



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE

Scuola di  
Scienze Matematiche  
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in  
Chimica

***Studio delle proprietà strutturali e  
della reattività dell'ossido di  
grafene ad alta pressione.***

***Study of the structural properties  
and of the chemical reactivity of  
graphene oxide at high-pressure.***

**Relatore**

Roberto Bini

**Correlatore**

Matteo Ceppatelli

**Candidato**

Riccardo Croce

*A Checco*

# Indice

<b>1</b>	<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Tecniche sperimentali</b>	<b>10</b>
2.1	La Cella a Incudine di Diamante . . . . .	10
2.2	Tecniche di misura della pressione nella DAC . . . . .	14
2.3	Lo spettrometro Raman . . . . .	17
2.4	Irraggiamento . . . . .	19
2.5	Lo spettrometro FTIR . . . . .	20
2.6	Preparazione del campione . . . . .	23
<b>3</b>	<b>Ossido di grafene: sintesi, struttura, reattività e proprietà spettroscopiche</b>	<b>26</b>
3.1	Metodi di sintesi dell'ossido di grafene . . . . .	26
3.2	Struttura dell'ossido di grafene . . . . .	27
3.3	La reattività . . . . .	31
3.3.1	GO sotto pressione e molecole intercalate . . . . .	31
3.3.2	Fotoirraggiamento del GO . . . . .	32
3.3.3	Riduzione dell'ossido di grafene a rGO . . . . .	33
3.4	Proprietà spettroscopiche dell'ossido di grafene . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Risultati sperimentali</b>	<b>40</b>
4.1	Compressione del GO in argon . . . . .	41
4.1.1	Analisi FTIR . . . . .	41
4.1.2	Analisi Raman . . . . .	52

## INDICE

---

4.2 Compressione del GO in azoto . . . . .	56
<b>5 Discussione</b>	<b>85</b>
<b>6 Conclusioni</b>	<b>91</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>94</b>

# Capitolo 1

## Introduzione

L'ossido di grafene (GO) e i suoi derivati, negli ultimi decenni, hanno assunto un ruolo di primaria importanza in quella che viene definita *età del carbonio*. L'ossido di grafene è un materiale stratificato prodotto dall'ossidazione della grafite. A differenza di quest'ultima, è fortemente ossigenato, reca gruppi funzionali ossidrilici ed epossidici sui piani basali, oltre a gruppi carbonilici e carbossilici. La presenza di questi gruppi funzionali rende l'ossido di grafene fortemente idrofilo e quindi facilmente disperdibile in acqua. E' un cattivo conduttore, ma il trattamento con calore, o la riduzione chimica, ripristinano la maggior parte delle caratteristiche della grafite di partenza [1]. Grazie alle sorprendenti proprietà elettriche, meccaniche, termiche e di reattività viene sfruttato in molte applicazioni, suscitando l'interesse di tutto il mondo scientifico e tecnologico: dall'ingegneria alla medicina, dalla chimica alla fisica. La struttura lamellare con gruppi ossigenati e le proprietà elettriche rendono il GO un composto unico ed interessante, con un ruolo importante nel campo dell'elettronica grazie alla capacità di comportarsi come conduttore, semiconduttore o isolante, a seconda del grado di ossidazione [2]. Viene ad esempio impiegato per la costruzione di transistori ad effetto di campo (FET) e film conduttivi trasparenti [3]. La fluorescenza del GO viene sfruttata in campo biomedico per applicazioni nel bio-sensing, nella diagnosi preventiva di malattie e anche nella cura per il cancro. L'os-

---

sido di grafene è stato con successo utilizzato nei biosensori fluorescenti per la determinazione del DNA e delle proteine, operazioni necessarie per una migliore diagnosi dell'HIV. Un'altra importante applicazione dell'ossido di grafene 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 [4]. Il GO parzialmente ridotto ( $\text{GO}_{\text{pr}}$ ), miscelato con determinati minerali, acquista un forte potere adsorbente nei confronti di elementi pesanti. Tale proprietà sono state sfruttate nello sviluppo di sistemi di filtrazione e purificazione. In particolare, compositi  $\text{GO}_{\text{pr}}$ -magnetite, vengono usati per il trattamento di rimozione dell'arsenico dalle acque. Recentemente i ricercatori della Rice University e dell'Università Statale Lomonosov di Mosca hanno scoperto che l'ossido di grafene possiede una notevole capacità di rimuovere rapidamente materiale radioattivo da acqua contaminata.

Nell'ultimo secolo sono stati sviluppati importanti processi industriali basati su reazioni chimiche in fase liquida i cui benefici sono stati solo economici, a scapito dell'impatto ambientale. Estesi sforzi di ricerca sono stati dedicati ad ideare nuovi percorsi che possano minimizzare la produzione di rifiuti. I composti carboniosi come fullereni, nanodiamanti, nanotubi di carbonio, grafene e ossido di grafene rappresentano una vasta classe di sostanze non inquinanti. Le nanostrutture di carbonio sono sempre state utilizzate come supporti eterogenei per la catalisi metallica e solo successivamente hanno assunto un ruolo centrale nella catalisi. E' proprio in questo campo che il GO esprime tutte le sue potenzialità: la presenza di ossigeno sull'impalcatura aromatica permette agli strati di interagire attraverso interazioni ioniche e non ioniche con molti tipi di molecole. La presenza di epossidi ed ossidrilici impartisce al GO proprietà che gli permettono di agire come nodo di collegamento tra metalli e strutture organiche. Ad esempio, catalizzatori molecolari omogenei possono essere ancorati alla superficie, fungendo da impalcatura

---

di collegamento con i catalizzatori metallici. Il GO e i suoi derivati possono essere funzionalizzati con una grande varietà di molecole che ne modificano la reattività. Attraverso la funzionalizzazione vengono a crearsi degli ambienti ideali per la sintesi e la catalisi di molte reazioni: le sostanze 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.

Il nostro lavoro di tesi è incentrato sullo studio delle proprietà strutturali e della reattività dell'ossido di grafene ad alta pressione. Le tecniche di alta pressione (0.1-100 GPa) sono uno strumento estremamente versatile per modificare e studiare le proprietà della materia nello stato condensato e per la sintesi di nuovi materiali di interesse tecnologico, adatti a numerose applicazioni. L'utilizzo di pressioni dell'ordine del gigapascal (GPa) determina una diminuzione di volume, per sistemi soffici, quali quelli molecolari, anche superiori al 50%. Comprimere un campione significa fornire al sistema dell'energia ( $P\Delta V$ ) che permette di raggiungere, sulla superficie di energia libera, condizioni altrimenti inaccessibili che determinano grosse variazioni delle interazioni intermolecolari e anche riorganizzazione dei legami chimici. Nel corso degli anni, sfruttando queste tecniche, è stato possibile studiare il comportamento di varie sostanze e la loro reattività, con ampie e importanti ricadute nei campi della chimica, della fisica, delle scienze planetarie e dei materiali [5]. Le metodologie di alta pressione sono particolarmente attraenti nell'ottica della "green chemistry", perché permettono di condurre processi sintetici senza ricorrere a catalizzatori o specie chimiche coadiuvanti oltre ai reagenti stessi, ma sfruttando unicamente strumenti fisici, quali appunto la pressione o la radiazione luminosa [6–8], per realizzare sintesi di polimeri o materiali utili per le applicazioni energetiche (anche aumentando notevolmente la selettività delle reazioni) [9–11]. Queste tecniche ampiamente collaudate possono essere sfruttate in maniera interamente nuova se accoppiate all'uso di materiali meso/micro-porosi, creando dei laboratori chimici su scala sub-nanometrica e sfruttando le proprietà di sistemi organici sotto pressione. In

---

questo modo è possibile realizzare degli autentici reattori in miniatura nei quali controllare e indurre reattività chimica fino a scale di pochi angstrom. Lo studio di questo genere di sistemi consentirebbe, oltre alla sintesi di nuovi materiali, la possibilità di approfondire gli effetti del confinamento estremo sulla materia ordinaria.

Nel corso del nostro esperimento l'ossido di grafene verrà caratterizzato ad alta pressione con diversi mezzi di compressione. A causa della struttura stratificata la compressione produce una variazione nella distanza fra strati adiacenti. In linea di principio il composto dovrebbe compattarsi, con riduzione della distanza. Tuttavia molti studi confermano che a pressione ambiente, molecole come acqua e anidride carbonica, penetrano fra gli strati, determinando un aumento della spaziatura fra piani adiacenti [12, 13]. A maggior ragione l'utilizzo dell'alta pressione dovrebbe favorire l'inserimento di molecole all'interno della struttura di ossido. Il nostro studio è incentrato sulla compressione del GO con argon e azoto. L'ossido viene compresso in condizione di temperatura e pressione alle quali i due gas sono allo stato liquido e quindi hanno, in principio, la mobilità sufficiente per penetrare all'interno degli strati, dove le forti interazioni potrebbero favorire la loro permanenza all'interno della struttura. Il principale motivo che spinge le molecole di  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  ad entrare all'interno del materiale sono le interazioni non covalenti, come i legami ad idrogeno e le forze di Van der Waals, grazie alle quali le molecole polari interagiscono con le funzionalità del grafene [14]. Nonostante l'inerzia chimica di azoto e argon, spingeremo le condizioni al punto da rendere possibile un'eventuale inserzione. Anche se l'analisi ai raggi X fornisce l'evidenza sperimentale diretta, con informazioni sul cambiamento della struttura alle diverse pressioni, la spettroscopia ottica, anche se rappresenta un metodo indiretto, è più facile da applicare nella DAC ed è stata scelta per studiare la stabilità e la reattività chimica del materiale. La spettroscopia Raman e FTIR in questo senso rappresentano uno strumento estremamente potente, rivelando la comparsa, scomparsa, e lo shift delle bande di assorbimento, permettendo così di rispondere a molte delle domande

---

relative alla reattività del GO.

Attraverso la compressione con argon studieremo la capacità del GO di resistere alla pressione verificandone la tolleranza strutturale e l'elevata elasticità cercando evidenze sperimentali dell'avvenuta penetrazione fra gli strati. L'azoto verrà utilizzato sia come mezzo di compressione sia come reagente. Lo scopo è quello di funzionalizzare con questi atomi, il piano basale del grafene trovando un metodo alternativo per creare un ossido di grafene N-dopato. Il doping con azoto è infatti una delle direzioni principali in cui la ricerca sul GO si sta orientando in quanto estremamente efficiente nel modulare le proprietà elettriche del grafene. Molti esperimenti sono stati realizzati per riuscire a funzionalizzare la grafite e i suoi derivati con specie azotate come ammoniaca [15, 16]. Con il presente lavoro di tesi cercheremo una via alternativa sfruttando una molecola stabile e poco reattiva come  $N_2$ , intraprendendo la via inesplorata dell'alta pressione e dell'irraggiamento. Se la funzionalizzazione con azoto molecolare darà risultati positivi questo lavoro aprirà la strada a molti altri esperimenti, in cui verranno sfruttate molecole più reattive come la stessa ammoniaca. Come già detto, la pressione potrebbe costituire il parametro chiave per la funzionalizzazione. Nel corso dell'esperimento l'ossido di grafene sotto pressione verrà irraggiato con luce laser visibile. Lo scopo è infatti quello di indurre una reazione con l'azoto cercando di funzionalizzare i reticoli di ossido. La radiazione luminosa dovrebbe fornire l'energia necessaria per reazioni foto-catalizzate. L'irraggiamento, oltre che ad eccitare i gruppi funzionali del grafene, induce un riscaldamento che provoca sviluppo di gas e altri effetti. Come confermano molte pubblicazioni il materiale tende a perdere anidride carbonica con formazione di difetti sul piano basale [2, 17, 18]. Molte delle funzionalità ossigenate vengono perse, ottenendo un composto comunemente chiamato ossido di grafene termicamente ridotto ( $GO_{tr}$ ). Quindi, oltre che cercare una nuova via per la sintesi dell'N-GO verificheremo la reattività del materiale con la temperatura.

La presente tesi è organizzata nel modo seguente. A seguito di questa

---

breve introduzione verranno discusse le tecniche sperimentali sfruttate per il caricamento della cella a incudine di diamante, per indurre l'inserzione e per caratterizzare spettroscopicamente il campione. Verranno quindi discusse brevemente le proprietà spettroscopiche e le caratteristiche strutturali dell'ossido di grafene. Infine, verranno presentati i risultati sperimentali dello studio e la loro discussione, indicando inoltre alcune possibili linee di ricerca future.

# Capitolo 2

## Tecniche sperimentali

### 2.1 La Cella a Incudine di Diamante

La cella usata in questo studio è detta ad incudine di diamante o DAC (Diamond Anvil Cell) ed è in grado di generare pressioni in modo statico e continuo fino a valori superiori ai 100 GPa su campioni di volume di  $10^{-3}$  –  $10^{-5}$  mm<sup>3</sup>. Il campione, deposto su di un foro praticato in una lastrina d'acciaio (il *gasket*), viene schiacciato tra le facce piccole di due diamanti, tagliati con la forma a *brillante*. Come materiale ad alta resistenza, che agisca da incudine, si preferisce usare il diamante in quanto è il materiale più duro esistente in natura e garantisce trasparenza ottica in ampie regioni dello spettro (UV-FIR), oltre ad avere buona conducibilità termica ed elettrica, utili per studi in temperatura o di suscettività magnetiche. In condizioni diverse, quali esperimenti di sintesi o misure diffrattometriche, può essere altrettanto corretto usare come materiale per le incudini acciaio inossidabile, carburo di tungsteno o boro, zaffiro o zircone cubico. I diamanti usati nella cella devono avere un basso livello di birifrangenza ed una bassa fotoluminescenza, fattori che dipendono dal livello di impurezze presenti nel reticolo del diamante. I tipi usati più comunemente sono l'Ia ed il IIa. I diamanti di classe IIa sono i più costosi e puri, adatti per misure IR in quanto caratterizzati da un basso assorbimento infrarosso.

## 2.1 La Cella a Incudine di Diamante

---

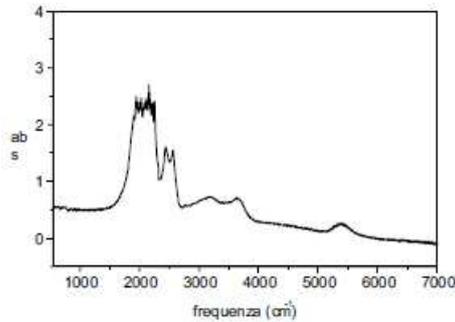


Figura 2.1: *Spettro IR di un diamante di tipo IIa.*

La faccia più piccola del diamante usato come incudine ha diametro che varia da 50 a 600  $\mu\text{m}$ , mentre la faccia superiore arriva ad avere un diametro anche di 4 mm. La pressione viene esercitata sul campione attraverso una membrana metallica che spinge i due diamanti l'uno contro l'altro. Nella cella da noi utilizzata, la pressione viene esercitata indirettamente e il suo valore dipenderà strettamente dal rapporto tra le superfici delle facce superiori ed inferiori dei due diamanti, dalle dimensioni del campione e dal materiale di cui è composto il gasket. Applicando una pressione sulla faccia grande si ottiene una pressione sul campione assai più elevata, in maniera inversamente proporzionale al rapporto tra la superficie minore e quella maggiore. La DAC viene chiusa spingendo i due diamanti l'uno verso l'altro. Come detto, nel nostro caso il sistema usato per applicare la forza utilizza una membrana metallica che viene gonfiata da un gas a bassa pressione. La membrana è inserita tra la semicella superiore ed un cilindro di acciaio dotato di filettatura (detto cappello) che contiene le due semicelle. Il gas usato per il gonfiaggio della membrana è He, che permette dunque di eseguire esperimenti a  $T > 4$  K.

## 2.1 La Cella a Incudine di Diamante

---

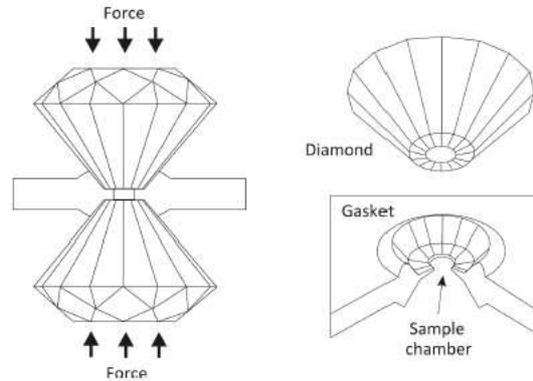


Figura 2.2: *Rappresentazione schematica del principio di funzionamento delle celle ad incudine di diamante e della camera contenente il campione.*

La membrana è collegata ad una bombola di elio tramite un capillare, e l'accesso del gas nella membrana è regolato da una microvalvola. Quando il campione è tra i diamanti (vedi schema in figura 2.2), è sufficiente gonfiare la membrana col gas perchè questa spinga la semicella superiore della DAC su quella inferiore, generando pressione all'interno della cella e assicurandone la chiusura. Attraverso un compressore-decompressore possiamo regolare la pressione esercitata esternamente, misurandola con un trasduttore e visualizzandola direttamente su un display. La pressione effettivamente percepita dal campione deve essere invece misurata in maniera diversa. Il metodo della membrana è particolarmente interessante in quanto permette di variare in maniera fine e remota la pressione all'interno della DAC, soprattutto durante le procedure di caricamento sotto vuoto quando quest'ultima non è direttamente accessibile.

La cella (vedi figura 2.3) è dunque costituita da due semicelle circolari, delle quali la superiore ha quattro spine e l'inferiore ha quattro guide corrispondenti, che permettono il movimento della cella lungo un solo grado di libertà, garantendo la perfetta trasmissione della forza verticale esercitata. I due diamanti sono montati su due piattaforme di acciaio, a loro volta collocate mediante viti micrometriche su due semisfere di carburo di tungsteno. Le quattro viti micrometriche ne consentono l'allineamento.

## 2.1 La Cella a Incudine di Diamante

---



Figura 2.3: *La cella ad incudine di diamante.*

Le due semisfere garantiscono l'accesso ottico al campione grazie alla presenza di un foro conico. L'angolo di accettazione della cella è inferiore ai  $90^\circ$  e in corrispondenza del suo vertice troviamo un piccolo foro, perfettamente localizzato sulla faccia inferiore di ciascun diamante. La membrana, dotata del suo capillare, è inserita, come già detto, tra il cappello filettato e la semicella superiore.

