito nel
percorso di dottorato*

*la co-tutor, dott.ssa Adalgisa Tavolaro, che è stata fondamentale e con la quale ho
condiviso la quotidianità e per la quale sono riuscito a raggiungere l'obiettivo*

*i "co-Tutor, dott. Alfredo Mazzulla e dott.ssa Federica Ciuchi, per l'importante
supporto e la disponibilità che mi hanno sempre dato*

*Un ringraziamento va anche al Prof. Gennaro Chiarello con il quale ho condiviso il
primo anno del percorso di Dottorato*

*Dedico questo lavoro alla mia famiglia
e un ringraziamento e una dedica speciale non può non essere rivolto alla mia Katia*



Introduzione

Tra gli elementi fondamentali per l'uomo, in natura, spicca in grande rilievo il carbonio (indicato in tavola periodica con C, avente numero atomico 6 e peso atomico pari a 12,01 u). Se esso ha da sempre rappresentato un fattore fondamentale intrinseco per l'esistenza vitale, oggi è diventato anche un elemento fondamentale dal punto di vista tecnico e dunque, in varie forme, continua a essere un grande protagonista della nostra vita quotidiana. Il carbonio è un elemento molto versatile. Esso ha infatti la grande capacità di legarsi ad atomi di vari elementi, ma anche e soprattutto, di stabilire legami chimici con altri atomi di se stesso, in vari modi. Le diverse forme in cui si può "comporre" il carbonio sono definite allotropiche. I materiali a base di carbonio hanno suscitato e stanno attraendo un grande interesse per le importanti proprietà possedute e le innumerevoli applicazioni pratiche che possono avere. La forma più diffusa di materiale in cui si può trovare il carbonio è la grafite. Essa è anche la più antica conosciuta. Infatti è un minerale presente in maniera abbondante in natura ed è formato da vari strati di carbonio costituiti da una ibridizzazione di tipo sp^2 e tenuti insieme uno sopra l'altro dalle forze di van der Waals. Tanto per rendere l'idea della diffusione della grafite è bene ricordare che è un materiale che usiamo molto spesso nella nostra vita quotidiana poiché è contenuto nelle semplici matite che utilizziamo per scrivere o disegnare. L'attenzione verso le strutture carboniose prende un forte slancio quando nel 1985 furono scoperti i fullereni (strutture di carbonio di forma sferica). Questa scoperta nel 1996, valse il premio Nobel per la chimica ad Harold Walter Kroto (chimico inglese), Robert Curl (chimico statunitense) e Richard Smalley (chimico statunitense). Un'altra importante spinta fu l'isolamento di uno strato di grafene nel 2004 ad opera dei fisici russi, Andrej Gejm e Konstantin Novosëlov che valse loro il premio Nobel per la fisica nel 2010. Oltre ai fullereni e le altre strutture, sono stati scoperti e studiati agglomerati sferici multistrati concentrici (onions, particolari



fullereni) e le microsfele di carbonio, ottenute con opportuni e moderni processi di sintesi. In vero, le strutture sferiche di carbonio erano utilizzate già in antichità. Sembra che alcune simili si siano formate anche a seguito di impatti meteoritici sul nostro pianeta. Gli esseri umani le hanno usate in passato senza averne probabilmente piena coscienza in diverse applicazioni, quali ad esempio gli inchiostri (papiri antichi) o manufatti culturali, utilizzando ad esempio la fuliggine carboniosa da combustione di candele, che si compone appunto (ora si sa), di strutture carboniose sferiche. Le microsfele di carbonio, in particolare, stanno suscitando recentemente molto interesse da parte del mondo scientifico e ciò è dovuto soprattutto alle numerose proprietà che le caratterizzano. Le sfere di carbonio possono avere una bassa densità, un'alta conduttività elettrica, sono chimicamente e termicamente stabili, possono avere una superficie specifica controllabile e proprietà meccaniche interessanti. Le proprietà possono cambiare in maniera controllata in base al processo di sintesi e successivi trattamenti. Per quanto su descritto le sfere di carbonio trovano applicazione in numerosi campi, tra cui quello ambientale, l'elettronica/elettrotecnica, la chimica e la biochimica, l'industria meccanica, la sensoristica, l'energetica, etc.

Come accennato sopra, una spinta fortissima verso lo studio dei materiali carboniosi è stata data fortemente con la scoperta sperimentale del grafene. Partiti con l'idea di prendere un pezzo di grafite e levigarlo per renderlo sottilissimo, gli scienziati, operando esfoliazioni meccaniche successive con del nastro adesivo, riuscirono a produrre un singolo strato: il grafene. Nel grafene gli atomi formano un reticolo bidimensionale (2D) e sono disposti in un reticolo a nido d'ape avente spessore atomico. Il grafene, oggi è definito il materiale delle meraviglie. Sin dalla sua scoperta fu considerato molto promettente per svariati usi date le sue particolari e uniche proprietà. Esso pur essendo fondamentalmente inerte sotto certe condizioni è capace di legarsi ad altri atomi e



molecole e a gruppi chimici particolari come ad esempio gli ossidrili. Il grafene ha proprietà fisiche e chimiche molto interessanti: alta mobilità elettronica (conduzione ambipolare), trasparenza ottica, idrofobia, alta conducibilità termica a temperatura ambiente, alto modulo di Young, flessibilità, alta superficie specifica. Può avere numerose applicazioni, tra cui: conversione ed accumulo di energia (celle fotovoltaiche, supercapacitori), touchscreen, dissipatori di calore, sensori, nano-compositi, accumulatori H, nano-membrane. Per queste caratteristiche il grafene gode di estremo interesse scientifico a livello internazionale. La sfida principale è quella di renderlo producibile su larga scala e a basso costo mantenendone un alto grado di qualità oltre che a studiarne le proprietà ai fini delle applicazioni pratiche. Negli ultimi dieci anni il numero di pubblicazioni scientifiche relative al grafene è cresciuto moltissimo. Non a caso è nato il progetto GRAFENE “FLAGSHIP” dove l’Europa ha stanziato un miliardo di euro per lo sviluppo di diverse ricerche soprattutto di carattere applicativo su questo nuovo materiale. La ricerca sperimentale oggetto del lavoro di tesi ha riguardato la sintesi e la caratterizzazione di ossido di grafene ridotto, l’esfoliazione di grafite mediante tecnica idrotermale ed ultrasuoni e la sintesi e caratterizzazione di microsferi di carbonio ottenute da precursori vegetali.

L’esfoliazione ossidativa della grafite è un approccio promettente per la produzione su larga scala di grafene. L’ossidazione convenzionale della grafite facilita essenzialmente il processo di esfoliazione, tuttavia, la procedura di ossidazione rilascia gas tossici e richiede lunghi passaggi di lavaggio e riduzione per convertire l’ossido di grafene esfoliato (GO) in ossido di grafene ridotto (rGO). Sebbene i gas tossici possano essere controllati modificando le reazioni chimiche, la filtrazione, la dialisi e l’ampia sonicazione sono sfavorevoli per la produzione su larga scala. In questo lavoro di tesi si propone un metodo di sintesi green per la produzione di GO, senza l’utilizzo di NaNO_3 , seguita da



riduzione con acido citrico (CA). Questo approccio elimina la generazione di gas tossici, semplifica le fasi di lavaggio e riduce il tempo necessario per preparare l'ossido di grafene ridotto rGO. A supporto dei risultati, sono stati eseguiti studi spettroscopici e morfologici mediante Spettroscopia a Raggi X Dispersiva di Energia (EDS), Spettroscopia UV-Visibile, Spettroscopia Infrarossa (IR), Spettroscopia Raman, Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) e Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM). Inoltre l'analisi gravimetrica termica (TGA) viene utilizzata per analizzare le proprietà termiche di GO e rGO.

Attraverso un preliminare trattamento idrotermale della grafite in una soluzione a concentrazioni variabili di CTAB, è stato possibile ottenere nanosheet di grafene con tempi di sonicazione inferiori rispetto a quanto presente in letteratura. I campioni in questo caso sono stati caratterizzati con la Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) e spettroscopia Raman.

Per sintetizzare le sfere di carbonio sono stati utilizzati i seguenti precursori: saccarosio, succo di limone, succo di arancia, miele d'api. In tutti gli esperimenti il processo idrotermale è stato attuato per una durata di 6 h ad una temperatura pari a 180 °C. Il saccarosio e il miele sono stati sciolti in acqua distillata al fine di preparare una soluzione omogenea, mentre gli altri reagenti sono stati utilizzati tal quali. I prodotti ottenuti a partire dal succo di arancia sono stati successivamente attivati mediante KOH al fine di incrementare la loro superficie specifica. Per la caratterizzazione delle sfere di carbonio sono state utilizzate le seguenti tecniche sperimentali: Scanning Electron Microscope (SEM), Spettroscopia RAMAN, X Ray Diffraction (XRD), Energy Dispersive X Ray Analysis (EDX), Spettroscopia Infrarossa (IR), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Transmission Electron Microscope (TEM,) Analisi porosimetrica (BET).

Capitolo 1: STATO DELL'ARTE

1. Cenni di cristallografia

Di seguito vengono riportate nozioni di base sulla cristallografia dei materiali.

1.1.1 Struttura cristallina dei materiali

La materia si manifesta con quattro stati: solido, liquido, aeriforme, plasma. I materiali solidi sono caratterizzati dal fatto di avere l'esercizio di forze intense tra i costituenti (atomi, molecole, ioni). In questo modo questi ultimi possono solo vibrare e non avere normalmente altri tipi di moto, conferendo una forma stabile e volumi propri ai materiali. In generale, nei solidi, i costituenti, non sono disposti in modo casuale, ma descrivono forme ben definite chiamate reticoli cristallini. Si parla in questo caso di ordine a lungo raggio. Quando questo non succede strettamente e si ha dunque un ordine a corto raggio, si dice che i materiali hanno forma amorfa. Secondo il tipo di geometrie di disposizione dei suoi costituenti, il materiale acquisisce proprietà univoche. Riuscire ad individuare in tal senso una determinata geometria per un materiale significa stabilire che la sua struttura è cristallina ed in base alla tipologia geometrica rilevata è possibile classificarlo. In altre parole la struttura cristallina di un materiale è la sua carta di identità. La classificazione dei sistemi cristallini la dobbiamo al fisico francese August Bravais (Annonay, 1811 - Le Chesnay 1863). Nel corso del tempo, i materiali sono stati studiati e classificati proprio in base alla struttura cristallina.

1.1.2 Reticoli cristallini

Vengono di seguito descritte brevemente le caratteristiche primarie dei reticoli cristallini.

1.1.3 Caso bidimensionale

Si definisce reticolo cristallino o reticolo di Bravais l'insieme infinito di punti con una disposizione geometrica che si ripete sempre allo stesso modo nello spazio lineare, bidimensionale o tridimensionale. Riferendoci direttamente al caso bidimensionale, si può definire reticolo cristallino la disposizione ordinata di infiniti oggetti collocati su un piano, che si ripetono con un periodo di identità \mathbf{a}_1 e per azione di un vettore di traslazione \mathbf{b}_2 [1]. È possibile definire il reticolo bidimensionale attraverso i moduli dei vettori \mathbf{a}_1 e \mathbf{b}_2 e l'angolo γ che essi formano a partire dal punto di applicazione condiviso (vedi fig. 1.1a).

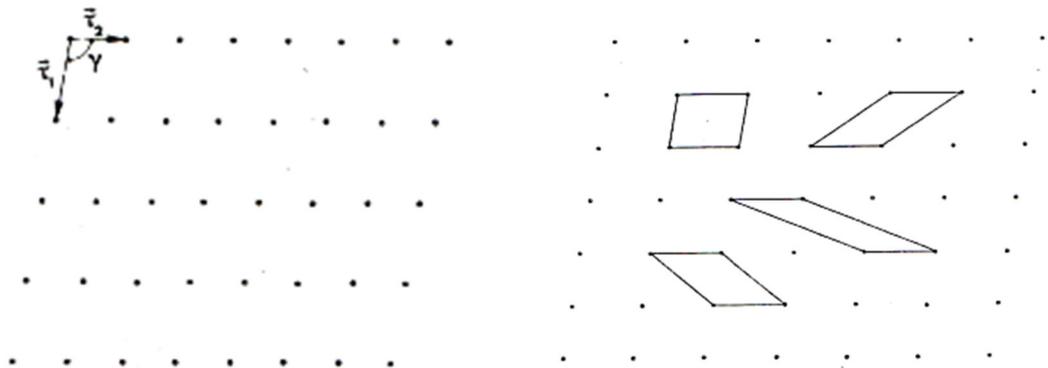


Fig. 1.1 a) reticolo bidimensionale; b) varie forme di reticolo bidimensionale

Considerando i due vettori è possibile individuare e delineare un parallelogramma [2] cui appartengono a cui si dà il nome di *cella primitiva* che contiene un solo punto del reticolo: viene detta cella unitaria. Quindi le strutture cristalline vengono descritte efficacemente secondo la classificazione di Bravais, attraverso il concetto di *cella primitiva* che è di fatto la più piccola parte di un materiale cristallino che può essere riprodotta perfettamente uguale a se stessa e tale da riuscire ad occupare tutto lo spazio

del solido senza lasciare vuoti. In un reticolo bidimensionale comunque si sceglie una cella primitiva, la sua area è sempre costante (vedi fig. 1.3b). Il reticolo bidimensionale è rappresentato (ricoperto) interamente dal vettore $\mathbf{T} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{b}_2$, con u e v numeri interi. Esistono diversi tipi possibili di reticoli bidimensionali. In fig.1.4 sono rappresentate alcune celle elementari di reticoli bidimensionali.

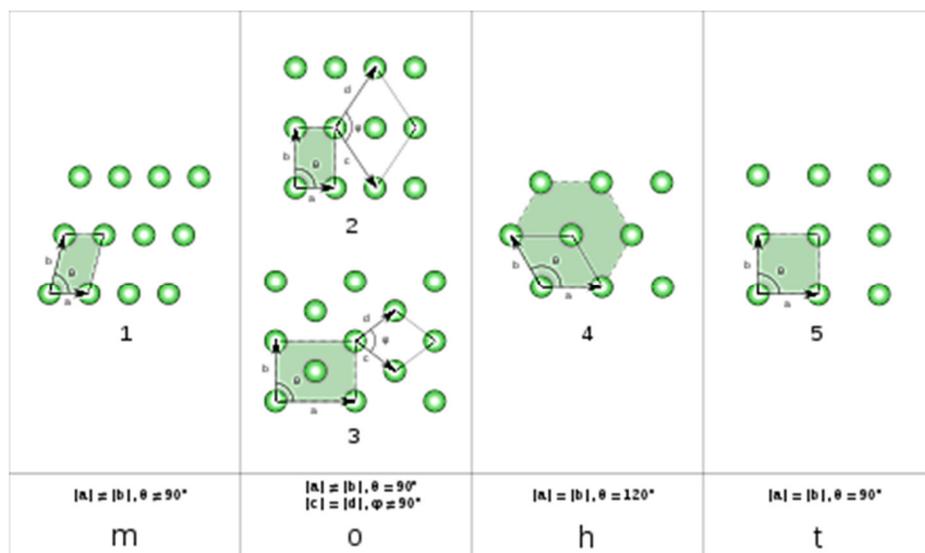


Fig. 1.2 Reticoli di Bravais bidimensionali

1.1.4 Caso tridimensionale

Un reticolo tridimensionale è definito da tre vettori non complanari \mathbf{a}_1 , \mathbf{b}_1 , \mathbf{c}_1 , che formano tra di loro gli angoli α , β , γ (vedi fig.1.3). I moduli dei vettori e gli angoli sono detti costanti reticolari.

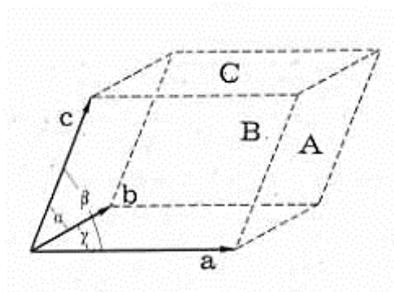


Fig. 1.3 Reticolo tridimensionale

Nel caso di un reticolo tridimensionale è possibile definire una cella elementare definita da tre vettori base che in questo caso formano un parallelepipedo. Il reticolo sarà stavolta rappresentato per intero dal settore T secondo la relazione seguente,

$$\mathbf{T} = u\mathbf{a}_1 + v\mathbf{b}_1 + z\mathbf{c}_1 \quad 1)$$

Dove u, v, z sono numeri interi. Le rette su cui giacciono i vettori base $\mathbf{a}_1, \mathbf{b}_1, \mathbf{c}_1$, vengono chiamati assi cristallografici. È possibile identificare i diversi piani reticolari che compongono il cristallo solido. L'equazione di un piano sotto forma segmentaria è data dalla seguente relazione[1]:

$$\frac{x}{a'} + \frac{y}{b'} + \frac{z}{c'} = 1 \quad 2)$$

con a', b', c' , multipli interi dei periodi identità del reticolo. In particolare il piano più vicino all'origine di riferimento scelta per definire la cella primitiva è dato dalla seguente relazione:

$$h \frac{x}{a_0} + k \frac{y}{b_0} + l \frac{z}{c_0} = 1 \quad 3)$$

Dal confronto dell'equazione 3) con la 1) si ottengono le seguenti:

$$h = \frac{a_0}{a'}; k = \frac{b_0}{b'}; l = \frac{c_0}{c'}; \quad 4)$$

con h, k, l , numeri interi che vengono detti indici del piano reticolare o indici di Miller.

È possibile calcolare l'equidistanza tra i piani reticolari. Nel caso di assi ortogonali, questa è data dalla seguente relazione:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a_0^2} + \frac{k^2}{b_0^2} + \frac{l^2}{c_0^2}}} \quad 5)$$

Se ne deduce che al crescere dei valori di h, k, l , diminuisce la distanza tra i piani reticolari. Bravais, secondo alcune ipotesi, stabilì in un numero pari a 14 i reticoli, suddivisi in sette sistemi cristallini: cubico, esagonale, trigonale, tetragonale, rombico, monoclinico e triclino, riportati in fig.1.4.

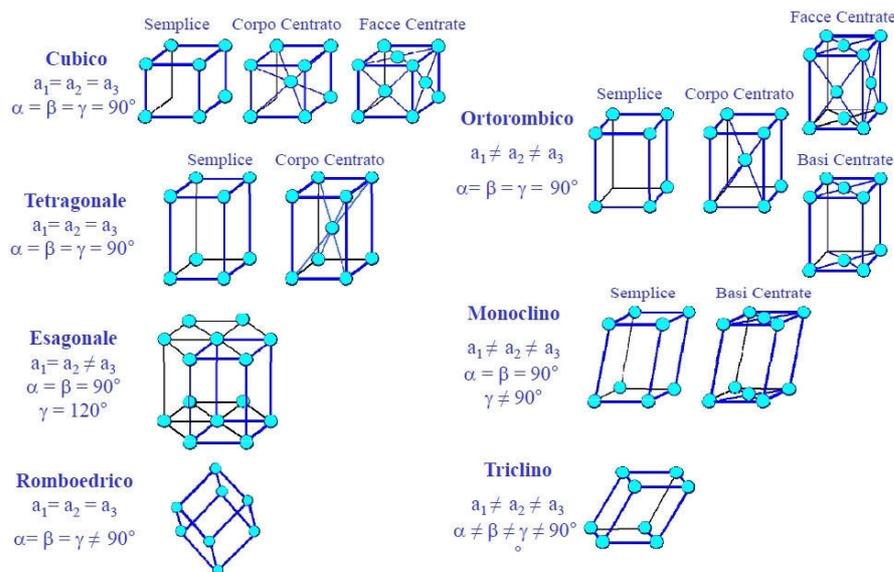


Fig. 1.4 Reticoli di Bravais

1.1.5 Reticolo reciproco

In un reticolo di Bravais descritto precedentemente, esistono infinite famiglie di piani reticolari paralleli ed equidistanti che si possono definire ed identificati univocamente con gli indici di Miller. Il reticolo di Bravais viene anche definito reticolo diretto. Per dare una descrizione esaustiva del fenomeno della diffrazione nei cristalli fu

introdotto il reticolo reciproco: una costruzione reticolare virtuale. Il reticolo reciproco fu teorizzato ed introdotto nel 1921 dal fisico tedesco Paul Peter Ewald (Berlino 1888 - Ithaca 1985).

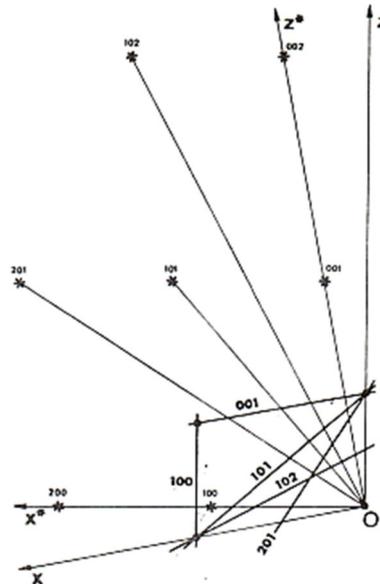


Fig. 1.5 Costruzione reticolo reciproco

Fu un grande studioso della diffrazione a raggi X. Nel reticolo reciproco, ogni famiglia di piani viene identificata con un punto. Secondo quanto visualizzato nella Figura 1.5 conducendo dall'origine O del reticolo diretto la normale per ogni famiglia di piani identificati con hkl, si rileva un segmento d^* inversamente proporzionale alla equidistanza d_{hkl} :

$$d^* = \frac{1}{d_{hkl}} \quad 5)$$

In questo modo si ottiene una infinità di punti (ognuno corrispondente agli infiniti piani del reticolo diretto) che forma un reticolo: il *reticolo reciproco*.

1.1.5 Celle elementari

Al fine rispettare la perfetta simmetria del reticolo di Bravais, è stato necessario introdurre altre due celle oltre a quella *primitiva*. La prima è la *cella elementare*, (più grande della cella primitiva) che a seguito di una traslazione per mezzo di un sottoinsieme dei vettori del reticolo di Bravais riempie tutto lo spazio garantendo la perfetta simmetria. La seconda è la *cella Wigner-Seitz* che è la più piccola cella elementare del reticolo di Bravais e che possiede la stessa simmetria del reticolo. La corrispondente cella nel reticolo reciproco individua una regione particolare chiamata prima zona di Brillouin.

1.2 Carbonio ed allotropi

Di seguito vengono brevemente descritti gli allotropi del carbonio.

1.2.1 L'elemento carbonio. Allotropi.

Il carbonio è uno degli elementi più importanti presenti in natura. È un elemento organico fondamentale per la vita. Già conosciuto in tempi molto antichi (veniva usato

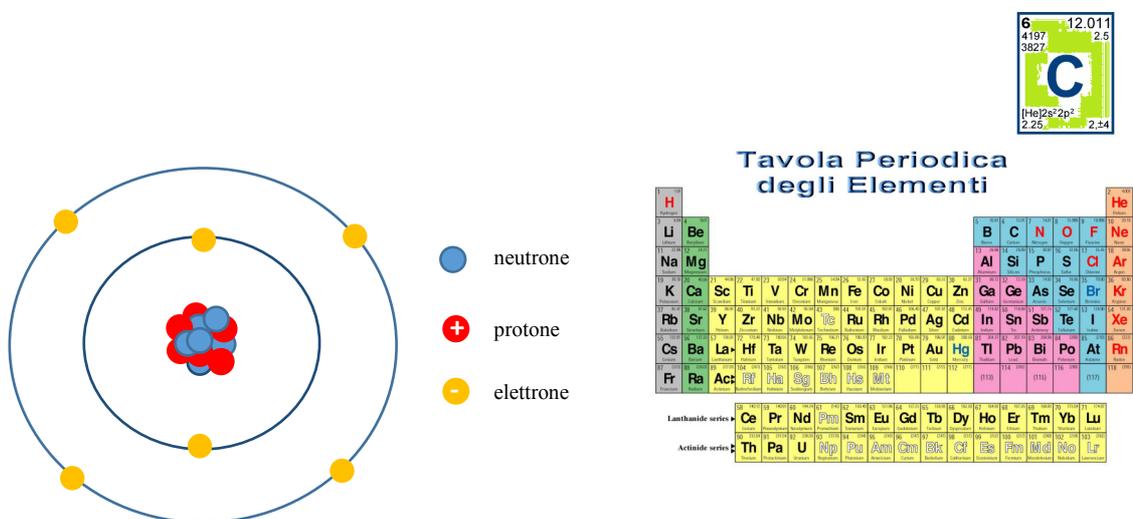


Fig. 1.6 Atomo di carbonio

per la produzione di inchiostri) prende il suo nome dal termine latino *carbo* che significa “carbone”. È classificato nella tavola periodica degli elementi con il simbolo C, ha numero atomico 6 (possiede 6 neutroni, 6 protoni, 6 elettroni,) e peso atomico 12.06. È un non metallo tetravalente. Le sue proprietà sono tali che può legarsi con altri elementi che hanno un basso peso atomico e può formare legami multipli [3]. Vengono così a determinarsi un numero molto elevato di composti. In particolare possiede l'importante proprietà di legarsi ad altri suoi medesimi atomi a formare particolari strutture. Queste strutture vengono chiamate *allotropi*. I più noti (già anticamente) sono il *diamante* e la *grafite*, strutture tridimensionali (3D). Più recentemente ne sono stati scoperti altri. Tra questi il *fullerene*, considerato zerodimensionale (0D), i *nanotubi* unidimensionali (1D), il *grafene* bidimensionale (2D) [4], i *diamantoidi* tridimensionali nanometrici (3D) [5].

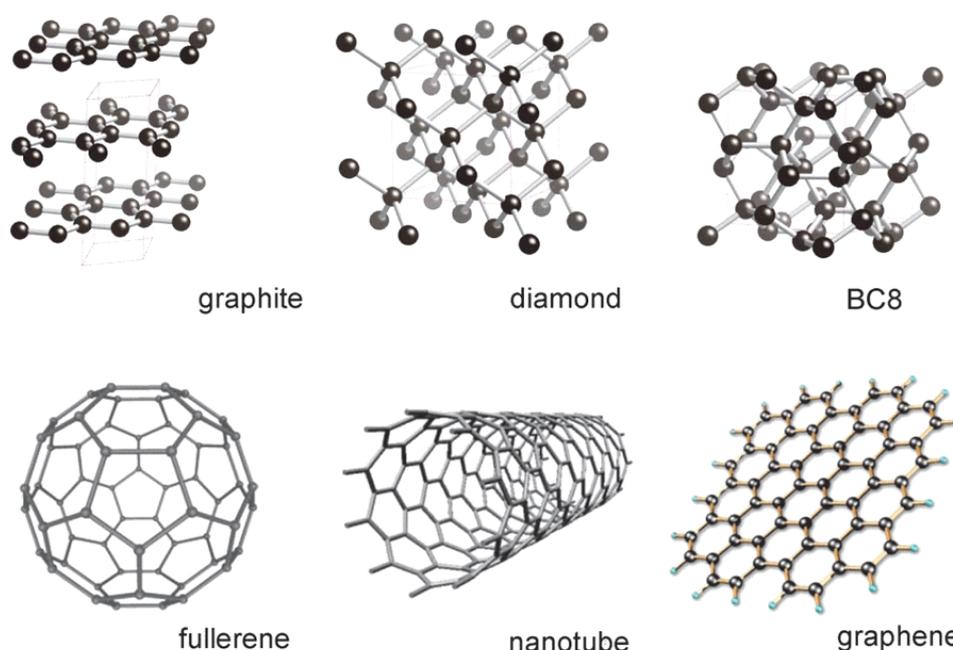


Fig. 1.7 Forme allotropiche del carbonio

1.3 Grafite e grafene

Di seguito vengono descritti due importantissimi materiali carboniosi: la grafite ed il grafene, con le loro principali proprietà ed applicazioni.

1.3.1 La grafite

La grafite è un minerale presente in natura. Si forma con la grafitazione e cioè quel processo metamorfico che determina la trasformazione del carbonio fossile in grafite. Come accennato già precedentemente è una forma allotropica molto nota e diffusa del carbonio, conosciuta sin dal XVIII secolo. Il termine proviene dal greco γράφειν, che significa “scrittura” (è infatti il materiale contenuto nell’anima delle matite) e fu ufficialmente determinato nel 1789 dal geologo tedesco Abraham Gottlob Werner (Wehrau, 25 settembre 1749 – Dresda, 30 giugno 1817). La grafite ha una particolare struttura formata da una pila di diversi strati piani di atomi di carbonio legati a cella esagonale, tenuti insieme in maniera debole dalle forze di van der Waals (fig.1.7). Proprio quest’ultimo fatto determina la possibilità di separare i piani (sfaldabilità, esfoliazione) con diversi metodi. La distanza tra gli strati grafitici è di $\sim 3,50 \text{ \AA}$ (0,35 nm). La grafite possiede particolari ed uniche proprietà ed è dunque un materiale che ha destato e desta molto interesse [6].



Fig. 1.8 Grafite pura

La grafite è sostanzialmente morbida poiché ha un grado di durezza 1 della scala di Mohs e un peso specifico di 2.3 kg/dm^3 . Essa è scarsamente reattiva ed è elettricamente conduttrice con la particolarità che la conduzione avviene solo lungo la direzione tangenziale ai piani atomici. Questo fatto è dovuto alla delocalizzazione degli elettroni π sopra o sotto i piani di carbonio costituenti gli strati. La grafite è termicamente conduttiva e resiste a temperature fino a $3000 \text{ }^\circ\text{C}$, mentre cambia stato a pressioni elevate e temperature di circa $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, dove si trasforma in diamante. Per le caratteristiche possedute, trova applicazione in elettrotecnica, metallurgia, industria chimica ed aerospaziale. La grafite può essere ottenuta anche in modo artificiale attraverso il riscaldamento ad alta temperatura ($1500\text{-}3000 \text{ }^\circ\text{C}$) di materiale carbonioso.

1.3.2 Il grafene

Oggi conosciamo “fisicamente” il grafene, l’eccezionale materiale derivato del carbonio, dalle innumerevoli proprietà ed applicazioni, grazie al lavoro di due fisici russi, Andrej Konstantinovič Gejm (Soči, 1958) e Konstantin Sergeevič Novosëlov (Nižnij Tagil, 1974). Nel 2004, essi riuscirono ad isolare per la prima volta uno strato di grafene dalla grafite. Questa scoperta consentì loro di vincere il Premio Nobel per la Fisica nel 2010 [7]. Comunque, ricerche sul grafene erano state condotte già in tempi più remoti [8].

I primi studi risalirebbero, infatti, al 1840 quando si cominciava a ipotizzare la struttura della grafite che venne meglio compresa dal 1930 in poi, grazie alle prime tecniche di diffrazione a raggi X. Nel 1947, importanti studi teorici misero in evidenza come un singolo strato dei tanti che compongono la grafite, il *grafene*, poteva avere delle importantissime proprietà elettriche. Tuttavia, si dovette attendere fino al 2004 per potere dimostrare fisicamente l’esistenza del grafene con la conferma sperimentale non

solo delle grandi proprietà elettriche, ma anche di tutte quelle altre che oggi conosciamo.

1.3.3 Struttura cristallina del grafene

Il grafene è uno strato monoatomico planare di atomi di carbonio organizzati secondo una struttura bidimensionale a celle esagonali (a nido d'ape) che viene specificatamente detta cristallina (fig.2). [9,10] Per la sua particolarità, la struttura del grafene non può essere descritta con un classico reticolo di Bravais. Ad esso va effettivamente aggiunta una base formata da due atomi di carbonio C_1 e C_2 , e da due vettori primitivi \mathbf{a} e \mathbf{b} di modulo uguale ($valore = \sqrt{3}d$). I vettori hanno in comune lo stesso punto di applicazione e sono separati da un angolo del valore 120° con l'atomo C_1 sito nell'origine del sistema di riferimento e C_2 posto a una distanza pari ad $\frac{1}{3}a$ dal vettore \mathbf{a} e $\frac{2}{3}b$ dal vettore \mathbf{b} , come visibile in fig.1.9.

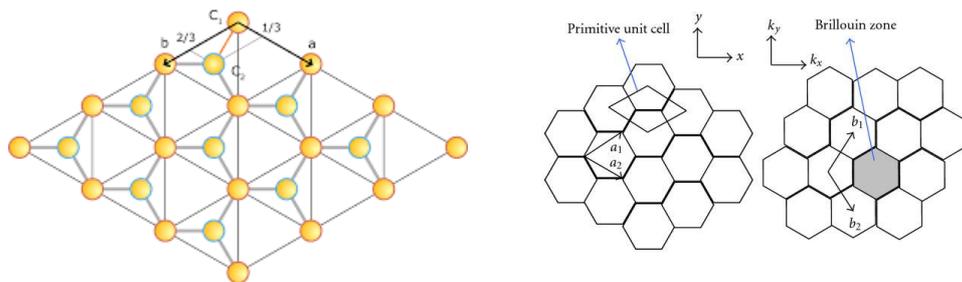


Fig. 1.9 Reticolo del grafene

1.3.4 Struttura chimico-fisica del grafene

Come già accennato, un singolo atomo di carbonio possiede 6 elettroni di cui 4 elettroni di valenza situati sul secondo livello energetico, due nel livello $2s$

(completamente pieno) e due nel livello $2p$ (parzialmente pieno). La configurazione elettronica è, pertanto, $1s^2 2s^2 2p^2$ (fig.1.10).

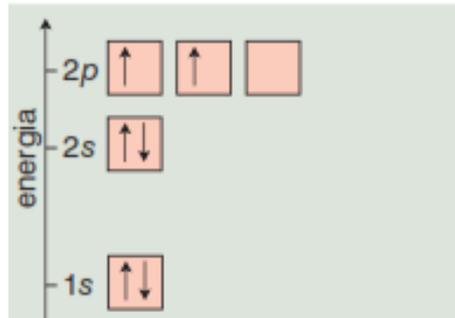


Fig. 1.10 Configurazione elettronica atomo di carbonio

Gli orbitali $2s$ e $2p$ del carbonio hanno una differenza di energia di 4 eV ed è possibile quindi che si realizzino situazioni energetiche che favoriscono quella che viene chiamata un'ibridizzazione con formazione di orbitali di tipo sp , sp^2 e sp^3 .

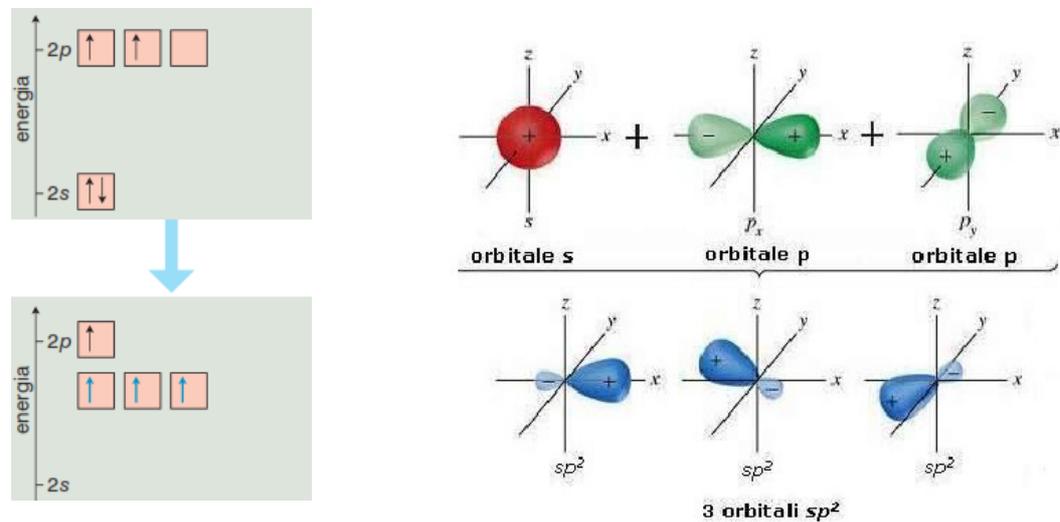


Fig. 1.11 Ibridizzazione sp^2

Nel caso del grafene gli atomi di carbonio hanno una ibridizzazione di tipo sp^2 (fig.1.11). Quando due atomi di carbonio ibridizzati sp^2 si legano tra di loro, si formano due tipi di legami distinti. I lobi sp^2 si sovrappongono e vanno a formare un legame

chiamato σ molto forte (fig. 1.12a) nella configurazione di tre orbitali ibridi isoenergetici planari formanti un angolo di 120° tra loro. Gli orbitali p invece, non

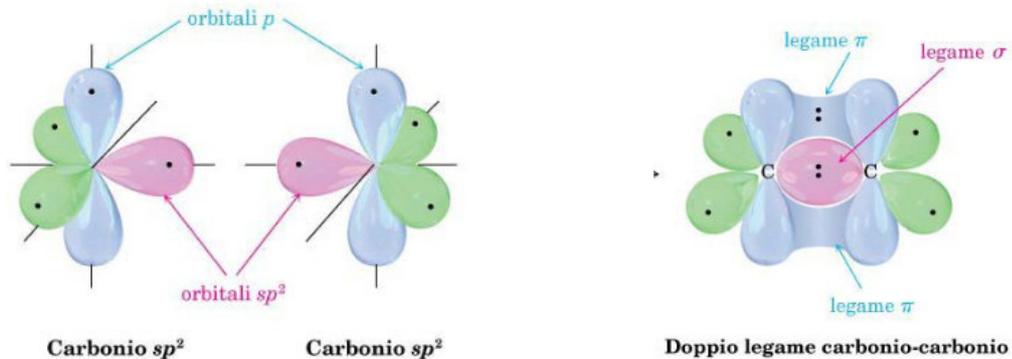


Fig. 1.12 a) Legame σ . b) Legame π

coinvolti nell'ibridizzazione, formano un legame più debole detto π . Qui si forma un quarto orbitale che è di tipo p con lobi distribuiti in maniera ortogonale al piano (fig. 1.12b) con *delocalizzazione* degli elettroni al di sopra ed al di sotto del piano contenente i nuclei. Così, l'insieme elettronico delocalizzato determina una nuvola elettronica al di fuori dal piano grafenico basale, sia nella parte superiore, che in quella inferiore, favorendo un'ottima conduzione elettrica.

1.3.5 Proprietà del grafene

Come detto pocanzi le proprietà del grafene sono uniche e di grande interesse [11-17] e di seguito ne vengono brevemente descritte le principali.

Proprietà meccaniche

Il grafene ha eccellenti proprietà meccaniche caratterizzate da un alto modulo di Young di ~ 1.0 TPa ed un carico di rottura di ~ 130 Gpa. Ha inoltre una densità di circa ~ 0.77 mg/m², ed una grande superficie specifica: ~ 2630 m²g⁻¹.

Proprietà termiche

Il grafene è un ottimo conduttore di calore. La sua conduttività termica è $\sim 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Proprietà magnetiche

Il grafene possiede anche proprietà magnetiche le cui origini devono essere ancora approfondite e comprese.

Proprietà chimiche

Il grafene in determinate condizioni può interagire con altri atomi o molecole. In particolare può adsorbirli o può farli desorbire. Inoltre può essere funzionalizzato con diversi gruppi chimici.

Proprietà elettroniche/elettriche

Il grafene ha la caratteristica di condurre in maniera ambipolare: inverte il segno in relazione a quello della tensione che viene applicata ai capi. La mobilità elettronica di un singolo strato puro, privo di difetti e sospeso (cioè senza essere a contatto con un substrato) è calcolata fino ad avere un valore di $\sim 200.000 \text{ cm}^2\text{v}^{-1}\text{s}^{-1}$. L'aumento dei portatori di carica non influenza negativamente il valore della mobilità elettronica al contrario di quanto avviene nei semiconduttori classici. Questo comportamento viene definito effetto balistico.

Proprietà ottiche

Il grafene possiede un'alta trasmittanza ottica pari a $\sim 97,7 \%$, che si mantiene

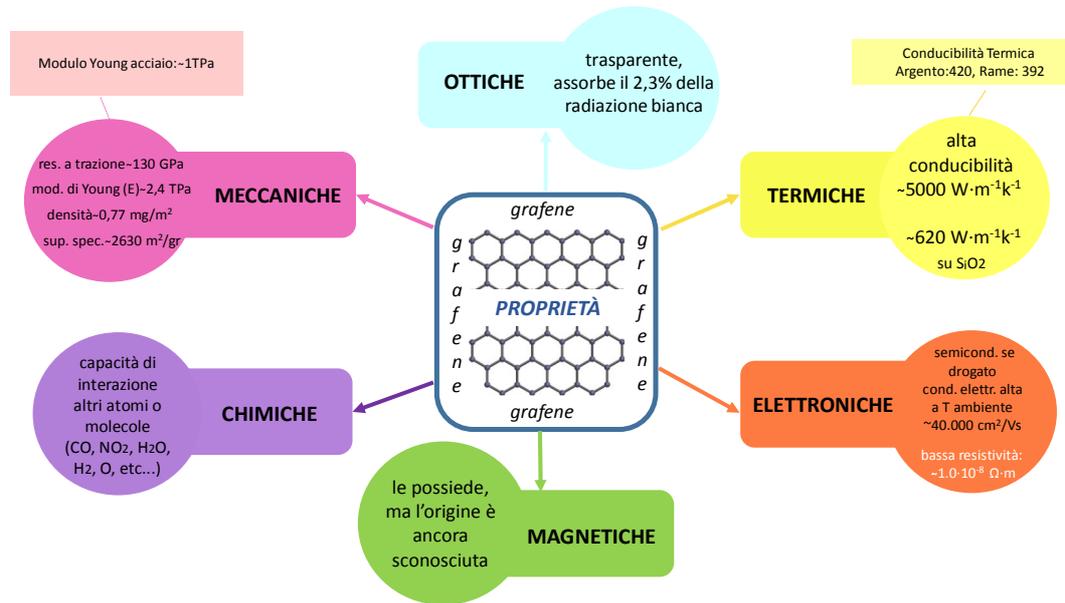


Fig. 1.13 Schema riassuntivo proprietà del grafene

costante per tutte le frequenze dello spettro visibile poiché risulta quasi totalmente trasparente alla luce, infatti ne assorbe solo il $\sim 2,3\%$. Ha un limite di assorbimento in funzione dell'intensità della luce incidente che oltre un certo valore provoca la saturazione in modo non lineare. Nella seguente figura vengono riassunte le principali proprietà del grafene.

