



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE

Scuola di  
Scienze Matematiche  
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica  
Curriculum Scienze Chimiche

# **Modificazioni strutturali e reattività dell'ossido di grafene con molecole semplici ad alta pressione**

## **Structural modifications and reactivity of graphene oxide and simple molecules at high pressure**

**Relatore**

Prof. Roberto Bini

**Correlatore**

Dr. Matteo Ceppatelli

**Candidato**

Arianna Baldi

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Tecniche Sperimentali</b>	<b>7</b>
2.1	La cella ad incudini di diamante . . . . .	7
2.2	Procedura di caricamento dei campioni . . . . .	10
2.3	Tecniche di misura della pressione in cella . . . . .	14
2.4	Lo spettrometro FTIR . . . . .	18
2.5	Lo spettrometro Raman . . . . .	21
2.5.1	Modifiche apportate allo strumento per la misurazione con DAC . . . . .	23
2.6	Metodi di diffrazione di raggi X . . . . .	24
2.6.1	Diffrazione di raggi X su campioni in polvere presso i laboratori del LENS . . . . .	24
2.6.2	Diffrazione di raggi X presso la beamline ID09 del sin- crotrone di Grenoble . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Proprietà spettroscopiche e strutturali dell'ossido di grafene e di sistemi semplici</b>	<b>32</b>
3.1	Ossido di grafene . . . . .	32
3.1.1	Proprietà spettroscopiche e strutturali . . . . .	37
3.2	Etilene . . . . .	43
3.2.1	Proprietà termodinamiche . . . . .	43
3.2.2	Proprietà spettroscopiche . . . . .	45
3.2.3	Comportamento ad alta pressione . . . . .	47

## INDICE

---

3.3	Ammoniaca . . . . .	53
3.3.1	Proprietà termodinamiche . . . . .	53
3.4	Altri sistemi: N <sub>2</sub> e Ar . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Risultati sperimentali</b>	<b>57</b>
4.1	Preparazione dei campioni . . . . .	58
4.2	Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N <sub>2</sub> e GO/NH <sub>3</sub> . . . . .	59
4.3	GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione . . . . .	69
4.3.1	Polimerizzazione dell'etilene indotta da pressione e ir- raggiamento UV . . . . .	70
4.3.2	Polimerizzazione dell'etilene indotta dalla sola pressione	82
<b>5</b>	<b>Discussione</b>	<b>93</b>
<b>6</b>	<b>Conclusioni</b>	<b>102</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>105</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

La pressione è un parametro termodinamico di primaria importanza per lo studio e il controllo dell'equilibrio chimico e della cinetica delle reazioni. Essa rappresenta inoltre un potente metodo per forzare atomi, ioni o molecole ad interagire fortemente tra loro riducendone le reciproche distanze fino a che le forze inter- e intra-molecolari diventano comparabili. In tali condizioni, il sistema è termodinamicamente instabile e la minimizzazione dell'energia libera può essere raggiunta attraverso una completa riorganizzazione della connettività mediante processi di condensazione, ionizzazione, polimerizzazione, amorfizzazione, dissociazione e, in condizioni estreme, atomizzazione e metallizzazione, oppure, da un punto di vista strutturale, mediante transizioni di fase. Questo aspetto acquista notevole importanza nel caso di sistemi molecolari semplici, i quali sono caratterizzati da forti legami intramolecolari da un lato ma dall'altro presentano deboli interazioni intermolecolari e, data la loro elevata compressibilità, subiscono notevoli variazioni chimico-fisiche all'aumentare della pressione. Tra queste, particolarmente rilevante è l'aumento della densità elettronica  $\rho_0(\mathbf{r})$  a seguito della drastica riduzione del volume disponibile al sistema. L'avvicinamento e la sovrapposizione delle nubi elettroniche determina un aumento dell'energia cinetica degli elettroni coinvolti nei legami chimici che genera, nelle superfici di energia libera, regioni ad alta instabilità. Questo effetto è considerevole in materiali nei quali sono

---

presenti insaturazioni, ovvero legami  $\pi$  molto più estesi che, di conseguenza, risentono maggiormente della pressione; in questi sistemi i legami multipli e i deboli legami intermolecolari a seguito dell'alta pressione, vengono sostituiti con una distribuzione di legami semplici che, in accordo con il principio di Le Chaterlier, favorisce l'evoluzione del sistema verso prodotti a volume ridotto. I principali effetti di queste modificazioni elettroniche riguardano shift e allargamenti delle bande di assorbimento a seguito della perturbazione e della diminuzione del gap energetico tra gli orbitali di frontiera HOMO-LUMO [1].

È interessante notare come, a seguito delle modificazioni sopra descritte, si riesca a modulare le proprietà degli elementi più leggeri della tavola periodica che, con la pressione, diventano sempre più simili a quelle degli altri elementi dei rispettivi gruppi. Ad esempio il carbonio, che a condizioni ambiente forma ossidi molecolari, ad alta pressione presenta fasi estese della  $\text{CO}_2$  analoghe a quelle della  $\text{SiO}_2$  [2, 3]; l'azoto, che da composto molecolare può diventare polimerico [4] come gli elementi del suo stesso gruppo, per esempio il fosforo; o ancora l'ossigeno, che ad alta pressione passa dalla fase gassosa a una fase solida costituita da unità  $\text{O}_8$  [5] (in modo analogo al suo omologo superiore, lo zolfo) fino ad arrivare, in condizioni drastiche, a mostrare un comportamento metallico [6].

Le tecniche di alta pressione (0.1-100 GPa) rendono quindi accessibili processi reattivi altrimenti impossibili a condizioni ambiente e aprono la strada alla sintesi di nuovi materiali di grande interesse tecnologico. La possibilità di variare finemente la struttura elettronica dei reagenti e dei prodotti in funzione della pressione, offre opportunità uniche per lo studio dei meccanismi di reazioni che avvengono mediante la partecipazione di stati elettronici eccitati e per il controllo fine dei percorsi di sintesi, al fine di ottenere prodotti con precisi arrangiamenti sterici. Queste tecniche rappresentano inoltre un modo alternativo di indurre reazioni chimiche con metodi fisici potenzialmente a ridotto impatto ambientale. Infatti, i processi reattivi sono attivati in assenza di solventi, catalizzatori, iniziatori radicalici o altre specie chimiche il cui recupero e smaltimento costituisce uno dei principali problemi dell'indu-

---

stria chimica, senza che questo vada a minare l'efficienza e la selettività dei processi sintetici [7].

In questo lavoro di tesi, condizioni di alta pressione (generate attraverso metodi statici) sono state impiegate nello studio delle proprietà strutturali e di reattività dell'ossido di grafene (GO) in presenza di molecole semplici a temperatura ambiente. La pressione rappresenta la variabile termodinamica d'elezione per l'inserzione di atomi o molecole semplici all'interno di strutture ospiti come per esempio la struttura stratificata e altamente funzionalizzata del GO, separandone i singoli strati. Questa possibilità rappresenta un interessante campo di studio nell'ambito della sintesi di nuovi materiali compositi e, più in generale, nella comprensione della reattività di sistemi confinati. Inoltre, per quanto riguarda il caso specifico del GO, può permettere il *doping* del materiale tramite l'inserzione di eteroatomi come ad esempio l'azoto. Il processo di N-doping del GO permette una modulazione estremamente efficiente delle proprietà elettriche del grafene e risulta pertanto essere assai importante nell'ambito della ricerca sullo sviluppo di materiali per applicazioni nei campi, ad esempio, della nanoelettronica o dei nanosensori [8].

Come studio preliminare, sono stati preparati campioni di GO con Ar, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> analizzati mediante diffrazione di raggi X per verificare l'avvenuto inserimento delle molecole tra gli strati dell'ossido di grafene e il loro effetto sulla struttura. È stato poi condotto un ulteriore studio preliminare sulla reattività di molecole confinate in un sistema composito in presenza di GO: a questo scopo si è scelto di studiare la polimerizzazione tra gli strati dell'etilene per effetto di sola pressione e per effetto combinato di pressione e irraggiamento. La scelta è ricaduta sull'etilene poiché il suo comportamento e la sua reattività ad alta pressione sono noti in letteratura, in particolare per quanto concerne la polimerizzazione sia a partire dallo stato solido, per effetto della sola pressione al di sopra dei 3 GPa [9], che per effetto congiunto di irraggiamento UV e pressione a partire dalla fase liquida (al di sotto di 1.9 GPa e usando radiazione laser di lunghezza d'onda 350 nm [10]). Nello

---

specifico, la polimerizzazione dell'etilene in presenza di GO è stata studiata in entrambi i casi. Lo scopo del nostro esperimento è quello di sintetizzare un materiale composito costituito da catene polimeriche nanoconfinare tra strati pseudo-grafenici isolati.

La presente tesi è organizzata nel modo seguente. Nel capitolo 2, *Tecniche Sperimentali*, sono illustrate le procedure e gli apparati sperimentali usati per il caricamento della cella ad incudini di diamante e la misura della pressione *in situ*; sono poi descritte le tecniche sfruttate per indurre e monitorare la reazione di polimerizzazione dell'etilene tra gli strati di GO e gli strumenti usati per caratterizzare spettroscopicamente i campioni durante tutte le fasi dell'esperimento. Nel capitolo 3, *Proprietà spettroscopiche e strutturali dell'ossido di grafene e di sistemi semplici*, sono descritte le proprietà chimico-fisiche, strutturali e spettroscopiche dell'ossido di grafene e dei sistemi Ar, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ed etilene. Nei capitoli 4 e 5, *Risultati Sperimentali e Discussione*, sono presentati i risultati dello studio e la loro discussione; nelle *Conclusioni* vengono infine proposti possibili sviluppi successivi e nuove linee di ricerca future nell'ambito dell'alta pressione.

## Capitolo 2

# Tecniche Sperimentali

### 2.1 La cella ad incudini di diamante

La cella ad incudini di diamante, nota con l'acronimo inglese DAC (*Diamond Anvil Cell*), è un dispositivo che permette di raggiungere, in modo statico e continuo, pressioni dell'ordine dei megabar ( $1 \text{ Mbar} = 100 \text{ GPa}$ ) su campioni di volume compreso tra i  $10^{-3}$  ed i  $10^{-5} \text{ mm}^3$ . La cella può inoltre essere raffreddata fino a temperature di pochi decimi di K oppure riscaldata, con tecniche resistive o di *laser heating* fino ad alcune migliaia di K.



Figura 2.1: *La Cella ad Incudini di Diamante.*

In una cella DAC, due incudini di diamante comprimono il campione contenuto tra di loro che viene deposto all'interno di una lastrina metallica, in inglese *gasket*, assicurata tra le due incudini. Tale gasket metallico ha quindi

## 2.1 La cella ad incudini di diamante

---

il duplice scopo di contenere il campione e di sostenere le punte dei diamanti che altrimenti, in assenza di tale supporto, si romperebbero ad una pressione relativamente bassa. La pressione che può essere generata sul campione dipende dalla forza applicata alla faccia più larga dell'incudine e al rapporto che intercorre tra le dimensioni di quest'ultima e le dimensioni della faccia del diamante in contatto con il campione. L'uso del diamante come materiale costituente le incudini della DAC nelle tecniche ad alta pressione, si è rivelato essere utile e vantaggioso in relazione alle sue proprietà di forte resistenza meccanica, durezza e di trasparenza ottica in ampie regioni dello spettro (dal FIR fino all'UV). Oltre a ciò, il diamante assicura una buona conducibilità termica ed elettrica permettendo così studi in funzione della temperatura o della suscettività magnetica. In condizioni di esercizio differenti, può risultare essere altrettanto valido l'utilizzo di altri materiali per le incudini della cella quali zaffiri o zirconia cubica oppure carburi di tungsteno o di boro nel caso di esperimenti condotti nella regione dei raggi X.

I diamanti usati nel nostro esperimento sono di tipo IIa con punte aventi un diametro di 400-600  $\mu\text{m}$  e caratterizzati da bassi valori di fotoluminescenza e ridotta birifrangenza. Per quanto riguarda i gasket, sono state impiegate lastre di acciaio inossidabile e di renio (quest'ultimo preferibile per gli studi di diffrazione di raggi X) con spessore di circa 200  $\mu\text{m}$  e dimensioni approssimativamente di 12 mm x 5 mm.

Prima di poter essere utilizzato, il gasket deve essere sottoposto ad una procedura detta di *indenting*. Applicando pressione alla cella, il gasket, montato tra le due incudini, si deforma plasticamente e simmetricamente da entrambi i lati fino all'ottenimento di un'area dello spessore desiderato in corrispondenza delle facce piccole dei diamanti. Successivamente, tramite *elettroerosione*, viene realizzato un foro in corrispondenza dell'area precedentemente assottigliata. Il campione è quindi posto in tale foro. Lo spessore della zona campione nel nostro esperimento è dell'ordine di 50-100  $\mu\text{m}$  e i fori hanno un diametro compreso tra 150 e 300  $\mu\text{m}$ .

## 2.1 La cella ad incudini di diamante

---

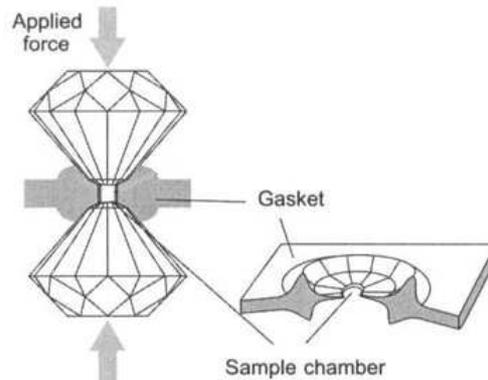


Figura 2.2: Schematizzazione del principio di funzionamento delle incudini di diamante nella camera campione.

La cella da noi utilizzata è una mDAC (*Membrane Diamond Anvil Cell*). In questo tipo di cella, la pressione viene generata sulle incudini tramite una forza generata dall'espansione di una membrana metallica riempita con un gas, nel nostro caso elio. Infatti pressioni dell'ordine delle decine di bar, dipendentemente dalle dimensioni del campione e della punta dei diamanti, generano pressioni di GPa all'interno della zona campione. La membrana si trova all'interno di un cappello sul quale viene avvitata e bloccata la DAC ed è collegata alla bombola del gas mediante un capillare in acciaio. Tramite una microvalvola è possibile regolare l'ingresso del gas nella membrana. La pressione applicata alla membrana si può variare per mezzo di una valvola che regola l'ingresso dell'elio e può essere visualizzata tramite un display, mentre la pressione effettivamente prodotta tra i diamanti deve essere stimata indirettamente (si veda sezione 2.3). L'utilizzo della membrana permette la regolazione del flusso del gas in entrata e di conseguenza un controllo fine e remoto della pressione esterna applicata al campione senza dover rimuovere la cella dall'apparato strumentale. La possibilità di regolare la pressione *in situ* è fondamentale laddove il campione non sia accessibile direttamente come ad esempio nelle procedure di caricamento o nel corso di misure dove si opera sotto vuoto, o in atmosfere inerti o in condizioni di temperatura molto diverse da quelle ambiente. Inoltre, è possibile misurare la temperatura all'interno

## 2.2 Procedura di caricamento dei campioni

---

della cella tramite l'impiego di una termocoppia i cui estremi sono assicurati in una guida ricavata sul piatto della semicella inferiore in prossimità del diamante.

## 2.2 Procedura di caricamento dei campioni

La procedura di caricamento dei campioni in DAC varia a seconda delle proprietà chimico-fisiche dei composti utilizzati. Per i liquidi (come nel nostro caso la sospensione di GO in acqua) o solidi a condizioni ambiente la deposizione avviene a cella aperta direttamente nella zona campione per mezzo di un microscopio e di una punta micrometrica. Per sostanze gassose invece il caricamento è effettuato mediante condensazione di una quantità sufficiente di materiale tra le incudini della DAC prima di applicare pressione. Tra le tecniche di questo tipo, le più comuni sono quelle di *Gas Loading* e *Cryo Loading*. La prima è usata per campioni aventi temperatura di fusione inferiore alla temperatura di ebollizione dell'azoto liquido ( $\sim 77$  K), mentre la seconda per gas che condensano a temperature simili o superiori ad essa. Nello specifico, nella tecnica di *Cryo Loading*, il gas viene fatto fluire all'interno di un contenitore sotto vuoto immerso in un bagno di azoto liquido nel quale si trova la cella con le incudini distanziate e pronta per il caricamento. Il gas liquefa all'interno e riempie la zona campione; la cella viene quindi chiusa applicando pressione alla membrana. In questo studio, Ar e N<sub>2</sub> sono stati caricati rispettivamente a  $\sim 87$  K e  $\sim 77$  K. Nel caso dell'etilene la tecnica di *Cryo Loading* prevederebbe l'utilizzo di gas a 250 K di temperatura e 20/30 bar di pressione [11, 12]. Per evitare i rischi connessi all'utilizzo di una così considerevole quantità di gas compresso o liquefatto, per il nostro campione è stata usata una tecnica di caricamento diversa applicata anche nel caso dell'ammoniaca. In quest'ultimo caso infatti uso di grandi volumi di gas liquefatto potrebbe essere pericoloso per la strumentazione poiché l'NH<sub>3</sub> è estremamente corrosiva e reattiva. La metodologia impiegata, che può essere definita di *Spray Loading*, prevede la deposizione a bassa temperatura

## 2.2 Procedura di caricamento dei campioni

---

di piccole quantità di gas fatte condensare direttamente tra i diamanti per mezzo di un capillare apposito. Il capillare da alta pressione è in acciaio inox e ha dimensioni standard: diametro esterno di  $1/16''$ , diametro interno di 0.5 mm.

L'apparato strumentale da noi utilizzato per il caricamento dell'etilene e dall'ammoniaca in DAC è costituito da una base (si veda figura 2.3) in alluminio che presenta, fino a metà del lato corto, un canale per la termocoppia il quale termina su un cilindro rialzato (al centro della base) sul quale viene avvitata la DAC impedendone così i movimenti verticali. Su questa base cilindrica vi è un ulteriore piccolo gradino, avente le dimensioni del foro presente sulla semicella inferiore della DAC, il cui scopo è quello di impedire i movimenti orizzontali della cella. La cella viene posta sulla base con il cappello solo parzialmente avvitato in modo da permettere l'ingresso del capillare alla zona campione. Sul cappello della DAC, infatti, vi è un'asola che permette al capillare di puntare direttamente sul foro del gasket. Una volta ultimata la procedura di caricamento, dopo aver estratto il capillare, il cappello può essere avvitato meccanicamente per mezzo di una forcilla in alluminio fermata al cappello stesso mediante due piccoli grani. Alla forcilla è inoltre legato il capillare che si collega alla membrana in modo tale da non intralciare le operazioni di avvitamento e chiusura della cella.

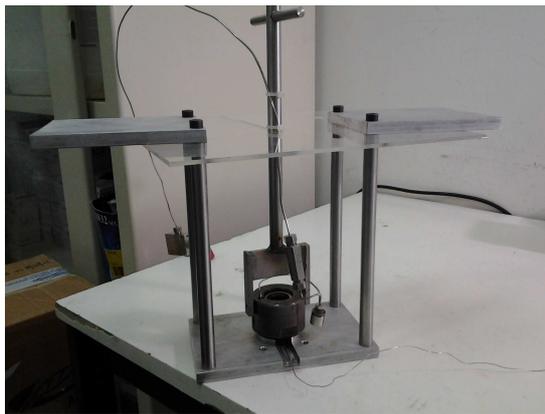


Figura 2.3: Base in alluminio realizzata per consentire il caricamento in DAC.

## 2.2 Procedura di caricamento dei campioni

---

Tutta questa struttura è posta all'interno di un contenitore criogenico che viene disareato per mezzo di flusso di azoto gassoso e nel quale viene aggiunto azoto liquido per abbassare la temperatura della cella come desiderato. Il coperchio del contenitore è realizzato in plexiglass e questo permette l'accesso ottico alla cella e al capillare. Questo capillare ha l'estremità terminale chiusa ed un foro situato perpendicolarmente all'asse che permette la deposizione del gas dall'alto della zona campione.

Il setup sperimentale sopra descritto è vantaggioso poichè permette di raggiungere i seguenti obiettivi. In primo luogo la tecnica di *Spray Loading* permette di condensare piccoli volumi di gas direttamente tra le facce dei diamanti evitando quindi le problematiche legate all'impiego di grandi volumi di gas compresso o liquefatto come nel caso della tecnica di *Cryo Loading*. Inoltre, la chiusura manuale della cella è facilitata dalla forcina che permette un avvitamento manuale remoto del cappello ovviando alle difficoltà meccaniche dovute alle basse temperatura raggiunte nel bagno termico.

Nel nostro esperimento, la cella è montata sulla base con il GO (per i metodi di deposizione del GO (si veda sezione 4.1) ed il rubino per la misurazione della pressione (si veda sezione 2.3) già caricati nel gasket ed il cappello è preavvitato in modo tale da lasciare i diamanti distanziati.

L'etilene da noi utilizzato ha purezza 2.5 ed è prodotto dal gruppo SAPIO s.r.l. Il gas viene introdotto tra i diamanti attraverso una *linea di caricamento* costituita da un sistema di rubinetti che collega il capillare al due bombole di gas contenenti rispettivamente etilene ed elio.

La procedura di caricamento è la seguente. La cella, contenente il campione di GO ed il rubino, viene avvitata sulla base all'interno del contenitore criogenico che viene disareato mediante corrente di azoto gassoso.

## 2.2 Procedura di caricamento dei campioni

---

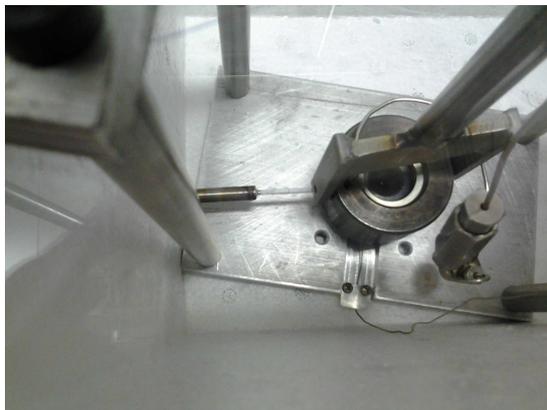


Figura 2.4: *Base e DAC all'interno del contenitore criogenico in assetto di caricamento.*

Il capillare per la deposizione, collegato alla *linea di caricamento*, viene posto tra i diamanti ed in esso viene inizialmente fatto fluire elio. La corrente di elio (punto di liquefazione  $\sim 4$  K) è fondamentale per poter mantenere la linea ed il capillare puliti ed evitare la condensazione di eventuali impurezze (principalmente  $H_2O$  e  $CO_2$ ) durante la successiva fase di raffreddamento. Viene poi aggiunto progressivamente azoto liquido nel contenitore per raffreddare la cella la cui temperatura viene monitorata mediante la termocoppia ad essa assicurata.

Nel caso dell'etilene, quando la temperatura raggiunge i 160 K, temperatura al di sotto della  $T_{eb}$  del gas (169.4 K), viene chiuso il flusso di elio e aperto quello di etilene che viene mantenuto in un intervallo di temperatura compreso tra i 160 K ed i 100 K. Per l'ammoniaca invece il caricamento avviene a temperatura di 190 K. Una volta conclusa la deposizione del gas, viene interrotto il flusso, il capillare viene sfilato e la cella è ulteriormente raffreddata per successiva aggiunta di azoto liquido. Una volta raggiunta la temperatura di 77 K, dopo aver estratto il capillare, la cella viene chiusa manualmente tramite la forcina collegata al cappello e viene sigillata fornendo la pressione desiderata in membrana attraverso il capillare collegato al gonfiatore. La cella viene poi riportata a temperatura ambiente controllando che la pressione del gas all'interno del capillare rimanga costante; l'aumen-

## 2.3 Tecniche di misura della pressione in cella

---

to di temperatura infatti provoca un'espansione del gas in membrana ed un conseguente aumento della pressione applicata tra i diamanti.

Questi ultimi passaggi costituiscono le maggiori criticità dell'intera procedura. Infatti un'eccessiva pressione in membrana può determinare elevate pressioni all'interno della cella con il rischio di una prematura ed indesiderata polimerizzazione dell'etilene che avviene al di sopra di 3.0 GPa [9] (si veda sezione 3.2.3). Anche nel caso dell'ammoniaca a pressione troppo elevate si è nella fase solida (si veda sezione 3.3).



Figura 2.5: *Assetto sperimentale nella fase di caricamento.*

## 2.3 Tecniche di misura della pressione in cella

La pressione effettivamente presente tra le incudini di diamante all'interno della DAC, non può essere ricavata a partire dalla pressione esterna fornita alla membrana. Questi due valori, infatti, non sono direttamente correlati dal momento che vi è una serie molto ampia di fattori che vanno ad influenzare il rapporto tra le due pressioni quali ad esempio: caratteristiche dei materiali, geometrie costruttive ed attriti. I metodi comunemente più utilizzati per la misura della pressione locale sono dunque tecniche di tipo indiretto e il più noto è quello basato sulla fluorescenza del rubino [13].

Il rubino è un ossido di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), che si trova in natura come corindone, con impurezze di ioni  $\text{Cr}^{3+}$ . La sua struttura cristallina è costitui-

## 2.3 Tecniche di misura della pressione in cella

---

ta da un reticolo esagonale compatto di atomi di ossigeno con ioni alluminio distribuiti nei due terzi delle cavità ottaedriche e ioni  $\text{Cr}^{3+}$  che sostituiscono alcuni degli ioni  $\text{Al}^{3+}$ .

In assenza di distorsioni reticolari, la simmetria dei siti ottaedrici è quella del gruppo cubico  $O_h$  e i livelli energetici sono ben descritti dalla teoria del campo dei leganti.

I termini energetici derivanti dalle configurazioni elettroniche nel campo cristallino dei tre elettroni  $d$  degli ioni  $\text{Cr}^{3+}$  sono, in ordine di energia crescente, lo stato fondamentale  ${}^4A_{2g}(t_{2g}^3)$  e gli stati eccitati  ${}^2E(t_{2g}^3)$ ,  ${}^2T_1(t_{2g}^3)$ ,  ${}^4T_2(t_{2g}^2e_g)$ ,  ${}^2T_2(t_{2g}^3)$  e  ${}^4T_1(t_{2g}^2e_g)$ . Per quanto riguarda le transizioni elettroniche dagli stati eccitati allo stato fondamentale, esse sono definite come:  ${}^4A_{2g}(t_{2g}^3) \leftarrow {}^2E(t_{2g}^3)$  (transizione R),  ${}^4A_{2g}(t_{2g}^3) \leftarrow {}^2T_1(t_{2g}^3)$  (transizione R'),  ${}^4A_{2g}(t_{2g}^3) \leftarrow {}^4T_2(t_{2g}^2e_g)$  (transizione U),  ${}^4A_{2g}(t_{2g}^3) \leftarrow {}^2T_2(t_{2g}^3)$  (transizione B),  ${}^4A_{2g}(t_{2g}^3) \leftarrow {}^4T_1(t_{2g}^2e_g)$  (transizione Y).

L'esistenza di interazioni repulsive sia tra ioni  $\text{Al(III)}$  vicini che tra gli ioni  $\text{Cr(III)}$  presenti come impurezze, genera una debole distorsione trigonale e la simmetria delle cavità ottaedriche si abbassa passando da  $O_h$  a  $C_3$  con conseguente perdita del centro di inversione. Questa distorsione, insieme ad altri effetti dovuti all'accoppiamento spin-orbita, dà luogo ad uno splitting dei livelli energetici; in particolare il livello  ${}^2E(t_{2g}^3)$  viene diviso in due nuovi livelli le cui emissioni corrispondono alle righe  $R_1$  ed  $R_2$  della transizione elettronica  ${}^4A_{2g}(t_{2g}^3) \leftarrow {}^2E(t_{2g}^3)$  aventi lunghezza d'onda rispettivamente 694.25 nm e 692.74 nm a 300 K e a pressione ambiente [7]. Il metodo della fluorescenza del rubino sfrutta quindi queste righe di emissione (figura 2.6) che sono molto strette ed intense e che subiscono, in maniera molto sensibile, uno spostamento verso valori di lunghezza d'onda maggiori all'aumentare della pressione.

## 2.3 Tecniche di misura della pressione in cella

---

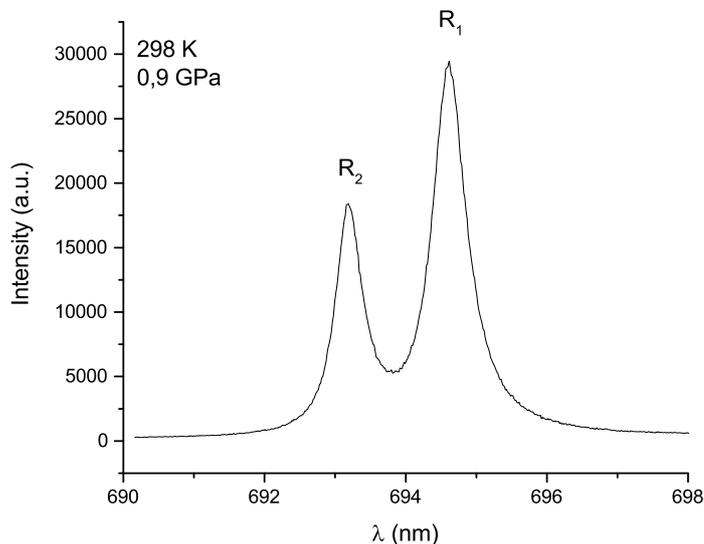


Figura 2.6: *Spettro di fluorescenza del rubino misurato in condizioni quasi idrostatiche.*

La correlazione tra pressione e lunghezza d'onda in condizioni quasi idrostatiche è data dall'equazione empirica di Mao e Bell:

$$P = \frac{A}{B} \left\{ \left[ \left( \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) + 1 \right]^B + 1 \right\} \quad (2.1)$$

dove  $P$  è espressa in GPa,  $A$  vale 1904 GPa,  $B$  è un parametro adimensionale pari a 7.665,  $\lambda_0$  (nm) è la lunghezza d'onda della riga del rubino a  $P_{\text{amb}}$  e ad una temperatura di riferimento e  $\Delta\lambda$  lo spostamento in lunghezza d'onda dovuto alla pressione.