E' possibile fissare una termocoppia in un apposito canale scavato nella piattaforma della semicella inferiore, vicino al diamante, così da permettere una misura accurata della temperatura. Infine due viti, fissate sulla piattaforma inferiore, fanno da supporto per il corretto posizionamento del gasket tra i due diamanti. Il gasket è una piccola lamina di metallo di dimensioni  $12 \times 5$  mm e spessore circa  $200 \mu\text{m}$  inerte rispetto al campione usato nell'esperimento (in genere acciaio). Prima di venire utilizzato, il gasket viene sagomato utilizzando la procedura di *indenting*, durante la quale viene schiacciato tra i due diamanti al fine di ottenere un'area dello spessore desiderato in corrispondenza delle facce piccole (vedi figura 2.2). Successivamente viene forato tramite elettroerosione. Lo spessore del gasket dopo l'indenting varierà tra i  $50$  e gli  $80 \mu\text{m}$  ed il foro sarà largo dai  $50$  ai  $300 \mu\text{m}$ , dipendentemente dalla pressione finale desiderata. Il campione dopo la procedura di caricamento si raccoglierà di fatto all'interno di questo foro, compresso tra le due facce piccole dei diamanti. Preliminare a tutta questa procedura è la fase di allineamento dei diamanti stessi, atta a rendere perfettamente parallele le facce

## 2.2 Tecniche di misura della pressione nella DAC

---

delle due incudini, di modo che la pressione generata sia omogenea su tutta la superficie.

## 2.2 Tecniche di misura della pressione nella DAC

Negli esperimenti coinvolgenti l'uso della DAC è sempre fondamentale conoscere esattamente il valore della pressione percepita effettivamente dal campione. Tale valore non può essere dedotto dalla pressione del gas in membrana poichè le due pressioni sono correlate da tutta una serie di fattori di difficile razionalizzazione (caratteristiche dei materiali, attriti, geometrie costruttive). E' necessario quindi misurare la pressione all'interno della cella facendo ricorso a metodi indiretti, il più noto dei quali, usato anche nel nostro esperimento, è il metodo della fluorescenza del rubino. Il rubino è un ossido di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) drogato con ioni  $\text{Cr}^{3+}$ , ed ha una struttura cristallina, su modello del corindone, costituita da un reticolo esagonale di atomi di ossigeno in cui gli ioni  $\text{Al}^{3+}$  vanno ad occupare i due terzi delle cavità ottaedriche, e gli ioni  $\text{Cr}^{3+}$  sostituiscono alcuni degli ioni  $\text{Al}^{3+}$ . Se non ci sono distorsioni reticolari di alcun genere, la simmetria di queste cavità ottaedriche è quella del gruppo Oh. I livelli energetici derivanti dalle configurazioni elettroniche nel campo cristallino dei tre elettroni  $d$  degli ioni  $\text{Al}^{3+}$  sono, in ordine crescente di energia, lo stato fondamentale  ${}^4\text{A}_{2g}(\text{t}^3_{2g})$ , e gli stati eccitati  ${}^2\text{E}(\text{t}^3_{2g})$ ,  ${}^2\text{T}_1(\text{t}^3_{2g})$ ,  ${}^4\text{T}_2(\text{t}^2_{2g} \text{e}_g)$ ,  ${}^2\text{T}_2(\text{t}^3_{2g})$ ,  ${}^4\text{T}_1(\text{t}^2_{2g} \text{e}_g)$ . Dal momento che nella struttura del rubino sono introdotte impurità dovute alla presenza degli ioni  $\text{Cr}^{3+}$ , la simmetria della cavità viene abbassata ( $\text{C}_3$ ) per effetto delle interazioni repulsive tra i vari ioni di cromo(III), che generano una distorsione trigonale. Questo effetto, insieme ad altri effetti legati all'interazione spin-orbita, causa un ulteriore splitting dei livelli energetici in seguito al quale, in particolare lo stato  ${}^2\text{E}$ , viene diviso in due nuovi livelli dando luogo ad un'emissione corrispondente alla transizione elettronica  ${}^4\text{A}(\text{t}^3) \leftarrow {}^2\text{E}(\text{t}^3)$  che consiste di due righe di lunghezza d'onda 694.25 nm (R1) e 692.86 nm (R2) a 300 K ed a pressione ambiente. Queste intense righe di

## 2.2 Tecniche di misura della pressione nella DAC

---

fluorescenza subiscono uno spostamento molto forte verso lunghezze d'onda maggiori in funzione della pressione. Un tipico spettro di emissione di fluorescenza del rubino è riportato in figura 2.4. In condizioni quasi idrostatiche l'equazione di Mao e Bell è generalmente usata per legare la pressione alla lunghezza d'onda

$$P = \frac{1904}{B} \left\{ \left[ \left( \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right) + 1 \right]^B + 1 \right\} \quad (2.1)$$

dove  $P$  è espressa in GPa,  $B$  è un parametro dimensionale pari a 7.665,  $\lambda_0$  la lunghezza d'onda, espressa in nm, della riga di fluorescenza del rubino a pressione ambiente e ad una temperatura di riferimento e  $\lambda$  lo spostamento in lunghezza d'onda rispetto alla pressione ambiente.

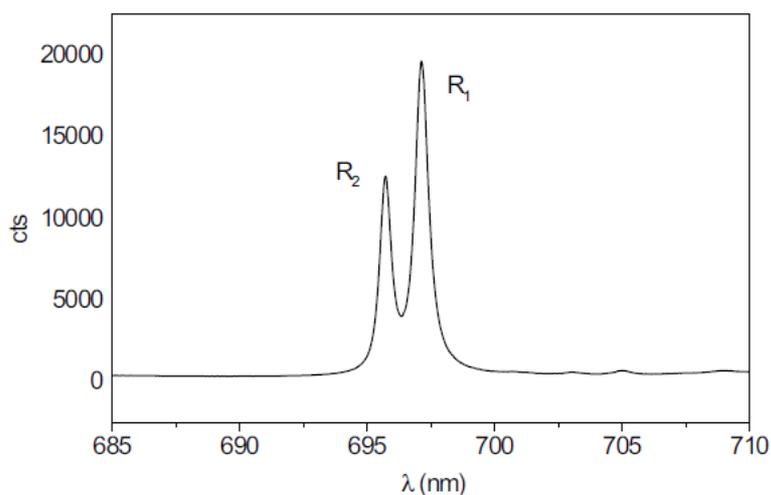


Figura 2.4: *Righe di fluorescenza del rubino a 295 K e 7,7 Gpa.*

$\Delta\lambda$  è anche legato alla temperatura dell'equazione

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

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

$$\Delta\lambda_0 = C_1 (T - T_0) + C_2 (T - T_0)^2 + C_3 (T - T_0)^3 \quad (2.3)$$

## 2.2 Tecniche di misura della pressione nella DAC

---

Il set di coefficienti che abbiamo usato nel nostro esperimento, riferito alla temperatura  $T_0$  di 296 K, sono,  $C_1 = 0.0667 \text{ nm K}^{-1}$ ,  $C_2 = 7.00 \cdot 10^{-5} \text{ nm K}^{-2}$  e  $C_3 = -2.25 \cdot 10^{-7} \text{ nm K}^{-3}$ . L'errore che si commette nella misura della pressione con questo metodo, circa del 5% fino a 50 GPa, del 10-20% fino a 250 GPa, è in gran parte dovuto proprio alla forma analitica della relazione che lega la pressione alla variazione della lunghezza d'onda, inevitabilmente approssimata.

La fluorescenza del rubino viene stimolata dall'assorbimento di righe laser nel visibile. Per la misura di fluorescenza, in generale, si irraggia il campione con potenze quanto più possibile basse (inferiori a 1 mW) per evitare di indurre effetti fotochimici nella miscela. Per la misura della pressione abbiamo utilizzato una radiazione a 532.0 nm di un laser a Nd-Yag. I sensori usati sono piccoli cristalli di rubino, di dimensioni di circa 5-10  $\mu\text{m}$ , che vengono depositi nella cella prima del riempimento della stessa. Dopo il caricamento, la pressione che agisce sul campione sarà, con ottima approssimazione, la stessa cui sono sottoposti anche i rubini. La principale difficoltà nell'uso del rubino consiste nel mantenerlo tra i diamanti durante la deposizione del campione. Infatti, durante la chiusura, il possibile movimento del campione potrebbe spostare il rubino dalla superficie del diamante, facendolo fuoriuscire dalla zona campione. Inoltre, per campionare quanto più possibile efficacemente la pressione della cella, sarebbe opportuno deporre più di un rubino nei vari punti della zona campione, questo però causerebbe seri problemi al momento di studiare al Raman l'evoluzione della reazione della miscela. Infatti, data la forte intensità dell'emissione del rubino, una sua difficile discriminazione dal campione può saturare il rivelatore impedendo di analizzare il campione.

Esistono anche altri modi per valutare la pressione. Uno di questi si basa sulla dipendenza di un modo vibrazionale della sostanza in esame dalla pressione. Nel nostro lavoro non è sempre stato possibile utilizzare il rubino e abbiamo dovuto valutare la pressione considerando lo shift Raman della banda dell'azoto. La banda si sposta verso frequenze maggiori aumentando la pressione. La diminuzione di pressione, invece, porta ad uno shift verso

## 2.3 Lo spettrometro Raman

frequenze minori. Akahama ha valutato per l' $N_2$  una relazione lineare tra frequenza e pressione, descritta dalla relazione [19] :

$$\nu = 2325,736 + 3,27P \quad (2.4)$$

valida per pressioni comprese fra 0,5 e 2,5 GPa

## 2.3 Lo spettrometro Raman

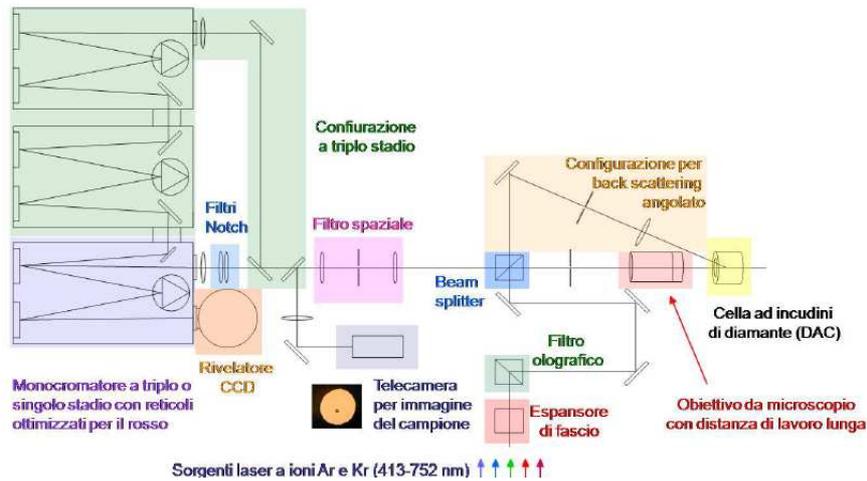


Figura 2.5: *Schema dello spettrometro Raman usato nell'esperimento.*

Una parte molto importante del nostro studio è stata svolta facendo ricorso alla spettroscopia Raman. Il setup sperimentale è rappresentato nella figura 2.5. La radiazione laser, proveniente da una sorgente a ioni  $Kr^+$  a 647,1 nm, passa attraverso un espansore di fascio, raggiungendo un filtro olografico che migliora la pulizia del fascio e, attraverso una serie di specchi (resi necessari dal fatto che il laser si trova su un tavolo di lavoro diverso da quello della cella) arriva al beam splitter. Da qui la radiazione luminosa è inviata ad un obiettivo da microscopio (Mitutoyo 20x) che la focalizza sul campione in uno spot di dimensioni fino a 3  $\mu m$ . Lo stesso obiettivo raccoglie la luce diffusa indirizzandola verso il rivelatore. Il micro-obiettivo è costituito da una serie

## 2.3 Lo spettrometro Raman

---

di lenti disegnate appositamente per minimizzare le aberrazioni ottiche geometriche e cromatiche. Un'importante limitazione posta dalla DAC riguarda la distanza di lavoro dell'obiettivo che deve essere grande, compresa tra 15 e 30 mm [20]. In configurazione di back scattering, la radiazione diffusa viene raccolta lungo la stessa direzione del raggio incidente. La radiazione diffusa viene trasmessa dal beam splitter e giunge al monocromatore attraverso una serie di filtri (filtro spaziale e filtri notch). Particolarmente importante è il filtro spaziale, nel quale due lenti producono e raccolgono un'immagine del campione magnificata di un fattore 10. Un pin hole posto tra le due lenti permette di selezionare e ridurre la parte dell'immagine illuminata dallo spot del laser [20]. Il monocromatore Acton SpectraPro 2500i è costituito da tre blocchi e può funzionare in configurazione di triplo o singolo stadio. I reticoli possono essere selezionati tra 300, 900 e 1800 righe/mm. Dal monocromatore la radiazione arriva al rivelatore, un sensore CCD (Princeton Instrument Spec-10:100 BR). Il campione può essere osservato direttamente attraverso il microscopio grazie all'introduzione, sullo stesso cammino ottico della luce diffusa di una telecamera. L'illuminazione del campione in DAC può essere effettuata sfruttando un illuminatore a fibre, inseribile sul cammino ottico in caso di necessità. La risoluzione spettrale dello strumento arriva fino a  $0.7 \text{ cm}^{-1}$ , con una risoluzione spaziale migliore di  $5 \text{ }\mu\text{m}$  e una profondità di campo di  $15 \text{ }\mu\text{m}$ . Per l'esperimento Raman è stata usata la riga rossa a  $647.1 \text{ nm}$  del laser a ioni  $\text{Kr}^+$  con potenze in emissione attorno ai  $150 \text{ mW}$ . La potenza sul campione è stata ridotta con l'aggiunta di filtri appositi.

### 2.4 Irraggiamento

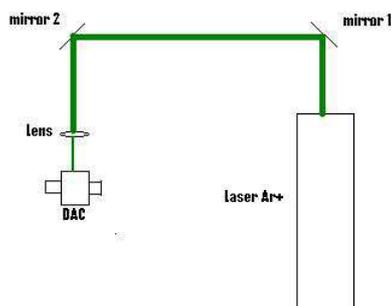


Figura 2.6: *Schema del banchino per il fotoirraggiamento.*

Al fine di indurre la reattività del GO abbiamo irraggiato il campione caricato con azoto liquido. Gli irraggiamenti sono stati condotti con un fascio di luce verde ( $\lambda = 514,5$  nm) di un laser ad  $\text{Ar}^+$ . La cella viene montata sul tavolo ottico dove effettuiamo le misure Raman mentre il laser è posto sul tavolo ottico adiacente. Per portare il fascio laser sulla cella, vengono montati due specchi che inviano la luce su una lente biconvessa thorlabs LB4941 ( $D=25,37$  mm  $F=100,90$  mm, fused-silica, uncoated) che focalizza il raggio direttamente sul campione. La cella è orientata con la membrana verso la lente (*top side* verso la lente). Lo spot è di circa 100 micron e passa completamente attraverso la DAC. Posizionando un piccolo foglio di carta oltre la cella è possibile vedere il fascio trasmesso dal campione. Abbiamo effettuato cicli di irraggiamento, come verrà descritto nella sezione dei risultati, utilizzando potenze di 100 e 500 mW. La potenza viene misurata con un power meter posto tra la lente e la cella.

## 2.5 Lo spettrometro FTIR

---

### 2.5 Lo spettrometro FTIR

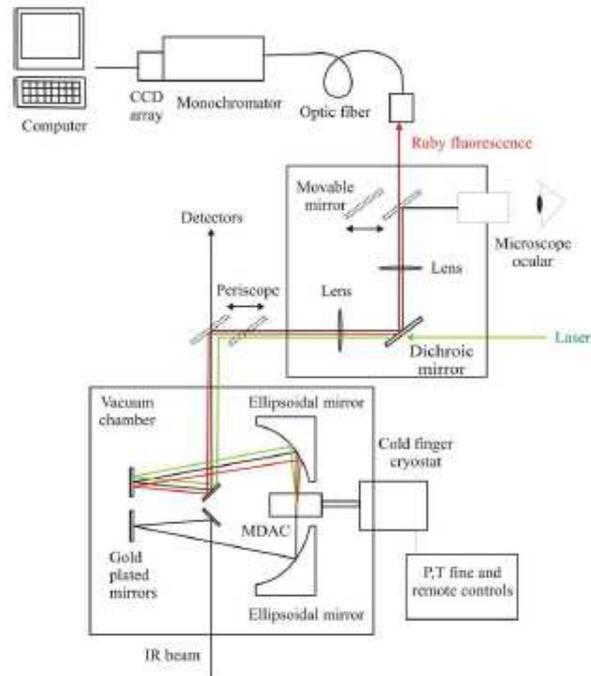


Figura 2.7: *Schema dell'interferometro Bruker IFS-120HR.*

Per poter effettuare misure FTIR su campioni contenuti nella DAC, lo spettrometro è stato modificato per quanto riguarda l'alloggiamento della cella per la misura. Inoltre è stato corredato da un banco ottico, introdotto per permettere una miglior focalizzazione del raggio sul campione, e un microscopio che permette di accedere visivamente al campione e misurare la fluorescenza del rubino. Infine è stato accoppiato un criostato allo strumento per rendere possibili studi alle basse temperature. Le varie configurazioni di sorgenti, beam-splitter e rilevatori sono riportate in tabella:

## 2.5 Lo spettrometro FTIR

Sorgenti	Int. (cm <sup>-1</sup> )	Beam Splitter	Rivelatori	Int. riv. (cm <sup>-1</sup> )
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.*

Lo strumento ha una risoluzione massima di  $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ , che tuttavia non è necessaria alle alte pressioni poiché le righe sono generalmente molto più larghe. Con le modifiche apportate lo strumento permette di studiare i campioni in una regione spettrale che va dai 10 ai 25000  $\text{cm}^{-1}$ , raggiungendo temperature tra i 10 e i 700 K e coprendo intervalli di pressione sino ai 100 GPa. L'impiego di un sistema di condensazione del fascio IR è necessario poiché lo spettrometro commerciale possiede un fuoco di circa 10x1 mm. Anche ponendo la DAC precisamente sul fuoco, gran parte dell'energia della radiazione luminosa andrebbe persa a causa delle dimensioni del campione (che agisce da diaframma) e solo la millesima o la decimillesima parte del fascio infrarosso arriverebbe al rivelatore. Dobbiamo anche considerare le perdite dovute alla riflessione dei diamanti e al loro elevato indice di rifrazione ( $n = 2,4$ ) che determinano uno spostamento del fascio infrarosso incidente. Inoltre le superfici parallele dei due diamanti danno luogo a frange di interferenza e anche il gasket nel FIR dà parziale diffrazione del fascio. Il banco ottico permette di focalizzare il fascio incidente direttamente sul foro del gasket (vedi figura 2.8). La luce che proviene dalla sorgente è indirizzata da due specchi piani dorati posti su uno specchio ellittico. Tale specchio possiede due fuochi, in uno c'è il fuoco dello strumento e nell'altro il campione nella DAC.