1.3.6 Applicazioni del grafene

Il grafene grazie alle sue straordinarie proprietà trova impiego in numerose applicazioni. Da quando è stato isolato per la prima volta e presa coscienza della potenzialità del materiale, studiosi di tutto il mondo hanno cercato e stanno ancora ricercando diversi metodi per la sua produzione su larga scala. La sfida, tuttavia, non è solo quello di produrne in grande quantità, ma anche quella di ottenere qualità (e tipologia) diverse di grafene con metodi ripetibili e sostenibili sia a livello ambientale

che economico. Per spiegare meglio questo concetto è utile sottolineare che si cerca di ottenere grafene puro, di varie dimensioni, depositato su substrato, libero, in dispersione liquida, grafene in fiocchi a pochi strati, grafene con possibilità di ottenere difetti pilotati e grafene ossidato. Ognuno di questi prodotti ha particolari proprietà e possibilità di impiego. Per cui, senza qui entrare nei dettagli di ogni applicazione, è utile sottolineare come non basta avere un solo metodo per ottenere il grafene, ma è bene svilupparne diversi, che si differenziano oltre che per le tecniche adottate anche per la quantità, la qualità ed il tipo di prodotto. Per fare un esempio, in alcuni casi è utile avere

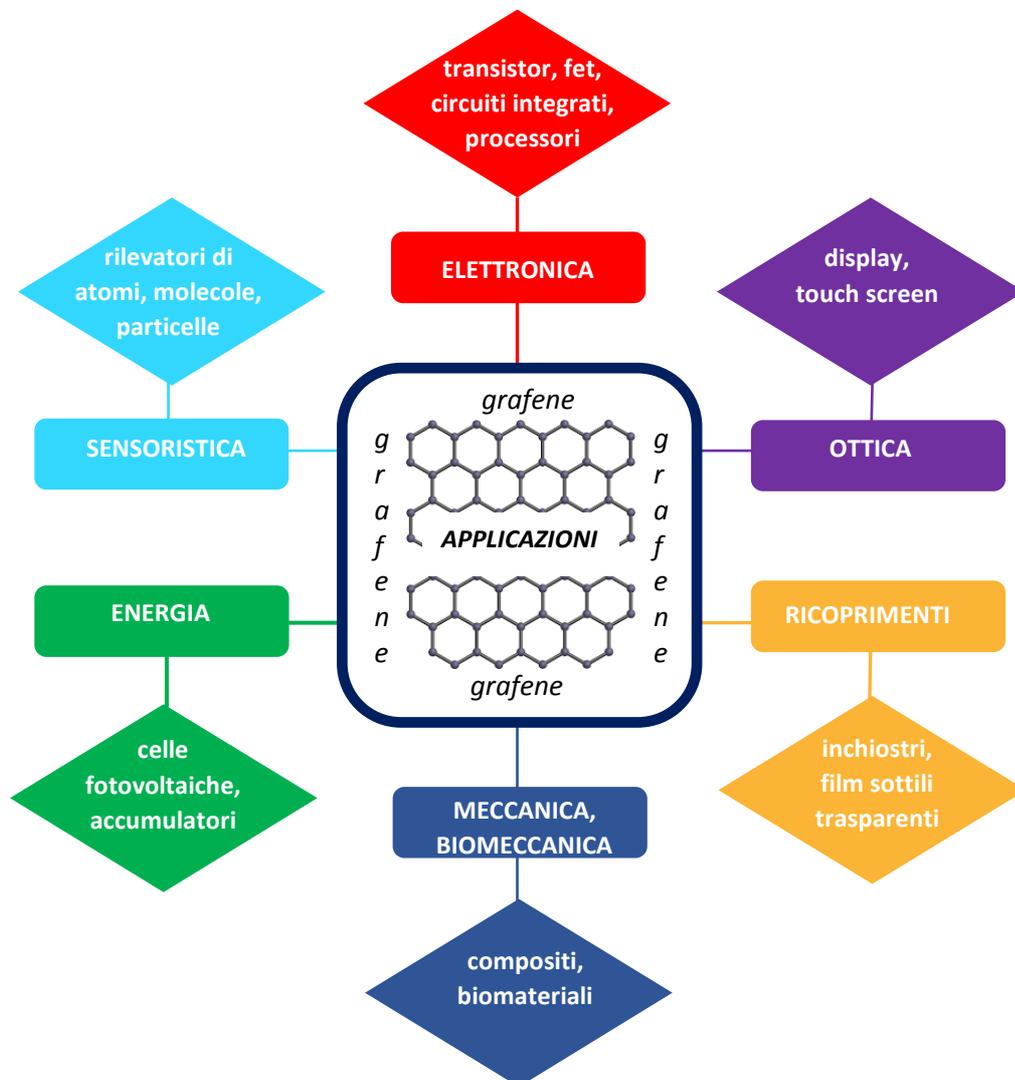


Fig. 1.14 Schema riassuntivo principali applicazioni del grafene

un singolo strato di grafene per altri, è utile avere grafene in pochi strati e così via. Tra le numerosissime applicazioni il grafene trova uso nel campo energetico con riferimento ai dispositivi di accumulo, quali ad esempio i supercondensatori e le batterie al litio. Per quanto riguarda i sistemi di produzione di energia, esso è usato nelle celle fotovoltaiche, mentre nella meccanica è utilizzato per realizzare nuovi materiali compositi. Le applicazioni sono, oggi, innumerevoli comprendendo anche i rivestimenti, con la formazione di film sottili con proprietà particolari, le applicazioni biologiche e mediche e l'elettronica (con la produzione di componenti più efficienti e potenti, quali transistori, microprocessori, circuiti integrati). Il grafene può sostituire il classico conduttore utilizzato e cioè l'ossido di indio-stagno (ITO), poiché è un conduttore elettrico trasparente, mentre viene usato nella costruzione dei display e dei touch screen, dal momento che è molto resistente. Il grafene può essere usato anche nella sensoristica. [7,13] La sottostante figura riporta una sintesi delle principali applicazioni del grafene.

1.3.7 Cenni alla struttura elettronica del grafene

Il grafene possiede due atomi per cella unitaria e questa caratteristica conferisce ad esso particolari proprietà elettroniche [18-20] che non obbediscono alle leggi classiche del trasporto di carica nei materiali. Nel grafene il massimo della banda di valenza ed il minimo della banda di conduzione si incrociano in prossimità della zona di Brillouin nei due punti K e K' , assumendo una forma conica detti, punti di *Dirac* (fig.1.15) [4]. Il livello energetico agli incroci corrisponde all'energia di Fermi. In prossimità di questi punti l'energia degli elettroni in moto è linearmente dipendente dal vettore d'onda ed il comportamento può essere descritto dall'equazione di *Dirac* in due dimensioni e quindi non dall'equazione di *Schrödinger*, come normalmente accade in altri materiali (normali conduttori e semiconduttori). Il carattere degli elettroni nel grafene è relativistico e cioè

è come se non avessero massa a riposo. Le particelle obbediscono ad una dispersione lineare data dalla seguente equazione:

$$E = \hbar k v_f \quad (6)$$

dove $v_f = c/300$ (c =velocità della luce), $v_f \approx 10^6$ m/s; k =modulo del vettore d'onda; $\hbar = h/2\pi$, h =costante di Planck.

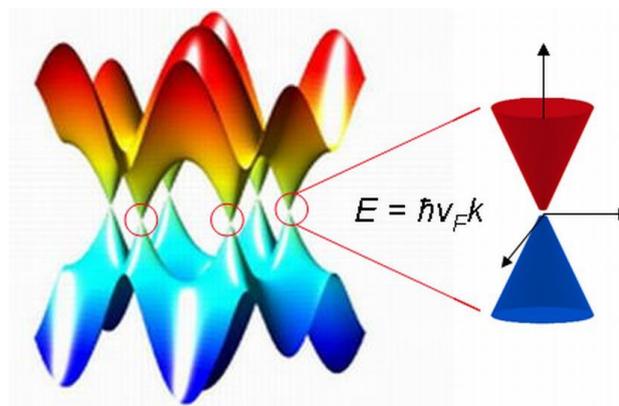


Fig.1.15 Struttura a bande del grafene. Contatto tra le bande di valenza e conduzione nei punti K e K'

Si identifica il grafene come un semiconduttore con *energy gap* nullo. Anche il grafene in pochi strati possiede delle interessanti proprietà elettroniche che non possono essere descritte con le classiche leggi della conduzione elettrica nei metalli [21].

1.3.8 Metodi di sintesi del grafene

Ci sono due metodi fondamentali di approccio per la produzione del grafene: *top-down*, e *bottom-up* [7]. Il *top down*, prevede l'ottenimento del grafene direttamente dalla grafite. Il *bottom-up* invece prevede che la grafite sia sintetizzata a partire da altre sorgenti di carbonio [22]. In fig. 1.16 è riportata una schematizzazione dei due metodi. I due approcci offrono strade diverse al fine di cercare di ottenere grafene in singolo strato o fiocchi grafenici in pochi strati e sono state sviluppate all'uopo numerose

tecniche per entrambi i casi. Nel metodo *top down*, lo scopo è quello di separare gli strati di grafene costituenti la grafite e tenuti insieme dalle forze di van der Waals. Esso comprende essenzialmente due tecniche: l'essfoliazione meccanica diretta degli strati e l'essfoliazione in fase liquida. Le sfide nell'approccio *top-down* risiedono sostanzialmente nel superare le difficoltà di ottenere strati di grafene privi di difetti (fondamentalmente dovuti all'azione "forzata" di separazione degli strati), ottenere

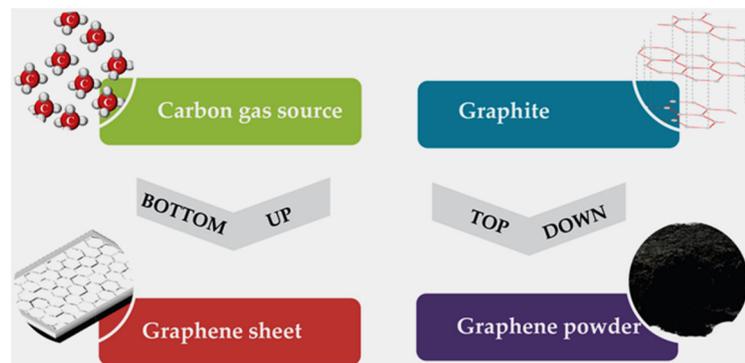


Fig. 1.16 Schematizzazione dei due metodi *bottom-up* e *top-down* (Lopez 2016, material science)

dimensioni del grafene anche relativamente grandi che non si riassemblino e avere alti rendimenti dei processi. Nell'approccio *Bottom-up*, il grafene viene formato per processi di sintesi che spesso avvengono ad alta temperatura. Questo costituisce un punto di debolezza del metodo sia per un bilancio energetico del processo, che è dispendioso, e sia per il fatto che è difficile ottenere grafene con ottimale morfologia e senza difetti. Con questa metodologia è possibile realizzare strati di dimensioni relativamente grandi, cresciuti su substrati.

1.3.9 Metodi top-down

Si fa cenno qui di seguito ai principali metodi top-down per ottenere grafene [7]. *Scotch tape*. È quello usato dagli scopritori del grafene, che prevede l'essfoliazione della grafite per fasi successive, usando nastro adesivo fino a ottenerne un singolo strato: il grafene.

Esfoliazione elettromeccanica. Prevede la separazione degli strati di grafene sottoponendo a una differenza di potenziale una barra di grafite (che funge da elettrodo) immersa in un elettrolita.

Esfoliazione della grafite per sonicazione in fase liquida. Questo metodo prevede diverse strategie di attuazione. Il principio è quello di “forzare” la penetrazione di particolari componenti tra gli strati di grafene in modo da allargarli ed indebolirne così il legame dovuto alle forze di van der Waals. La più classica prevede che grafite pura è immersa in una soluzione contenente solvente e sottoposta a ultrasuoni. Lo scopo è quello di ottenere una dispersione con una buona percentuale di grafene o grafene in fiocchi (pochi strati) e che duri nel tempo senza riagglomerarsi. Tradizionalmente è stato usato con efficacia l’N-Metil Pirrolidone, ma è un solvente ad alto impatto ambientale, dannoso per gli esseri viventi e costoso. Il metodo viene anche effettuato con successo sonicando la grafite pura in una soluzione di acqua e surfattante. Questa strategia porta vantaggi rispetto alla precedente. Ci sono diversi surfattanti disponibili da poter utilizzare; la dispersione si mantiene nel tempo grazie proprio all’azione del surfattante; il metodo è più economico.

Esfoliazione di grafite ossidata: Metodo di Hummer. Questo metodo prevede l’ossidazione della grafite pura che classicamente viene realizzata facendo reagire la grafite con una soluzione acida contenente reattivi fortemente ossidanti. La grafite ossidata presenta gruppi idrossilici ed epossidici legati al piano basale e gruppi carbossilici e carbonilici legati ai bordi. La presenza di questi gruppi aumenta la distanza tra gli strati della grafite che normalmente è di 3,5 Å fino ad ottenere 12 Å. Il

prodotto ottenuto, *ossido di grafene* deve essere poi opportunamente ridotto al fine di ottenere il grafene. Questa operazione generalmente prevede l'uso di idrazina che è una sostanza tossica. In fig.1.17 è riportato lo schema del metodo *Hummer*.

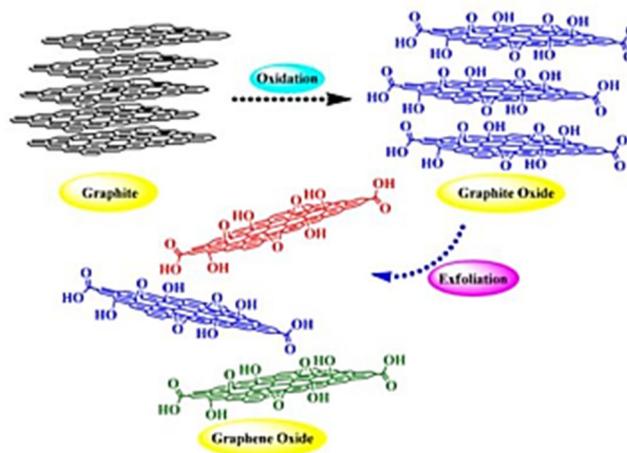


Fig. 1.17 Schema del metodo di Hummer

Decompressione di nanotubi. Questo metodo prevede l'ottenimento di grafene in pochi strati da nanotubi di carbonio. Si usa un bagno chimico con forti agenti ossidanti, l'irradiazione laser o la tecnica del plasma etching.

1.3.10 Metodi bottom-up

Vengono qui citati i due principali metodi *bottom-up* usati per produrre grafene [7]. Si evidenzia che esistono anche altri metodi appartenenti a questa categoria qui non citati.

Crescita epitassiale su carburo di silicio. In questo metodo il grafene viene creato su un substrato di carburo di silicio grazie al fatto che gli atomi di silicio superficiale sublimano quando il materiale è sottoposto ad alta temperatura (maggiore 1000°C). Gli

atomi di carbonio rimanenti in superficie si aggregano formando il grafene. Il processo avviene in alto vuoto.

Chemical vapour deposition CVD. La tecnica prevede la crescita del grafene sia su substrati metallici che in assenza degli stessi. La versione più classica si basa sulla decomposizione per pirolisi ad alta temperatura del carbonio contenuto in gas adeguati al processo, che attraverso anche l'utilizzo di eventuali catalizzatori di superficie vanno ad aggregarsi sul metallo formando il grafene. Le maggiori sfide del metodo sono l'ottenimento di grafene privo di difetti ed anche la possibilità di toglierlo dal substrato una volta formato senza rovinarlo. Nano-strati di grafene possono essere formati con la tecnica CVD senza l'aderenza ad un substrato.

Esfoliazione di grafite in fase liquida. L'esfoliazione di grafite in fase liquida [23-30] è una parte del metodo usato in questo lavoro per ottenere grafene in pochi strati per cui ne viene fatto un approfondimento. Il metodo è abbastanza versatile, controllabile e ripetibile. La grafite viene esfoliata in ambiente liquido grazie all'uso di ultrasuoni che consentono la separazione degli strati. Il metodo prevede sostanzialmente tre passaggi: la grafite viene dispersa nella fase liquida che può essere composta da solventi, surfattanti, polimeri, puri o diluiti in acqua; l'esfoliazione avviene per mezzo dell'azione di un sonicatore; successivamente in base all'occorrenza vi è la purificazione del prodotto ottenuto. Come già accennato, per ottenere l'esfoliazione devono essere superate le forze di van der Waals interagenti tra i piani e responsabili della loro attrazione. L'esfoliazione della grafite in fase liquida in presenza di solvente può realizzarsi solo se sono soddisfatte alcune condizioni energetiche che sono espresse dalla seguente relazione [31,32]:

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V_{mix}} \approx \frac{2}{T_{flake}} (\delta_G - \delta_{sol})^2 \phi \quad 7)$$

dove: ΔH_{mix} = entalpia della miscela; V_{mix} = volume del liquido; T_{flake} = spessore del fiocco di grafene; $\delta_i = \sqrt{E_{sur}^i}$ radice quadrata dell'energia di superficie delle fasi; ϕ = frazione di volume del grafene disperso. La formula esprime il bilancio energetico della reazione, considerando l'entalpia della miscelazione (per unità di volume) in relazione alle energie riguardanti i fiocchi di grafene e le tensioni superficiali del solvente. L'energia superficiale della grafite è definita come l'energia per unità di area richiesta per riuscire a vincere le forze di van der Waals quando avviene il distacco di due strati sovrapposti. La formula indica che il costo energetico della reazione deve essere minimo. Ciò può avvenire solo se i solventi utilizzati hanno una tensione superficiale corrispondente a quella del grafene. Studi riportano che il valore ideale di tensione superficiale per un solvente adatto all'uso è di $\sim 41 \text{ mJm}^{-2}$. Purtroppo, la maggior parte dei solventi che hanno un tale valore di tensione superficiale sono dannosi per la salute e l'ambiente. Il più classico esempio è quello dell'N-Metil 2 Pirrolidone (NMP) che anche se è efficace per il metodo, non è facilmente utilizzabile per processi su larga scala. L'importanza di avere un valore corretto di tensione superficiale per il solvente risiede anche nel fatto che la grafite, una volta esfoliata, deve mantenere un alto grado di dispersione nella fase liquida. Se la tensione superficiale del solvente è troppo alta rispetto al valore ideale sarà più scarsa la possibilità che avvenga dispersione del solido nel liquido. Gli ultrasuoni in fase liquida agiscono sulla grafite in dispersione attraverso lo sviluppo di forze di taglio e la cavitazione. Quest'ultima è il fenomeno della creazione di micro-bolle vuote del liquido che esplodendo, a causa della fluttuazione di

pressione, provocano un rilascio energetico tale da indurre l'esfoliazione della grafite. La forza di taglio operata dagli ultrasuoni favorisce l'intercalazione di molecole di solvente (o altri tipi di molecole presenti in soluzione) tra gli strati della grafite, aumentando ancora di più la distanza tra essi e favorendone maggiormente la separazione definitiva.

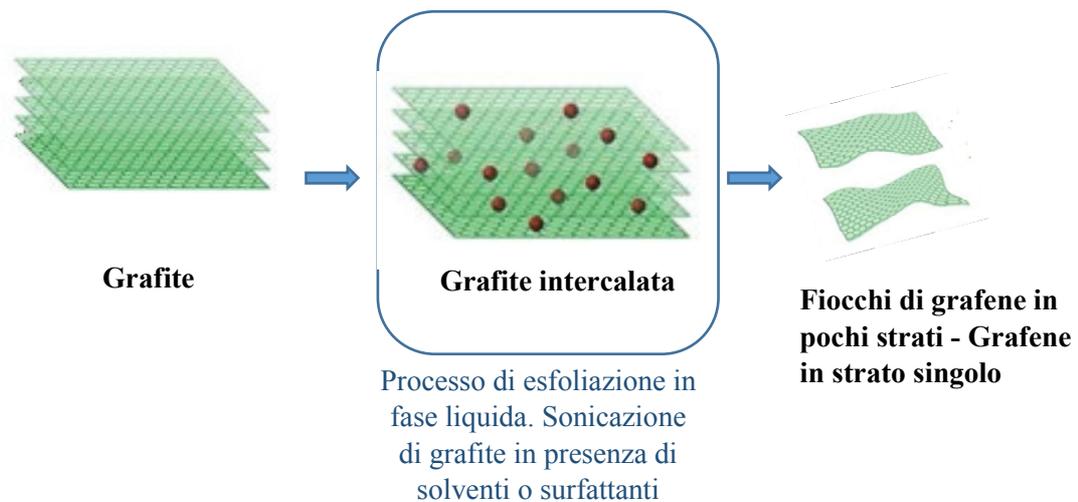


Fig. 1.18 Schema del processo di esfoliazione della grafite in fase liquida

Classicamente si ottengono buone concentrazioni di grafene esfoliato con tempi molto lunghi di sonicazione, fino a 500 h. Questo determina dei limiti al metodo in quanto è dispendioso in termini energetici e quindi economici. Inoltre, se allungando i tempi di sonicazione può aumentare il rendimento del processo, di contro, si abbassa la qualità del grafene o dei fiocchi di grafene in pochi strati ottenuti. Si manifesta infatti l'insorgenza di difetti (soprattutto ai bordi) e le dimensioni dei fiocchi (o strati singoli) sono drasticamente ridotte. Una sfida è certamente ottenere una buona qualità di grafene e quindi il più possibile privo di difetti (o con difetti controllabili) [33-36] migliorando il metodo di esfoliazione della grafite in fase liquida riducendo i tempi di sonicazione. In fig. 1.19 è riportato un grafico che esprime il rendimento del processo di esfoliazione

in funzione del tempo di sonicazione. L'esfoliazione della grafite può essere ottenuta anche attraverso l'uso di piccole molecole organiche come i tensioattivi. Soluzioni a base di surfattanti possono favorire l'esfoliazione della grafite in fase liquida poiché una molecola di tensioattivo ha un potenziale energetico tale da poter essere adsorbita sul piano basale del grafene e favorirne l'esfoliazione. Un'importante sfida è quella di utilizzare l'acqua per l'esfoliazione di grafite in fase liquida. Il valore elevato della tensione superficiale dell'acqua ($\sim 72,8 \text{ mJm}^{-2}$) non la rende normalmente favorita, poiché si discosta molto da quello che soddisfa la relazione (7), indicata in precedenza. L'aggiunta di una quantità opportuna di surfattante all'acqua, modifica l'interazione (migliorandola) della fase liquida con la grafite, che ha natura idrofobica.

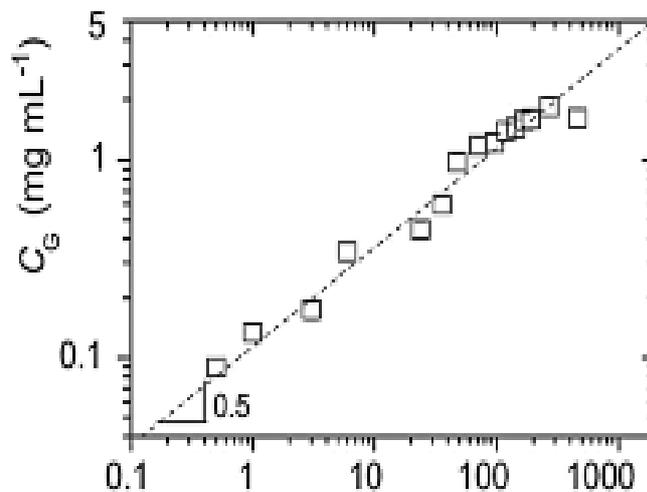


Fig. 1.19 Schema del rendimento dell'esfoliazione della grafite in funzione del tempo di sonicazione

Inoltre, una volta ottenuta l'esfoliazione (sempre sotto l'azione degli ultrasuoni) si può avere una dispersione più efficace e durevole nel tempo, proprio grazie alla presenza del surfattante evitando la veloce riaggregazione dei fiocchi di grafene esfoliata. Alcuni studi [37] mostrano la possibilità di aggiungere surfattanti anche in solventi diversi dall'acqua. Nel tempo sono stati studiati diversi surfattanti sia ionici

che non ionici. In particolare, alcuni processi sono stati effettuati in presenza di tensioattivi aromatici, di piccole molecole non aromatiche, liquidi ionici, e polimeri [37]. In fig. 1.20 è riportata la concentrazione della grafite esfoliata in funzione del tipo di prodotti usati nel processo di esfoliazione in fase liquida.

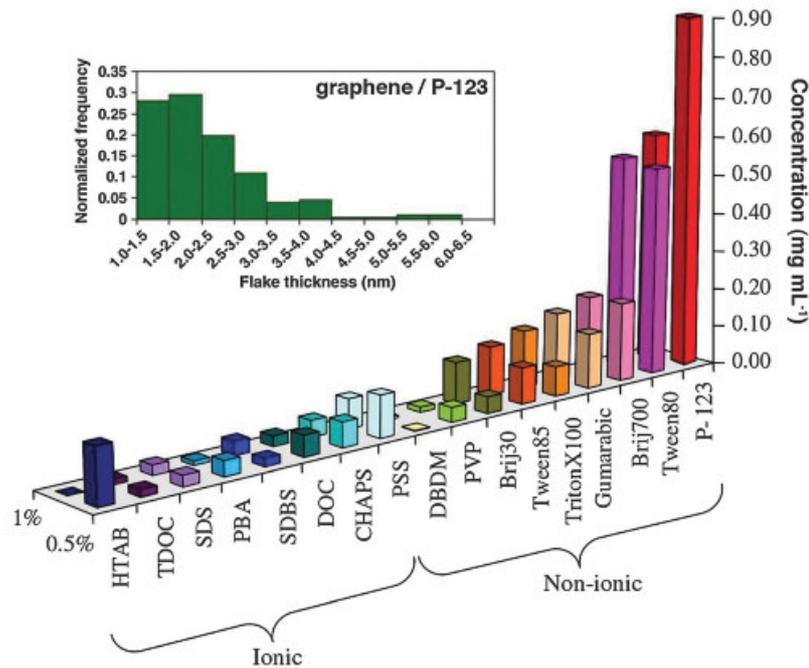


Fig. 1.20 Concentrazione della grafite esfoliata in funzione di diversi prodotti usati nel processo di esfoliazione in fase liquida

1.3.11 Ipotesi sugli effetti del processo idrotermale sull'esfoliazioni in fase liquida della grafite

Si ipotizza che l'effetto del processo idrotermale sulla grafite ha la capacità di allargare la distanza tra i piani grafiticici favorendo così l'intercalazione degli atomi o molecole contenute nella soluzione liquida (e pensiamo accada nei relativi esperimenti di questo lavoro di tesi). Il trattamento idrotermale può contribuire in modo importante all'indebolimento delle forze di van der Waals e dunque all'efficientamento della successiva fase di sonicazione, migliorando dunque tutto il processo (fig. 1.21).

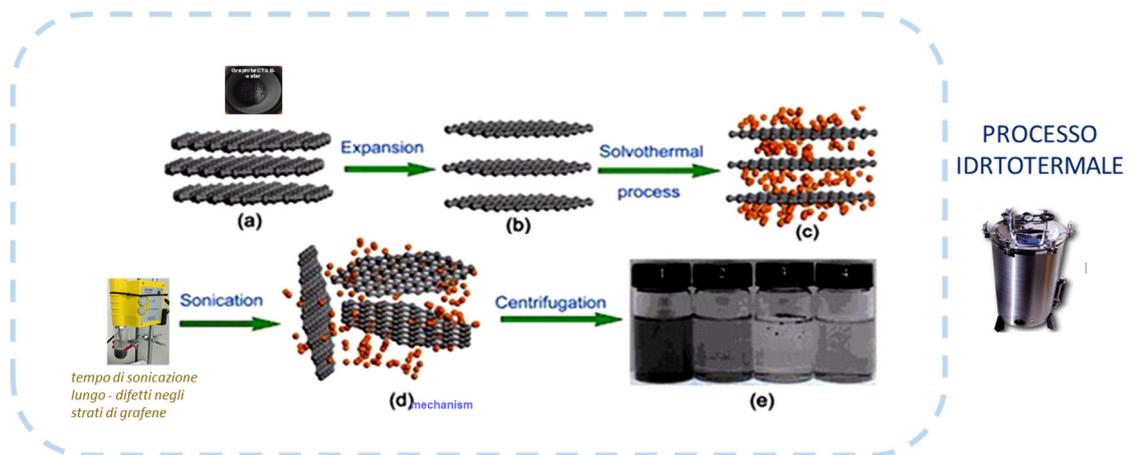


Fig. 1.21 Schema rendimento esfoliazione grafite in funzione del tempo di sonicazione

1.4 Sfere di carbonio

Di seguito vengono descritte le principali caratteristiche e proprietà delle sfere di carbonio.

1.4.1 Brevi cenni storici

Grazie allo sviluppo ed all'entrata in uso di nuove tecniche di analisi/indagine/caratterizzazione su strutture nanometriche, quali ad esempio la microscopia elettronica, negli ultimi 30 anni, è stato possibile studiare e scoprire nuovi materiali, tra i quali quelli a base di carbonio. A parte quanto già detto per il grafene e la grafite dunque, l'attenzione verso le strutture carboniose prende anche un forte slancio quando nel 1985 vengono scoperti i fullereni [38]. Fu proprio questa scoperta a far vincere il premio Nobel per la chimica nel 1996 agli scopritori: il chimico inglese Harold Walter Kroto (Wisbech, 1939 - Lewes, 2016), ed i chimici statunitensi Robert Curl (Alice, 1933) e Richard Smalley (Akron, 1943 - Houston, 2005). Infatti, tra le diverse configurazioni a base di carbonio scoperte, quelle di forma sferica, hanno suscitato molta attenzione per via delle caratteristiche uniche possedute. In vero, tali strutture erano utilizzate già nell'antichità. Sembra che alcune strutture sferiche di carbonio, si siano formate anche a seguito di impatti meteoritici sul nostro pianeta. Gli

uomini le hanno usate in passato, in diverse applicazioni, senza probabilmente averne piena conoscenza. Furono impiegate, ad esempio, in inchiostri (papiri antichi) o manufatti culturali, utilizzando la fuliggine carboniosa da combustione di candele che si compone appunto di strutture sferiche. Più recentemente, oltre ai fullereni già citati ed altre configurazioni, sono stati scoperti e studiati agglomerati sferici multistrati concentrici (onions) [39] e le sfere di carbonio, ottenute con opportuni e moderni processi di sintesi [40].

1.4.2 Classificazione delle sfere di carbonio

Le sfere di carbonio, sono state oggetto di una parte della ricerca qui presentata. Ci sono diversi modi per classificarle, tra cui la morfologia ed i metodi di sintesi.

1.4.2.1 Morfologia delle sfere di carbonio

Struttura

Una classificazione può essere fatta prendendo in considerazione la tipologia strutturale interna. In questo senso possono essere catalogate come: piene, a gusci stratificati o cave. Inoltre si può fare riferimento alle proprietà strutturali interne [40,41].

Diametro delle sfere di carbonio

In base al diametro, si distinguono sfere grafitizzate, quelle che hanno misura da 2 a 20 nm, poca grafitizzazione, da 50 a 1000 nm, e perle di carbonio maggiori di 1 μm [42]. In presenza di strutture di pochi nanometri la denominazione comune è “onions” (che comporta una struttura interna a cipolla), mentre quando si ha a che fare con diametri dell'ordine dei micron si parla di “sfere di carbonio” (che possono essere cave o piene).

Area superficiale

Le sfere di carbonio possono essere anche classificate in base all'area superficiale che risulta essere variabile. Si possono avere infatti valori molto bassi e cioè minori di $2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ fino a valori elevatissimi e cioè anche maggiori di $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Il valore dell'area superficiale è controllabile in base alla tecnica di sintesi usata ed essa può essere in certi casi aumentata con ulteriori procedimenti. Alcuni esperimenti mostrano che sfere dure possiedono una minore area superficiale. L'area superficiale delle sfere di carbonio, è più grande se le sfere di carbonio hanno la superficie porosa. Tale caratteristica (che può essere sia delle sfere piene che di quelle cave, permette di utilizzarle in molte applicazioni pratiche in quanto ne aumenta le proprietà elettrochimiche.

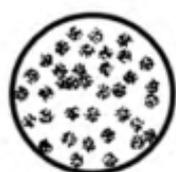
Inoltre, le sfere possono essere classificate in base alla dimensione dei pori in microporose ($<2 \text{ nm}$), mesoporose ($2\text{-}50 \text{ nm}$) e macroporose ($>50 \text{ nm}$).

Agglomerati di sfere

Le sfere di carbonio possono essere classificate anche in base alla tipologia di agglomerati che sono capaci di formare. Sfere di carbonio di piccolo diametro possono essere ottenute con la Chemical Vapour Deposition (CVD). Si è notato che le sfere ottenute nel formarsi creano delle catene dando luogo ad una collana (filamento) di sfere di carbonio attaccate insieme (chimicamente) in numero di diverse decine di unità. Quando si ha a che fare con sfere grandi, esse interagiscono tra loro attaccandosi attraverso l'azione delle forze di van der Waals e formando così, strutture discrete. Nel merito, alcuni studi suggeriscono che è possibile formare strutture fatte di sfere di carbonio agglomerate in maniera controllabile, con geometrie specifiche, che possiedono a loro volta particolari proprietà utili in applicazioni pratiche [43,44].

1.4.2.2 Sfere piene

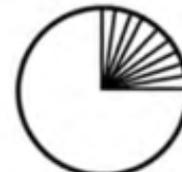
Le sfere di carbonio piene possono essere strutturate internamente in modi diversi: possono essere concentriche, radiali o a stratificazioni casuali.



Struttura
casuale



Struttura
concentrica



Struttura
radiale

Fig. 1.22 - Possibili strutture interne delle sfere di carbonio (piene) [40]

In alcuni casi, esse sono a strati paralleli composti da fiocchi di carbonio (di dimensione compresa nell'intervallo 2-10 nm) che formano gusci concentrici. Sono ottenute con vari metodi tra cui il processo idrotermale, la chemical vapor deposition (CVD), la scarica ad arco, l'ablazione laser, la pirolisi a bassa temperatura. Il tipo di fonte di carbonio, l'ossigeno, i catalizzatori, gli additivi, i valori di flusso gassoso, la pressione e la progettazione del reattore, giocano un ruolo nell'influenzare le proprietà delle sfere di carbonio sintetizzate (superficie, chimica, dimensione, densità, ecc.) formate secondo le diverse procedure [40].

1.4.2.3 Sfere cave

In base al metodo usato per la formazione ed ai precursori carbonici, sono stati sviluppate diverse tecniche con le quali è possibile ottenere sfere di carbonio cave. Ci sono due approcci fondamentali: *hard templating* e *soft templating*. Il primo prevede l'uso di particelle rigide che fanno da "nocciolo" interno e sulle quali vengono

depositati gli atomi di carbonio che vanno a costruire la struttura sferica. La successiva rimozione della parte interna determina l'ottenimento finale della sfera cava. Il secondo prevede invece la generazione diretta di sfere attraverso l'auto-assemblaggio di atomi di carbonio ed altri componenti organici precursori che in particolari condizioni formano la struttura cava. I vantaggi del primo metodo risiedono nel fatto che vi è una più accurata e selezionata forma delle sfere in quanto c'è la possibilità di avere il nocciolo interno di dimensioni ben definite. Tuttavia, la rimozione finale della parte interna comporta non poche difficoltà tecniche e talvolta i processi non sono economici e non hanno un basso impatto ambientale. Il secondo metodo è invece più versatile, economico e a minore impatto ambientale. Però con tale metodo non è facile ottenere delle sfere uniformi, per morfologia e dimensioni. Nel metodo *hard templating*, vengono generalmente usate come parte interna, particelle molto dure. Una volta avvenuta la formazione del guscio di carbonio esterno, la loro necessaria rimozione finale può essere ottenuta con diversi metodi in base alla loro natura chimica. I metodi possibili sono la calcinazione, la dissoluzione, o l'etching. In generale, la procedura per il metodo *hard templating* si divide in tre passaggi: 1) ricoprimento del nocciolo con i precursori di carbonio; 2) pirolisi; 3) rimozione del nocciolo con formazione della sfera cava. Il nocciolo può essere costituito da: sfere di silice, sfere di polimeri, sfere metalliche ed altri materiali. In questo caso le sfere possiedono proprietà particolari dovute anche al tipo di materiale contenuto all'interno [45,46]. La strategia *soft templating* è abbastanza interessante poiché è più semplice eliminare il nocciolo e ottenere di conseguenza la sfera cava. In questo caso la parte centrale può essere un sistema colloidale, ad esempio gocce di un'emulsione, micelle, bolle di gas, che hanno origine da molecole precursori o da altri particolari additivi capaci di dare origine alle strutture sferiche. Questo metodo ha delle criticità in seno alla possibilità di avere

morfologie e dimensioni uniformi delle sfere. Tra questi metodi abbiamo dunque quello ad emulsione e quello con surfattante. Infine, è bene sottolineare che sfere di carbonio cave possono essere prodotte in reazione senza l'aggiunta esterna di sfere capaci di formare il nocciolo interno, che sia duro o morbido. In questo caso, in base a particolari tipi di reagenti tale nocciolo si forma come prodotto di reazione. Alcuni autori propongono invece un meccanismo di formazione di bolle di sfere di carbonio nella fase liquida con successiva grafitizzazione del carbonio a creare la struttura finale. In questo caso si parla di vera e propria formazione senza che ci sia una struttura centrale che fa da supporto al guscio sferico [54].

1.4.2.4 Sfere di carbonio: metodi di sintesi

Le sfere di carbonio possono anche essere classificate in base al metodo con il quale vengono sintetizzate. I metodi possono essere diversi e con il tempo sono stati ottimizzati ed implementati. Una classificazione riguarda l'ottenimento delle sfere ad alta ed a bassa temperatura. Alla prima categoria appartengono la *CVD*, *scarica ad arco*, *ablazione laser*. Alla seconda categoria appartengono la *pirolisi a bassa temperatura* ed il *processo idrotermale* [40,47]. Questa ultima è la tecnica usata in questo lavoro di ricerca per ottenere le sfere di carbonio. Le sfere ottenute con le diverse tecniche su citate, hanno caratteristiche e proprietà diverse in base ai reattivi utilizzati ed alle condizioni chimico-fisiche con le quali vengono condotti gli esperimenti.

1.4.3 Proprietà chimico-fisiche delle sfere di carbonio

L'attenzione da parte del mondo scientifico verso le sfere di carbonio è dovuto soprattutto alle numerose proprietà che le caratterizzano. Esse possiedono una bassa densità, sono elettricamente conduttive, sono chimicamente e termicamente stabili, possono avere una superficie specifica alta e controllabile ed altre proprietà meccaniche

[48-53]. Le proprietà possono cambiare in maniera controllata in base al processo di sintesi [40]. Come già accennato, le sfere possono avere superficie liscia o porosa e ciò determina il possedere alcune proprietà rispetto ad altre (nel secondo caso aumenta la

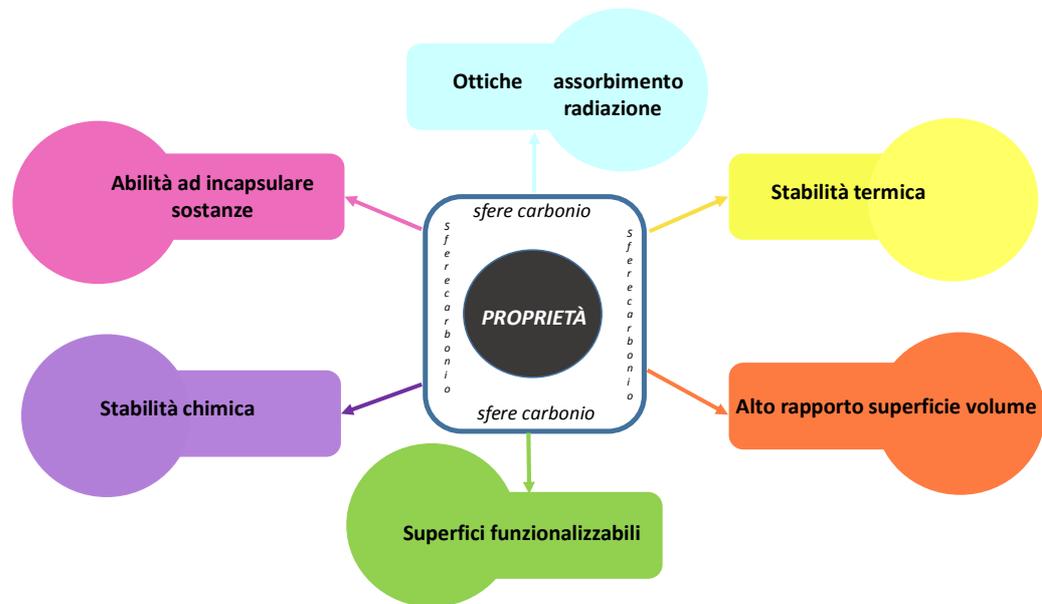


Fig. 1.23 Schema riassuntivo proprietà principali sfere di carbonio

superficie specifica). Una volta prodotte, se liscia, la superficie può essere resa porosa con opportuni trattamenti. Inoltre le sfere possono essere opportunamente funzionalizzate e ciò determina l'acquisizione di ulteriori caratteristiche che le rende utilizzabili per diverse applicazioni [54]. Questi processi una volta individuati sono ottimizzati dalla ricerca e resi controllabili e ripetibili secondo diverse metodologie. In fig. 1.23 è riportato uno schema di sintesi delle proprietà delle sfere di carbonio.

1.4.4 Applicazioni

Per tutte le proprietà su descritte, le sfere di carbonio trovano applicazione in numerosi campi, tra cui quello ambientale, l'elettronica/elettrotecnica, la chimica e la biochimica, l'industria meccanica, la sensoristica, l'energetica, etc. [55]. Le sfere di

carbonio cave possono anche incapsulare altri elementi al loro interno. Sia le sfere piene che le cave, possono essere rese porose, proprietà, quest'ultima molto importante, poiché è noto che in generale i materiali di carbonio porosi (tra cui dunque le sfere di carbonio) assumono interessanti proprietà [56]. È possibile e sicuramente utile, poter funzionalizzare ed attivare (legare atomi o, molecole, gruppi funzionali, alla superficie) le sfere di carbonio che per tutte queste caratteristiche, possono avere oltremisura applicazioni pratiche. Il fatto che lo spazio interno può ospitare specie chimiche, rende le sfere cave un utile serbatoio di sostanze. Inoltre la sfera può essere considerata un

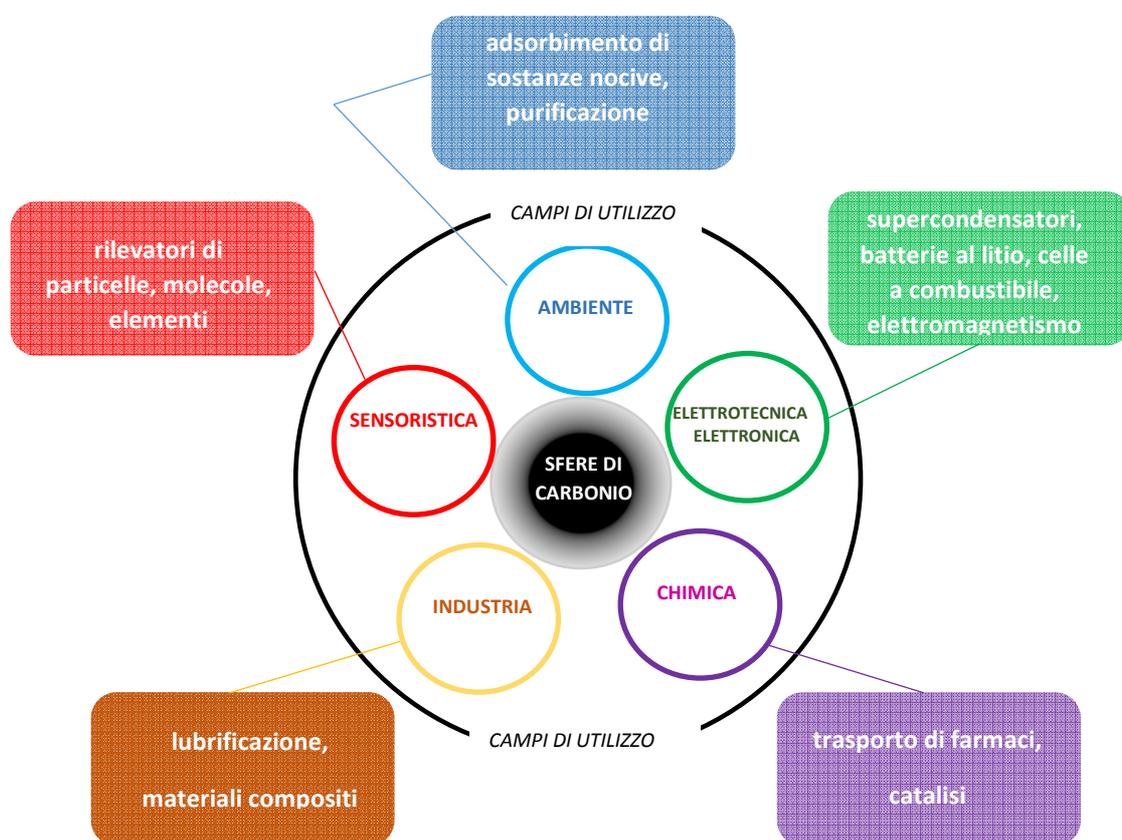


Fig. 1.24 Schema dei possibili campi di utilizzo ed applicazioni delle sfere di carbonio

nano/micro reattore dove all'interno possono avvenire reazioni controllate. Essendo il guscio possibilmente anche permeabile può consentire agli elementi contenuti al suo interno di essere liberati all'occorrenza e nelle opportune condizioni fluendo attraverso i fori mesoporosi contenuti nell'involucro sferico e che "collegano" la superficie esterna

al nucleo centrale. Le strutture porose diventano così dei corridoi di uscita per il contenuto interno delle sfere. Inoltre i canali della struttura sferica e della superficie, possono d'altro canto essere utilizzati per incorporare e per adsorbire sostanze od elementi esterne. Tra le varie applicazioni, le sfere di carbonio sono molto usate per l'accumulo di energia ed in particolare nei supercondensatori [57-65], negli elettrodi delle celle a combustibile e batterie al litio [66-71]. Altre applicazioni riguardano la catalisi [72-74]. Trovano utilizzo anche nella assorbimento di contaminanti/inquinanti e quindi anche nella purificazione di sostanze (anche acqua) [75-77]. Hanno la possibilità di essere usate per il trasporto di farmaci all'interno del corpo umano [78]. Studi riportano il loro impiego come sensori nel rilevare alcune sostanze/elementi [79,80]. Possono essere impiegate anche per l'assorbimento o l'attenuazione delle onde elettromagnetiche [81]. Possono essere utili per la formazione di nuovi materiali compositi [82] e come lubrificanti [83]. In fig. 1.24 è riportato uno schema delle possibili applicazioni delle sfere di carbonio.