Una correzione per la dipendenza della lunghezza d'onda  $\lambda$  dalla temperatura può essere applicata includendo il termine di correzione  $\Delta\lambda_T$  nell'espressione di  $\Delta\lambda$ :

$$\Delta\lambda = (\lambda - \lambda_0) - \Delta\lambda_T \quad (2.2)$$

dove  $\Delta\lambda_T$  è un'espansione polinomiale al terzo ordine

### 2.3 Tecniche di misura della pressione in cella

---

$$\Delta\lambda_T = C_1 (T - T_0) + C_2 (T - T_0)^2 + C_3 (T - T_0)^3 \quad (2.3)$$

dove  $T_0$  è la temperatura di riferimento e  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$ , costituiscono un set di coefficienti tabulati.

Per la misura della pressione è dunque necessario usare differenti set di coefficienti  $C_x$  ( $x= 1, 2, 3$ ) in relazione alla temperatura di esercizio. Il set di coefficienti da noi utilizzato, riferito alla temperatura  $T_0= 296$  K è il seguente:  $C_1=0.0693$  nm K<sup>-1</sup>,  $C_2=9.03*10^{-5}$  nm K<sup>-2</sup> e  $C_3=-1.95*10^{-7}$  nm K<sup>-3</sup>. Con questo metodo, l'errore commesso è di circa il 5% fino a 50 GPa e compreso tra il 10% e il 20% fino a 250 GPa. Esso è dovuto in gran parte alla forma analitica della relazione matematica che lega pressione e lunghezza d'onda (equazione 2.1).

La fluorescenza del rubino è indotta otticamente dall'eccitazione laser ed è rilevata attraverso un monocromatore ed un sistema CCD calibrato sull'emissione di fluorescenza di una lampada al neon. È importante che le potenze del laser usato per l'irraggiamento siano più possibile basse ( $\leq 1$  mW) in modo da evitare effetti fotochimici indesiderati sul campione. Nel caso dell'esperimento, il rubino è stato eccitato usando la seconda armonica di un laser Nd:YAG ( $\lambda=532$  nm) con pochi mW di potenza focalizzato attraverso i diamanti; come sensori sono stati usati piccoli cristalli di rubino avente diametro compreso tra 5 e 10  $\mu\text{m}$ .

Nell'esperimento Raman, la fluorescenza del rubino è stata eccitata tramite l'emissione di un laser a ioni Kr<sup>+</sup> (647.1 nm). Inoltre, a seconda delle condizioni sperimentali, vi sono altri metodi di misurazione della pressione per esempio impiegando cristalli di samario i quali hanno il vantaggio di avere una minor dipendenza dalla temperatura rispetto al rubino [14]. Per pressioni superiori a 10 GPa una tecnica utilizzata è quella che sfrutta lo splitting della banda Raman del diamante [15].

### 2.4 Lo spettrometro FTIR

La Spettroscopia Infrarossa in trasformata di Fourier (FTIR) è una tra le tecniche maggiormente impiegate nelle misure di spettri IR di assorbimento nei materiali e presenta numerosi vantaggi. In primo luogo, si ha il *vantaggio di Jaquinot o di energia passante*, dovuto al fatto che questi strumenti hanno pochi componenti ottici e nessuna fenditura che attenui le radiazioni permettendo quindi una maggiore potenza delle radiazioni che raggiungono il rivelatore rispetto agli strumenti dispersivi ed un rapporto segnale/rumore più elevato. Il secondo vantaggio degli strumenti a trasformata di Fourier è il loro elevato potere risolvete nonché l'estrema riproducibilità nell'individuazione delle lunghezze d'onda che permette l'analisi di spettri complessi. Infine, l'arrivo simultaneo al rivelatore di tutte le radiazioni emesse dalla sorgente consente di ottenere l'intero spettro in tempi enormemente minori rispetto ai sistemi dispersivi.

La maggioranza degli spettrometri infrarossi in trasformata di Fourier utilizza un interferometro di Michelson. Questo è un dispositivo che divide un fascio di luce collimato da una sorgente a banda larga (come ad esempio una lampada ad emissione di corpo nero o una sorgente di sincrotrone) in due fasci di potenza circa uguale per poi ricombinarli in modo tale che le variazioni di intensità del fascio combinato possano essere misurate in funzione della differenza di lunghezza dei percorsi delle due metà del fascio.

Gli spettri IR in cella ad incudini di diamante sono stati acquisiti usando uno spettrometro commerciale Bruker IFS-120HR appositamente modificato per permettere lo studio dei campioni in DAC (figura 2.7).

## 2.4 Lo spettrometro FTIR

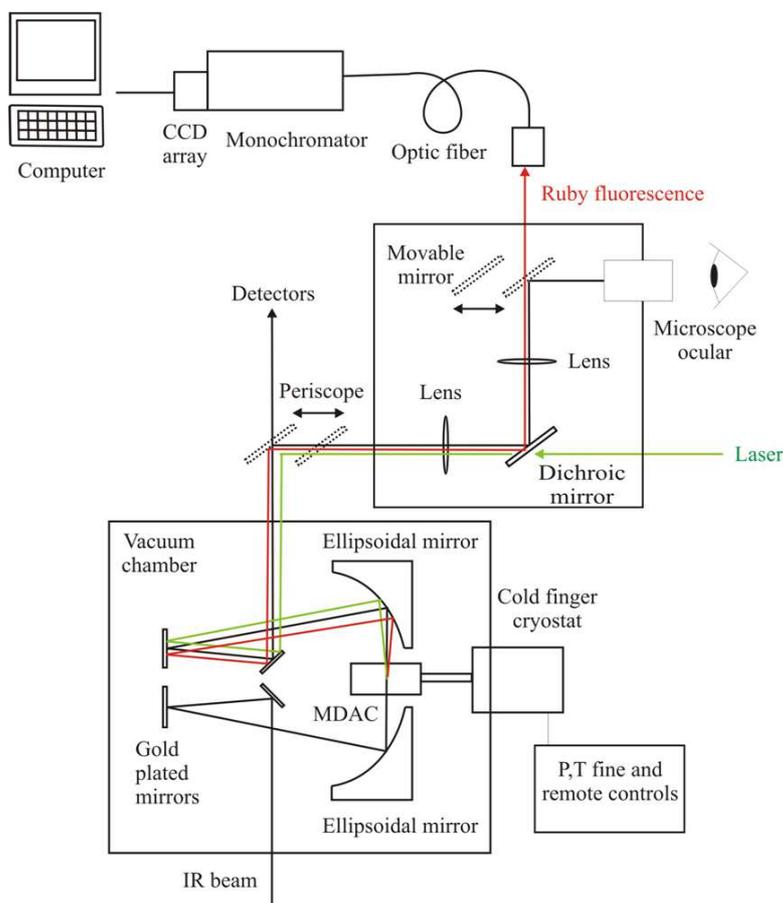


Figura 2.7: Schema dello spettrometro FT-IR usato nell'esperimento.

Le varie configurazioni di sorgenti, beam splitter e rivelatori sono riportati nella seguente tabella (tab. 2.1).

Sorgenti	Range spettrale ( $\text{cm}^{-1}$ )	Beam Splitter	Rivelatori	Range spettrale riv. ( $\text{cm}^{-1}$ )
Hg (FIR)	5 – 400	Mylar	Bolometro al Si	10 – 600
Glowbar (MIR)	100 – 5000	Ge/KBr	HgCdTe	500 – 600
			InSb	1850 – 9000
W (NIR/VIS)	3000 – 25000	Si/CaF <sub>2</sub>	Diodo Si	9000 – 32000

Tabella 2.1: Configurazioni di sorgenti, beam splitter e rivelatori per lo spettrometro FTIR Bruker IFS-120HR.

È stato realizzato uno specifico *banco ottico* (si veda figura 2.8) con un alloggiamento per la cella che permette la focalizzazione del fascio IR sulla

## 2.4 Lo spettrometro FTIR

---

zona campione all'interno della DAC. Infatti, se anche la DAC fosse posta esattamente nel fuoco dello strumento (che per lo spettrometro commerciale è di circa  $10 \times 1$  mm), solo una piccola parte del fascio di radiazione arriverebbe al rivelatore. A causa delle ridotte dimensioni del campione, esso agisce da diaframma facendo sì che gran parte della radiazione luminosa vada perduta. Ulteriori perdite sono dovute all'indice di rifrazione  $n=2.4$  dei diamanti che devia il fascio incidente, alle riflessioni da essi causate e alle frange di interferenza generate dalla spaziatura delle incudini. Oltre a questi fattori, anche il gasket, nel FIR, può determinare una parziale diffrazione. Per permettere l'accesso ottico al campione e la misurazione *in situ* della fluorescenza del rubino è stato inserito un *microscopio* ottico con obiettivo da 20X; l'introduzione di un *criostato* permette invece la realizzazione di esperimenti a bassa temperatura. La luce che proviene dalla sorgente, per mezzo di due specchi piani dorati, viene indirizzata su di uno specchio ellissoidale a due fuochi dove, in uno, si trova il fuoco dello strumento mentre nell'altro il campione nella cella. Il raggio attraversa la cella e viene successivamente riflesso da un secondo specchio ellissoidale su altri due specchi piani dorati uguali ai precedenti che lo indirizzano al rivelatore. Con tale assetto ottico si ottiene una demagnificazione del fascio di un fattore 4.5. Tale valore è pari al rapporto tra i due cammini ottici.

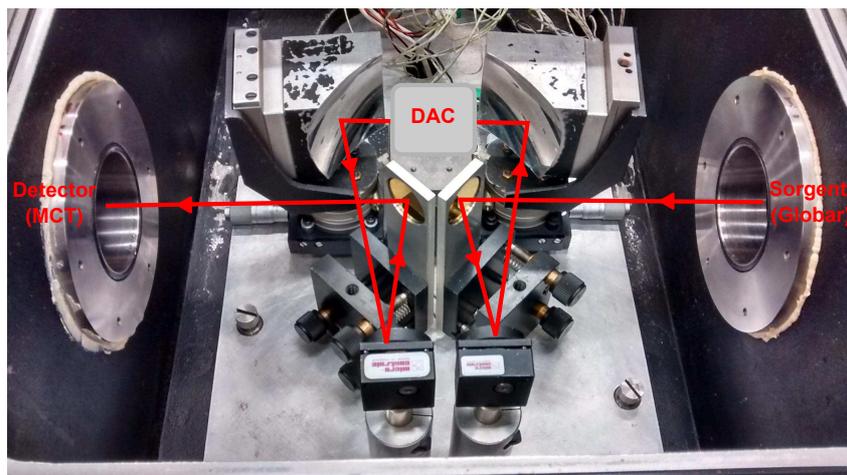


Figura 2.8: Immagine del banco ottico e del percorso del raggio.

## 2.5 Lo spettrometro Raman

Nel nostro studio, lo spettrometro FTIR è stato impiegato per verificare l'effettivo riempimento della cella a seguito del caricamento con etilene e per monitorare l'andamento nel tempo della reattività attraverso l'analisi comparata delle bande caratteristiche di reagenti e prodotti. Le misure sono state registrate usando come sorgente di radiazione una lampada Globalar (MIR), con beam splitter di KBr e detector MCT ed ogni spettro acquisito è il risultato di 500 scansioni. Lo strumento da noi utilizzato, con le modifiche sopra descritte, permette lo studio di campioni a pressioni fino ai 100 GPa, in una regione compresa tra 10 e 25000  $\text{cm}^{-1}$  e in un range di temperatura tra i 10 e 700 K. La risoluzione strumentale è pari a 1.0  $\text{cm}^{-1}$ .

## 2.5 Lo spettrometro Raman

La strumentazione da noi utilizzata è costituita da una sorgente laser, da un sistema di illuminazione del campione e da un opportuno spettrometro (figura 2.9).

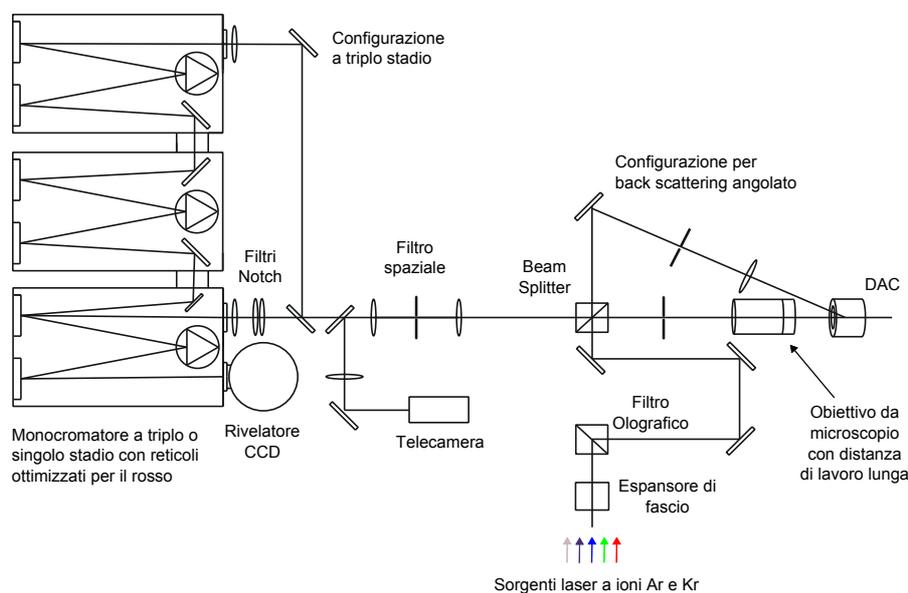


Figura 2.9: *Schema dello spettrometro Raman utilizzato.*

## 2.5 Lo spettrometro Raman

---

Gi spettri Raman sono ottenuti irradiando il campione con una sorgente laser a ioni  $\text{Kr}^+$  a 647.1 nm. La radiazione passa attraverso un *espansore di fascio* ed un *filtro olografico* che migliorano la pulizia del fascio. Prima di arrivare al *beam splitter* attraversa una serie di specchi l'impiego dei quali è necessario dato che il laser si trova su di un tavolo di lavoro diverso rispetto a quello della cella. Poi, per mezzo di un *obiettivo da microscopio* (Mitutoyo 20x) la radiazione viene focalizzata sul campione con uno spot di qualche  $\mu\text{m}$  e che raccoglie la luce diffusa la dirige verso la fenditura di ingresso del rivelatore. Una delle limitazioni imposte dall'utilizzo della DAC riguarda la distanza di lavoro tra il campione e l'obiettivo del microscopio; nel caso della mDAC da noi impiegata, questa deve essere di 30 mm. Gli spettri Raman sono stati acquisiti in configurazione di *back scattering normale* nella quale la radiazione diffusa viene raccolta e misurata lungo la medesima direzione del raggio incidente. La radiazione diffusa all'altezza del *beam splitter* viene trasmessa e raggiunge il *monocromatore* attraverso una serie di filtri, *filtri notch*, e un filtro spaziale. Quest'ultimo è costituito da due lenti ed un pin hole che, posto tra esse, permette di selezionare la parte dell'immagine illuminata dallo spot del laser. Il monocromatore impiegato è un Acton SpectraPro 2500i, costituito da tre blocchi e può funzionare in configurazione di *singolo* o *triplo stadio*. Al suo interno possono essere selezionati reticoli di diffrazione da 300, 900 o 1800 solchi/mm. Dal *monocromatore*, la radiazione giunge infine al *rivelatore*: un sensore CCD Princeton Instrument Spec-10:100 BR. La strumentazione ha una risoluzione spettrale che può arrivare fino a  $0.7 \text{ cm}^{-1}$  con una risoluzione spaziale di  $5 \mu\text{m}$  e una profondità di campo di  $15 \mu\text{m}$ .

Il campione può essere osservato direttamente attraverso l'obiettivo del microscopio grazie all'introduzione nel cammino ottico di una luce diffusa e di una telecamera. Il campione in DAC è illuminato mediante inserimento nel cammino ottico di un illuminatore a fibre ottiche o di un fotodiodo.

Nel nostro esperimento è stata usata la riga a 647.1 nm del laser a ioni di  $\text{Kr}^+$  ed una potenza di emissione in uscita dal laser dell'ordine dei 150-200

## 2.5 Lo spettrometro Raman

---

mW. La potenza sul campione è invece stata ridotta mediante l'aggiunta di appositi filtri in modo da evitare la degradazione del medesimo.

### 2.5.1 Modifiche apportate allo strumento per la misurazione con DAC

La strumentazione Raman è stata appositamente messa a punto per permettere l'automazione del supporto della cella. La motorizzazione della zona campione prevede traslazioni lungo  $x$  ed  $y$  realizzate per mezzo di due traslatori micrometrici connessi a motori *Pollux* con possibilità di controllo in remoto da parte dell'operatore tramite il software *Raman Control*, scritto in ambiente *LabView*. La regolazione del fuoco è invece controllata manualmente dall'operatore mediante viti micrometriche che permettono la regolazione per lunghezze dell'ordine del micron. Il software, unitamente alla presenza del microscopio e dell'automazione delle traslazioni, permette la realizzazione di un sistema di imaging. Possono infatti essere realizzate matrici di assorbimento sia scegliendo manualmente sul campione i punti di interesse, che scegliendo un punto centrale e stabilendo lunghezza del passo e numero di punti per lato (operando quindi per mezzo di *acquisizioni in mesh*).

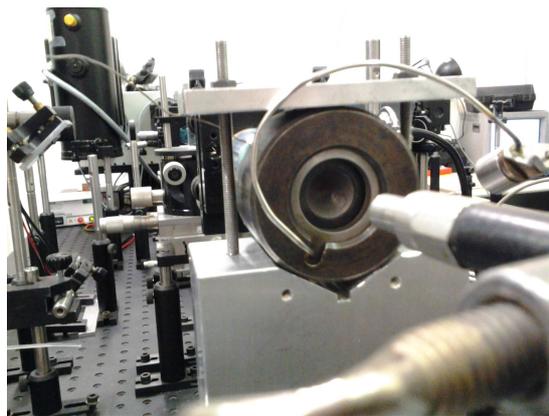


Figura 2.10: *DAC in posizione di misurazione nello spettrometro Raman.*

## 2.6 Metodi di diffrazione di raggi X

---



Figura 2.11: Immagine della motorizzazione della zona campione.

## 2.6 Metodi di diffrazione di raggi X

Per lo studio strutturale dei campioni oggetto di questa tesi, si è fatto ricorso a tecniche di diffrazione di raggi X. Le misure sono state eseguite con la strumentazione disponibile presso i laboratori del LENS e presso la beamline ID09 della European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) di Grenoble. Di seguito viene fornita una descrizione dettagliata degli strumenti usati.

### 2.6.1 Diffrazione di raggi X su campioni in polvere presso i laboratori del LENS

Il diffrattometro a raggi X impiegato per il nostro esperimento presso il Laboratorio Alta Pressione del LENS è stato realizzato e modificato appositamente per permettere lo studio di campioni ad alta pressione in DAC (si veda la figura 2.12). L'apparato sperimentale è costituito da un *generatore di raggi X*, un *X-Ray pin diode detector system* ed un *image detector per i raggi X*. Vi è inoltre un apposito alloggiamento per la DAC dotato di microscopio ed accesso ottico che permette la misurazione in situ della pressione

## 2.6 Metodi di diffrazione di raggi X

---

del campione, un monocromatore ed un rivelatore CCD. Ogni componente della strumentazione è motorizzato: in particolare il *pin hole* che serve per la selezione del fascio di radiazione e il supporto del campione che può essere spostato lungo le direzioni x, y e z e ruotato rispetto al fascio per mezzo di un goniometro (si veda figura 2.13). Il controllo è operato in remoto attraverso un software realizzato all'interno del Laboratorio Alta Pressione del LENS permettendo così l'automatizzazione di tutta la procedura di allineamento della DAC sul fascio.

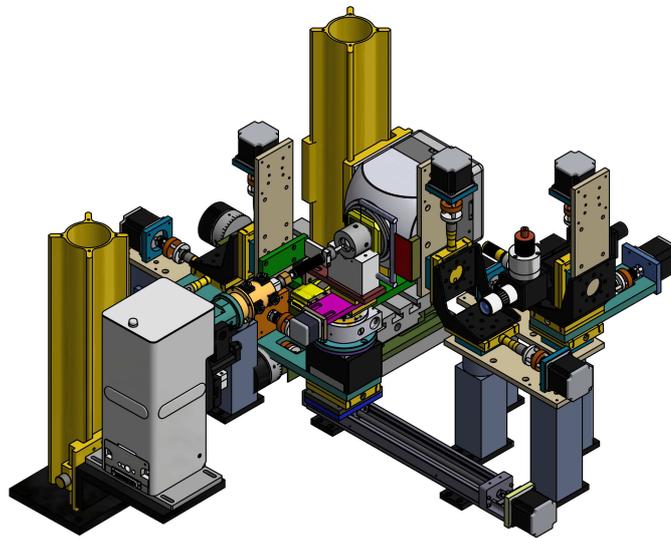


Figura 2.12: *Immagine della motorizzazione della zona campione.*

## 2.6 Metodi di diffrazione di raggi X

---



Figura 2.13: Particolare del supporto della cella: è ben visibile il goniometro che permette la rotazione della DAC rispetto al fascio.

Il generatore di raggi X, modello Xenonx-GeniX Mo Small Spot (in figura 2.14), è costituito da un *tubo radiogeno*, da un'*ottica di focalizzazione* e da un *pin hole*. La sorgente è una micro-sorgente di Molibdeno con emissione caratteristica a  $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ .



Figura 2.14: Generatore di raggi X: modello Xenonx-GeniX Mo Small Spot.

L'*ottica di focalizzazione X* è costituita da uno specchio ellittico multi-strato che ha lo scopo di focalizzare il fascio incidente di  $60 \mu\text{m}$  in uno spot di circa  $160 \mu\text{m}$  sul campione con una divergenza di  $0.2^\circ$ ; si tratta quindi di un'*ottica magnificante*. Per quanto riguarda il *pin hole*, esso ha la funzio-

## 2.6 Metodi di diffrazione di raggi X

---

ne di selezionare una determinata parte del fascio mediante una fenditura di diametro opportuno aumentando così la risoluzione angolare dei picchi di Bragg. La scelta del diametro della fenditura è fortemente legata al rapporto intensità/risoluzione. Nel nostro esperimento è stato usato un pin hole con diametro di 100  $\mu\text{m}$  che determina uno spot di analoghe dimensione sul campione in DAC.

L'*X-Ray pin diode detector system* è un rivelatore di fotoni X utilizzato per centrare il pin hole sul fascio X e per centrare poi la radiazione uscente sul campione in DAC. È costituito da un *pin diode*, rivestito da un film di Germanio e Indio, e da un *voltmetro*. Il primo seleziona l'energia minima che il fotone X deve avere permettendo così di distinguere la radiazione di reale interesse dal rumore di fondo determinato da altre radiazioni (per esempio dalla radiazione visibile). Il secondo invece misura i segnali di eccitazione e di buio del fotodiode mediante la valutazione di una differenza di potenziale. All'interno del diodo si ha il passaggio di corrente continua: quando i fotoni incidenti superano il film metallico di rivestimento, determinano una variazione nella resistenza del semiconduttore ed il volmetro registra una differenza di potenziale, proporzionale al numero di fotoni incidenti per unità di tempo, diversa rispetto a quella che misurerebbe in assenza di radiazione X.

Il detector dello strumento, modello PI-SCX 4300 (in figura 2.15), è composto da un elemento fotosensibile e da un sensore CCD raffreddato a  $-50^\circ\text{C}$  per mezzo di una *cella di Peltier* al fine di eliminare il rumore termico di fondo. L'elemento fotosensibile è uno schermo ai fosfori avente ogni pixel collegato mediante fibra ottica ad un relativo pixel della CCD.

## 2.6 Metodi di diffrazione di raggi X

---



Figura 2.15: *Image detector per i raggi X: modello PI-SCX 4300.*

Il fascio di radiazione X che va a colpire lo schermo ai fosfori, provoca, a seguito dell'assorbimento, il passaggio degli elettroni dallo stato fondamentale ad uno stato eccitato fino al raggiungimento, mediante un'emissione non radiativa, di uno stato intermedio metastabile. Da questo stato metastabile, gli elettroni dello schermo ai fosfori, tornano allo stato fondamentale mediante emissione radiativa a lunghezza d'onda  $\lambda=550$  nm. Questi fotoni sono quindi emessi nel visibile (verde) e, come già detto, sono proporzionali al numero di fotoni X incidenti nel tempo di integrazione. La CCD rivela questi fotoni creando all'interno di ogni pixel una coppia elettrone-lacuna; a seguito della rimozione di quest'ultima, l'elettrone rimane infine intrappolato all'interno del pixel. Infine, il detector procede alla realizzazione dell'immagine bidimensionale mediante la realizzazione di una memoria temporanea dell'informazione e la sua successiva lettura. Per poter effettuare le misure, è stata necessaria la calibrazione del rivelatore con polvere di  $\text{LaB}_6$  come standard. I tempi di integrazione usati, nel nostro caso, sono stati di 30 o 60 minuti per la misura del campione e di 10 minuti per la calibrazione con lo standard. I pattern di diffrazione e la dispersione angolare sono poi stati elaborati mediante il software FIT2D.

## 2.6 Metodi di diffrazione di raggi X

---

### 2.6.2 Diffrazione di raggi X presso la beamline ID09 del sincrotrone di Grenoble

Le misure di diffrazione X con luce di sincrotrone sono state condotte all'ESRF di Grenoble (figura 2.16) presso la beamline ID09 la quale è dedicata alla determinazione delle proprietà strutturali ad alta pressione di solidi mediante AD-XRD (Angle Dispersive X-ray Diffraction). In questa tecnica, il segnale dalla radiazione X monocromatica usata per la diffrazione, è raccolto in funzione dell'angolo su un *image plate* ovvero uno specifico detector con uno schermo sul quale è possibile visualizzare l'immagine di diffrazione derivante dallo scattering dovuto agli elettroni del campione. Questa immagine consiste di spot discreti nel caso di campioni cristallini oppure di anelli diffusi e continui nel caso di campioni in polvere. Si ottengono quindi immagini a 360° della densità elettronica del campione in DAC che viene studiato.

Il fascio bianco, *white beam*, che esce dall'anello di accumulazione del sincrotrone, passa attraverso un *Insertion Device* (da cui il prefisso ID della beamline ID09) sotto vuoto, viene quindi focalizzato verticalmente per mezzo di uno specchio sferico e orizzontalmente per mezzo di un monocromatore a Si (111). Tipicamente si lavora a 200 mA con energia di 30 keV e flusso di fotoni dell'ordine di  $10^{11}$  fotoni/sec e la lunghezza d'onda d'esercizio standard utilizzata  $\lambda$  è 0.415352 Å. Le dimensioni dello spot sul campione sono dell'ordine di  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$  ma possono arrivare fino a  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ . Il segnale diffratto, ovvero lo scattering, è raccolto su un detector di tipo *image plate*, modello Mar-555, con area attiva di  $430 \times 350 \text{ mm}^2$  e diagonale di 555 mm. La facility è equipaggiata con un laser a 488 nm per la misura della pressione *in situ* tramite il metodo della fluorescenza del rubino. Inoltre è possibile eseguire misure a bassa temperatura con un criostato raffreddato ad He liquido oppure ad alta temperatura. Queste sono eseguite con il metodo del *resistive heating*, arrivando fino a 600 K, oppure con tecnica di *laser heating* mediante un laser Nd-YAG disponibile esternamente allo strumento per l'*annealing* termico dei campioni.

## 2.6 Metodi di diffrazione di raggi X

---



Figura 2.16: Vista dall'alto del sincrotrone ESRF di Grenoble. Immagine tratta da: [http : //www.euroforum.org/media/photo\\_galleries/esrf/index.html](http://www.euroforum.org/media/photo_galleries/esrf/index.html). Credit: P. Ginter/ESRF.

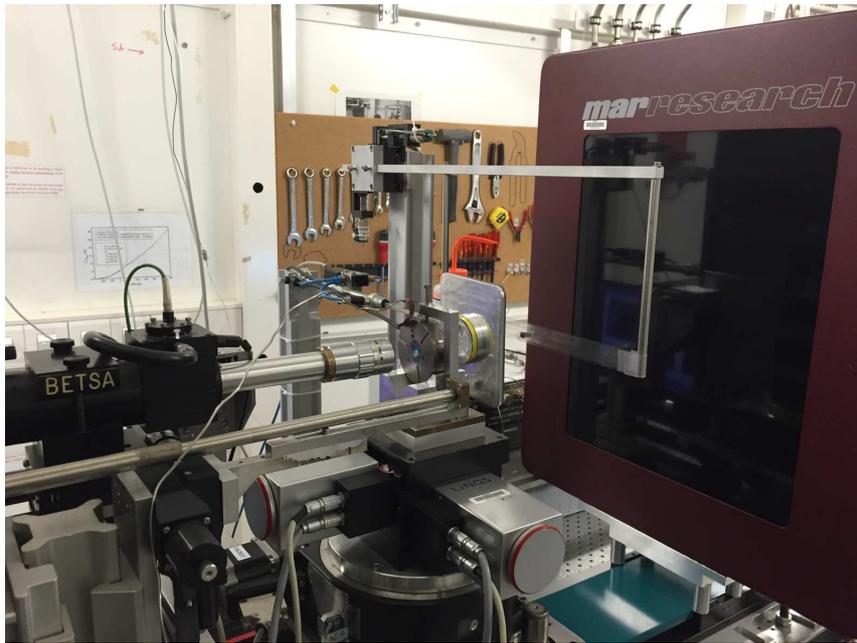


Figura 2.17: Experimental Hutch di ID09: Particolare del supporto del campione con PRL e del detector Image Plate mar555.