Il fascio attraversa la cella e viene riflesso da un secondo specchio ellittico su altri due specchi piani dorati, del tutto uguali ai precedenti, che lo indirizzano al rivelatore compiendo in pratica il percorso inverso dell'andata. Con questo arrangiamento si ottiene una demagnificazione del fascio di un fattore

## 2.5 Lo spettrometro FTIR

---

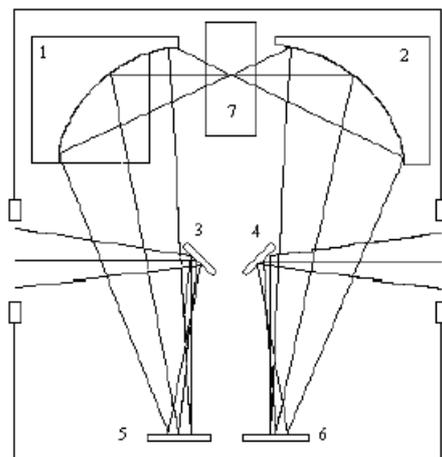


Figura 2.8: *rappresentazione schematica del banco ottico (visto dall'alto) utilizzato per la focalizzazione del fascio IR nella DAC; il fascio, proveniente dalla sorgente, arriva su due specchi piani (4,6) e da qui sui due ellittici (2,1), attraversando il campione (7), poi di nuovo sui due specchi piani (5,3) per uscire infine da sinistra verso il rivelatore*

4-5, pari al rapporto tra i due cammini ottici. Una parte del segnale continua però a perdersi, sia per l'imperfetta forma ellittica degli specchi sia per la dimensione comunque molto piccola del gasket (ricordiamo, tra i 50 e i 300  $\mu\text{m}$ ). L'altra particolarità dello spettrometro FTIR usato nel corso dei nostri studi è la presenza di un microscopio integrato nella zona campione. Questo microscopio, unitamente ad un sistema di due periscopi, garantisce l'accesso ottico al campione permettendo la misura della pressione col metodo della fluorescenza del rubino, l'osservazione diretta del campione ed anche l'allineamento del banco ottico e della cella rispetto al fascio IR. I due periscopi presentano specchi orientati a  $45^\circ$  rispetto al fascio infrarosso: la radiazione laser (verde) viene trasmessa attraverso uno specchio dicroico fino al periscopio e da questo giunge al campione passando per il sistema di specchi

## 2.6 Preparazione del campione

---

del banco ottico. La fluorescenza del rubino viene raccolta lungo lo stesso cammino ottico: cadendo nel rosso, essa viene riflessa dallo specchio diecrico e focalizzata su una fibra ottica accoppiata ad un monocromatore a singolo reticolo dotato di rivelatore CCD con risoluzione 10–3 nm. Il rivelatore CCD è a sua volta collegato ad un PC che misura la lunghezza d'onda della fluorescenza del rubino e, attraverso le formule precedentemente presentate, calcola la pressione all'interno della cella.

## 2.6 Preparazione del campione

Il campione è stato preparato partendo da una sospensione acquosa di GO. Sono state deposte sul gasket alcune gocce in modo da creare un multistrato di ossido di grafene. Dopo aver fatto evaporare l'acqua residua e ripulito i bordi da residui di campione in eccesso e sporczia, il gasket viene montato nella DAC. Una volta pronta la cella, si procede al caricamento di argon o azoto in fase liquida, da utilizzare come mezzo di compressione e, nel caso dell'azoto, come reagente.



Figura 2.9: Foto del contenitore in acciaio, costituito da un tappo munito di valvola, che collega la DAC al compressore.

## 2.6 Preparazione del campione

---

Le due sostanze sono state caricate usando la tecnica del *cryloading*. Per poter raggiungere la giusta temperatura, il caricamento deve perciò essere effettuato al di sotto della temperatura di ebollizione dei due gas. All'interno di un contenitore in acciaio posizioniamo la cella, che non deve essere completamente sigillata (parte superiore non direttamente a contatto con parte inferiore) per permettere al gas in fase liquida di penetrare al suo interno (figura 2.9). La procedura di caricamento viene preceduta da una fase di *lavaggio* della membrana. Quando smontiamo la cella, riportando il sistema a pressione ambiente, l'aria penetra all'interno dei capillari. Questi sono i tubi di collegamento che portano la pressione dal compressore alla cella. L'aria, oltre ad azoto e ossigeno, contiene tracce di acqua e altri gas. Alle temperature dell'azoto liquido, queste sostanze solidificano e potrebbero danneggiare la membrana, che non sarebbe più in grado di funzionare correttamente. Per eliminare tracce di umidità si comprime e decomprime la membrana per alcuni minuti. In questo modo l'He, contenuto nella bombola del compressore, ripulisce i capillari. Una volta chiuso il contenitore, si invia il gas alla pressione di 1 bar, che fuoriesce dalla valvola di scarico e ripulisce i tubi e il contenitore dall'aria; questa fase può essere considerata come una specie di *avvinatura* della strumentazione. In seguito facciamo il vuoto accendendo la pompa per circa 10 minuti (*fase di pompaggio*). Il contenitore viene dunque inserito dentro una scatola di polistirolo, che verrà riempita con azoto liquido. Lo scopo è infatti quello di caricare l'azoto in fase gassosa, e di condensarlo direttamente in cella, raffreddando esternamente.

A questo punto facciamo fluire il gas puro, il quale, attraversando il tubo di entrata, penetra all'interno del contenitore e poi di nuovo fuori attraverso il tubo di uscita. Nel frattempo continuiamo ad aggiungere  $N_2$  liquido nel contenitore in polistirolo fino al punto in cui il gas, presente all'interno, diventa liquido. Questo controllo può essere effettuato attraverso una finestra in plexiglas presente sul tappo, che diventerà opaca una volta che il gas passa allo stato condensato. A questo punto sigilliamo la cella applicando 30 bar alla membrana e intrappolando il liquido al suo interno. Infine riportiamo

## 2.6 Preparazione del campione

---

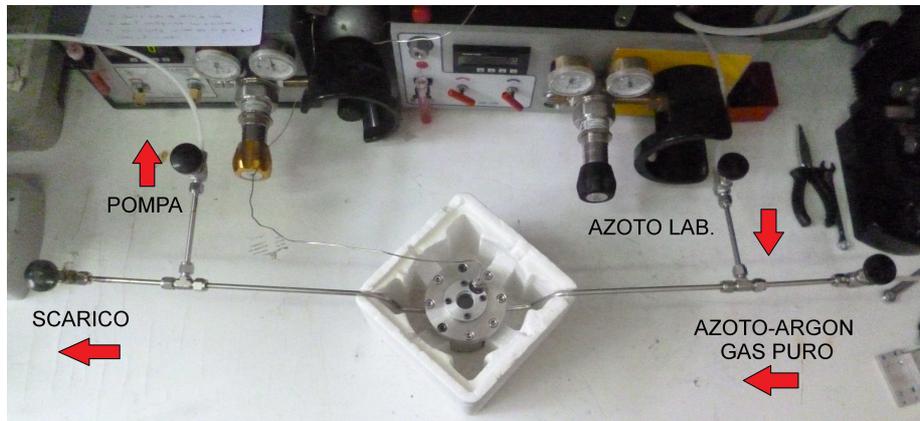


Figura 2.10: Foto dell'apparato strumentale utilizzato per il cryloading.

a temperatura ambiente l'apparato strumentale e svincoliamo la DAC dal supporto.

## Capitolo 3

# Ossido di grafene: sintesi, struttura, reattività e proprietà spettroscopiche

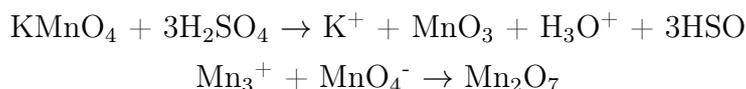
### 3.1 Metodi di sintesi dell'ossido di grafene

Le prime notizie sull'ossido di grafene (GO) risalgono al lontano 1859 quando il chimico britannico B. C. Brodie [21] studiando le proprietà e la struttura della grafite trovò un nuovo materiale con un elevato tenore di ossigeno. Egli utilizzò come materiale di partenza la *grafite a fiocchi*, naturalmente presente in natura, che tuttora viene utilizzata per la sintesi del GO. Brodie nel suo esperimento usò clorato di potassio e acido nitrico fumante. Quello che ottenne fu un materiale, a cui diede il nome di *Graphon*, che si disperdeva facilmente in acqua pura e basica ma non in ambiente acido. Circa 40 anni dopo Staudenmaier [22] migliorò la tecnica di preparazione ma si deve ad Hummers [23] il metodo su cui oggi si basano la maggior parte delle sintesi: esfoliazione ossidativa della grafite in presenza di  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{NaNO}_3$  in acido solforico concentrato. Recentemente è stato proposto un nuovo metodo che permette un più facile controllo della temperatura e una resa maggiore: viene utilizzata una maggior quantità di permanganato in ambiente acido di

### 3.2 Struttura dell'ossido di grafene

---

$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  in rapporto 1:9 evitando l'utilizzo di nitrato di potassio. La presenza del nitrato provocava, infatti, la produzione di gas tossici che, con il presente metodo, vengono del tutto evitati. La specie attiva che funge da ossidante è l'eptossido di dimanganese che si forma dalla reazione del permanganato con acido solforico.



Questo miglioramento risulta importante per la produzione su larga scala e per la successiva conversione in grafene. La conversione a grafene avviene per riduzione con idrazina. Il GO può essere sintetizzato anche per via elettrolitica utilizzando elettrodi di grafite in soluzione acquosa di ammoniaca o elettroliti a carattere ossidante ( $\text{NO}^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ecc...) ed anche attraverso ossidazione con torcia al plasma. Quest'ultimo metodo presenta vari inconvenienti; pertanto la strada del trattamento chimico risulta la più seguita. Le proprietà e la struttura dipendono criticamente dalle procedure di purificazione e raffreddamento piuttosto che dal tipo di grafite o dal protocollo di ossidazione [23].

### 3.2 Struttura dell'ossido di grafene

La determinazione della reale struttura dell'ossido di grafene è stata per anni oggetto di discussioni e controversie che hanno portato all'elaborazione di vari modelli in grado spiegare le proprietà elettriche e strutturali in accordo con i dati spettrali. A rendere ancor più complicata tale ricerca, è il fatto che non esistono precise tecniche analitiche per la sua caratterizzazione [2]. Il primo modello strutturale, proposto da Hofmann & Holst [24], consisteva in una rete di gruppi epossidi dispersi lungo il piano basale della grafite con rapporti C:O di 2:1 (vedi figura 3.1). Successivamente Reuss [25], tenendo conto del contenuto di atomi di idrogeno, incorporò, al modello precedente,

### 3.2 Struttura dell'ossido di grafene

---

gruppi ossidrilici. Modificò inoltre la struttura del piano basale ipotizzando che si trattasse di un reticolo di carboni ibridati  $sp^3$  con conformazione a sedia. Reuss mantenne il concetto di unità ripetute dove 1/4 dei cicloesani contenevano epossidi in posizione 1,3 e gruppi ossidrilici in posizione 4 andando così a formare un reticolo regolare. Queste ipotesi erano supportate dal modello di Mermoux [26] basato sulle similitudini strutturali del GO con il polimonoossido di carbonio  $(CF)_n$ . Nel 1969 Scholz-Boehm [27] suggerirono un modello caratterizzato da una struttura ondulata di specie chinoidali. Nakajima-Matsuo [28, 29] descrissero un GO con una struttura a reticolo simile a quella del poli-monoossido di dicarbonio  $(C_2F)_n$ .

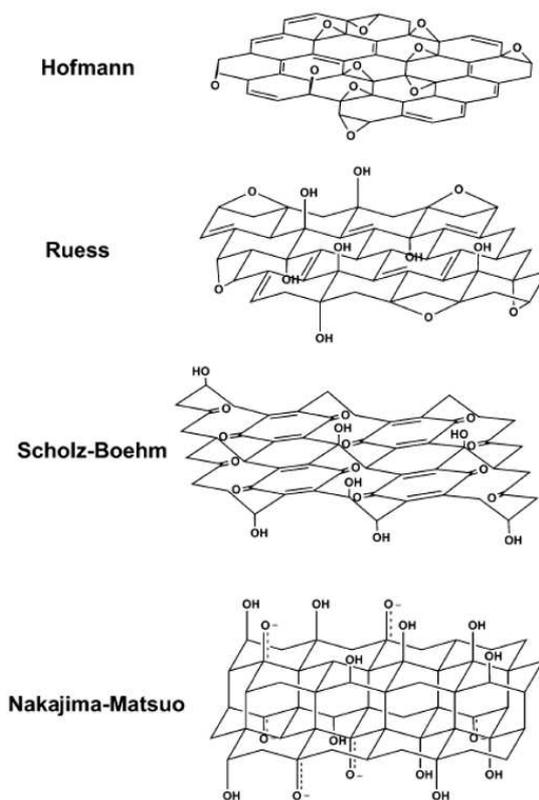


Figura 3.1: *Sommario di alcuni vecchi modelli strutturali dell'ossido di grafene*

Il modello più recente si deve a Lerf & Klinowski (LK) [30, 31] che abbandonano l'ipotesi di inquadrare il GO come composto con stechiometria

### 3.2 Struttura dell'ossido di grafene

nota. Il risultato delle loro osservazioni portò ad elaborare una struttura caratterizzata da epossidi 1-2, da alcol terziari e da doppi legami largamente distribuiti. Giustificarono, inoltre, la formazione di strutture impilate di GO con la presenza di legami ad idrogeno fra i gruppi terziari e i gruppi epossidici.

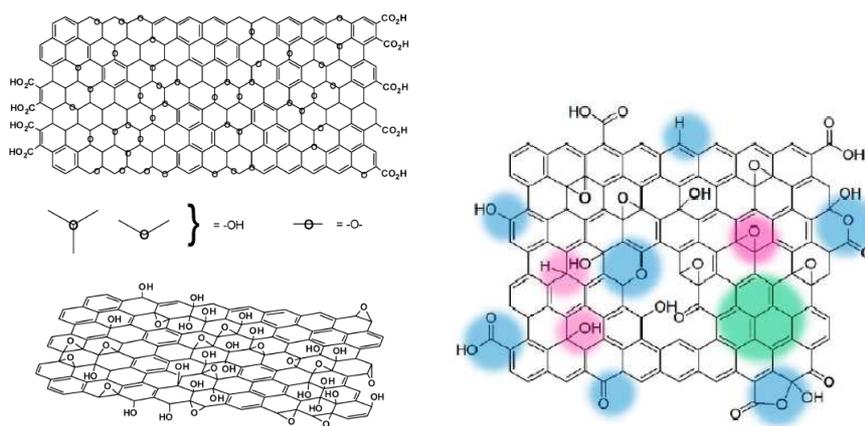


Figura 3.2: *Rappresentazione della struttura del GO secondo il modello LK.*

Rimangono tuttora irrisolte alcune questioni riguardanti la disposizione delle funzionalità e in particolare dei doppi legami (come funzionalità isolate o come sistemi coniugati). Si pensa che doppi legami singoli non possano sopravvivere alle drastiche condizioni di ossidazione a cui viene sottoposta la grafite. Risulta pertanto più probabile che i doppi legami siano presenti in strutture aromatiche o coniugate.

Un'altra caratteristica molto importante riguarda l'affinità del GO con molti tipi di solvente [32]. L'elevata dispersione in soluzione dipende non solo dal solvente stesso ma anche dal numero di gruppi funzionali presenti sulla superficie del GO. In acqua, ad esempio, la dispersibilità è di 1-4 mg/l. Se consideriamo gli spettri NMR di una sospensione acquosa di ossido vediamo che la larghezza a metà altezza del picco dell'acqua non subisce modifiche al variare della temperatura in un range fra 123 e 473 K. Questo sta a significare che esiste una forte interazione fra le molecole di acqua e il GO. L'acqua è infatti fortemente legata al piano basale attraverso legami ad idrogeno che si

### 3.2 Struttura dell'ossido di grafene

---

instaurano con gli ossigeni dei gruppi alcolici ed epossidici (vedi figura 3.3). Questo è forse il fattore chiave che determina la struttura impilata degli strati di GO [33–35].

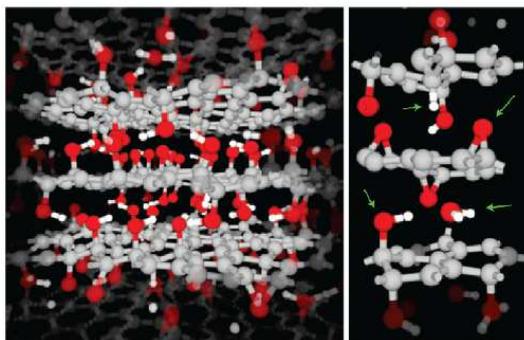


Figura 3.3: *Rappresentazione della struttura del GO. Le molecole d'acqua riescono a penetrare fra gli strati andando a rafforzare le interazioni fra reticoli adiacenti. Le frecce indicano i gruppi ossidrilici coinvolti nel legame ad idrogeno con l'acqua.*

Il modello iniziale LK venne successivamente modificato tenendo presente gli spettri infrarossi [27, 36]: insieme ai gruppi sopraccitati è possibile che siano presenti una minima quantità di gruppi carbossilici lungo il perimetro delle piastrine, in aggiunta ad esteri di alcol terziari e lattati. Un ulteriore modello, presentato da Dekany [37], riprende in esame le valutazioni fatte da Ruess e Scholz-Boem. Il GO di Dekany è caratterizzato da una struttura chinoidale ondulata e regolare interrotta da cicloesani legati in posizione trans funzionalizzati con alcol terziari e 1,3-eteri.

Attraverso titolazioni potenziometriche acido-base è stata dimostrata la presenza di gruppi acidi sul piano basale del GO [38]. Secondo il modello di Lerf tale acidità era da imputare ai gruppi carbossilici, la cui presenza venne supportata dal picco IR a  $1714\text{ cm}^{-1}$ , anche se tale interpretazione non è indicativa della reale presenza del gruppo  $-\text{COOH}$ , ma piuttosto di chetoni isolati e/o chinoni. Dekany nel suo modello esclude la presenza di acidi carbossilici attribuendo l'acidità del composto ad equilibri cheto-enolici di gruppi  $\alpha,\beta$ -

### 3.3 La reattività

---

insaturi. Le strutture recentemente accettate si basano principalmente sul modello di Lerf.

In conclusione il GO risulta costituito da 3 regioni principali: *regioni grafite* (carboni ibridati  $sp^2$ ) che costituiscono circa il 16 % del totale, con spessori variabili 1-6  $nm^2$ , *cavità* (2 %) con spessore di circa  $5nm^2$  e regioni ad alto grado di ossidazione (82 %). Le funzionalità principalmente presenti sono: epossidi e ossidrilici, presenti sul piano basale, e gruppi carbonilici, presenti sui bordi delle fratture. Queste cavità si formano in seguito allo sviluppo di CO e  $CO_2$  durante l'aggressiva fase di ossidazione/esfoliazione. I vari strati di GO interagiscono fra loro attraverso forza di Van der Waals, interazioni dipolo-dipolo, ponti ad ossigeno (C-O-O-C e R-O-O-R).