1.5 Metodo di carbonizzazione idrotermale

Di seguito viene brevemente descritto il metodo idrotermale. Questo processo è stato usato nel presente lavoro sia per la produzione di sfere di carbonio che per migliorare l'efficienza dell'esfoliazione di grafite in fase liquida. Si fa cenno alla produzione delle sfere di carbonio con tale metodo.

1.5.1 Breve illustrazione del processo idrotermale

La produzione di nano/micro materiali a base di carbonio con processi di reazione a bassa temperatura è stata da sempre una grande sfida. Per ottenere risultati in tal senso, si bilancia il fatto di avere una bassa temperatura con l'aumento della pressione in maniera autogena a valori relativamente alti. Questa condizione è determinata inserendo

i reagenti in soluzione liquida in un cilindro di teflon, a sua volta inserito in un'autoclave metallica e cioè un recipiente a chiusura ermetica e indeformabile, che è l'elemento fondamentale del processo, che viene definito idrotermale. Il processo idrotermale è stato introdotto dal chimico tedesco Friedrich Bergius (Goldschmieden, 1884 – Buenos Aires, 1949) che vinse per tali studi il premio Nobel per la chimica nel 1931. Il materiale utilizzato è l'acciaio inox, che presuppone non influenzi o inquina la reazione che avviene al suo interno; così come il teflon, contenente la soluzione liquida. Nella maniera più classica, l'autoclave, una volta chiusa, dopo aver ricevuto i reagenti, viene inserita in una stufa e sottoposta alla temperatura e un tempo stabiliti. L'aumento di pressione all'interno del reattore, essendo resistente e indeformabile (rispetto alle determinate condizioni fisiche del processo), come accennato, avviene in modo autogeno. La pressione autodeterminata ha un impatto sulla reazione. In generale dunque, quello idrotermale è un processo termochimico che avviene in un mezzo liquido/idrico in determinate condizioni di temperatura e pressione. In particolare, viene detta carbonizzazione idrotermale (Hydro Thermal Carbonization - HTC) il processo termochimico che permette la conversione delle biomasse in presenza di acqua allo stato liquido a bassi regimi di pressione e temperatura (150 °C-350 °C). Nella reazione, entro un determinato tempo, acqua, anidride carbonica e altri composti vengono scissi dalla biomassa, e normalmente si forma un solido carbonioso chiamato "carbone vegetale" che presenta caratteristiche simili alla lignite o altri prodotti carboniosi, quali ad esempio le sfere di carbonio. Nel processo idrotermale viene provocata l'idrolisi e la disidratazione della biomassa conferendo la sua conversione in un materiale carbonioso che contiene anche gruppi funzionali ossigenati. Durante la reazione infatti, l'acqua funge da solvente e anche come catalizzatore atto a facilitare il processo di idrolisi. Sotto tale trasformazione, sostanze organiche possono essere ulteriormente catalizzate

da acidi o basi. La carbonizzazione idrotermale di biomassa, in genere, induce un abbassamento del valore del pH. La presenza di acidi organici dunque, promuove ulteriormente l'idrolisi e la decomposizione di oligomeri e monomeri in piccoli frammenti. Dopo una reazione, normalmente, resta sempre un residuo acquoso dove sono presenti molecole ed elementi presenti nella materia primaria. Sostanzialmente in un processo idrotermale viene riprodotto in tempi brevi ciò che in natura avviene già nel sottosuolo (in periodi molto lunghi) formando ad esempio la torba o la lignite. Con il processo di carbonizzazione idrotermale possono essere trattati reagenti di ingresso sia solidi (anche secchi) che liquidi. Pertanto possono essere trasformate diverse materie, anche di scarto, quali ad esempio quelle agricole, vegetali, biologiche, etc. Il metodo idrotermale, soprattutto negli ultimi anni, sta destando dunque molto interesse. È economico, in quanto le reazioni avvengono a bassa temperatura (in genere $<500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e normalmente tra $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $250\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ha il vantaggio di ottenere una determinata pressione senza azioni esterne, è efficiente, a bassissimo impatto ambientale e ripetibile. Fornisce prodotti con caratteristiche controllabili che in genere hanno proprietà chimiche e strutturali, uniformi. Sebbene i prodotti normalmente non hanno una grande porosità, essi possono essere resi più porosi (aumentando di molto la superficie specifica) con meccanismi successivi (in genere con un riscaldamento sotto determinate condizioni) all'occorrenza o con l'aggiunta di altri reagenti nella reazione. Un processo idrotermale può essere realizzato operando a valori di pressione e temperatura tali da riuscire a superare la soglia supercritica dell'acqua ($374\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $22,1\text{ MPa}$) [84]. Come già detto infatti, durante la carbonizzazione idrotermale si formano diversi prodotti. A temperature basse prevalgono i prodotti solidi. A temperature più elevate si registra una maggiore velocità delle reazioni con la formazione di prodotti gassosi. Con temperature di processo fino a $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ e con conseguenti valori di pressione fino a circa 20 bar, di

solito si genera circa l'1–5 % di gas e la maggior parte dei prodotti organici vengono trasformati in materiali solidi. A temperature più elevate, fino a quasi 400 °C e con l'uso di catalizzatori, si formano più idrocarburi liquidi e gas. Questa è la cosiddetta "liquefazione idrotermale". Se la temperatura e la pressione è aumentata ulteriormente fino allo stato supercritico dell'acqua il prodotto principale è costituito da gas (gassificazione idrotermale) [85]. Il processo di carbonizzazione idrotermale da noi usato è quello che avviene in condizioni che sono sotto la soglia critica dell'acqua (subcritiche). Processi che usano l'acqua in condizioni supercritiche per ottenere sintesi di materiali sono stati adoperati dagli anni '90 per la capacità di assolvere funzioni significative da solvente da parte dell'acqua in questo particolare stato [86]. In figura (1.25) è riportato il diagramma di fase dell'acqua. Dal grafico si evince come sia possibile cambiare le proprietà dell'acqua e quindi sfruttarle in maniera mirata in base alle condizioni di temperatura e pressione. In condizioni supercritiche le proprietà fisico-chimiche dell'acqua e cioè la densità (ρ), la costante dielettrica (ϵ) e la viscosità (η) sono intermedie tra quelle di liquido e gas.

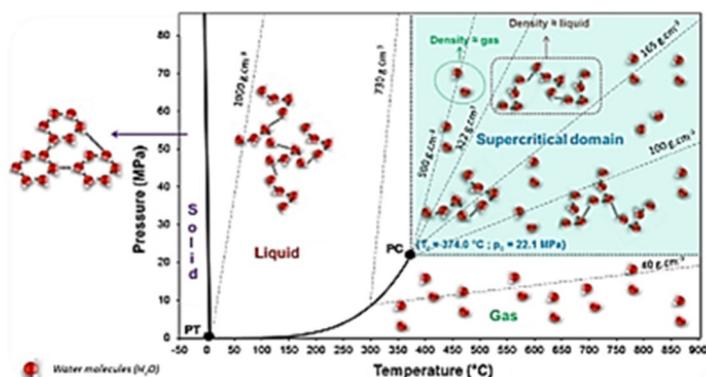


Fig. 1.25 Diagramma di fase pressione-temperatura dell'acqua pura. PT è il punto triplo dell'acqua ($T=0^{\circ}\text{C}$ e $P=0.612\text{ MPa}$). PC è il punto critico ($T=374^{\circ}\text{C}$ e $P=22.1\text{ MPa}$)

A causa della riduzione dei legami idrogeno, l'acqua presenta un importante abbassamento dei valori di costante dielettrica e densità quando passa nel dominio

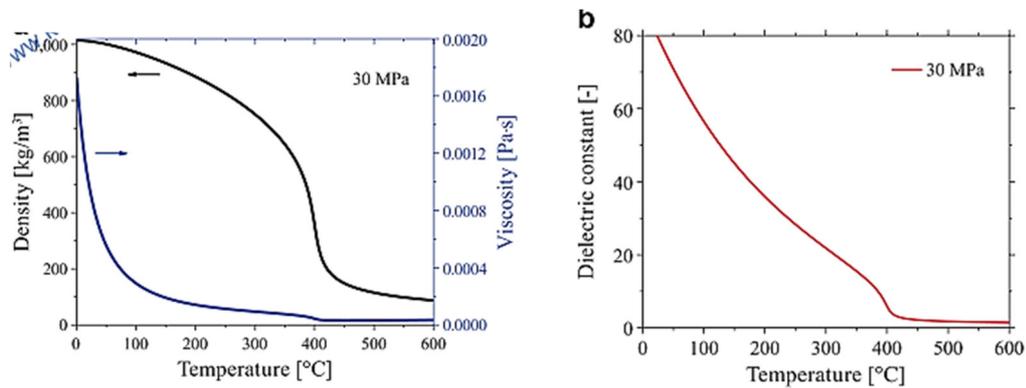


Fig. 1.26 a) Andamento della viscosità e dell'acqua in funzione della temperatura.
b) Andamento della costante dielettrica dell'acqua in funzione della temperatura

supercritico. In queste condizioni la viscosità assume il valore dei gas, promuovendo il trasferimento di massa. Queste particolari proprietà consentono la solubilizzazione di composti non polari e la precipitazione di composti inorganici da parte dell'acqua. D'altro canto si ha una bassa solubilità degli ioni e dunque delle sostanze polari (a causa del basso valore della costante dielettrica). Dunque in condizioni di acqua supercritica i materiali polari sono stabili, mentre quelli non polari sono instabili [87]. Per quanto descritto, si evince che in condizioni supercritiche è possibile, ad esempio, usare l'acqua come efficace solvente al posto di altri tipi meno ecologici, più costosi e nocivi. Le reazioni cinetiche in condizioni supercritiche avvengono inoltre più velocemente. In figura 1.26 a) e b) sono riportate le variazioni della viscosità, della densità e della costante dielettrica dell'acqua in funzione della temperatura. La densità in condizioni supercritiche è più bassa rispetto alla normale fase liquida, ma è più alta rispetto alla fase vapore. La viscosità è bassa similmente alla fase vapore. La costante dielettrica

intorno al punto critico diventa sempre più bassa favorendo l'uso dell'acqua come solvente in processi idrotermali.

1.5.2 Sfere di carbonio da processo idrotermale sotto la soglia supercritica dell'acqua: possibili influenze dei parametri di processo

Sebbene nelle sue applicazioni iniziali, il processo idrotermale è stato incentrato su prodotti di reazione quali fenolo, derivati furanici e acidi organici, più recentemente l'attenzione è stata rivolta anche all'uso di carboidrati grazie alla loro possibilità di generare anche le sfere di carbonio. Molteplici studi sviluppati nel tempo hanno prodotto sfere di carbonio usando come reagenti monosaccaridi semplici e oligosaccaridi. In particolar modo sono stati ottenuti risultati soddisfacenti con l'uso di glucosio [88]. I prodotti nella reazione idrotermale ottenuti dal processo con glucosio erano costituiti da tre componenti: le sfere di carbonio, prodotti solubili in acqua (composti organici quali idrossimetilfurfurale, acido levulinico, diidrossiacetone e acido formico) e gas (principalmente CO₂ ed anche CO e H₂) [89,90]. Le sfere di carbonio prodotte da glucosio attraverso il processo idrotermale hanno struttura polimerica composta da catene polifuraniche [91] formatesi da polimerizzazione o aromatizzazione di molecole simili al furano[92]. La struttura dovrebbe essere composta da una parte interna fatta da composti polifuranici idrofobi mentre l'esterno, formato da gruppi funzionali di acidi carbonilici e carbossilici sulla superficie che è idrofilica. Come accennato precedentemente, la superficie delle sfere di carbonio ottenute da processo idrotermale può essere migliorata attraverso un trattamento termico con lo scopo di rimuovere i gruppi funzionali ed ottenere una superficie microporosa. Studi dimostrano che portando sfere ottenute da glucosio ad una temperatura di T=1000 °C, potrebbe conferire ad esse una superficie specifica di circa 400 m²/g[88]. I parametri di processo sono molto importanti poiché possono influenzare le dimensioni e le distribuzioni delle

sfere. In particolare giocano un ruolo da protagonista la temperatura, la concentrazione della soluzione ed il tempo di reazione. Per quanto riguarda la temperatura studi con glucosio riportano che le sfere si formano per un intervallo di temperatura compresa tra 170-260 °C. Sotto i 160 °C non si formano le sfere [89]. A 180 °C la formazione delle sfere è netta. La variazione di temperatura influenza il diametro delle sfere, più è alta e più quest'ultimo cresce. Temperature più alte uniformano i diametri delle sfere e la forma dando una distribuzione più stretta ed omogenea (al contrario di ciò che accade per temperature più basse). Temperature molto alte, superiori a 260 °C non danno luogo alla produzione di sfere di carbonio [93]. Infatti, temperature molto alte possono fondere le microsfele di carbonio che si uniscono.

1.5.3 Tempo di reazione

Un tempo di reazione lungo in generale conduce a un aumento del diametro delle sfere di carbonio. I tempi possono variare da 1 ora fino ad anche 72 ore. Tempi molto lunghi determinano la fusione delle sfere producendo oggetti con forme irregolari. Esperimenti eseguiti con soluzione in 10% in peso di glucosio a $T=180$ °C [94], mostravano la formazione residui solidi precipitati dopo 5 ore. Dopo 8 ore una formazione colloidale di colore marrone. Dopo 12 ore la formazione di sfere aggregate con diametro di $d=0.5\mu\text{m}$ fino ad arrivare a sfere di $d=1.5\mu\text{m}$ ben formate e separate. Dopo 4 ore, la soluzione era di colore arancione scuro e ciò veniva interpretato con un'avvenuta polimerizzazione ed aromatizzazione: è iniziata qui la fase di polimerizzazione.

1.5.4 Concentrazione iniziale dei reagenti

Secondo uno studio l'aumento della concentrazione di glucosio entro un certo intervallo determina l'aumento del diametro delle sfere di carbonio [95]. Superato un

certo limite di concentrazione non si evince alcun cambiamento riguardo alle dimensioni delle sfere. Maggiore concentrazione porta tuttavia a una più grande distribuzione delle dimensioni delle particelle.

1.5.5 Valore del pH

Anche il pH ha influenza sui prodotti di reazione in un processo idrotermale. La formazione di acidi è cosa inevitabile durante un simile processo. Un aumento dell'acidità della soluzione genera normalmente un aumento della velocità di reazione [96].

1.5.6 Pressione

Poiché la reazione avviene nella fase liquida la pressione, entro certi limiti, non ha effetti significativi sulla produzione delle sfere di carbonio nel processo idrotermale. A causa della formazione di gas, la pressione in autoclave è superiore a quella del vapore saturo.

1.5.7 Materie prime per l'ottenimento delle sfere di carbonio da processi idrotermali

Come già accennato in precedenza, ci sono diversi tipi materiali di partenza per ottenere materiali a base di carbonio, tra cui le sfere, da un processo idrotermale. Processi idrotermali sono effettuati con biomasse, fanghi di depurazione, letame, rifiuti urbani, residui agricoli, alghe, etc. Le biomasse normalmente non tendono a produrre materiali di forma regolare e omogenea. Pertanto, le "sfere" di carbonio da processo idrotermale relative alle biomasse sono state utilizzate raramente applicazioni catalitiche ed elettrodiche. I saccaridi si sono dimostrati materiali ottimi per formare sfere di carbonio. Tra questi i carboidrati sono utili ad ottenere anche materiali di forma sferica. Ad esempio il già enunciato glucosio, il fruttosio, lo xilosio, il saccarosio, la cellulosa e

l'amido. I materiali migliori in tal senso sono storicamente i carboidrati. Sono economici, sono favoriti nel processo di disidratazione e i prodotti ottenuti hanno una struttura chimica uniforme.

1.5.8 Possibile meccanismo di formazione delle sfere di carbonio ottenute con metodo idrotermale

Come detto in precedenza è possibile produrre sfere di carbonio con il metodo idrotermale dove i reagenti sono in soluzione e sottoposti per un certo tempo ad un determinato valore di temperatura e pressione. [96-99]. Nel tempo sono stati effettuati diversi studi che cercano di spiegare anche il meccanismo di formazione delle sfere di carbonio con il processo idrotermale [100-102]. Tuttavia non tutti gli aspetti sono ancora perfettamente chiari, soprattutto per quanto riguarda le diverse caratteristiche delle sfere così ottenute. Sono diversi i percorsi proposti per la formazione di materiale carbonioso da biomassa poiché le biomasse possono contenere diversi precursori. Ad esempio esiste la possibilità di ottenere materiali carboniosi da biomasse la cui composizione è fatta principalmente da lignina, carboidrati o cellulosa, per citarne alcuni. Alcune biomasse da noi utilizzate contengono prevalenza di carboidrati. Il processo idrotermale di carboidrati è una tecnica versatile ed economica per ottenere sfere di carbonio. Esse possiedono una parte centrale idrofobica e aromatica e un guscio idrofilico che contiene gruppi funzionali ossigenati. Un possibile meccanismo di formazione nel caso del glucosio include idrolisi, disidratazione, polimerizzazione, condensazione e aromatizzazione. Sebbene il meccanismo del glucosio è quasi confermato, il meccanismo per la conversione della biomassa nel processo idrotermale è ancora oggetto di indagine, a causa di contributi sconosciuti da lignina, proteine e lipidi [84]. Una delle teorie per la formazione delle sfere di carbonio è quella classica della nucleazione [103] secondo la quale la formazione delle sfere è conseguenza del

contributo dell'energia libera della soluzione e dell'energia libera di Gibbs delle sfere. L'interazione di queste due energie e dunque il cambio del loro valore determina lo sviluppo e la crescita delle sfere di carbonio. In generale, in una reazione che avviene a pressione e temperatura costanti, la costante di equilibrio K è legata alla termodinamica della reazione, tramite l'energia libera di Gibbs, data dalla seguente equazione:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \mathbf{8)a}$$

dove: ΔG = energia libera di Gibbs; ΔG° = energia libera standard di Gibbs;

R =costante dei gas; T =temperatura; Q =quoziente di reazione

Ad una temperatura fissata, ΔG° è costante, per cui ΔG dipende solo da Q essendo R e T costanti a loro volta.

L'equazione interpreta la spontaneità della reazione:

- 1) se $\Delta G < 0$ la reazione decorre spontaneamente verso destra
- 2) se $\Delta G > 0$ la reazione decorre spontaneamente verso sinistra
- 3) se $\Delta G = 0$ la reazione è all'equilibrio e $Q = K$

Nel caso di una soluzione sottoposta a processo idrotermale, l'energia libera della soluzione viene calcolata usando la formula 8)a [104,106,107]:

$$\Delta G_s = \Delta G_0 + RT \cdot \ln J \quad \mathbf{8)b}$$

dove ΔG_s = energia libera della soluzione; J =risposta entropica (proporzionale alla concentrazione della soluzione).

Dall'equazione 8)b si evince che se diminuisce la concentrazione della soluzione diminuisce di conseguenza la sua energia libera ΔG_s . L'energia libera di Gibbs delle

sfere di carbonio (ΔG_c) dipende dal loro raggio e questa relazione è regolata attraverso l'equazione [105]:

$$\Delta G_c = 4\pi\sigma(r^2 - 2r^3/3r_1) \quad 9)$$

dove ΔG_c = lavoro di formazione delle sfere di carbonio; r = raggio delle sfere di carbonio;

σ = tensione d'interfaccia; r_1 = raggio nucleare critico delle sfere di carbonio.

Dalla relazione 9) si evince che al crescere delle dimensioni delle sfere di carbonio in un primo momento cresce anche ΔG_c per decrescere successivamente. Il processo evolutivo di formazione delle strutture può essere dunque compreso dall'analisi dei cambiamenti delle energie delle sfere di carbonio e della soluzione [106]. I passaggi fondamentali tre. Prima vi è una fase di decomposizione dei reagenti a causa delle condizioni chimico/fisiche dovute al processo idrotermale formando nuclei piccolissimi di carbonio. Essendo di dimensione ridottissima hanno una bassa ΔG_c . A causa della grande differenza energetica tra ΔG_s , più elevate di ΔG_c , vi è una continua e veloce formazione di nuclei. Questo processo viene chiamato nucleazione. Successivamente si manifesta una fase di aggregazione dei nuclei a formare strutture più grandi.

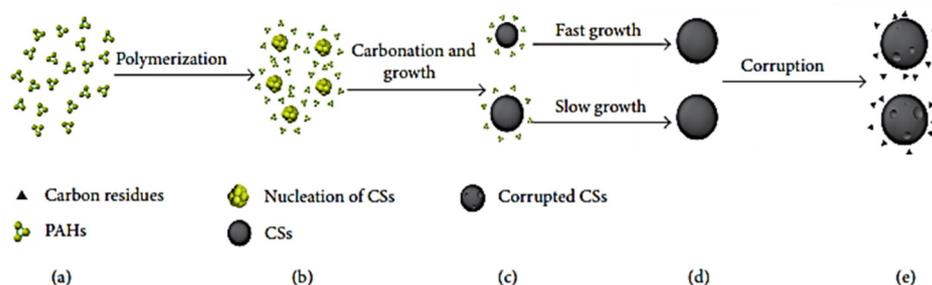


Fig. 1.27 Possibile meccanismo di formazione delle sfere di carbonio in processo idrotermale [109]

Il secondo passaggio è dunque consistente in una fase di accrescimento dove si formano le sfere di carbonio. Dapprima la distribuzione delle dimensioni è molto ampia poi tende generalmente ad essere più uniforme. Il diametro delle sfere dipende dal tempo di reazione. Tuttavia anche per lunghi tempi può non avvenire una completa uniformità delle sfere. Ciò viene interpretato attraverso il fatto che l'accrescimento delle sfere più piccole è più veloce rispetto alle sfere più grandi e vale sempre il contributo delle energie ΔG_s e ΔG_c e vale a dire la loro differenza [106].

Questa differenza per le sfere grandi è minore per cui è più lento l'accrescimento. Man mano che si formano le sfere dunque (tempi lunghi) e la reazione volge al termine, i diametri raggiungono la dimensione massima possibile e la superficie può diventare abbastanza ruvida. L'energia libera della soluzione tende a diminuire perché è ormai ridotta la concentrazione dei reagenti. Anche il ΔG_c a questo stadio e cioè quando il diametro delle sfere è grande, è fortemente ridotto e diventa dunque quasi dello stesso valore di ΔG_s . Si raggiunge così una condizione di equilibrio con delle fluttuazioni rispetto a questa posizione. Queste sono in grado di favorire l'adsorbimento ed il desorbimento di atomi di carbonio sulla superficie delle sfere già formate. Per cui può capitare che sfere di carbonio sono particolarmente corrugate per tale motivo. L'aumento del tempo di reazione può condurre ad ottenere sfere porose [106]. Un'altra ipotesi di meccanismo di formazione di sfere di carbonio in un processo idrotermale è quella introdotta da Yujie Qi (2016) che fornisce ipotesi sulla crescita di sfere a partire da una soluzione di saccarosio. L'autore ipotizza diverse reazioni di decomposizione del saccarosio (idrolisi, con formazione di glucosio e fruttosio, isomerizzazione, disidratazione e ulteriore decomposizione, con anche formazione di acidi quali quello levulinico, formico ed acetico) fino alla formazione di idrossimetilfurfurale, che effettua una policondensazione a formare particelle primarie,

nuclei, di circa 5 nm. Seguono una serie di aggregazioni successive fino a formare le sfere di carbonio. Lo schema di questo tipo di meccanismo è riportato in figura 1.28.

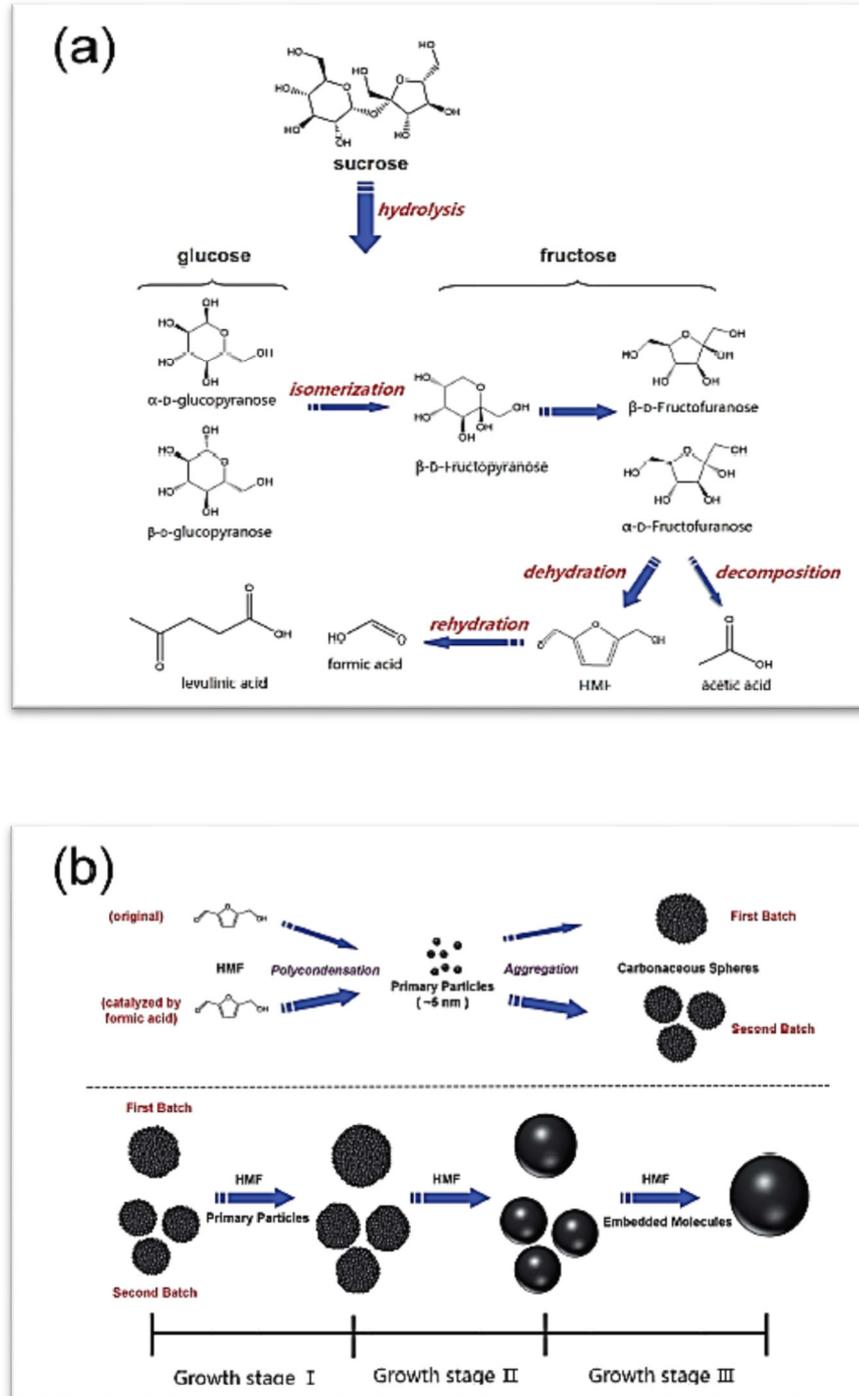


Fig. 1.28 Possibile meccanismo di formazione sfere di carbonio in processo idrotermale con soluzione di partenza a base di saccarosio

Capitolo 2: TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

In questo capitolo verranno espone le tecniche di caratterizzazione microscopiche e spettroscopiche utilizzate per studiare i materiali ottenuti. Le tecniche microscopiche riguardano l'utilizzo di SEM e TEM, mentre le tecniche spettroscopiche riguardano l'utilizzo dello spettrometro Raman, spettrometro IR e di un apparato XPS. Sono state inoltre effettuate indagini XRD e tecniche porosimetriche per la valutazione della superficie specifica mediante l'adsorbimento di azoto.

2.1 Microscopia SEM (Scanning electron Microscopy):

Il microscopio a scansione (SEM) è uno strumento elettro-ottico che permette, in seguito all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i vari segnali prodotti dall'interazione degli elettroni del fascio con il campione in esame. L'elaborazione di questi segnali consente di ottenere un'ampia gamma di informazioni non solo morfologiche, ma anche compositive e strutturali relative alle varie parti di cui è costituito il campione.

I principi che regolano il funzionamento del SEM sono stati originariamente formulati da H. Stintzing nel 1929 che ne provò la fondatezza teorica.

Il primo prototipo di SEM venne però realizzato da M. Von Ardenne nel 1938, mentre il primo SEM commerciale fu prodotto e distribuito dalla Cambridge Instrument Company Inc. agli inizi degli anni '60.

Nel corso degli anni, l'enorme sviluppo elettronico ed informatico ha portato ad un altrettanto enorme sviluppo del microscopio SEM. Senza dubbio alcuno, l'evoluzione maggiore è data dalla sostituzione del sistema di acquisizione, basato inizialmente sulla

sincronizzazione tra pennello elettronico e CRT (che andava ad impressionare i fosfori di un pannello/display, ricostruendo il segnale), con unità di memorizzazione che permettono una ricostruzione digitalizzata del segnale a posteriori.

Schematicamente, è costituito da una colonna elettronica, dove viene creato il fascio di elettroni; una camera da vuoto, dove il fascio elettronico interagisce con il campione; vari tipi di rilevatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori; uno schermo, in cui si ricostruisce l'immagine dal segnale.

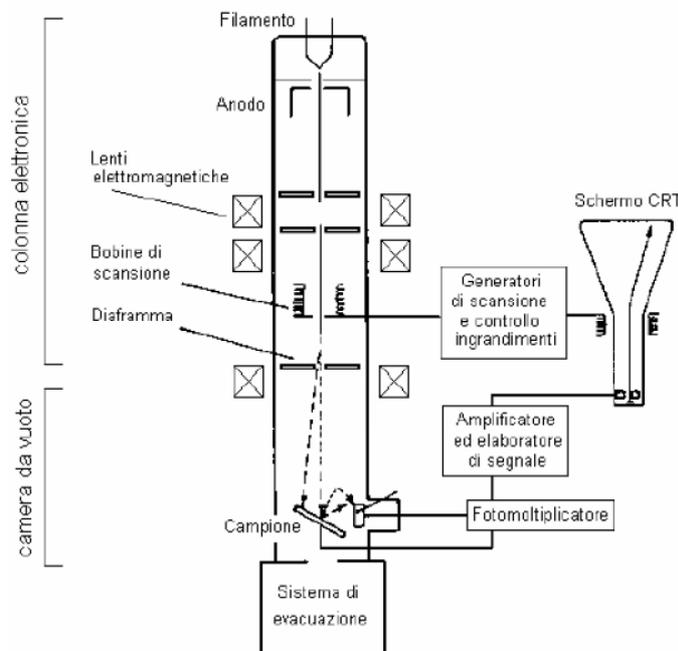


Fig. 2.1 Schema del microscopio SEM

La sorgente elettronica in cima alla colonna genera un fascio elettronico, mediante un filamento (comunemente di tungsteno) che, portato ad elevata temperatura, produce elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni vengono quindi fatti accelerare ad energia variabile tra alcune centinaia ed alcune decine di migliaia di eV (da 200 eV a 30 keV) grazie ad un anodo posto sotto il filamento. Il fascio così ottenuto risulta essere

divergente per questo deve essere fatto riconvergere e focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche e di fenditure all'interno della colonna. All'estremità inferiore della colonna, una serie di bobine di scansione deflette il fascio fornendogli un movimento alternato lungo linee parallele ed equidistanti, in modo che, una volta raggiunta la superficie del campione, vada a ricoprire un'area predefinita. Il fascio infine, focalizzato dalla lente finale, esce dalla colonna e va a colpire il campione all'interno della camera da vuoto. Nel momento in cui gli elettroni del fascio penetrano all'interno del campione perdono energia che viene riemessa dal campione sotto varie forme ed ogni tipo di emissione generata è potenzialmente un segnale dal quale creare un'immagine.

Dall'istante in cui il fascio elettronico colpisce la superficie del campione gli elettroni iniziano ad interagire con i nuclei e le nuvole elettroniche degli atomi di cui è costituito il campione, attraverso due meccanismi principali:

- Diffusione elastica, ossia variazione direzionale senza importante perdita di energia dovuta a urti di tipo elastico degli elettroni con i nuclei degli atomi del bersaglio
- Diffusione anelastica, che riguarda una diminuzione energetica senza variazione di direzione causata da urti di tipo anelastico.

Il risultato di questi processi è la produzione di una notevole varietà di segnali schematizzati nella immagine in basso, e sono: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni assorbiti, elettroni trasmessi, elettroni Auger, coppie elettroni-lacuna, radiazione elettromagnetica nello spettro UV-IR e radiazione X.

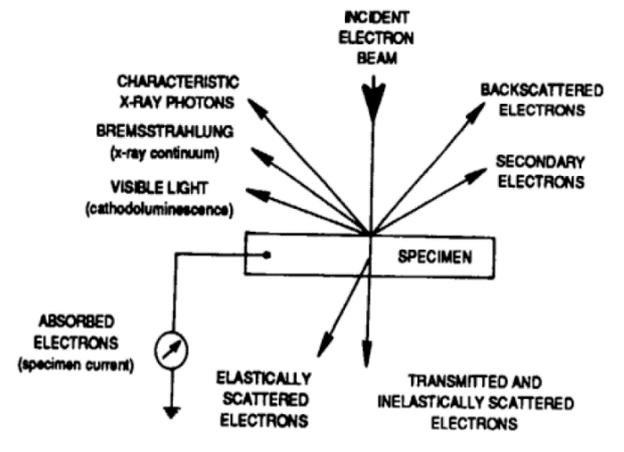


Fig. 2.2 Segnali uscenti dal campione in seguito all'incidenza del fascio

La regione del campione da cui provengono i segnali e da cui questi escono per venire rilevati è chiamata volume di interazione. La forma e la dimensione di tale volume dipende dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del campione e, in molti casi, risultano più estese del diametro del fascio determinando così il limite di risoluzione.

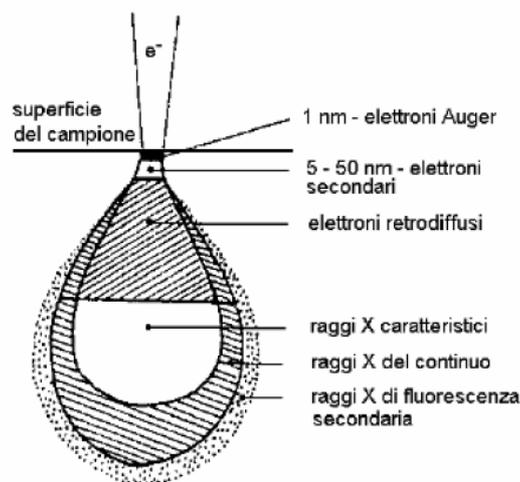


Fig. 2.3 Regione del campione da cui provengono i vari segnali

Dei vari segnali prodotti tre sono i più importati e utilizzati:

Elettroni secondari SE: danno origine ad un'immagine vera e propria che rappresenta la struttura morfologica superficiale del campione in esame dato che il contrasto è determinato dalle caratteristiche topografiche della superficie. L'immagine ottenuta inoltre ha un'elevata profondità di campo e fornisce la massima risoluzione.

Elettroni retro diffusi BSE: danno informazioni sia legate alla composizione chimica che alla morfologia superficiale del campione in esame. I due contributi possono essere separati ottenendo così tre possibili tipi di immagini con contrasto di numero atomico, con contrasto di topografia e con contrasto misto.

Raggi X: grazie a questi è possibile ottenere una mappa elementare che mostra la distribuzione spaziale di un particolare elemento individuato grazie al fatto che esso colpito dal fascio emette una radiazione caratteristica (l'elemento colpito dal fascio si eccita ed emette in seguito delle radiazioni caratteristiche legate al suo numero atomico). Anche in questo caso se la superficie è complessa e molto irregolare può esserci un contributo da parte della morfologia nella mappa ottenuta.

2.2 Microscopia TEM (transmission electron microscopy)

Il microscopio elettronico a trasmissione utilizza gli stessi principi di funzionamento di un microscopio ottico solo che invece di usare la luce usa gli elettroni, permettendo così ingrandimenti molto più elevati.

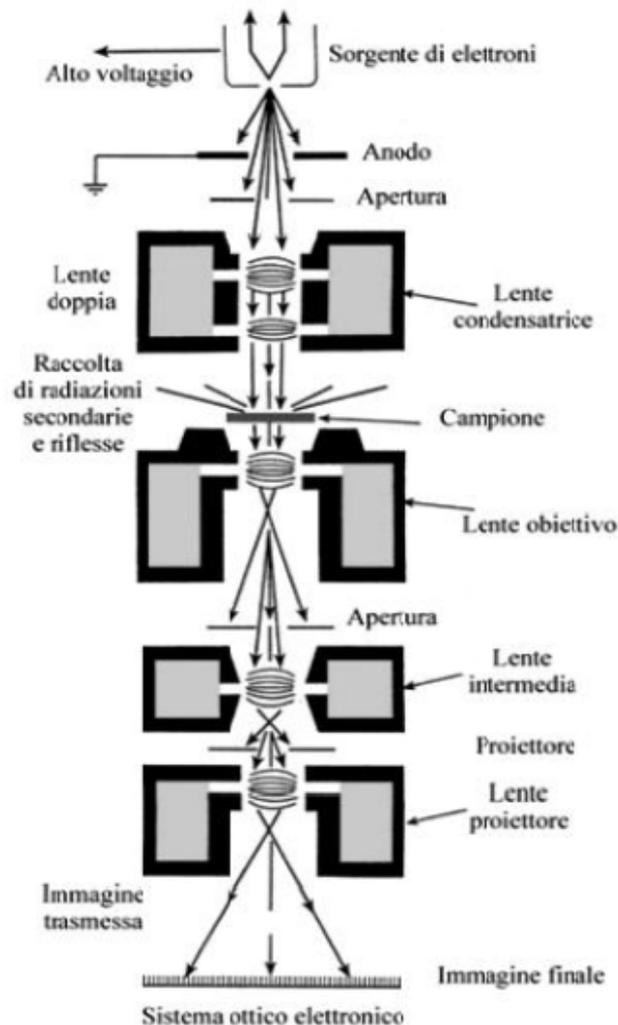


Fig. 2.4 Schema del microscopio TEM

Il limite invalicabile del potere risolutivo del microscopio ottico è legato sostanzialmente alla lunghezza d'onda della luce impiegata. Infatti il potere risolutivo cresce proporzionalmente al decrescere della lunghezza d'onda della radiazione impiegata e la scoperta che gli elettroni possiedono una radiazione di bassissima lunghezza d'onda ha suggerito la possibilità di usare fasci di elettroni per ottenere poteri risolutivi assai elevati. In linea di principio un microscopio elettronico opera come un normale microscopio ottico qualora si usasse luce con lunghezza d'onda bassissima. Poiché però i normali dispositivi ottici non deviano gli elettroni, si ricorre a lenti

elettrostatiche o a lenti magnetiche che, agendo sulla carica elettrica degli elettroni, ne provocano la deviazione.

Il microscopio elettronico è quindi essenzialmente composto da una sorgente elettronica di conveniente intensità (generalmente un filamento incandescente di tungsteno che emette elettroni per effetto termoelettronico) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad una elevata tensione in un range che va da 20 a 100 mila volt. Il fascio di elettroni accelerato attraversa un condensatore (elettrostatico o magnetico), incide sul campione, viene raccolto su un obiettivo (elettrostatico o magnetico) e passando attraverso un oculare va ad incidere o su uno schermo fluorescente o su una lastra fotografica formando l'immagine per l'osservazione visiva. Naturalmente quanto descritto avviene nel vuoto ultra spinto assicurato da un sistema di pompe. Come si è visto, il TEM risulta essere simile al SEM, in quanto entrambi impiegano un fascio di elettroni diretto sul campione. Questo significa che molte componenti come il cannone elettronico, le lenti condensatrici e il sistema di vuoto sono simili in entrambi gli strumenti. Tuttavia, i metodi con i quali queste immagini vengono prodotte ed ingrandite sono completamente differenti; mentre il SEM è principalmente utilizzato per lo studio delle superfici, il TEM fornisce informazioni circa la struttura interna del campione analizzato. Nel TEM (come nel SEM) il fascio elettronico è condensato da lenti elettromagnetiche per attraversare una sezione del campione opportunamente assottigliata (100nm o anche meno). Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante tale attraversamento molti elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza ai punti di disuniformità di arrangemento atomico del cristallo, sono deviati irregolarmente. Dopo che il fascio ha

attraversato il campione, viene focalizzato da una lente "obiettivo" e quindi allargato e proiettato su uno schermo fluorescente. Le zone dello schermo che appaiono scure sono dovute appunto ad un'irregolare deviazione degli elettroni da parte delle dislocazioni della struttura cristallina del campione. Quando il fascio incide sul campione, una parte degli elettroni del medesimo viene diffratta, deviando dalla direzione del fascio trasmesso, mentre la restante passa attraverso il provino indisturbata; sia il fascio trasmesso che quello diffratto passano attraverso una lente obiettivo che ha il compito di focalizzarli e creare così un segnale in grado di dare informazioni sul campione. Utilizzando il microscopio, l'operatore può decidere di utilizzare il fascio diretto o quello diffratto, mediante un diaframma, per formare l'immagine sullo schermo; la riproduzione dell'immagine sullo schermo è dovuta a fenomeni di contrasto. Il termine contrasto si riferisce alle differenze di intensità che rendono distinguibili dallo sfondo le parti di un'immagine. Il contrasto di diffrazione è dovuto all'uso del diaframma che permette il passaggio dei soli elettroni deviati secondo un certo angolo; questo significa che qualunque cosa crei delle alterazioni negli angoli del reticolo (presenza di dislocazioni, precipitati, inclusioni, difetti di vario genere) altera la diffrazione degli elettroni e crea fenomeni di contrasto che permettono di individuare la causa che ha creato la diffrazione sullo schermo. Dato che in assenza del provino l'immagine appare chiara, e che le imperfezioni reticolari (o i precipitati) che deformano il reticolo creano contrasti scuri, il modo di visualizzazione che usa il fascio diffratto si dice "campo chiaro" (BF = Bright Field). Analogamente si può posizionare il diaframma selezionando il passaggio del solo fascio diretto; così che ogni cosa che crei nel reticolo distorsioni altera le condizioni di diffrazione del fascio, dando origine a quei fenomeni di contrasto che permettono di vedere l'immagine sullo schermo. Questa volta in

assenza del campione l'immagine appare scura e il contrasto provocato dal campione è chiaro; questa modalità di visualizzazione si dice "campo scuro" (DF = Dark Field).