## 2.6 Metodi di diffrazione di raggi X

---

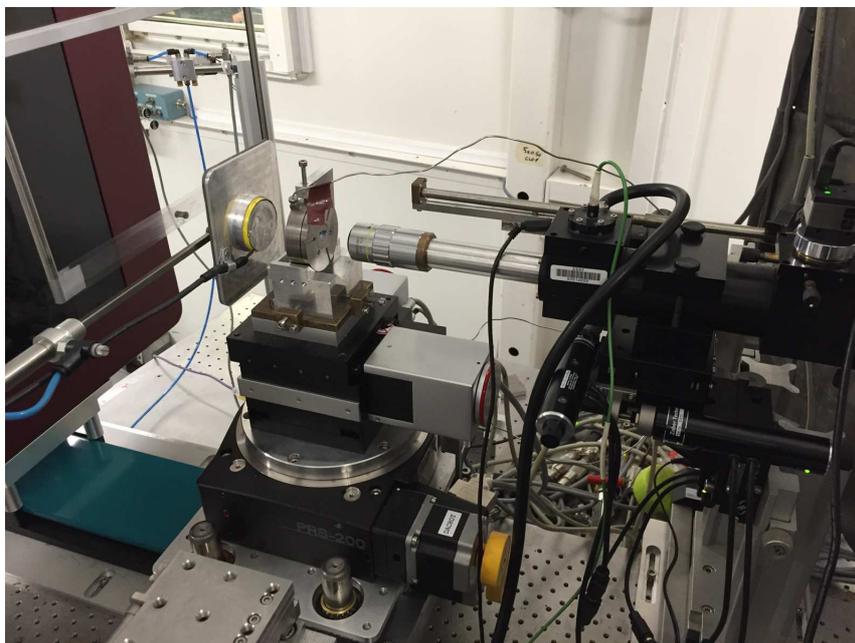


Figura 2.18: *Experimental Hutch di ID09: Particolare del supporto del campione con PRL.*

## Capitolo 3

# Proprietà spettroscopiche e strutturali dell'ossido di grafene e di sistemi semplici

Questo lavoro di tesi ha riguardato lo studio di miscele di ossido di grafene e atomi e molecole semplici: Ar, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ed etilene di cui di seguito viene fornita una descrizione dettagliata delle loro proprietà e caratteristiche termodinamiche, strutturali e spettroscopiche.

### 3.1 Ossido di grafene

#### Proprietà generali

L'ossido di grafene (GO) è un singolo strato ottenuto dall'esfoliazione dell'ossido di grafite il quale è un materiale massivo ad ampia superficie, non stechiometrico, stratificato e ottenuto dall'ossidazione della grafite. I diversi strati del materiale massivo sono separati da una distanza dell'ordine dei nanometri (da 0.5 a 1.5 nm a seconda del grado di idratazione) che è sufficientemente larga da permettere l'inserzione di piccole molecole e i vari piani interagiscono tra di loro attraverso interazioni di Van der Waals, interazioni dipolo-dipolo e ponti ad ossigeno (C-O-O-C, R-O-O-R). La caratteristica se-

### 3.1 Ossido di grafene

---

parazione tra gli strati è strettamente legata al processo di ossidazione della grafite e alla struttura molecolare del singolo piano di grafene.

Il grafene è un singolo strato planare di atomi di carbonio organizzato bidimensionalmente in una struttura a nido d'ape e si ottiene generalmente mediante *chemical vapor deposition* (CVD) o per esfoliazione della grafite. Il primo metodo, sebbene produca un grafene di alta qualità, risulta essere estremamente costoso e consente di ottenere solo piccole quantità di prodotto. Per questo motivo, comunemente, viene impiegato il metodo di esfoliazione chimica. Il grafene è un materiale dalle caratteristiche elettroniche uniche dovute in particolar modo all'elevata mobilità dei portatori di carica e alla mancanza di una banda di gap. Come indica la nomenclatura, l'ossido di grafene (GO) è correlato al grafene in quanto entrambi sono nanomateriali di carbonio e, nelle loro forme incontaminate ed isolate, si presentano come veri e propri monostrati. Ma, al di là di queste somiglianze di base, il grafene e l'ossido di grafene sono molto differenti tra loro.

Infatti, a differenza degli strati di grafene che sono completamente ibridizzati  $sp^2$ , gli strati di ossido di grafene contengono una quantità variabile di siti contenenti C  $sp^3$  a causa della presenza di differenti gruppi funzionali contenenti ossigeno presenti ai lati e sul piano basale del materiale come ad esempio gruppi ossidrilici, epossidici, carbonilici e carbossilici. Inoltre, l'introduzione di buchi, difetti o eteroatomi negli strati di carbonio può determinare una perdita di planarità nonché la comparsa di corrugamenti degli strati di GO. La presenza di queste funzionalità conferisce all'ossido di grafene un debole carattere acido e lo rende un materiale fortemente ossigenato nonché affine a molti tipi di solvente.

L'ossido di grafene è notevolmente idrofilo e la sua alta disperdibilità in acqua varia tra 1-4 mg/l; le molecole di  $H_2O$  sono infatti fortemente legate al piano basale del GO attraverso legami a ponte di idrogeno che si instaurano con gli atomi di ossigeno dei gruppi funzionali, alcolici e epossidici. È importante notare come il grado di dispersione, non dipenda solamente dal tipo di solvente, bensì sia largamente determinato anche dal numero di grup-

### 3.1 Ossido di grafene

---

pi funzionali presenti sulla superficie del GO che può variare notevolmente in funzione delle condizioni di sintesi. Tale funzionalizzazione ha inoltre un impatto profondo sulle proprietà del materiale specialmente quando comparato al grafene di partenza. Per esempio, mentre il grafene presenta una conducibilità straordinariamente elevata con mobilità dei portatori che può arrivare fino ai  $200000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , il GO è invece un cattivo conduttore anche se il trattamento con calore o la riduzione chimica possono ripristinare la maggior parte delle caratteristiche della grafite di partenza [16].

#### Protocollo di sintesi

Le metodologie di sintesi fino ad ora conosciute ed applicate (Staudenmaier, Brodie, Hofmann, Hummers e Tour methods), non sono tecniche molto riproducibili: la qualità e le caratteristiche del prodotto ottenuto infatti, variano a seconda del protocollo scelto ma possono cambiare anche notevolmente da una sintesi all'altra in dipendenza delle condizioni di ossidazione, dei tralamenti di workup (in special modo purificazione e raffreddamento) e del materiale di partenza utilizzato. Per questo motivo è di fondamentale importanza, anche se difficoltoso, identificare, caratterizzare e quantificare i vari gruppi funzionali presenti di volta in volta nel prodotto ottenuto. Alla luce di quanto detto, quindi, è preferibile pensare all'ossido di grafene, piuttosto che ad un singolo composto, come ad una famiglia di materiali aventi stechiometria dei gruppi ossigenati presenti sui piani basali, proprietà e caratteristiche strutturali diverse.

In generale, i metodi che si basano sull'ossidazione con il permanganato (come i protocolli Hummers e Tour), introducono una gran quantità di funzionalità ossigeno e una proporzione maggiore di gruppi carbonilici e acidi carbossilici rispetto ai metodi che usano altri ossidanti (come ad esempio i clorati) che invece portano alla formazione di prodotti con una meno estesa, anche se più uniforme, distribuzione dei gruppi funzionali. I materiali ottenuti seguendo i protocolli sopra citati, inoltre, in conseguenza delle condizioni di reazione più critiche, conferiscono una maggiore varietà di proprietà

### 3.1 Ossido di grafene

---

elettrochimiche (come per esempio la resistenza al trasferimento di carica elettronica) rispetto ai materiali ottenuti con le altre tecniche.

Il GO impiegato nel nostro esperimento, è stato ottenuto, a partire dalla grafite naturale purificata, usando un *protocollo Hummers* modificato che prevede un'essfoliazione ossidativa della grafite in ambiente fortemente acido e ossidante [17].

#### Funzionalizzazione e applicazioni

L'elevata area superficiale mostrata densamente funzionalizzata del GO, offre una moltitudine di siti attivi sui quali è possibile intervenire tramite modificazioni chimiche degli strati che permettono un *tuning* fine delle proprietà chimiche e fisiche del materiale rendendo così il grafene e i suoi derivati, promettenti e versatili strumenti di partenza per la sintesi e lo sviluppo di nuovi materiali. I metodi usati per derivare il GO sono altamente dipendenti dall'applicazione desiderata. Spesso, i derivati funzionalizzati del GO esibiscono proprietà fisiche non riscontrate nel GO appena sintetizzato. Per esempio, nei processi di ottenimento di polimeri compositi, il GO può essere reso disperdibile in solventi organici attraverso la funzionalizzazione con gruppi idrofobici che influenzano anche le interazioni interfacciali con il polimero. Inoltre, i derivati funzionalizzati del GO, possono essere ridotti per ottenere un materiale termicamente o elettricamente conduttore (r-GO). La riduzione dell'ossido di grafene è molto importante poichè è possibile ottenere un prodotto con proprietà strutturali, chimiche, elettriche e termiche molto simile al *grafene puro*. La riduzione è portata avanti mediante reazione del GO con idrazina idrata; con tale metodo si ottiene un prodotto che presenta un minor numero di gruppi ossigenati ma che è al contempo funzionalizzato con azoto (contenente quindi idrazoni, ammine, aziridine). In senso lato, la funzionalizzazione del GO può essere divisa in due categorie: una funzionalizzazione periferica (che sfrutta la reattività dei gruppi acidi carbossilici) e una del piano basale (che sfrutta la reattività dei gruppi idrossili e epossidi) [16]. In conclusione quindi, il GO e i suoi derivati possono

### 3.1 Ossido di grafene

---

essere funzionalizzati con una grande varietà di molecole che ne modificano la reattività. L'attivazione degli acidi carbossilici o dei gruppi idrossili su GO, l'apertura degli anelli epossidici, le modifiche covalenti e non covalenti del piano basale, permettono l'introduzione di nuovi gruppi funzionali portando così alla creazione di ambienti ideali per portare avanti i processi di sintesi e per la catalisi di molte reazioni. Le sostanze infatti, si trovano in un ambiente confinato in presenza di gruppi funzionali che agiscono da catalizzatori o siti di attacco, favorendo lo sviluppo di reazioni che altrimenti non potrebbero avvenire. È stato proposto che i difetti, dovuti alla presenza dei gruppi ossigenati nel piano basale del grafene ossidato, funzionino da siti attivi per la catalisi. La presenza di ossigeno sull'impalcatura aromatica permette infatti agli strati di interagire attraverso interazioni ioniche e non ioniche con molti tipi di molecole. Ad esempio, catalizzatori molecolari omogenei possono essere ancorati all'ampia area superficiale (caratteristica del GO esfoliato), fungendo da impalcatura di collegamento con i catalizzatori metallici come Pd, Pt e molti altri. Tali metalli depositati su GO esfoliato, sono saldamente legati alla sua superficie. Oltre al suo ruolo di piattaforma ad alta area superficiale, il GO può inoltre agire in sinergia con il catalizzatore depositato, come nel caso della deposizione di nanoparticelle d'oro (attività di riduzione di  $H_2O_2$ ). È stato visto che l'attività catalitica dell'oro depositato su GO, rimane tale in un intervallo di pH molto più ampio rispetto all'attività delle sole nanoparticelle di oro. Questo, è dovuto sia alla modulazione della reattività dei centri di oro depositi, ma soprattutto al fatto che i gruppi acidi del GO creino un ambiente localmente acido favorendo così la reazione di perossidasi [16]. Inoltre, grazie alla sua reattività intrinseca promossa dalle funzionalizzazioni ossigenate, il GO è impiegato come catalizzatore allo stato solido anche in reazioni di ossidazione di alcool e di idratazione di alcani. Inoltre le caratteristiche acide del GO lo rendono un ottimo catalizzatore in reazioni di addizione di Friede-Crafts di chetoni  $\alpha$ - $\beta$  insaturi a indoli, in reazioni di conversione di polisaccaridi (fruttosio) a 5-ethoxymethylfurfurolo e in varie reazioni di sintesi di polimeri compositi [16]. Grazie alle sorprendenti pro-

### 3.1 Ossido di grafene

---

prietà elettriche, meccaniche, termiche e di reattività, il GO ed i suoi derivati, vengono ampiamente sfruttati in molti campi della ricerca scientifica: dall'ingegneria, alla medicina, alla chimica fisica. Oltre all'attività catalitica, il materiale riscuote ampio interesse nel campo delle applicazioni biomediche. I derivati del GO funzionalizzati covalentemente con biomolecole come proteine, DNA, anticorpi o antigeni possono essere sfruttati in ambito terapeutico e di diagnosi preventiva, o come sensori chimici in sistemi di trasporto di medicinali e di *drug delivery* [16]. Grazie alla proprietà, in dipendenza del grado di ossidazione, di poter passare da conduttore a semiconduttore o isolante viene ad esempio impiegato per la costruzione di transistori ad effetto di campo (FET) e film conduttivi trasparenti [18, 19]. Altra importante applicazione del GO riguarda la produzione di materiali compositi a matrice polimerica. Conferisce infatti alle plastiche, che normalmente sono isolanti, conducibilità termica ed elettrica in misura inversamente proporzionale al tenore di ossigeno. Tali caratteristiche le rendono potenziali concorrenti dei materiali metallici nei dispositivi elettronici o come scambiatori di calore [20].

#### 3.1.1 Proprietà spettroscopiche e strutturali

Le proprietà del GO dipendono dalla struttura la quale è strettamente legata ai protocolli di sintesi. Infatti, i vari gruppi funzionali introdotti durante il processo di ossidazione della grafite, come ad esempio gruppi contenenti azoto o zolfo, possono avere implicazioni sulle proprietà finali, sia chimiche che strutturali, del materiale. La determinazione strutturale del GO è ancora oggetto di discussioni e controversie che hanno portato negli anni all'elaborazione di vari modelli dal primo, proposto da Hofmann & Holst [21], a quelli di Reuss [22], Scholz-Boehm [23], Nakajima-Matsuo [25, 26] fino ad arrivare ai più recenti modelli di Lerf & Klinowski (LK) [27, 28] e Dékány [29].

### 3.1 Ossido di grafene

---

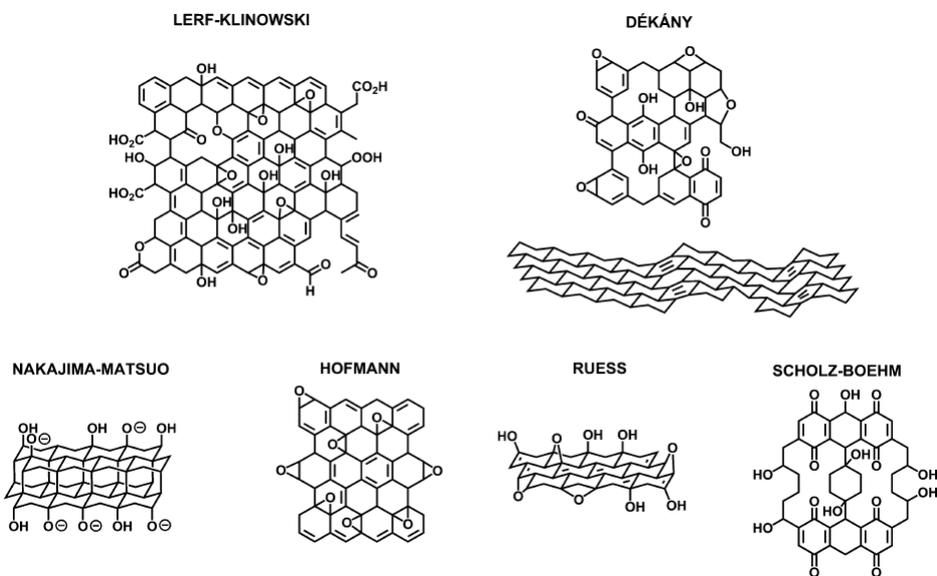


Figura 3.1: *Modelli strutturali del GO.*

Per quanto riguarda la caratterizzazione del GO essa è portata avanti solitamente tenendo conto di due fondamentali proprietà del materiale: l'estensione e l'identificazione delle funzionalità chimiche, e la morfologia fisica del nanomateriale (ovvero le dimensioni della particella, l'area superficiale e la porosità, i difetti nel reticolo, l'impacchettamento degli strati etc.). Per analizzare le funzionalità chimiche sono generalmente impiegate tecniche standard di analisi come spettroscopia FT-IR, spettroscopia X-ray fotoelettronica (XPS), spettroscopia NMR allo stato solido e metodi elettrochimici nonché vari test sulla reattività chimica [16]. Il contenuto totale di ossigeno è un parametro fondamentale per comprendere l'estensione dell'ossidazione (dipendente dai protocolli sintetici applicati) e può essere facilmente quantificato usando sia analisi di combustione elementare che XPS. Inoltre è importante menzionare il fatto che, siccome a differenza della maggior parte degli altri nanomateriali a base di carbonio, il GO è facilmente solubile in acqua o mezzi organici polari, risulta possibile l'applicazione di ulteriori tecniche spettroscopiche come per esempio la spettroscopia UV-vis in soluzione. L'uso dei vari metodi di caratterizzazione dipende dalla forma del materiale

### 3.1 Ossido di grafene

---

di GO da analizzare. Il campione usato per i nostri caricamenti è stato caratterizzato con tecniche spettroscopiche (IR e Raman) e tecniche strutturali (diffrazione X) descritte di seguito.

#### Struttura

Il modello strutturale per il GO maggiormente accettato e più largamente diffuso è il modello Lerf-Klinowski (si veda figura 3.1). Secondo questo modello, nella struttura del GO possono essere individuate due distinte regioni: una zona poco funzionalizzata con predominanza di atomi di carbonio ibridizzati  $sp^2$  (regione strutturalmente simile al grafene) ed una con grande predominanza di atomi di carbonio ossigenati ibridizzati  $sp^3$ . I gruppi funzionali maggiormente presenti sono gruppi idrossilici ed epossidici e la loro disposizione sul piano basale, secondo questo modello, prevede il loro raggruppamento in *isole* tra le zone poco ossidate, mentre i gruppi carbossilici (gruppi acidi, o carbossilati a seconda del pH della soluzione) risultano disposti sui bordi del piano. Vi è inoltre la presenza di cavità formate in seguito allo sviluppo di CO e CO<sub>2</sub> durante il processo di ossidazione ed esfoliazione della grafite. Il modello di Lerf-Klinowski identifica inoltre la presenza di *detriti ossidativi* sulla superficie del GO che possono essere considerati come frammenti di idrocarburi ossidati generati durante il processo di ossidazione della grafite. Anche se sono più piccoli di dimensione rispetto ai fiocchi di grafite dai quali sono originati, i detriti sono sufficientemente grandi da essere insolubili e fortemente adesi alle superfici e tali da provocare fratture nei piani basali. È importante notare come il GO preparato in assenza di purificazione acquosa, detto *pristine GO*, possieda una struttura notevolmente differente rispetto al GO preparato usando un più tipico workup acquoso. Quindi, quando come mezzi di purificazione sono usati mezzi organici come metanolo o acido trifluoroacetico, invece che i convenzionali mezzi acquosi, si hanno differenze per quanto riguarda l'analisi spettroscopica, le proprietà morfologiche e addirittura il colore del materiale massivo. Si passa infatti, dal tipico colore marrone scuro o nero, ad un colore bianco sporco o marrone

### 3.1 Ossido di grafene

---

chiaro caratteristico del pristino GO. Quest'ultimo contiene nella sua struttura una quantità di H<sub>2</sub>O significativamente minore e tende a decomporsi ad elevata temperatura rispetto al GO trattato con acqua. Per quanto riguarda la caratterizzazione spettroscopica (si veda ref [16]) del pristino GO rispetto ai GO trattati con soluzioni acquose, essa ha evidenziato che: il primo, non presenta un assorbimento UV-visibile significativo nel range di 400-800 nm cosa che riflette la presenza di piccoli domini aromatici nel piano basale. Al contrario, l'assorbimento è intenso nel secondo caso a tutte le lunghezze d'onda studiate (200-800 nm) sotto le stesse identiche condizioni. L'aumento di assorbimento è da attribuirsi all'elevato numero di carboni coniugati ibridizzati sp<sup>2</sup> nel GO trattato con acqua. Lo spettro IR registrato per il pristino GO, mostra segnali assegnabili ad esteri solfati che non sono osservati negli spettri IR registrati per il GO ottenuto con trattamento acquoso. A seguito dell'esposizione del GO pristino all'acqua, ritorna l'intensa colorazione marrone tipicamente osservata nei campioni di GO. Le differenze chimiche e spettroscopiche viste quindi possono essere attribuite all'idrolisi di gruppi funzionali metastabili, inclusi organo solfati, così come ai riarrangiamenti mediati dall'acqua dei gruppi funzionali contenenti ossigeno sulla superficie del GO.

#### Caratterizzazione

**Spettro FT-IR.** Sebbene il GO massivo sia stratificato e assuma un certo ordine strutturale, a livello dei singoli strati di ossido di grafene si ha la presenza di molteplici funzionalità disordinate, legami a ponte di idrogeno ed altri tipi di interazioni deboli nonché molecole di acqua adsorbite sui piani basali. Per questo motivo, dal punto di vista vibrazionale, non si ha la presenza di bande singole come nel caso dei composti molecolari, bensì si ottengono spettri di assorbimento caratterizzati da bande molto larghe. Per quanto riguarda lo spettro FTIR (figura 3.2), questo è stato acquisito in DAC a temperatura ambiente. Nello spettro è possibile individuare tre regioni principali: una tra 600 e 1500 cm<sup>-1</sup> dovuta agli stretching del legame C-O

### 3.1 Ossido di grafene

---

relativi a gruppi come esteri, eteri, alcoli o epossidi, una tra 1500 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  riconducibile ai segnali dei carbonili e delle molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbite sulla superficie (1620-1640  $\text{cm}^{-1}$ ) ed infine una tra 2600 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  che presenta bande larghe dovute allo stretching di C-H e O-H.

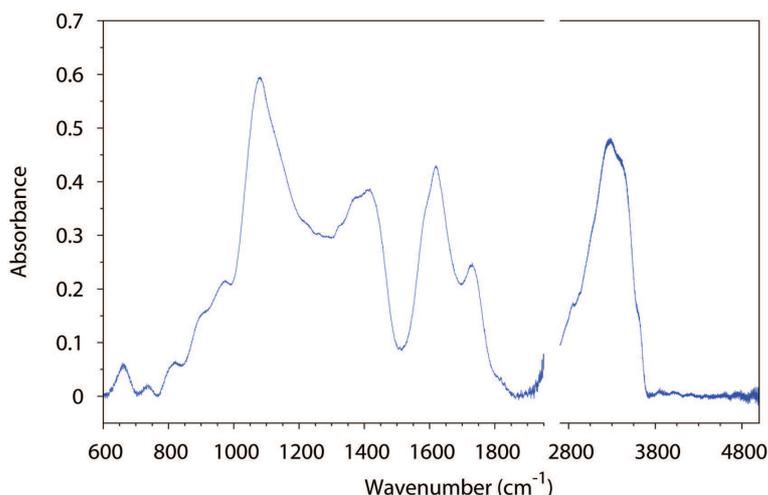


Figura 3.2: Spettro IR del GO a temperatura ambiente. L'interruzione del grafico sull'asse delle lunghezze d'onda corrisponde alla zona di assorbimento dei diamanti costituenti le incudini della DAC.

**Spettro Raman.** Negli spettri Raman di composti *grafitici* si individuano due bande principali localizzate approssimativamente a 1350  $\text{cm}^{-1}$  (banda D) e 1600  $\text{cm}^{-1}$  (banda G). Per quanto riguarda la grafite pura, caratterizzata da carboni ibridati  $\text{sp}^2$ , gli spettri presentano solamente la banda G. A seguito dell'introduzione di difetti, con conseguente formazione di carboni  $\text{sp}^3$ , si nota la comparsa della banda D e di un'ulteriore segnale, banda D', presente come spalla della G. La banda D è risonante con la lunghezza d'onda della radiazione laser, di conseguenza l'intensità relativa delle bande D e G cambia in funzione della  $\lambda$  impiegata. Un parametro interessante per la caratterizzazione, deriva dall'analisi del rapporto di intensità tra le bande D e G a parità di lunghezza d'onda: dato che la banda D è correlata alla presenza di difetti sulla struttura  $\text{sp}^2$  dei piani di grafene, un aumento del rapporto D/G indica

### 3.1 Ossido di grafene

---

un aumento dei carboni ibridati  $sp^3$ . Nel grafico riportato in figura 3.3, sono mostrate le bande Raman D, G e D' del campione di ossido di grafene fuori dalla DAC a condizioni ambiente.

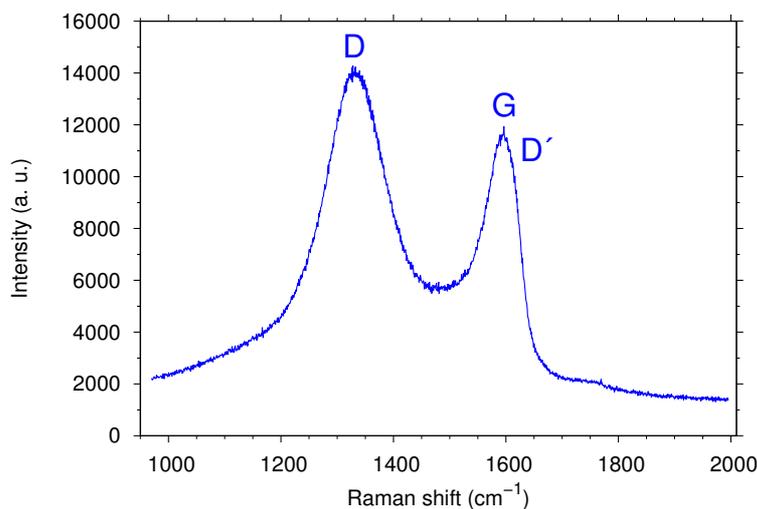


Figura 3.3: *Spettro Raman del GO.*

**Spettro di diffrazione di raggi X.** Lo spettro integrato dai patterns di diffrazione XRD acquisiti su campioni di grafite mostra un picco stretto ed intenso attribuibile all'interlayer d-spacing (002) ed un picco assai meno intenso (110) ad angoli maggiori dovuto a riflessioni interpiano del GO [30]. Nello spettro del campione di GO puro, registrato a condizioni ambiente, si individuano due picchi corrispondenti all'interlayer d-spacing (001) e all'intralayer d-spacing (010) quest'ultimo è correlato al livello di corrugazioni dei piani di GO e rappresenta una sorta di proiezione delle distanze di legame C-C nel piano. In particolare la riflessione (001) è proporzionale al parametro di reticolo  $c$ , mentre la (010) al parametro  $a$  costruendo la cella unitaria del GO sul modello di quella della grafite turbostratica [30]. Confrontando questo spettro con quello ottenuto dall'analisi sul campione di grafite pura (si veda figura 3.4), si nota un notevole spostamento del picco (001) (ovvero il segnale (002) nel caso della grafite), a valori di angolo  $2\theta$  più bassi. Questo indica una maggior spaziatura tra i piani del materiale ossidato rispetto a quelli

## 3.2 Etilene

del composto di partenza. Inoltre, la maggior larghezza del picco (001) sia rispetto al picco (002) della grafite, sia rispetto al picco (010) del GO stesso, è dovuta ad una distribuzione non omogenea dell'interlayer d-spacing, cioè della spaziatura tra i piani rispetto a quella intra-piano che è dovuta all'elongazione degli esagoni di carbonio che costituiscono lo scheletro dello strato di GO. Vi è inoltre un altro segnale, molto slargato, tra  $2\theta = 6-11^\circ$  dovuto principalmente a residui di  $H_2O$  non presente nello spettro della grafite.

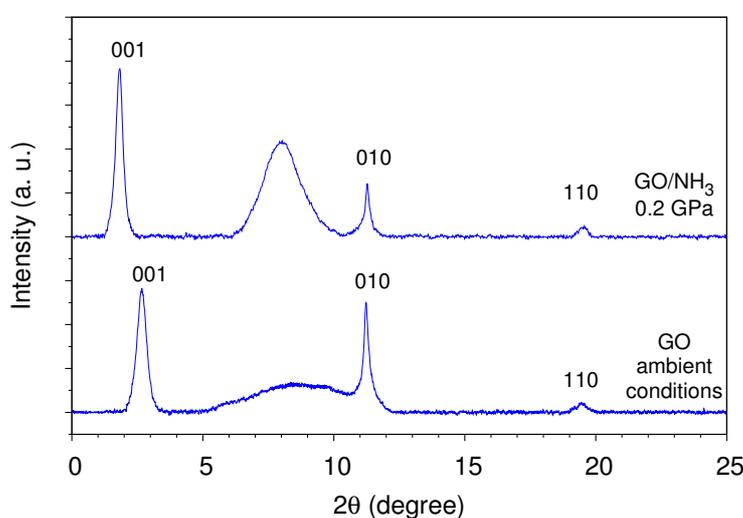


Figura 3.4: Confronto tra spettro X della grafite e del GO.