## 3.3 La reattività

### 3.3.1 GO sotto pressione e molecole intercalate

Per quanto riguarda l'interazione fra i vari strati di GO, un ruolo di notevole importanza viene rappresentato dalle molecole d'acqua intercalate. Il ruolo di questa molecola è importante nel processo di riduzione termica e per molte delle applicazioni per cui viene sfruttato il GO. Nei supercondensatori [39] il trasporto ionico dipende dalla distanza fra i vari strati. Le proprietà meccaniche del GO, come composto *paper-like*, sono controllate dalla rete di legami ad idrogeno, la cui concentrazione varia con la quantità di acqua.

La presenza di acqua fra gli strati è dimostrata dal fatto che lo stretching OH e lo scissoring sono molto slargati a causa delle interazioni ad idrogeno fra l'acqua e le funzionalità alcoliche e carbossiliche. È stato dimostrato [17] che per una sospensione acquosa di GO, sottoposta a blando riscaldamento (60-250°C), la formazione di nuovi legami è controllata dalla presenza di acqua. Il riscaldamento provoca un aumento dell'intensità delle bande di assorbimento fra 1100 e 1500  $cm^{-1}$ . Ciò è dovuto alla formazione di gruppi chetonici ed esteri con perdita di intensità per i modi vibrazionali dell'OH. La formazione dei gruppi carbonilici, nel GO multistrato, inizia già a 125°C

### 3.3 La reattività

---

ed è accompagnata da uno sviluppo di  $\text{CO}_2$ . Il rilascio di anidride carbonica determina la formazione di difetti nel piano basale. I gruppi epossidi e carbossilici diminuiscono con l'aumento dei gruppi carbonilici e  $\text{CO}_2$  [17]. Eigler e collaboratori [12] trovano che la  $\text{CO}_2$  comincia a svilupparsi già ad una temperatura di  $50^\circ\text{C}$  e, tra  $50\text{-}120^\circ\text{C}$ , si forma un composto che viene identificato come GO con  $\text{CO}_2$  intercalata. Questo composto si decompone alla temperatura di  $160^\circ\text{C}$ , in seguito al rilascio di gas pressurizzati, come  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e della stessa  $\text{CO}_2$ . L'acqua fra gli strati è in fase liquida ma alla pressione di  $1,3\text{-}1,5$  GPa solidifica e determina un aumento della spaziatura. L'ossido di grafene presenta un coefficiente di compressibilità negativo: il volume della singola cella aumenta all'aumentare della pressione. Con l'alta pressione si favorisce l'inserzione di molecole fra gli strati di GO. Questo processo determina un aumento nella spaziatura ed un allontanamento dei reticoli. Viene così ridotta l'interazione fra i vari strati.

Il GO presenta un'elevata stabilità strutturale e non subisce significative alterazioni in seguito ad aumenti o diminuzioni di pressioni; parleremo infatti di breathing del composto come quella capacità dell'ossido di riprendere la forma originaria una volta che viene rilasciata tutta la pressione [40]. Tuttavia la distanza degli strati può essere in parte mantenuta come confermano gli esperimenti effettuati con alcol etilico [41] che, come l'acqua, può essere inserito fra gli strati per espandere la struttura sotto alta pressione. Il meccanismo in questo caso non è legato al punto di fusione della sostanza alcolica ma riguarda altri processi che non sono stati ancora del tutto compresi. Recenti esperimenti hanno provato che anche molecole polari aprotiche come l'acetone in forma liquida possono penetrare all'interno del reticolo [42].

#### 3.3.2 Fotoirraggiamento del GO

Le proprietà chimiche e fisiche del campione possono essere controllate aggiustando il grado di ossidazione attraverso il fotoirraggiamento. Il trattamento con luce UV-Vis ad alta potenza attiva i gruppi ossigenati che tendono a liberare  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  oltre a modeste quantità di  $\text{CO}$ . Il prodotto che ne deriva

### 3.3 La reattività

---

prende il nome di rGO (ossido di grafene ridotto) che presenta difetti strutturali, in forma di buchi, nel piano basale. Si pensa che siano proprio questi fori, dai bordi a zig-zag, a determinare le proprietà ferromagnetiche del rGO. I principali gruppi coinvolti sono i gruppi epossidi, ossidrili e carbonili che vanno a costituire la quasi totalità delle funzionalità ossigenate. Attraverso spettroscopia FTIR e XPS, Matzumoto e collaboratori [43] hanno osservato una diminuzione del segnale dei sopracitati gruppi con incremento del segnale relativo al doppio legame carbonio-carbonio. In seguito al fotoirraggiamento vengono incrementati le aree coniugate dei carboni ibridati  $sp^2$ . Di notevole interesse risulta il lavoro di Fuchi Liu e collaboratori [44] che hanno irraggiato il GO in presenza di ammoniaca. Il composto risultante NGO presenta elevata fotoluminescenza, dovuta all'elevato contenuto di specie amminiche e alla loro coniugazione.

#### 3.3.3 Riduzione dell'ossido di grafene a rGO

L'ossido di grafene è un materiale isolante a causa della presenza di domini  $sp^3$  che interrompono la rete di coniugazione impedendo la conduzione. Per ripristinare la conduttività tipica della grafite, si deve ripristinare la rete di carboni ibridati  $sp^2$ . Una delle più importanti reazioni è la riduzione che porta alla formazione di una grande varietà di prodotti a diverso grado di ossidazione. L'ossido di grafene è costituito da strati impilati tenuti uniti da interazioni non covalenti. Per passare al singolo strato è necessario esfoliare il composto e successivamente ridurlo. L'esfoliazione avviene sia termicamente che meccanicamente: la tecnica più comune prevede trattamento con ultrasuoni e agitazione meccanica [2]. La riduzione dell'ossido di grafene è molto importante perchè il prodotto che si ottiene ha proprietà strutturali, chimiche, elettriche e termiche molto simili al *grafene puro* [45]. Uno dei principali metodi per ridurre l'ossido di grafene è attraverso riduzione chimica con idrazina, sebbene non si conosca nel dettaglio la reazione. Uno dei principali svantaggi nell'utilizzo della riduzione chimica sta nel fatto che alla fine il composto presenta impurezze da eteroatomi. L'idrazina risulta effica-

### 3.3 La reattività

---

ce nella rimozione dei gruppi ossigenati ma dà un prodotto funzionalizzato con azoto. Si formano molto probabilmente idrazoni, ammine, aziridine ecc. Il prodotto finale ossido di grafene ridotto presenta una area superficiale di  $466 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  molto lontana dal valore del grafene di circa  $2620 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Questo potrebbe essere dovuto all'incompleto processo di esfoliazione e in secondo luogo alla diminuzione di superficie libera, ostruitasi per agglomerazione e precipitazione durante la riduzione [45].

Per la riduzione può essere usato anche sodio boro idruro  $\text{NaBH}_4$ . E' molto efficace per la riduzione dei gruppi carbonilici, mentre ha un'efficacia minore per epossidi e gruppi carbossilici. Altri riducenti utilizzati sono ad esempio, idrogeno gassoso, idrochinoni e forti soluzioni alcaline. L'acido solforico o altri acidi forti sono utili per la disidratazione della superficie con rimozione delle funzionalità alcoliche.

Un altro importante metodo per ottenere rGO è attraverso il trattamento termico. L'ossido viene scaldato ad alta temperatura e a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  si sviluppa una grande quantità di gas. A queste temperature il gas caldo esercita un'elevata pressione (circa  $130 \text{ MPa}$ ) in grado di provocare il distacco degli strati di ossido. Uno dei principali problemi sta nella perdita di più del 30% di materiale oltre alla formazione di difetti nel piano basale. I difetti strutturali che ne conseguono si riflettono sulle proprietà elettriche del materiale. Nonostante questo viene parzialmente ristabilita la conduttività ad un valore di  $1000\text{-}2300 \text{ Sm}^{-1}$  [45].

L'ossido di grafene può essere ridotto anche attraverso riduzione elettrochimica. Questa tecnica prevede la deposizione di vari film di materiale su un supporto alla cui estremità sono posti due elettrodi. Attraverso una voltammetria ciclica a scansione lineare provochiamo la riduzione del composto. Questa tecnica anche se efficace presenta problemi per la produzione di grafene su larga scala [2].

Gong e Acik in un recente esperimento [46] hanno studiato il comportamento del GO in soluzioni alcoliche di etanolo e metanolo. Il campione una volta riscaldato presenta una struttura diversa da quella esibita dal GO in

### 3.4 Proprietà spettroscopiche dell'ossido di grafene

---

soluzione acquosa. Con il riscaldamento si ha la formazione di difetti, ma la presenza di queste molecole ne impedisce l'allargamento. L'etanolo inoltre funziona da riparatore ripristinando la rete di doppi legami facilitando la formazione di nuovi anelli carboniosi.

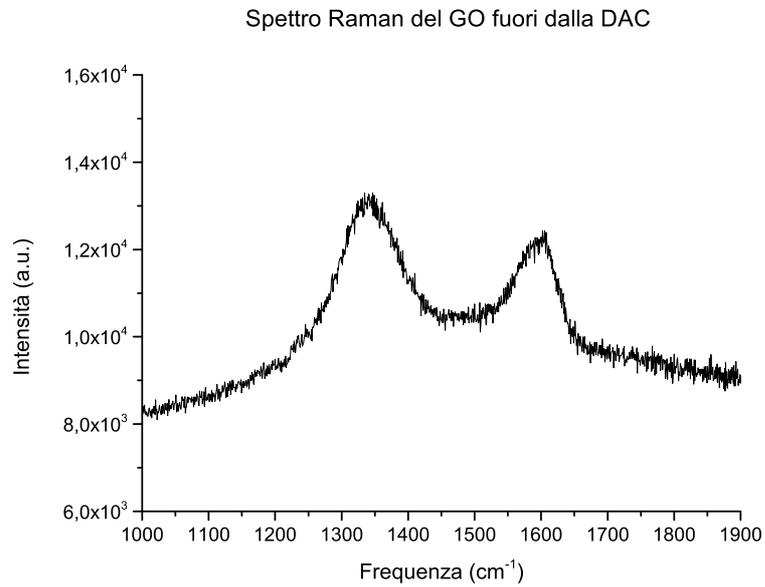
## 3.4 Proprietà spettroscopiche dell'ossido di grafene

**Spettro Raman** Lo spettro Raman presenta due bande localizzate a 1350 e 1580  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a bassa frequenza prende il nome di *banda D* mentre la banda a frequenze più alte viene chiamata *banda G*. Il nome di queste bande deriva rispettivamente da *diamante* e *grafite*. Il diamante è costituito unicamente da carboni ibridati  $\text{sp}^3$  legati fra loro in una struttura tetraedrica. Il segnale Raman del diamante cade a 1350  $\text{cm}^{-1}$  ed è proprio il picco che si sovrappone alla banda a bassa frequenza del GO quando il campione si trova all'interno della DAC (*Diamond Anvil Cell*). La grafite d'altra parte è costituita unicamente da carboni  $\text{sp}^2$  che vanno a formare una struttura planare a nido d'ape. Il segnale Raman della grafite è costituito da una banda centrata a 1580  $\text{cm}^{-1}$  chiamata, appunto, banda G. L'ossido di grafene che è costituito da domini  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ , presenta entrambi questi segnali. La banda G è legata al modo vibrazionale *in-plane*  $E_{2g}$  mentre la banda D al modo di *breathing*  $A_{1g}$ .

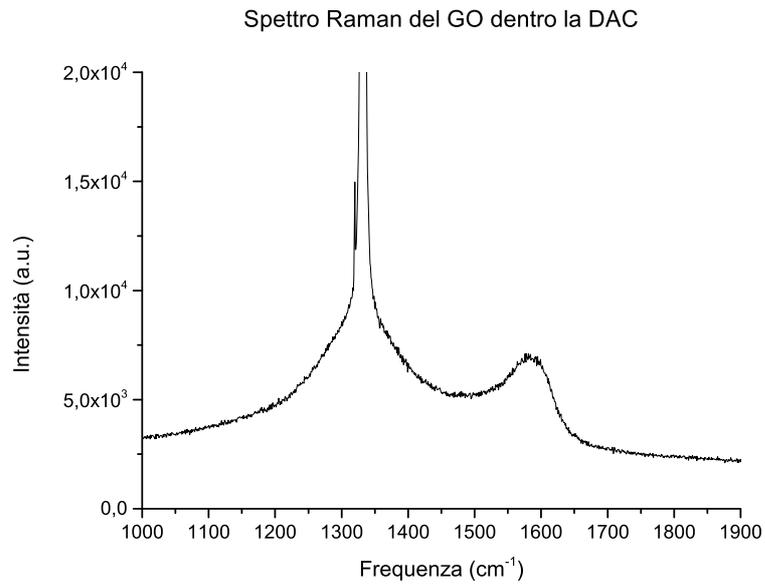
Dal rapporto fra le aree delle due bande possiamo ottenere informazioni sul grado di disordine del materiale e sulla struttura impilata. Il rapporto viene normalmente utilizzato per stimare l'ampiezza dei domini  $\text{sp}^2$  nel piano basale. Un valore elevato indica un elevato disordine/grado di esfoliazione [47].

### 3.4 Proprietà spettroscopiche dell'ossido di grafene

---



(a)



(b)

Figura 3.4: Le figure mostrano le bande Raman D e G del campione di ossido di grafene fuori e dentro la DAC. In 4.25b la banda D si sovrappone con il picco del diamante. In questo caso infatti anche i diamanti della DAC danno segnale Raman.

### 3.4 Proprietà spettroscopiche dell'ossido di grafene

**Spettro IR** Nella regione compresa fra  $900$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  molti gruppi funzionali danno assorbimento [17]. Tra  $900$ - $1100\text{ cm}^{-1}$  troviamo gli assorbimenti dovuti ai seguenti gruppi: lattoli, perossidi, diossolani, idrossili, 1,2-diossani-2-oni, anidridi, carbossili, epossidi; tra  $1100$ - $1280\text{ cm}^{-1}$  gli assorbimenti sono dovuti a funzionalità ossigenate (C-O): ossolani-2-oni, perossidi, eteri, chetoni, pirani-2,3-dioni, lattoli, anidridi, o-benzochinoni, p-benzochinoni; mentre tra  $1280$ - $1550\text{ cm}^{-1}$  troviamo i segnali di: eteri, epossidi, perossidi, chetoni, m-benzochinoni, p-benzochinoni.

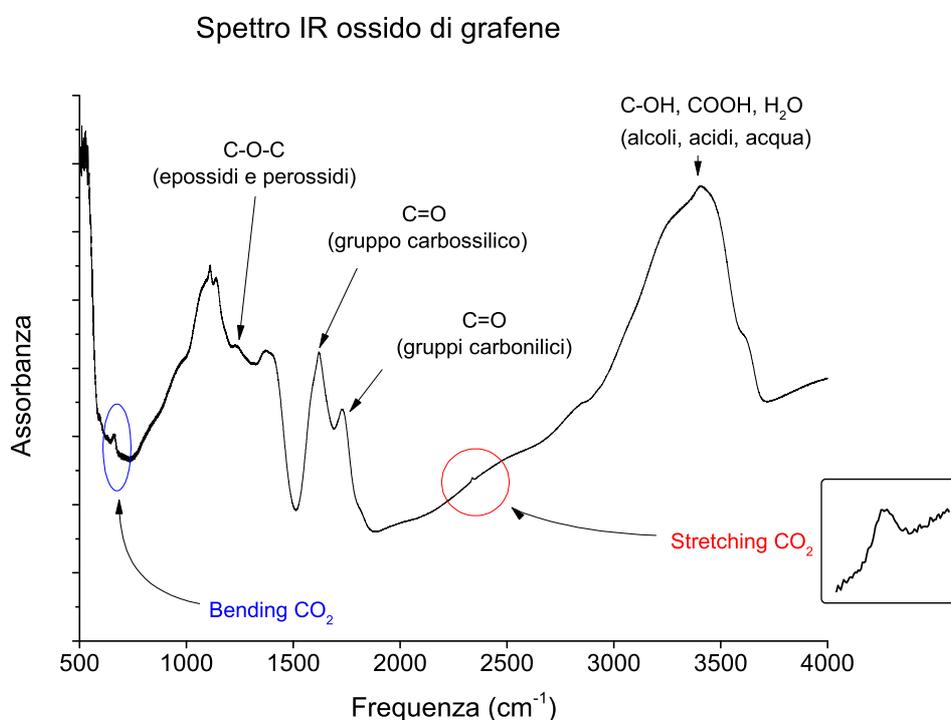


Figura 3.5: Spettro IR del GO a temperatura ambiente.

### 3.4 Proprietà spettroscopiche dell'ossido di grafene

Modo di vibrazione	Gruppo funzionale o molecola	Frequenze (cm <sup>-1</sup> )	Annotazioni
stretching OH	C-OH H <sub>2</sub> O COOH	3100 – 3700	il segnale scompare sopra i 140°C
stretching C=O	gruppi carbonilici gruppi carbossilici e derivati	1742	stabili durante il riscaldamento
bending OH	H <sub>2</sub> O	1628	il segnale scompare dopo riscaldamento fra 50-100°C segnale assegnato all'OH dell'acqua assorbita
stretching C=C	carboni sp <sup>2</sup> alcheni aromatici	1580	diventa visibile dopo al rilascio di H <sub>2</sub> O
stretching C-O-C	epossidi e perossidi	1200 – 1300	
bending C-O-C		800 – 900	
stretching asimmetrico CO <sub>2</sub>		2336	banda asimmetrica
bending CO <sub>2</sub>		663	

Tabella 3.1: *Descrizione assorbimenti IR del GO.*

Quando acquisiamo spettri IR con la cella ad incudine di diamante (DAC), il fascio infrarosso passa attraverso i due diamanti, i quali saturano completamente l'assorbimento tra 1850 e 2200 cm<sup>-1</sup> come evidenziato in figura 3.6.

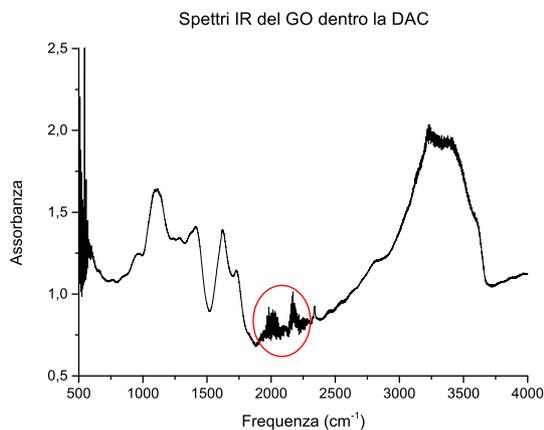


Figura 3.6: *Spettro IR del GO dentro la DAC, a temperatura ambiente.*

**Proprietà elettroniche** La figura 3.7a mostra lo spettro in assorbanza di una sospensione acquosa di GO nella regione spettrale tra 200 e 900 nm. Il

### 3.4 Proprietà spettroscopiche dell'ossido di grafene

---

picco principale a 231 nm deriva dalle transizioni  $\pi-\pi^*$  dei legami C-C delle regioni ibridate  $sp^2$ . Lo spettro mostra anche una spalla a 303 nm dovuta alle transizioni  $n-\pi^*$  dei C=O [48].