2.3 Energy Dispersive X-ray (EDX):

Grazie all'interazione dei raggi X con la materia, si ha la possibilità di ottenere preziose ed utili informazioni sulla natura del campione ed in particolare sulla sua composizione chimica. La tecnica, spesso associata ad un microscopio SEM, si chiama analisi della dispersione dei raggi X in acronimo inglese EDX (energy dispersive X-ray) ed è una tecnica non distruttiva.

Ogni atomo nel suo stato fondamentale possiede un dato numero di elettroni sistemati nelle opportune orbite con i relativi livelli energetici. Quando un elettrone energetico colpisce un atomo può succedere che un elettrone dell'atomo stesso passi da un livello più basso ad uno più alto oppure può venire espulso. In entrambi i casi si crea un posto vuoto che viene successivamente riempito con un altro elettrone di un livello energetico superiore.

La transizione di un elettrone da un livello più alto ad un livello più basso, determina il rilascio della differenza di energia, che si traduce nella produzione e relativa emissione di un raggio X caratteristico che è una vera carta di identità dell'atomo in questione. Nella figura in basso è riportato lo schema di interazione tra un elettrone del fascio energetico ed un atomo della materia (campione) che determina l'emissione di un raggio X caratteristico.

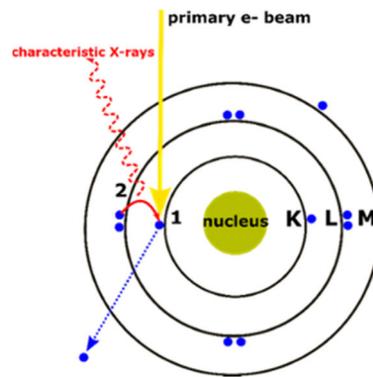


Fig. 2.5 Schema di interazione tra un elettrone del fascio energetico ed un atomo della materia (campione)

Opportuni detector montati in maniera ottimale nello strumento danno la proprietà di raccogliere il segnale emesso dal campione. L'elaborazione fornisce a schermo uno spettro caratteristico contenente diversi picchi che danno l'informazione qualitativa sugli elementi chimici costituenti il campione e quantitativa in quanto l'intensità misura la percentuale contenuta. Ad ogni picco dunque corrisponde univocamente un elemento. In basso è riportato un esempio di spettro EDX.

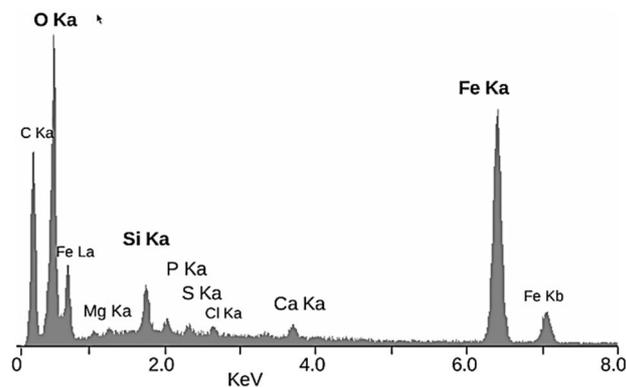


Fig. 2.6 Tipico spettro ottenuto da un'analisi EDX

2.4 IR Spectroscopy

La spettroscopia infrarosso in acronimo inglese IR (Infrared Spectroscopy) è una importante tecnica molto usata in chimica analitica che si basa sull'assorbimento dei raggi infrarossi. Quando un fotone appartenente alla lunghezza d'onda dei raggi infrarossi colpisce una molecola può essere assorbito. Se ciò accade la molecola che ha un suo normale stato vibrazionale detto fondamentale, passa ad un nuovo stato, detto vibrazionale eccitato. Le vibrazioni molecolari di due o più atomi legati possono verificarsi secondo determinati modi. La frequenza di stretching di un gruppo funzionale può essere determinata in modo approssimato dalla legge di *Hooke* dell'oscillatore armonico semplice.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m^*}}$$

dove ν = numeri d'onda (cm^{-1}); k = costante elastica della forza di legame; c = velocità della luce; m = massa ridotta degli atomi. Solo le vibrazioni che provocano momento di dipolo del legame molecolare sono interagenti con i raggi infrarossi e dunque rispondono a tale sollecitazione. L'analisi infrarossa dei materiali, fornisce uno spettro con sulle ascisse le frequenze espresse in numero d'onda e sulle ordinate la percentuale di trasmittanza. Se il materiale non interagisce con la sorgente infrarossa e cioè è a lei trasparente lo spettro in esame mostrerà solo una linea continua e parallela all'asse delle ascisse. In caso contrario invece gli assorbimenti caratteristici dovuti alle transizioni dei livelli energetici vibrazionali delle molecole si tradurranno nella presenza di una curva caratterizzata dai picchi caratteristici. Tali picchi sono una carta di identità delle

molecole presenti nel campione. Di seguito è riportato un esempio di spettro caratteristico IR:

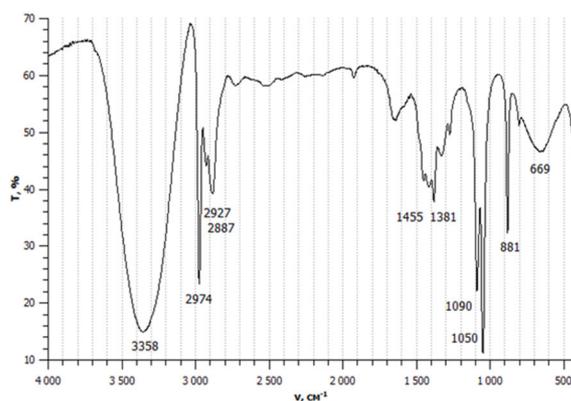


Fig. 2.7 Tipico spettro ottenuto da un'analisi IR

2.5 X-ray photoelectron spectroscopy XPS

La spettroscopia ad effetto fotoelettrico, in acronimo inglese XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) è una tecnica di indagine non distruttiva di superficie dei materiali. Il raggio di azione è minore di 10nm e fornisce informazioni sulla composizione chimica dei materiali. In particolare consente di effettuare l'analisi elementare e cioè stabilire il grado di purezza o di ossidazione, l'analisi quantitativa e cioè determinare la stechiometria dei materiali e la composizione di leghe. Basa le sue fondamenta sull'effetto fotoelettrico. Questo si verifica quando una radiazione di una determinata energia, quale può essere un raggio X monocromatico (0.1-5 keV), incide su un materiale e ne riesce a strappare un elettrone del livello di core. L'elettrone espulso avrà una energia pari a

$$E = h\nu - E_0 - \phi$$

dove $h\nu$ = energia dell'elettrone incidente; E_0 = energia di legame; ϕ = funzione di lavoro del materiale. L'apparato funziona in vuoto. Il fascio di Raggi X viene prodotto da un acceleratore lineare e collimato opportunamente sul campione. Gli elettroni fuoriuscenti dal materiale per effetto dell'interazione col fascio incidente, vengono raccolti da un opportuno detector capace di discriminare le energie degli elettroni. Un fotomoltiplicatore ed un convertitore trasducono l'energia posseduta in segnale elettrico che, opportunamente elaborato, riesce a produrre uno spettro, che in base ai parametri può avere una scansione che va da poche decine di eV a qualche migliaio di eV.

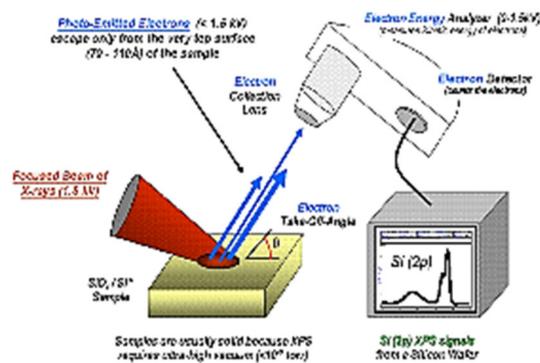


Fig. 2.8 Schema apparato XPS

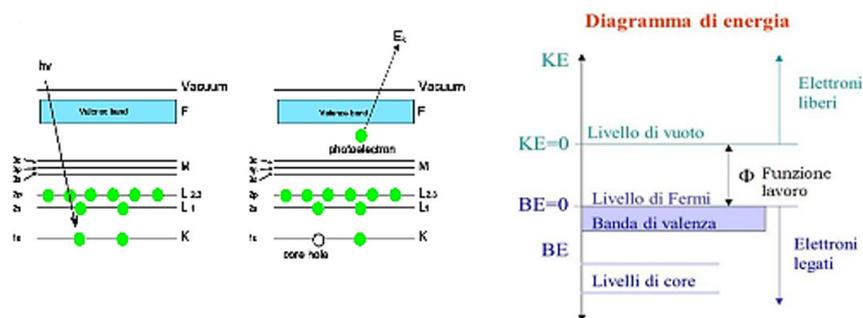


Fig. 2.9 Schema del principio di funzionamento della tecnica XPS

Un tipico spettro XPS mostra una linea continua con dei picchi specifici. Dal momento che le energie di legame degli elettroni sono univoche per gli elementi, dall'analisi dello spettro, si riescono ad individuare gli elementi presenti nel campione, che produrranno uno specifico picco sul grafico. Con ulteriori elaborazioni dei picchi (FIT) è in alcuni casi anche possibile avere anche informazioni sul tipo di legame con altri atomi presenti. Più in dettaglio un'analisi XPS può dare informazioni qualitative, e cioè dire quali elementi sono presenti nel campione in esame, quantitativa e cioè dire in che percentuale. Inoltre informazioni possono essere dovute a diversi segnali causa di più fenomeni. Si possono verificare picchi relativi ai livelli di valenza dove sono in gioco basse energie di legame; picchi di energia a livello di core associati ad alte energie di legame; picchi di emissione Auger; fondo a gradini, dovuto ad elettroni che subiscono comunque delle perdite energetiche

2.6 XRD (X-ray powder diffraction)

E' una tecnica analitica rapida, non distruttiva, utilizzata principalmente per l'identificazione di fase di un materiale cristallino, fornendo informazioni circa le dimensioni delle celle unitarie. Tramite la stessa, è possibile anche determinare le abbondanze delle singole fasi in un campione multifase.

Tale tecnica di analisi si basa sul fenomeno della diffrazione: inviando un segnale di natura ondulatoria contro un bersaglio di dimensioni geometriche paragonabili alla lunghezza d'onda del segnale inviato, si ottiene, per riflessione o per trasmissione, un segnale di risposta, il cui profilo spaziale di intensità è caratterizzato da precise distribuzioni di punti. Attraverso l'analisi della distribuzione spaziale dell'intensità del segnale è possibile ricavare informazioni sulla struttura geometrica del bersaglio considerato. Nel caso della XRD, il segnale inviato è costituito da raggi X

monocromatici, mentre il bersaglio è dato dalla struttura cristallina del campione. Il fascio di elettroni incidenti, per la duplice natura ondulatoria-corporeale della materia, può essere modellizzato mediante una successione di onde a cui è associata una lunghezza d'onda secondo la relazione di De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

dove h è la costante di Planck e p è la quantità di moto dell'elettrone.

Utilizzando la relazione vigente tra l'energia cinetica E_k e il momento dell'elettrone:

$$E_k = \frac{p^2}{2m_e}$$

dove m_e è la massa dell'elettrone, si può esprimere la lunghezza d'onda dell'elettrone in funzione della sua energia cinetica:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_e E_k}}$$

In questo modo, con i valori di energia sopracitati, rileviamo una lunghezza d'onda prossima alle distanze interatomiche dei solidi. Un'analisi di tipo qualitativo, si focalizza sullo studio della geometria e della disposizione dei punti di diffrazione. Pertanto, dall'osservazione della struttura del reticolo reciproco ottenuto per diffrazione, è possibile ricavare la forma del reticolo cristallino diretto e ottenere informazioni geometriche sulla cella unitaria del reticolo diretto. Il fenomeno fisico alla base delle tecniche di diffrazione è appunto la diffrazione alla Bragg. Per il caso più semplice, consideriamo una disposizione periodica unidimensionale con separazione interatomica d colpita da un fascio di elettroni incidenti con un angolo θ . Se

consideriamo la retrodiffusione di un fronte d'onda da due atomi adiacenti, ad un angolo definito rispetto la normale alla superficie, si riscontra una differenza di cammino ottico $2d\sin\theta$ dai centri di scattering al detector. Si osserva diffrazione quando vi è interferenza costruttiva, cioè deve valere la condizione di Bragg:

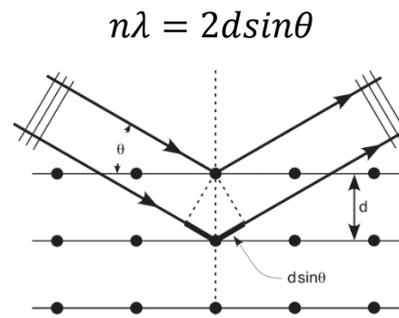


Fig. 2.10 Schema della diffrazione

Tuttavia, una teoria più completa, che tenga conto della bidimensionalità della superficie, fa uso dello spazio reticolare reale e reciproco. Per un elettrone incidente con vettore d'onda \mathbf{k} e vettore d'onda diffuso \mathbf{k}' la condizione di diffrazione è data dalla condizione di Laue:

$$\mathbf{K}' = \mathbf{K} + \mathbf{G}$$

Con $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$ e \mathbf{G} , vettore reciproco:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$$

Dove h, k, l sono gli indici di Miller, e $\mathbf{A}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$:

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{bxc}{abxc} \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{axc}{abxc} \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{axb}{abxc}$$

Le condizioni di diffrazione per gli elettroni diffusi elasticamente sono riassumibili nel formalismo della sfera di Ewald: si associa ad ogni punto del reticolo reciproco bidimensionale, individuato per mezzo degli indici di Miller (hk), una retta (rod)

normale alla superficie. A seconda dell'orientazione del fascio primario sulla superficie, il vettore d'onda dell'elettrone \mathbf{k} sarà posizionato con l'estremità nel punto (0,0) del reticolo reciproco bidimensionale, costruendo una sfera con centro nel punto iniziale di \mathbf{k} e dunque di raggio k . L'intersezione della sfera con le rette verticali determina gli spot di diffrazione:

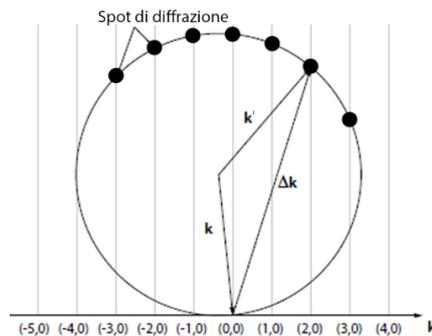


Fig. 2.11 Sfera di Ewald

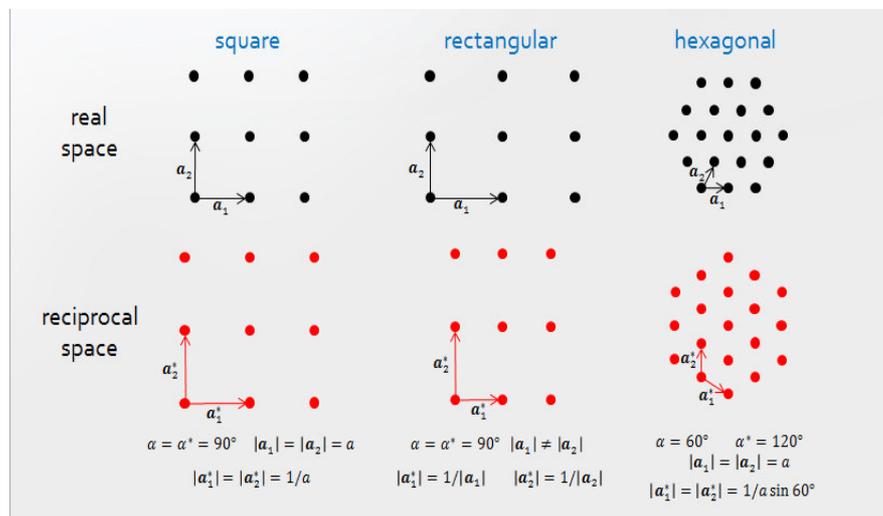


Fig. 2.12 Relazioni vettoriali tra gli spazi diretti e reciproci dei vari tipi di reticolo

Tipicamente, i diffrattometri a raggi-X sono costituiti da tre elementi di base: la sorgente di raggi-X, un portacampione ed un detector. La sorgente, si basa sull'emissione di raggi-X per mezzo del bombardamento elettronico di un target di

rame, in modo da poter sfruttare la linea di emissione $K\alpha$ di quest'ultimo. I raggi-X vengono indirizzati sul campione, mentre lo stesso viene posto in rotazione insieme al detector. Quando l'angolo di incidenza dei raggi-X sul campione soddisfa la legge di Bragg, si verifica un'interferenza costruttiva e dunque un picco di intensità rilevato dal detector, che si traduce in un picco sullo spettro. La geometria dell'apparato, fa sì che mentre il campione ruota di un angolo θ , il rivelatore ruota di un angolo 2θ . Infine si ottiene uno spettro di intensità in funzione dell'angolo 2θ .

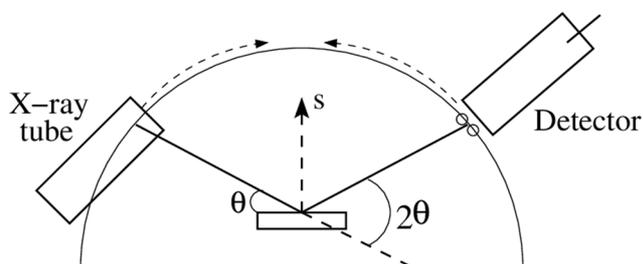


Fig. 2.13 Schematizzazione di un apparato XRD

2.7 Spettroscopia Raman

L'effetto Raman è un fenomeno fisico di diffusione della luce scoperto nel 1928 da Chandrasekhara Venkata Raman, su cui si basa la relativa tecnica spettroscopica. Nell'esperimento originario di Raman la luce solare, opportunamente focalizzata su un campione con una serie di telescopi e filtri per renderla monocromatica, viene diffusa con la stessa frequenza della luce incidente, tranne per una piccola frazione che subisce uno shift di frequenza. La differenza esistente tra la frequenza del raggio incidente e di quello diffuso è legata alla composizione chimica del campione e interessa lo stesso range spettrale della spettroscopia IR, qualunque sia la sorgente di luce utilizzata (UV, visibile o NIR).

Si consideri il caso più semplice di una molecola biatomica eteronucleare: questa è schematizzabile con due masse m_1 e m_2 a distanza r , e legate da una molla con costante elastica K :

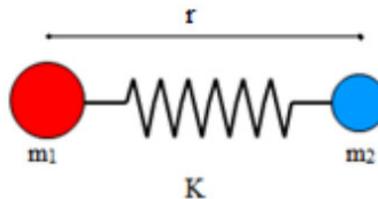


Fig. 2.14 Modello di molecola biatomica

Questo sistema oscilla esercitando una forza proporzionale allo spostamento delle due masse dalla posizione d'equilibrio secondo la legge di Hooke:

$$F = -Kr = -\frac{\partial V}{\partial r} r = \mu \frac{\partial^2 r}{\partial t^2}$$

$$\text{massa ridotta} = \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

$$k = \frac{\partial V}{\partial r}$$

La situazione d'equilibrio della molecola si verifica per $r = R_0$, quando la distribuzione di carica media degli elettroni tra i nuclei è tale da fornire la forza attrattiva necessaria per vincere la loro repulsione. Descrivendo il potenziale in maniera approssimata tramite serie di Taylor attorno a R_0 fino al secondo ordine, si ottiene:

$$V(r) = V(R_0) + \frac{dV}{dr} \Big|_{r=R_0} (r - R_0) + \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dr^2} \Big|_{r=R_0} (r - R_0)^2$$

In condizioni di equilibrio:

$$\frac{dV}{dr} \Big|_{r=R_0} = 0$$

Pertanto risulta:

$$V(r) - V(R_0) = \frac{1}{2} \frac{d^2V}{dr^2} \Big|_{r=R_0} (r - R_0)^2$$

Ponendo:

$$R = r - R_0$$

$$k = \frac{\partial V}{\partial r}$$

Si ricava il potenziale di tipo armonico:

$$V(r) = \frac{1}{2} KR^2$$

Descritto da una parabola centrata nella posizione di equilibrio R_0

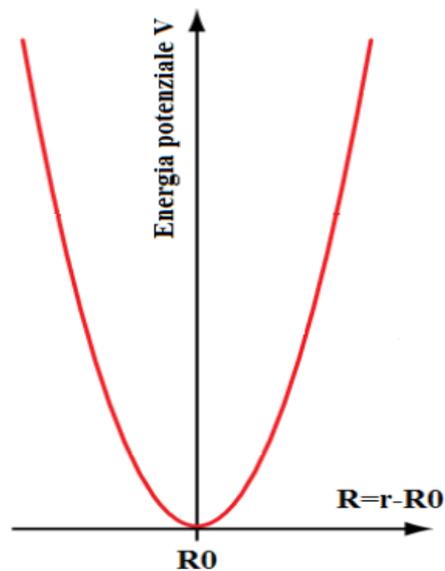


Fig. 2.15 Energia Potenziale

Partendo dalla equazione di Hooke, si esegue la derivata del potenziale, per cui:

$$\mu \frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = -\frac{dV}{dr} = -Kr$$

Avente soluzione:

$$R = A \cos(2\pi vt)$$

Dove A è l'ampiezza dell'oscillazione, cioè il massimo scostamento raggiunto rispetto a R_0 , mentre:

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

rappresenta la frequenza d'oscillazione. Si ottiene così la correlazione con la costante della molla, che rappresenta il legame sottoposto a vibrazione, e le masse degli atomi: la frequenza, che corrisponde alla posizione delle bande che si osservano negli spettri, aumenta con la rigidità del legame, ma diminuisce al crescere della massa ridotta del sistema in considerazione.

La funzione del potenziale è però solo approssimata armonica da una legge in prossimità della posizione d'equilibrio. L'andamento reale è di tipo anarmonico, ben descritto dalla legge di Morse:

$$V(r) = D_0(1 - e^{-aR})^2$$

Il grafico è riportato sotto, in cui appare evidente come l'approssimazione armonica sia valida solo per piccoli scostamenti dalla posizione d'equilibrio.

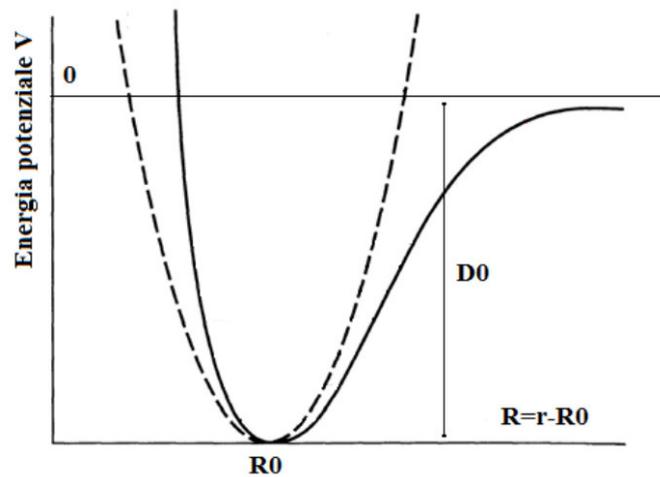


Fig. 2.16 Potenziale di Morse (line tratteggiata) confrontato con il potenziale armonico

Questa descrizione classica del potenziale di una molecola è valida sia nel caso di spettroscopia Raman che IR. La differenza tra le due tecniche spettroscopiche risiede nella sensibilità a due parametri diversi: la spettroscopia Raman è sensibile alla variazione della polarizzabilità della molecola durante i moti vibrazionali, mentre l'IR alla variazione del momento di dipolo. Esaminiamo più nel dettaglio il meccanismo che genera un segnale Raman. Si consideri un campo elettromagnetico interagente con la molecola biatomica eteronucleare in oggetto, con frequenza ν e un proprio valore di campo elettrico E, pari a:

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Esso, interagendo con la molecola, induce una variazione del momento di dipolo del tipo:

$$\Delta\mu = \alpha E$$

Dove α è il tensore di polarizzabilità che esprime la tendenza della molecola ad essere polarizzata sotto l'effetto di un campo elettrico esterno. Si ottiene:

$$\Delta\mu = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t)$$

Per la frequenza di vibrazione molecolare ν_0 l'andamento della corrispondente coordinata vibrazionale Q è dato da una legge sinusoidale:

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_m t)$$

che si introduce nella serie di Taylor della polarizzabilità rispetto alla coordinata normale:

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q + \dots = \alpha_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 \cos(2\pi\nu_m t) + \dots$$

Si ottiene:

$$\Delta\mu = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_m t) \cos(2\pi\nu t)$$

Attraverso una trasformazione trigonometrica (formula di Werner) si ricava l'espressione finale del momento di dipolo:

$$\Delta\mu = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \frac{\partial\alpha}{\partial Q} Q_0 E_0 [\cos[2\pi(\nu - \nu_m)t] + \cos[2\pi(\nu + \nu_m)t]]$$

Quest'ultima esprime la variazione di dipolo molecolare attraverso tre frequenze distinte, che sono le stesse relative ai tre contributi presenti nella radiazione diffusa dalla molecola avente vibrazione molecolare di frequenza ν_m dopo l'interazione con il raggio incidente di frequenza ν . I tre termini sono relativi: allo *scattering* Rayleigh, di tipo elastico, perciò con frequenza pari a quella incidente (ν), allo *scattering* Raman Stokes e Raman anti-Stokes, di tipo anelastico e con frequenze rispettivamente $(\nu - \nu_m)$ e $(\nu + \nu_m)$. Nell'immagine sottostante è riportato lo spettro di una sostanza policristallina,

dove si possono osservare le linee Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes ai lati, perfettamente simmetriche anche se con diversa intensità.

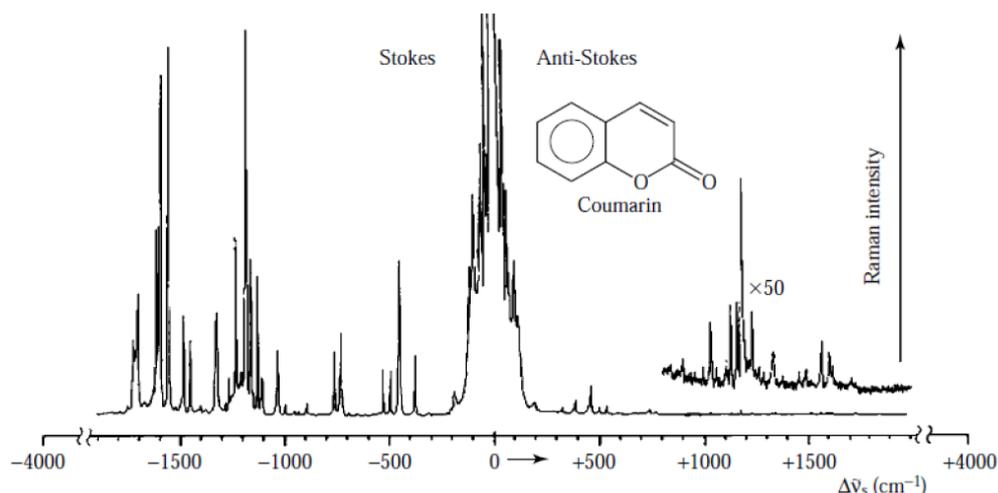


Fig. 2.17 Bande Stokes e Antistokes in uno spettro Raman

Consideriamo ora una descrizione del processo Raman da un punto di vista quantomeccanico. La meccanica quantistica considera il concetto di quanti discreti di energia, per cui i livelli dell'oscillatore armonico risultano quantizzati secondo:

$$\Delta E = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

v è il numero quantico vibrazionale associato a ciascun livello energetico. Dal principio di indeterminazione di Heisenberg, gli atomi non sono mai fermi, cioè non si trovano mai nella posizione d'equilibrio; per questo motivo il minimo energetico per $v = 0$ corrisponde a mezzo quanto e il sistema molecola non può assumere uno stato con energia cinetica dei nuclei nulla ed energia potenziale minima. Nell'immagine sottostante è rappresentato il confronto tra il potenziale ideale armonico e quello reale di Morse secondo la descrizione quantistica. In entrambi i casi, col crescere dell'energia potenziale si passa a livelli energetici vibrazionali successivi, equi distanziati nella

trattazione armonica. Mentre la regola di selezione di un oscillatore armonico impone che il "salto" avvenga solo tra livelli prossimi ($\Delta v = \pm 1$), per potenziali anarmonici si osserva il rilassamento di questa regola e sono ammesse transizioni anche tra livelli non adiacenti ($\Delta v > \pm 1$).

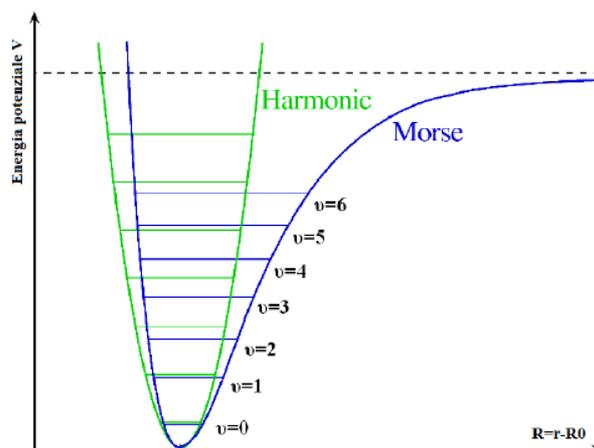


Fig. 2.18 Livelli vibrazionali del potenziale armonico di Morse

Quanto descritto per l'oscillatore biatomico può essere esteso a ciascun modo normale in quanto in approssimazione armonica i diversi modi normali sono indipendenti tra loro. Per molecole poliatomiche composte da N atomi, l'insieme di modi vibrazionali possibili sono $3N-6$, ciascuno descritto da una frequenza caratteristica determinata dalle forze esercitate dagli atomi tra loro.

Dal punto di vista quantistico, si può rappresentare l'effetto Raman attraverso uno schema a livelli energetici vibrazionali ed elettronici, tenendo conto dell'energia dei fotoni coinvolti, secondo la legge di Planck.

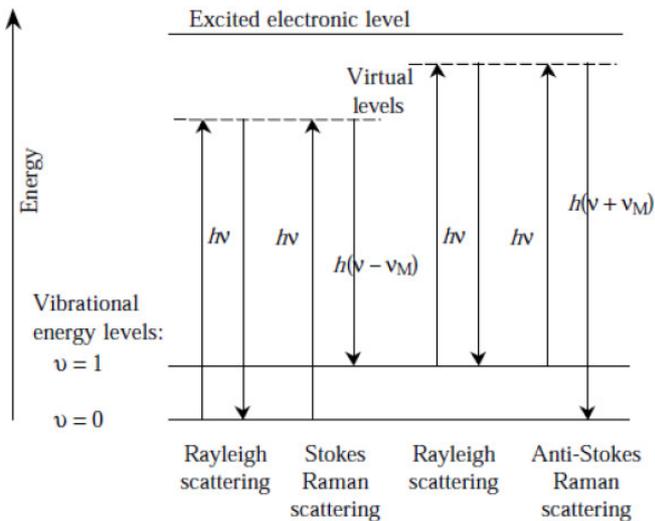


Fig. 2.19 Possibili transizioni energetiche coinvolte nel processo Raman

Come si può osservare, nel caso di *scattering* Raman, un fotone con energia pari a $h\nu$ (secondo la legge di Planck) colpisce la molecola, la quale passa ad uno stato virtuale eccitato non stazionario, da cui decade per tornare allo stato fondamentale spontaneamente e istantaneamente. Quando la molecola torna allo stesso stato sia elettronico che vibrazionale di partenza, cioè diffonde un fotone con frequenza pari a quella incidente, si parla di *scattering* Rayleigh. Si tratta invece di *scattering* Stokes o anti-Stokes nel caso in cui ci sia una variazione nel livello vibrazionale in cui ricade la molecola rispetto a quello iniziale, rispettivamente con valore superiore e inferiore, per cui la frequenza del fotone emesso risulta nei due casi minore ($\nu - \nu_m$) e maggiore ($\nu + \nu_m$). Il principio che spiega il fenomeno di *scattering* è la conservazione dell'energia. Si prenda per esempio lo *scattering* Raman di tipo Stokes per potenziali armonici dal livello fondamentale a quello prossimo. L'energia associata allo stato fondamentale della molecola è:

$$E_i = hv_i + \frac{1}{2}hv_m$$

Dove

$$hv_i \text{ e } \frac{1}{2}hv_m$$

indicano rispettivamente l'energia del fotone incidente e quella dello stato vibrazionale in cui si trova la molecola. Lo stato eccitato è, invece, descritto come:

$$E_f = hv_f + \frac{3}{2}hv_m$$

Imponendo un'uguaglianza, per la legge di conservazione dell'energia, si ottiene

$$hv_i + \frac{1}{2}hv_m = hv_f + \frac{3}{2}hv_m$$

che è risolta:

$$hv_f = hv_i - hv_m$$

dove il secondo membro rappresenta proprio lo *scattering* anelastico, in questo caso di tipo Stokes ma analogo per componenti di tipo anti-Stokes, del fotone riemesso dalla molecola.

Un sistema per spettroscopia Raman è schematicamente 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 (*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).

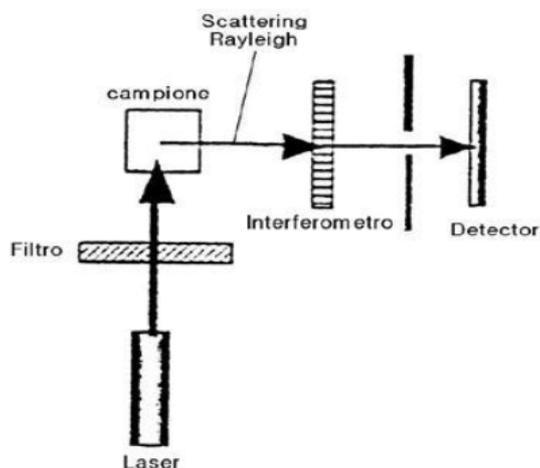


Fig. 2.20 Schema di uno spettrometro

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.

2.8 Porosimetria e isoterme di adsorbimento

La porosimetria è una tecnica che si basa sull'adsorbimento di gas da parte del materiale, consentendo di valutarne caratteristiche come il volume totale dei pori, la distribuzione dimensionale degli stessi e l'area superficiale totale.

Con il termine adsorbimento, s'intende il meccanismo chimico-fisico mediante il quale avviene l'arricchimento di una o più specie all'interfase tra due fasi distinte. Nel caso dell'adsorbimento di gas, le fasi vengono definite *adsorbente* (la fase solida su cui avviene l'adsorbimento di gas, il nostro materiale poroso) e *adsorbato* (il gas adsorbito sull'adsorbente). A seconda dei tipi d'interazione che s'instaurano tra adsorbato e adsorbente, si parla di fisisorbimento o di chemisorbimento. Per quel che riguarda le tecniche porosimetriche, ci si basa principalmente sul fisisorbimento, in quanto reversibile poiché basato su interazioni deboli di tipo van der Waals. Tuttavia il fisisorbimento ha un basso grado di specificità, e per ricavare le informazioni riguardanti le caratteristiche delle superfici del campione analizzato, vengono applicati alcuni modelli teorici ed empirici.

Il gas può adsorbirsi sull'adsorbente anche in forma di multistrato, soprattutto ad alte pressioni relative; in ogni caso, le molecole adsorbite non perdono la loro identità e desorbendo tornano alla loro forma originale.

È un processo esotermico e le energie in gioco sono dello stesso ordine di grandezza delle energie di condensazione del gas adsorbente.

Dunque, dato un dato materiale poroso adsorbente, è possibile determinare sperimentalmente l'isoterma di adsorbimento caratteristica, valutando la quantità di adsorbito in funzione della pressione, ad una temperatura mantenuta costante. Una

classificazione della IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), definisce i vari tipi di isoterme, numerandole da tipo 1 fino a tipo 6. Prima di andare avanti, è bene illustrare quale sia la classificazione dei pori, sia in termini di dimensioni, sempre secondo la IUPAC, che in termini morfologici e geometrici in gergo scientifico. Dimensionalmente, la classificazione IUPAC definisce:

- ULTRA-MICROPORI, i pori con diametro inferiore ad 1nm.
- SUPER-MICROPORI, i pori con diametro compreso tra 1nm e 2nm.
- MICROPORI, in generale i pori con diametro inferiore ai 2nm.
- MESOPORI, i pori con diametro compreso tra 2nm e 50nm.
- MACROPORI, i pori con diametro superiore ai 50nm.

Morfologicamente invece, la classificazione in gergo scientifico prevede:

- PORI APERTI, sono pori comunicanti con la superficie esterna, e dunque accessibili a molecole e ioni.
- PORI CHIUSI, sono pori che non contribuiscono all'adsorbimento, ma influenzano le proprietà meccaniche del materiale.
- CANALI, ovvero pori aperti, interconnessi tra di loro nel BULK.

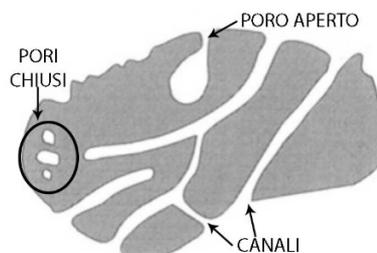


Fig. 2.21 Rappresentazione morfologica delle tipologie dei pori

Geometricamente, si distinguono invece le seguenti categorie:

- PORI CILINDRICI
- PORI CONICI
- PORI A FENDITURA
- PORI INK BOTTLE SHAPE

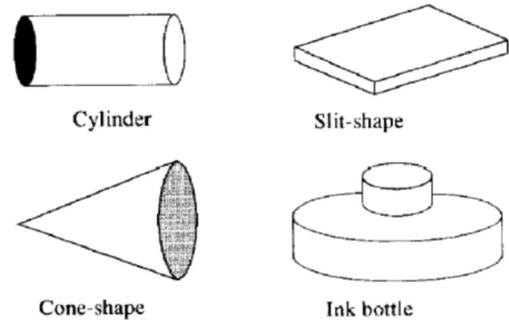


Fig. 2.22 Categorie di pori

Come accennato in precedenza, l'isoterma di adsorbimento è una curva ottenuta valutando la quantità di adsorbito in funzione della pressione relativa, ad una temperatura mantenuta costante.

La IUPAC ha classificato 6 tipi di isoterme, a seconda delle caratteristiche esibite dalla coppia adsorbato/adsorbente, schematizzate in basso:

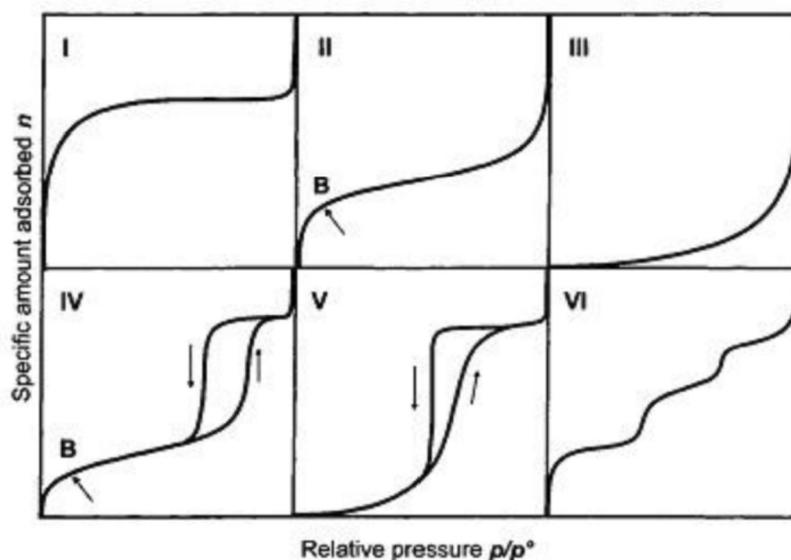


Fig. 2.23 Tipi di isoterme

L'isoterma di tipo I è caratteristica dei materiali totalmente microporosi. A pressioni relative molto basse si osserva un aumento quasi verticale delle moli adsorbite; a pressioni più elevate presenta un "ginocchio" oltre il quale si ha un plateau che è indice di una mancanza di ulteriore adsorbimento, nonostante l'aumento di pressione; infine, a pressioni prossime a quelle di saturazione, l'isoterma tende a divergere. Raggiunta la pressione di saturazione, comincia la liquefazione del gas e dunque l'aumento repentino della curva è dovuto ad un aumento delle moli sottratte al gas che non passano allo stato di adsorbite ma a quello di liquido.

L'isoterma di tipo II è associata ad un adsorbimento che avviene su un solido non poroso, o comunque con pori di tipo macro. Si ha dapprima la formazione di un unico strato di adsorbato. In corrispondenza del punto B della curva in figura 2.23, si ha un ginocchio di che indica l'inizio della formazione del multistrato molecolare, ossia la sovrapposizione di un secondo strato al primo. Da questo punto in poi, la quantità di adsorbato aumenta linearmente con la pressione relativa, fino a divergere improvvisamente a pressioni relative alte, per via della condensazione del gas. L'ordinata del punto B da quindi una stima della quantità di adsorbato richiesto per coprire una massa unitaria di superficie di solido con uno strato completo monomolecolare.

L'isoterma di tipo III ha una forma convessa e non presenta un ginocchio. Questa caratteristica è rappresentativa di deboli interazioni adsorbente-adsorbato.

L'isoterma di tipo IV è caratterizzata da un andamento iniziale simile a quella di tipo II, ma esibisce un gradino in prossimità della pressione di saturazione p_0 e una isteresi tra curva di adsorbimento e curva di desorbimento. L'isteresi si manifesta con la curva di desorbimento che non ricalca il percorso di quella di adsorbimento, e ciò è dovuto al fatto che fissato un certo valore di p/p_0 , il sistema raggiunge l'equilibrio avendo sottratto alla fase gassosa un numero di moli maggiore del corrispondente punto nel ciclo di adsorbimento. Come nella isoterma di tipo II, durante il ciclo di adsorbimento, una volta formato il monostrato (punto B), vengono riempiti gli strati sovrastanti. Tuttavia, al raggiungimento di una pressione prossima (ma minore) a quella di saturazione, il gas adsorbito all'interno dei mesopori non è più stabile in fase vapore e condensa; il fenomeno si mostra sull'isoterma come un gradino. Una tale tipologia di curva è tipica dei materiali mesoporosi.

L'isoterma di tipo V, come la III, è indicativa di deboli interazioni adsorbente-adsorbato. Esibisce un'isteresi che è associata al meccanismo di riempimento e svuotamento dei pori.

L'isoterma di tipo VI si ritrova in sistemi in cui la superficie adsorbente possiede uniformità morfologica ed energetica, non esibendo dunque alcun tipo di porosità. I gradini indicano rispettivamente gli stadi di riempimento dei singoli strati, e sono intervallati da tratti di plateau più o meno netti, che indicano gli intervalli di pressione di completamento dei singoli strati.