## 3.2 Etilene

### 3.2.1 Proprietà termodinamiche

L'etilene,  $C_2H_4$ , è la più semplice molecola organica contenente un doppio legame ed è l'unità monomerica di partenza nella sintesi del polietilene, uno dei polimeri più comuni e maggiormente prodotti. A condizioni di temperatura e pressione ambiente si presenta come un gas incolore con  $T_{eb} = 169.4$  K e  $T_{fus} = 103.8$  K. Nella seguente tabella (3.1 sono elencate alcune dei principali dati termodinamici tratti da NIST Chemistry WebBook [33]).

### 3.2 Etilene

---

Formula	PM	$T_{eb}$ (K)	$T_{fus}$ (K)	$T_{triple}$ (K)	$P_{triple}$ (bar)	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$V_c$ (l/mol)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.053	169.4	103.8	104	0.0012	282.5	50.6	0.131

Tabella 3.1: *Riassunto delle proprietà termodinamiche dell'etilene: da sinistra, peso molecolare (PM), punto di ebollizione ad 1 atm ( $T_{eb}$ ), punto di fusione ad 1 atm ( $T_{fus}$ ), temperatura del punto triplo ( $T_{triple}$ ), pressione del punto triplo ( $P_{triple}$ ), temperatura critica ( $T_c$ ), pressione critica ( $P_c$ ) e volume critico ( $V_c$ ). Dati tratti da [33].*

Il diagramma di fase dell'etilene (si veda figura 3.5 da ref. [9]) è stato ampiamente studiato e caratterizzato in letteratura sia a pressione ambiente [34–36] che ad alta pressione (si veda [37–39]). Sono state identificate due fasi cristalline. Per pressioni e temperature inferiori rispettivamente a 468 bar e 110.36 K l'etilene liquido solidifica in una fase cristallina ordinata indicata come fase I con una struttura monoclinica con gruppo spaziale  $P2_1/n$  e due molecole per cella unitaria. Sopra i 110.36 K, all'aumentare della pressione, l'etilene cristallizza nella fase cristallina II, identificata come plastica con struttura assegnata al gruppo spaziale  $I_{m3m}$  e caratterizzata da orientazioni disordinate. Per ulteriore compressione, si riottiene nuovamente la fase I.

## 3.2 Etilene

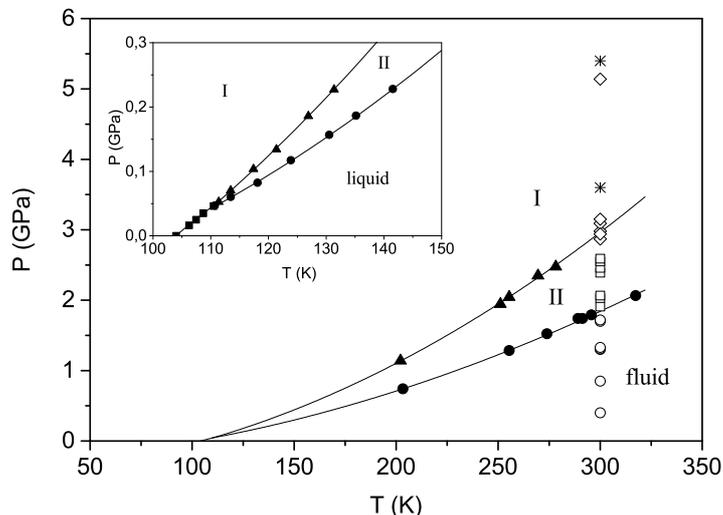


Figura 3.5: Diagramma di fase dell'Etilene: con riferimento all'articolo [9] i simboli vuoti rappresentano i punti raccolti in seguito alla compressione del campione lungo l'isoterma a 300 K attraverso le varie fasi, i simboli asterisco rappresentano invece le condizioni di  $T$  (300 K) e  $P$  (3.6 GPa e 5.4 GPa) alle quali è stata studiata la polimerizzazione dell'etilene.

### 3.2.2 Proprietà spettroscopiche

**Spettro FT-IR.** I dati in letteratura ([9] e referenze sopra citate) riportano la struttura cristallina della fase I a pressione ambiente come appartenente al gruppo  $P2_1/n$  con due molecole per cella unitaria con siti  $C_1$  e gruppo fattore  $C_{2h}$ . In accordo con questa struttura, negli spettri IR, non si dovrebbe avere, per molecole isolate, nessun modo  $g$  attivo, mentre ci si aspetta che tutti i modi  $u$  siano splittati in due componenti. Lo spettro IR, misurato a 0.4 GPa nella fase liquida a temperatura ambiente (300 K) (si veda figura 3.6 da ref. [9]), è caratterizzato dai seguenti segnali: un'assorbimento fuori scala a  $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$  assegnato al modo  $\nu_7$  di wagging dei  $\text{CH}_2$  ( $b_{1u}$ ) e altre tre bande intense a 1437, 2982 e 3097  $\text{cm}^{-1}$  rispettivamente assegnate al modo  $\nu_{12}$  di bending  $\text{CH}_2$  ( $b_{2u}$ ),  $\nu_{11}$  di stretching  $\text{CH}$  ( $b_{3u}$ ) e  $\nu_9$  di stretching  $\text{CH}$  ( $b_{2u}$ ).

### 3.2 Etilene

---

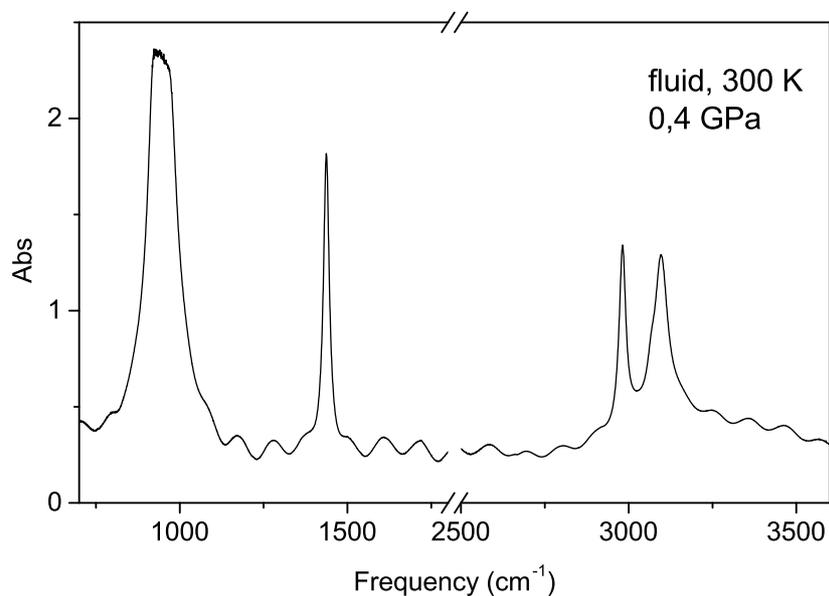


Figura 3.6: Spettro IR dell'etilene in fase liquida a  $P = 0.4$  GPa e  $T = 300$  K.

In figura 3.7 sono riportati anche gli spettri di assorbimento IR dell'etilene, registrati a temperatura ambiente, al variare della pressione applicata. In un range di pressione tra 1.8 e 1.9 GPa, la banda larga e asimmetrica tra 3070 e 3100  $\text{cm}^{-1}$  presente nel primo spettro, assegnata al modo  $\nu_9$  di stretching CH e alla combinazione dei modi  $\nu_{12} + \nu_2$ , inizia a separarsi in un doppietto. Si osserva inoltre la comparsa di un debole assorbimento intorno a 833  $\text{cm}^{-1}$  assegnato al modo  $\nu_{10}$  di rocking dei  $\text{CH}_2$ . Al di sopra di 2.6 GPa di pressione, si osserva uno splitting di quest'ultima banda a 833  $\text{cm}^{-1}$  in due componenti a 822 e 836  $\text{cm}^{-1}$  e si ha la comparsa di un debole doppietto a 1048 e 1062  $\text{cm}^{-1}$  nella regione del modo  $\nu_4$  ( $a_u$ ) che è inattivo all'IR per le molecole isolate. In queste condizioni di pressione, inoltre, la banda  $\nu_{12}$  a 1437  $\text{cm}^{-1}$  perde la sua simmetria e rivela la presenza di due componenti non ben risolte a 1443 e 1453  $\text{cm}^{-1}$ . Infine all'aumentare della pressione (spettri registrati a 3.0 e 5.0 GPa), si ha la definitiva separazione delle bande precedentemente non risolte  $\nu_9$  e  $\nu_{12} + \nu_2$  in due distinte componenti. Dagli

## 3.2 Etilene

---

spettri si può facilmente osservare la transizione tra la fase II e la fase I (cristallo ordinato) a seguito della comparsa degli splitting di Davydov per la maggior parte dei modi attivi.

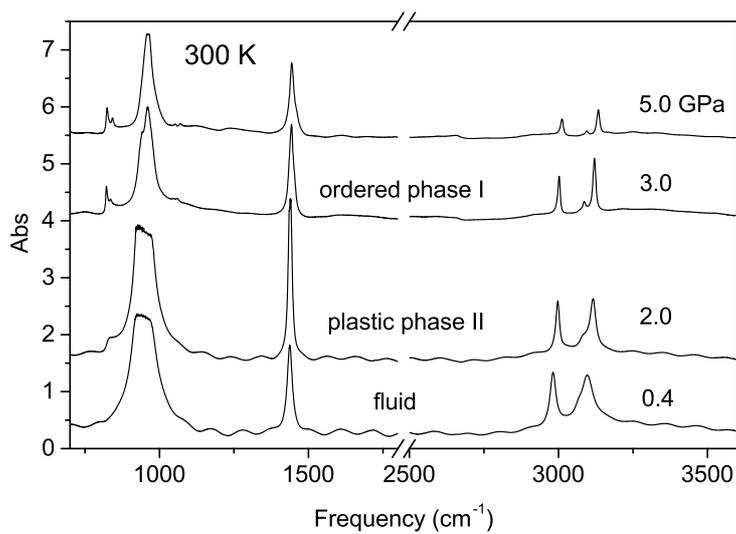


Figura 3.7: Evoluzione dello spettro IR dell'etilene all'aumentare della pressione lungo l'isoterma  $T = 300$  K.

### 3.2.3 Comportamento ad alta pressione

L'etilene, quando sottoposto ad alta pressione o irraggiamento, va incontro alla reazione di polimerizzazione con formazione del polietilene. Il polietilene è generalmente ottenuto come un materiale composto da domini amorfi e cristallini. Il parametro che caratterizza le proprietà meccaniche del polimero e di conseguenza le sue applicazioni, è il grado di cristallinità che dipende dal metodo di preparazione: più alta è la cristallinità, di conseguenza maggiore è la sua densità e più è grande la resistenza meccanica e termica del materiale.

### 3.2 Etilene

Mode	Frequency (cm <sup>-1</sup> )	Description
b <sub>1u</sub>	80 <sup>(a)</sup>	trasl.    <i>a</i> axis
b <sub>3g</sub>	105 <sup>(a)</sup>	libr.
b <sub>2u</sub>	109 <sup>(a)</sup>	trasl.    <i>b</i> axis
a <sub>g</sub>	136 <sup>(a)</sup>	libr.
b <sub>2u</sub>	720 A	γ <sub>r</sub> CH <sub>2</sub>
b <sub>1u</sub>	731	
a <sub>g</sub>	1168	
b <sub>3u</sub>	1050	γ <sub>t</sub> CH <sub>2</sub>
b <sub>2g</sub>	1295 (1303 A)	
b <sub>2g</sub>	1061 (1078 A)	ν <sub>+</sub> (0)
a <sub>g</sub>	1131 (1303 A)	ν <sub>+</sub> (π)
b <sub>3u</sub>	1176	γ <sub>w</sub> CH <sub>2</sub>
b <sub>2g</sub>	1415	
a <sub>g</sub>	1442 (1440 A)	δ CH <sub>2</sub>
b <sub>2u</sub>	1463 A	
b <sub>3g</sub>	1468	
b <sub>1u</sub>	1473	
a <sub>g</sub>	2848	ν <sub>ss</sub> CH <sub>2</sub>
b <sub>1u</sub>	2850 A	
b <sub>2u</sub>	2857 A	
a <sub>g</sub>	2883 A	ν <sub>aa</sub> CH <sub>2</sub>
b <sub>2u</sub>	2899 A	
b <sub>1u</sub>	2924 A	

Tabella 3.2: Tabella dei modi vibrazionali del polietilene cristallino attivi all' IR (*u*) e al Raman (*g*). (*a*) Dati ottenuti da spettri di reticolo di fononi a 5 K [40]; le altre frequenze sono ottenute a temperatura ambiente [41]. *A* indica le frequenze dove si trovano anche bande del polietilene amorfo.

La struttura cristallina del polietilene è ortorombica, P<sub>nam</sub>, con due unità

## 3.2 Etilene

---

per cella. Nel cristallo ordinato, un perfetto impacchettamento molecolare è assicurato dalla linearità delle unità polimeriche attraverso una periodicità configurazionale e una regolarità conformazionale. Dall'altro lato, nel dominio amorfo, le irregolarità conformazionali impediscono un impacchettamento molecolare ordinato con conseguente diminuzione della densità. Le bande caratteristiche sia del polimero amorfo che cristallino, sono state identificate e assegnate sia per gli spettri IR che Raman (si veda tab. 3.2). Nel caso dell'utilizzo della sola pressione, la reazione di polimerizzazione è osservata quando la fase cristallina I è compressa a pressioni superiori ai 3.0 GPa a temperatura ambiente [9].

L'evoluzione temporale della reazione è stata seguita tramite spettroscopia di assorbimento IR (si veda figura 3.8). All'avanzare della reazione si nota nello spettro la comparsa di bande caratteristiche dovute al polimero e il simultaneo indebolimento di segnali attribuiti al monomero. Nella regione compresa tra 2850 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  si ha la comparsa di segnali assegnati ai modi di stretching dei CH, a 1482  $\text{cm}^{-1}$  si ha la formazione di una spalla sul lato ad alta frequenza della banda  $\nu_{12}$  e nella regione dei modi di bending CH a 720  $\text{cm}^{-1}$ , si nota la presenza di una debole banda larga.

## 3.2 Etilene

---

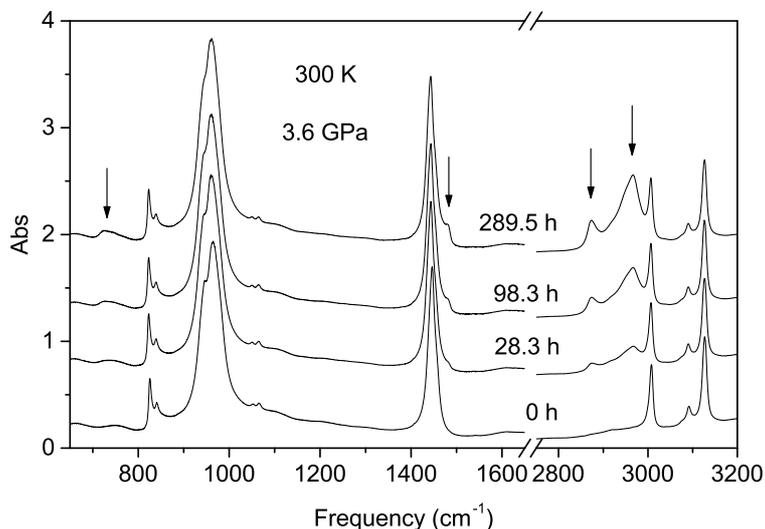


Figura 3.8: *Evoluzione temporale dello spettro IR durante la reazione a 300 K e 3.6 GPa. Le frecce indicano le bande caratteristiche del polimero formatesi durante la reazione.*

Per quanto riguarda lo studio della cristallinità del polietilene, sono tre le regioni di interesse dello spettro IR (si veda figura 3.9 da ref. [9]). La prima regione si estende dal 680 cm<sup>-1</sup> a 760 cm<sup>-1</sup> dove si ha un doppietto dovuto allo splitting di Davydov del modo di rocking dei CH<sub>2</sub> del polietilene: questo doppietto è maggiormente risolto in spettri di polimeri ad alta densità in accordo al maggior grado di cristallinità. La seconda regione, da 1250 a 1400 cm<sup>-1</sup>, presenta invece assorbimenti dovuti essenzialmente ai domini amorfi: vi sono tre bande larghe assegnate ai modi di twisting (1303 cm<sup>-1</sup>) e wagging (1353 e 1369 cm<sup>-1</sup>) delle unità CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> con configurazione gauche e un picco a 1378 cm<sup>-1</sup> (che non si riscontra in spettri di polietilene ad alta densità) caratteristico del bending simmetrico dei gruppi CH<sub>3</sub> che indica la presenza di un considerevole numero di catene terminali e quindi una ridotta lunghezza delle catene. Infine, la terza regione, 1420-1500 cm<sup>-1</sup> è caratterizzata dal doppietto a 1420 e 1463 cm<sup>-1</sup> assegnato allo splitting dovuto al campo cristallino del modo di bending dei CH<sub>2</sub>. Nel polietilene a bassa

## 3.2 Etilene

---

densità tale doppietto è poco risolto e vi è, intorno a  $1440\text{ cm}^{-1}$  una banda larga dovuta a difetti e a differenti strutture gauche all'interno del reticolo. L'analisi Raman conferma le informazioni ottenute dallo spettro IR. Sono visibili due bande larghe a  $1078$  e  $1310\text{ cm}^{-1}$  le quali indicano la presenza di domini amorfi e vengono assegnate rispettivamente allo stretching dei C-C dell'impalcatura del polimero e al bending delle unità  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  gauche. Invece, la componente a bassa frequenza (intorno a  $1415\text{ cm}^{-1}$ ) del tripletto che giace tra  $1400$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  può essere considerata come un segnale della cristallinità del campione infatti la sua intensità così come la sua risoluzione, aumentano con il grado di cristallinità del polimero.

Polietilene cristallino può anche essere ottenuto a partire da etilene liquido al di sotto dei  $2.0\text{ GPa}$  a temperatura ambiente a seguito di irraggiamento con sorgente laser come catalizzatore ottico. Questa reazione di attivazione fotochimica è basata su un meccanismo ad assorbimento a due fotoni su stati  $\pi^*$  di antilegame dove il cambio di geometria molecolare favorisce la formazione della catena polimerica.

Nel caso dell'etilene, il cambio di geometria che avviene a seguito dell'eccitazione dello stato di valenza eccitato  $\pi\pi^*$  è particolarmente significativo [10]. Al momento della transizione infatti, si ha la rottura della geometria molecolare e una conseguente diminuzione della densità di legame  $\pi$ . Si osserva così una distorsione della molecola con una perdita della planarità. Come conseguenza di ciò, i gruppi  $\text{CH}_2$  terminali possono ruotare attorno all'asse del legame C-C per minimizzare le interazioni repulsive tra i gruppi vicini di molecole.

## 3.2 Etilene

---

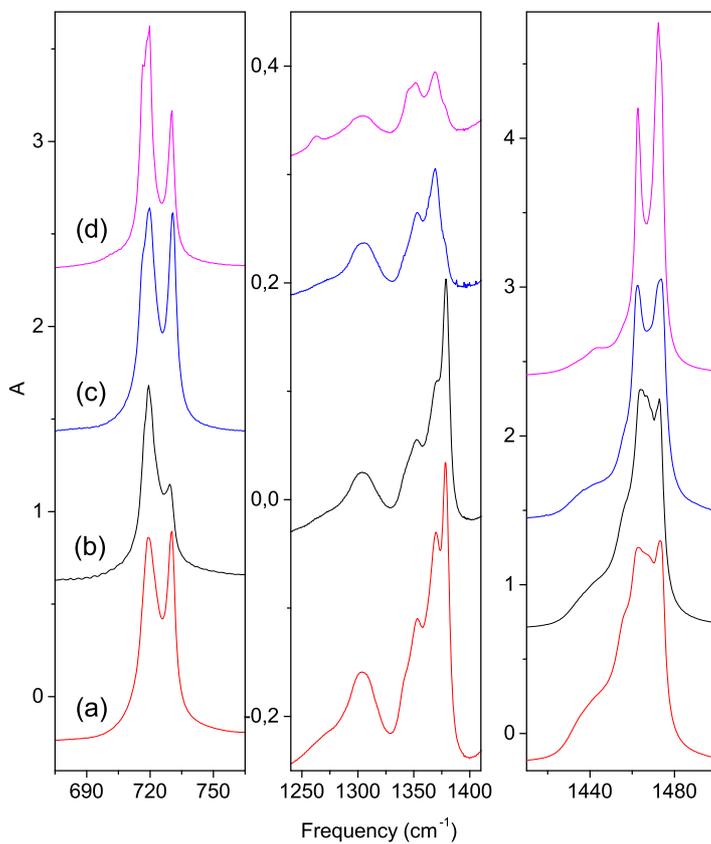


Figura 3.9: Regioni dello spettro IR misurate in campioni di (a) polietilene commerciale (Aldrich) a bassa densità  $0.922 \text{ g/cm}^3$ , (b) polimero recuperato dalla reazione nella fase solida a  $5.4 \text{ GPa}$ , (c) polietilene commerciale (Aldrich) ad alta densità  $0.966 \text{ g/cm}^3$ , (d) polimero recuperato dalla reazione nella fase solida a  $3.6 \text{ GPa}$ .

### 3.3 Ammoniaca

---

## 3.3 Ammoniaca

### 3.3.1 Proprietà termodinamiche

L'ammoniaca,  $\text{NH}_3$  a condizioni di temperatura e pressione ambiente si presenta come un gas incolore e la sua temperatura di ebollizione a  $P=1$  atm è  $T_{\text{eb}}=239.81$  K; per questo motivo, quindi, l'ammoniaca liquida, è conservata sotto pressione o a bassa temperatura. Nella seguente tabella (3.3) sono riportati i principali dati termodinamici (valori tratti da [33])

Formula	PM	$T_{\text{eb}}$ (K)	$T_{\text{fus}}$ (K)	$T_{\text{triple}}$ (K)	$P_{\text{triple}}$ (bar)	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)
$\text{NH}_3$	17.0305	239.81	194.95	195.4	0.0606	405.4	113.00

Tabella 3.3: *Riassunto delle proprietà termodinamiche dell'ammoniaca: da sinistra, peso molecolare (PM), punto di ebollizione ad 1 atm ( $T_{\text{eb}}$ ), punto di fusione ad 1 atm ( $T_{\text{fus}}$ ), temperatura del punto triplo ( $T_{\text{triple}}$ ), pressione del punto triplo ( $P_{\text{triple}}$ ), temperatura critica ( $T_c$ ) e pressione critica ( $P_c$ ). Dati tratti da [33].*

Per quanto riguarda la densità, attraverso i dati in letteratura (si veda tab 3.4 e ref. [42]), ottenuti sullo studio dell'ammoniaca liquida ad alta pressione e 298 K, è possibile ottenere una stima del volume occupato da una singola molecola di  $\text{NH}_3$  cosa che si rivela particolarmente utile quando si va a considerare il confinamento in sistemi come l'ossido di grafene (si veda sezione 4.2).

Pressione (GPa)	0.25	0.95
Densità ( $\text{g cm}^{-3}$ )	0.7223	0.8287

Tabella 3.4: *Valori di densità ( $\text{g cm}^{-3}$ ) a due valori di pressioni differenti (GPa). Dati tratti da [42].*

Il diagramma di fase dell'ammoniaca (si veda la figura 3.10 tratta da ref. [43]), mostra differenti fasi solide al di sotto di 4 GPa con strutture che sono o *close-packed* con molecole rotazionalmente disordinate (fase II e III), oppure *pseudo-close-packed* con molecole ordinate (fase I). In ciascuna di queste fasi,

### 3.3 Ammoniaca

l'aumento di pressione porta ad una transizione di fase del primo ordine alla fase IV.

Studiando il grafico lungo l'isoterma a 300 K, partendo da  $\text{NH}_3$  liquida, si ha, intorno a 1 GPa di pressione [17, 44, 45], la solidificazione nella fase III che è una fase *plastica* nella quale le molecole, pur ordinate nella cella cristallina (fcc di simmetria  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  [46, 47]), presentano un forte disordine orientazionale. All'aumentare della pressione, a circa 4.2 GPa, si ha una transizione alla fase IV (transizione del I ordine) che ha una struttura ordinata cristallina ed ortorombica appartenente al gruppo spaziale  $\text{P}2_12_12_1$  con quattro molecole per unità di cella e siti di simmetria  $\text{C}_1$  [43, 45]. Per quanto riguarda le basse temperature, sono note due fasi cristalline. Per temperature al di sotto di  $\sim 220$  K si ha la fase I, cubica con simmetria  $\text{P}2_13$ , mentre in un range di temperature e pressione di circa  $220 \text{ K} < T < 260 \text{ K}$  e  $0.5 \text{ GPa} < P < 2 \text{ GPa}$  si ha la fase II (hcp).

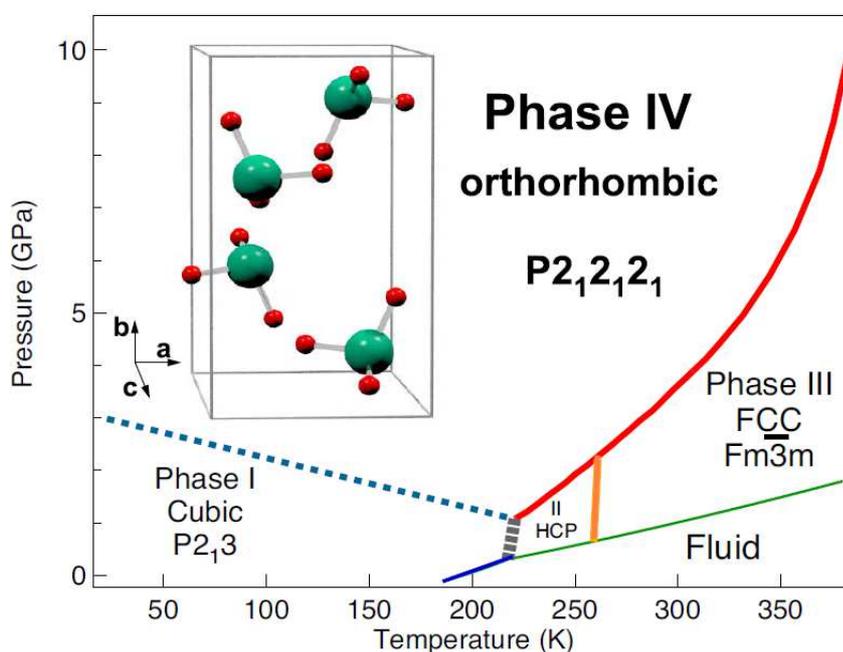


Figura 3.10: Diagramma di fase dell'ammoniaca nel range di pressione 0-10 GPa (tratto da [43]).

### 3.4 Altri sistemi: N<sub>2</sub> e Ar

---

## 3.4 Altri sistemi: N<sub>2</sub> e Ar

L'azoto molecolare (formula molecolare N<sub>2</sub>) a temperatura e pressione ambiente si trova come gas così come l'Argon elemento appartenente al gruppo dei gas nobili e estremamente stabile. I principali dati termodinamici sia di N<sub>2</sub> che di Ar sono riportati nella seguente tabella (tab. 3.5) e sono stati tratti da [33]:

Formula	PM	T <sub>eb</sub> (K)	T <sub>fus</sub> (K)	T <sub>triple</sub> (K)	P <sub>triple</sub> (bar)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)
N <sub>2</sub>	28.0134	77.34	63.3	63.14	0.1252	126.19	33.978
Ar	39.948	87.5	83.8	87.78	0.689	150.86	4.8979

Tabella 3.5: *Riassunto delle proprietà termodinamiche dell'ammoniaca: da sinistra, peso molecolare (PM), punto di ebollizione ad 1 atm (T<sub>eb</sub>), punto di fusione ad 1 atm (T<sub>fus</sub>), temperatura del punto triplo (T<sub>triple</sub>), pressione del punto triplo (P<sub>triple</sub>), temperatura critica (T<sub>c</sub>) e pressione critica (P<sub>c</sub>). Dati tratti da [33].*

Per quanto riguarda il diagramma di fase dell'azoto a temperatura ambiente (si veda figura 3.11), a 2.5 GPa di pressione, si ha la transizione di N<sub>2</sub> dalla fase liquida alla fase solida β. A 4.9 GPa si ha la transizione tra le fasi solide β-N<sub>2</sub> e δ-N<sub>2</sub> (si veda ref. [48]). Da questa fase δ disordinata cristallina cubica (appartenete al gruppo di simmetria Pm $\bar{3}$ n), a pressioni di 10.5 GPa, si ha la transizione alla fase δ<sub>loc</sub> cristallina tetragonale con gruppo di simmetria P4<sub>2</sub>/ncm (si veda ref. [49]).