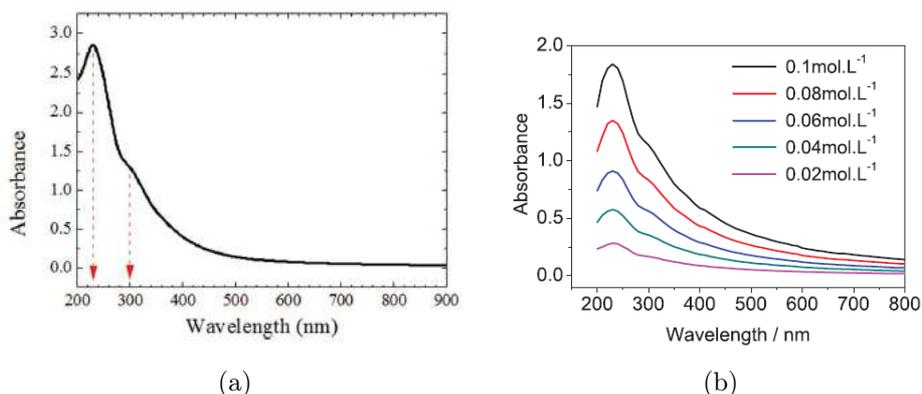


Figura 3.7: Le figura 3.7a mostra lo spettro UV-Vis dell'ossido di grafene. In figura 3.7b vengono mostrate le assorbanze per differenti concentrazioni di campione

Nella figura 3.7b sono presentati gli spettri di assorbimento del campione partendo da soluzioni a diversa concentrazione. Gli spettri relativi a dispersioni più concentrate mostrano una intensificazione in tutte le regioni spettrali con una coda nel rosso che diviene progressivamente più importante. Aumentando il numero di strati non si osservano più assorbimenti o strutture definite. Questa osservazione fornisce un'analisi qualitativa delle dispersioni di GO. Misure XPS rivelano che il cambiamento nell'intensità di assorbimento UV-Vis è da attribuirsi all'effetto coniugato relativo all'aggregazione di cromofori che influenzano la transizione  $\pi-\pi^*$  [49].

## Capitolo 4

# Risultati sperimentali

Nel corso di questo lavoro di tesi abbiamo utilizzato tre campioni di ossido di grafene. Nel primo esperimento abbiamo depositato sul gasket 30 gocce di una soluzione concentrata di GO. Il campione è stato caricato (vedi cry-loading) con argon liquido e compresso fino alla pressione di 30 GPa alla temperatura costante di 300 K. L'argon è una sostanza inerte il cui scopo è quello di permettere di esercitare una pressione quanto più isotropa sul campione. In questo modo andiamo a studiare la stabilità del materiale concentrandoci anche sulla possibilità di inserire sostanze inerti fra gli strati di ossido. Il caricamento ideale è quello che consente di introdurre in cella argon in fase liquida, e quindi per pressioni non superiori a 1,30 GPa. La pressione è stata monitorata grazie allo spostamento relativo della banda di fluorescenza del rubino: un piccolo cristallo è stato posizionato sul film di ossido depositato. Nella seconda parte del nostro lavoro abbiamo caricato e compresso l'ossido di grafene con azoto. Siamo interessati alla possibilità di inserire le molecole di  $N_2$  fra gli strati di campione. L'inserzione è stata verificata per molecole polari protiche e aprotiche come acqua e acetone mentre la letteratura è priva di esperimenti di funzionalizzazione del GO con molecole di azoto. Sfrutteremo l'alta pressione per agevolare questo processo, controllando contemporaneamente variazioni strutturali e di composizione. In secondo luogo siamo interessati alla possibilità di funzionalizzare il grafene con atomi

## 4.1 Compressione del GO in argon

---

di azoto, creando nuovi legami. Per favorirne la formazione, irraggeremo il campione con luce laser visibile.

## 4.1 Compressione del GO in argon

Una volta caricato nella DAC, il composto è stato studiato con spettroscopia FTIR e Raman. Gli spettri Raman sono stati acquisiti in diverse punti del campione con il reticolo a 900 righe/mm e con scansioni da 500 s. Le regioni spettrali di interesse riguardano le due bande del GO a  $1350\text{ cm}^{-1}$  e a  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Il campione è stato lasciato per alcuni giorni nelle stesse condizioni per studiarne la stabilità alle diverse pressioni. Nei successivi paragrafi analizzeremo sia gli spettri IR che Raman.

### 4.1.1 Analisi FTIR

La spettroscopia IR in trasformata di Fourier è stata utilizzata per verificare la comparsa di cambiamenti nella struttura e nella composizione del campione alle varie pressioni. Inizialmente la pressione è stata variata gradualmente fino a 12.2 GPa con incrementi di circa 1-3 GPa. Successivamente è stata portata fino a 30 GPa con incrementi di 5 GPa. Sono stati acquisiti più spettri alla stessa pressione a distanza di qualche giorno, per capire se il materiale subiva cambiamenti nel corso del tempo. Per evidenziare eventuali variazioni vengono proposti gli spettri differenza alle diverse pressioni.

### Spettri in compressione

Una volta caricato l'argon la pressione misurata sul campione è di 0,7 GPa. Considerando la figura 4.1 nel passaggio da 1,2 GPa a 1,7 GPa l'argon subisce una transizione di fase passando allo stato solido.

## 4.1 Compressione del GO in argon

---

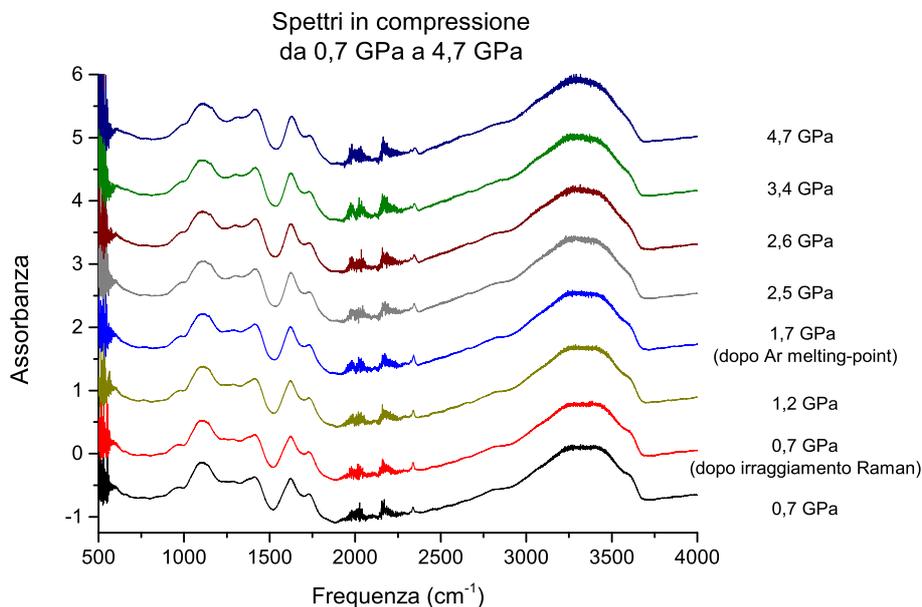
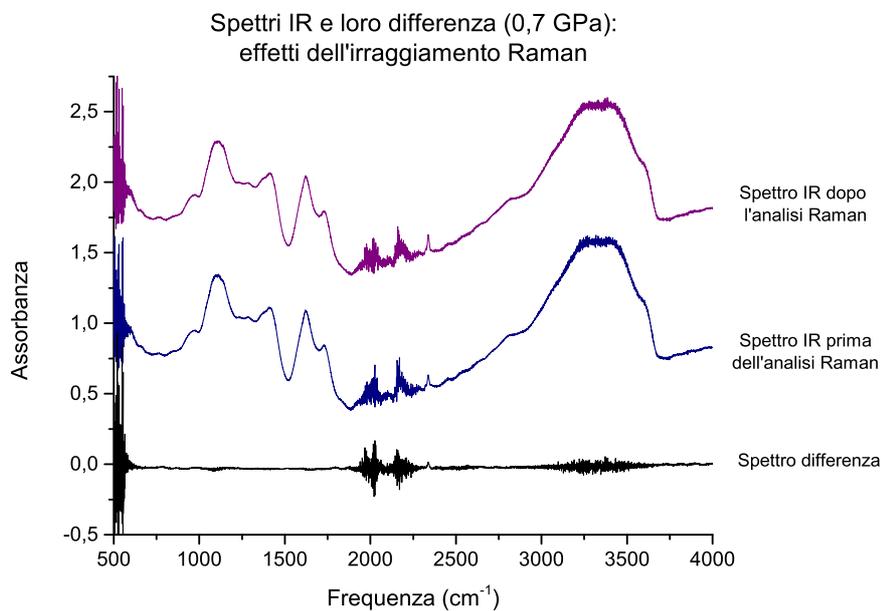


Figura 4.1: Sequenza di spettri IR del campione caricato con Argon da 0,7 GPa a 4,7 GPa.

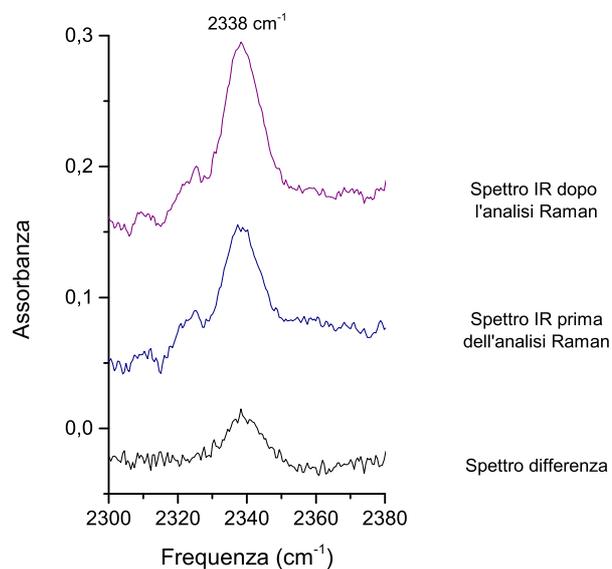
La compressione è quasi idrostatica fino a  $\simeq 10$  GPa, i relativi spettri IR non mostrano alcuna differenza degna di nota dopo la transizione. In figura vengono inoltre mostrati gli spettri prima e dopo l'acquisizione di uno spettro Raman. La spettroscopia Raman si basa sul fenomeno dello scattering del campione quando esso viene irraggiato con una radiazione laser ad elevata intensità. Se la radiazione viene assorbita (come in questo caso), l'irraggiamento comporta un riscaldamento che potrebbe aver causato reazioni, come ad esempio sviluppo di  $\text{CO}_2$ . Nella figura 4.2 viene mostrata la differenza fra gli spettri prima e dopo l'analisi Raman.

## 4.1 Compressione del GO in argon



(a)

Particolare del picco della CO<sub>2</sub> (0,7 GPa)



(b)

Figura 4.2: In 4.2a sono mostrati gli spettri prima e dopo aver acquisito uno spettro Raman del campione, e la loro differenza (0,7 GPa). In 4.2b viene mostrato il particolare del picco della CO<sub>2</sub> a 2338 cm<sup>-1</sup>.

## 4.1 Compressione del GO in argon

---

Non si evidenziano particolari variazioni ad eccezione della regione intorno a  $2338\text{ cm}^{-1}$  (vedi figura 4.2b) dove si intensifica il picco relativo alla  $\text{CO}_2$ . Ciò significa che nel corso dell'irraggiamento si è verificato un riscaldamento che ha permesso sviluppo di anidride carbonica. La formazione di  $\text{CO}_2$  è un processo che inizia ad una temperatura di appena  $50^\circ\text{C}$  ed è favorita dalla presenza di acqua [12, 17]. Il composto che si viene a formare è stabile anche a temperatura ambiente. Si tratta di GO con molecole di anidride carbonica intrappolate fra gli strati a causa della forte polarità della molecola che tende ad interagire con le funzionalità dell'ossido di grafene vedi figura 4.3 [12]. Lo sviluppo di  $\text{CO}_2$  è sempre accompagnato da decarbossilazione degli strati di GO.

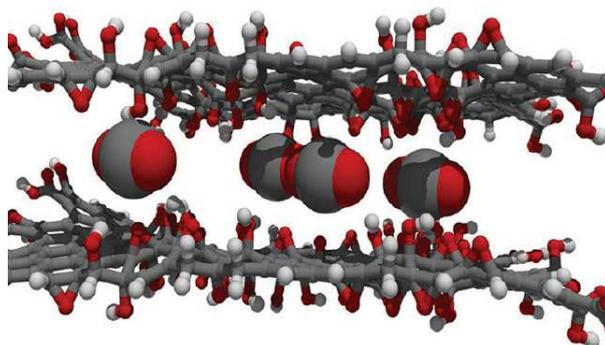


Figura 4.3:  $\text{CO}_2$  intercalata fra i due piani di GO.

Il picco a  $2325\text{ cm}^{-1}$  è un artefatto e lo ritroviamo in tutti gli spettri acquisiti. Il picco dovuto allo stretching asimmetrico della  $\text{CO}_2$  invece cade intorno a  $2340\text{ cm}^{-1}$ . All'aumentare della pressione si sposta verso frequenze maggiori e diminuisce di intensità, scomparendo completamente ad una pressione superiore a 10 GPa (figura 4.4).

## 4.1 Compressione del GO in argon

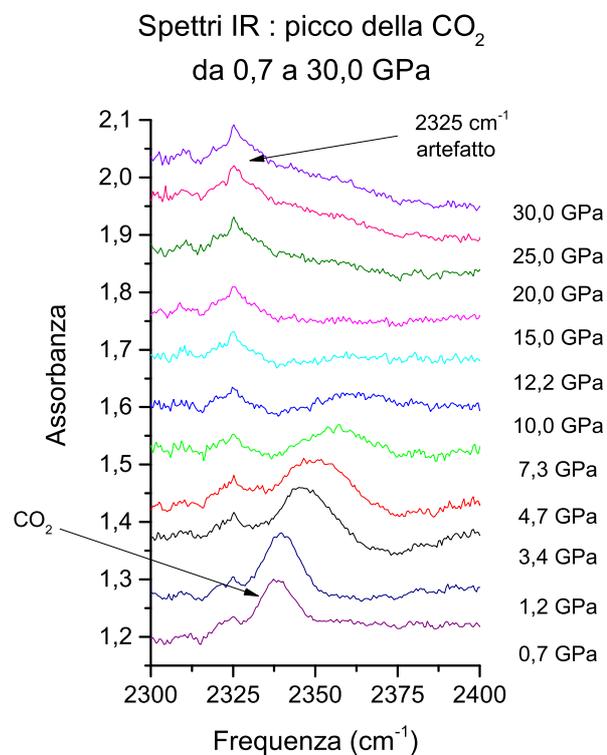
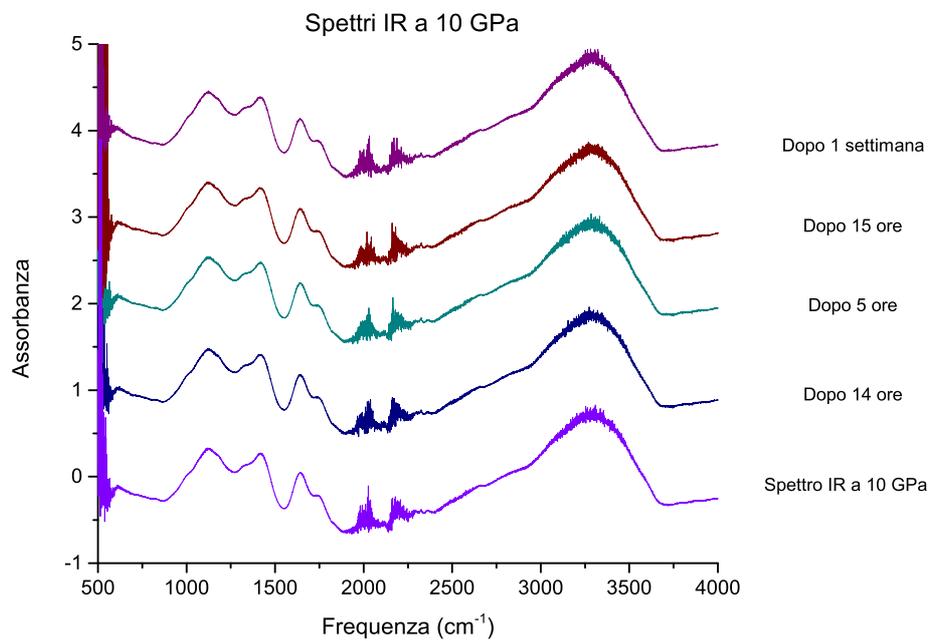


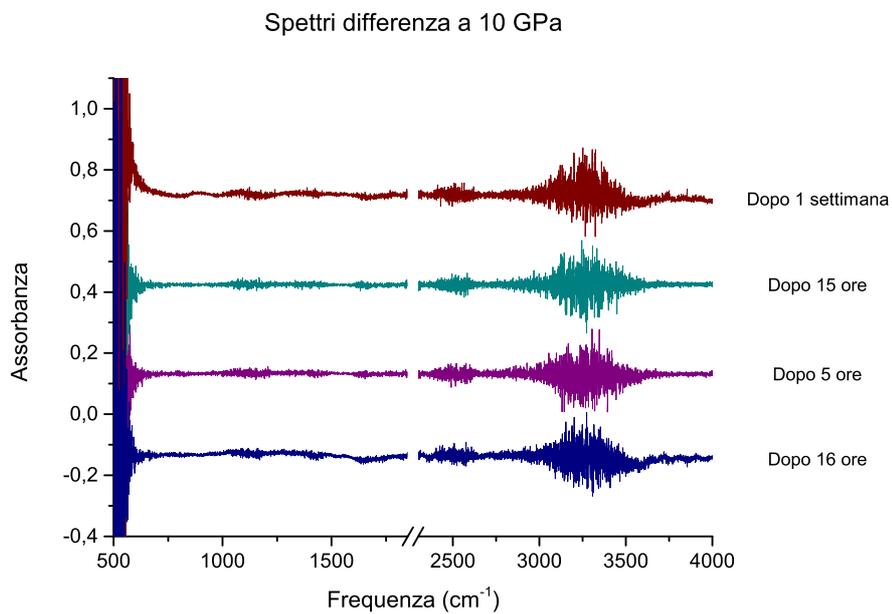
Figura 4.4: Spettri IR da 0,7 a 30,0 GPa: particolare del picco della  $\text{CO}_2$  e dell'artefatto a  $2325 \text{ cm}^{-1}$ .