La IUPAC, oltre alla modellizzazione di 6 tipi di isoterme di adsorbimento, ha catalogato anche 4 tipici andamenti di isteresi che vengono esibiti tra le curve tra adsorbimento e desorbimento, attribuendo ciascuno di essi alla distribuzione, alla morfologia e alla geometria dei pori:

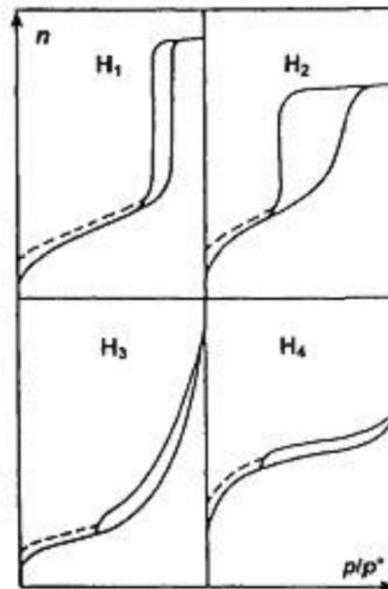


Fig. 2.24 Classificazioni delle curve di Isteresi secondo la IUPAC

- **H1** è attribuita ad una distribuzione di mesopori molto stretta.
- **H2** è indice della presenza di mesopori interconnessi di diversa forma e grandezza.
- **H3** viene spesso ricondotta alla presenza di pori interstiziali dovuti ad aggregati di particelle a foglietti.
- **H4** viene attribuita alla condensazione capillare in pori interstiziali dovuti ad aggregazione di particelle.

In genere, le isoterme di fisisorbimento sperimentali hanno una natura composita e sono caratterizzate dalla sovrapposizione di due o più tipologie delle isoterme viste finora.

In questi casi, è difficile trovare una corrispondenza con quelle classificate dalla IUPAC e ci si deve riferire a modelli di adsorbimento più o meno complicati, basati su alcune ipotesi costitutive forti. Ad esempio si pone un limite al numero di molecole che può ospitare un unico sito di adsorbimento, oppure si cerca di modellizzare le interazioni adsorbato/adsorbente e adsorbato/adsorbato, che si ripercuotono sulla possibilità di creare multistrati, e sui meccanismi di formazione degli stessi.

I parametri che si ricavano dalla caratterizzazione di un materiale poroso sono i seguenti:

- Area superficiale specifica [m^2g^{-1}]
- Volume microporoso [cm^3g^{-1}]
- Volume totale dei pori [cm^3g^{-1}]
- Distribuzione delle dimensioni dei pori (Pore Size Distribution, PSD)

Modello di adsorbimento di Langmuir:

L'approccio di Langmuir, ideato per descrivere il processo di chemisorbimento, si applica bene anche al processo di fisisorbimento nei materiali microporosi. Viene infatti rispettata la possibilità di formare un solo strato molecolare sulla superficie del solido poroso. Le ipotesi costitutive del modello sono le seguenti:

1. Ogni sito di adsorbimento può ospitare una sola molecola di adsorbato
2. La superficie ha un numero finito di siti di adsorbimento

3. I siti di adsorbimento sono tra loro indipendenti
4. Tutti i siti di adsorbimento si equivalgono energeticamente
5. Le particelle di adsorbato non interagiscono reciprocamente
6. L'adsorbimento è completamente reversibile

Ciascun sito, ha dunque la stessa probabilità di adsorbire al massimo una molecola. La probabilità di adsorbimento di una molecola su un sito di adsorbimento vuoto, e dunque la velocità di adsorbimento stesso ω_{\downarrow} , è proporzionale ad una costante cinetica K_{\downarrow} , mentre la velocità di desorbimento ω_{\uparrow} , è proporzionale ad una costante cinetica K_{\uparrow} :

$$\omega_{\downarrow} = K_{\downarrow} p(1 - \theta)$$

$$\omega_{\uparrow} = K_{\uparrow} \theta$$

Dove θ indica il numero di siti occupati, mentre $(1 - \theta)$ il numero di siti vuoti.

Eguagliando $\omega_{\downarrow} = \omega_{\uparrow}$, ricaviamo θ , e definendo $b = K_{\downarrow} / K_{\uparrow}$ otteniamo:

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp}$$

E dunque l'adsorbimento Γ :

$$\Gamma = Z\theta = \frac{Zbp}{1 + bp}$$

Dove Z è il numero totale dei siti di adsorbimento.

L'andamento della temperatura a pressione costante, influisce sulle costanti cinetiche K_{\downarrow} e K_{\uparrow} . Tuttavia gli effetti di maggior interesse, si ripercuotono sulla K_{\uparrow} , poiché una maggiore temperatura implica una maggiore agitazione termica, che favorisce il desorbimento:

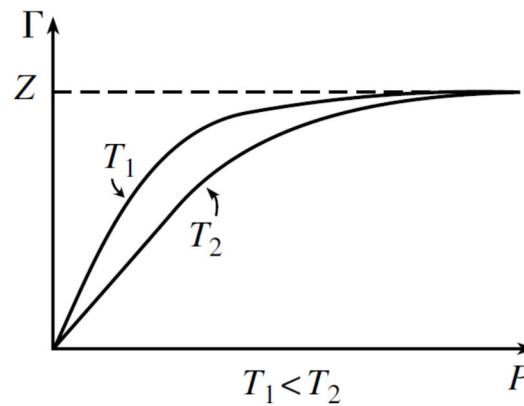


Fig. 2.25 Tipico andamento della isoterma di Langmuir per due diversi valori di temperatura

Tuttavia la teoria di Langmuir spesso non è applicabile per via dell'eterogeneità delle tipologie dei siti di adsorbimento dei microporosi, con significative variazioni del calore di adsorbimento dei siti attivi. Viene dunque meno l'ipotesi di equivalenza energetica di ogni sito di adsorbimento.

Inoltre non vengono considerate interazioni adsorbato/adsorbato che rendono indecifrabili le creazioni di strati multipli, che si formano dopo un certo valore di pressione (punto B nella isoterma di tipo II).

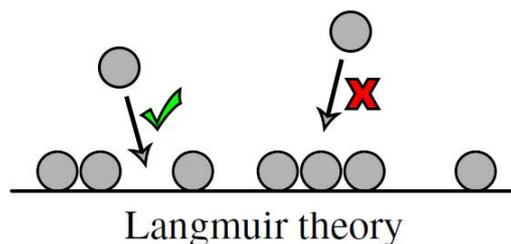


Fig. 2.26 Schematizzazione della possibilità di occupazione dei soli siti liberi

Modello di adsorbimento BET

Il modello di BET (acronimo dei tre scienziati Brauner, Emmett, Teller), considera la possibilità che durante l'adsorbimento vengano generati multistrati di adsorbato. Per fare ciò va dunque tenuta in considerazione non solo l'interazione adsorbato/adsorbente, ma anche l'interazione adsorbato/adsorbato. Le ipotesi costitutive del modello sono le seguenti:

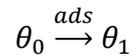
1. Adsorbimento multistrato, ovvero su ogni sito di adsorbimento possono impilarsi più molecole
2. Si assume che le interazioni adsorbato/adsorbente ed adsorbato/adsorbato, avvengano solo nella direzione verticale di impilamento, e dunque non con le molecole posizionate lateralmente su altri siti di adsorbimento

Rispetto alla trattazione del modello di Langmuir, ridefiniamo θ_i come la frazione di siti dove ci sono $n=i$ -molecole adsorbite. Ad esempio, se ci sono 10 siti, ciascuno occupato da 3 molecole, avremo $10\theta_3$. La sommatoria di tutti i θ_i è uguale a 1.

Prendendo in considerazione i siti θ_1 , ciascuno di essi può essere coinvolto in quattro possibili processi che per il principio di reversibilità microscopica devono essere in equilibrio tra loro:

1. θ_1 nasce dall'aumento di un θ_0
2. θ_1 nasce dalla diminuzione di un θ_0
3. θ_1 può diventare un θ_0
4. θ_1 può diventare un θ_2

Dovendo avere ciascuno dei quattro eventi la stessa probabilità, per l'esplicazione del modello ci si può basare su uno solo di essi. Nella fattispecie si fa riferimento al caso 1:



E come nel caso del modello di Langmuir, si considerano le costanti cinetiche K_{\downarrow} e K_{\uparrow} che governano la velocità dei processi di adsorbimento e desorbimento:

$$\omega_{\downarrow} = K_{\downarrow} p \theta_0$$

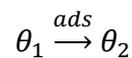
$$\omega_{\uparrow} = K_{\uparrow} \theta_1$$

Eguagliando $\omega_{\downarrow} = \omega_{\uparrow}$, ricaviamo θ_1 , e definendo $b = K_{\downarrow} / K_{\uparrow}$ otteniamo:

$$\theta_1 = b p \theta_0$$

Quanto appena esplicitato, fa riferimento ai processi di adsorbimento e desorbimento del primo strato, riferendosi dunque all'interazione adsorbato/adsorbente.

Tra strati di adsorbato si considera invece il processo 4:



E facendo ancora le medesime considerazioni circa le costanti cinetiche, si ottengono le seguenti velocità di adsorbimento e desorbimento:

$$\omega_{\downarrow} = K^1_{\downarrow} p \theta_1$$

$$\omega_{\uparrow} = K^1_{\uparrow} \theta_2$$

Eguagliando $\omega_{\downarrow} = \omega_{\uparrow}$, ricaviamo θ_2 , e definendo $b^1 = K^1_{\downarrow} / K^1_{\uparrow}$ otteniamo:

$$\theta_2 = b^1 p \theta_1$$

O generalmente:

$$\theta_i = b^i p \theta_{i-1}$$

E dunque l'adsorbimento Γ :

$$\Gamma = \frac{Zbp}{\left(1 + bp - \frac{p}{p_0}\right) \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)}$$

Dove si nota che per $p \rightarrow 0$, $\Gamma \rightarrow Zbp$, cioè all'isoterma di Langmuir. Questo significa che per bassissimi valori di pressioni, le isoterme si equivalgono. L'andamento tipico di un'isoterma BET, è riportato in basso.

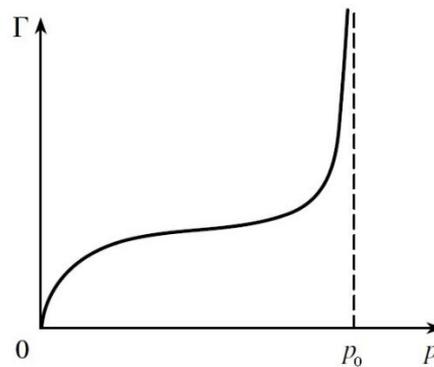


Fig. 2.27 Andamento della curva del modello

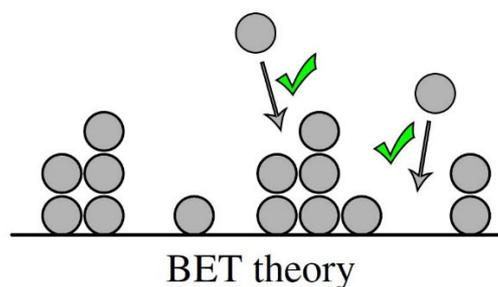


Fig. 2.28 Schematizzazione della possibilità di occupazione dei soli siti liberi ed occupati, formando multistrati

L'ordine di adsorbimento, ovvero se è favorito un adsorbimento ordinato strato per strato, dando quindi priorità ai siti vergini, piuttosto che un adsorbimento su siti già occupati, dipende dalle interazioni adsorbato/adsorbente, e adsorbato/adsorbato.

2.9 Analisi termogravimetrica TGA

La termogravimetria è una metodica di analisi che permette di misurare le variazioni della massa di un campione, in atmosfera controllata e in funzione della temperatura. La TGA pertanto è una tecnica classica che consente un'analisi termica quantitativa di un campione, senza però identificare la natura dei componenti, ma solo misurando quanto peso viene perso dal campione ad una certa temperatura. Da questa analisi si ottengono degli spettri (massa in funzione della temperatura) dette curve termogravimetriche.

La strumentazione utilizzata per la TGA è composta da quattro componenti:

- Bilancia termica;
- Forno
- Un sistema di gas di spurgo che assicura un'atmosfera inerte o reattiva a seconda del caso;
- Elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati;

Le bilance disponibili per questo tipo di analisi hanno range operativo tra 5 – 20 mg. Nella termobilancia il campione è posto nel forno, dotato di una accurata regolazione di temperatura, che opera generalmente nel range 20 – 1500 °C . Il sistema nel suo insieme è gestito da un computer che pesa e riscalda contemporaneamente il campione

nel modo voluto dall' operatore registrando nel tempo i valori di massa e temperatura. Il campione viene posto all' interno di un sistema di contenimento che consente anche il controllo della pressione e dell'atmosfera circostante.

Il meccanismo della pesata: esistono diversi meccanismi per misurare la variazione della massa in funzione della temperatura. I sistemi a punto fisso sono di solito favoriti in quanto assicurano la posizione costante nel tempo del campione sottoposto a variazione di massa. Diversi tipi di sensori vengono utilizzati per misurare lo spostamento del braccio della bilancia. Per esempio come riportato in figura 2.29 nei sistemi fotoelettrici si impiega un ostacolo opaco, che solidale al braccio, si interpone nel percorso ottico fra LED e fotocellula. L'ostacolo attenua il fascio luminoso alla fotocellula che emette un segnale utilizzato per riportare il sistema al suo punto fisso fornendo allo stesso tempo una misura della variazione di massa.

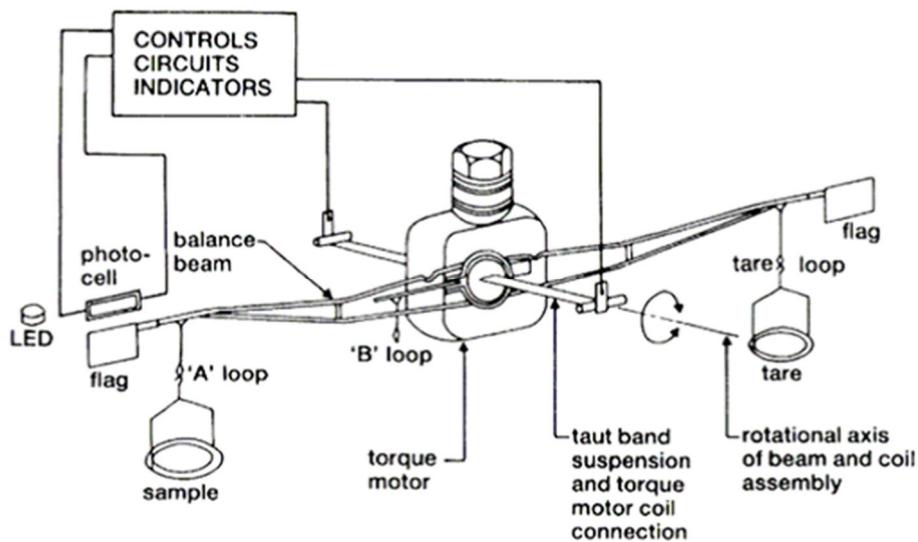


Fig. 2.29 Meccanismo di bilanciamento della bilancia termogravimetrica

L'attuatore è di solito elettromagnetico. La sensibilità della bilancia e il massimo carico che può sopportare senza danno sono legati tra loro; valori tipici vedono carichi massimi dell'ordine dei grammi con sensibilità di microgrammi. Esistono sistemi basati su cristalli di quarzo che raggiungono sensibilità dell'ordine dei nanogrammi. Il software di controllo provvede all'operazione di tara ed al calcolo del fattore di scala in modo da fornire in output la perdita di massa in termini di percentuale della massa iniziale.

Il riscaldamento del campione: nei sistemi più convenzionali si hanno tre principali modalità di posizionamento del campione all'interno del forno figura 2.30:

- il campione viene posizionato su un supporto appeso al braccio della bilancia all'interno del forno;
- il campione può essere posizionato su un supporto rigido posto sopra il braccio della bilancia e posizionato nel forno.
- una terza configurazione prevede come supporto del campione un braccio orizzontale che va a prolungare il meccanismo di bilanciamento. In questo caso anche il forno viene posizionato in maniera orizzontale.

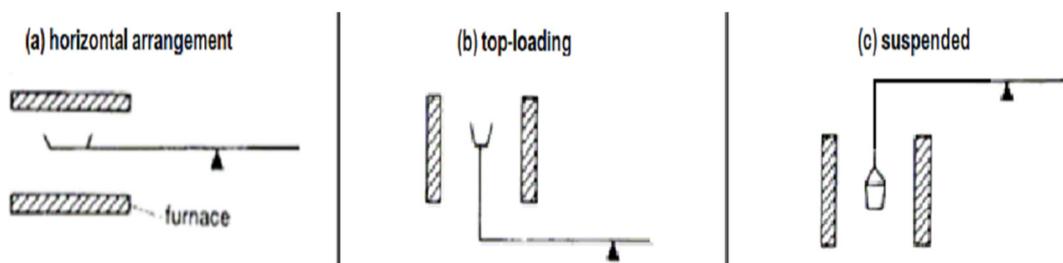


Fig. 2.30 Differenti configurazioni per riscaldare il campione

Il forno è dotato generalmente di un sistema di riscaldamento elettrico installato all'interno o all'esterno del sistema di contenimento. I sistemi che si avvalgono di riscaldamento con resistenze elettriche effettuano il riscaldamento del campione principalmente per conduzione attraverso solidi o gas con gradienti di temperatura inevitabilmente elevati specialmente nel caso che si operi con campioni a bassa conduttività termica. La scelta dei materiali delle resistenze è influenzata dalla temperatura massima e dalla tipologia di atmosfera di lavoro. Oltre il limite caratteristico delle resistenze in Rodio ($1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) si utilizzano Molibdeno ($2200\text{ }^{\circ}\text{C}$) e Tungsteno ($2800\text{ }^{\circ}\text{C}$) ma solo in atmosfere non ossidanti. Sistemi alternativi considerano il riscaldamento con infrarossi o microonde. Nel primo caso ci si avvale della concentrazione della radiazione proveniente da diverse lampade alogene effettuata attraverso riflettori parabolici. La trasmissione del calore è virtualmente istantanea assunto che il percorso tra sorgente e campione sia trasparente alla radiazione. Temperature superiori ai $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ possono essere raggiunte con velocità di riscaldamento pari $1000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con un errore sul controllo di temperatura di circa $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se durante il riscaldamento del campione vengono rilasciati dei gas che assorbono l'infrarosso il flusso di calore verso il campione cambia; specialmente nel caso in cui si abbia condensazione sulla superficie di contenimento della bilancia interessata al percorso ottico della radiazione. Diverse sono state le proposte di utilizzo di sistemi basati su microonde per generare campi di temperatura uniformi. Ci sarebbe il vantaggio significativo di poter utilizzare campioni di quantità maggiori, ma notevoli sono le complicazioni in termini di controllo di potenza e temperatura dovute al difficile collocamento delle termocoppie.

L'atmosfera di lavoro: normalmente il meccanismo di misura è inserito all'interno di un sistema di contenimento in vetro o metallo in modo tale da consentire l'operatività con diversi tipi di atmosfera (inerte, ossidante, riducente o corrosiva) a valori di pressione che variano dal campo del vuoto fino a 70 atm.

La misura e il controllo della temperatura: La temperatura del campione, risulta di solito in ritardo rispetto alla temperatura del forno, e non può essere misurata molto facilmente senza interferire con il processo di pesatura. Il ritardo, può arrivare fino a $20 \div 30 \text{ }^\circ\text{C}$ a seconda delle condizioni di funzionamento. Il ritardo è tanto maggiore quanto più si opera sotto vuoto, in rapido flussaggio o con un alto tasso di riscaldamento. La misura della temperatura è solitamente effettuata con l'ausilio di termocoppie separate per la misurazione della temperatura del forno e per quella del campione. Fattori come la stabilità, la sensibilità ($V/^\circ\text{C}$) e il costo determinano la scelta delle termocoppie. La stabilità può essere migliorata, a scapito di un aumento del tempo di risposta, posizionando la termocoppia in una guaina di materiale inerte. Il tempo di risposta e la durata della termocoppia sono fortemente influenzate dal diametro del filo. Si va su diametri superiori per migliorare la resistenza meccanica e la durata, ma anche diminuire la sensibilità e aumentare il tempo di risposta. La stabilità a lungo termine di una termocoppia dipende anche dal mantenimento nel tempo della sua composizione. A temperature molte elevate infatti fenomeni di diffusione e/o vaporizzazione possono portare a contaminazione reciproca dei due metalli costituenti il giunto facendo diminuire la sensibilità.

Il campione: Anche nel caso di campioni solidi che nominalmente hanno la stessa composizione chimica, vi possono essere notevoli differenze nel comportamento in fase di riscaldamento a causa di alcune differenze strutturali, come la presenza di vuoti, la

porosità e le proprietà di superficie, che dipendono dal modo in cui il campione viene preparato e trattato dopo la preparazione. Ad esempio il comportamento di un campione costituito da cristalli singoli sarà generalmente molto diverso rispetto a quello costituito da materiali finemente macinati. Inoltre, l'influenza dei difetti sulla reattività, aumenta in genere con le dimensioni per questo le proprietà termiche delle polveri differiscono nettamente da quelle di materiali in pezzatura maggiore. In linea generale il campione deve essere in polvere in modo che il calore possa diffondere nel modo più uniforme possibile e va posizionato all'interno di un contenitore dello spessore molto sottile.

L'interpretazione dei dati: i risultati degli esperimenti di termogravimetria possono essere presentati in una varietà di modi figura 2.31:

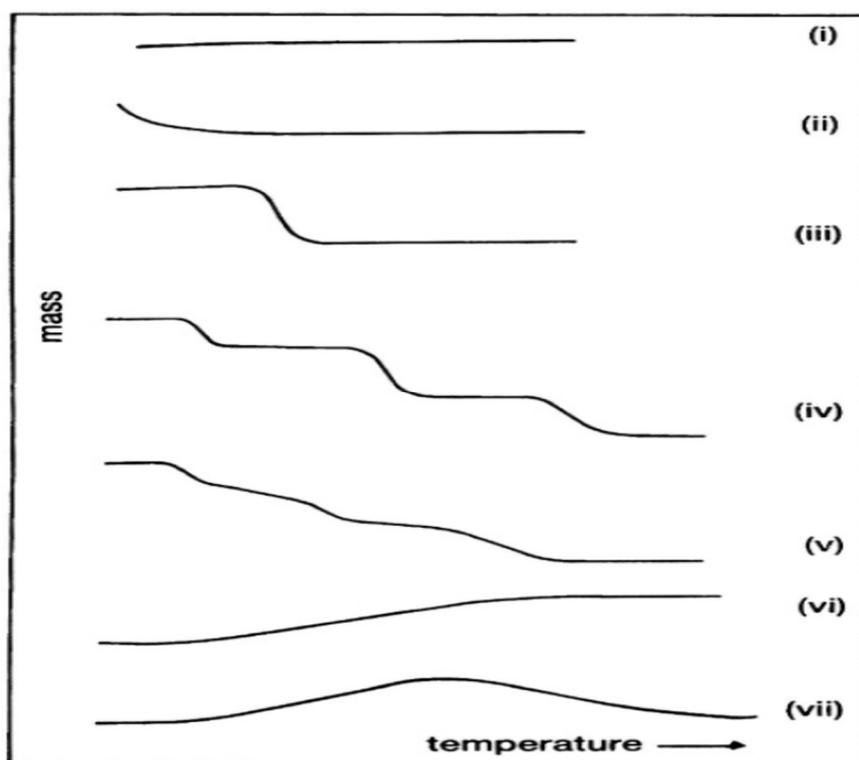


Fig. 2.31 Esempi di curve termogravimetriche

L'interpretazione delle curve ottenute possono essere classificate in diversi tipi ad esempio le possibili interpretazioni, delle curve, riportate in (Fig.3.23), sono le seguenti:

- (I) il campione non subisce alcuna decomposizione con perdita di prodotti volatili nell' intervallo di temperatura indicato;
- (II) La rapida perdita di massa iniziale osservata è caratteristica di un fenomeno di desorbimento o essiccazione;
- (III) Questa curva rappresenta la decomposizione del campione in una sola fase. La curva può essere utilizzata per definire i limiti di stabilità del reagente, per determinare la stechiometria della reazione, ed indagare la cinetica di reazione;
- (IV) Questa curva indica più fasi di decomposizione. Anche in questo caso, la temperatura del limite di stabilità del reagente e delle fasi intermedie può essere determinata dalla curva;
- (V) rappresenta anch'essa più fasi di decomposizione, ma in questo esempio una fase stabile intermedia non si è sviluppata;
- (VI) Questa curva mostra un aumento di massa, a causa della reazione del campione con l'ambiente circostante. Un tipico esempio potrebbe essere l'ossidazione di un campione di metallo;
- (VII) Questa curva mostra la presenza di un massimo come ad esempio nel caso di una reazione di ossidazione dove il prodotto si decompone nuovamente a temperature elevate;

Capitolo 3: RISULTATI SPERIMENTALI

3.1 Sintesi e caratterizzazione di ossido di grafene ridotto rGO

Ad oggi gli approcci più comuni per la sintesi su larga scala del grafene si basano sostanzialmente sull'esfoliazione in fase liquida [107,108] o sulla riduzione dell'ossidazione della grafite [109,110]. Le principali differenze tra questi metodi sono la resa e il contenuto di difetti dei loro prodotti. Il grafene privo di difetti è preferito soprattutto per le applicazioni in campo elettronico [111], mentre in alcuni casi, i difetti e le imperfezioni possono addirittura costituire un valore aggiunto [112]. Alcuni risultati mostrano come i processi di esfoliazione in fase liquida siano convenienti per l'ottenimento di grandi quantità di grafene [113-115]. Tuttavia, il grafene così ottenuto, oltre ad essere caratterizzato da una certa idrofobicità, ha dimensioni planari ridotte che ne limitano le applicazioni. A tal proposito, il processo di ottenimento del grafene che passa dalla riduzione della grafite ossidata, è maggiormente fruibile in diverse applicazioni, come ad esempio per la produzione di sospensioni colloidali o per la produzione di film sottili e compositi [116,117].

Tipicamente, la riduzione dell'ossidazione della grafite utilizza agenti ossidanti forti per produrre ossido di grafene (GO), che risulta essere isolante [118]. Ad oggi, la struttura esatta di GO è difficile da determinare, tuttavia è risaputo che il reticolo aromatico del grafene presenta una grande quantità di gruppi funzionali dell'ossigeno come gruppi ossidrilici, carbossilici ed epossidici [118,119], che aumentano la distanza interstrato da 0,33 nm (grafite) a 0,87 nm (GO) [120]. Inoltre, la struttura del GO rivela un'ibridazione mista sp^2 - sp^3 che dipende dal livello di ossidazione acquisito durante il processo di ossidazione [121] (Brodie [122], Staudenmaier [123], Hummer [124], Marcano [125],

Chen [126]). Hummer et al. hanno riportato il metodo più usato al giorno d'oggi [124]: l'ossidazione della grafite è realizzata mediante trattamento con KMnO_4 e NaNO_3 in H_2SO_4 concentrato. Questa procedura prevede la generazione di gas tossici come NO_2 , N_2O_4 . Inoltre gli ioni Na^+ e NO_3^- sono difficili da rimuovere durante i processi di sintesi e purificazione del GO [124,126]. Mentre i gruppi funzionali di ossigeno aumentano la distanza tra gli strati grafiteici (indebolendo le forze di van der Waals e facilitando la preparazione di GO), la rimozione di agenti ossidanti e altre impurità passa attraverso metodi convenzionali come filtrazione, dialisi o sonicazione, rendendo così il metodo Hummer inadatto ad un up-scale industriale.

Per aggirare questi problemi ambientali e tecnici, Chen et al, [126] hanno migliorato il metodo Hummer escludendo NaNO_3 . Gli autori hanno dimostrato con successo che questa modifica non riduce la resa del prodotto, ma riduce l'evoluzione dei gas tossici e rende più semplice lo smaltimento delle acque reflue a causa dell'assenza di ioni Na^+ e NO_3^- [126]. Tuttavia, l'ossido di grafite ottenuto deve essere filtrato e purificato mediante dialisi per una settimana per rimuovere gli ioni metallici. Inoltre, l'ossido di grafite risultante necessita di essere diluito in 1,2 L di acqua, agitato durante la notte e sonicato per 30 minuti per dare, infine, polvere di GO. Per applicazioni su larga scala di grafene, la filtrazione e la dialisi sono un collo di bottiglia. Questi passaggi richiedono molto tempo poiché le particelle di ossido di grafite (specialmente quelle esfoliate) bloccano rapidamente i pori del filtro e della membrana, così come il processo di riduzione aggiunge un ulteriore passo alla procedura di sintesi, prolungando il tempo complessivo di produzione [127]. Quindi, c'è una grande sfida per sviluppare un metodo di riduzione ecologico, economico ed efficiente.

Per migliorare l'efficienza, Abdolhosseinzadeh [128] ha studiato un metodo di ossidazione per la produzione su larga scala di GO, seguito dalla riduzione dello stesso utilizzando acido ascorbico. L'ossidazione è basata sempre sul metodo Hummer, coadiuvando però il processo di agitazione con l'utilizzo della sonicazione. Il processo ossidativo della grafite avviene in 12 step da 5 minuti, al quale seguono ulteriori 2 ore di sonicazione prima di procedere con la riduzione. Dopo la riduzione, il materiale ottenuto viene sonicato per 1 ora e filtrato per ottenere polvere rGO. Tuttavia, il massiccio utilizzo della sonicazione, oltre ad avere una scalabilità limitata, può indurre difetti basali e di bordo, restituendo tra l'altro particelle dalle piccole dimensioni laterali [129].

Pertanto, ad oggi parrebbe mancare ancora un metodo affidabile ed ecologico con la capacità di soddisfare la grande domanda di grafene, contando su tempi di sonicazione brevi e fasi di lavaggio praticabili.

In questo lavoro di tesi, attraverso diversi studi spettroscopici e morfologici, abbiamo dimostrato con successo un protocollo ecologico e completo per la produzione su larga scala di GO, escludendo NaNO_3 e aggiungendo acido citrico (CA) dopo un semplice processo di lavaggio. I vantaggi di questo metodo che consistono in un protocollo semplice, buona resa, nessuna sonicazione estesa, nessuna evoluzione del gas tossico durante la preparazione di GO, lo rendono attraente per la preparazione di rGO su larga scala con applicazioni promettenti in compositi, stoccaggio di energia e ovunque sia necessaria una grande quantità di grafene ossidato [130].

3.1.1 Materiali e metodi

Polvere di grafite (<150 μm , 99,99%), acido solforico (H_2SO_4 , reagente ACS, 95,0-98,0%), permanganato di potassio (KMnO_4 , reagente ACS, $\geq 99,0\%$), acido cloridrico (HCl , reagente ACS, 37%), e acido citrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, reagente ACS, $\geq 99,5\%$) sono stati

acquistati da Sigma Aldrich. La figura seguente mostra il percorso schematico della linea di produzione per GO e rGO.

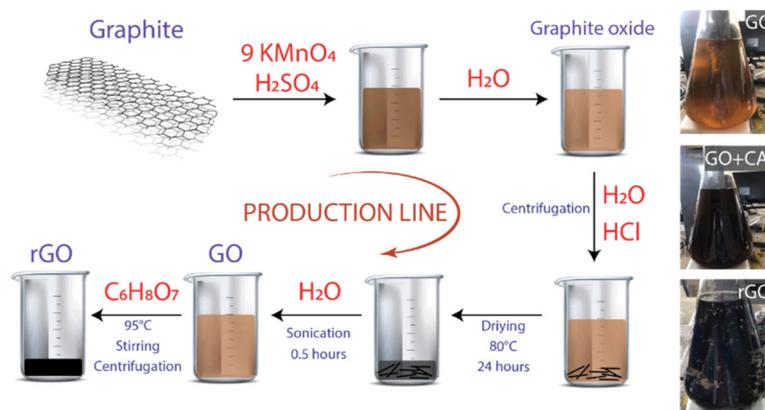


Fig.3.1 Rappresentazione schematizzata della procedura

3.1.2 Sintesi di GO

La sintesi di GO si basa sull'approccio indicato nella Ref. [126] con alcune modifiche. Sotto agitazione e in un bagno termostato a 0 °C, 3,0 g di polvere di grafite sono stati aggiunti a 70 mL di H₂SO₄. Successivamente sono stati aggiunti gradualmente 9,0 g di KMnO₄, mantenendo la temperatura della sospensione inferiore a 20 °C. La miscela risultante è stata trasferita in un bagno d'olio a 50 °C e agitata vigorosamente per circa 30 minuti. Sono stati poi aggiunti 200 mL di acqua distillata continuando a mantenere sotto agitazione il tutto per 20 minuti a 92 °C. Successivamente, sono stati aggiunti 500 mL di acqua distillata, seguiti da 20 mL di perossido di idrogeno (H₂O₂, 30%, Merk), continuando ad agitare la soluzione fino ad osservare una variazione di colore della soluzione dal marrone scuro al giallastro. Per rimuovere gli ioni metallici, la sospensione di ossido di grafite risultante è stata lavata diverse volte con una soluzione di HCl e acqua distillata in rapporto 1:10, fino a raggiungere un valore di pH di circa 6. Il materiale precipitato è stato essiccato a 80 °C per 24 ore.

3.1.3 Sintesi di rGO

25 mg di GO sono stati dispersi in 250 mL di acqua distillata mediante sonicazione per 30 minuti. In seguito, sotto vigorosa agitazione, 250 mg di CA sono stati lentamente aggiunti nella sospensione sonicata. Sono stati testati diversi tempi di riduzione (da 30 a 180 minuti), impostando la temperatura di riduzione a 95 °C. Per rimuovere l'eccesso di CA, i precipitati neri risultanti sono stati separati mediante centrifugazione a 3000 rpm per 30 minuti e lavati con acqua distillata. Infine, il materiale ottenuto è stato essiccato a 80 °C per tutta la notte al fine di ottenere la polvere di rGO.

3.1.4 Caratterizzazione

Gli spettri di assorbimento caratteristici di GO e rGO sono stati acquisiti usando la spettroscopia UV-vis (Thermo Scientific, Evolution 220). Gli spettri a infrarossi sono stati acquisiti usando uno spettrometro a infrarossi con trasformata di Fourier (Jasco FT /IR-4000). La stabilità termica di GO e rGO è stata studiata mediante analisi termogravimetrica (TGA, analizzatore termico simultaneo PerkinElmer, STA 6000). La struttura e la morfologia superficiale dei materiali ottenuti sono state rilevate su un microscopio elettronico a trasmissione (TEM, JEM 1400 Plus) operante a 80 kV e microscopio elettronico a scansione (SEM, JSM-IT100 InTouchScope) dotato di spettrometro a raggi X dispersivo realizzato da JEOL (EDS), con tensione di accelerazione di 15 kV. Gli spettri Raman sono stati ottenuti usando uno spettrometro Jasco NRS-500 con una lunghezza d'onda laser di 532 nm (0,3 mW, obiettivo 100X). I campioni SEM sono stati preparati mediante deposizione ed evaporazione di una goccia di soluzione su un substrato di alluminio ed essiccati a 80 °C per 2 ore. Allo stesso modo, i campioni di TEM e Raman sono stati preparati mediante deposizione ed evaporazione

di una goccia di soluzione, rispettivamente sui retini di rame con rivestimento formvar e su un vetrino.

3.1.5 Risultati sperimentali

Scopo di questo lavoro è quello di proporre un approccio eco-friendly per la produzione di grafene ossidato su larga scala. In tal senso e in virtù del suo basso costo, in questa tesi, è stato utilizzato l'acido citrico che potrebbe essere una valida alternativa agli agenti riducenti convenzionalmente usati per la produzione di GO [131] (ad es. idrazina idrata, idrochinone, boroidruro di sodio e acido solfidrico). Inoltre, l'acido citrico insieme all'idrazina idrata [132] e agli idrossidi alcalini [133] viene utilizzato anche per preparare l'ossido di grafene ridotto o quantum dots di ossido di grafene. Dopo il trattamento con acido citrico, la soluzione di GO cambia colore passando da una soluzione di colore giallastro ad una di colore nero ed esibendo una dispersione stabile di flake di rGO come mostrato in figura 3.1. I flake di GO possono precipitare con facilità all'aumentare del tempo. Tuttavia, la sospensione di GO presenta una maggiore stabilità rispetto a quella di rGO entro 72 ore. In generale, in mezzi acquosi, il grafene tende ad aggregarsi e precipitare a causa della sua idrofobicità e delle forti interazioni fra gli strati π - π del grafene. Quindi, la sedimentazione osservata conferma la formazione di rGO [134].

Al fine di studiare la composizione elementare di GO e rGO, abbiamo condotto una analisi EDX, controllando la temperatura di riduzione e variando il tempo di riduzione (figura 3.2).

All'aumentare del tempo di interazione (da 30 a 90 minuti) tra GO e l'acido citrico, l'efficacia della riduzione aumenta. È stata osservata una leggera ossidazione dopo 2 h attribuibile ad una funzionalizzazione parziale dell'ossigeno da parte delle molecole d'acqua. In particolare, è possibile osservare una riduzione di circa il 7 % e 13 %,

rispettivamente, a 30 e 90 minuti. Al fine di ottimizzare il processo di riduzione, evitare una possibile riduzione instabile e preservare una buona dispersione in acqua, caratteristica fondamentale per applicazioni antibatteriche e citotossiche [135], l'attenzione è stata focalizzata sulla riduzione avvenuta a 30 minuti. Come da aspettativa, le figure 3.2 (2b-d) rivelano che il campione di grafite pura risulta esser composto principalmente da carbonio mentre i campioni di GO e rGO sono costituiti quasi esclusivamente da carbonio ed ossigeno.

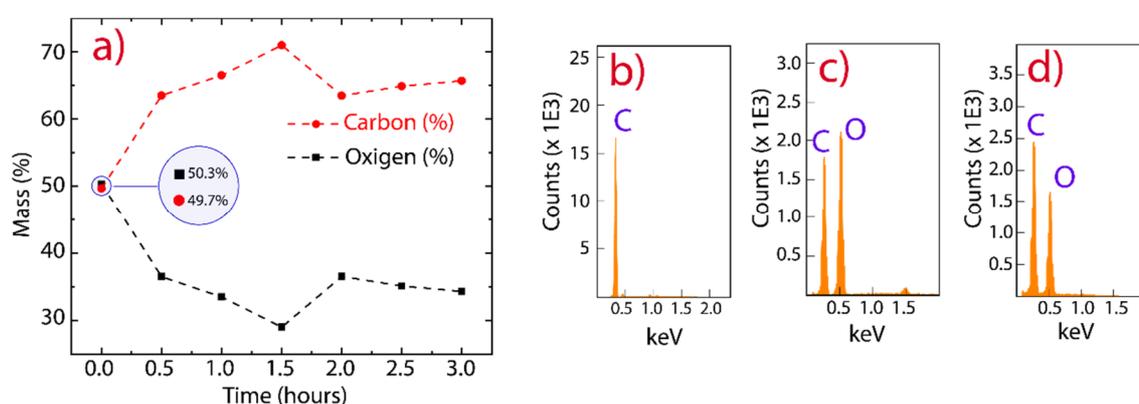


Fig.3.2 Analisi EDX (a) Composizione chimica (%) in funzione del tempo di riduzione. (b-d) Spettri EDX dei campioni di grafite, GO e rGO.

L'avvenuta riduzione di GO in rGO è stata ulteriormente confermata mediante l'uso della spettroscopia UV-vis. I risultati sono illustrati in figura 3.3a. GO mostra due picchi di assorbimento (curva in nero) a 233 nm e 304 nm, che possono essere attribuiti, rispettivamente, alle transizioni $\pi-\pi^*$ del legame C-C e $n-\pi^*$ del legame C = O. Il picco a 233 nm osservato per GO subisce un red-shift a 263 nm per il rGO (curva in rosso), suggerendo un possibile ripristino delle proprietà elettroniche della struttura aromatica. I picchi osservati in tali spettri sono in linea con quanto osservato in letteratura [125,126,136].

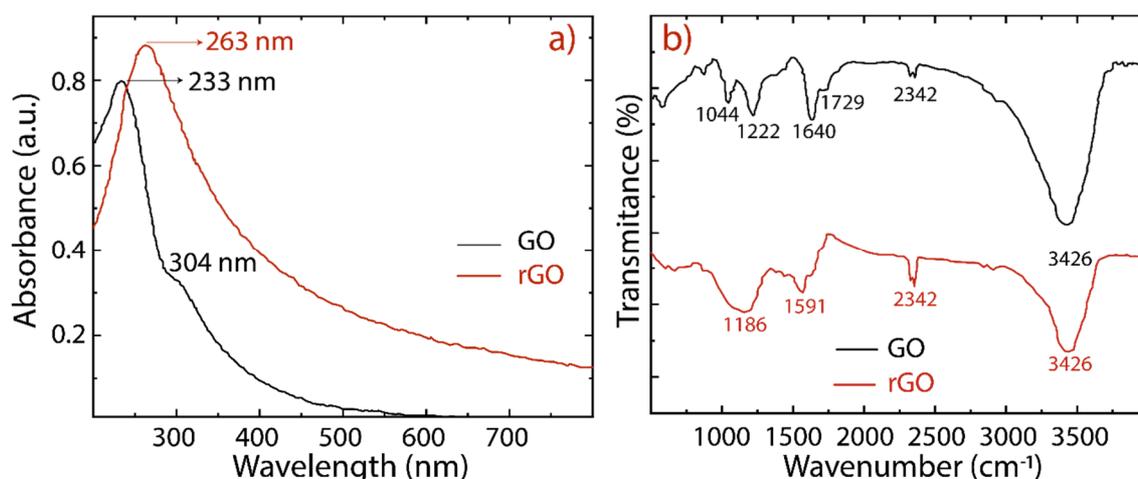


Fig.3.3 (a) Spettri UV-vis per i campioni GO (curva in nero) e rGO (curva in rosso) acquisiti utilizzando una soluzione acquosa a 0.1 mg/mL. (b) Spettri FTIR per i campioni GO (curva in nero) e rGO (curva in rosso)

La figura 3.3b mostra una analisi FTIR dei campioni. Come da aspettativa, i gruppi funzionali dominanti [119] sono i gruppi idrossile ed epossidico uniti al piano basale del grafene ed i gruppi carbossile e carbonile situati ai bordi. Vengono rilevati i seguenti gruppi funzionali caratteristici: C-O-C (1044 cm^{-1}), C-O (1222 cm^{-1}), C = C (1644 cm^{-1}) e C = O (1729 cm^{-1}). L'ampio picco osservato a 3426 cm^{-1} è dovuto ai gruppi idrossilici (O-H) e alle molecole d'acqua adsorbite tra i fogli GO. Questa caratteristica idrofila fornisce ai fogli di GO una buona dispersione in acqua. Tali picchi, prominenti nello spettro GO, risultano significativamente attenuati dopo la riduzione probabilmente a causa della rimozione dei gruppi funzionali dell'ossigeno. Il picco osservato a 2360 cm^{-1} è attribuibile al modo di stretching della molecola CO_2 [137].

I campioni GO e rGO sono stati osservati mediante analisi termogravimetrica per verificare la loro stabilità in funzione della temperatura, in flusso di aria. I risultati sono mostrati in figura 3.4.

Nell'intervallo di temperature 0-100 °C si osserva per GO una diminuzione di massa pari al 5% attribuibile alla perdita di molecole di acqua adsorbite [137]. Mentre, negli

intervalli di temperature compresi tra 200-250 °C e 250-600 °C la diminuzione di massa, rispettivamente attorno al 25 % e 10 %, risulta dovuta alla pirolisi di gruppi funzionali ossigenati meno stabili, nel primo caso e, alla pirolisi dei gruppi funzionali ossigenati più stabili, nel secondo caso [138]. Il campione rGO mostra una stabilità più elevata rispetto a GO dovuto al processo di grafittizzazione.