### 3.4 Altri sistemi: N<sub>2</sub> e Ar

---

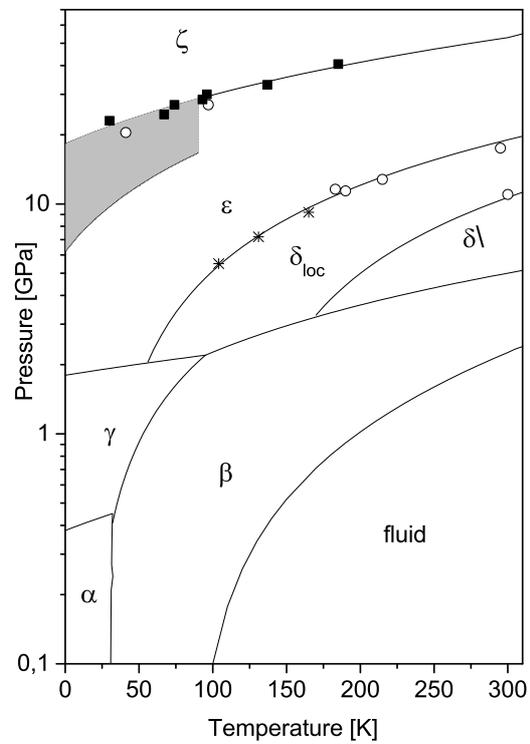


Figura 3.11: *Diagramma di fase dell'azoto (tratto da [49]).*

Nel diagramma di stato dell'Argon sempre in condizioni di temperatura ambiente, invece si ha la transizione dalla fase liquida alla fase cristallina (fcc) che avviene a 1.3 GPa di pressione [50, 51].

## Capitolo 4

# Risultati sperimentali

Sono state studiate le proprietà strutturali e di reattività ad alta pressione di GO puro e GO in presenza di differenti sistemi sia atomici (Ar), che molecolari ( $N_2$ ,  $NH_3$ ), con dimensioni sufficientemente piccole da poter esser inseriti all'interno della struttura del GO e con caratteristiche chimico fisiche diverse. L'obiettivo di questo lavoro è infatti quello di andare a studiare e capire se il GO possa effettivamente ospitare all'interno dei suoi strati, in condizioni di alta pressione, sistemi atomici o molecolari di vario genere e quali implicazioni comporti il loro confinamento. Infatti, mentre l'Ar è un gas nobile assai inerte,  $N_2$  e  $NH_3$  sono molecole contenenti azoto con un differente grado di reattività: decisamente stabile la prima, molto più reattiva e nucleofila la seconda. Lo studio di sistemi compositi GO/ $N_2$  e GO/ $NH_3$  è infatti interessante nell'ottica di futuri sviluppi dell'*N-doping* del GO in condizioni di alta pressione. Questo lavoro si è incentrato sullo studio del confinamento dei sistemi sopra descritti all'interno dei piani dell'ossido di grafene e, la successiva analisi dell'avvenuto inserimento e dell'evoluzione della spaziatura dei piani all'aumentare della pressione, è stata effettuata mediante tecniche di diffrazione di raggi X presso la beamline ID09 del sincrotrone ESRF di Grenoble (sez. 2.6.2) e, solo nel caso del campione con azoto, anche presso i Laboratori di alta pressione del LENS (sez. 2.6.1). L'uso della luce di sincrotrone, la quale ha un flusso di fotoni molto maggiore

## 4.1 Preparazione dei campioni

---

in confronto a quello delle sorgenti comuni di laboratorio, è reso necessario dalla natura dei campioni. Questi infatti, sono sistemi disordinati costituiti da atomi molto leggeri con pochi elettroni (C, O, H) che danno un basso scattering della radiazione X.

Successivamente, è stato preso in esame il caso dell'etilene con lo scopo di studiarne il confinamento tra gli strati e la reazione di polimerizzazione indotta dalla pressione e dall'irraggiamento. Nel caso del sistema GO/Et sono state utilizzate tecniche di analisi spettroscopiche (FTIR e Raman) e strutturali (XRD) presso i laboratori del LENS. In tutti gli esperimenti il controllo e la variazione della pressione applicata al campione è stato condotto per mezzo dell'analisi della fluorescenza di un rubino, posto assieme al GO, all'interno della DAC (si veda sezione 2.3).

## 4.1 Preparazione dei campioni

I campioni costituiti da GO puro sono stati preparati riempiendo il foro del gasket con polvere di GO, invece per quanto riguarda i campioni compositi di GO/Ar, GO/N<sub>2</sub>, GO/NH<sub>3</sub> e GO/Et, questi sono stati caricati con tecniche differenti (precedentemente descritte nella sezione 2.2) in dipendenza delle differenti proprietà chimico fisiche. I campioni contenenti Ar e N<sub>2</sub> sono stati caricati su GO in polvere mediante la tecnica standard del *Cryo Loading*. Nel campione GO/NH<sub>3</sub>, invece, il GO è stato preparato da una sospensione acquosa mediante la deposizione di svariate gocce ( $n > 50$ ) lasciate poi seccare sul gasket al fine di ottenere un film spesso adesivo. Infatti, in questo caso, la polvere di GO non è un supporto adatto dal momento che l'ammoniaca viene caricata con la tecnica di *Spray Loading* facendo condensare il gas direttamente nella zona campione tra le incudini della DAC a  $T < 190$  K in atmosfera inerte di azoto. Lo spessore del campione assicura comunque un segnale adeguato per le misure di diffrazione di raggi X. Per quanto riguarda l'etilene sono state adottate due differenti procedure per la preparazione dei campioni a seconda del tipo di tecnica utilizzata per l'analisi.

## 4.2 Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N<sub>2</sub> e GO/NH<sub>3</sub>

---

si. In particolare, la caratterizzazione tramite spettroscopia FTIR e Raman, richiede l'utilizzo di campioni sottili di GO per evitare la saturazione dei segnali di assorbimento; questi sono quindi stati preparati tramite deposizione di alcune gocce (tipicamente 10/20) di una sospensione di GO sul gasket ottenendo così uno strato sottile. Per l'ottimizzazione del segnale con la tecnica di diffrazione di raggi X è invece richiesto un certo spessore del campione che è stato preparato depositando polvere di GO all'interno del foro del gasket nella camera campione avendo cura di lasciare uno spazio sufficiente per permettere al mezzo di compressione (etilene) di andare a riempire il volume libero. In entrambi i tipi di campioni, l'etilene è stato caricato mediante la tecnica di *Spray Loading* condensando il gas all'interno della zona campione in un intervallo di temperatura  $100\text{ K} < T < 160\text{ K}$  con le modalità precedentemente descritte nella sezione 2.2. In tutti gli esperimenti sono stati utilizzati, senza ulteriore purificazione, Ar al 99.999%, N<sub>2</sub> al 99.999%, NH<sub>3</sub> al 99.999% e etilene al 99.5% prodotti dal gruppo SAPIO s.r.l.

## 4.2 Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N<sub>2</sub> e GO/NH<sub>3</sub>

Sui campioni preparati sono stati eseguiti esperimenti di diffrazione di raggi X allo scopo di verificare l'effettivo inserimento dei sistemi in esame all'interno della struttura a strati del GO e studiare l'evoluzione della spaziatura tra i piani dell'ossido in funzione della pressione. In figura 4.1 e 4.2 sono riportati gli andamenti della spaziatura tra i piani d(001) e nel piano d(010) a temperatura ambiente rappresentati da punti pieni e vuoti che si riferiscono rispettivamente alla compressione e alla decompressione dei campioni analizzati. Le linee verticali tratteggiate sono in corrispondenza delle pressioni di transizione di fase dei vari componenti (si veda capitolo 3).

## 4.2 Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N<sub>2</sub> e GO/NH<sub>3</sub>

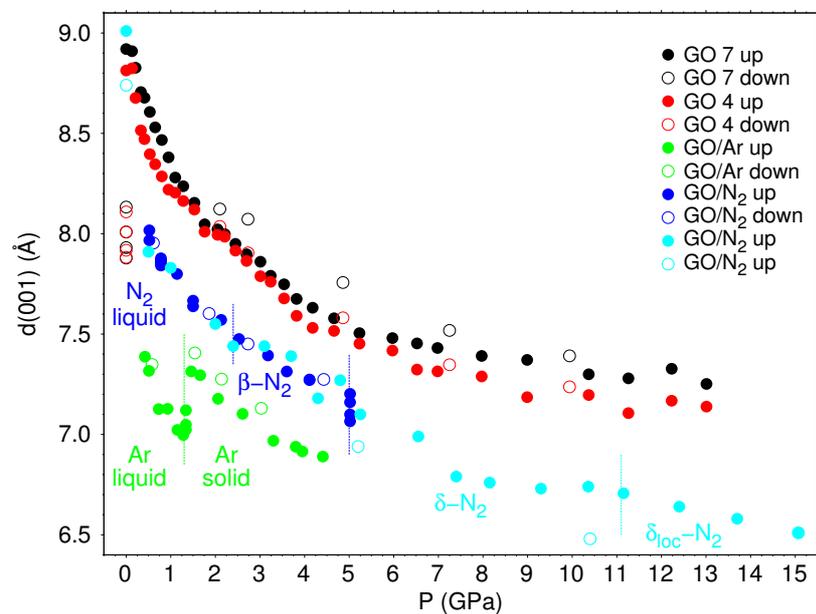


Figura 4.1: Evoluzione con la pressione dell'inter-layer  $d$ -spacing 001 di GO puro, GO/N<sub>2</sub> e GO/Ar.

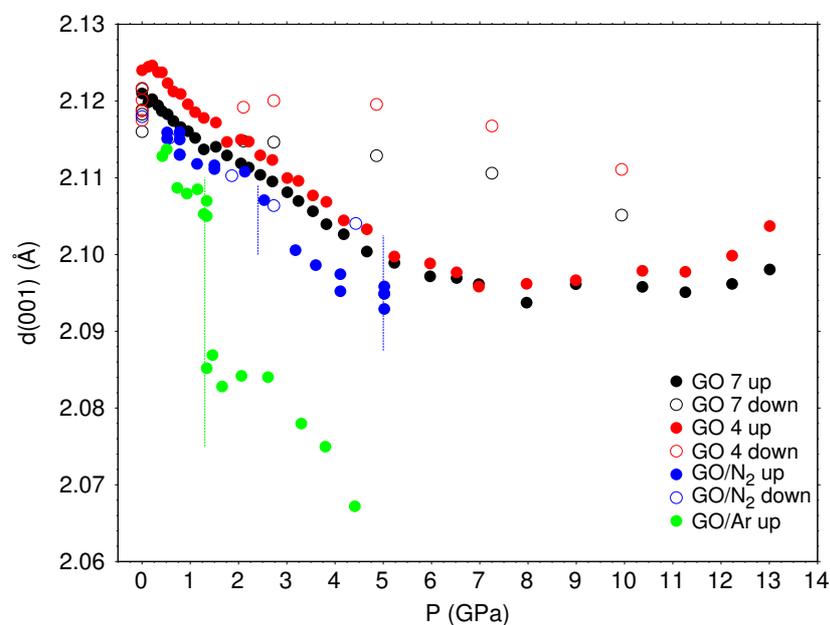


Figura 4.2: Evoluzione con la pressione dell'intra-layer  $d$ -spacing 010 di GO puro, GO/N<sub>2</sub> e GO/Ar.

## 4.2 Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N<sub>2</sub> e GO/NH<sub>3</sub>

---

Per il campione di GO puro sono stati riportati due differenti set di misure (punti rossi e neri in figura 4.1) corrispondenti a due diverse zone del campione che, considerando le condizioni di compressione anisotrope, risultano essere sostanzialmente in accordo. L'andamento del d-spacing (001) è quello atteso per un materiale con compressibilità positiva sottoposto a compressione. Si ha infatti, una generale diminuzione della spaziatura interplanare all'aumentare della pressione con un andamento che, per valori di pressione tra 5 GPa e 13.0 GPa, si appiattisce. Per quanto riguarda la decompressione i dati sono stati acquisiti ad intervalli di pressione più ampi e le distanze tra i piani analizzate sul campione recuperato a pressione ambiente risultano essere significativamente minori ( $8.02 \pm 0.03 \text{ \AA}$  per i punti neri e  $7.98 \pm 0.03 \text{ \AA}$  per i rossi) rispetto al GO di partenza ( $8.920 \pm 0.006 \text{ \AA}$  per i punti neri e  $8.81 \pm 0.09 \text{ \AA}$  per i rossi). Per quanto riguarda l'evoluzione con la pressione del d-spacing (010) (figura 4.2), i dati raccolti sono in accordo con le osservazioni precedenti. Anche in questo caso si ha un appiattimento dei valori d(010) all'aumentare della pressione al di sopra dei 5 GPa, seguito però da un aumento del d(010)-spacing per pressioni superiori a 8 GPa fino a 13 GPa. Come nel caso del d(001)-spacing, anche per il d(010), i dati in decompressione sono stati acquisiti ad intervalli più larghi e i valori misurati sul campione recuperato a pressione ambiente sono circa uguali ( $2.121 \pm 0.001 \text{ \AA}$  per i punti neri e  $2.124 \pm 0.002 \text{ \AA}$  per i rossi) a quelli del GO prima della compressione ( $2.119 \pm 0.0005 \text{ \AA}$  per i punti neri e  $2.120 \pm 0.007 \text{ \AA}$  per i rossi). Dal confronto tra la figura 4.1 e la figura 4.2 si nota come l'effetto della pressione (tra 0 e 13 GPa) determini una riduzione dei valori d(001)-spacing interlayer del 22% mentre solo dell'1.2% sul d(010)-spacing intralayer rendendo il contributo di quest'ultimo al calcolo del volume della cella unitaria trascurabile. Lo stesso comportamento si osserva anche nel caso dei campioni di GO caricato con Ar, N<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub> consistentemente con la struttura chimica del GO la quale è caratterizzata da forti legami nel piano ma da deboli interazioni tra gli strati. Come nel caso del campione costituito da GO puro, anche i dati acquisiti per i sistemi GO/Ar e GO/N<sub>2</sub> indicano una compressibilità positiva e mostrano

## 4.2 Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N<sub>2</sub> e GO/NH<sub>3</sub>

---

una riduzione del d(001)-spacing interlayer e del d(010)-spacing intralayer all'aumentare della pressione. Vi sono però importanti differenze correlabili alla presenza del mezzo di compressione. Nel caso del campione GO/Ar (punti verdi) si ha una netta discontinuità sia del d(001)- che del d(010)-spacing in corrispondenza della pressione di transizione dell'Argon dalla fase liquida alla fase cristallina (1.3 GPa) la presenza della quale si evidenzia dalla comparsa di intensi picchi di diffrazione dell'Ar cristallino nei patterns integrati. Per quanto riguarda il d(001)-spacing interlayer, durante la fase di compressione si ha un considerevole aumento dei valori di spaziatura in concomitanza con la transizione di fase e una corrispondente diminuzione, quando il campione viene decompresso. L'evoluzione del d(010)-spacing all'aumentare della pressione mostra, invece, un'improvvisa diminuzione dei valori misurati alla pressione di cristallizzazione dell'Ar ad indicare il corrugamento degli strati di ossido di grafene con la compressione. Per quanto riguarda il d(010)-spacing intralayer nella fase di decompressione, l'acquisizione dei dati non è stata effettuata a causa della debole intensità dei picchi d(010) e della loro sovrapposizione con una riflessione dovuta al gasket. Andando a considerare l'evoluzione con la pressione del volume della cella unitaria del GO (si veda figura 4.3), il contributo predominante è l'espansione lungo la direzione cristallografica (001) rispetto alla contrazione del d(010)-spacing: si ha quindi un aumento del volume del 3 % alla pressione di transizione dell'Ar da  $35 \pm 1 \text{ \AA}^3$  a  $36.4 \pm 0.3 \text{ \AA}^3$ .

## 4.2 Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N<sub>2</sub> e GO/NH<sub>3</sub>

---

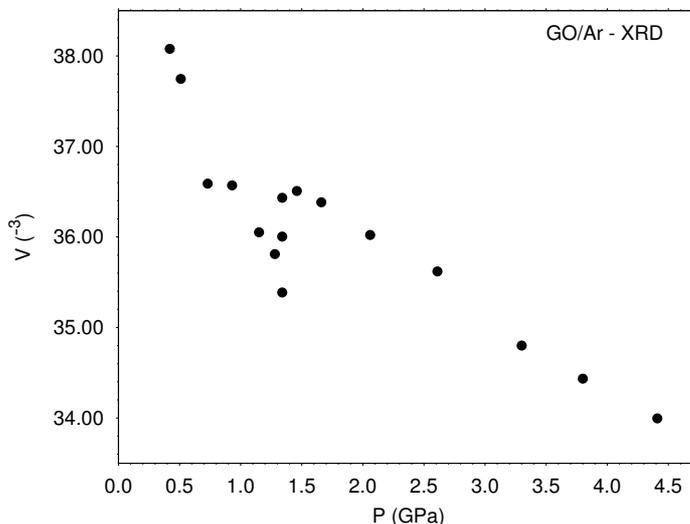


Figura 4.3: *Evoluzione con la pressione del volume del campione GO/Ar.*

Nel caso del campione GO/Ar, la massima pressione studiata è stata intorno a 5 GPa. Questa limitazione è dovuta all'elevata intensità dei picchi di diffrazione dell'Ar solido che limitano la sensibilità della tecnica nella rilevazione del debole segnale dovuto al GO.

Sul sistema GO/N<sub>2</sub> sono stati effettuati sia in compressione che in decompressione, due esperimenti diversi che si riferiscono rispettivamente ai punti celesti e blu scuro. Il primo (punti celesti) è stato effettuato presso i laboratori del LENS e il campione è stato compresso fino a 15.1 GPa, mentre il secondo alla beamline ID09 del sincrotrone di Grenoble dove la massima pressione applicata è stata di 5 GPa. Nel caso delle misure effettuate presso il LENS, a causa della scarsa intensità della sorgente XRD si sono potuti raccogliere solo i dati corrispondenti al d(001)-spacing (figura 4.1). Entrambi gli esperimenti mostrano una piccola discontinuità nell'evoluzione delle riflessioni d(001) e d(010) in funzione della pressione in concomitanza con la pressione di transizione tra la fase liquida e la fase  $\beta$ -N<sub>2</sub> (cristallina ordinata) e tra questa e la fase  $\delta$ -N<sub>2</sub> (cubica disordinata,  $Pm\bar{3}n$ ) ( $P = 4.9$  GPa). Inoltre è possibile notare come in questo caso, a differenza del campione di GO puro, l'espansione sia reversibile a seguito del rilascio della pressione.

## 4.2 Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N<sub>2</sub> e GO/NH<sub>3</sub>

---

Per quanto riguarda il campione GO/NH<sub>3</sub>, in figura 4.4 sono mostrati i dati relativi all'evoluzione con la pressione a temperatura ambiente del d(001)-spacing interlayer, del d(010)-spacing intralayer e del volume della cella unitaria calcolato dai valori di d-spacing sul modello della struttura esagonale della grafite turbostratica (si veda sezione 3.1.1 e ref. [30]). I patterns di diffrazione (XRD) del campione GO/NH<sub>3</sub> sono stati acquisiti in un range di pressioni a partire da 0.2 GPa fino alla pressione massima di 7 GPa e i dati sono stati raccolti sia durante la compressione (punti pieni con step di 0.1 GPa) che durante la successiva decompressione fino alle condizioni ambiente di partenza (punti vuoti con step più larghi).

## 4.2 Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N<sub>2</sub> e GO/NH<sub>3</sub>

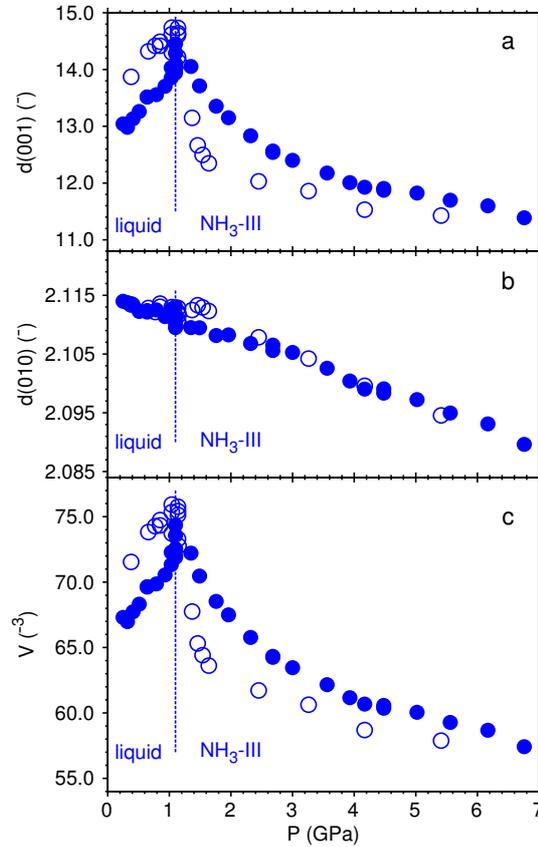


Figura 4.4: *Evoluzione con la pressione dell'inter-layer d-spacing (001) (a), dell'intra-layer d-spacing (010) (b) e del volume del campione GO/NH<sub>3</sub> (c). Punti blu pieni: dati acquisiti in fase di compressione. Punti blu vuoti: dati acquisiti in fase di decompressione.*

Il primo pattern di diffrazione acquisito dopo il caricamento di NH<sub>3</sub> alla pressione di 0.2 GPa, fornisce un valore del d(001)-spacing interlayer di 13.04 Å. Questo valore indica una spaziatura tra i piani del ~46% maggiore rispetto al valore misurato a pressione ambiente sul GO puro in assenza di alcun mezzo di compressione che è pari a 8.92 Å (si veda figura 4.1) chiaramente riconducibile all'inserimento di molecole di NH<sub>3</sub> tra i piani. Proseguendo con la compressione, i valori di spaziatura tra i piani aumentano ulteriormente fino ad arrivare al massimo d-spacing interlayer che viene raggiunto

## 4.2 Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N<sub>2</sub> e GO/NH<sub>3</sub>

---

a 1.1 GPa ed è pari a 14.45 Å per i dati registrati in fase di compressione e a 14.74 Å per i valori acquisiti in decompressione. Questi d-spacing corrispondono rispettivamente ad un aumento del 62.0% e del 65.2% rispetto al valore a pressione ambiente del GO puro. Da 0.2 GPa a 1.1 GPa, l'effetto osservato è rimarcabile e corrisponde a un aumento del 10.8% del d-spacing interlayer ad indicare una progressiva inserzione delle molecole di NH<sub>3</sub> tra gli strati di GO. Per pressioni maggiori di 1.1 GPa, il d-spacing invece inizia a scendere e continua a diminuire rimanendo comunque, alla massima pressione raggiunta di 6.8 GPa, a valori superiori a 11.27 Å che corrisponde ad una spaziatura del 26.3% più larga rispetto al valore del campione di GO puro a pressione ambiente. Come nel caso del campione GO/N<sub>2</sub>, anche in questo caso, a differenza del campione di GO puro, il processo è reversibile a seguito del rilascio della pressione. Inoltre, dal confronto tra gli spettri del campione di GO puro in figura 4.1 e quello del GO/NH<sub>3</sub> (figura 4.4) si nota il comportamento profondamente diverso di quest'ultimo che rispecchia quello tipico dei materiali *auxetici*: durante la fase di compressione si ha un aumento del d(001)-spacing fino alla pressione di 1.1 GPa dove ha luogo la solidificazione dell'NH<sub>3</sub> liquida, per pressioni maggiori si ha un'inversione di questo comportamento e il d(001)-spacing diminuisce. In queste condizioni di temperatura e nell'intervallo di pressioni studiato infatti, il diagramma di fase dell'ammoniaca (si veda sezione 3.3) mostra una prima transizione di fase a 1.0 GPa dall'NH<sub>3</sub> liquida alla fase plastica III la quale rimane stabile fino a 4.2 GPa dove avviene una seconda transizione alla fase cristallina ordinata IV. Nel nostro esperimento, la solidificazione dell'ammoniaca (esterna al GO) nella fase III avviene a 1.1 GPa, mentre la successiva transizione alla fase IV, in un intervallo di pressioni che va da 4.5 a 5.0 GPa. Si osservano quindi valori delle pressioni di transizione leggermente maggiori rispetto ai valori riportati in letteratura (si veda sezione 3.3). In figura 4.5 sono riportati gli spettri di diffrazione, integrati dai patterns 2D, acquisiti durante la compressione del campione di GO/NH<sub>3</sub>. Si può osservare come le transizioni di fase dell'ammoniaca siano chiaramente evidenziate dalla comparsa di

## 4.2 Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N<sub>2</sub> e GO/NH<sub>3</sub>

picchi caratteristici, netti ed intensi, i cui d-spacing e relative intensità sono in accordo con i dati riportati in letteratura per la fase III a 1.28 GPa e a 2.1 GPa [46, 47] e per la fase IV a 4.8 GPa [52]. È interessante notare che i picchi di diffrazione assegnati all'NH<sub>3</sub> corrispondano, nell'immagine 2D, ad anelli: ciò indica la formazione di NH<sub>3</sub> cristallina in polvere all'esterno del GO.

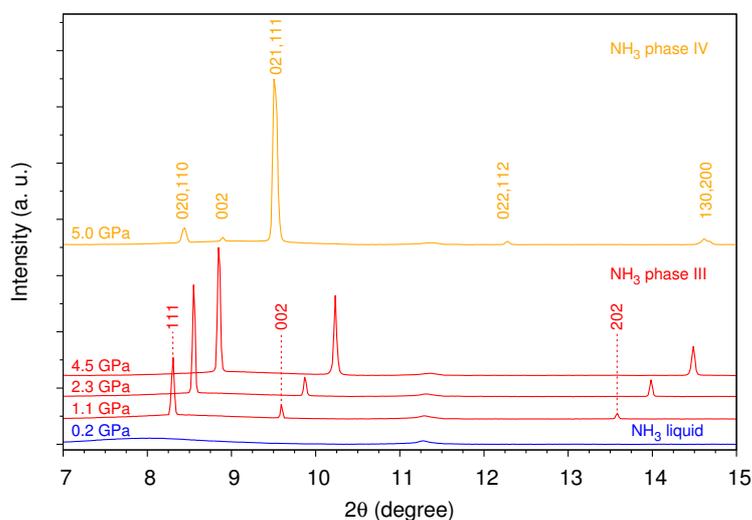


Figura 4.5: Spettri XRD integrati acquisiti durante la compressione del campione GO/NH<sub>3</sub>: sono evidenziati le transizioni di fase dell'ammoniaca tra la fase liquida (blu) alla fase cristallina III (rosso) e tra la fasi solide III e IV (giallo) all'aumentare della pressione.

Il comportamento *auxetico* del campione GO/NH<sub>3</sub> viene bene evidenziato anche solo considerando l'evoluzione con la pressione del picco (001) (che corrisponde all'interlayer d-spacing del GO: parametro *c* del reticolo) nel seguente spettro di diffrazione integrato (si veda fig. 4.6).

## 4.2 Diffrazione di raggi X sui campioni di GO puro, GO/Ar, GO/N<sub>2</sub> e GO/NH<sub>3</sub>

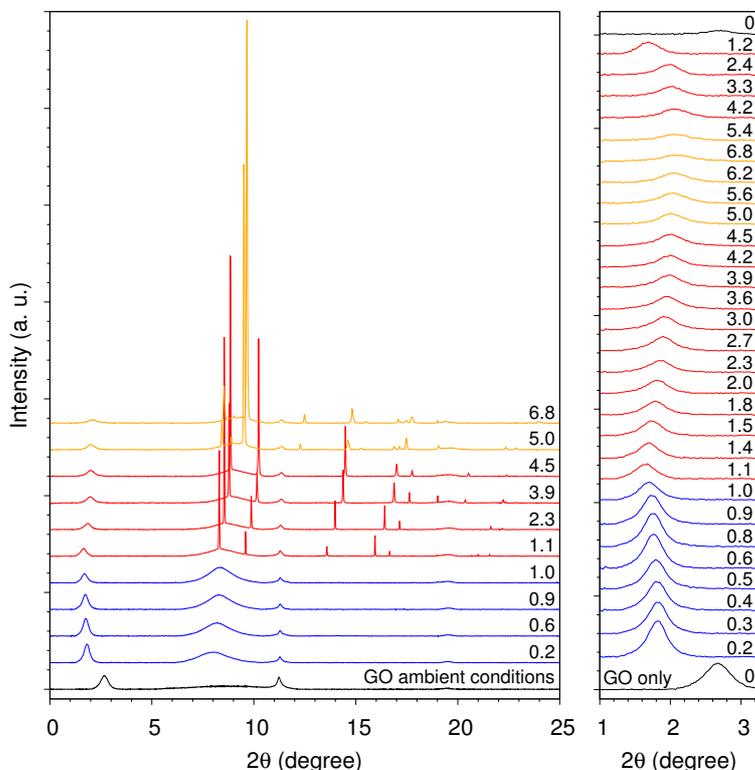


Figura 4.6: A sinistra: evoluzione con la pressione del pattern di diffrazione integrato durante la compressione del campione di NH<sub>3</sub> fino a 6.8 GPa. A destra: dettaglio dell'evoluzione con la pressione del picco (001) durante compressione e decompressione che mostra lo spostamento dell'angolo  $2\theta$  in funzione della  $P$ . Le linee nere si riferiscono al campione di GO puro a condizioni ambiente, le linee blu si riferiscono ai range di pressioni nei quali l'NH<sub>3</sub> è liquida, le linee rosse si riferiscono ai range di pressione in cui l'ammoniaca è nella fase cristallina III, mentre quelle arancioni alle pressioni in cui l'NH<sub>3</sub> è nella fase cristallina IV.

Si nota bene come il picco (001) esibisca uno spostamento verso valori di angoli minori (che corrisponde a un aumento dell'interlayer d-spacing a seguito dell'inserzione di ammoniaca liquida) durante la compressione fino alla pressione di 1.1 GPa alla quale si ha la transizione di fase dell'ammoniaca da liquida a cristallina (fase III). Al di sopra di questa pressione, si ha un'inversione di questo spostamento verso angoli maggiori ad indicare una

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

continua diminuzione del d-spacing interlayer.