Durante la compressione il campione è stato mantenuto per alcuni giorni alla stessa pressione per cercare di capire il comportamento del GO, e se subiva riarrangiamenti strutturali in seguito a processi cinetici. Nelle figure 4.5 e 4.6 vengono mostrate gli spettri e le loro differenze a 10, 20, 30 GPa:

## 4.1 Compressione del GO in argon



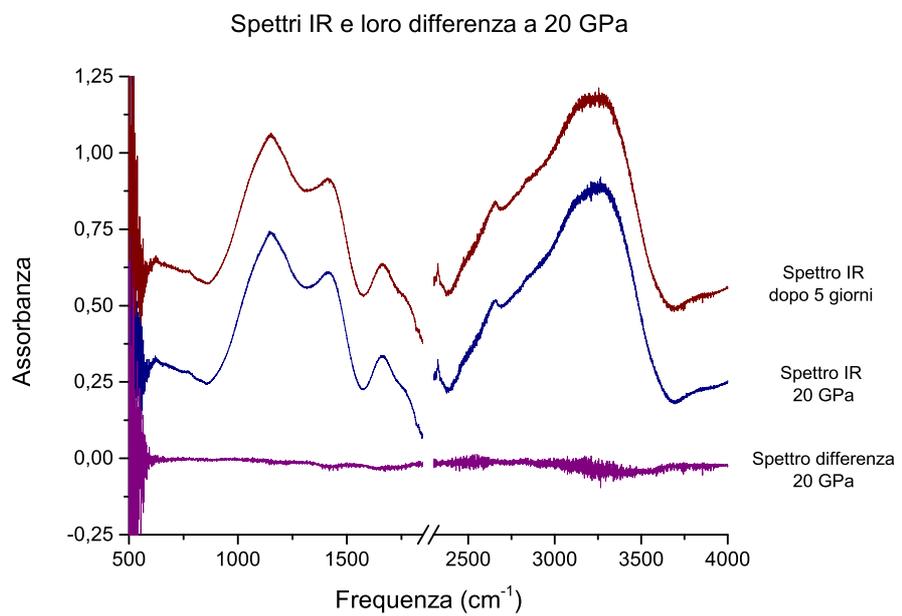
(a)



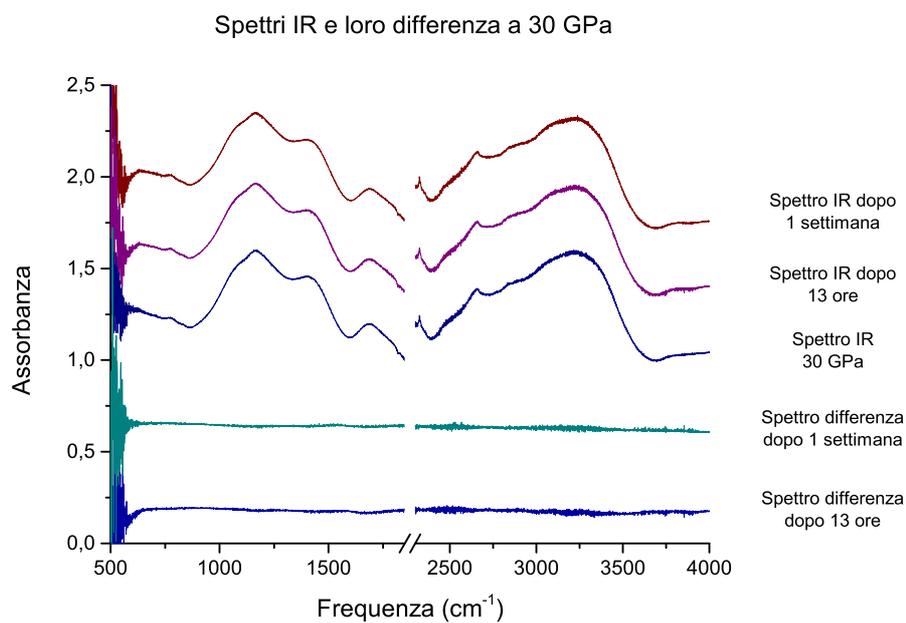
(b)

Figura 4.5: In figura 4.5a sono mostrati gli spettri IR acquisiti alla pressione di 10,0 GPa a diversi intervalli di tempo. In figura 4.5b abbiamo la sequenza delle differenze fra i 5 spettri precedenti. Il grafico è stato tagliato per mettere in evidenza solo le regioni spettrali di nostro interesse.

## 4.1 Compressione del GO in argon



(a)



(b)

Figura 4.6: In figura 4.6a e 4.6b sono mostrati gli spettri IR acquisiti alla pressione di 20 GPa e 30 GPa rispettivamente, a diversi intervalli di tempo.

## 4.1 Compressione del GO in argon

---

In figura 4.7 riportiamo gli spettri IR acquistati dopo incrementi di 5 GPa. Come possiamo notare lo spettro del GO non si modifica al variare della pressione e si mantiene inalterato nel tempo. Pertanto l'ossido sembra stabile, e dato che non collassa, è probabile che l'Ar si sia effettivamente inserito tra gli strati.

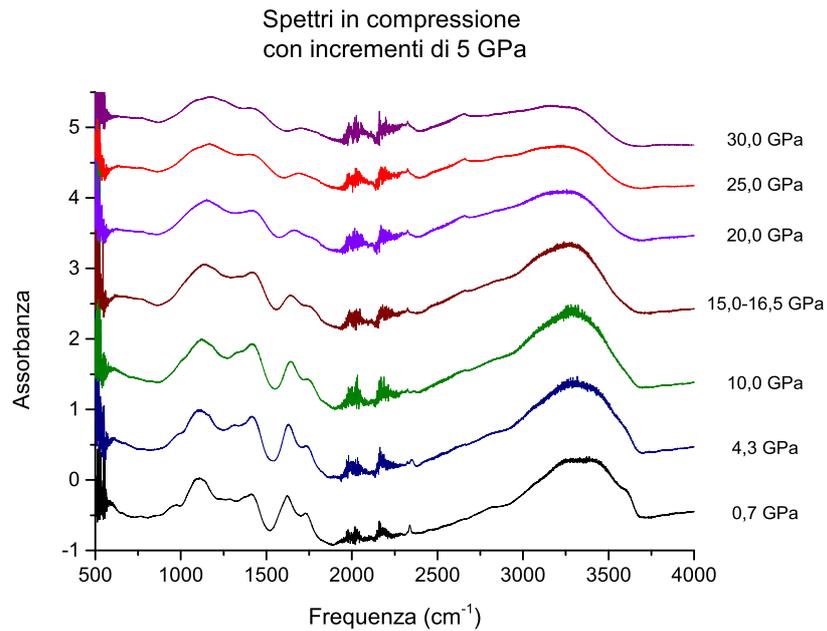


Figura 4.7: Spettri IR da 0,7 a 30,0 GPa con incrementi di 5 GPa.

Durante la compressione a 25 GPa, sul campione sono comparse delle crepe; è possibile osservarle con una telecamera focalizzata direttamente sul gasket. In figura 4.8 vengono mostrate le foto del campione in diverse fasi dell'esperimento durante la compressione a 30 GPa. In seguito al ciclo di compressione-decompressione il film di GO si è deformato a tal punto che non è stato possibile effettuare uno spettro IR del campione fuori dalla cella.

## 4.1 Compressione del GO in argon

---

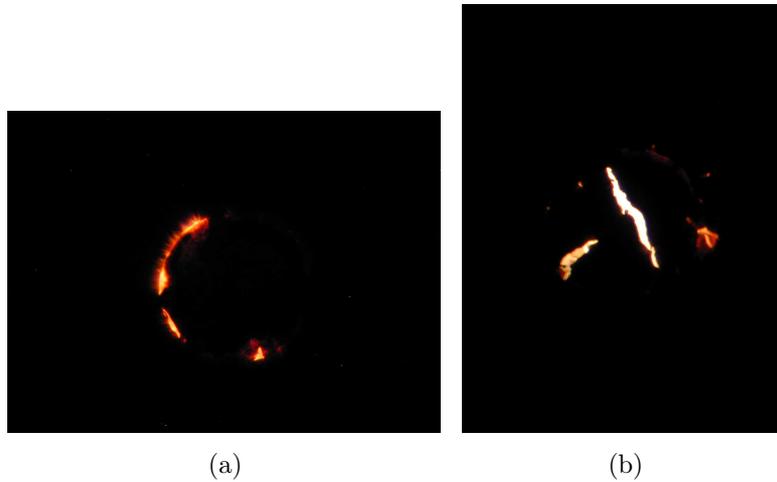
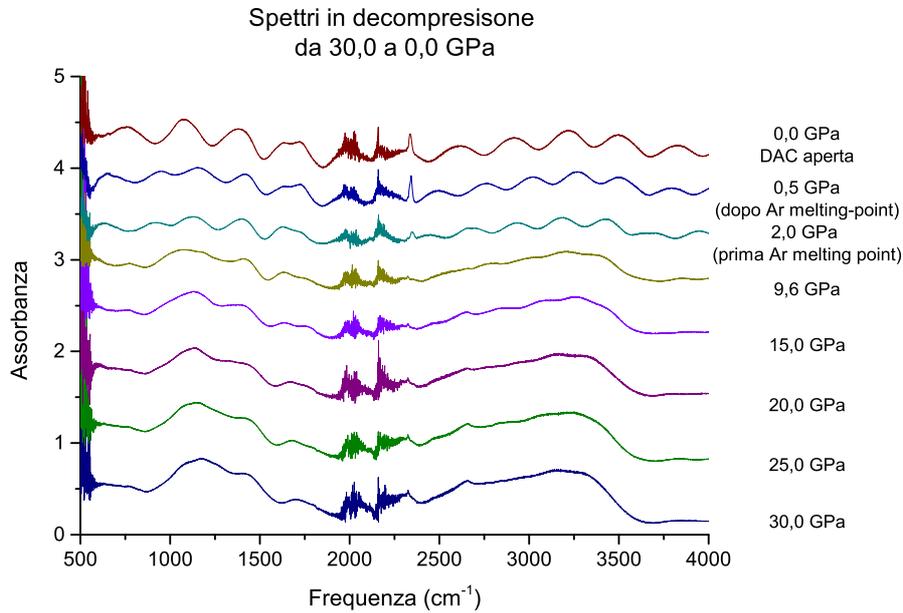


Figura 4.8: Foto del campione nella DAC. In 4.8a si osserva il campione prima del ciclo ad alta pressione. La parte illuminata rappresenta il bordo del gasket. In 4.8b è presentata la foto a 30 GPa. Si notano alcune crepe che si sono formate durante la fase di compressione.

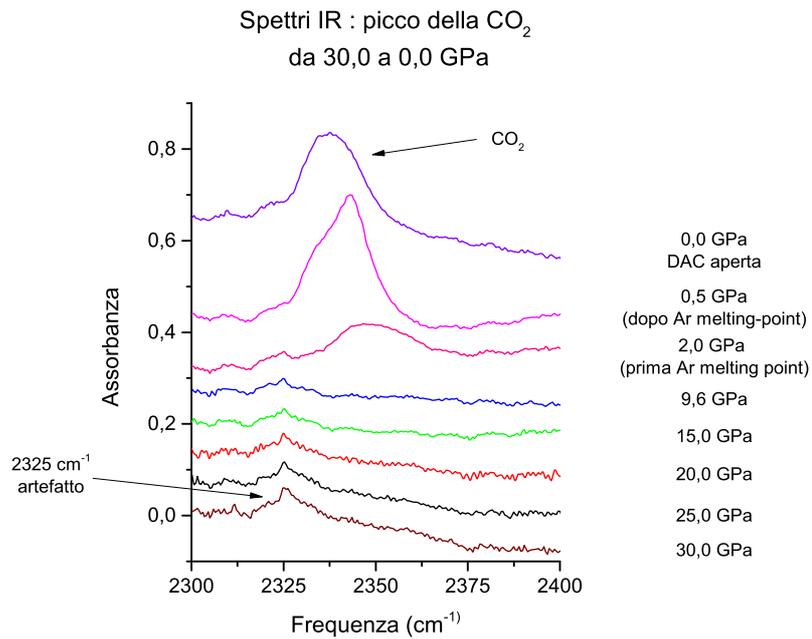
### Spettri in decompressione

Dopo la compressione a 30 GPa la pressione è stata rilasciata riportando il campione a pressione ambiente (figura 4.9). Il rilascio avviene lentamente mediante una valvola collegata alla DAC. Per misurare la diminuzione di pressione sfruttiamo lo shift della banda di fluorescenza del rubino. E' possibile osservare in vivo (acquisizioni veloci che permettono di osservare lo spettro in continuo) lo spostamento della banda verso frequenze minori, fino al valore voluto.

## 4.1 Compressione del GO in argon



(a)



(b)

Figura 4.9: In 4.9a vengono mostrati gli spettri IR durante la fase di decompressione da 30,0 a 0,0 GPa e in 4.9b la banda di un artefatto a  $2325 \text{ cm}^{-1}$  e il picco relativo alla  $\text{CO}_2$ .

## 4.1 Compressione del GO in argon

Lo spettro a 0,0 GPa, si riferisce al campione alla pressione esistente all'interno del Bruker una volta fatto il vuoto. La DAC è infatti completamente aperta e l'argon che avevamo caricato è stato pompato via. Gli ultimi tre spettri sono caratterizzati da molte frange. L'intensità delle bande diminuisce progressivamente al diminuire della pressione. Notiamo che il picco della CO<sub>2</sub> ricompare quando riduciamo la pressione da 9,6 GPa a 2,0 GPa e passando a 0,0 GPa si sposta progressivamente verso frequenze minori con aumento di intensità (figura 4.9b). Notiamo che, come nella fase di compressione, attraversiamo il punto di fusione dell'argon e sarebbe interessante verificare se lo spettro IR si modifica in seguito a questa transizione di fase (figura 4.10). Gli spettri sono caratterizzati da molte frange, pertanto anche la loro differenza presenterà queste caratteristiche. Nonostante ciò si nota un incremento di intensità del picco della CO<sub>2</sub>.

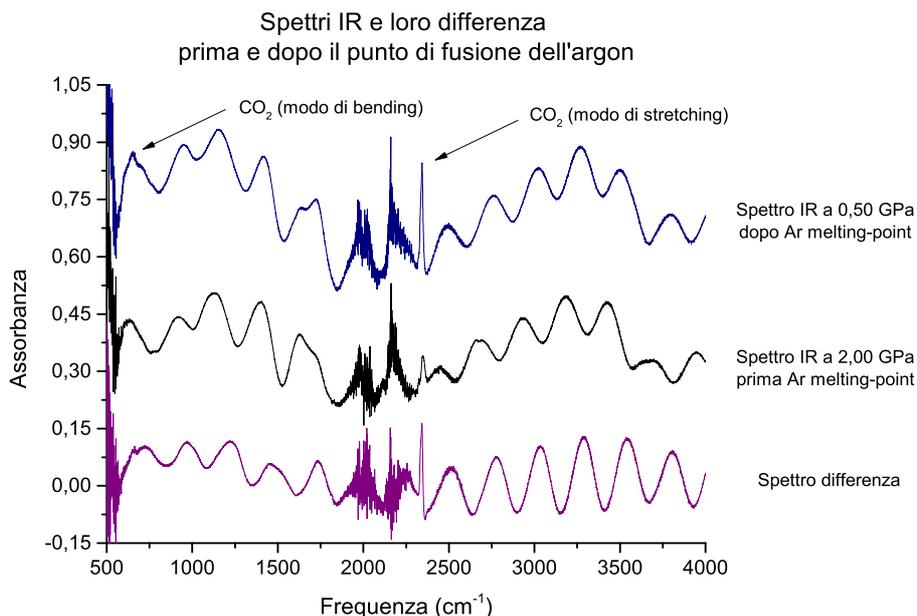


Figura 4.10: *Spettri IR prima e dopo il punto di fusione dell'argon e relativa differenza.*

## 4.1 Compressione del GO in argon

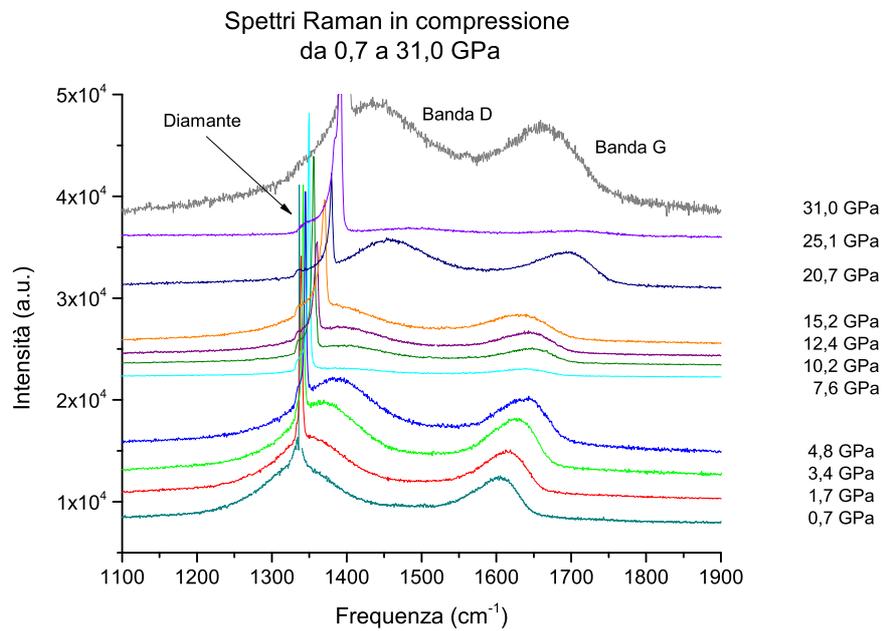
---

### 4.1.2 Analisi Raman

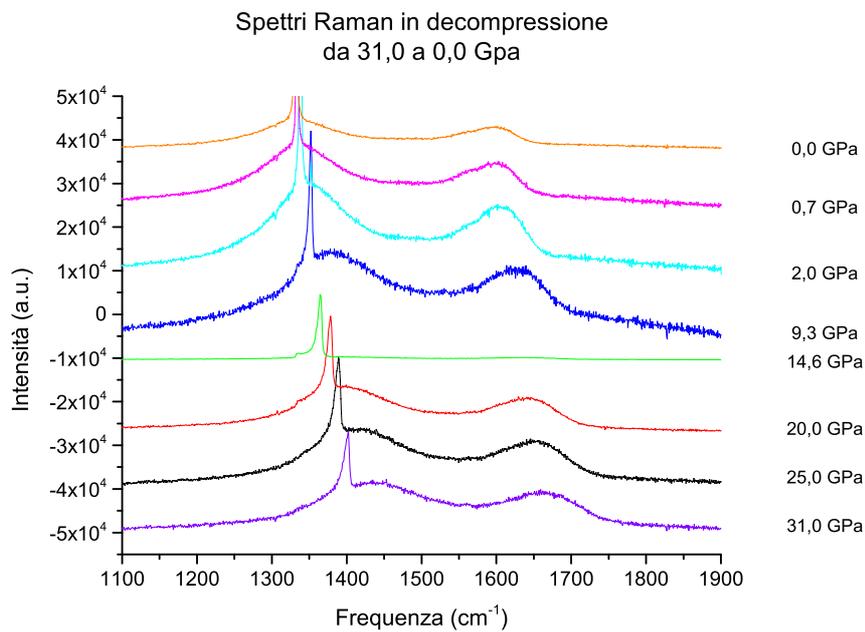
Per gli spettri Raman è stato utilizzato il reticolo a 900 righe/mm e tempi di acquisizioni di 500 secondi. La potenza della sorgente laser a ioni  $\text{Kr}^+$  (647,1 nm) è stata regolata a circa 150 mW, in modo da avere sul campione potenze comprese fra 0,5 e 35,2 mW (dipende dal filtro utilizzato). La risposta del sistema reticolo+CCD è stata tarata con una lampadina al neon per la regione spettrale compresa tra  $910\text{ cm}^{-1}$  e  $1945\text{ cm}^{-1}$  e centrata a  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Dalla figura 4.11 notiamo che, comprimendo fino a 4,8 GPa, le bande del GO si spostano verso frequenze maggiori. Tra 7,6 e 15,2 GPa le bande sembrano non spostarsi. Alla pressione di 20,7 e 25,1 GPa ritroviamo lo shift verso frequenze maggiori mentre alla pressione di 31,0 GPa le due bande sono centrate a frequenze minori. Questo andamento è abbastanza insolito considerando la relazione fra la pressione e la frequenza in questo tipo di sistemi: se la pressione aumenta le bande spettrali si spostano verso frequenze maggiori. La ragione di questo comportamento è da ricercarsi nel fatto che cambiando punto del campione le bande non mantengono la stessa posizione. Pertanto, anche se il picco a 31,0 GPa è shiftato verso sinistra rispetto ai due spettri precedenti, in realtà se cambiamo punto, lo shift è diverso. Questo è probabilmente dovuto al fatto che la pressione non è isotropa in ogni punto del campione e che la compressione dell'Ar non è idrostatica.

la superficie del campione è irregolare e si modifica al crescere della pressione. Sul campione si formano delle crepe (vedi figura 4.8) che hanno compromesso la giusta interpretazione degli spettri. Quando rilasciamo la pressione le bande si spostano verso frequenze minori. Questo è esattamente l'andamento atteso da quanto riportato in letteratura.