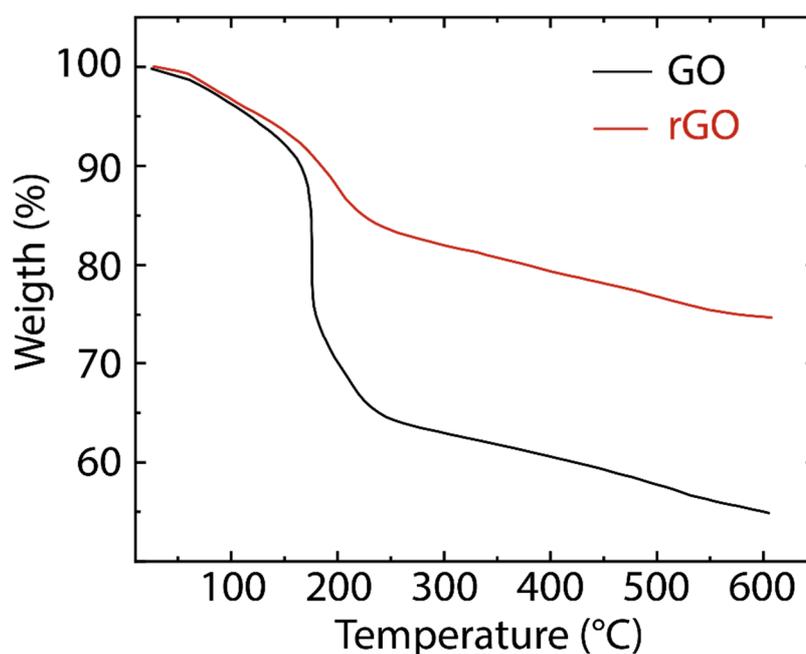


Fig.3.4 TGA dei campioni GO (curva in nero) e rGO (curva in rosso).

Gli spettri Raman dei campioni di GO e rGO sono riportati in figura 3.5. Come da aspettativa, si osservano per entrambi i campioni due prominenti picchi, il picco D e il picco G che sono attivati, rispettivamente, dal disordine [139-141] e dai modi di stretching delle coppie di carbonio sp^2 .

Il rapporto fra le intensità dei picchi D e G (I_D/I_G) è utilizzato come indice per determinare la quantità di difetti presenti in GO e rGO. Precedenti studi [141,142], mostrano che rGO ($I_D/I_G \sim 1,29$) presenta una quantità di difetti maggiore rispetto a GO ($I_D/I_G \sim 1,09$) [141].

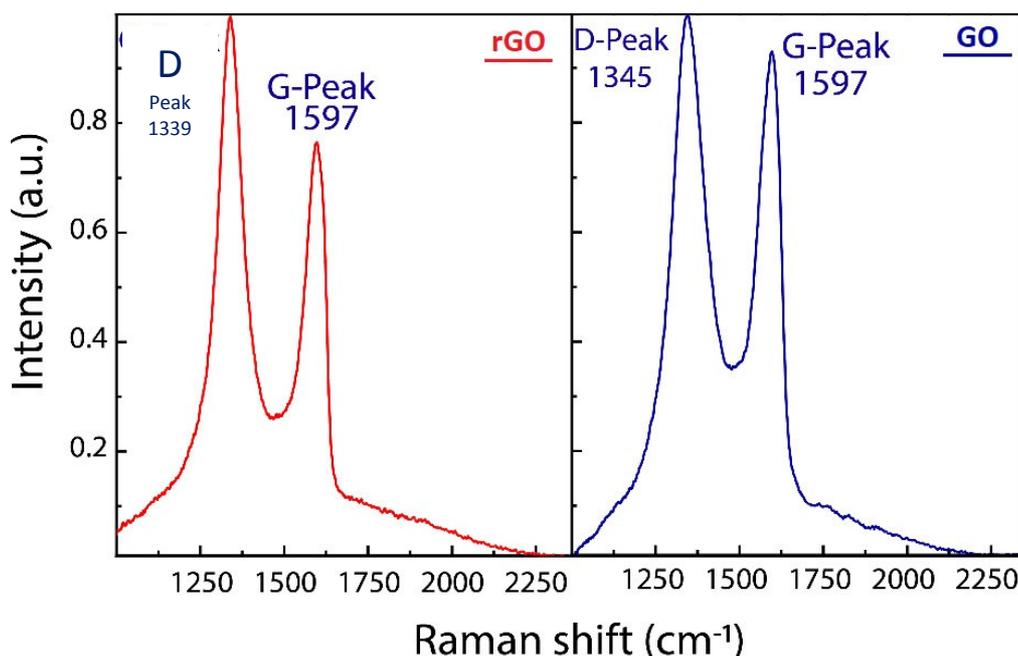


Fig.3.5 Spettri Raman dei campioni GO e rGO.

Le immagini SEM e TEM dei due campioni GO e rGO sono mostrate in figura 3.6. Il GO è costituito da flake sottili aggregati in maniera random che presentano uno stacking di tipo face-to-face dei layer. L'rGO mostra una superficie porosa, altamente piegata che potrebbe impedire la formazione dello stacking face-to-face degli strati di grafene favorendo la formazione di mesopori e macropori. Gli strati quasi trasparenti presenti in GO e rGO sembrano essere privi di impurità suggerendo una possibile eliminazione dei costosi e lunghi processi di lavaggio ad oggi utilizzati. Queste osservazioni sono supportate, ulteriormente, dall'analisi TEM condotta sui campioni. La figura 3.6c mostra un'immagine TEM del campione GO.

Un foglio trasparente, sottile e nanometrico che presenta varie pieghe e corrugazioni è stato osservato per GO. In prima approssimazione, tale campione appare molto simile ai campioni di GO ottenuti mediante metodi convenzionali. Tuttavia è possibile osservare una chiara differenza: i campioni preparati mediante metodi convenzionali risultano per lo più piegati a causa di una forte ossidazione prodotta in presenza di NaNO_3 [124,125].

Il campione rGO è costituito da un foglio nanometrico ben definito (figura 3.6d) ottenuto dopo i processi di riduzione, sonicazione e lavaggio. La regolarità della superficie suggerisce che il metodo proposto non induce alcun danno al piano basale durante i processi di riduzione od ossidazione. Pertanto, questi risultati, ottenuti mediante un metodo di sintesi che utilizza un breve tempo di sonicazione ed una semplice fase di lavaggio, possono costituire una sorta di protocollo implementabile per la produzione su larga scala di grafene ossidato.

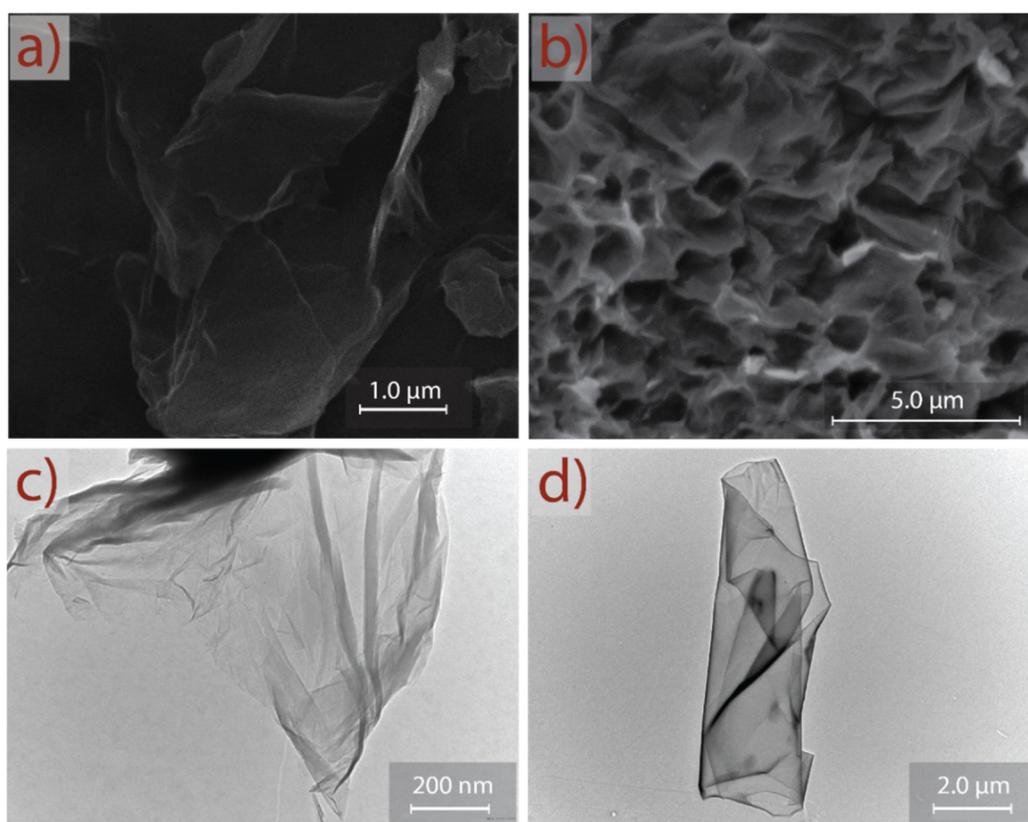


Fig. 3.6 (a) e (b) immagini SEM rispettivamente dei campioni GO e rGO. (c) e (d) immagini TEM rispettivamente dei campioni GO e rGO.

3.2 Esfoliazione di grafite mediante processo idrotermale e tecnica ad ultrasuoni

In questo capitolo si propone un metodo top down per l'ottenimento di grafene a partire dalla grafite pura, basato sul trattamento idrotermale della stessa, in una soluzione

acquosa, seguito da un trattamento di sonicazione in acetone. Il trattamento idrotermale avviene in una soluzione a concentrazione variabile di un surfattante tensioattivo quale il CTAB (bromuro di esadeciltrimetilammonio). Le molecole di CTAB sono caratterizzate da un gruppo di testa cationico e da una coda costituita da una catena alchilica [143]. Oltre a diminuire la tensione superficiale della soluzione, facilitando dunque l'intercalazione della stessa all'interno degli strati di carbonio, il ruolo principale del CTAB è quello di permettere al gruppo cationico della molecola di essere adsorbito sulla superficie degli strati grafiteici attraverso interazioni di tipo elettrostatico [144]. Di conseguenza, le code alchiliche del surfattante causano un allargamento tra i piani grafiteici che, oltre a facilitare il processo di esfoliazione, inibiscono il successivo re-stacking degli strati grafenici (l'adsorbimento del CTAB sui foglietti di grafene esfoliato può determinare un aumento della resistività del materiale). Per le prove condotte si è utilizzata una polvere di grafite pura (+50 MESH) fornita dalla PINGDU HUADONG GRAPHITE Co.Ltd, mentre il CTAB, con purezza ≥ 98 %, è stato acquistato presso l'azienda SIGMA-ALDRICH. Sperimentalmente sono stati effettuati tre diversi trattamenti idrotermali con tre diverse concentrazioni di CTAB, seguiti da una sonicazione in acetone dalla durata di 3 h. Per le prove sono state preparate tre diverse soluzioni da 5ml, contenenti rispettivamente lo 0,001, 0,01 e lo 0,1 % in peso di CTAB. In ciascuna soluzione, sono stati successivamente dispersi 14 mg di grafite pura. Tutte le prove sono state svolte a 180 °C per una durata di 15 h, seguite dall'evaporazione in forno della fase liquida per 12 h a 80 °C. Dalle immagini SEM acquisite dopo il trattamento idrotermale, previa evaporazione in forno della fase liquida, si percepisce come all'aumentare della concentrazione di CTAB diminuisca la compattezza degli strati grafiteici (fig.3.7).

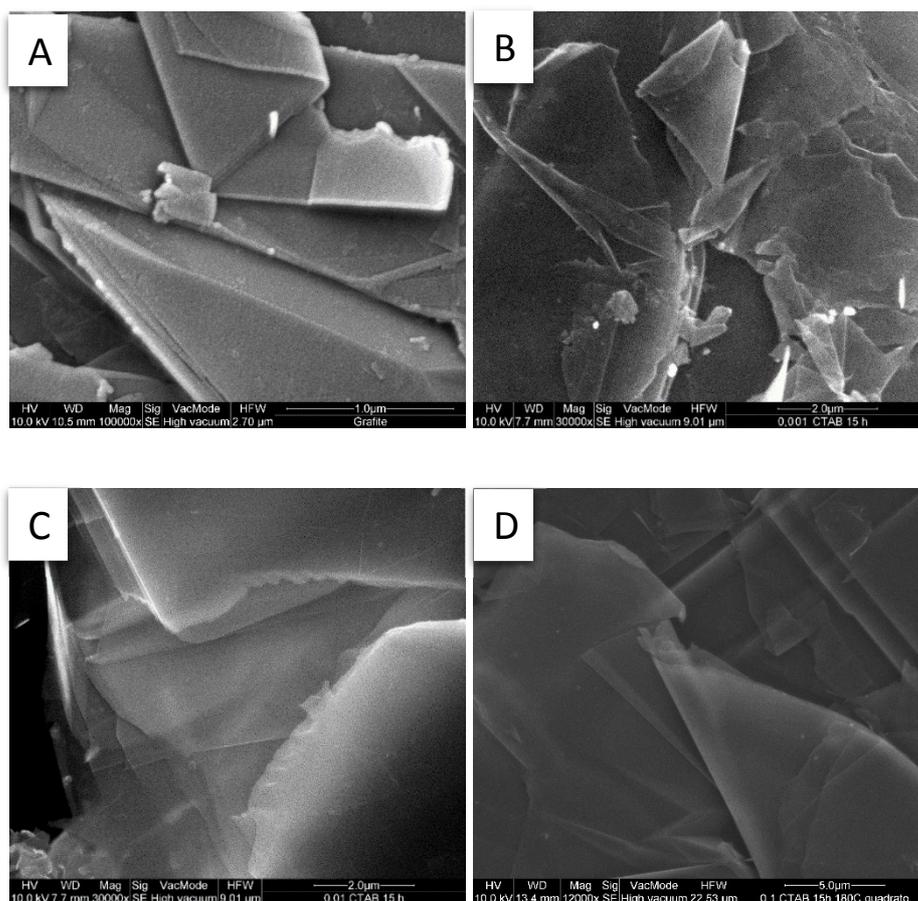


Fig. 3.7 Immagini SEM della grafite pura (a) e dopo il trattamento con lo 0,001 % (b), lo 0,01 % (c) e lo 0,1 % (d) di CTAB

In seguito al trattamento idrotermale, i prodotti sono stati dispersi in acetone e sottoposti a sonicazione per 3 h al fine di ultimare il processo di esfoliazione. Di seguito vengono riportate le immagini SEM acquisite successivamente alla sonicazione dei campioni trattati. Da un punto di vista morfologico appare evidente una maggiore irregolarità del prodotto, segno che in tutti i casi gli effetti di pressione indotti dalla sonicazione tendono a modificare il materiale. Ad ogni modo i campioni non mostrano tra loro differenze sostanziali, ad esclusione del campione di grafite non sottoposto preventivamente al processo idrotermale:

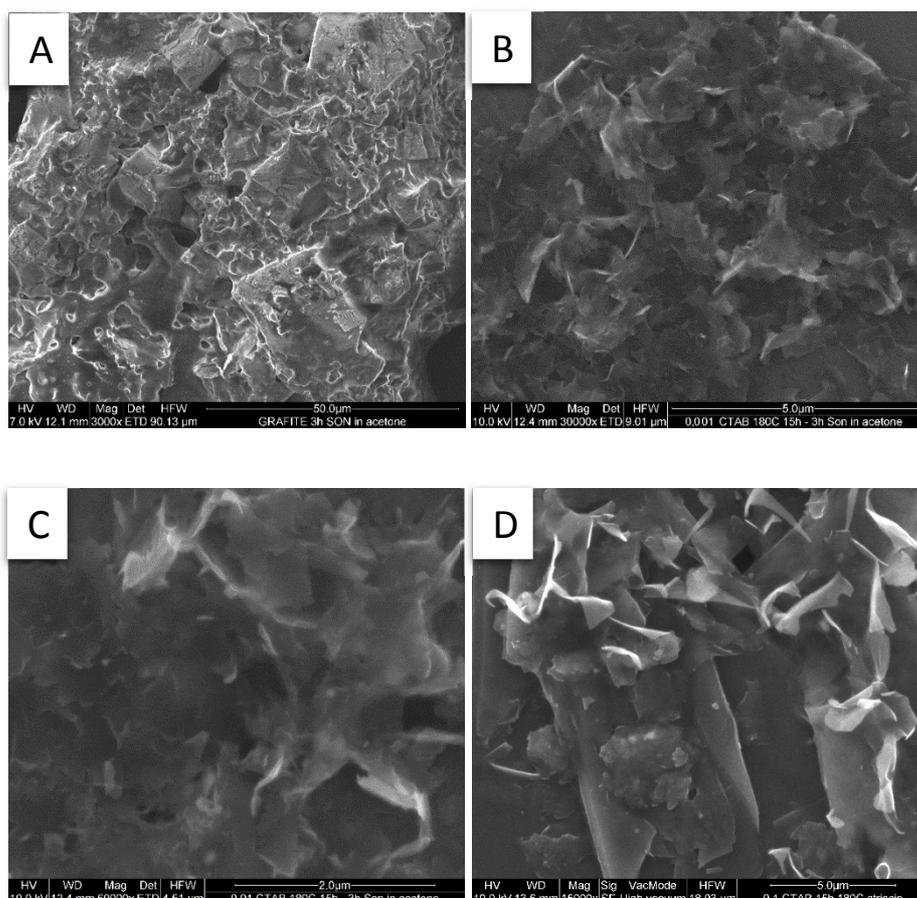


Fig. 3.8 Immagini SEM della grafite sottoposta a sonicazione, pura (a) e trattata con lo 0,001% (b), lo 0,01% (c) e lo 0,1% (d) di CTAB

Dalle analisi Raman invece (figura 3.9), si evince come all'aumentare della concentrazione del CTAB in fase di trattamento idrotermale si riesca a ottenere una più efficace esfoliazione. In particolare nello spettro Raman del prodotto trattato con la concentrazione maggiore di CTAB, si osserva la presenza dei picchi caratteristici del grafene in pochi strati in accordo con quanto riportato in letteratura [145]. Infatti in un tipico spettro Raman di grafene in pochi strati è sempre presente un picco G molto intenso intorno a un valore di numero d'onda di circa 1580 cm^{-1} associato alla vibrazione a livello planare del carbonio con atomi legati sp^2 indicativo di atomi di grafene o grafite. Ci sono poi due picchi D e D' con un valore di numero d'onda rispettivamente di circa 1350 e

1620 cm^{-1} che sono indice della presenza di difetti della struttura del grafene. È presente sempre un picco 2D con un valore di numero d'onda compreso in una regione tra 2500 e 2800 cm^{-1} , la cui morfologia fornisce il numero di strati del campione grafenico analizzato [146-151]. L'analisi Raman del campione mostra i picchi caratteristici su citati a conferma che siamo in presenza di grafene esfoliato. In particolare, l'elaborazione FIT del picco 2D con una deconvoluzione di quattro lorentziane, dimostra come in questa sperimentazione è stato possibile ottenere fiocchi grafenici anche di soli 2 strati [151-155].

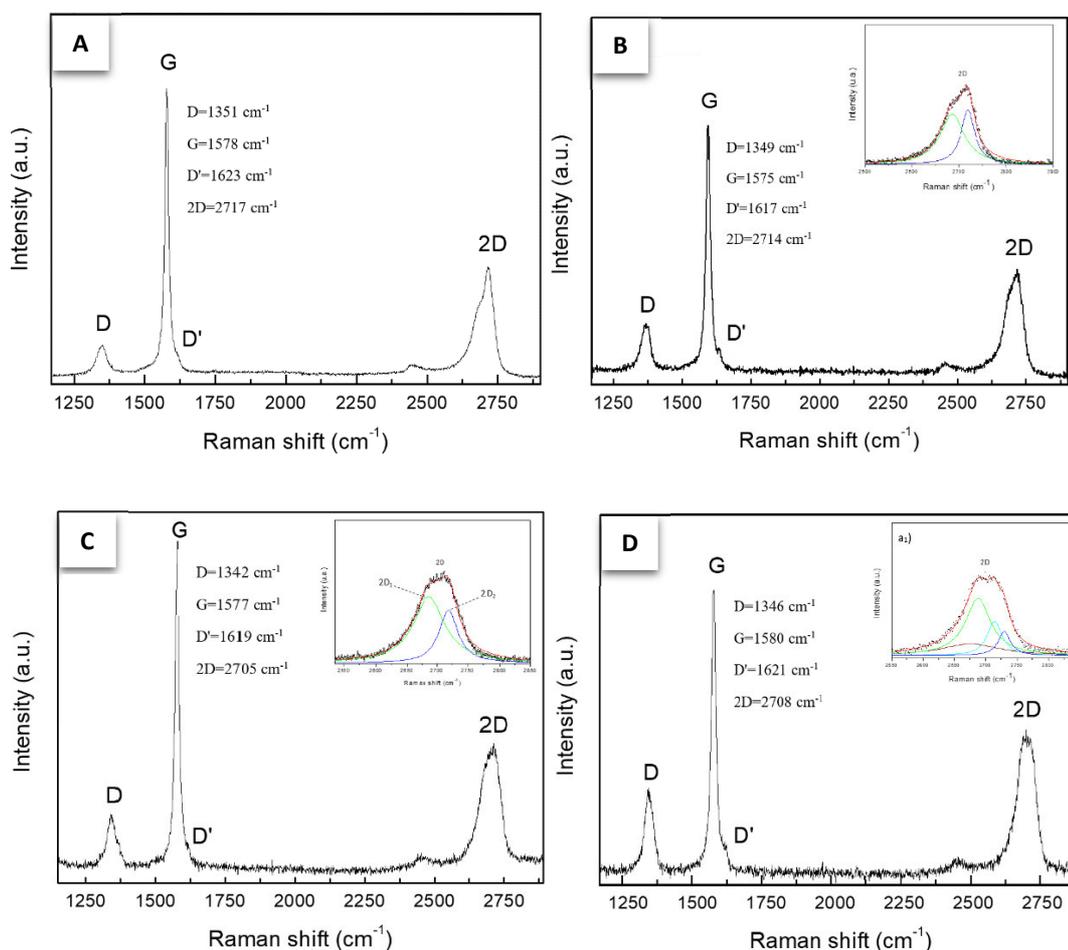


Fig. 3.9 Confronto tra gli spettri Raman dei campioni sonicati: A) grafite sonicata per 3 h in acetone senza pretrattamento idrotermale; B) grafite sonicata per 3 h in acetone pretrattata con lo 0,001% CTAB; C) grafite sonicata per 3 h in acetone pretrattata con lo 0,01% CTAB; D) grafite sonicata per 3 h in acetone pretrattata con lo 0,1% CTAB.

3.3 Sfere di carbonio sintetizzate mediante processo idrotermale da precursori di origine naturale

Saccarosio

In questo lavoro di tesi una quantità in peso pari a 0,3 grammi di saccarosio commerciale è stata aggiunta a 5 mL di H₂O distillata (concentrazione 0,18 M). La miscela è stata agitata vigorosamente fino alla solubilizzazione completa del saccarosio formando una soluzione omogenea. La soluzione prodotta è caratterizzata da un valore di pH uguale a 4,97. Una quantità pari a 3,5 grammi di questa soluzione è stata posta in un'autoclave di tipo Morey-modificato e utilizzata per effettuare la reazione idrotermale in stufa a una temperatura T=180 °C per un tempo pari a t=6 h (schema fig.3.10).



Fig. 3.10 Processo idrotermale

Succo di arancia

In questa sperimentazione, da una certa quantità di succo d'arancia avente un valore di pH pari a 3,74, sono stati ottenuti 3,5 g di residuo solido in seguito all'evaporazione della fase liquida. Il residuo solido è stato poi inserito in un'autoclave tipo Morey-modificato e utilizzato per effettuare la reazione idrotermale in stufa a una temperatura T=180 °C per un tempo pari a t=6 h (schema fig.3.11).

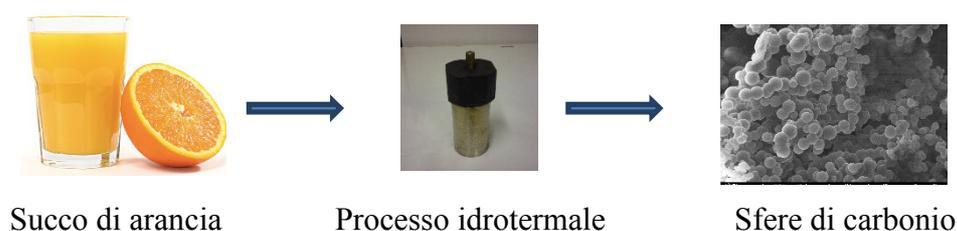


Fig. 3.11 Processo idrotermale

Succo di limone

In questa sperimentazione, da una certa quantità di succo d'arancia avente un valore di pH pari a 2,52, sono stati ottenuti 3,5 g di residuo solido in seguito all'evaporazione della fase liquida. Il residuo solido è stato poi inserito in un'autoclave tipo Morey-modificato e utilizzato per effettuare la reazione idrotermale in stufa a una temperatura $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ per un tempo pari a $t=6\text{ h}$ (schema fig.3.12).

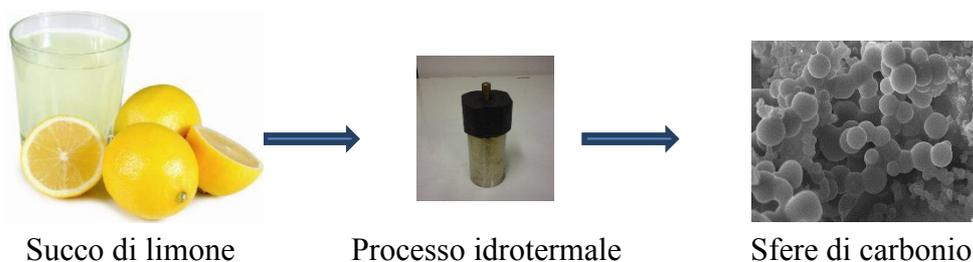


Fig.3.12 Processo idrotermale

Miele

Una soluzione omogenea è stata ottenuta aggiungendo 1 g di miele puro millefiori a 5 mL di H_2O distillata a $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed agitando vigorosamente fino all'ottenimento del completo scioglimento del miele. La soluzione iniziale presenta $\text{pH}=4,34$. 3,5 g di questa soluzione sono stati opportunamente inseriti in autoclave la quale dopo essere stata

ermeticamente chiusa è stata inserita in stufa ad una temperatura di 180 °C per un tempo pari a 6 h (schema fig. 3.13).



Fig. 3.13 Processo idrotermale

3.3.1 Risultati sperimentali

Ottimizzando i parametri del processo idrotermale, le immagini ottenute, attraverso la microscopia SEM, e le indagini svolte, tramite spettroscopia Raman, EDX, IR, XPS e XRD mostrano che è possibile ottenere sfere di carbonio utilizzando come precursori materiali di origine vegetale.

Le figure 3.14[(a)-(h)] mostrano una analisi SEM dei campioni ottenuti utilizzando come precursori: saccarosio, succo di arancia, succo di limone e miele. I campioni sono costituiti da agglomerati di particelle aventi forma sferica, di dimensioni variabili nell'ordine di pochi micron come evidenziato da una analisi sulla distribuzione dimensionale delle sfere mostrato in figura 3.15.

Nelle figure 3.16[(a)-(h)], sono riportate le immagini SEM dei campioni dopo essere stati lavati mediante acqua distillata e asciugati in stufa a $T=100$ °C per un tempo $t=10$ h. Non si notano apprezzabili differenze tra il campione lavato e quello non lavato.

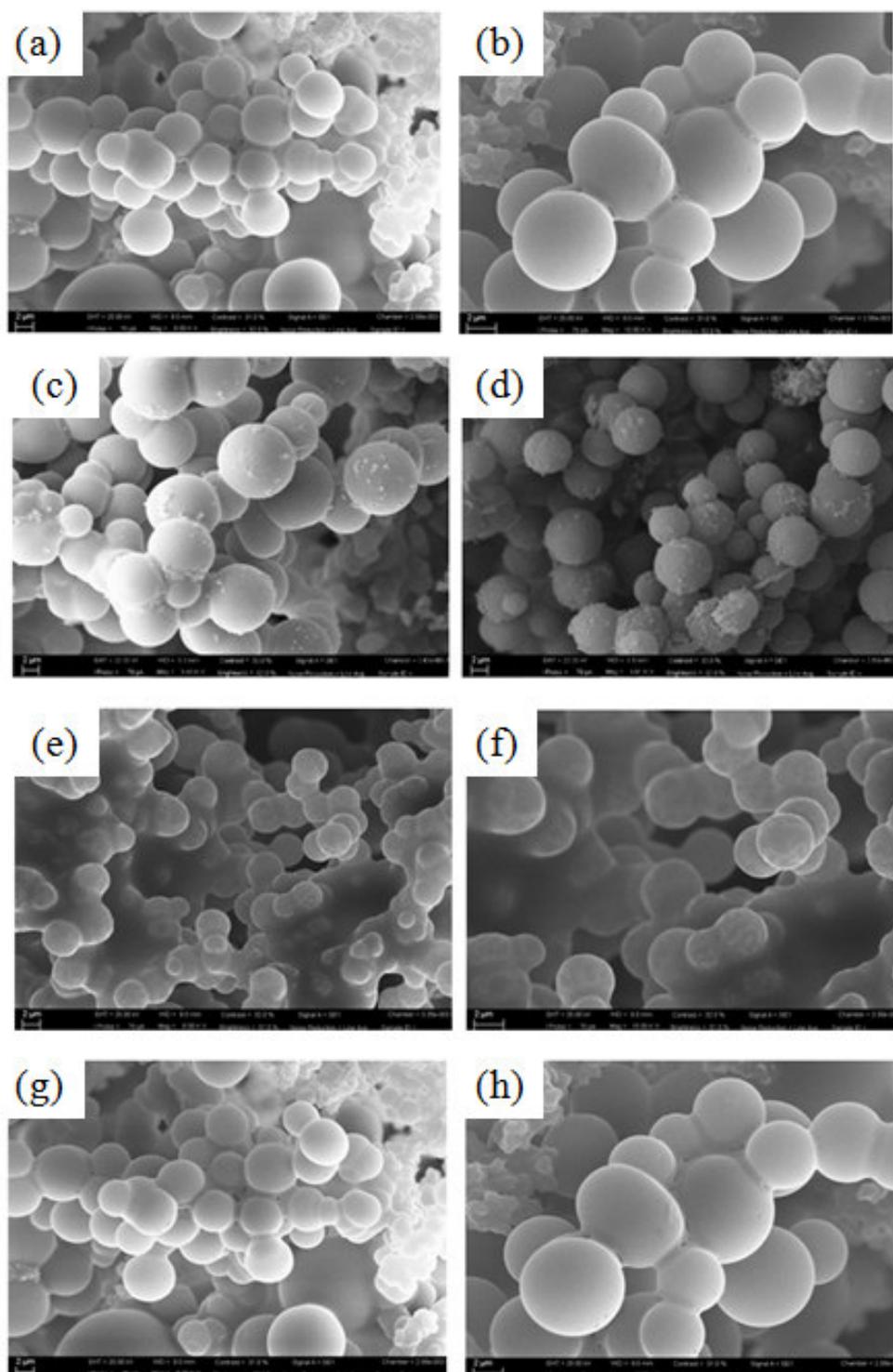


Fig. 3.14 Immagini SEM ottenute usando come precursori: (a), (b) saccarosio, (c), (d) succo di arancia, (e), (f) succo di limone, (g), (h) miele

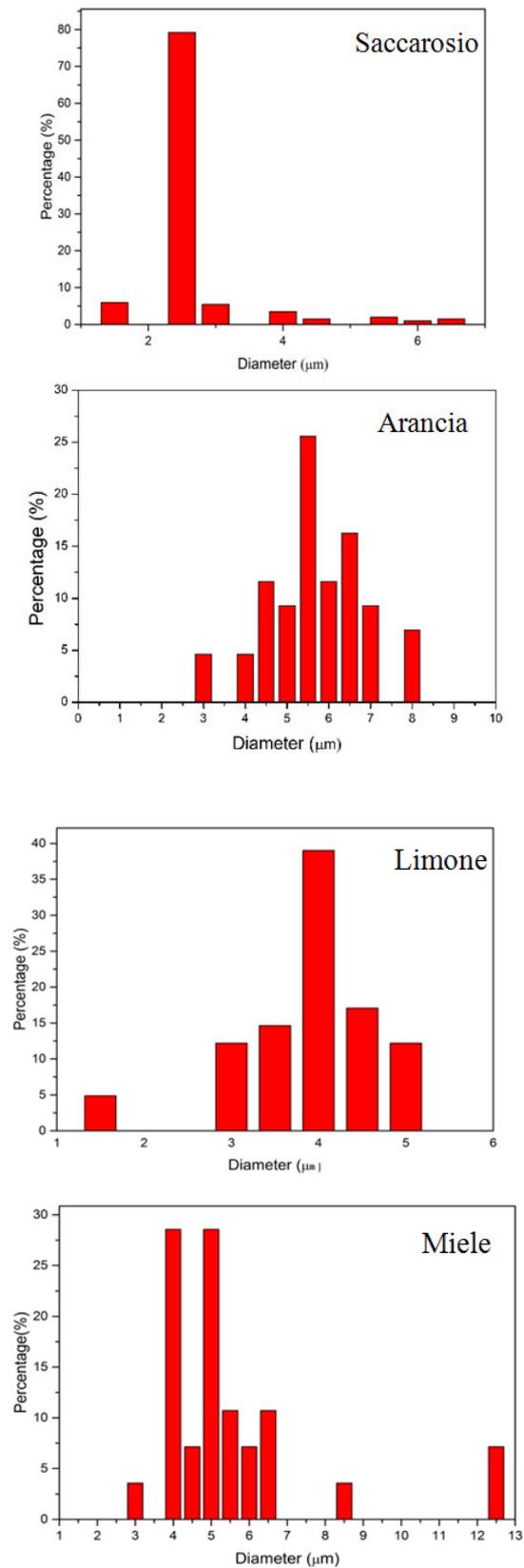


Fig. 3.15 Distribuzione dimensionale delle sfere osservate e sintetizzate usando come precursori saccarosio, succo di arancia, succo di limone, miele

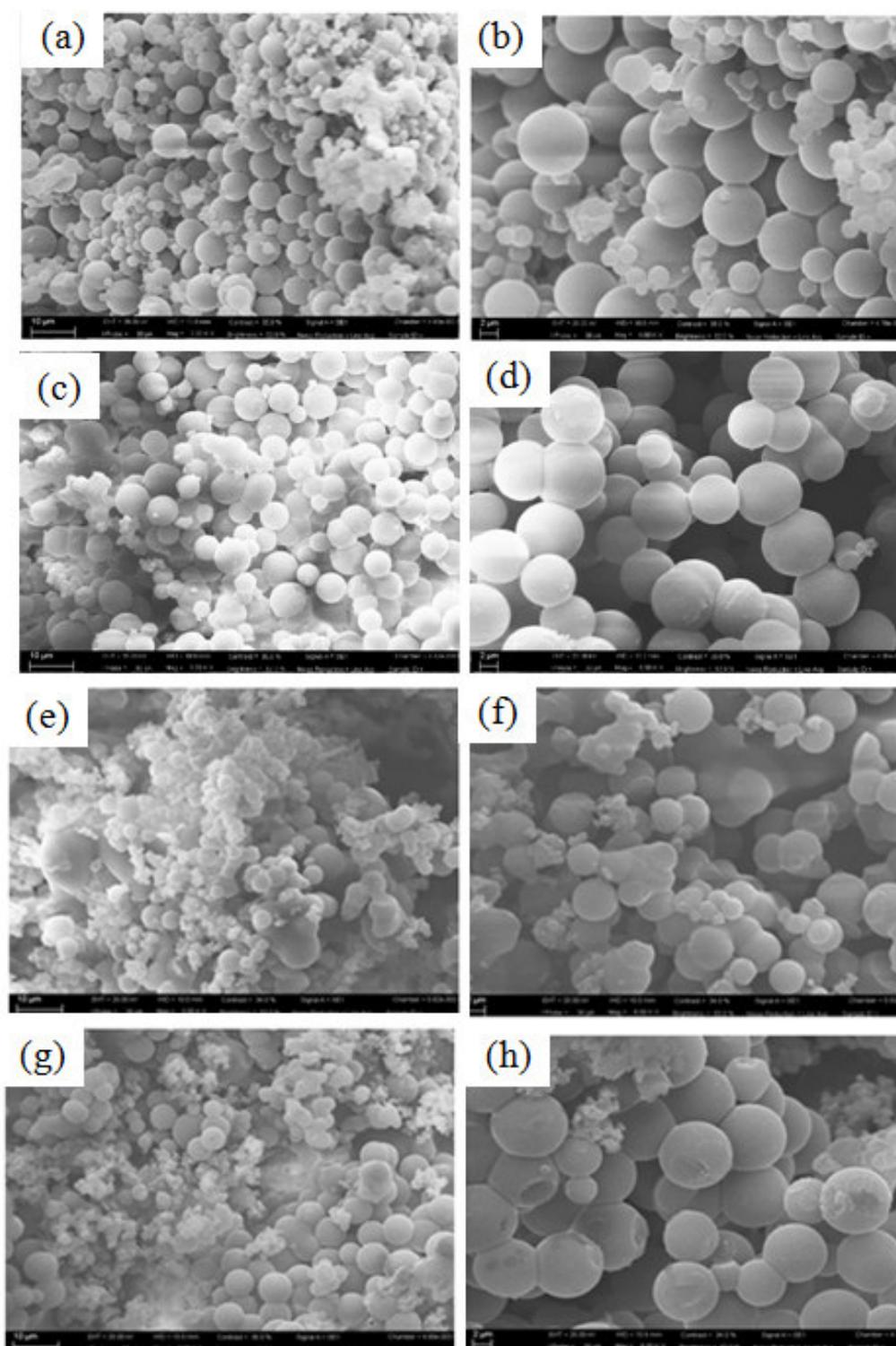


Fig. 3.16 Immagini SEM ottenute usando come precursori: (a), (b) saccarosio, (c), (d) succo di arancia, (e), (f) succo di limone, (g), (h) miele dopo aver effettuato un lavaggio mediante acqua distillata

Nei materiali grafittici, la banda G a circa 1560 cm^{-1} , corrisponde al modo E_{2g} di vibrazione dovuto allo stretching delle coppie di carbonio sp^2 , mentre la banda D attorno a 1300 cm^{-1} , dovuta al “breathing mode” degli anelli aromatici, non è attiva nella grafite perfettamente ordinata, ed è attivata dai difetti sui piani grafenici (vacanze, siti ibridizzati sp^3 e difetti di bordo). Il picco D è quindi utilizzato per stimare la presenza di difetti strutturali sul piano basale. D’altra parte, la stessa banda D, legata alla geometria esagonale degli strati, una volta attivata dai difetti può fornire informazioni circa il disordine strutturale degli anelli. Inoltre, nella grafite, è presente il picco di secondo ordine 2D a 2700 cm^{-1} , che non necessita di difetti per essere Raman-attivo. La sua forma è bimodale nella grafite, e monomodale nel grafene.

Gli spettri dei campioni sintetizzati sono mostrati in figura 3.17. I picchi D e G sono presenti, il che dimostra che siamo in presenza di un materiale con caratteristiche simili a quelle della grafite. Il picco 2D, sensibile allo “stacking” degli strati grafenici, è praticamente assente, il che permette di concludere che siamo in presenza di strati ibridizzati sp^2 che non realizzano una sovrapposizione come nel caso della grafite. Questo è quello che accade se le particelle presentano curvatura, per cui, in accordo con le immagini SEM, possiamo concludere che il nostro campione è costituito da strati con importante curvatura. Elevati raggi di curvatura, d’altra parte, possono essere realizzati solo mediante la presenza di una elevata percentuale di “anelli” pentagonali, il che determina un allargamento del picco D dovuto al “breathing mode” degli anelli.

Il rapporto di intensità D/G fornisce una misura della quantità di difetti presenti nella struttura sp^2 .

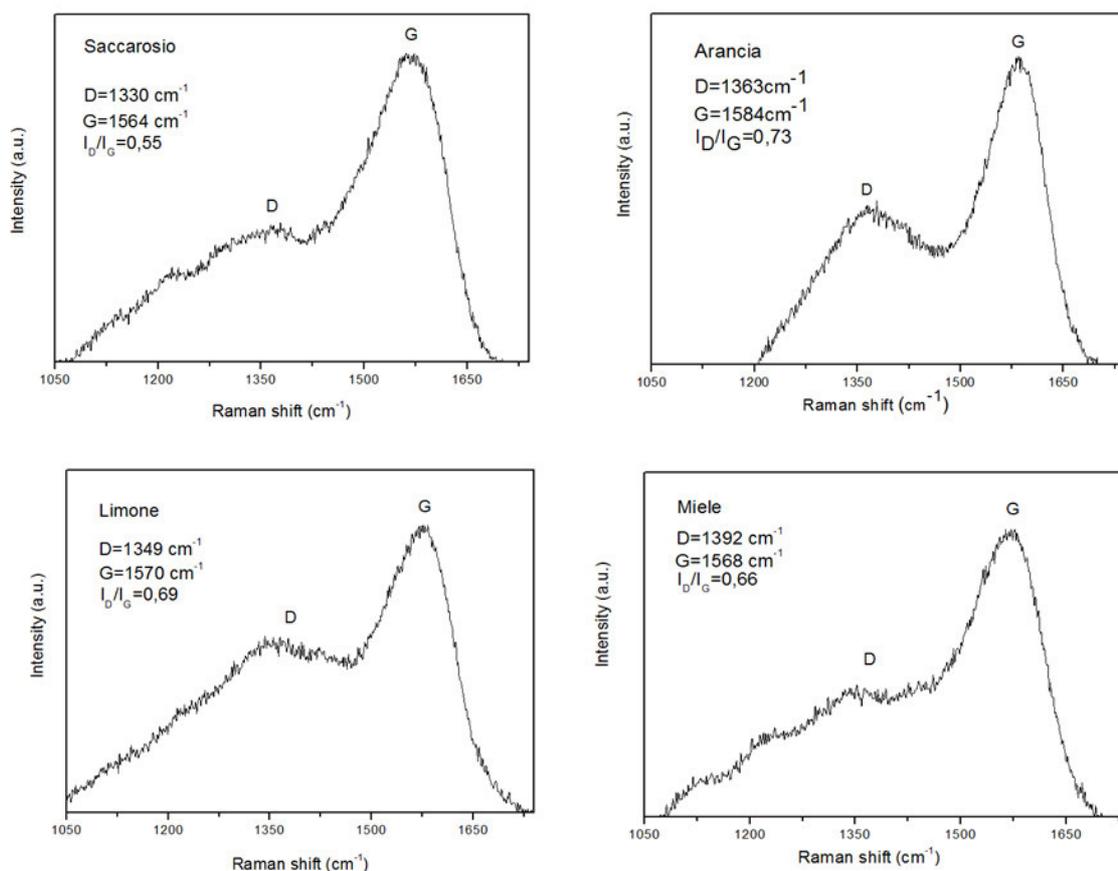


Fig. 3.17 Spettri Raman ottenuti usando come precursori: saccarosio, succo di arancia, succo di limone e miele

In figura 3.18 è riportata l'analisi EDX dei campioni. L'analisi mostra la presenza di atomi di carbonio pari al 73%, 65%, 77% e 66% nei casi in cui i precursori utilizzati siano, rispettivamente, saccarosio, succo di arancia, succo di limone e miele. Si osserva la presenza di ossigeno, indice di ossidazione. La presenza di atomi di Au è dovuta al film di metallizzazione. Si evince che i campioni ottenuti sono formati, quasi esclusivamente, da agglomerati sferici di carbonio. L'analisi IR (figura 3.19), mostra la presenza di diversi picchi corrispondenti a relativi gruppi funzionali. In linea con i risultati in letteratura [156-160] troviamo gruppi OH, C-H, C=O, C=C, C-O-C e C-H (fuori piano-fp) che indicano la presenza di elementi quali carbonio, ossigeno e idrogeno. La presenza di questi elementi è concorde con quanto rilevato con le altre tecniche di caratterizzazione usate.