Per quanto riguarda invece il d(010)-spacing intralayer (figura 4.4) il quale ricordiamo può essere correlato al corrugamento degli strati di carbonio e considerato come una proiezione della distanza di legame C-C sul piano basale, è molto meno affetto dalla pressione e decresce leggermente e in modo continuo fino alla massima pressione raggiunta con una sola minima irregolarità a 1.1 GPa.

Infine, analizzando l'evoluzione con la pressione del volume della cella unitaria di GO (si veda figura 4.4), si nota che l'andamento segue strettamente quello del d(001)-spacing interlayer esibendo una compressibilità negativa nel range di pressioni tra 0.2 e 1.1 GPa con un aumento percentuale del 10.5%. A 0.2 GPa è stato calcolato un aumento di volume del 45.2% rispetto a quello del campione di GO puro a condizioni ambiente, mentre a 1.1 GPa è stato registrato un incremento del 60.5% e uno del 63.9% rispettivamente in compressione e in decompressione. Non è stato possibile fare un confronto con il sistema GO/NH<sub>3</sub> a pressione ambiente dato che l'ammoniaca non è liquida a condizioni ambiente.

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

Oltre ai campioni di GO compressi con i sistemi atomici e molecolari precedentemente descritti, in questo lavoro di tesi sono stati analizzati e caratterizzati campioni di GO caricati con etilene al fine di studiarne l'inserimento e la reattività all'interno degli strati di ossido di grafene. A tale scopo, sono stati condotti due tipi di esperimenti: un primo esperimento in cui la polimerizzazione dell'etilene fluido è stata indotta per mezzo dell'azione combinata della pressione e dell'irraggiamento UV (con radiazione multi-riga centrata a 350 nm di un laser a ioni Ar<sup>+</sup>), e un secondo in cui la reazione di formazione del polietilene è stata indotta su etilene solido per effetto della sola alta pressione. I campioni di GO ed etilene sono stati caricati con la

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

procedura descritta nella sezione 2.2 in condizioni di temperatura e pressione tali da avere l'etilene liquido in cella (ovvero per temperature comprese tra 160 K e 100 K e pressioni inferiori a 1.9 GPa). Questo consente infatti, alle molecole di etilene, di avere una mobilità probabilmente sufficiente per poter penetrare all'interno degli strati di GO. Data la difficoltà nel controllo della pressione alla chiusura della DAC, legata al metodo di caricamento dell'etilene, una volta caricata la cella la pressione è stata velocemente abbassata in modo da evitare che la reazione si innescasse. In entrambi gli esperimenti il controllo dell'avanzamento della reazione di polimerizzazione è stato effettuato tramite spettroscopia FTIR e entrambi i campioni, durante le varie fasi del lavoro, sono stati caratterizzati anche per mezzo di spettroscopia Raman. Di seguito sono riportati e descritti gli spettri IR e Raman acquisiti per i due esperimenti nel corso del nostro studio.

#### 4.3.1 Polimerizzazione dell'etilene indotta da pressione e irraggiamento UV

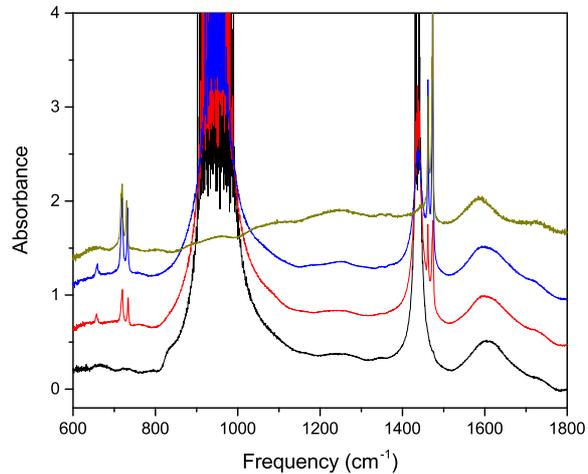
Di seguito si riportano gli spettri acquisiti sul campione di GO/Et attraverso i quali è possibile seguire l'evoluzione della reazione di polimerizzazione che in questo caso è stata indotta a temperatura ambiente e a condizioni di pressione di 0.5 GPa mediante foto-attivazione. Sono stati effettuati due irraggiamenti successivi della durata di 30 minuti ciascuno, tramite la focalizzazione della radiazione UV con potenza di  $\sim 100$  mW prodotta da un laser a ioni  $\text{Ar}^+$ .

##### Analisi mediante spettroscopia FTIR

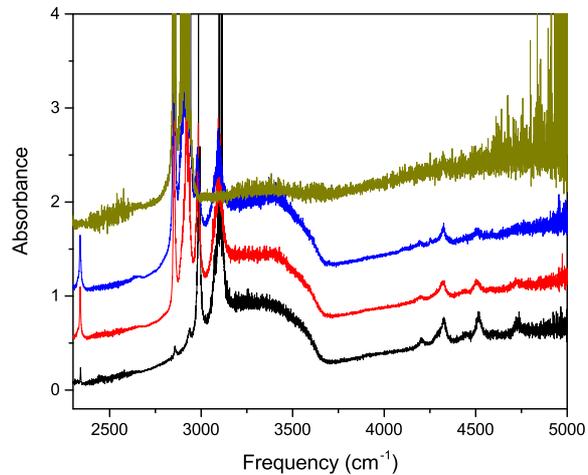
In figura 4.7 si riporta l'evoluzione dello spettro IR in quattro diversi momenti dell'esperimento; si nota la comparsa delle bande del polimero, il cui dettaglio è mostrato in figura 4.8, il simultaneo indebolimento di quelle assegnate al monomero e lo sviluppo di  $\text{CO}_2$  evidenziato dalla comparsa delle bande relative al bending ( $\sim 657$   $\text{cm}^{-1}$ ) e allo stretching ( $\sim 2339$   $\text{cm}^{-1}$ ).

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---



(a)



(b)

Figura 4.7: Spettri IR acquisiti nel corso della reazione di polimerizzazione. Dal basso verso l'alto: il campione GO/Et prima dell'irraggiamento (0,5 GPa, curva nera); il campione dopo il primo irraggiamento (30 minuti con 100 mW di radiazione UV, curva rossa); il campione dopo il secondo irraggiamento (30 minuti con 100 mW di radiazione UV, curva blu); il campione recuperato in DAC al rilascio della pressione (curva oro). In figura 4.7a, la regione di frequenze tra 500 e 1900  $\text{cm}^{-1}$ ; in 4.7b, la regione di frequenze tra 1900 e 5000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

La figura 4.8 evidenzia nei tre riquadri la comparsa delle bande del polimero.

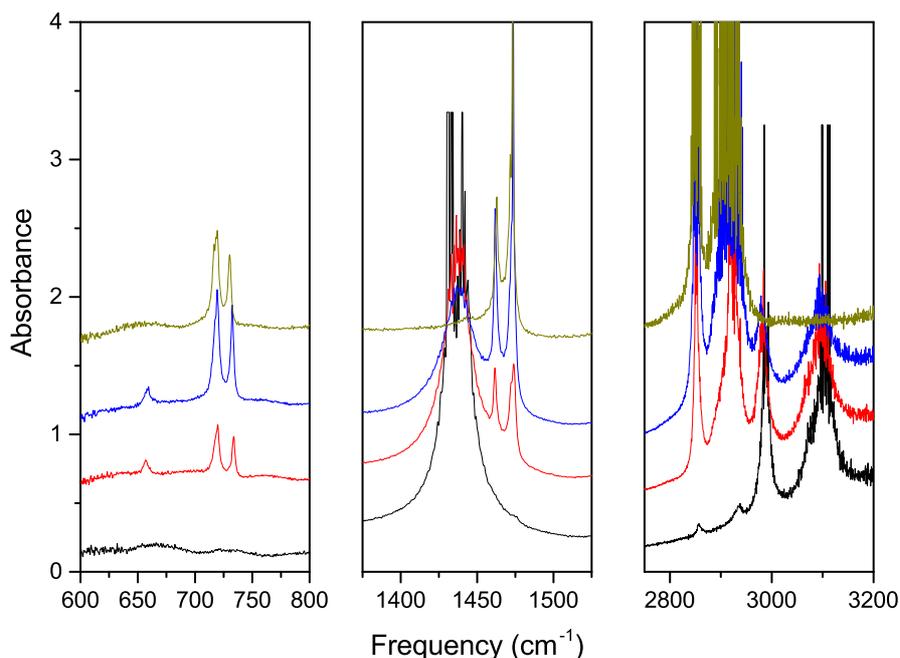


Figura 4.8: Dettaglio delle frequenze di interesse degli spettri IR acquisiti nel corso della reazione di polimerizzazione. Nel riquadro a sinistra, la regione dei modi di rocking  $-CH_2$ ; nel riquadro centrale, la regione dei bending  $-CH_2$  del polimero; nel riquadro di destra, la zona dei  $-CH$  stretching. Dal basso verso l'alto: il campione GO/Et prima dell'irraggiamento (0.5 GPa, curva nera); il campione dopo il primo irraggiamento (30 minuti con 100 mW di radiazione UV, curva rossa); il campione dopo il secondo irraggiamento (30 minuti con 100 mW di radiazione UV, curva blu); il campione recuperato in DAC al rilascio della pressione (curva oro).

Nel riquadro a sinistra in figura 4.8, si può osservare la comparsa e l'intensificazione di un doppietto (a 718 e 731  $cm^{-1}$  circa) assegnato ai modi di rocking dei gruppi  $-CH_2$  del polimero. È visibile anche (nelle curve rossa e blu) un piccolo assorbimento centrato a 657  $cm^{-1}$  relativo al modo di bending della  $CO_2$ , formatasi nel corso dell'irraggiamento a seguito della decarbossi-

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

lazione dei gruppi funzionali presenti sui piani basali e sui bordi degli strati del GO. Questo assorbimento non è più visibile nello spettro del recuperato (curva oro) poichè ovviamente la CO<sub>2</sub>, che è allo stato gassoso, una volta aperta la cella al rilascio della pressione si allontana disperdendosi nell'ambiente. Correlato a questo picco si osserva anche una banda assegnabile allo stretching asimmetrico della CO<sub>2</sub>, visibile in figura 4.7 a circa 2339 cm<sup>-1</sup>.

Nel riquadro centrale, si osserva un doppietto (a 1462 e 1474 cm<sup>-1</sup>) attribuito al modo di bending dei gruppi -CH<sub>2</sub> del polimero. La seconda componente di tale doppietto presenta una leggera asimmetria verso le basse frequenze evidenziata dalla presenza di un picco spalla centrato a 1471-1472 cm<sup>-1</sup>. In questo intervallo di frequenze è visibile anche il picco assegnato al modo di bending del monomero che, pur rimanendo fuori scala, si indebolisce nel corso del processo di polimerizzazione a causa del consumo di etilene e che non è più osservabile nello spettro del prodotto recuperato. È possibile osservare inoltre che, a seguito del secondo irraggiamento, anche il doppietto relativo ai bending dei gruppi -CH<sub>2</sub> del polimero satura l'assorbimento.

Infine, nel riquadro di destra, si osservano le bande attribuibili ai modi di stretching dei -CH sia del polimero che del monomero. Si osserva innanzitutto che le bande relative ai -CH stretching del polimero sono già in parte apprezzabili nello spettro del campione prima degli irraggiamenti (curva nera). Questo è dovuto al fatto che, a caricamento avvenuto, la pressione di chiusura della DAC è stata superiore al valore minimo di innesco spontaneo della reazione di polimerizzazione nonostante sia stata tempestivamente abbassata per riportare l'etilene in fase liquida all'interno della cella. Queste bande, a 2857 e 2935 cm<sup>-1</sup>, si intensificano sino a saturazione già dopo il primo irraggiamento. Di contro, le bande relative agli stretching del monomero (a 2990 e 3100 cm<sup>-1</sup>), fuori scala all'inizio della reazione, tendono a indebolirsi a seguito del consumo di etilene dovuto alla polimerizzazione.

Un'altra evidenza piuttosto chiara del consumo dell'etilene a seguito del processo reattivo si può ricavare dalla variazione di intensità delle bande di combinazione visibili in figura 4.7: le bande in questione, che si trovano sopra

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

i  $4000\text{ cm}^{-1}$ , mostrano un'evidente diminuzione di intensità col progredire della reazione. Dal momento che sono le uniche bande del monomero in scala, è possibile considerarle come un valido indicatore del reale consumo di etilene nel corso del processo di polimerizzazione. Sempre in figura 4.7 è possibile apprezzare anche due bande di assorbimento piuttosto larghe a  $1600$  e  $1720\text{ cm}^{-1}$  relative al GO, in particolare alla regione dei C=O presenti nella struttura dell'ossido (si veda sezione 3.1).

Al termine dell'esperimento, una volta scaricata la pressione in membrana e aperta la cella, il campione recuperato è stato analizzato tramite spettroscopia IR a condizioni di pressione e temperatura atmosferiche. La reazione non è stata portata avanti fino alla completa conversione del monomero per evitare la saturazione delle bande del polietilene le quali sono fondamentali per l'analisi e la caratterizzazione degli spettri del materiale recuperato. Si è potuto osservare come, al momento dell'estrazione del gasket dalla DAC, gran parte del polietilene massivo formatosi all'esterno degli strati di GO sia rimasto su uno dei due diamanti (come si può vedere in figura 4.9). I pochi residui di polimero rimasti sul GO (si veda figura 4.10) sono stati successivamente accuratamente ripuliti prima di procedere con l'analisi spettroscopica.

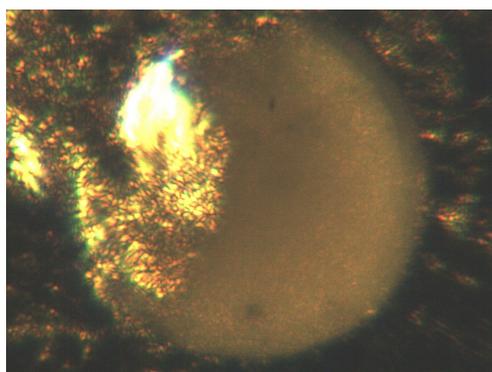


Figura 4.9: Immagine del campione di GO e polietilene in DAC scattata mediante una fotocamera digitale. Si può notare lo strato bianco lattiginoso e opaco di polietilene massivo, polimerizzato tra il GO e il diamante.

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

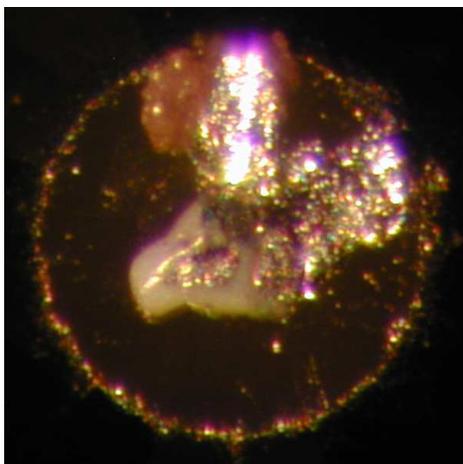


Figura 4.10: *Immagine della pasticca di polietilene massivo rimasta integralmente sul diamante dopo la rimozione del gasket contenente il GO per le analisi sul recuperato. Immagine scattata al microscopio ottico con fotocamera digitale.*

In figura 4.11 sono riportati a confronto gli spettri del campione di GO recuperato e quello del GO prima del caricamento dell'etilene. La prima evidenza è la comparsa di un doppietto attorno a  $3000\text{ cm}^{-1}$  nello spettro del recuperato relativo agli stretching del polimero.

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

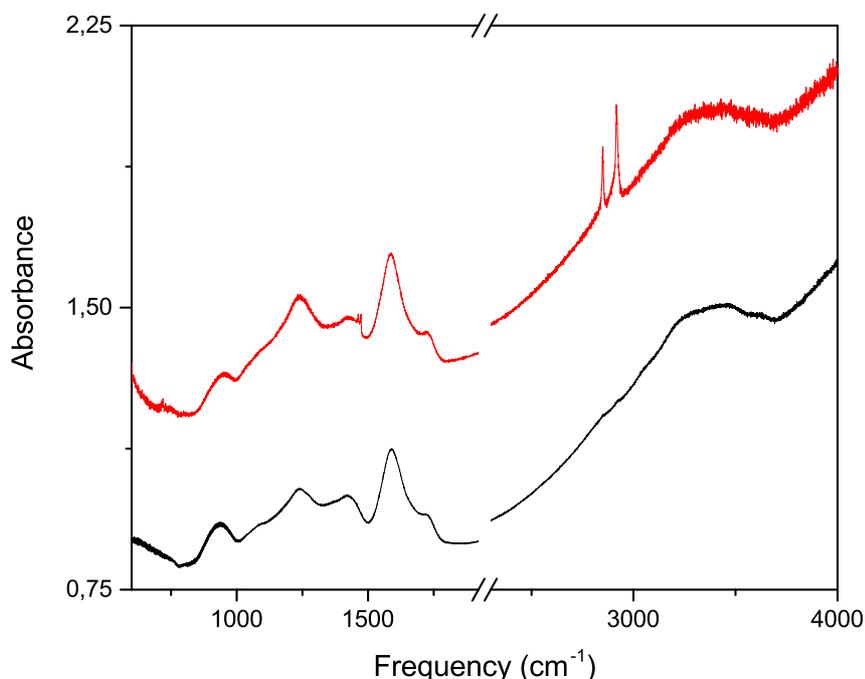


Figura 4.11: *Confronto tra lo spettro IR acquisito sullo strato di GO prima del caricamento (curva nera) e lo strato di GO al termine dell'esperimento (curva rossa).*

Andando a osservare nel dettaglio le zone spettrali di interesse, come mostrato in figura 4.12, si osservano nello spettro del campione recuperato altre bande assenti in quello del GO di partenza. Nello spettro del recuperato sono ben visibili le bande attribuiti al polietilene: un doppietto relativo al rocking dei gruppi  $-CH_2$  del polimero tra  $718$  e  $730\text{ cm}^{-1}$  (anche se di debole intensità), un secondo doppietto relativo ai bending ( $1462$ - $1474\text{ cm}^{-1}$ ) e, anche in questo caso, gli assorbimenti dovuti agli stretching  $-CH$ . Dal confronto tra i due spettri riportati in figura 4.11 è possibile osservare come il GO non abbia subito, rispetto al suo stato iniziale, sostanziali modificazioni strutturali a seguito della polimerizzazione. Si vede come, considerando solo le bande relative al GO, lo spettro al termine dell'esperimento, a meno di qualche

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

picco con intensità leggermente diversa, sia sostanzialmente identico a quello prima del caricamento. Le lievi differenze possono essere attribuibili alla perdita di CO<sub>2</sub> da parte del campione durante le fasi di irraggiamento con il laser.

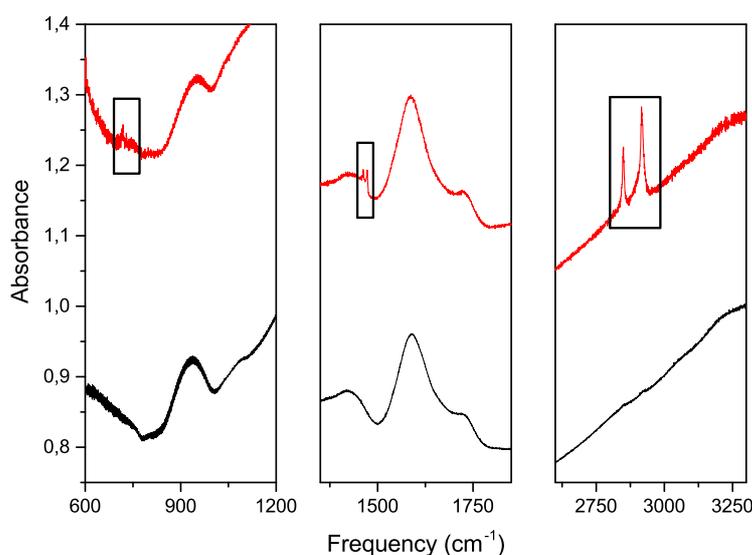


Figura 4.12: Dettaglio degli spettri IR acquisiti sul GO prima del caricamento e al termine dell'esperimento. Nel primo riquadro, la regione dei -CH<sub>2</sub> rocking; nel riquadro centrale, quella dei bending -CH<sub>2</sub> del polimero; nel riquadro a destra, la regione dei -CH stretching. Dal basso verso l'alto: il GO prima del caricamento (curva nera) e il GO al termine dell'esperimento (curva rossa).

#### Analisi mediante spettroscopia Raman

Il campione di GO/Et irraggiato con radiazione laser di lunghezza d'onda 350 nm a 0.5 GPa, è stato analizzato anche mediante spettroscopia Raman durante le varie fasi dell'esperimento. Dagli spettri ottenuti è possibile ricavare indicazioni interessanti relativamente al possibile inserimento dell'etilene tra gli strati dell'ossido di grafene.

In figura 4.13 sono riportati gli spettri Raman acquisiti sul GO/Et prima dell'irraggiamento in presenza quindi di etilene allo stato liquido (P~0.5

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

GPa). I dati sono stati raccolti in due punti differenti del campione: lo spettro nero è riferito a un punto nell'etilene liquido, mentre lo spettro rosso a un punto nel GO. È visibile un'assai lieve asimmetria della banda relativa agli stretching C=C dell'etilene che si manifesta come spalla a basse frequenze ma la cui individuazione esatta è resa difficile dalla presenza della sottostante banda G/D' del GO (si veda riquadro in figura 4.13). Questa, come verrà discusso in seguito nel capitolo 5, può essere correlata alla presenza di etilene incluso tra gli strati. Nello spettro si ha inoltre il picco saturo del diamante a  $1336\text{ cm}^{-1}$ .

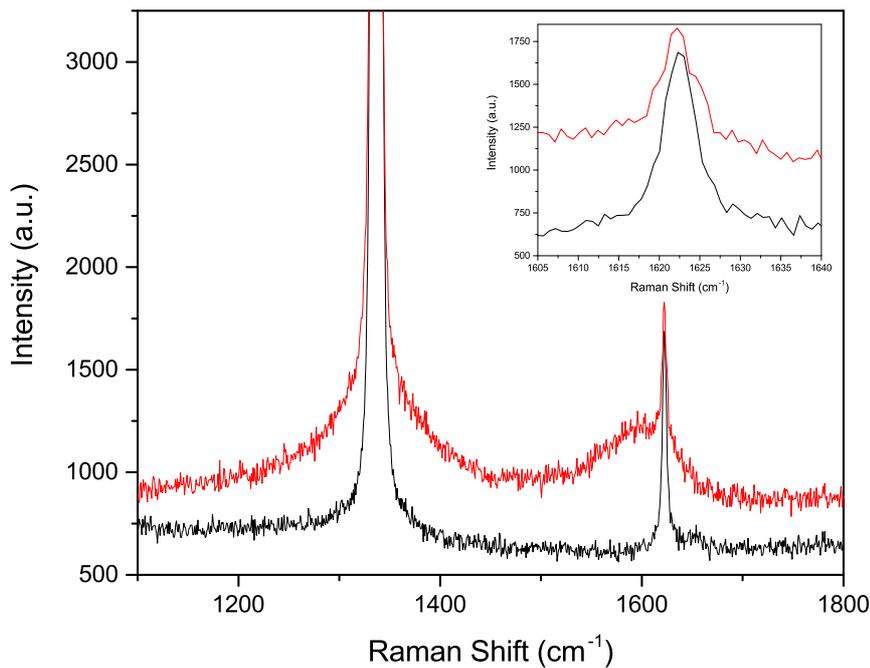


Figura 4.13: Spettri Raman acquisiti sul campione di GO ed etilene a 0.5 GPa e prima degli irraggiamenti. Curva nera: spettro acquisito nell'etilene liquido; curva rossa: spettro acquisito sullo strato di GO. Inset: dettaglio della banda relativa agli stretching C=C dell'etilene centrata intorno a  $1622\text{ cm}^{-1}$ .

In figura 4.14 sono riportati gli spettri Raman acquisiti sul campione al

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

termine del secondo irraggiamento (quindi, dopo 1 ora complessiva di irraggiamento UV a 350 nm con 100 mW di potenza sul campione). La regione di frequenze riportata ( $1050\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ ) è quella solitamente impiegata per attribuire il grado di cristallinità dei campioni massivi di polietilene (si veda sezione 3.2.3). In entrambi gli spettri si osservano le bande caratteristiche del polimero.

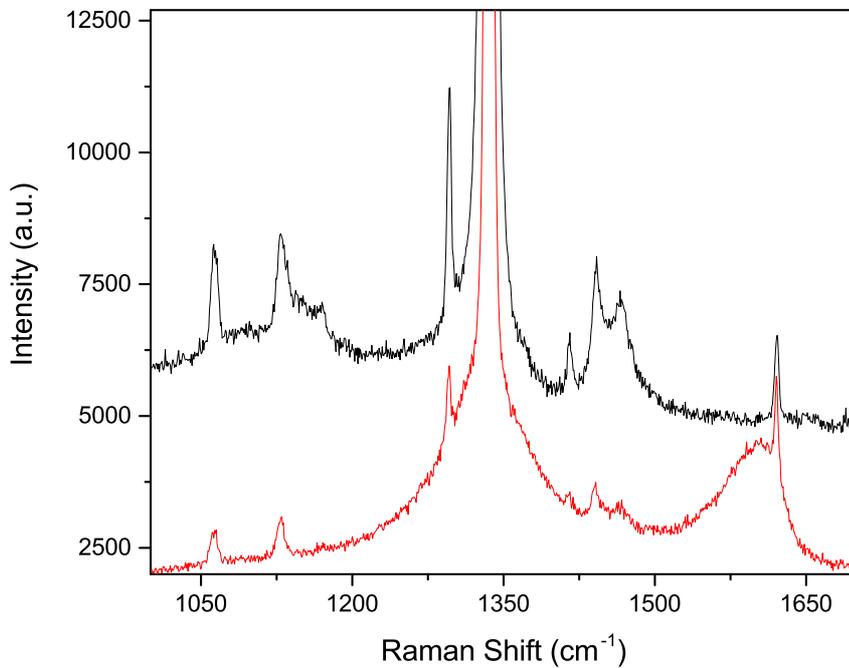


Figura 4.14: *Spettri Raman acquisiti sul campione di GO e polietilene a 0.5 GPa dopo due irraggiamenti (per un totale di 1 ora di irraggiamento con 100 mW di radiazione UV, 350 nm). Curva nera: spettro acquisito nella fase massiva di polietilene ed etilene liquido residuo; curva rossa: spettro acquisito sullo strato di GO.*

Per quanto riguarda lo spettro di colore nero, l'assegnamento delle varie bande del polimero presenti è stato eseguito facendo riferimento alla letteratura [53]: a  $1064\text{ cm}^{-1}$  e  $1130\text{ cm}^{-1}$  sono visibili gli stretching C-C relativi a

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

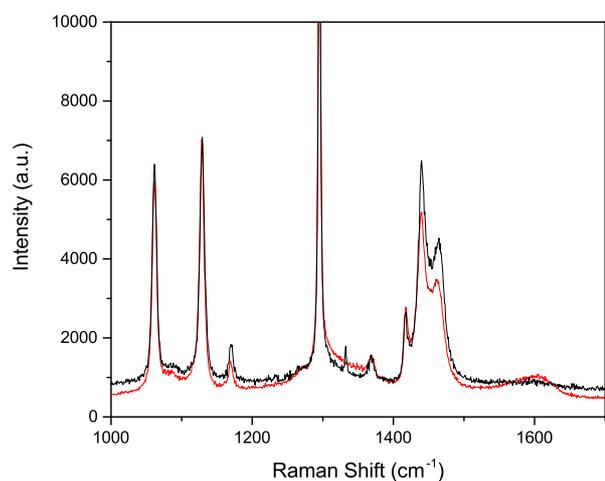
---

catene cristalline disordinate mentre a circa  $1170\text{ cm}^{-1}$  è presente una spalla attribuibile al modo di rocking dei  $-\text{CH}_2$ ; a  $1297\text{ cm}^{-1}$  si osserva una banda stretta relativa al twisting dei gruppi  $-\text{CH}_2$  e, infine, a più alta frequenza (tra  $1410\text{ cm}^{-1}$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$ ), si ha una complessa struttura convenzionalmente attribuita ai modi di bending dei  $-\text{CH}_2$  di polimeri di varia natura (sia cristallini che amorfi) e nella quale si possono distinguere almeno quattro diverse componenti centrate rispettivamente a  $1415\text{ cm}^{-1}$ ,  $1441\text{ cm}^{-1}$ ,  $1466\text{ cm}^{-1}$  e una piccola spalla  $1475\text{ cm}^{-1}$ . È interessante notare come, nello spettro rosso (relativo ad un punto del GO), sia assente la spalla della banda a  $1130\text{ cm}^{-1}$  e come le frequenze delle bande assegnate al polimero siano tutte sistematicamente di 1 o 2 numeri d'onda più basse. Questo aspetto è particolarmente evidente nella banda complessa ad alta frequenza riferita ai modi di bending dei  $\text{CH}_2$  tra  $1410$  e  $1480\text{ cm}^{-1}$  dove le frequenze sono tutte più basse di  $2\text{ cm}^{-1}$ . Nonostante il fatto che lo spostamento di frequenza sia solamente di pochi numeri d'onda, questo potrebbe essere un indizio di un differente intorno chimico delle catene polimeriche nel GO, ed essere una prova indiretta della presenza di polietilene sintetizzato tra gli strati di ossido di grafene. In entrambi gli spettri, inoltre, è ben visibile la banda a circa  $1620\text{ cm}^{-1}$  relativa agli stretching  $\text{C}=\text{C}$  del monomero residuo.