## 4.1 Compressione del GO in argon



(a)



(b)

Figura 4.11: Spettri Raman. In figura 4.11a vengono mostrate le bande D e G in compressione e in figura 4.11b le bande in decompressione

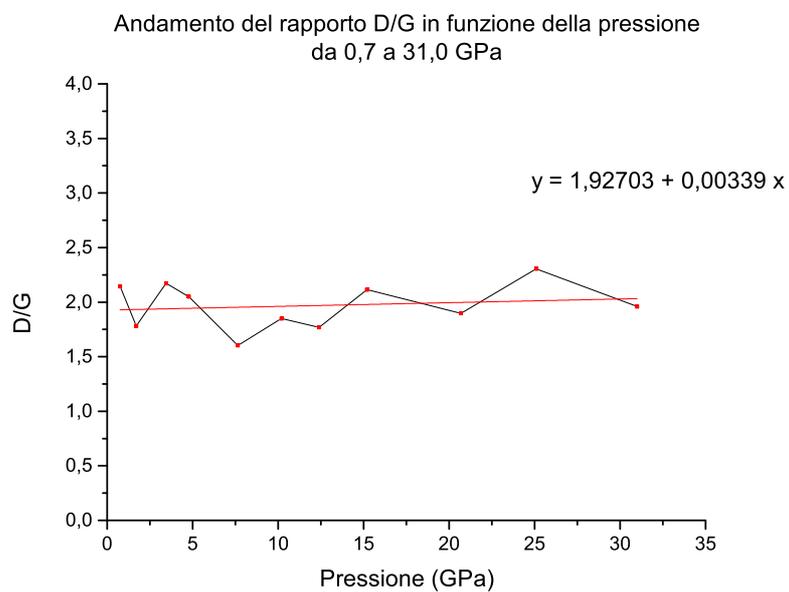
## 4.1 Compressione del GO in argon

---

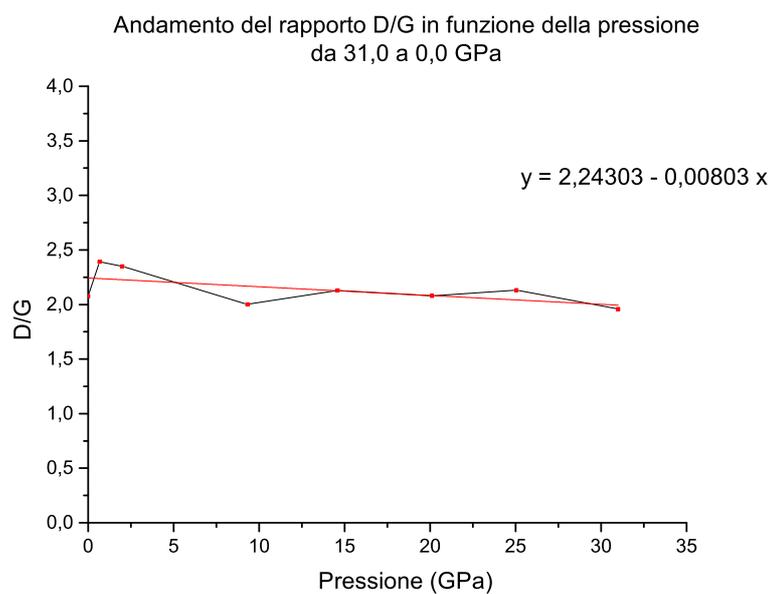
In figura 4.12 riportiamo il rapporto fra le aree delle bande D e G in funzione della pressione. La banda G corrisponde agli assorbimenti dei carboni  $sp^2$ , e la sua intensità è proporzionale alla grandezza di questi domini, ed è quindi legata alla forma lamellare del GO. Alla banda D, invece, corrispondono gli assorbimenti dei carboni ibridati  $sp^3$ . L'intensità in questo caso è proporzionale al numero di gruppi funzionali e difetti presenti sui bordi e sul piano basale del grafene. Facendo il rapporto delle intensità relative a ciascuna banda otteniamo informazioni sul grado di disordine del sistema. Un aumento del rapporto potrebbe significare una crescita dei domini  $sp^3$  e quindi formazione di nuovi difetti o legami, mentre la diminuzione è correlata alla crescita dei domini  $sp^2$  e quindi alla struttura ordinata del GO. Per poter ottenere un risultato significativo dobbiamo confrontare spettri acquisiti utilizzando la stessa lunghezza d'onda (nel nostro caso  $\lambda = 647,1$  nm); l'intensità e la frequenza di ogni banda sono infatti intrinsecamente legate alla radiazione incidente. Inoltre assumiamo che le due bande abbiano lo stesso comportamento con la pressione, ovvero che la polarizzabilità dei gruppi  $sp^2$  ed  $sp^3$  non dipenda da essa: in questo modo la variazione di intensità sarà unicamente legata alla comparsa di difetti. Come possiamo vedere dai grafici l'andamento è pressoché lineare con piccole oscillazioni intorno a 2. In figura 4.12a la retta ha un coefficiente angolare piccolo ma positivo: D/G aumenta con la pressione. In figura 4.12b la retta ha pendenza negativa: D/G diminuisce al diminuire della pressione.

## 4.1 Compressione del GO in argon

---



(a)



(b)

Figura 4.12: Rapporto fra le aree della banda D e le aree relative alla banda G in funzione della pressione. In 4.12a è mostrato il rapporto durante la compressione mentre in 4.12b durante la fase di decompressione

## 4.2 Compressione del GO in azoto

In questo esperimento l'azoto viene utilizzato sia come mezzo per applicare pressione sul campione (come l'argon nell'esperimento precedente) sia come reagente. Per facilitare GO ed  $N_2$  ad interagire chimicamente, irraggeremo il campione. Quando abbiamo caricato la cella, il rubino è stato perso, e la pressione è stata misurata attraverso lo shift della banda Raman dell'azoto. Durante tutto l'esperimento la pressione è stata mantenuta sotto 2,5 GPa, valore sopra al quale l'azoto diventa solido.

Prepareremo due campioni depositando alcune gocce di una sospensione concentrata di ossido, in modo da creare un film di materiale che andremo a caratterizzare spettroscopicamente. Maggiore è la quantità di campione deposto, maggiore sarà la quantità di azoto eventualmente presente fra gli strati; sarà dunque più facile individuarne la risposta spettroscopica e differenziarla da quella dell'azoto libero. D'altra parte aumentando la quantità di GO, lo scattering del campione aumenta, con diminuzione dei conteggi all'IR. Per studiare la reattività del materiale e per capire se è possibile funzionalizzare il GO con azoto irraggeremo il primo campione con luce laser verde (514,5 nm) a 150 mW e 500 mW. Per il secondo campione la potenza sarà di 100 mW ed irraggeremo per periodi di tempo: 1 ora, 3 ore, 5 ore. La frequenza della radiazione laser viene assorbita solamente dal GO. Sia prima che dopo l'irraggiamento il campione verrà caratterizzato con spettroscopia IR in trasformata di Fourier e con spettroscopia Raman. Dopo ogni irraggiamento i conteggi all'IR diminuivano considerevolmente; è stato infatti impossibile acquisire uno spettro dopo l'irraggiamento a 500 mW. Ciò è presumibilmente da imputare ad un cambiamento della struttura macroscopica del GO con conseguente aumento dell'efficienza di scattering. Non è stato dunque possibile acquisire uno spettro IR sul recuperato. Un altro fatto interessante è che dopo il fotoirraggiamento la pressione aumenta forse a causa dello sviluppo di  $CO_2$  come precedentemente osservato per l'Ar.

## 4.2 Compressione del GO in azoto

---

**Analisi FTIR** Attraverso la spettroscopia IR andremo ad analizzare il comportamento del primo campione in seguito ad aumenti di pressione ed irraggiamento. Lo spettro IR del GO nella DAC è mostrato in figura 4.13. Tra  $3100-3700\text{ cm}^{-1}$  troviamo una banda ampia e molto intensa caratteristica degli stretching O-H di gruppi ossidrilici, carbossilici e acqua eventualmente presenti fra gli strati di campione.

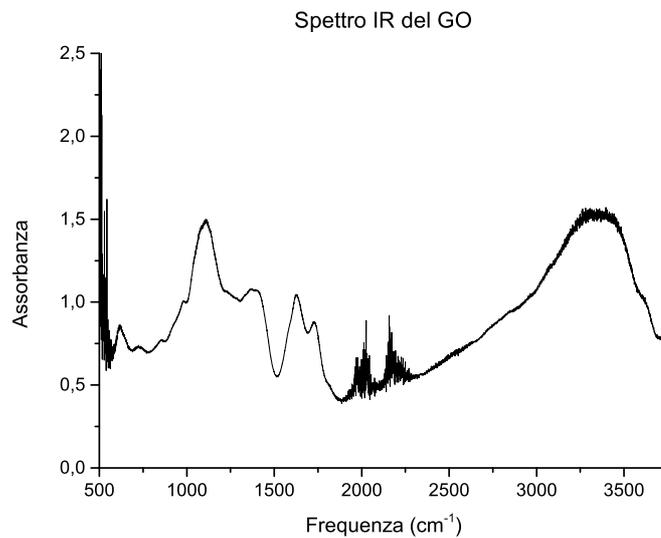


Figura 4.13: *Spettro IR in trasformata di Fourier del campione deposto, montato nella DAC, prima del caricamento con azoto.*

Dopo aver caricato il campione con azoto la pressione è salita fino a 4 GPa. Questo valore è ben al di sopra del punto di fusione dell'azoto il quale solidifica intorno a 2,5 GPa. Ciò potrebbe rappresentare un ostacolo se vogliamo favorire l'inserzione delle molecole di  $\text{N}_2$  fra gli strati di GO. La pressione è stata infatti ridotta a 1,2-1,7 GPa (dipende dalla frequenza di riferimento del segnale Raman del diamante tra  $1332-1333\text{ cm}^{-1}$ ). Lo spettro IR acquisito mostra alcune importanti differenze (vedi fig. 4.14): è comparso un picco simmetrico a  $2340\text{ cm}^{-1}$  dovuto allo stretching della  $\text{CO}_2$  che dovrebbe essere accompagnato da una banda poco intensa intorno a 662

## 4.2 Compressione del GO in azoto

$\text{cm}^{-1}$  dovuto al bending. Non siamo in grado di vederlo forse a causa della sovrapposizione con altre bande.

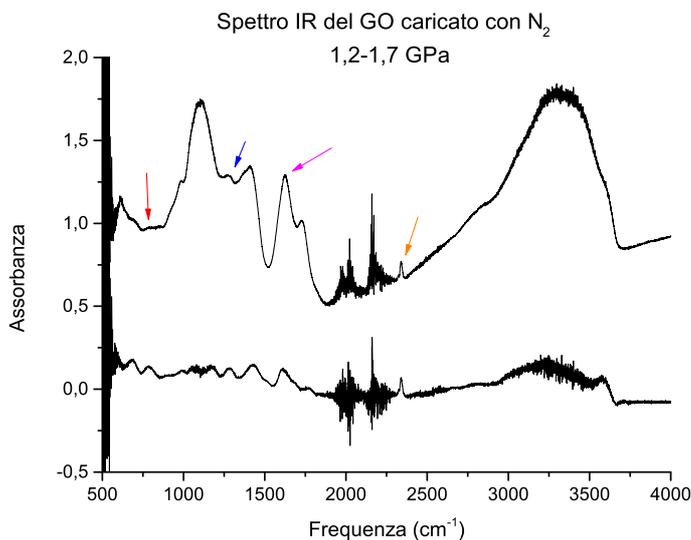
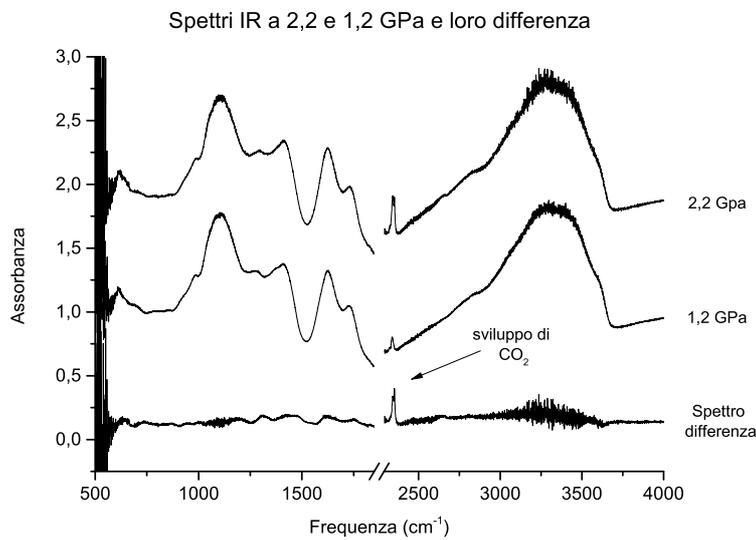


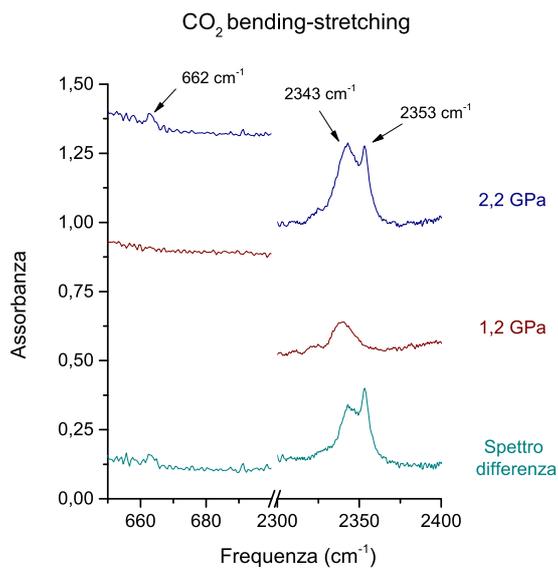
Figura 4.14: *Spettro IR in trasformata di Fourier del campione caricato con azoto alla pressione di 1,2-1,7 GPa (in alto). Differenza fra gli spettri prima e dopo il caricamento con azoto (in basso). Le frecce colorate indicano i cambiamenti osservabili dal raffronto fra i due grafici. La freccia di colore arancione indica il picco a  $2340 \text{ cm}^{-1}$  caratteristico della  $\text{CO}_2$*

La pressione viene alzata fino a 2,2 GPa. Fino a questo momento la pressione è stata calcolata riferendosi alle bande Raman del diamante. Tuttavia si è notata una discrepanza tra il valore calcolato e lo shift che la banda dell'azoto dovrebbe avere alla pressione indicata dal diamante. Per evitare ulteriori errori si è scelto di riferirsi alla banda dell'azoto più affidabile per la valutazione della pressione al di sotto di 5-10 GPa. Il passaggio da 1,2 a 2,2 GPa determina non pochi cambiamenti (fig. 4.15a). Tramite lo spettro differenza mettiamo in evidenza i picchi a  $662 \text{ cm}^{-1}$  e a  $2345 \text{ cm}^{-1}$ . Il primo è dovuto al bending della  $\text{CO}_2$  mentre il secondo allo stretching. In questo ultimo caso la banda che in figura 4.14 appariva come un unico picco, si sdoppia in due componenti: una a  $2343 \text{ cm}^{-1}$  e l'altra a  $2353 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4.2 Compressione del GO in azoto



(a)



(b)

Figura 4.15: la figura 4.15a mostra l'intera regione spettrale di nostro interesse del campione alle diverse pressioni di 1,2 GPa e 2,2 GPa. In basso viene mostrato la differenza fra i due spettri evidenziando l'incremento di anidride carbonica. In figura 4.15b sono presenti i due assorbimenti tipici della  $\text{CO}_2$ : il bending a  $662 \text{ cm}^{-1}$  e lo stretching intorno a  $2345 \text{ cm}^{-1}$ .