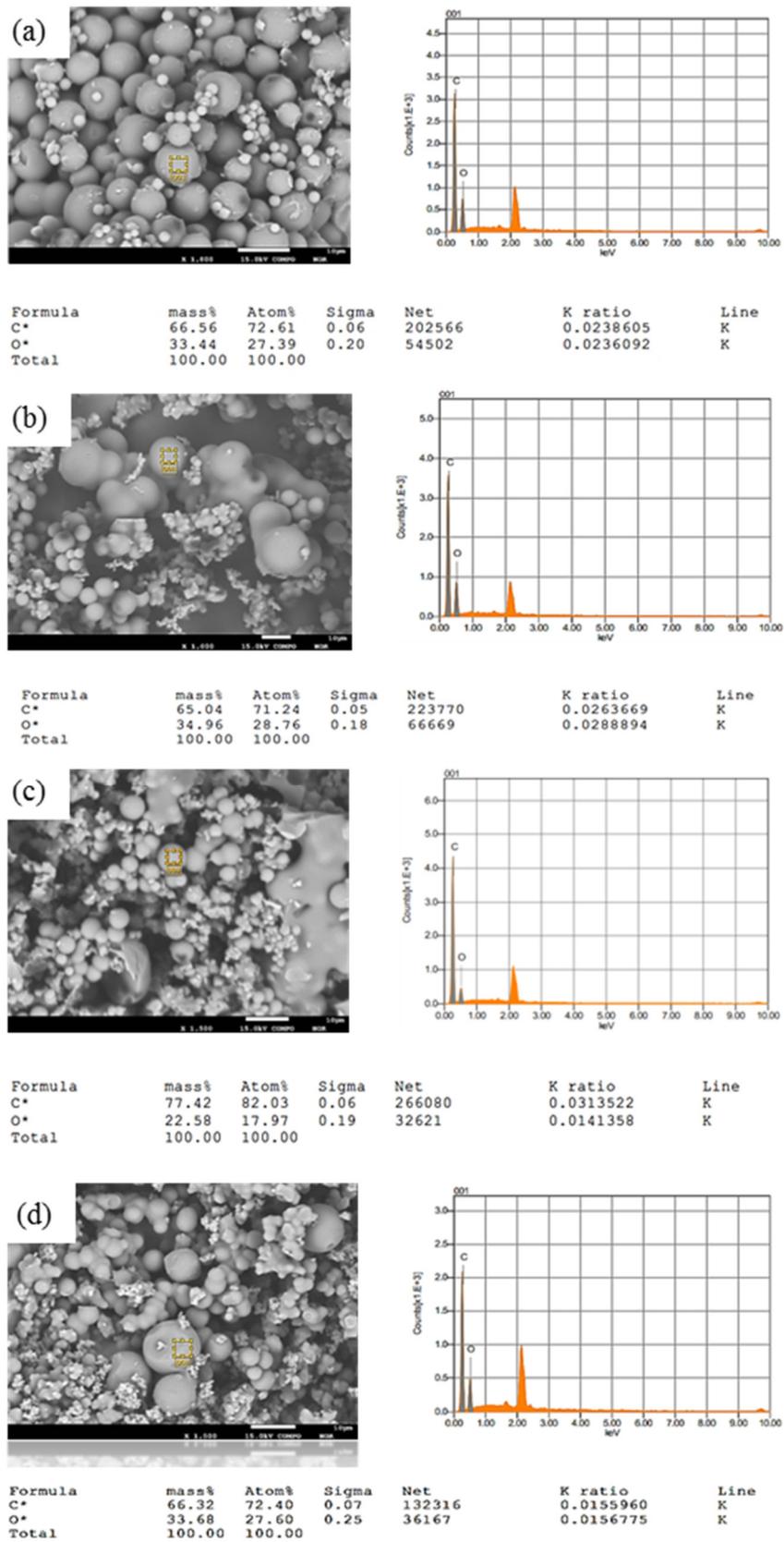


Fig. 3.18 Analisi EDX delle sfere di carbonio ottenuta usando come precursori: (a) saccarosio, (b) succo di arancia, (c) succo di limone e (d) miele

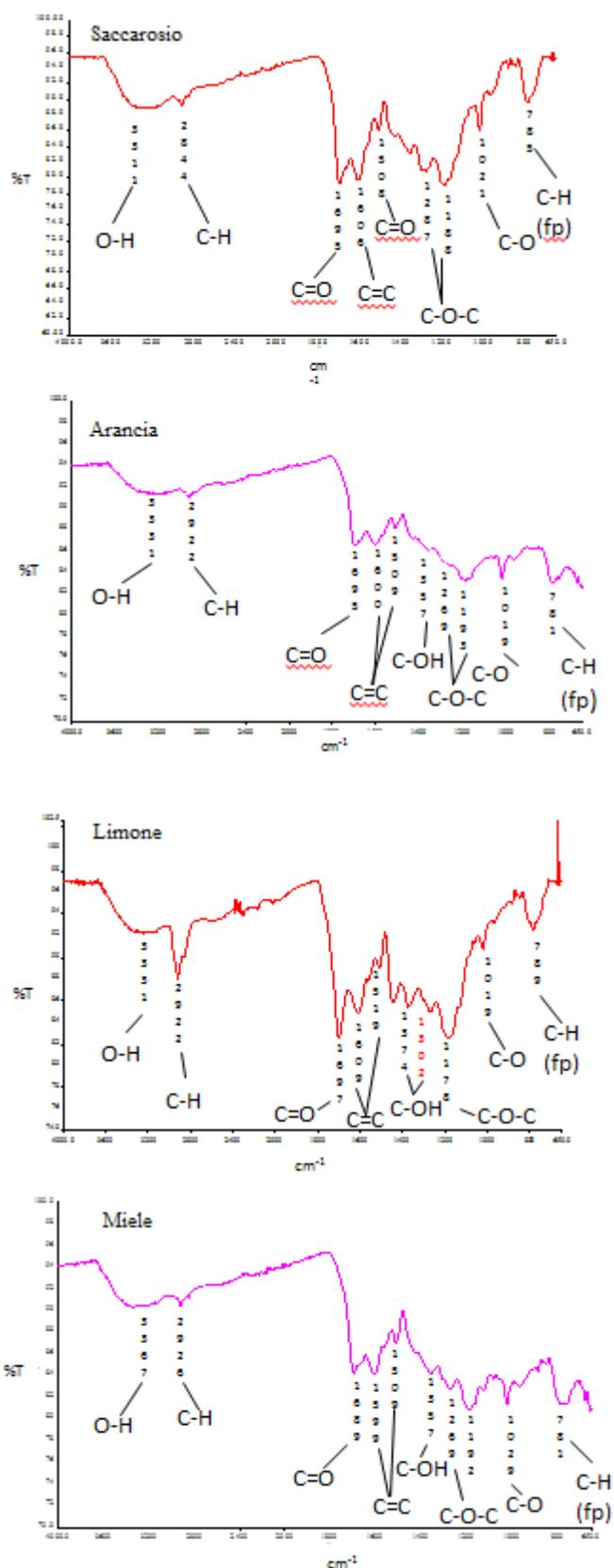


Fig. 3.19 Analisi IR delle sfere di carbonio ottenuta usando come precursori saccarosio, succo di arancia, succo di limone e miele

L'analisi XPS dei campioni (figura 3.20) mostra la presenza di due picchi a circa 532 eV e 284 eV, associati rispettivamente all'ossigeno ed al carbonio.

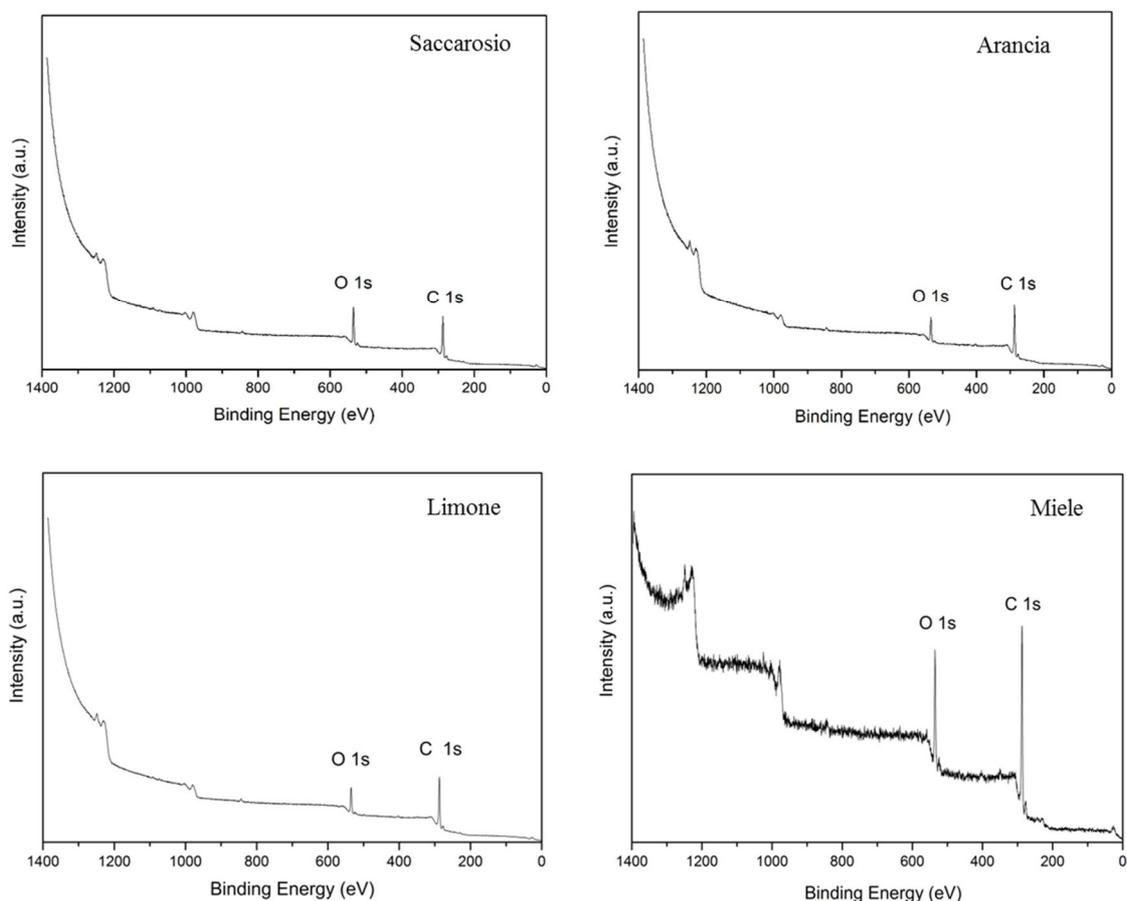


Fig.3.20 Analisi IR delle sfere di carbonio ottenuta usando come precursori saccarosio, succo di arancia, succo di limone e miele

In figura 3.21 sono riportati i fit delle regioni C 1s e O 1s per i campioni sintetizzati. Il fit riguardante il picco C 1s evidenzia due contributi a 284,1 e 286,1 eV dovuti, rispettivamente, al carbonio grafítico e a gruppi fenolici, alcool ed eteri [161]. Il picco O 1s esibisce due picchi di deconvoluzione a 531,0 e 532,4 eV che sono associati rispettivamente ai gruppi C=O e C-OH/C-O-C. I risultati sono in accordo con quanto rilevato nelle analisi IR.

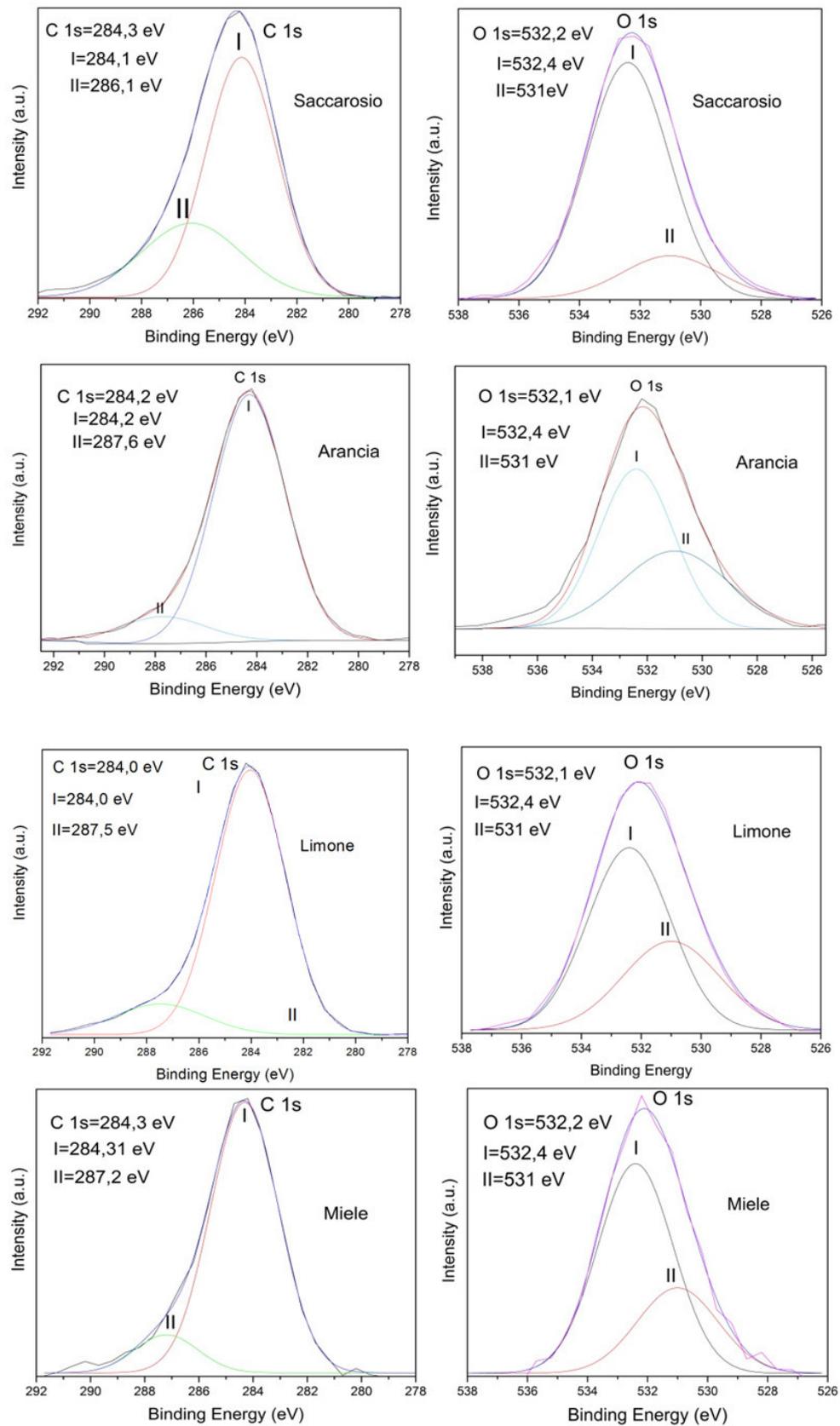


Fig. 3.21 Fit dei picchi C 1s e O 1s dei campioni di sfere di carbonio ottenute da precursori vegetali: saccarosio, succo di arancia, succo di limone e miele

Nella Tabella 3.1 sono mostrate le concentrazioni di C e O presenti nei campioni sintetizzati mediante sintesi idrotermale.

	Saccarosio	Arancia	Limone	Miele
C(%)	73	83	83	79
O(%)	27	17	17	21

Tabella 3.1 Concentrazioni di C e O presenti nelle delle sfere di carbonio ottenute usando come precursori saccarosio, succo di arancia, succo di limone e miele

In figura 3.22 sono riportate le misure XRD delle sfere di carbonio ottenute mediante processo idrotermale. Tale caratterizzazione, ha prodotto spettri che, come da aspettativa, riportano un andamento tipico delle strutture grafittiche. Come da manuale, si osservano infatti un picco a $2\theta=28^\circ$, dovuto al piano [1 0 0], e un secondo picco per intensità, attorno a $2\theta=41^\circ$, che ricade allo stesso valore del picco relativo al piano [0 0 2] della grafite.

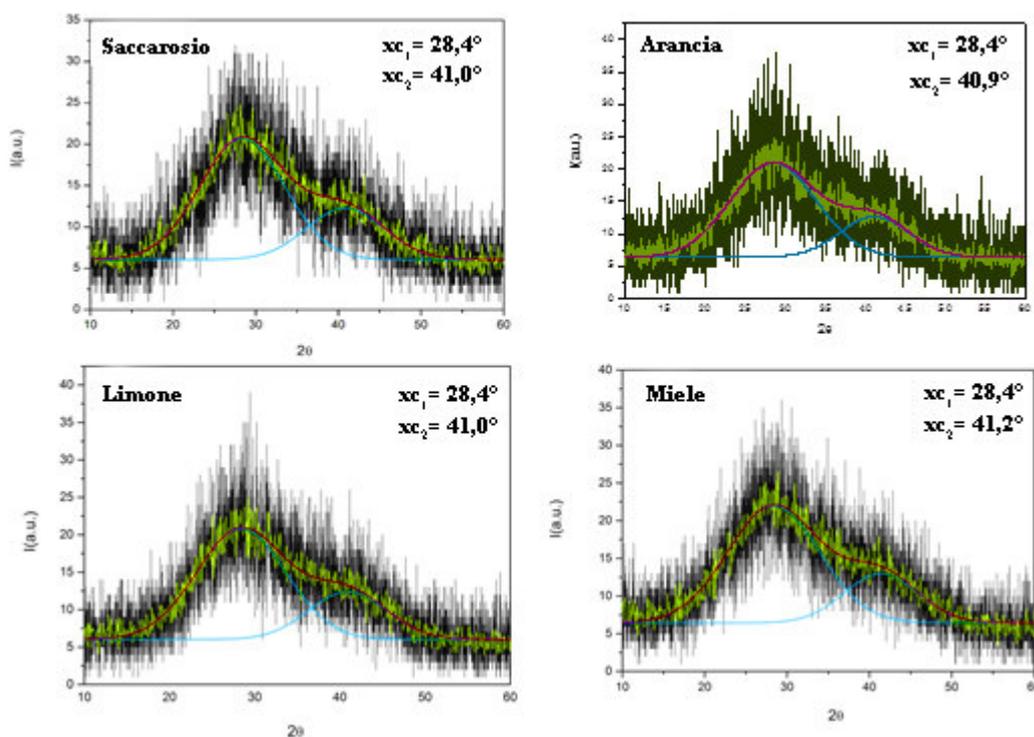


Fig. 3.22 Analisi XRD delle sfere di carbonio ottenuta usando come precursori saccarosio, succo di arancia, succo di limone e miele

3.3.2 Attivazione e caratterizzazione di sfere di carbonio sintetizzate utilizzando come precursore il succo di arancia

Le sfere di carbonio ottenute a partire dal succo di arancia, sono state attivate mediante KOH. 200 mg di campione sono stato miscelato sotto agitazione per un tempo pari a 1 h alla temperatura di 60 °C con 600 mg di KOH (rapporto in peso 1:3) in soluzione acquosa.

Al termine della miscelazione è stato lasciato asciugare in stufa a 80 °C per 12 h. Successivamente è stato attivato a 800 °C per 1h con una rampa termica di 5 °C/min con contemporaneo flusso di azoto, in un calcinatore tubolare (*Carbolite-Gero*). Al termine dell'attivazione il prodotto è stato neutralizzato con una soluzione 5 M di HCl e filtrato attraverso ripetuti lavaggi con acqua ultra pura. Infine è stato lasciato ad asciugare per 24 h a 80 °C ottenendo una massa finale pari a 90 mg.

Analisi TEM

Una analisi TEM è stata condotta sul campione tal quale e sul campione attivato. La superficie delle sfere prima dell'attivazione risulta molto più liscia rispetto a quelle che hanno subito il processo di attivazione che le ha rese porose.

Il contorno infatti nel primo caso [figura 3.23 (a-c-e)] è molto netto e non mostra trasparenze evidenti. Nel secondo caso invece [figura 3.23 (b-d-f)] il contorno non esprime un taglio netto, ma evidenzia un marcato frastagliamento con delle nette trasparenze segno del fatto che la struttura superficiale ha subito modifiche sostanziali a seguito del trattamento di attivazione.

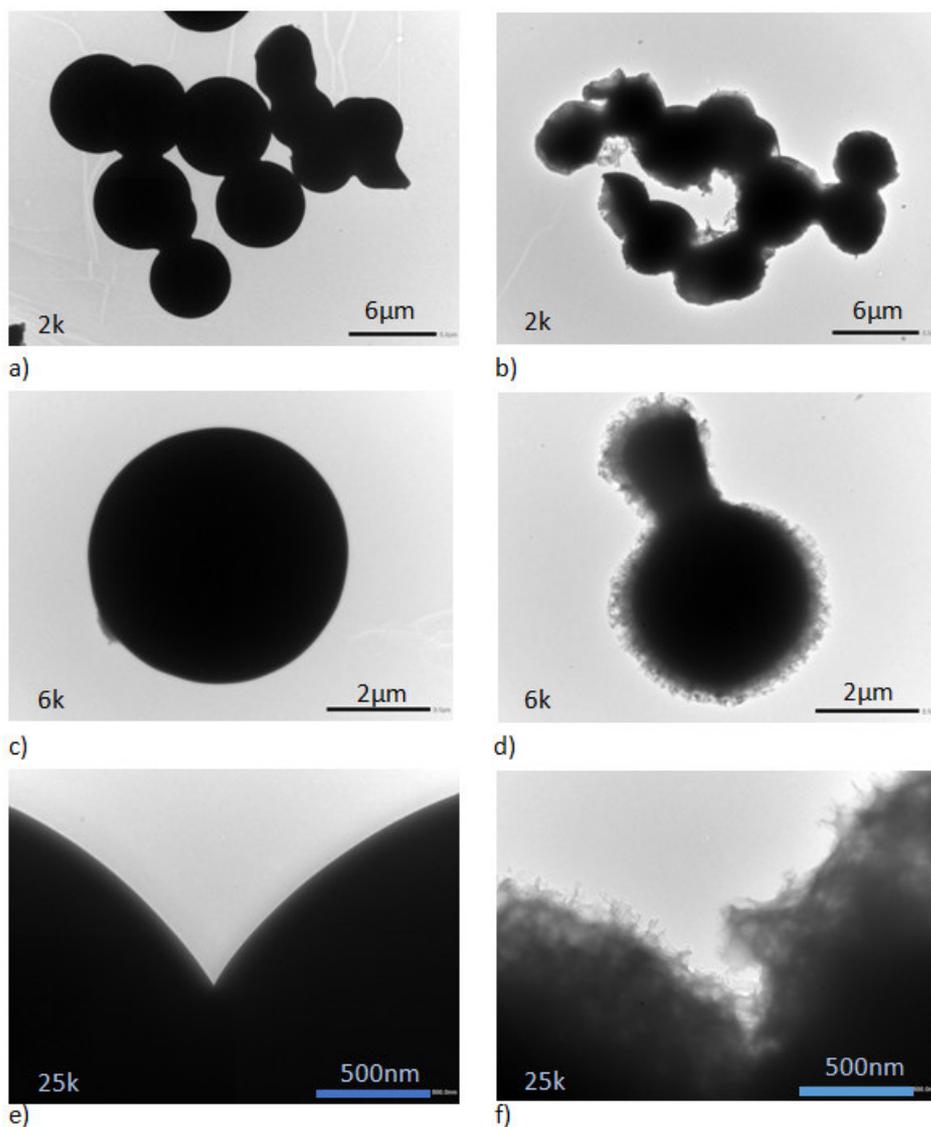


Fig. 3.23 Immagini TEM delle sfere di carbonio ottenute da una reazione idrotermale di puro succo di arancia a $T=180^{\circ}\text{C}$ e $t=6\text{h}$: a) c) d) prima dell'attivazione; b) d) f) dopo l'attivazione

Caratterizzazione porosimetrica

L'isoterma di adsorbimento misurata dopo l'attivazione del campione (figura 3.24), ripercorre l'isoterma di tipo 1, caratteristica dei materiali totalmente microporosi. A pressioni relative molto basse si osserva un aumento quasi verticale delle moli adsorbite; a $P/P^0 = 0,03$ presenta un "ginocchio" oltre il quale si ha un plateau che è indice di una mancanza di ulteriore adsorbimento, nonostante l'aumento di pressione. Infine, a

pressioni prossime a quelle di saturazione, l'isoterma tende a divergere. Raggiunta la pressione di saturazione, comincia la liquefazione del gas e dunque l'aumento repentino della curva è dovuto ad un aumento delle moli sottratte al gas che non passano allo stato di adsorbite ma a quello di liquido. Attraverso il software del porosimetro, è stato possibile applicare il metodo DFT (density functional theory) per ricavare la distribuzione dimensionale dei pori mostrata in figura 3.25. Si osserva una predominanza di micropori, con dimensioni intorno ad 1 nm, che garantiscono la miglior efficienza per l'adsorbimento degli ioni.

L'area specifica del campione tal quale e del campione attivato presenta avere valori pari a $10 \text{ m}^2/\text{g}$ e $1725 \text{ m}^2/\text{g}$, rispettivamente. Quest'ultimo risultato suggerisce come le sfere di carbonio prodotte in questo studio possano essere potenzialmente utilizzate in varie applicazioni industriali, quali ad esempio quelle che riguardano l'accumulo di energia.

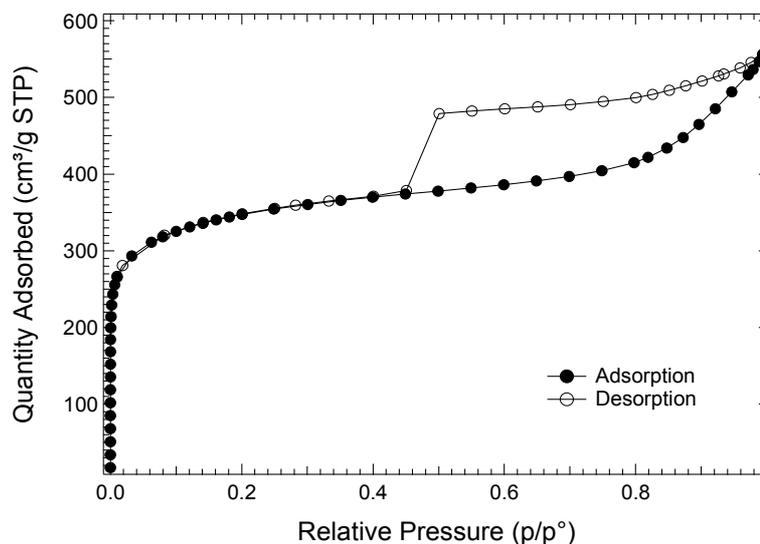


Fig. 3.24 Isotherma di adsorbimento-desorbimento

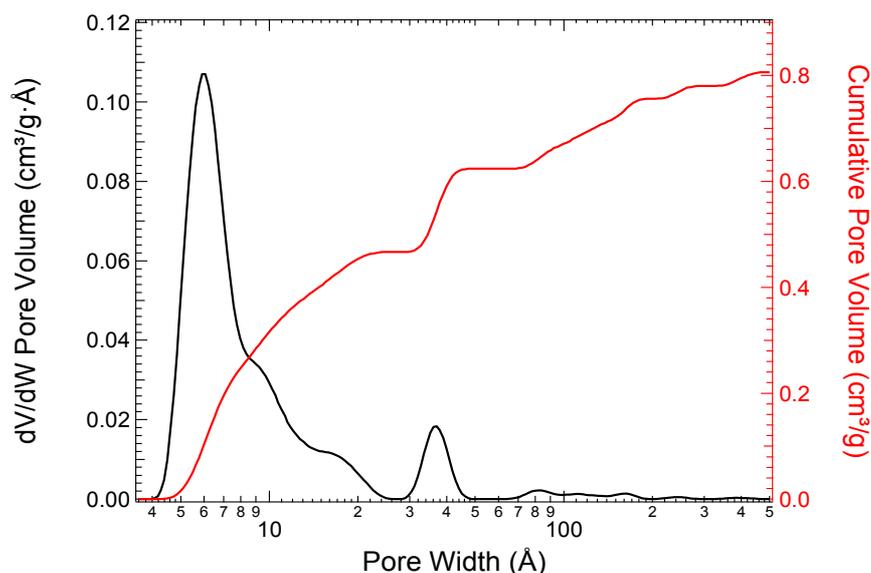


Fig. 3.25 Distribuzione dimensionale dei pori ottenuta con il modello DFT

3.3.3 Analisi di assorbanza e fluorescenza della frazione liquida

Allo scopo di verificare l'eventuale presenza di nano-particelle di carbonio nella parte liquida risultante dal processo idrotermale, è stata analizzata una parte di frazione liquida ottenuta da una reazione effettuata a una temperatura di $T=180\text{ °C}$ e per un tempo $t=6\text{ h}$ usando come reagente di partenza puro succo di arancia. Il liquido è stato dapprima centrifugato a 3000 giri/min per un tempo $t=15\text{ min}$ allo scopo di separare le parti più pesanti da quelle leggere quindi disperse nella sospensione liquida. Successivamente una opportuna quantità di campione è stata inserita in una cuvetta di quarzo e ne è stata fatta una misura di assorbanza con lo spettrometro in fibra Avantes mod. Avaspec 2048. Da come si evince nella figura 3.26, il liquido assorbe tutte le frequenze della banda UV.

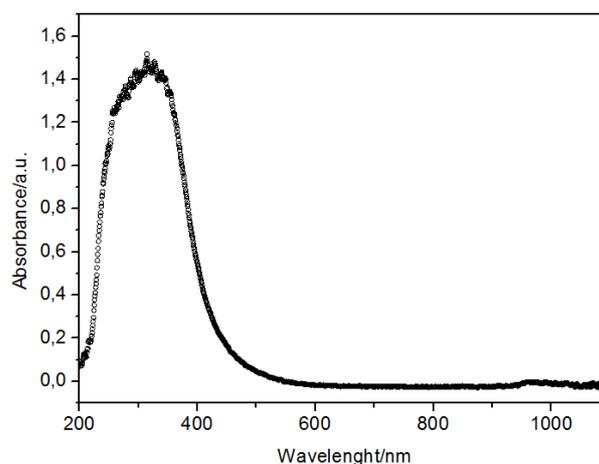
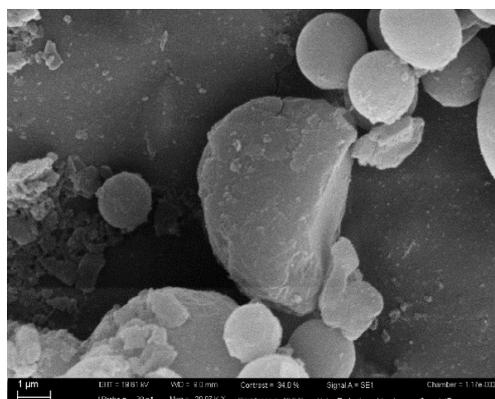


Fig. 3.26 Spettro di assorbanza

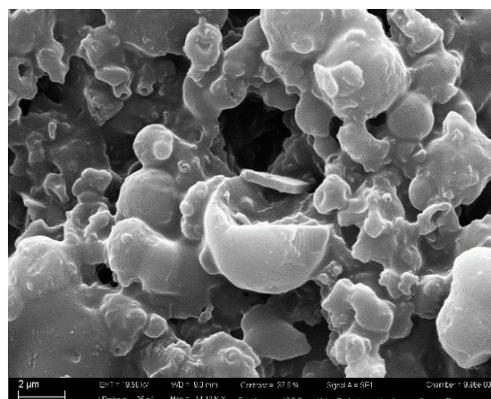
Successivamente è stata effettuata una misura di fluorescenza dello stesso liquido con la terza armonica ($\lambda=355$ nm) del laser impulsato Q-switched Nd-YAG (Continuum, mod. Surelite II). Dall'analisi non risulta una fluorescenza apprezzabile per cui se ne desume che pur ipotizzando la presenza di nano-particelle di carbonio, ad esempio quantum-dots [162], essi non sono presenti in quantità apprezzabile e comunque non con la strumentazione e la metodologia a disposizione.

3.3.4 Verifica se le sfere di carbonio ottenute siano cave o piene

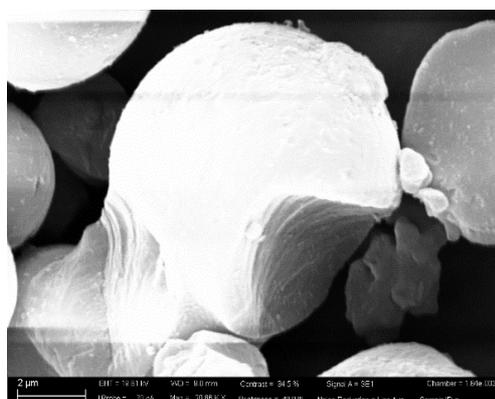
Al fine di verificare se le sfere di carbonio ottenute con le precedenti sperimentazioni siano cave o piene, sono state sonicate in 4 ml di acqua distillata per un tempo $t=1.5$ h e analizzate al SEM. Nelle figure seguenti, dalla visione delle sfere sezionate si evince che per tutti i reagenti usati risultano piene.



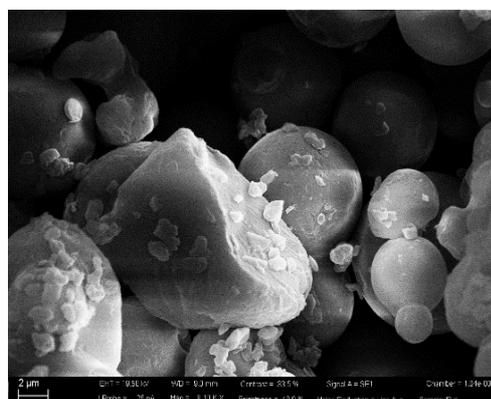
SACCAROSIO



LIMONE



ARANCIA



MIELE

Fig. 3.27 Analisi SEM delle sfere di carbonio sezionate: risultano piene

3.3.5 Nota sulle analisi SEM

Prima delle analisi SEM le sfere di carbonio sono state metallizzate con un film di oro. La metallizzazione si è resa necessaria per aumentare la qualità delle immagini SEM. In figura 3.28 sono riportate due immagini di sfere di carbonio ottenute nei nostri esperimenti. Come si può notare senza il film di metallizzazione la qualità delle immagini è scadente. Come è noto ci sono diversi fattori che possono influenzare la qualità delle immagini SEM. Tra questi la non ottimale conduzione elettrica dei materiali analizzati.

Le sfere ottenute con i nostri esperimenti contengono un'alta percentuale di carbonio, ma in parte sono presenti gruppi funzionali ossigenati. A causa di questo fatto, probabilmente, la conduzione elettrica ai fini dell'indagine SEM potrebbe non essere del tutto ottimale e di qui l'insufficienza nella qualità delle immagini. Con la metallizzazione in oro il problema viene risolto. In alternativa alla metallizzazione si poteva tentare una variazione della pressione di esercizio dello strumento, ma il nostro apparato non consentiva questa metodologia.

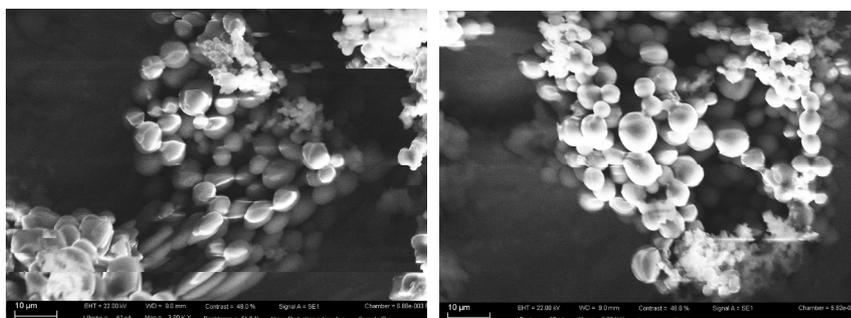


Fig. 3.28 Immagini SEM di sfere di carbonio senza metallizzazione

Conclusioni

Dal 2004, con l'isolamento di un singolo strato di grafite, chiamato *grafene*, grazie all'opera dei fisici russi Andrej Gejm e Konstantin Novosëlov dell'Università di Manchester, i materiali a base di carbonio hanno riscontrato in tutto il mondo scientifico un forte rilancio canalizzando un grandissimo interesse. Già prima, scaturirono una nutrita attenzione i fullereni, e cioè particolari allotropi del carbonio di *forma sferica* (tra i più noti il C₆₀) per la cui scoperta nel 1985, Harold Kroto dall'Università di Sussex, James Heath, Seán O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley dalla Rice University, ricevettero il premio Nobel per la chimica nel 1996. A oggi sono noti diversi allotropi del carbonio ognuno con particolari caratteristiche. La grande attenzione per questa tipologia di materiali è dovuta alle numerose proprietà possedute e alle molteplici applicazioni di utilizzo nell'industria dei nano/micro materiali. Nel tempo sono stati sviluppati (o adattati) diversi metodi per la produzione di derivati carboniosi e sono state utilizzate numerose tecniche per la loro caratterizzazione.

Da circa un ventennio a questa parte, con particolare riferimento alla sottoscrizione del trattato internazionale di Kyoto nel 1997 (e poi ancora con i successivi accordi internazionali che lo hanno sostituito), è balzata alla ribalta l'attenzione alla tematica della tutela ambientale. A causa della crisi energetica del '73, nacque l'importante e sempre più attuale concetto di *sviluppo sostenibile* che nella sancita versione universale del rapporto Brundtland (documento pubblicato nel 1987 dalla Commissione Mondiale sull'Ambiente e lo Sviluppo) si enuncia nel seguente modo: "Lo sviluppo sostenibile, lungi dall'essere una definitiva condizione di armonia, è piuttosto processo di cambiamento tale per cui lo sfruttamento delle risorse, la direzione degli investimenti, l'orientamento dello sviluppo tecnologico e i cambiamenti istituzionali siano resi coerenti con i bisogni futuri oltre che con gli attuali". Se ne deduce fattivamente una corsa a livello mondiale verso pratiche meno inquinanti, più economiche/ecosostenibili ed energeticamente votate all'ottimizzazione e al risparmio. Ciò riguarda anche e soprattutto i processi industriali e i prodotti che ne derivano.

Questo lavoro, nel perseguire i concetti su espressi, ha avuto lo scopo di sperimentare la possibilità di ottenere materiali a base di carbonio con metodi innovativi, a basso impatto ambientale ed economici, usando anche reagenti di partenza naturali, rinnovabili (oltre che nella prospettiva del riciclo) e anche potenzialmente provenienti dagli scarti

alimentari. In particolare, sono state seguite tre linee sperimentali: una atta a ottenere GO e rGO con un metodo innovativo ed ecologico; una atta a ottenere grafene esfoliato introducendo il metodo idrotermale alla tecnica usuale; e l'altra atta a ottenere microsfele di carbonio attraverso il metodo idrotermale.

Lo sviluppo di un metodo ecologico per la preparazione di GO e rGO consta nell'esclusione dell' NaNO_3 nell'ossidazione e aggiungendo CA nella riduzione, il quale si è dimostrato un agente riducente efficace ed economico per GO. Le misurazioni EDS hanno mostrato che, sotto vigorosa agitazione, è possibile ottenere una riduzione efficace con tempi di contatto tra GO e CA compresi tra 30 e 90 minuti. Gli spettri UV-visibili hanno confermato la riduzione di GO in rGO. L'analisi FTIR ha dimostrato la presenza di gruppi funzionali dell'ossigeno che sono diminuiti di intensità dopo la riduzione. La stabilità termica di rGO è risultata essere superiore rispetto a GO. Gli spettri Raman hanno evidenziato un'alta intensità del picco D in GO che indica la presenza di difetti basali/del bordo. Le acquisizioni SEM hanno mostrato uno strato semitrasparente relativamente privo di impurità. Le analisi TEM hanno mostrato la presenza di fogli apparentemente più sottili e regolari per quel che riguarda il campione rGO rispetto al campione GO. Il metodo proposto oltre a prevenire lo sviluppo di gas tossici, evita procedure di sonicazione prolungate e fasi di lavaggio complicate, rendendolo attraente per la preparazione di grafene ossidato su larga scala.

Il metodo idrotermale è protagonista nell'ottenimento del grafene esfoliato e delle sfere di carbonio. Questo metodo è economico, a basso impatto ambientale ed è ben rodato (da come si evince nella letteratura di riferimento) per il trattamento di biomasse e rifiuti da biomassa. I prodotti finali, sono stati caratterizzati all'occorrenza con le tecniche SEM, RAMAN, EDX, IR, XPS, XRD, TEM e BET.

Il grafene in pochi strati è molto utile per diverse applicazioni industriali, quali gli inchiostri (sospensione liquida), i nanocompositi, i ricoprimenti, etc. L'esfoliazione di grafite in fase liquida è stata ottenuta aggiungendo il processo idrotermale al procedimento classico che prevede la sola sonicazione della grafite. Lo scopo è stato quello di ridurre fortemente i tempi di sonicazione. Sono state effettuate sperimentazioni con l'uso di soluzioni contenenti surfattante CTAB/ H_2O in percentuale variabile. A ogni esperimento è stata aggiunta la stessa quantità di grafite pura. Il prodotto ottenuto dopo il processo idrotermale, in base ai diversi esperimenti, è stato poi sonicato in acetone, per

un tempo pari a 3 h. Le varie prove hanno confermato l'ottenimento di grafite esfoliata in pochi strati con tempi di sonicazione più bassi rispetto al metodo classico riportato in letteratura. In particolare i risultati migliori sono stati ottenuti con grafite pura inserita in una concentrazione di 0.1 % CTAB e 99.9 % H₂O, dopo un processo idrotermale a T=180 °C e t=15 h e una sonicazione di 3 h in acetone, dove è stato possibile esfoliare fiocchi grafenici fino di soli due strati. La forte riduzione dei tempi di sonicazione, rispetto al metodo classico, rende la procedura appetibile per applicazioni su larga scala.