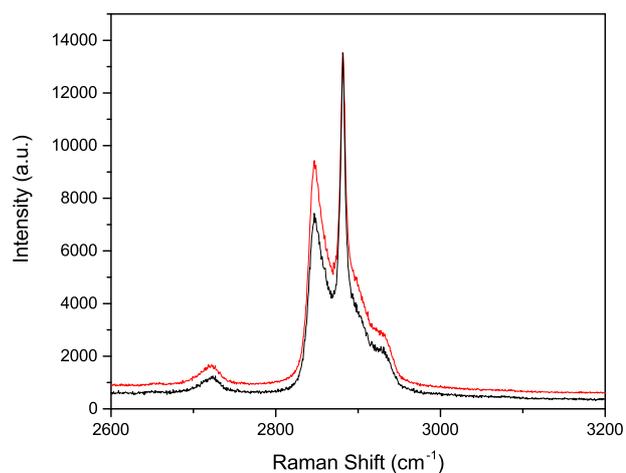
In figura 4.15 si riporta infine uno spettro Raman acquisito sul campione recuperato al termine dell'esperimento una volta rilasciata la pressione e aperta la cella. I due riquadri in figura sono riferiti alla regione dei  $\text{C}-\text{C}$  e  $-\text{CH}_2$  bending, e a quella dei  $\text{C}-\text{H}$  stretching del polimero. Anche in questo caso lo spettro di colore nero riguarda la regione massiva del polietilene mentre con lo spettro rosso ci si riferisce a un punto sullo strato di GO. In entrambi i pannelli, non sembrano esservi decise differenze tra gli spettri nelle due diverse regioni, fatta eccezione per una banda aggiuntiva centrata a  $1332\text{ cm}^{-1}$  circa e non ancora assegnata.

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---



(a)



(b)

Figura 4.15: Spettri Raman acquisiti sul campione di GO e polietilene recuperato a pressione ambiente dopo due irraggiamenti (per un totale di 1 ora di irraggiamento con 100 mW di radiazione UV, 350 nm). Curva nera: spettro acquisito nel polietilene massivo; curva rossa: spettro acquisito sullo strato di GO. In 4.15a, regione dei C-C e -CH<sub>2</sub> stretching; in 4.15b, regione dei C-H stretching. Gli spettri sono stati normalizzati sulla banda di intensità maggiore.

## 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

### 4.3.2 Polimerizzazione dell'etilene indotta dalla sola pressione

Di seguito sono riportati i risultati sperimentali relativi alla polimerizzazione dell'etilene in presenza di GO indotta a temperatura ambiente per mezzo della sola pressione. La polimerizzazione dell'etilene a partire dalla sua fase solida è stata studiata a 3.6 e 5.4 GPa [9]. Nel nostro caso, i campioni di GO ed etilene sono stati caricati in condizioni di elevata pressione (circa 10 GPa al momento della chiusura della cella), la quale è stata abbassata fino a 4.2 GPa. La reazione è giunta a compimento dopo circa 20 giorni; dopodiché il campione è stato decompresso e recuperato a pressione ambiente. Nelle seguenti immagini si mostra l'aspetto del campione in tre diverse fasi dell'esperimento.

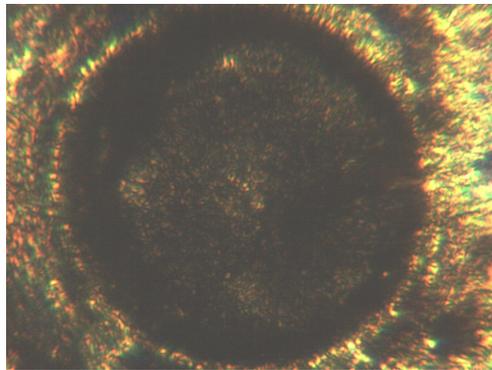


Figura 4.16: *Fotografia del campione di GO e polietilene a 4 GPa durante la reazione. Immagine scattata al microscopio Raman con fotocamera digitale.*

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

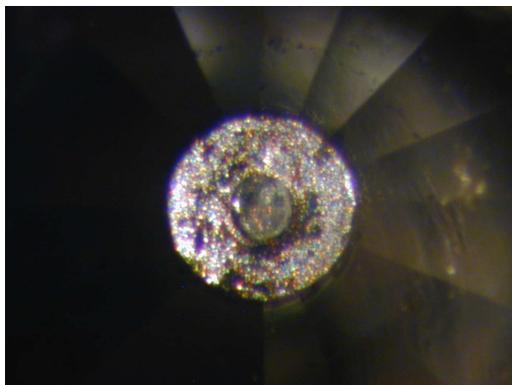


Figura 4.17: *Fotografia del campione di GO e polietilene recuperato a pressione ambiente in cella a incudine di diamante. Immagine scattata al microscopio ottico.*

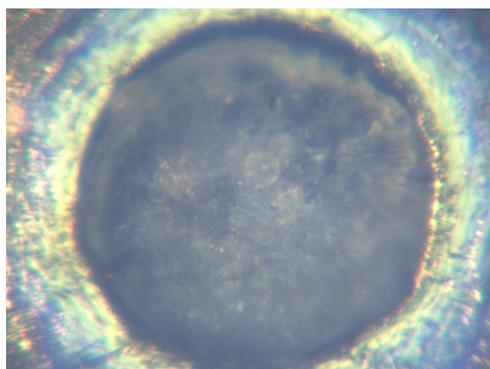


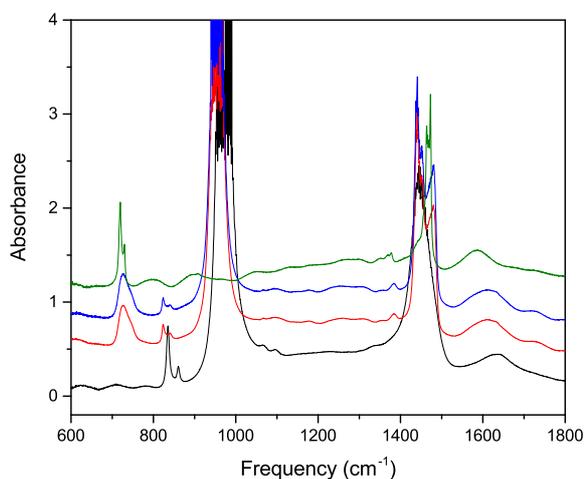
Figura 4.18: *Fotografia del campione di GO e polietilene recuperato a pressione ambiente fuori dalla DAC. Immagine scattata al microscopio Raman con fotocamera digitale.*

#### **Analisi mediante spettroscopia FTIR**

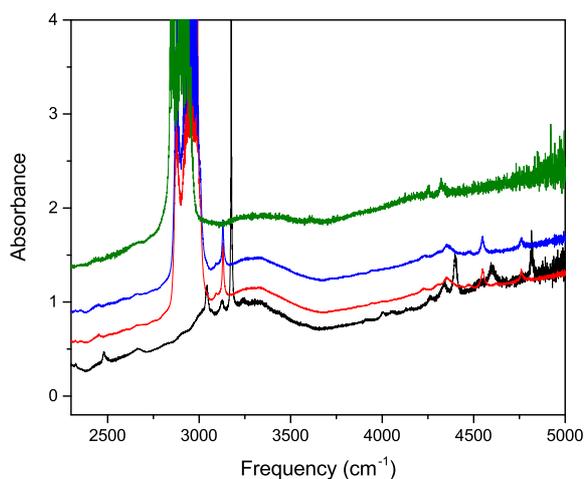
In figura 4.19 si riportano gli spettri FTIR acquisiti in quattro diversi momenti dell'esperimento: subito dopo il caricamento, dopo una e due settimane dal caricamento alla pressione rispettivamente di 4.2 e 4.0 GPa, e infine, all'apertura della cella.

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---



(a)



(b)

Figura 4.19: Spettri IR acquisiti nel corso della reazione di polimerizzazione. Dal basso verso l'alto: il campione GO/Et subito dopo il caricamento a 10.2 GPa (curva nera); il campione dopo una settimana a 4.2 GPa (curva rossa); il campione dopo due settimane a 4.0 GPa (curva blu); il campione recuperato in DAC al rilascio della pressione (curva verde). In figura 4.19a, la regione spettrale compresa tra 600 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ ; in figura 4.19b, la regione di frequenze compresa tra 2300 e 5000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

In questi spettri, come nel caso dell'esperimento condotto con pressione e irraggiamento UV, si nota la comparsa degli assorbimenti legati al polimero e la simultanea attenuazione delle bande relative al monomero non reagito. Una differenza tra i due esperimenti invece è evidenziata dal fatto che, in questo caso, non sono visibili le bande caratteristiche della CO<sub>2</sub> la produzione della quale avviene a seguito del riscaldamento del GO dovuto all'irraggiamento (si veda figura 4.7).

Per quanto concerne le bande del polimero, in figura 4.20 sono riportati in dettaglio i vari assorbimenti i cui assegnamenti sono già stati discussi per il precedente esperimento (si veda sezione 4.3.1) con la sostanziale differenza che, data la maggiore pressione d'esercizio, le bande risultano essere meno risolte e molto più larghe. Il doppietto dei rocking dei gruppi -CH<sub>2</sub> a 718-730 cm<sup>-1</sup>, diventa apprezzabile solo al momento del rilascio della pressione, mentre è completamente sovrapposto e non risolto fintanto che la cella rimane chiusa; il doppietto dei bending dei gruppi -CH<sub>2</sub> a 1463-1472 cm<sup>-1</sup> è anch'esso molto largo in pressione e diventa risolto solo a pressione ambiente; gli stretching dei -CH<sub>2</sub> risultano invece essere saturi sia durante l'intero processo che al rilascio della pressione. In questo caso è interessante notare la presenza, intorno a 1370 cm<sup>-1</sup>, delle bande assegnate ai modi di twisting e di wagging delle unità -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> in configurazione gauche (si veda riquadro centrale in figura 4.20) le quali risultano essere assi utili nella stima della qualità del polimero sintetizzato e che verranno descritte in dettaglio negli spettri del recuperato più avanti nel testo (si vedano figure 4.22 e 4.23).

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

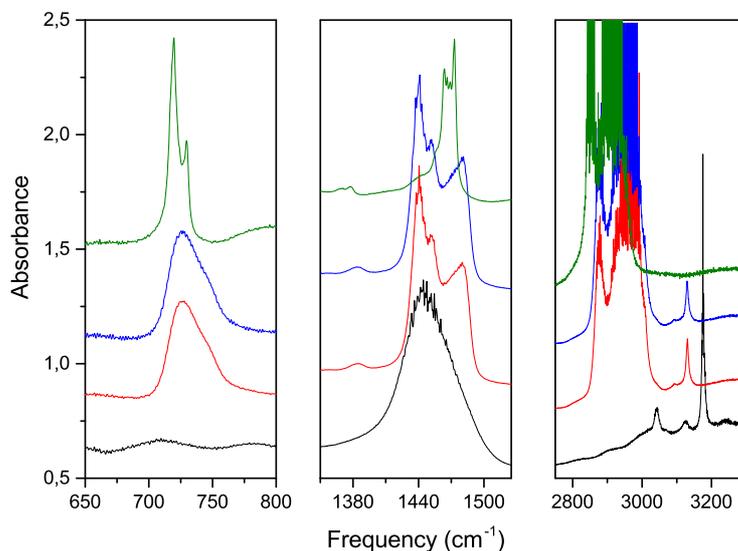


Figura 4.20: Dettaglio delle frequenze di interesse degli spettri IR acquisiti nel corso della reazione di polimerizzazione. Nel riquadro di sinistra, la regione dei modi di rocking dei gruppi  $-CH_2$ ; nel riquadro centrale, la regione dei bending dei gruppi  $-CH_2$ ; nel riquadro di destra, la zona dei  $-CH$  stretching. Dal basso verso l'alto: il campione GO/Et subito dopo il caricamento a 10.2 GPa (curva nera); il campione dopo una settimana a 4.2 GPa (curva rossa); il campione dopo due settimane a 4.0 GPa (curva blu); il campione recuperato in DAC al rilascio della pressione (curva verde).

Al termine della reazione di polimerizzazione (in particolare, a 19 giorni dal caricamento), la pressione in membrana è stata rilasciata e si è eseguito uno studio sul recuperato a pressione atmosferica. Una volta estratto il gasket dalla cella, si è operata una pulizia del campione di GO per cercare di rimuovere il polietilene massivo formatosi al di fuori degli strati. Questo è stato possibile solo per il lato superiore del gasket, mentre il polimero formatosi dalla parte inferiore è rimasto adeso alla superficie del GO e non è stato possibile procedere oltre per evitare di danneggiare il campione. Gli spettri FTIR acquisiti sul campione recuperato al di fuori della DAC forniscono quindi un'indicazione solo qualitativa. Infatti il non aver potuto effettuare una

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

completa pulizia del campione di GO dai residui massivi di polietilene, rende lo spettro uno strumento inefficace nel discriminare l'eventuale presenza o meno di ulteriore polietilene confinato tra gli strati.

In figura 4.21 sono quindi riportati a confronto gli spettri FTIR acquisiti sul campione prima del caricamento di etilene e al termine della reazione di polimerizzazione. Come nel caso dell'esperimento condotto con pressione e irraggiamento (figura 4.11 in sezione 4.3.1), ancora una volta non si notano variazioni apprezzabili nella parte di spettro relativa agli assorbimenti del GO ad indicare la sostanziale stabilità della struttura stratificata del materiale; in questo caso però gli assorbimenti del polimero sono maggiormente visibili e saturi ma, data la presenza di polietilene residuo sulla parte inferiore del campione, non possono dare informazioni utili sul polietilene eventualmente incluso.

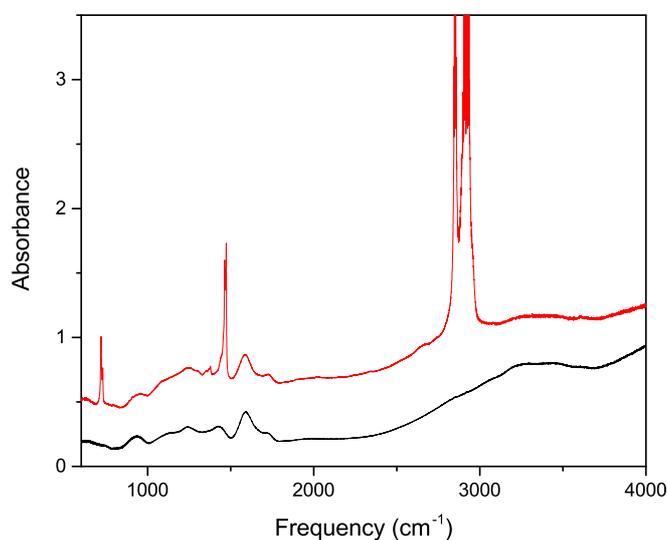


Figura 4.21: Confronto tra lo spettro IR acquisito sullo strato di GO prima del caricamento di etilene (curva nera) e al termine dell'esperimento (curva rossa).

La figura 4.22 permette di osservare maggiormente nel dettaglio le zone spettrali di interesse. Nello spettro del recuperato sono ben visibili le bande

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

attribuite al polietilene: un doppietto relativo ai modi di rocking dei gruppi  $-CH_2$  (a  $718-730\text{ cm}^{-1}$ ), un secondo doppietto dovuto ai modi di bending (a  $1463-1472\text{ cm}^{-1}$ ) e gli assorbimenti relativi ai  $-CH$  stretching, che si presentano come due bande sature tra  $2780$  e  $3010\text{ cm}^{-1}$ .

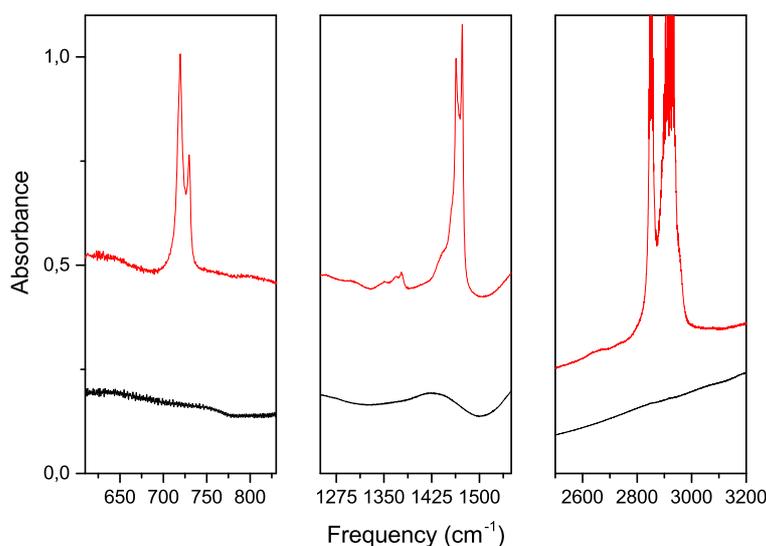


Figura 4.22: Dettaglio degli spettri IR acquisiti sul GO prima del caricamento di etilene (curva nera) e al termine dell'esperimento (curva rossa). Nel primo riquadro, la regione dei rocking dei gruppi  $-CH_2$ ; nel secondo riquadro, quella dei bending dei gruppi  $-CH_2$ ; nel terzo riquadro, quella dei  $-CH$  stretching.

Un'ulteriore interessante considerazione che emerge dall'analisi dello spettro è che in questo caso si nota chiaramente anche la struttura della regione compresa tra  $1300$  e  $1380\text{ cm}^{-1}$ , riportata per maggiore chiarezza nella figura 4.23. Accanto a una banda dovuta al GO (circa a  $1250\text{ cm}^{-1}$ ), sono visibili tre assorbimenti caratteristici di frazioni amorphe del polimero: il primo, a  $1300\text{ cm}^{-1}$ , dovuto al twisting delle unità  $-CH_2-CH_2$  in configurazione gauche, mentre a  $1350$  e  $1369\text{ cm}^{-1}$  gli assorbimenti dovuti ai modi di wagging delle stesse. L'ultima, nonché la più intensa banda di questo gruppo (a  $1377\text{ cm}^{-1}$ ), è infine dovuta ai bending simmetrici di gruppi  $-CH_3$  i quali indicano

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

la presenza sul polimero di una considerevole quantità di terminazioni con conseguente elevata ramificazione e ridotta lunghezza delle catene.

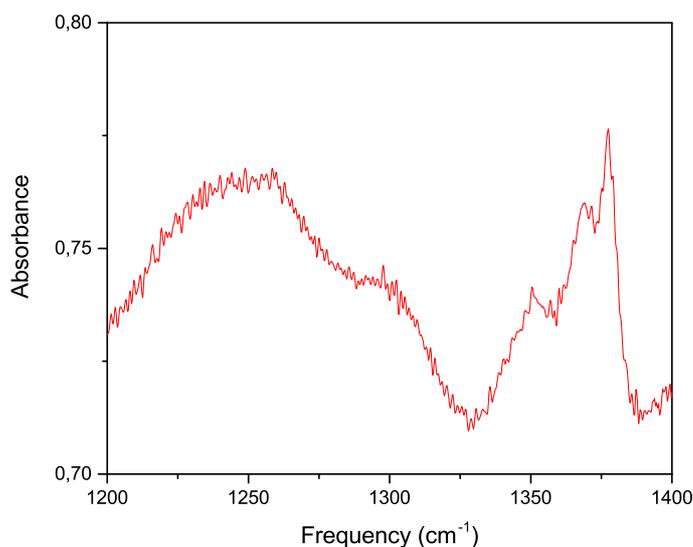


Figura 4.23: *Dettaglio della regione di frequenze compresa tra 1200 e 1400 cm<sup>-1</sup> nello spettro IR del materiale nanocomposito recuperato a pressione atmosferica al termine della polimerizzazione di etilene.*

#### **Analisi mediante spettroscopia Raman**

Il campione è stato studiato anche mediante spettroscopia Raman dopo aver indotto la polimerizzazione alla pressione di 4.2 GPa. In particolare, dopo 7 giorni dall'inizio del processo (alla pressione di 4.0 GPa), è stata eseguita una mappatura del campione per verificare la presenza dei segnali relativi al polimero e, eventualmente, al monomero non reagito.

In figura 4.24 si riporta uno spettro registrato nella finestra di frequenze tra 1000 e 2000 cm<sup>-1</sup> relativi. Lo spettro in questione è stato acquisito focalizzando il laser sugli strati di GO, e mostra, oltre alle bande D e G/D' dell'ossido di grafene e gli assorbimenti del polimero, indicati dagli asterischi presenti in figura, la banda relativa agli stretching C=C del monomero non

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

reagito. Si nota come le bande del polimero si presentino ad una frequenza sistematicamente maggiore nonché risultino essere decisamente meno risolte rispetto agli assorbimenti dell'altro esperimento a causa della pressione di lavoro che, in questo caso, è sensibilmente maggiore: 4 GPa contro 0.5 GPa. Si apprezzano comunque, a  $1083\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_+(0)$ ) e a  $1149\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_+(\pi)$ ), le due bande relative agli stretching C-C di catene cristalline disordinate; a circa  $1310\text{ cm}^{-1}$  è visibile un assorbimento piuttosto largo attribuibile ai bending dei gruppi  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2$  relativi al polimero amorfo oppure assegnabile alla stretta dei twisting dei gruppi  $-\text{CH}_2$  sovrapposta alla banda D del GO e al segnale di scattering del diamante; a  $1370\text{ cm}^{-1}$  si osserva una banda stretta visibile in diversi punti del campione che non è stata ancora assegnata; a  $1460\text{ cm}^{-1}$  un assorbimento largo e non risolto che, a più bassa pressione, è maggiormente strutturato e assegnato ai bending dei gruppi  $-\text{CH}_2$  in polimeri di varia natura sia cristallini che amorfi.

È comunque interessante notare la banda degli stretching C=C relativi al monomero non reagito, che presenta una decisa asimmetria verso l'alta frequenza (si veda il riquadro in figura 4.24). In accordo con la letteratura [58], la presenza di questa spalla può essere correlata all'inclusione del monomero tra gli strati: la banda dei C=C stretching, altrimenti singola e stretta, presenta infatti due componenti legate ai diversi intorni chimici sperimentati dall'etilene.

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione

---

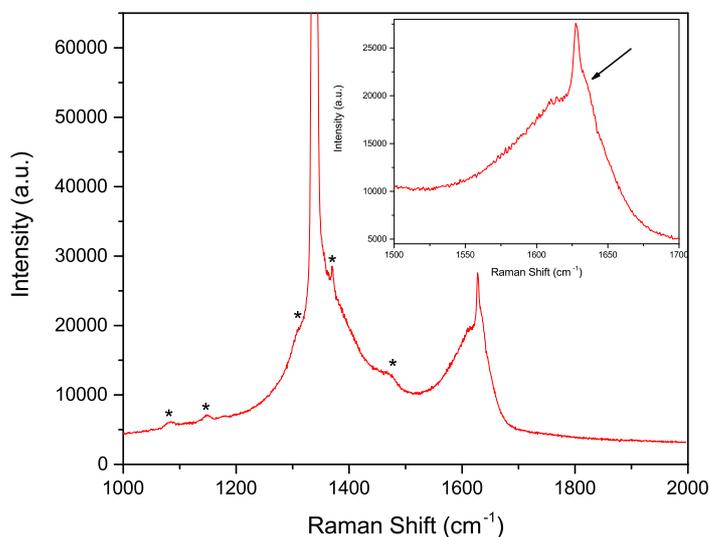
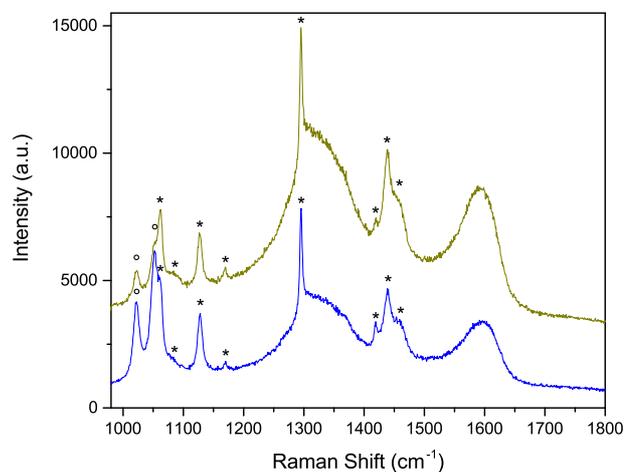


Figura 4.24: *Spettro Raman acquisito sul campione con fuoco sullo strato di GO a pressione di 4.0 GPa, ad una settimana dall'inizio della reazione di polimerizzazione. Con l'asterisco sono segnalate le bande riferite al polimero. Inset: dettaglio della banda dei C=C stretching dell'etilene residuo.*

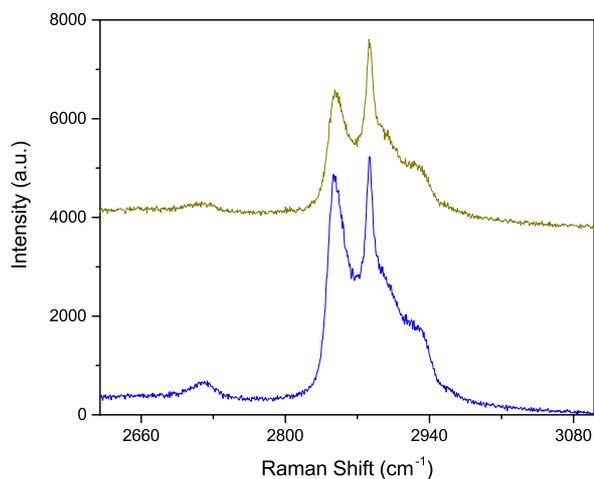
Si riportano infine gli spettri Raman del recuperato dell'esperimento fuori della cella a pressione ambiente (si veda figura 4.25).

In figura 4.25a, si può osservare la regione centrata a 1500 cm<sup>-1</sup> mentre in 4.25b quella relativa ai C-H stretching del polimero e i due spettri di colore diverso (oro e blu) si riferiscono a due differenti punti sul campione di GO. Le bande del polimero sono indicate da asterischi, mentre con i cerchi vuoti viene segnalata la fluorescenza del rubino, presente in ambedue le regioni investigate. Nei diversi punti del campione non si osservano comunque significativi spostamenti di frequenza delle bande del polimero, e questo impedisce la possibilità di discriminare tra il polimero incluso tra gli strati e l'eventuale polimero adeso alla superficie del GO.

### 4.3 GO ed Etilene: reazione di polimerizzazione



(a)



(b)

Figura 4.25: Spettri Raman acquisiti sul campione di GO e polietilene recuperato a pressione ambiente alla fine dell'esperimento di polimerizzazione indotta da pressione. La curva blu e la curva oro si riferiscono entrambe a due punti, sebbene diversi, del GO. Con l'asterisco si indicano le bande del polimero; con i cerchi vuoti i segnali del rubino usato per misurare la pressione nel corso dell'esperimento. In figura 4.25a, finestra spettrale centrata a  $1500\text{ cm}^{-1}$ ; in figura 4.25b, finestra spettrale dei C-H stretching.

# Capitolo 5

## Discussione

Dall'analisi dei dati raccolti, è stato possibile evidenziare aspetti importanti e di interesse ragguardevole sul comportamento del GO in presenza di sistemi semplici ad alta pressione. Nel caso del campione di GO puro, è interessante confrontare i valori dei  $d(001)$ - e  $d(010)$ -spacing derivanti dall'analisi strutturale XRD, del campione recuperato a condizioni ambiente a seguito del rilascio della pressione, con quelli acquisiti sul campione prima della compressione a 13 GPa: si nota che i primi sono sensibilmente minori. Da tali dati, presentati in sezione 4.2, si osserva che la compressione del GO puro non è un processo reversibile a seguito delle modifiche strutturali conseguenti alle interazioni che si vengono a creare tra i piani nel momento del loro avvicinamento. Queste interazioni sono rese possibili data l'elevata densità di gruppi con funzionalità ossigenate e non, presenti sui vari strati.