Dalla letteratura di riferimento si evince che i materiali carboniosi ottenuti da trattamento idrotermale di biomassa, una volta attivati, sono idonei per le applicazioni industriali tra cui, alcune delle più rilevanti, sono quelle che riguardano l'accumulo di energia e le bonifiche ambientali. Le microsfele di carbonio sono particolari materiali risultati utili in tal senso. Partendo da un reagente classico utilizzato in letteratura, il saccarosio, ne è stata testata una soluzione acquosa, al fine di ottenere sfere di carbonio e verificare il metodo idrotermale nel nostro laboratorio. La prova ha avuto successo e attraverso altre sperimentazioni, è stata dimostrata la possibilità di ottenere sfere di carbonio con reagenti naturali, quali miele (in soluzione acquosa), puro succo di arancia, puro succo di limone. Tutte le sfere prodotte con i diversi reagenti mostrano alcune caratteristiche simili, soprattutto per quel che riguarda la principale composizione e cioè che sono a base di carbonio, evinta in particolar modo dalle analisi RAMAN e EDX. In tal senso i risultati sono in linea con le sfere di carbonio ottenute con altri tipi di reagenti, da come si evince dalla letteratura. L'analisi BET di sfere ottenute con succo di arancia per una reazione a T=180 °C e t=6 h mostra una superficie specifica bassa. Tuttavia, per mezzo dell'attivazione con KOH, lo stesso campione alla successiva ripetizione della misura BET, ha ottenuto una superficie specifica di circa 1725 m²/g. Questo risultato è in linea (e anche nel merito migliorativo) con quanto riportato in letteratura con riferimento ad altri materiali carboniosi simili attivati e dimostra l'uso potenziale delle sfere ottenute da puro succo di arancia nelle applicazioni industriali (ad esempio per l'utilizzo nella realizzazione di supercondensatori). Con lo scopo di una ulteriore verifica della porosità delle sfere è stata effettuata un'analisi TEM prima e dopo l'attivazione. Il risultato ha mostrato una netta differenza tra le sfere non trattate e quelle attivate, dove nel secondo caso risulta presente una marcata rugosità superficiale. Anche se non è stato possibile effettuare la BET per tutte le sfere ottenute con i vari reagenti, data la similitudine dei

risultati delle caratterizzazioni, ipotizziamo con un buon margine di attendibilità che l'attivazione porterebbe a un risultato potenzialmente utile.

In definitiva, questo lavoro fornisce evidenze sperimentali sulla possibilità di ottenere nuovi materiali carboniosi potenzialmente utili per diverse applicazioni usando metodi a basso impatto ambientale ed economici. La strada tracciata è certamente una base per ulteriori studi finalizzati allo sviluppo di un processo industriale che si incanala nell'ottica della sostenibilità ambientale. In particolare, il processo idrotermale, è economico e a basso impatto ambientale e prodotti carboniosi utili, possono anche essere formati con materiali di partenza quali biomasse, comprese quelle di scarto e di tipo alimentare.

Publicazioni

Sono stati pubblicati i seguenti articoli scientifici relativi ai lavori contenuti in questa Tesi:

- *Nanomaterials* 2020, 10, 279; doi:10.3390/nano10020279
 - Tipologia: Communication
 - Titolo: Toward Large-Scale Production of Oxidized Graphene
 - Autori: Talia Tene, Gabriela Tubon Usca, Marco Guevara, Raul Molina, **Francesco Veltri**, Melvin Arias, Lorenzo S. Caputi, Cristian Vacacela Gomez
 - Pubblicato: 6 Febbraio 2020

- *Nanomaterials* 2020, 10, 655; doi:10.3390/nano10040655
 - Titolo: Porous Carbon Materials Obtained by Hydrothermal Carbonization of Orange Juice
 - Autori: **Francesco Veltri**, Francesca Alessandro, Andrea Scarcello, Amerigo Beneduci, Melvin Arias Polanco, Denia Cid Perez, Cristian Vacacela Gomez, Adalgisa Tavolaro, Girolamo Giordano, Lorenzo S. Caputi
 - Pubblicato: 01 Aprile 2020

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. Rigault - **Introduzione alla cristallografia** - LIBRERIA EDITRICE UNIVERSITARIA & BELLA - TORINO – 1983
- [2] Simona Galli, Massimo Moret, Pietro Roversi - **Cristallografia: la visione a Raggi X** Zaccaria Editore – Napoli – 2014
- [3] Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, **The Nature of the Chemical Bond**, Cornell University Pres, (1960)
- [4] Mikhail I. Katsnelson - **Graphene: carbon in two dimensions** - Elsevier Ltd, Vol. 10, Num. 1-2 (2007)
- [5] Amanda M. Schrand, Suzanne A. Ciftan Hens & Olga A. Shenderova - **Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications** - Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Vol. 34 - Pages 18-74 (2009)
- [6] Kelly, B.T. - **Physics of graphite** - Applied Science; London - 477 p - 1981
- [7] Rebecca S. Edwards and Karl S. Coleman - **Graphene synthesis: relationship to applications** - Nanoscale, 5, 38-51 (2013)
- [8] Wonbong Choi, Indranil Lahiri, Raghunandan Seelaboyina, Yong Soo Kang - **Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review** - Journal Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences - Volume 35, Issue 1 (2010)
- [9] N. D. Mermin, **Crystalline Order in Two Dimensions** - Physical Review – Vol. 176, Num. 1 (1968)
- [10] Jannik C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth & S. Roth - **The structure of suspended graphene sheets** – Nature, volume 446, pages 60–63 (2007)
- [11] K. Geim & K. S. Novoselov - **The rise of graphene** - Nature Materials, vol. 6, pages 183–191 (2007)
- [12] K. S. Novoselov, V.I.Falko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab & K. Kim - **A roadmap for graphene** - Nature - Volume 490, (2012)

- [13] By Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, and Rodney S. Ruoff - **Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications** - Adv. Mater., 22, 3906–3924 (2010)
- [14] D. Dragoman, and M. Dragoman - **Giant thermoelectric effect in graphene** - Appl. Phys. Lett. 91, 203116 (2007)
- [15] Changgu et al., **Strength of Monolayer Graphene Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic** – Science, 321-385 (2008)
- [16] K.S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S.V. Morozov, H.L. Stormer, U. Zeitler, J.C. Maan, G.S. Boebinger, P. Kim & A.K. Geim – **Room-Temperature Quantum Hall Effect in Graphene** - Science, Vol. 315, Issue 5817, pp. 137 (2007)
- [17] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan & A. C. Ferrari - **Graphene photonics and optoelectronics** - Nature Photonics volume 4, pages 611–622 (2010)
- [18] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim - **The electronic properties of graphene** - Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009)
- [19] K. S. Novoselov, S. V. Morozov, T. M. G. Mohinddin, L. A. Ponomarenko, D. C. Elias, R. Yang, I. I. Barbolina, P. Blake, T. J. Booth, D. Jiang, J. Giesbers - **Electronic properties of graphene** - Phys. stat. sol. (b) 244, No. 11, 4106–4111 (2007)
- [20] P. R. Wallace, **The Band Theory of Graphite**, Phys. Rev. 71, 622 – (1947)
- [21] Johan Nilsson, A. H. Castro Neto, F. Guinea and N. M. R. Peres - **Electronic properties of graphene multilayers** - Phys. Rev. Lett. 97, 266801 (2006)
- [22] Yuxing Yang et al. - **Bottom-up Fabrication of Graphene on Silicon/Silica Substrate via a Facile Soft-hard Template Approach** - Scientific Reports, 5:13480 (2015)
- [23] Jonathan N. Coleman et al. - **Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials** - Science 331, 68 (2011)
- [24] By Jonathan N. Coleman - **Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene** - Adv. Funct. Mater., 19, 3680–3695 (2009)

- [25] Artur Ciesielskia and Paolo Samorì - **Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation** - Chem. Soc. Rev., 43, 381-398 (2014)
- [26] Athanasios B. Bourlinos, Vasilios Georgakilas, Radek Zboril, Theodore A. Steriotis, and Athanasios K. Stubos - **Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes** – SMALL, 5, No. 16, 1841–1845 (2009)
- [27] Daniele Nuvoli, Valeria Alzari, Roberta Sanna, Sergio Scognamillo, Massimo Piccinini, Josè Mariany and Alberto Mariani, Laura Peponi - **The production of concentrated dispersions of few-layer graphene by the direct exfoliation of graphite in organosilanes** - Nanoscale Research Letters, 7:674 (2012)
- [28] Xianjun Liu, Bo Hu, Baoche Cui, Hongjing Han, Qing Ma, Baohui Wang - **Liquid-phase Exfoliation of Graphite to Produce High-quality Graphene** - J. of Appl. Sci. and Eng. Inno., Vol.2 No.7, pp. 240-244 (2015)
- [29] Wencheng Du, Jie Lu, Peipei Sun, Yinyan Zhu, Xiaoqing Jiang - **Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high-quality graphene** - Chemical Physics Letters 198–201, 568–569 (2013)
- [30] Jinseon Kim - **Direct exfoliation and dispersion of two-dimensional materials in pure water via temperature control** – NATURE COMMUNICATIONS, 6:8294 (2015)
- [31] Yenny Hernandez et al. - **High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite** - VOL 3 (2008)
- [32] Rekha Narayan and Sang Ouk Kim - **Surfactant mediated liquid phase exfoliation of graphene** - Narayan and Kim Nano Convergence 2:20 (2015)
- [33] Jonathan N. Coleman - **Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene** - ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, Vol. 46, No. 114–22 (2013)
- [34] Keith R. Paton et al. - **Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids** - NATURE MATERIALS (2014)
- [35] Longxiu Zhu, Xin Zhao, Yingzhi Li, Xinyi Yu, Chen Li, Qinghua Zhang - **High-quality production of graphene by liquid-phase exfoliation of expanded graphite** - Materials Chemistry and Physics 137 984-990 (2013)

- [36] Fumiya Mori, Masatoshi Kubouchi and Yoshihiko Arao - **Effect of graphite structures on the productivity and quality of few-layer graphene in liquid-phase exfoliation** – CHEMICAL ROUTES TO MATERIALS (2018)
- [37] M Lotya, Y Hernandez, PJ King, RJ Smith, V Nicolosi, LS Karlsson, FM Blighe, S De, Z Wang, IT McGovern - **Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions** - J Am Chem Soc 131, 3611–3620 (2009)
- [38] HW Kroto, JE Fischer, D Cox - **The fullerene** - Pergamon Press, Oxford - New York - Seoul - Tokyo (1993)
- [39] S Tomita, T Sakurai, H Ohta, M Fujii - **Structure and electronic properties of carbon onions**, The Journal of Chemical Physics - 114(17):7477-7482 (2001)
- [40] Amit A. Deshmukh, Sabelo D. Mhlanga, Neil J. Coville - **Carbon spheres** – Materials Science and Engineering R 70, 1–28 (2010)
- [41] M. Inagaki - **Discussion of the formation of nanometric texture in spherical carbon bodies** – Carbon, 35 – 5, 711-714 (1997)
- [42] Serp P., Feurer R., Kalck P., Kihn Y., Faria J.L., Figueiredo J.L. - **A chemical vapour deposition process for the production of carbon nanospheres** - CARBON, 39(4), pp. 621-626 (2001)
- [43] Vilas Ganpat, Pola Swati, Vilas Pola, Jose M. Calderon, Moreno Mun, GyuSungc, Shigeo Asaic, Aharon Gedanken, **The dependence of the oriented growth of carbon filaments on the intensity of a magnetic field**, Carbon, Volume 44, Issue 10, , Pages 1913-1918(2006)
- [44] V.G. Pol, S.V. Pol, A. Gedanken, M.-G. Sung, S. Asai, **Magnetic field guided formation of long carbon filaments (sausages)**, Carbon 42, 2738 (2004)
- [45] D.B.Buchholz, S.P.Doherty, R.P.H.Chang - **Mechanism for the growth of multiwalled carbon-nanotubes from carbon black** – Carbon, Vol 41, 1625-1634 – (2003)
- [46] André R. Studart, Ho Cheung Shum and David A. Weitz, **Arrested Coalescence of Particle-coated Droplets into Nonspherical Supracolloidal Structures** - J. Phys. Chem. B, 113 (12), pp 3914–3919 (2009)

- [47] Yi Zheng Jin et al. - **Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons** - Carbon 43, 1944–1953 (2005)
- [48] A. J. Romero-Anaya, M. Ouzzine, M. A. Lillo-Rodenas, and A. Linares-Solano - **Spherical carbons: synthesis, characterization and activation processes** - Carbon, vol. 68, pp. 296–307 (2014)
- [49] Q. Qian, S. Shao, F. Yan, and G. Yuan - **Direct removal of trace ionic iodide from acetic acid via porous carbon spheres** - Journal of Colloid and Interface Science, vol. 328, no. 2, pp. 257–262 (2008)
- [50] D. Ugarte - **Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation** - Nature, vol. 359, no. 6397, pp. 707–709 (1992)
- [51] W. A. de Heer and D. Ugarte - **Carbon onions produced by heat treatment of carbon soot and their relation to the 217.5nm interstellar absorption feature** - Chemical Physics Letters, vol. 207, no. 4–6, pp. 480–486 (1993)
- [52] Z. C. Kang and Z. L. Wang - **Mixed-valent oxide-catalytic carbonization for synthesis of monodispersed nano sized carbon spheres** - Philosophical Magazine Part B, vol. 73, pp. 905–929 (1996)
- [53] T. Stockli, J.-M. Bonard, A. Chatelain, Z. L. Wang, and P. Stadelmann - **Plasmon excitations in graphitic carbon spheres** - Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, vol. 57, no. 24, pp. 15599–15612 (1998)
- [54] Sijin Li, Andreea Pasc, Vanessa Fierro and Alain Celzard - **Hollow carbon spheres, synthesis and applications a review** - J. Mater. Chem. A, 4, 12686 (2016)
- [55] Rui Li and Abolghasem Shahbazi - **A Review of Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates for Carbon Spheres preparation** - Tr Ren Energy, Vol. 1, No. 1, 43-56 (2015)
- [56] J. Lee J. Kim T. Hyeon - **Recent Progress in the Synthesis of Porous Carbon Materials** – Advanced Materials, Vol. 18, - 16 (2006)

- [57] Nilantha P. Wickramaratne, Jiantie Xu, Min Wang, Lin Zhu, Liming Dai, and Mietek Jaroniec - **Nitrogen Enriched Porous Carbon Spheres: Attractive Materials for Supercapacitor Electrodes and CO₂ Adsorption** - Chem. Mater., 26, 2820–2828(2014)
- [58] Chun Xian Guo and Chang Ming Li - **A self-assembled hierarchical nanostructure comprising carbon spheres and graphene nanosheets for enhanced supercapacitor performance** - Energy Environ. Sci., 4, 4504–4507 (2011)
- [59] Jinpeng Han, Guiyin Xu, and Douglas R. MacFarlane, Bing Ding, Jin Pan, Hui Dou - **Porous nitrogen-doped hollow carbon spheres derived from polyaniline for high performance supercapacitors** - J. Mater. Chem. A, 2, 5352(2014)
- [60] Xiangjun Lu, Chunhai Jiang, Yangling Hu, Haichang Zhong, Yang Zhao, Xuecheng Xu, Hengzhou Liu - **Preparation of hierarchically porous carbon spheres by hydrothermal carbonization process for high-performance electrochemical capacitors** - Journal of Applied Electrochemistry (2018)
- [61] Fangwei Ma, Zhan Shi, Hui Zhao, and Shouhua Feng Liping Sun, Qiang Li, Lihua Huo, Tian Xia, Shan Gao, Guangsheng Pang - **A facile route for nitrogen-doped hollow graphitic carbon spheres with superior performance in supercapacitors** - J. Mater. Chem., 22, 13464–13468(2012)
- [62] Lu Mao, Yu Zhang, Zhigang Hu, Yating Hu, Dan Zhao, Kuan Hung Ho, and John Wang, Qingqing Ke, Huajun Liu - **Activation of sucrose-derived carbon spheres for high-performance supercapacitor electrodes** - RSC Adv., 5, 9307–9313 (2015)
- [63] Huajun Tian, Tianyi Wang, and Guoxiu Wang, Fan Zhang, Shuoqing Zhao, Steven Wan, Fengrong He - **Tunable porous carbon spheres for highperformance rechargeable batteries** - J. Mater. Chem. A, 6, 12816–12841(2018)
- [64] Chengqian Yuan, Xianhu Li, Meiye Jia, Zhixun Luo, and Jiannian Yao - **Facile Preparation of N- and O- Doped Hollow Carbon Spheres Derived from Poly(o-phenylenediamine) for Supercapacitors** - The Royal Society of Chemistry (2014)
- [65] Jian-Gan Wang, Hongzhen Liu, Huanhuan Sun, Wei Hua, Huwei Wang, Xingrui Liu, Bingqing Wei - **One-pot synthesis of nitrogen-doped ordered mesoporous carbon spheres for high-rate and long-cycle life supercapacitors** - Carbon 127, 85e92(2018)

- [66] Rezan Demir Cakan,Guanglei Cui,Maria-Magdalena Titirici,Joachim Maier and Yong-Sheng Hu, Markus Antonietti - **Hydrothermal carbon spheres containing silicon nanoparticles: synthesis and lithium storage performance** - Chem. Commun., 3759–3761 (2008)
- [67] ZHOU Xuejiao , XU Liangyou, LIU Xiyao, ZHANG Junjun, DIAO Hongchao and MA Xiaohua - **Preparation of Monodispersed Carbon Spheres via Hydrothermal Carbonization of Ascorbic Acid and Their Application in Lithium Ion Batteries** - Chem. Res. Chin. Univ., 34(4), 628—634 pp 628–634 (2018)
- [68] Kai Zhang, Qing Zhao, Zhanliang Tao, and Jun Chen - **Composite of sulfur impregnated in porous hollow carbon spheres as the cathode of Li-S batteries with high performance** - Nano Research, 6(1): 38–46 (2013)
- [69] C.Zhang, H.B.Wu, C.Yuan,Z.P. Guo and X.W.Lou - **Confining sulfur in double-shelled hollow carbon spheres for lithium-sulfur batteries** - Angewandte Chemie – International Edition, vol.51, no.38, pp.9592-9595 (2012)
- [70] X.G.Liu, S.W.Or, C.Jin, Y.H.Lv, C.Feng and Y.P.Sun - **NiO/C nanocapsules with onion-like carbon shell as anode material for lithium ion batteries** - Carbon, vol.60, pp.215–220 (2013)
- [71] K.Zhang, Q.Zhao, Z.L.Tao and J.Chen - **Compositedefulfur impregnated in porous hollow carbon spheres as the cathode of Li-S batteries with high performance** - Nano Research, vol.6, no. 1, pp.38–46 (2013)
- [72] J.H.Bang - **Hollow graphitic carbon spheres for Pt electrocatalyst support in direct methanol fuel cell** - Electrochimica Acta, vol.56, no.24, pp.8674-8679 (2011)
- [73] Jing Tang, Jian Liu, Rahul R. Salunkhe, Tao Wangd and Yusuke Yamauchi - **Nitrogen-doped hollow carbon spheres with large mesoporous shells engineered from diblock copolymer micelles** – Chemical Communications (2015)

- [74] Xinhua Qi, Nian Liub and Youfen Lianb - **Carbonaceous microspheres prepared by hydrothermal carbonization of glucose for direct use in catalytic dehydration of fructose** - RSC Adv.5, 17526-17531 (2015)
- [75] Z. H. Sun L. F. Wang P. P. Liu S. C. Wang B. Sun D. Z. Jiang F.-S. Xiao - **Magnetically Motive Porous Sphere Composite and Its Excellent Properties for the Removal of Pollutants in Water by Adsorption and Desorption Cycles** – Volume18, 1968-1971 (2006)
- [76] QinWang, XiaoyiLiang, WenmingQiao, ChaojunLiu, XiaojunLiu, LiangZhan, LichengLing - **Preparation of polystyrene-based activated carbon spheres with high surface area and their adsorption to dibenzothiophene** – Vol. 90, Pages 381-387(2009)
- [77] Nilantha P. Wickramaratne and Mietek Jaroniec - **Activated Carbon Spheres for CO₂ Adsorption** - ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (5), pp 1849–1855 (2013)
- [78] A. C. L. Tang, G.-L. Hwang, S.-J. Tsai et al. - **Biosafety of nonsurface modified carbon nanocapsules as a potential alternative to carbon nanotubes for drug delivery purposes** - PLoS ONE, vol. 7, no. 3, Article ID e32893 (2012)
- [79] Anderson M. Campos, Sergio A. S. Machado, Paulo A. Raymundo-Pereira and Osvaldo N. Oliveira, Jr. Camila D. Mendonça, Marcelo L. Calegari - **Size Control of Carbon Spherical Shells for Sensitive Detection of Paracetamol in Sweat, Saliva, and Urine** - ACS Appl. Nano Mater., 1, 654–661(2018)
- [80] Mohammed Y. Emran, Mohamed Abdeltottaleb, Mohamed A. Shenashen and Sherif A. El-Safty, Adel A. Abdelwahab - **Facile synthesis of microporous sulfur-doped carbon spheres as electrodes for ultrasensitive detection of ascorbic acid in food and pharmaceutical products** - New J. Chem., 42, 5037 - 5044 (2018)
- [81] Dong-Ping Liac, Yan-Chun Sunb, Xuan Wang, Song Wub, Shi-Cheng Han and Ying Yangc - **Development of a hollow carbon sphere absorber displaying the multiple-reflection effect to attenuate electromagnetic waves** - RSC Adv., 7, 37983-37989(2017)

- [82] Jiayi Yang, Teng Miao, Zhuo Zhang, Zhenhua Qian, Jing Zheng, Abdullah M. Asiri, Hadi M. Marwani, Jingli Xu, Min Zhang - **Nitrogen-doped hollow carbon spheres as a support for the synthesis of multifunctional composites** - *Micro & Nano Letters*, Vol. 13, Iss. 4, pp. 473–476 (2018)
- [83] Guanggui Cheng, Lingjian Dong, Lakhinder Kamboj, Tushar Khosla, Xiaodong Wang, Zhongqiang Zhang, Liqiang Guo, Noshir Pesika, Jianning Ding - **Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Hard Carbon Spheres and Their Water-Based Lubrication** – *Tribology Letters*, 65:141 (2017)
- [84] Rui Li and Abolghasem Shahbazi - **A Review of Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates for Carbon Spheres Preparation** - *Tr Ren Energy*, Vol.1, No.1, 43-56(2015)
- [85] Akshay Jain, Rajasekhar Balasubramanian, M.P. Srinivasan - **Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: A review** - *Chemical Engineering Journal* 283, 789-805 (2016)
- [86] Marie Claverie, Marta Diez- Garcia, Francois Martin and Cyril Aymonier – **Continuous Synthesis of Nanominerals in Supercritical Water** – *Chem.Eur.J.* 25, 5814-5823 (2019)
- [87] Akira Yoko, Gimyeong Seong, Takaaki Tomai and Tadafumi Adschiri – **Continuous Flow Synthesis of Nanoparticles Using Supercritical Water: Process Design, Surface Control, and Nanohybrid Materials** – *KONA Power and Particle Journal* (2018)
- [88] Wang, Q., Li, H., Chen, L., and Huang, X. **Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores.** *Carbon*, 39(14), 2211-2214 (2001)
- [89] Sevilla, M., and Fuertes, A. B. **Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides** - *Chemistry-A European Journal*, 15(16), 4195-4203 (2009)

- [90] Funke, A., and Ziegler, F. **Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering** - *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(2), 160-177 (2010)
- [91] Yi, Z., Liang, Y., Lei, X., Wang, C., and Sun, J. - **Low-temperature synthesis of nanosized disordered carbon spheres as an anode material for lithium ion batteries** - *Materials Letters*, 61(19), 4199-4203 (2007)
- [92] Aydinçak, K., Yumak, T. r., Sinag , A., and Esen, B. - **Synthesis and Characterization of Carbonaceous Materials from Saccharides (Glucose and Lactose) and Two Waste Biomasses by Hydrothermal Carbonization**-*Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26), 9145-9152 (2012)
- [93] Falco, C., Baccile, N., and Titirici, M.-M. - **Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons** - *Green Chemistry*, 13(11), 3273-3281 (2011)
- [94] Titirici, M.-M. - **Sustainable carbon materials from hydrothermal Processes** - Wiley Online Library (2013)
- [95] Li, M., Li, W., and Liu, S. - **Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose** - *Carbohydrate Research*, 346(8), 999-1004 (2011)
- [96] N. Brun, K. Sakaushi, L. Yu, L. Giebeler, J. Eckert, and M. M. Titirici - **Hydrothermal carbon-based nanostructured hollow spheres as electrode materials for high-power lithium-sulfur batteries** - *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no.16, pp. 6080–6087 (2013)
- [97] N. Baccile, G. Laurent, F. Babonneau, F. Fayon, M.-M. Titirici, and M. Antonietti - **Structural characterization of hydrothermal carbon spheres by advanced solid-state MAS 13C NMR investigations** – *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.113, no.22, pp. 9644–9654 (2009)

[98] C. Yao, Y. Shin, L.Q. Wang et al. - **Hydrothermal dehydration of aqueous fructose solutions in a closed system** - Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, no. 42, pp. 15141–15145 (2007)

[99] M.Li, W.Li, and S.X.Liu – **Control of the morphology and chemical properties of carbon spheres prepared from glucose by a hydrothermal method** - Journal of Materials Research, vol.27, no. 8, pp. 1117–1123 (2012)

[100] M. Sevilla, A.B. Fuertes - **Chemical and structural properties of carbonaceous Products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides** - Chem. Eur. J. 15 4195–4203 (2009)

[101] Y. Qi, M. Zhang, L. Qi, Y. Qi, **Mechanism for the formation and growth of carbonaceous spheres from sucrose by hydrothermal carbonization** - RSC Adv. 6 - 20814–20823 (2016)

[102] J. Ryu, Y.W. Suh, D.J. Suh, D.J. Ahn, **Hydrothermal preparation of carbon Microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds**, Carbon 48, 1990–1998(2010)

[103] V. I. Kalikmanov - **Classical nucleation theory** - vol.860 of Lecture Notes in physics, pp.17-41, Springer, Berlin, Germany (2013)

[104] D. Kavitha and C. Namasivayam - **Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon** - Bioresource Technology, vol.98, no.1, pp.14–21 (2007)

[105] V. K. La Mer - **Nucleation in phase transitions** - Industrial & Engineering Chemistry, vol.44, no.6, pp.1270-1277 (1952)

- [106] Trevor Mwenya, Huiyang Fan, Han Dai, Meicheng Li - **The Detailed Evolution of Carbon Spheres by Hydrothermal Method** - International Journal of Photoenergy 1-5 (2016)
- [107] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., ... & Boland, J. J. - **High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite** - Nature nanotechnology, 3(9), 563 (2008)
- [108] Ciesielski, A., & Samori, P. - **Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation** - Chemical Society Reviews, 43(1), 381-398 (2014)
- [109] Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., & Ruoff, R. S. - **Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications** - Advanced materials, 22(35), 3906-3924 (2010)
- [110] Zhu, Y., James, D. K., & Tour, J. M. - **New routes to graphene, graphene oxide and their related applications** - Advanced materials, 24(36), 4924-4955 (2012)
- [111] Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L., & Kaner, R. B. - **A chemical route to graphene for device applications** - Nano letters, 7(11), 3394-3398 (2007)
- [112] Eftekhari, A., & Garcia, H. - **The necessity of structural irregularities for the chemical applications of graphene** - Materials Today Chemistry, 4, 1-16 (2017)
- [113] Paton, K. R., Varrla, E., Backes, C., Smith, R. J., Khan, U., O'Neill, A., & Higgins, T. - **Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids** - Nature materials, 13(6), 624 (2014)
- [114] Vacacela Gomez, C.; Tene, T.; Guevara, M.; Tubon Usca, G.; Colcha, D.; Brito, H.; Molina, R.; Bellucci, S.; Tavolaro, A. - **Preparation of Few-Layer Graphene Dispersions from Hydrothermally Expanded Graphite** - Appl. Sci., 9, 2539 (2019)

- [115] Tubon Usca, G., Vacacela Gomez, C., Guevara, M., Tene, T., Hernandez, J., Molina, R., ... & Caputi, L. S. - **Zeolite-Assisted Shear Exfoliation of Graphite into Few-Layer Graphene** - Crystals, 9(8), 377 (2019)
- [116] He, T., Dai, Q., Huang, W., & Wang, X. - **Colloidal suspension of graphene oxide in ionic liquid as lubricant** - Applied Physics A, 124(11), 777 (2018)
- [117] Wu, T. T., & Ting, J. M. - **Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films** - Surface and Coatings Technology, 231, 487-491 (2013)
- [118] Yan, J. A., & Chou, M. Y. - **Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties** - Physical review B, 82(12), 125403 (2010)
- [119] Vacacela Gomez, C.; Robalino, E.; Haro, D.; Tene, T.; Escudero, P.; Haro, A.; Orbe, J. - **Structural and electronic properties of graphene oxide for different degree of oxidation** - Materials Today: Proceedings. 3(3), 796-802 (2016)
- [120] Sheng, Y., Tang, X., Peng, E., & Xue, J. - **Graphene oxide based fluorescent nanocomposites for cellular imaging** - Journal of Materials Chemistry B, 1(4), 512-521 (2013)
- [121] Lee, D. W., & Seo, J. W. - **sp²/sp³ carbon ratio in graphite oxide with different preparation times** - The Journal of Physical Chemistry C, 115(6), 2705-2708 (2011)
- [122] Talyzin, A. V., Mercier, G., Klechikov, A., Hedenström, M., Johnels, D., Wei, D.,.... & Moons, E. - **Brodie vs Hummers graphite oxides for preparation of multi-layered materials** - Carbon, 115, 430-440 (2017)
- [123] Poh, H. L., Šaněk, F., Ambrosi, A., Zhao, G., Sofer, Z., & Pumera, M. - **Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties** - Nanoscale, 4(11), 3515-3522 (2012)

- [124] William, S., Hummers, J. R., & Offeman, R. E. - **Preparation of graphitic oxide** - J. Am. Chem. Soc, 80(6), 1339-1339 (1958)
- [125] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. - **Improved synthesis of graphene oxide** - ACS nano, 4(8), 4806-4814 - (2010)
- [126] Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. - **An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide** - Carbon, 64, 225-229 (2013)
- [127] Paredes, J. I., Villar-Rodil, S., Fernández-Merino, M. J., Guardia, L., Martínez-Alonso, A., & Tascon, J. M. D. - **Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide** - Journal of Materials Chemistry, 21(2), 298-306 (2011)
- [128] Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H., & Kim, H. S. - **Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide** - Scientific reports, 5, 10160 (2015)
- [129] Arao, Y., & Kubouchi, M. - **High-rate production of few-layer graphene by high-power probe sonication** - Carbon, 95, 802-808 (2015)
- [130] Randviir, E. P., Brownson, D. A., & Banks, C. E. - **A decade of graphene research: production, applications and outlook** - Materials Today, 17(9), 426-432 (2014)
- [131] Ortega-Amaya, R., Matsumoto, Y., Flores-Conde, A., Pérez-Guzmán, M. A., & Ortega-López, M. - **In situ formation of rGO quantum dots during GO reduction via interaction with citric acid in aqueous medium** - Materials Research Express, 3(10), 105601 (2016)
- [132] Krishna, R., Fernandes, D. M., Venkataramana, E., Dias, C., Ventura, J., Freire, C., & Titus, E. - **Improved reduction of graphene oxide** - Materials Today: Proceedings, 2(1), 423-430 (2015)

- [133] Ahirwar, S., Mallick, S., & Bahadur, D. - **Electrochemical method to prepare graphene quantum dots and graphene oxide quantum dots** - ACS Omega, 2(11), 8343-8353 (2017)
- [134] Xu, Y., Bai, H., Lu, G., Li, C., & Shi, G. - **Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets** - Journal of the American Chemical Society, 130(18), 5856-5857 (2008)
- [135] Bouchareb, S., Doufnoune, R., Riahi, F., Cherif-Silini, H., & Lassaad, B. - **Non-covalent functionalization of graphene oxide using self-assembly of silver-triphenylphosphine for bactericidal formulations** - Materials Chemistry and Physics, 222, 122598 (2019)
- [136] Eda, G., Ball, J., Mattevi, C., Acik, M., Artiglia, L., Granozzi, G., ... & Chhowalla, M. - **Partially oxidized graphene as a precursor to graphene** - Journal of Materials Chemistry, 21(30), 11217-11223 (2011)
- [137] Babu, K. J., Nahm, K. S., & Hwang, Y. J. - **A facile one-pot green synthesis of reduced graphene oxide and its composites for non-enzymatic hydrogen peroxide sensor applications** - RSC Advances, 4(16), 7944-7951 (2014)
- [138] McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., ... & Aksay, I. A. - **Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite** - Chemistry of materials, 19(18), 4396-4404 (2007)
- [139] Bajpai, R., Roy, S., Rafiee, J., Koratkar, N., & Misra, D. S. - **Graphene supported nickel nanoparticle as a viable replacement for platinum in dye sensitized solar cells** - Nanoscale, 4(3), 926-930 (2012)
- [140] Jaworski, S., Wierzbicki, M., Sawosz, E., Jung, A., Gielerak, G., Biernat, J., ... & Stobiński, L. - **Graphene oxide-based nanocomposites decorated with silver nanoparticles as an antibacterial agent** - Nanoscale research letters, 13(1), 116 (2018)

- [141] Yin, F., Wu, S., Wang, Y., Wu, L., Yuan, P., & Wang, X. - **Self-assembly of mildly reduced graphene oxide monolayer for enhanced Raman scattering** - Journal of Solid State Chemistry, 237, 57-63 (2016)
- [142] Perumbilavil, S., Sankar, P., Priya Rose, T., & Philip, R. - **White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region** - Applied Physics Letters, 107(5), 051104 (2015)
- [143] Sajini Vadukumpully, Jinu Paul, Suresh Valiyaveetil - **Cationic surfactant mediated exfoliation of graphite into graphene flakes** – Carbon – Vol. 47, Issue 14, 3288-3294 (2009)
- [144] Kai Zhang, Lu Mao, Li Li Zhang, Hardy Sze On Chan, Xiu Song Zhaob and Jishan Wu - **Surfactant-intercalated, chemically reduced graphene oxide for high performance supercapacitor electrodes** - Journal of Materials Chemistry - Issue 20, (2011)
- [145] Ying ying Wang et al. - **Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect** - J. Phys. Chem. C, 112, 10637–10640 (2008)
- [146] Wencheng Du, Jie Lu, Peipei Sun, Yinyan Zhu, Xiaoqing Jiang - **Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high-quality graphene** - Chemical Physics Letters, 568–569, 198–201 (2013)
- [147] S. Stankovich et al. -**Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide**- Carbon 45, 1558 (2007)
- [148] S. De et al. - **Flexible, Transparent, Conducting Films of Randomly Stacked Graphene from Surfactant-Stabilized, Oxide-Free Graphene Dispersions** - Small 6, 458, (2010)
- [149] A.A. Green, M.C. Hersam - **Solution Phase Production of Graphene with Controlled Thickness via Density Differentiation** - Nano Lett. 9, 4031 (2009)

[150] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car -
Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets - Nano Lett.
8, 36(2008)

[151] Ying ying Wang et al. - **Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect** - J. Phys. Chem. C, 112, 10637–10640 (2008)

[152] Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; **Geim - Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers** A. K. Phys. ReV. Lett., 97, 187401- (2006)

[153] Graf, D.; Molitor, F.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Jungen, A.; Hierold, Wirtz -
Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene - L. Nano Lett. 7, 238. (2007)

[154] Virendra V. Singh Garima Gupta Anirudh Batra Anil K. Nigam Mannan Boopathi Pranav K. Gutch Brajesh K. Tripathi Anchal Srivastava Merwyn Samuel Gauri S. Agarwal Beer Singh Rajagopalan Vijayaraghavan - **Greener Electrochemical Synthesis of High Quality Graphene Nanosheets Directly from Pencil and its SPR Sensing Application**- Volume22, Issue11 Pages 2352-2362 (2012)

[155] S.Lee,D. Cho,L. T.Drzal - **Real-time observation of the expansion behavior of intercalated graphite flake**- J.Mater.Sci.40, 231 (2005)

[156] Xinhua Qi et al. - **Carbonaceous microspheres prepared by hydrothermal carbonization of glucose for direct use in catalytic dehydration of fructose** - RSC Adv., 5,17526 (2015)

[157] X. M. Sun and Y. D. Li, - **Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles** - Angew. Chem., Int. Ed., 43, 597–601(2004)

- [158] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi and M. Hara, - **Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups**- J. Am. Chem. Soc., 130, 12787–12793 (2008)
- [159] M. Sevilla and A. B. Fuertes, - **The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose**- Carbon, 47, 2281–2289 (2009)
- [160] R. Demir-Cakan, N. Baccile, M. Antonietti and M. M. Titirici - **Carboxylate-Rich Carbonaceous Materials via One-Step Hydrothermal Carbonization of Glucose in the Presence of Acrylic Acid** - Chem. Mater., 21, 484–490 (2009)
- [161] Jihye Ryu, Young-Woong Suh, Dong Jin Suh, Dong June Ahn - **Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds** – Carbon, Volume 48, Issue 7, Pages 1990-1998 (2010)
- [162] Swagatika Sahu, Birendra Behera, Tapas K. Maiti and Sasmita Mohapatra - **Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents**, Chem. Commun., 48, 8835–8837 (2012)

APPENDICE

STRUMENTAZIONE USATA PER LA CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI

1. Strumentazione XRD

L'analisi della diffrazione a raggi X è stata effettuata con un riflettometro D8 Discover (marca Bruker), lunghezza d'onda di 1,5418 Å. Questo strumento è stato impostato per le misure di trasmissione con un supporto per capillari realizzato espressamente per queste analisi. I capillari avevano un diametro interno di 1 mm e un diametro esterno di 1,01 mm.



Fig. 1 Immagine strumento EDX

2. Strumentazione Raman

Le analisi Raman sono state effettuate tramite lo spettrometro NRS 5100 (marca Jasco). Lo strumento opera su un intervallo di numero d'onda che va da 50 a 8000 cm^{-1} . È dotato di un laser di lunghezza d'onda pari a 532 nm con una potenza di 50 mW ed ha la possibilità di cambiare tre obiettivi: 5 X, 20 X, 100 X.



Fig. 2 Immagine strumento Raman

3. Strumentazione SEM

Le analisi SEM sono state effettuate con lo strumento EVO 10 (marca ZEISS). L'apparato può lavorare con una tensione di accelerazione che va da 200 V a 30 kV e rilevatori di elettroni a stato solido. Può arrivare ad una risoluzione di 100nm (la risoluzione dipende dal tipo di campione analizzato). È particolarmente adatto per misure su particelle ed anche residui di sparo in analisi forensi.

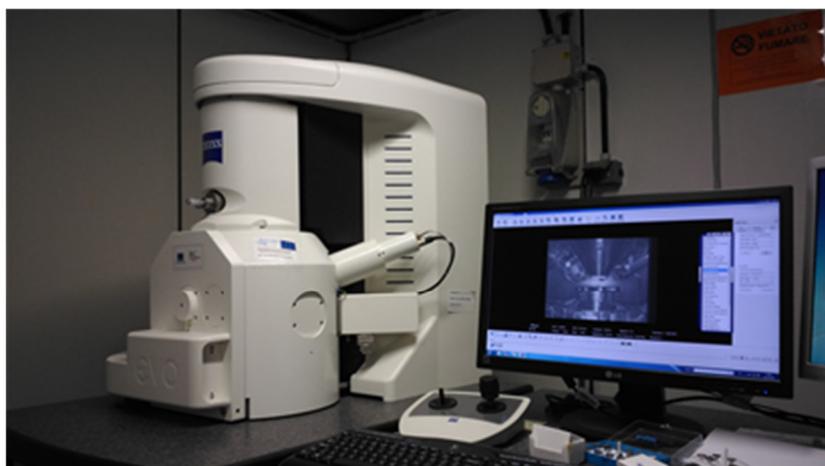


Fig. 3 Immagine strumento SEM

4. Strumentazione TEM

Le misure TEM sono state effettuate con lo strumento Jeol JEM 1400 Plus. L'apparato funziona con una tensione di accelerazione fino a 120kV e ha un intervallo angolare per il supporto fino a 70°.



Fig. 4 Immagine strumento TEM

5. Metallizzatore

Prima delle analisi SEM ed EDX, i campioni sono opportunamente metallizzati in oro con il metallizzatore modello Q150R S (marca Quorum) usato per il rivestimento a polverizzazione di metalli nobili. Opera in vuoto con un grado massimo di 2×10^{-3} mbar.



Fig. 5 Immagine strumento metallizzatore

6. Strumentazione EDX

Le analisi EDX sono state effettuate con lo strumento JXA-8230 (marca JEOL). La microsonda è capace di rilevare elementi che vanno da 4 Be a 92 U. Lavora in un intervallo di lunghezza d'onda che va da 0.087 a 9.3 mm. Ha una tensione che va da 0.2 a 30 kV. Può ingrandire da 40 x a 300000 x.



Fig.7 Immagine strumento EDX

7. Strumentazione IR

Le analisi infrarosse sono state effettuate con lo spettrometro FTIR Spectrum One (Perkin Elmer) dotato di ATR Universale con cristallo in seleniuro di Zinco. Lo strumento opera nell'intervallo di lunghezze d'onda $7.800 - 350 \text{ cm}^{-1}$, con risoluzione da $0,5 \text{ cm}^{-1}$ a 64 cm^{-1} .



Fig. 8 Immagine strumento IR

8. Strumentazione XPS

La strumentazione opera in Ultra Alto Vuoto (UHV) ad una pressione di 10^{-10} Torr. La sorgente di eccitazione non monocromatica è una $K\alpha$ di alluminio con energia $h\nu=1486,6 \text{ eV}$.

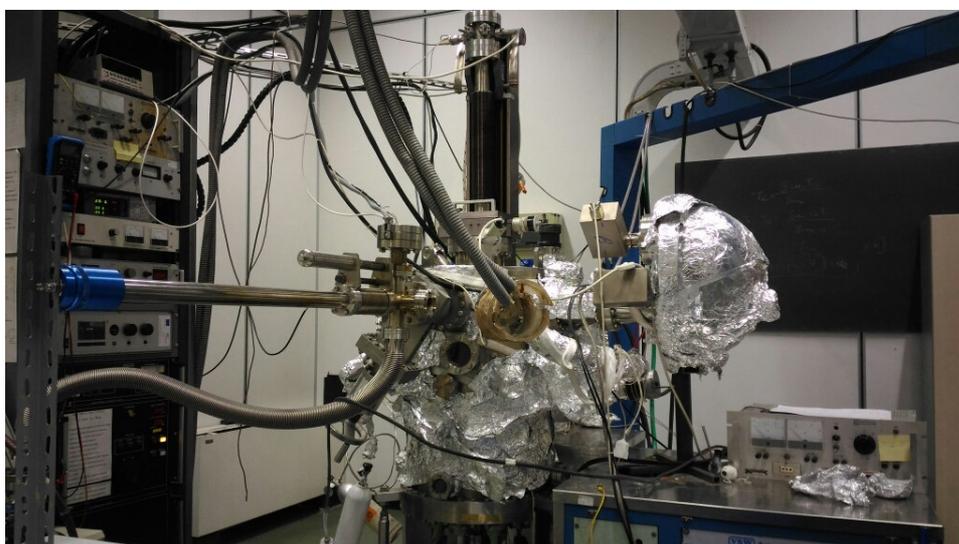


Fig. 9 Immagine strumento XPS

9. Strumentazione BET

Le misure BET sono state effettuate con la strumentazione ASAP 2020 che opera in un intervallo di pressione tra 0 e 950mmHg, con una risoluzione tra 1 e 10^{-7} Torr (0.1 mmHg).

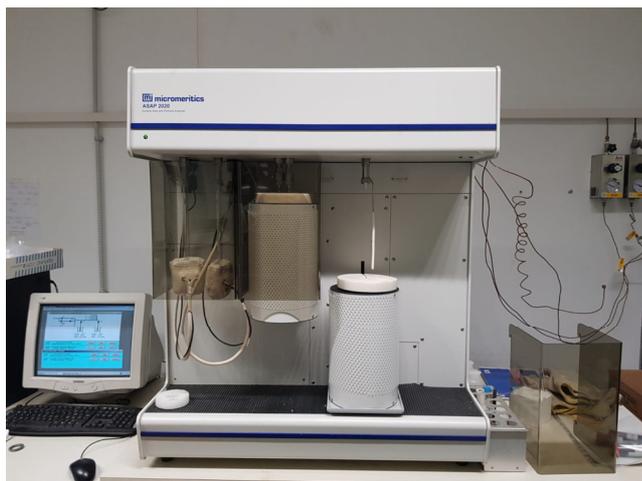


Fig. 10 Immagine strumento BET