Per quanto riguarda i dati XRD ottenuti dai campioni di GO/Ar e GO/N<sub>2</sub> in compressione e decompressione, questi mostrano valori dei  $d(001)$ -spacing interlayer sistematicamente minori se comparati con quelli del campione puro di GO. Questo si può spiegare considerando che, come noto, l'interlayer  $d(001)$ -spacing del GO varia fortemente in funzione dell'idratazione del materiale a causa delle interazioni come i legami a ponte di idrogeno (O-H) e le forze di Van der Waals che si vengono a creare tra le funzionalità dei piani dell'ossido e le molecole d'acqua intercalate. Questa condizione, a maggior

---

ragione, si verifica nel nostro caso dal momento che tutti i campioni di GO impiegati nei vari esperimenti sono stati preparati a partire da sospensioni acquose di ossido di grafene. La minore spaziatura interplanare nel caso dei sistemi di GO/Ar e GO/N<sub>2</sub> rispetto a quella del GO puro, è interpretabile considerando come prima cosa i differenti metodi di caricamento dei campioni: mentre infatti il GO puro è stato caricato in aria, i campioni con Ar e N<sub>2</sub> sono stati caricati con la tecnica di *Cryo Loading* dopo aver creato il vuoto nella camera di caricamento; questo può aver contribuito alla rimozione di una parte dell'acqua adsorbita sul GO e aver così ridotto il d-spacing interlayer. Un altro aspetto importante riguarda la natura chimica di Ar e N<sub>2</sub> che, essendo sistemi apolari, non sono in grado di stabilire interazioni a ponte di idrogeno (O-H) come nel caso delle molecole di H<sub>2</sub>O e il loro confinamento tra gli strati di GO in condizioni di alta densità risulta essere favorito proprio dalla presenza di acqua [54] la quale gioca un ruolo determinante nel permettere l'inserzione di tali sistemi. La minore spaziatura tra i piani del GO in presenza di Ar e N<sub>2</sub> quindi è attribuibile ad un ridotto numero di interazioni a idrogeno a seguito della presenza di sistemi che non interagiscono e che vanno a sostituirsi alle molecole polari di acqua. Nel caso del GO/Ar, si osserva un comportamento sensibilmente diverso rispetto agli altri campioni con una forte discontinuità intorno a 1.3 GPa visibile anche nell'andamento del d-spacing intralayer. L'aspetto interessante è che, considerando il valore del parametro  $a$  del reticolo, calcolato per la cella unitaria degli atomi di Ar fcc dal volume di 19.5 mm<sup>3</sup>mmol<sup>-1</sup> alla pressione di transizione [55], esso corrisponde a un valore di d(001)-spacing di 5.59 Å; è possibile quindi che l'Argon tra gli strati di GO rimanga liquido poiché solamente una cella unitaria potrebbe entrare nel d-spacing del GO che è di circa 7.0 Å in tali condizioni di pressione assumendo che la struttura non sia modificata. La discontinuità osservata alla pressione di solidificazione dell'Ar (1.3 GPa), evidenzia un'espansione del d(001)-spacing e i dati XRD acquisiti forniscono un aumento di volume del 3% della cella unitaria del GO. È interessante confrontare questo risultato con il dato presente in letteratura riferito all'Ar

---

puro che riporta, invece, nelle medesime condizioni di pressione, una contrazione di volume del 5% durante la transizione del liquido alla fase cristallina [55]. Questo è interpretabile innanzitutto considerando che sistemi atomici e molecolari confinati, generalmente, sono noti sperimentare differenti pressioni di transizione in confronto alla loro controparte massiva. È quindi assai probabile che questo accada anche nel caso del sistema GO/Ar e che la contrazione di volume interessi solamente l'Ar massivo esterno lasciando quindi volume libero per l'espansione dei piani di GO, osservata dall'aumento del d(001)-spacing interlayer, sotto l'azione degli atomi di Ar confinati all'interno. Date le precedenti osservazioni è ragionevole sostenere che gli atomi di Ar siano effettivamente inseriti tra gli strati di GO e che rimangano nella fase liquida, mentre sia l'Ar massivo a passare nella fase cristallina. Un'ulteriore conferma di ciò deriva dall'analisi della discontinuità nell'evoluzione del valore del d(010)-spacing che conferma una perturbazione del piano basale dell'ossido di grafene alla pressione di transizione dell'Ar. In particolare, la diminuzione dei valori indica una riduzione del d-spacing interplanare interpretabile come dovuta a un corrugamento degli strati del GO a seguito della cristallizzazione dell'argon. Inoltre, l'inserzione degli atomi di Ar tra gli strati dell'ossido di grafene è suggerita dai dati XRD che riportano simili valori del d(001)-spacing a condizione ambiente per il GO prima di caricare Ar e comprimere fino a 15.1 GPa ( $8.81 \pm 0.09 \text{ \AA}$ ) e per il campione GO/Ar recuperato dopo decompressione ( $8.10 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ); mentre, nel caso del GO puro è osservata una diminuzione maggiore del valore del d(001)-spacing tra prima ( $8.920 \pm 0.006 \text{ \AA}$ ) e dopo ( $7.88 \pm 0.001 \text{ \AA}$ ) la compressione in un range di P comparabile a prova del fatto che i piani dell'ossido interagiscono maggiormente tra loro in assenza di un mezzo di compressione inerte come l'Ar. Considerando infine l'andamento dei d(001)- e d(010)-spacing dell' $\text{N}_2$ , non si notano discontinuità apprezzabili come nel caso dell'argon. Tuttavia i valori di interlayer d(001)-spacing misurati sul campione prima della compressione a 15 GPa ( $9.01 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ) e sul recuperato a condizioni ambiente ( $8.74 \pm 0.009 \text{ \AA}$ ) risultano confrontabili e indicano la presenza di interazioni

---

limitate tra i piani di ossido di grafene confermando quindi, indirettamente, l'inserzione dell'azoto tra gli strati di GO. Da queste considerazioni emerge quindi la prova della sostanziale stabilità della struttura stratificata del GO ad alta pressione in presenza di sistemi inerti come Ar e N<sub>2</sub>.

Per quanto riguarda il campione caricato con ammoniaca i dati descritti in sezione 4.2 sono stati raccolti mediante diffrazione di raggi X durante compressione e decompressione a temperatura ambiente fino a 7.0 GPa. È stato osservato un considerevole aumento (circa l'11%) dell'interlayer d-spacing del GO tra 0.2 e 1.1 GPa nella fase liquida dell'NH<sub>3</sub>. L'espansione del reticolo del GO indica chiaramente l'inserimento di NH<sub>3</sub> liquida tra gli strati di GO al di sopra della P di solidificazione dell'NH<sub>3</sub> nella fase cristallina III e suggerisce che, mentre parte delle molecole interagiscono direttamente con gli strati di GO, le altre molecole in eccesso possono fluire tra gli strati di GO. Al di sopra di questa pressione, l'espansione del reticolo del GO non procede ulteriormente poiché l'inserzione molecolare è bloccata dalla cristallizzazione dell'NH<sub>3</sub> e il sistema inizia a comportarsi come atteso da un materiale con compressibilità positiva. Si nota inoltre che l'espansione è reversibile con il rilascio della pressione. Dalle misure effettuate, il d-spacing interlayer tra gli strati di ossido di grafene oscilla tra 13.04 Å a 0,2 GPa fino a 14.45 Å a 1.1 GPa e 11.16 Å a 6.8 GPa. Una considerazione importante riguarda la possibile stima del numero di molecole di ammoniaca intercalate tra gli strati di ossido di grafene. I dati in letteratura sulla densità dell'NH<sub>3</sub> liquido ad alta pressione a temperatura ambiente (298 K), permettono di calcolare approssimativamente il volume occupato da una singola molecola di NH<sub>3</sub>; tale stima è effettuata considerando valori di densità a 0.25 GPa (0.7223 gcm<sup>-3</sup>) e a 0.95 GPa (0.8287 gcm<sup>-3</sup>). Assumendo la forma dell'NH<sub>3</sub> come tetraedrica, la singola molecola può essere inscritta in una sfera ed il risultante diametro calcolato è pari a 4.212 Å a 0.25 GPa e 4.023 Å a 0.95 GPa in ragionevole accordo con i dati riferiti alle molecole isolate [42]. Considerando che lo spessore degli strati dell'ossido di grafene, in conseguenza dei gruppi funzionali estesi sopra e sotto ai piani, è sperimentalmente riportato essere tra i 7 e i

---

9 Å, allora il numero di molecole di NH<sub>3</sub> che possono essere inserite all'interno degli strati di GO a 1.1 GPa (pressione che corrisponde alla massima espansione del reticolo), varia tra 1.3-1.8 nelle regioni dove vi sono gruppi funzionali su differenti strati di GO che puntano l'uno contro l'altro e può arrivare fino a 3.6 in regioni dove non vi siano tali funzionalità. Invece a 0.2 GPa il numero di molecole varia rispettivamente tra 1.3-1.4 e 3.1. Quindi solo 1-3 molecole possono essere inserite tra gli strati di GO.

Confrontando i valori iniziali del d(001)-spacing e del volume della cella unitaria del GO ( $8.920\pm 0.06$  Å e  $46.34\pm 0.09$  Å<sup>3</sup>) con quelli del campione di GO/NH<sub>3</sub> recuperato a condizioni ambiente a seguito della decompressione ( $8.86\pm 0.04$  Å e  $45.8\pm 0.5$  Å<sup>3</sup>), il fatto che si sia solo una leggera diminuzione di questi valori sembra escludere il verificarsi di un massivo processo di riduzione del GO che avrebbe causato invece una significativa diminuzione dell'interlayer d-spacing.

Considerando che il confinamento è noto alterare la pressione e la temperatura di transizione di sistemi molecolari e che solamente pochi strati di molecole di NH<sub>3</sub> sono stimati entrare tra gli strati di GO, è ragionevole sostenere ed aspettarsi che l'NH<sub>3</sub> confinata non segua la solidificazione della sua controparte massiva all'esterno del GO. Inoltre, la diminuzione dell'interlayer d-spacing al di sopra di 1.1 GPa indica che l'inserzione molecolare è bloccata dalla cristallizzazione dell'NH<sub>3</sub> massiva esterna. Il d-spacing interlayer comunque più largo rispetto a quello del GO puro indica che le molecole di NH<sub>3</sub> sono presenti tra gli strati del GO anche dopo la cristallizzazione. Inoltre, l'NH<sub>3</sub> può interagire con le funzionalità contenenti ossigeno del GO (epossidi, idrossili, carbonili, carbossili) grazie alla possibilità di formare legami a ponte di idrogeno e sperimentare interazioni ioniche. Considerando il carattere basico di NH<sub>3</sub>, è riportato in letteratura che la debole acidità del GO e la presenza di acqua adsorbita su di esso, aumentino l'adsorbimento di NH<sub>3</sub> gassosa sul GO [56]. L'effetto auxetico indicato dai nostri risultati sul sistema GO/NH<sub>3</sub> conferma e supporta i dati in letteratura indicando che l'aumento della spaziatura tra gli strati del GO è favorito in presenza di un mezzo di

---

compressione basico, come appunto, l'ammoniaca. Questo effetto, osservato per GO e H<sub>2</sub>O [57] è quindi verificato anche nel caso di NH<sub>3</sub>. I risultati di questo studio sul sistema GO/NH<sub>3</sub> dimostrano chiaramente il *breathing*, indotto dalla pressione, del reticolo di GO in presenza di NH<sub>3</sub> liquida a temperatura ambiente nonché l'effettivo inserimento di molecole di ammoniaca al suo interno e la probabile interazione di queste con le funzionalità ossigenate del GO. L'effetto di un inserimento con conseguente espansione del GO, già osservato nel caso dell'acqua, è verificato quindi anche nel caso di NH<sub>3</sub> dove è probabile che gli ioni NH<sub>4</sub><sup>+</sup> possano prendere parte al processo. In conseguenza delle proprietà nucleofile dell'NH<sub>3</sub>, l'inserzione di NH<sub>3</sub> liquida ad alta densità tra gli strati di GO può essere sfruttata per innescare reazioni chimiche ad alta pressione in condizioni di confinamento. In figura 5.1 è mostrata una rappresentazione grafica delle molecole di ammoniaca intercalate tra due piani di GO (secondo il modello Lerf-Klinowki [27, 28]).

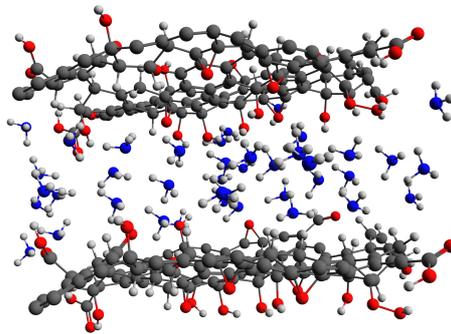


Figura 5.1: *Rappresentazione e render grafico delle molecole di ammoniaca intercalate tra due piani di ossido di grafene, costruiti secondo il modello strutturale di Lerf-Klinowski [27, 28].*

I due esperimenti riguardanti l'etilene condotti al fine di verificarne l'inserimento tra gli strati di GO e di studiarne la reattività in condizioni di confinamento, sono stati eseguiti in modo da indurre la reazione di polimerizzazione in un caso a partire dal liquido, per mezzo dell'azione combinata di pressione e irraggiamento, mentre nell'altro a partire dalla fase solida dell'etilene, per effetto della sola pressione. I dati raccolti dalle misure di

---

assorbimento IR e scattering Raman sui due diversi esperimenti sono stati presentati in sezione 4.3.

Nel caso della polimerizzazione indotta da pressione e irraggiamento, negli spettri IR registrati durante le varie fasi della reazione, l'evoluzione del processo è evidenziata dalla comparsa di bande attribuite al polietilene e dal conseguente indebolimento degli assorbimenti dovuti al monomero. Come mostrato, per maggiore chiarezza, in figura 5.2, sul doppietto a 1462 e 1474  $\text{cm}^{-1}$  è possibile notare una lieve asimmetria centrata a 1471-1472  $\text{cm}^{-1}$  che si presenta come spalla della seconda componente.

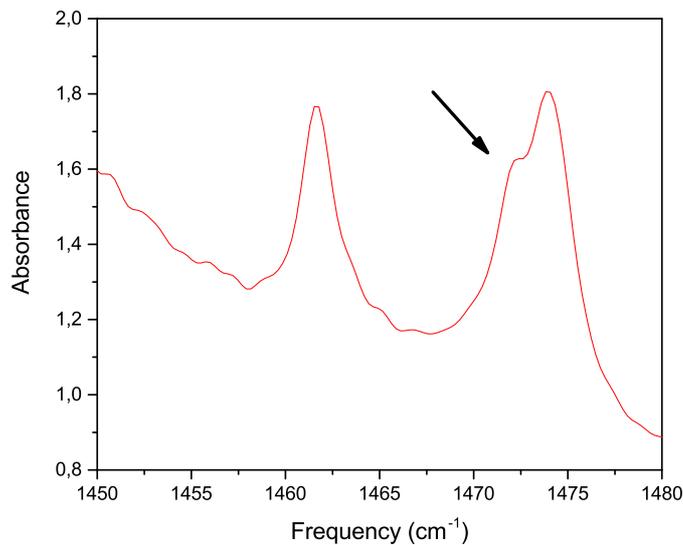


Figura 5.2: *Dettaglio dello spettro IR acquisito sul campione GO/Et dopo il primo irraggiamento (30 minuti con 100 mW di radiazione UV). È mostrato un ingrandimento della finestra spettrale compresa tra 1450 e 1480  $\text{cm}^{-1}$ .*

Per analogia a quanto visto in letteratura [58] nello spettro IR del polietilene confinato all'interno della silicalite (PESIL) che presentava, sebbene con maggiore evidenza, tale doppietto recante una spalla simile, l'asimmetria da noi osservata potrebbe essere dovuta alla presenza di polimero confinato tra gli strati di GO. Inoltre, è di particolare interesse osservare lo spettro IR

---

del recuperato dove sono visibili bande assegnate al polimero. Queste potrebbero essere attribuibili, data anche la loro scarsa intensità, al polietilene confinato, nell'ipotesi di aver completamente ripulito il campione recuperato dai residui di polietilene massivo sintetizzato rimasti adesi alla superficie del GO.

Negli spettri Raman acquisiti prima dell'irraggiamento si può osservare, sulla banda intorno a  $1620\text{ cm}^{-1}$  relativa agli stretching C=C dell'etilene, una leggera asimmetria la quale potrebbe essere correlabile alla presenza di molecole di etilene in contatto con un intorno chimico differente dovuto, ad esempio, al confinamento tra gli strati di GO. Inoltre, negli spettri registrati dopo l'irraggiamento vi è un indizio del probabile confinamento del polietilene che deriva da un leggero spostamento verso valori più bassi (di circa 2 numeri d'onda) delle bande assegnate al polimero nello spettro relativo ad un punto sul GO rispetto a quello registrato sul polietilene massivo esterno.

Anche per quanto riguarda la polimerizzazione indotta dalla sola pressione a partire dalla fase solida dell'etilene, gli spettri IR mostrano l'evoluzione del processo: è infatti possibile notare la comparsa di bande assegnate al polimero e la simultanea attenuazione degli assorbimenti relativi al monomero. In questo caso però, rispetto all'esperimento precedentemente descritto, data la maggiore pressione di esercizio, le bande risultano essere più larghe e meno risolte, e non forniscono evidenze chiare dell'inserimento del polietilene tra gli strati di GO. Anche nel caso del campione recuperato a pressione ambiente, a causa della difficoltà di rimuovere i residui di polietilene massivo rimasti adesi alla superficie del GO senza danneggiare il campione, gli spettri IR non forniscono evidenze utili per poter discriminare l'eventuale presenza o meno di polietilene confinato.

Allo stesso modo, negli spettri Raman acquisiti in pressione e nel recuperato, non si osservano evidenze che permettano di discriminare tra polimero intercalato ed eventuale polimero massivo quali ad esempio spostamenti in frequenza. Tuttavia, si osserva una spalla verso l'alta frequenza presente sulla banda degli stretching C=C relativi al monomero non reagito, la quale

---

solitamente è singola e stretta. Questa evidenza, in accordo con la letteratura [58], può essere correlata al confinamento del monomero tra gli strati.

In entrambi gli esperimenti, dalle analisi spettroscopiche all'IR e al Raman effettuate sui campioni di GO e etilene nel corso della reazione e sui campioni recuperati a pressione ambiente al termine del processo, emergono interessanti indizi che inducono a pensare che vi sia l'effettivo inserimento di molecole di etilene e, conseguentemente, di polietilene, tra gli strati di GO. Una conferma definitiva dell'avvenuto confinamento del polimero tra gli strati di GO può essere ottenuta soltanto con uno studio di analisi strutturale (diffrazione di raggi X e equazione di stato) realizzato con luce di sincrotrone.

## Capitolo 6

### Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato effettuato uno studio ad alta pressione del comportamento dell'ossido di grafene, da un punto di vista strutturale e di reattività, in presenza di sistemi atomici e molecolari semplici. L'ossido di grafene è un materiale dalle interessanti proprietà elettriche, meccaniche, termiche e di reattività che negli ultimi anni ha riscosso un grande interesse nel mondo scientifico per le sue numerose possibili applicazioni e per la semplicità con cui può essere funzionalizzato. Queste applicazioni sono molteplici e abbracciano una varietà di campi di ricerca molto ampi che vanno dalla catalisi alle applicazioni biomediche, elettroniche, ottiche fino alla sintesi e sviluppo di nuovi materiali compositi a matrice polimerica. Nel nostro esperimento è stato preso in considerazione il materiale stratificato, la cui struttura è stata ampiamente discussa in letteratura, costituito da vari piani di ossido di grafene che presentano un'estesa e complessa funzionalizzazione.

Dal nostro punto di vista l'interesse verso questo sistema è duplice. L'importanza dello studio dell'ossido di grafene acquista infatti valore da una parte, per quanto concerne la possibilità di apportare modifiche alla funzionalizzazione dei piani per mezzo di pressione e irraggiamento evitando il ricorso ai consueti metodi chimici (catalizzatori, solventi o reagenti), aspetto questo molto importante nell'ottica di una applicazione futura a sintesi industriali a basso impatto ambientale (*green chemistry*); dall'altra, vi è, nel

---

campo dell'analisi fondamentale, l'interesse teorico legato alla comprensione del funzionamento e dei meccanismi della reattività chimica in condizioni di confinamento estremo e di ridotta dimensionalità. Preliminarmente è stato verificato l'effettivo inserimento di Ar e N<sub>2</sub> all'interno della struttura stratificata e altamente funzionalizzata del GO. È stato inoltre studiato il caso dell'ossido di grafene caricato con l'ammoniaca, molecola più complessa e reattiva, nell'ottica di dimostrarne il confinamento e aprire la strada a studi di reattività in sistemi confinati, che sono interessanti in prospettiva dell'ottenimento dell'N-doping dell'ossido di grafene. L'analisi strutturale effettuata tramite diffrazione di raggi X presso i laboratori del LENS e presso la beamline ID09 del sincrotrone ESRF di Grenoble, ha comprovato l'effettivo inserimento, per mezzo dell'alta pressione, degli atomi e delle molecole sopra menzionate all'interno dei piani del GO. Alla luce dei risultati ottenuti, i quali confermano la capacità dell'ossido di grafene di includere tra i suoi strati alcune molecole semplici, è stato quindi preso in considerazione l'etilene. Il nostro scopo è stato quello di studiarne prima il confinamento e, successivamente, la reattività all'interno del GO: la formazione di polietilene confinato è infatti l'obiettivo centrale di questo lavoro di tesi nella prospettiva di ottenere un nuovo materiale nanocomposito di interesse scientifico e tecnologico. La reazione di polimerizzazione dell'etilene è stata condotta secondo due diverse modalità: a partire dall'etilene liquido per mezzo dell'azione combinata di pressione e irraggiamento UV usando pochi mW della radiazione di un laser a ioni Ar<sup>+</sup> (lunghezza d'onda 350 nm), e a partire dal solido per mezzo della sola pressione. Sono state quindi effettuate analisi spettroscopiche (FTIR e Raman) le quali hanno evidenziato l'effettiva formazione del polimero ma che permettono di ricavare solo alcune indicazioni sul possibile inserimento tra gli strati sia dell'etilene che del polietilene. Tuttavia l'uso di queste tecniche può fornire unicamente indicazioni preliminari mentre la conferma dell'avvenuto inserimento delle molecole e dell'avvenuta polimerizzazione tra gli strati può essere ottenuta soltanto da un approfondito studio strutturale.

Le prospettive future riguardano quindi la caratterizzazione mediante

---

XRD del sistema GO/etilene durante tutte le fasi della preparazione del composito: verifica della spaziatura (001) in funzione della pressione e misura dell'equazione di stato del composito. Una volta ottenuta la conferma strutturale della sintesi del materiale nanocomposito polietilene/ossido di grafene, si renderanno necessari ulteriori studi che permetteranno di caratterizzare da un punto di vista spettroscopico le proprietà del nuovo sistema. In futuro, anche alla luce dei risultati ottenuti sul polietilene puro [59], possibili sviluppi riguarderanno l'estensione del processo di sintesi del materiale nanocomposito GO/polietilene a campioni di grande volume.

# Bibliografia

- [1] V. Schettino, F. Kang, *Chemical reactions at very high pressure*, in *Advances in Chemical Physics, Volume 131*, edited by S. A. Rice, John Wiley & Sons, Hoboken (NJ), 105-242, 2005
- [2] V. Iota, C. S. Yoo, H. Cynn, *Science*, **283**, 1510–1513, 1999
- [3] M. Santoro, F. A. Gorelli, R. Bini, G. Ruocco, S. Scandolo, W. A. Crichton, *Nature*, **441**, 857–860, 2006
- [4] M. I. Eremets, A. G. Gavriluiki, I. A. Trojan, D. A. Dzivenko, R. Boheler, *Nat. Mater.*, *Nat. Mater* 3, **558**, 2004
- [5] S. Desgreniers, Y. K. Vohra, J. Ruoff, *Phys. Chem.*, **94**, 1117–1122, 1990
- [6] L. F. Lundegaard, G. Weck, M. I. McMahon, S. Desgreniers, P. Loubeyre, *Nature*, **443**, 201-204, 2006
- [7] V. Schettino, R. Bini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 1951-1965, 2003
- [8] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *ACS Catal.*, **2**, 781-794, 2012
- [9] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21658-21663, 2005
- [10] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, *Nature Materials*, **3**, 470-475, 2004

## BIBLIOGRAFIA

---

- [11] M. Jahangiri, R. T. Jacobsen, R. B. Stewart, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **15** (2), 593-734, 1986
- [12] J. Smukala, R. Span, W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **29** (5), 1053-1121, 2000
- [13] K. Syassen, *High Press. Res.*, **28**, 75-126, 2008
- [14] F. Datchi, A. Dewaele, P. Loubeyre, R. Letoullec, Y. Le Godec, B. Canny, *High Press. Res.*, **27**, 447-463, 2007
- [15] Y. Akahama, H. Kawamura, *High Press. Res.*, **27**, 473-482, 2007
- [16] D. R. Dreyer, A. D. Todd, C. W. Bielawski, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5288-5301, 2014
- [17] M. Ceppatelli, D. Scelta, G. Tuci, G. Giambastiani, M. Hanfland, R. Bini, *Carbon*, **93**, 484-491, 2015
- [18] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228-240, 2010
- [19] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, R. S. Ruoff, *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924, 2010
- [20] Z. Lin, Y. Liu, C. Wong, *Langmuir*, **26** (20), 16110-16114, 2010
- [21] U. Hofmann, R. Holst, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **72**, 754-771, 1939
- [22] G. Ruess, *Monatsh. Chem.*, **76**, 381-417, 1946
- [23] W. Scholz, H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **369**, 327-340, 1969
- [24] M. Mermoux, Y. Chabre, A. Rousseau, *Carbon*, **29**, 469-474, 1991
- [25] T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara, *Carbon*, **26**, 357-361, 1988
- [26] T. Nakajima, Y. Matsuo, *Carbon*, **32**, 469-475, 1994

## BIBLIOGRAFIA

---

- [27] H. He, T. Riedl, A. Lerf, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19954–19958, 1996
- [28] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **102**, 4477–4482, 1998
- [29] T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, *Chem. Mater.*, **18**, 2740–2749, 2006
- [30] M. Inagaki, F. Kang, *Chapter 2 - fundamental science of carbon materials*, in *Materials science and engineering of carbon* edited by M. Inagaki and F. Kang, Butterworth-Heinemann, Oxford, 17-217, 2014
- [31] S. Eigler, C. Dotzer, A. Hirsch, M. Enzelberger, P. Muller, *Chemistry of Materials*, **24** (7), 1276-1282, 2012
- [32] S. Cerveny, F. Barroso-Bujans, A. Alegria, J. Colmenero, *J. Phys. Chem.*, **114**, 2604–2612, 2010
- [33] NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [34] G. J. H. Van Ness, A. Vos, *Acta Crystallogr.*, **B35**, 2593, 1979
- [35] W. Press, J. Eckert, *J. Chem. Phys.*, **65**, 4362, 1976
- [36] C. Brecher, R. Halford, *J. Chem. Phys.*, **35**, 1109, 1961
- [37] H. Wieldraijer, J.A. Schouten, N.J Trappeniers, *High Temp.- High Press.*, **15**, 87, 1983
- [38] N. J. Trappeniers, F. A. S. Ligthart, *Chem. Phys. Lett.*, **19** (4), 465, 1973
- [39] L. Van Der Putten, J. A. Schouten, N. J. Trappeniers, *High Temp. - High Press.*, **18**, 255, 1986
- [40] Y. Takahashi, *Macromolecules*, **34**, 7836, 2001

## BIBLIOGRAFIA

---

- [41] S. Krimm, *Adv. Polym. Sci.*, **2**, 51, 1960
- [42] A. Harlow, G. Wiegand, E. Franck, *Berich Bunsengesellschaft Physik Chem.*, **101** (10), 1461-5, 1997
- [43] S. Ninet, F. Datchi, A. M. Saitta, M. Lazzeri, B. Canny, *Phys. Rev. B*, **74**, 104101, 2006
- [44] T. Kume, M. Daimon, S. Sasaki, H. Shimizu, *Phys. Rev. B*, **57**, 13347-50, 1998
- [45] S. Ninet, F. Datchi, *J. Chem. Phys*, **128** (15), 154508, 2008
- [46] M. Guthrie, C. A. Tulk, J. Molaison, A. M. Dos Santos, *Phys. Rev. B*, **85**, 184205, 2012
- [47] R. B. Von Dreele, R. C. Hanson, *Acta Crystallogr. C*, **40** (10), 1635-8, 1984
- [48] R. L. Mills, B. Olinger, D. T. Cromer, *The Journal of Chemical Physics*, **84**, 2837-2845, 1986
- [49] R. Bini, L. Ulivi, J. Kreutz, H. J. Jodl, *The Journal of Chemical Physics*, **112**, 8522-8529, 2000
- [50] F. Datchi, P. Loubeyre, R. LeToullec, *Phys. Rev. B*, **61**, 6535-6546, 2000
- [51] E. H. Abramson, *High Pressure Research - High. Press. Res.*, **31**, 549-554, 2011
- [52] S. Klotz, M. Gauthier, J. M. Besson, G. Hamel, R. J. Nelmes, J. s. Loveday, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **67** (9), 1188-90, 1995
- [53] H. Stato, M. Shimoyama, T. Kamiya, T. Amari, S. Šašić, T. Ninomiya, H. W. Siesler, Y. Ozaki, *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 443-448, 2002

## BIBLIOGRAFIA

---

- [54] D. Kim, D. W. Kim, H.-K. Lim, J. Jeon, H. Kim, H.-T. Jung, H. Lee, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 11142-11148, 2014
- [55] G. J. Hanna, M. D. McCluskey, *Phys. Rev B*, **81**, 132104
- [56] M. Seredych, J. A. Rossin, T. J. Bandosz, *Carbon*, **49** (13), 4392-402, 2011
- [57] A. Talyzin, V. Solozhenko, O. Kurakevych, T. Szabó, I. Dékány, A. Kurnosov et al., *Angew Chem. Int.*, **47** (43), 8268-71, 2008
- [58] M. Santoro, F. A. Gorelli, R. Bini, J. Haines, A. Van der Lee, *Nature Communications*, **4**, 1557, 2013
- [59] M. Ceppatelli, R. Bini, *Macromol. Rapid. Commun.*, **35**, 787-793, 2014

## Ringraziamenti

*I miei più sentiti ringraziamenti sono rivolti a tutto il gruppo di ricerca di Alta Pressione del LENS in particolare al Prof. Roberto Bini per la grande cura e attenzione rivolte alle correzioni e agli insegnamenti, senza i quali il mio lavoro di tesi sarebbe stato impossibile; un grazie sincero al Dr. Matteo Ceppatelli che è sempre stato presente e disponibile a chiarimenti e preziose spiegazioni e a Demetrio Scelta per la sua infinita dedizione e la passione al lavoro di ricerca che è riuscito a trasmettermi. Si ringrazia inoltre il sincrotrone ESRF di Grenoble per il tempo macchina concesso presso la beamline ID09. Ringrazio poi di tutto cuore la mia famiglia, in particolar modo i miei genitori, le nonne e Piera, per avermi sempre incoraggiato e motivato nel mio percorso di studi. Grazie infine agli amici e a tutte le altre persone della mia vita che mi sono state accanto, vicine e lontane.*