## 4.2 Compressione del GO in azoto

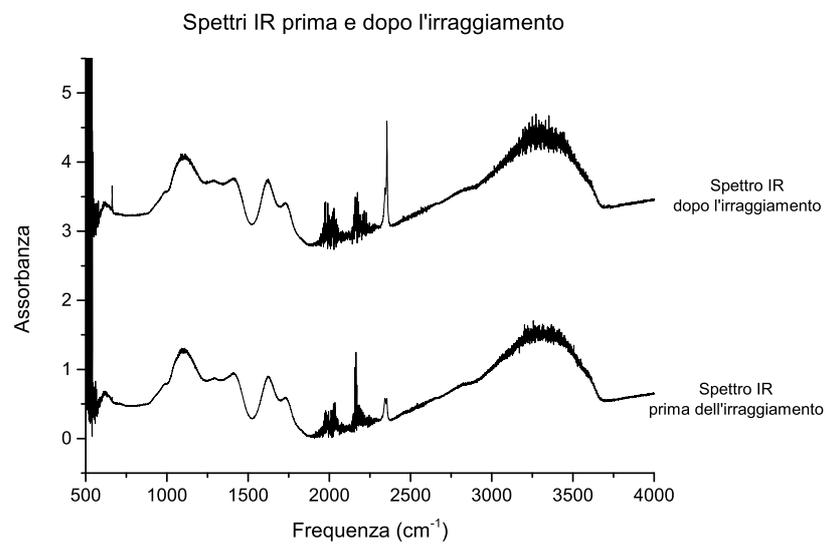
---

La prima componente è la stessa che abbiamo evidenziato precedentemente che ha subito uno shift a frequenze maggiori a causa dell'aumento di pressione. La componente a  $2353\text{ cm}^{-1}$  potrebbe essere dovuta alla  $\text{CO}_2$  presente fra gli strati di GO. Il diverso intorno chimico, fuori e dentro il campione, potrebbe determinare il diverso assorbimento delle molecole di anidride carbonica.

La pressione è rimasta invariata per due giorni, dopo i quali si verifica un leggero incremento di intensità della  $\text{CO}_2$ . Non abbiamo registrato la pressione ma è probabile che questa sia aumentata in seguito al rilascio di anidride carbonica. Il campione è stato poi irraggiato alla potenza di 100 mW per un'ora. Lo spettro risultante differisce dal precedente per l'aumento di intensità relativa alle bande evidenziate in figura 4.16b. Il picco dello stretching della  $\text{CO}_2$  aumenta di intensità: sia la banda a bassa che ad alta frequenza aumentano di intensità con incremento maggiore per il picco a  $2353\text{ cm}^{-1}$ . Anche il bending a  $662\text{ cm}^{-1}$  si intensifica. Si nota inoltre una banda larga a  $1250\text{ cm}^{-1}$  e due piccoli incrementi tra  $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ . La pressione come era atteso è aumentata fino a 2,74 GPa a causa del rilascio di  $\text{CO}_2$  e deve essere riportata al di sotto di 2,5 GPa.

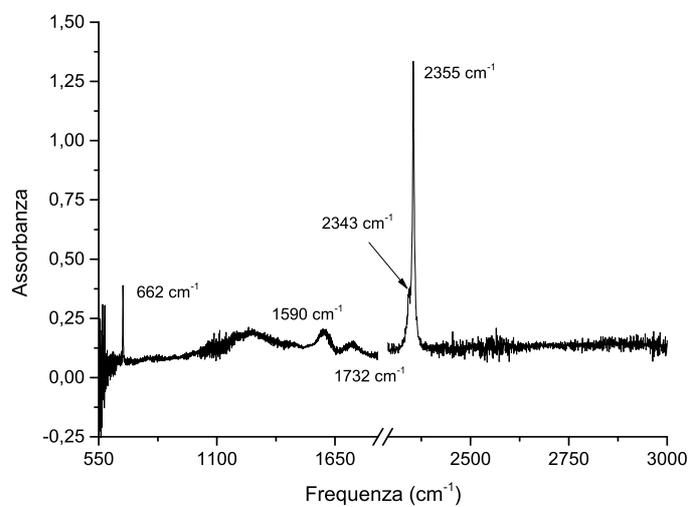
Il campione viene irraggiato una seconda volta ad una potenza di 500 mW per circa un'ora, una volta abbassata la pressione a 2,2 GPa. Il campione tuttavia scattera molto e non è stato possibile acquisire ulteriori spettri infrarossi. Nonostante ciò la spettroscopia Raman fornisce qualche informazione riguardo allo stato del GO dopo il secondo irraggiamento.

## 4.2 Compressione del GO in azoto



(a)

Spettro differenza



(b)

Figura 4.16: In 4.16a troviamo gli spettri IR del campione prima e dopo l'irraggiamento. la figura 4.16b mostra i principali cambiamenti avvenuti dopo il trattamento con radiazione ad alta frequenza

## 4.2 Compressione del GO in azoto

---

**Analisi Raman** Nella spettroscopia IR non è tanto importante il verso con cui viene montata la cella rispetto al fascio in entrata, mentre nel caso della spettroscopia Raman il lato top (dove c'è la membrana) e il lato bottom della DAC non sono equivalenti. Quando il lato top è orientato verso l'obiettivo, il fascio laser passa attraverso uno strato di azoto prima di incontrare il GO. Quando il lato bottom è orientato verso l'obiettivo, invece, il laser incontra subito il GO, il quale si trova, presumibilmente, a contatto con i diamanti. In quest'ultimo caso avremo una maggiore possibilità di vedere un segnale dovuto alle molecole di  $N_2$  inserite fra gli strati di GO, in quanto il contributo dell'azoto libero può essere minimizzato.

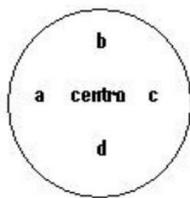


Figura 4.17: Schema della DAC con i punti in cui sono stati acquisiti gli spettri Raman.

Gli spettri misurati dal lato bottom sono stati acquisiti nel centro e nelle zone periferiche del campione, dove è presente una maggiore quantità di  $N_2$ . Infatti quando deponiamo le gocce di campione, si viene a formare un menisco: il film di GO dal lato bottom, in prossimità dei bordi, non è a contatto diretto con il diamante, e potrebbe rimanere un po' di spazio libero che può essere occupato dalle molecole di  $N_2$ . Lo spettro Raman del GO (lato top) mostra un picco ben visibile a  $2328\text{ cm}^{-1}$  dovuto allo stretching simmetrico e un piccolo picco a  $2292\text{ cm}^{-1}$  che abbiamo identificato come un picco isotopico della specie  $^{15}\text{N}\equiv^{14}\text{N}$ . Abbiamo acquisito gli spettri in 5 punti diversi del campione: uno nel centro e gli altri 4 nelle regioni vicine al bordo (distanti dal centro  $5 \times 0.005\text{ mm}$ ) sia dal lato top che bottom,

## 4.2 Compressione del GO in azoto

come evidenziato in figura 4.17. In figura 4.18 mostriamo gli spettri del GO e dell'azoto alla pressione di 1,5 GPa.

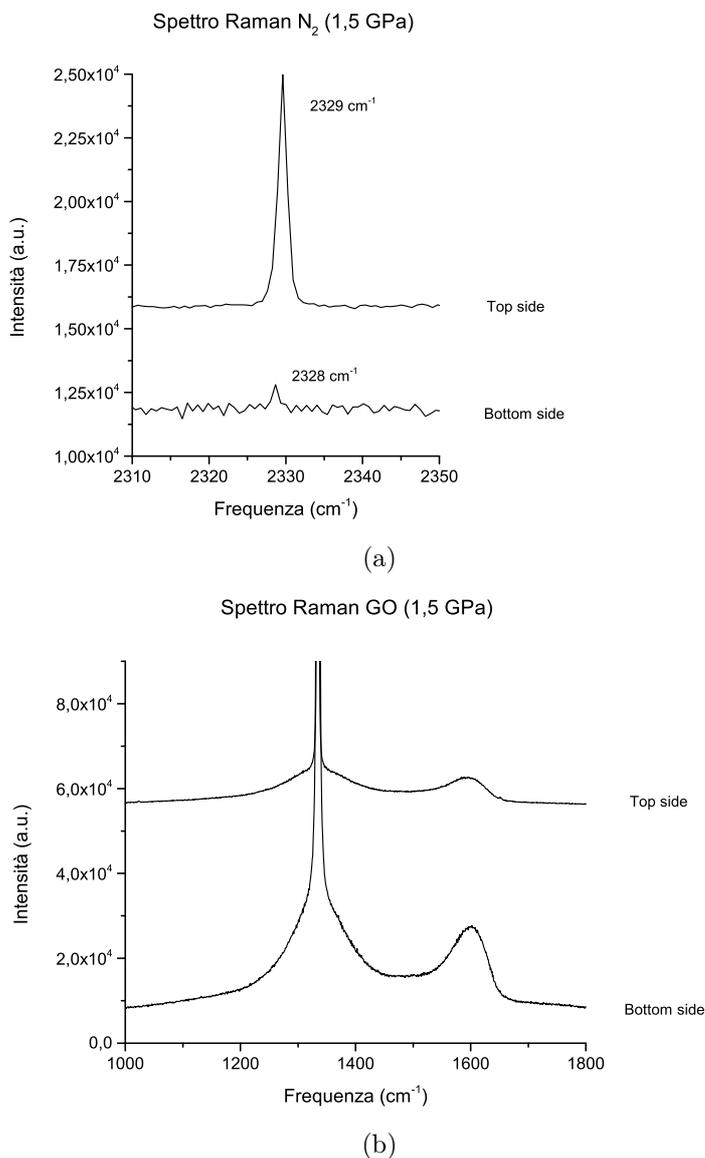
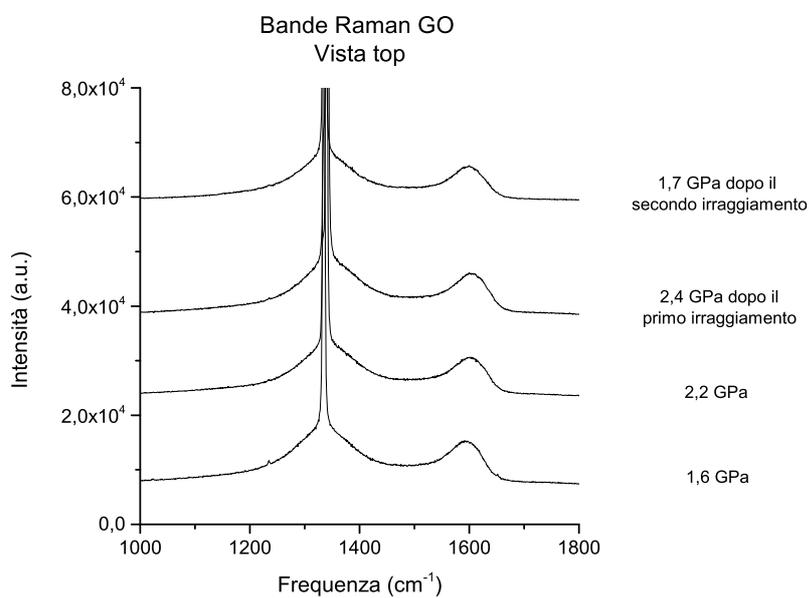
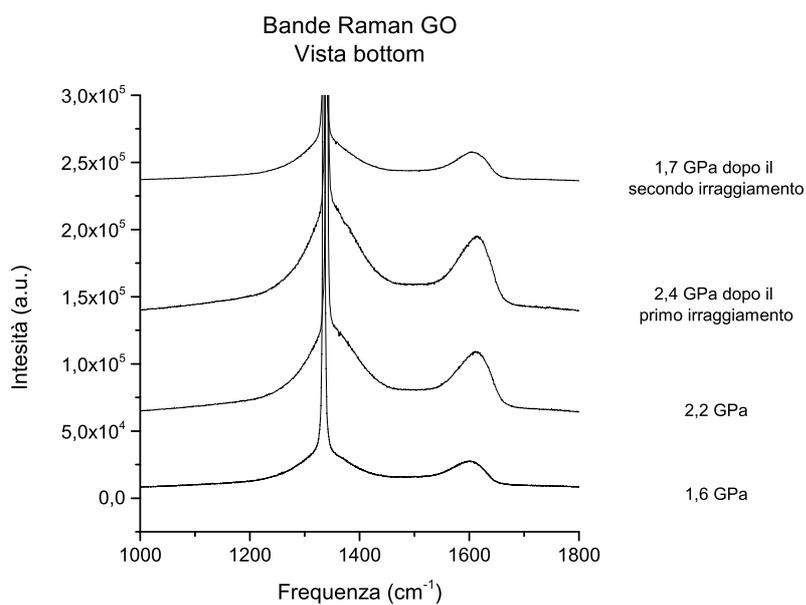


Figura 4.18: Gli spettri Raman sono stati acquisiti con laser al Kr 647,1, con tempi di acquisizione di 500s e diaframma pos. 5. Il fascio viene focalizzato sul punto b del campione. L'azoto presenta un picco stretto dovuto allo stretching simmetrico (4.18a). in figura 4.18b le due tipiche bande del GO in vista top e bottom.

## 4.2 Compressione del GO in azoto



(a)



(b)

Figura 4.19: Spettri delle bande del GO alle diverse pressioni e prima e dopo l'irraggiamento in vista top (fig. 4.19a) e in vista bottom (fig. 4.19b).

Per quanto riguarda l'ossido di grafene non si osservano particolari cam-

## 4.2 Compressione del GO in azoto

---

biamenti dovuti alla pressione e all'irraggiamento delle bande Raman, sia per la vista lato top che per la vista lato bottom (fig. 4.19). La mancanza di cambiamenti è consistente con l'esperimento con l'argon. Molto più significativi sono invece gli spettri Raman della banda dell'azoto soprattutto quelli acquisiti con il reticolo a 1800.

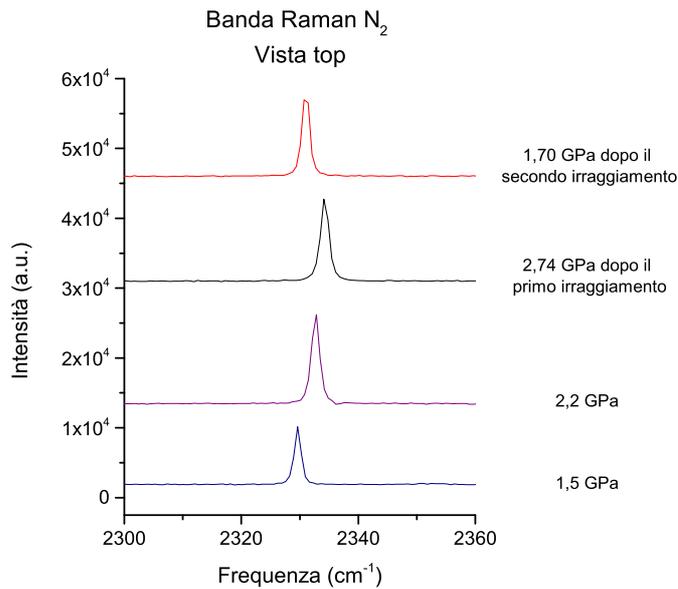


Figura 4.20: Sequenza delle banda Raman dell'azoto alle diverse pressioni, prima e dopo l'irraggiamento in vista top.

Negli spettri riportati nelle figure 4.20 e 4.21, si nota molto bene lo shift verso destra dovuto all'aumento di pressione. Gli spettri sono stati acquisiti focalizzando il campione e massimizzando il segnale dell'N<sub>2</sub>. In questo punto della cella abbiamo azoto massivo quindi quello che otteniamo è un segnale molto nitido e chiaro che però non presenta particolari significativi. D'altra parte le bande evidenziate in figura 4.21 presentano una certa asimmetria.

## 4.2 Compressione del GO in azoto

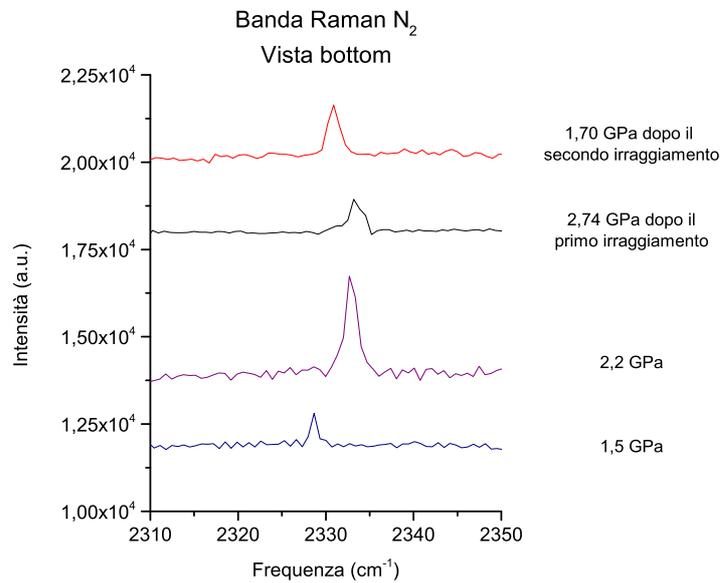


Figura 4.21: Sequenza delle banda Raman dell'azoto alle diverse pressioni, prima e dopo l'irraggiamento in vista bottom.

L'asimmetria della banda dell'azoto viene evidenziata soprattutto quando si è deciso di usare il reticolo a 1800 vedi figura 4.22. L'asimmetria nella banda di stretching è apprezzabile in vista top ad alte frequenze mentre dal lato bottom è a basse frequenze. La componente ad alta frequenza potrebbe essere dovuta all'azoto libero, mentre la componente a bassa frequenza all'azoto fra gli strati di GO. Alternativamente l'asimmetria potrebbe essere dovuta ad un inconsueto allargamento della banda dovuto all'ambiente circostante, piuttosto che ad una vera propria inserzione.

## 4.2 Compressione del GO in azoto

---

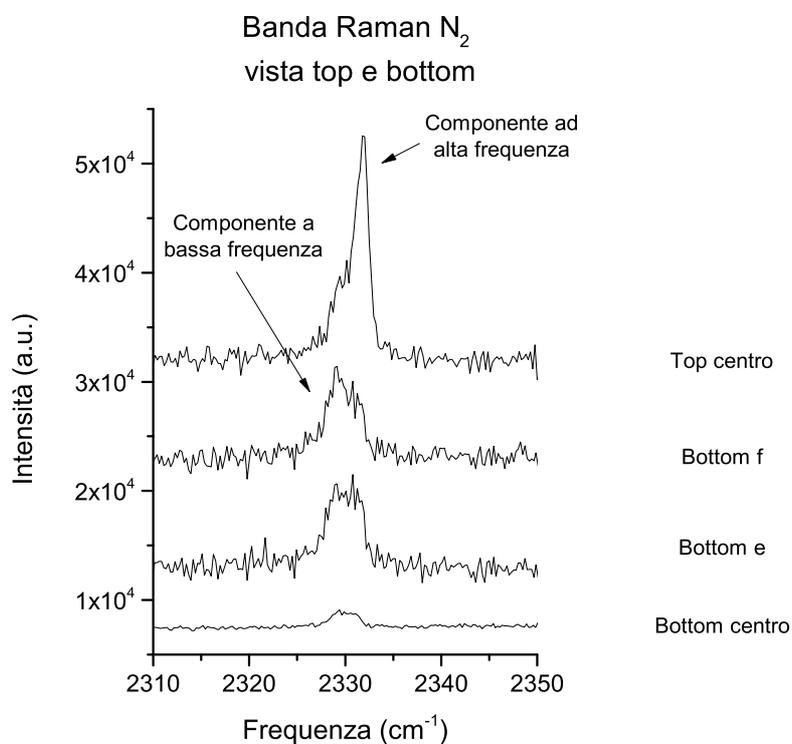
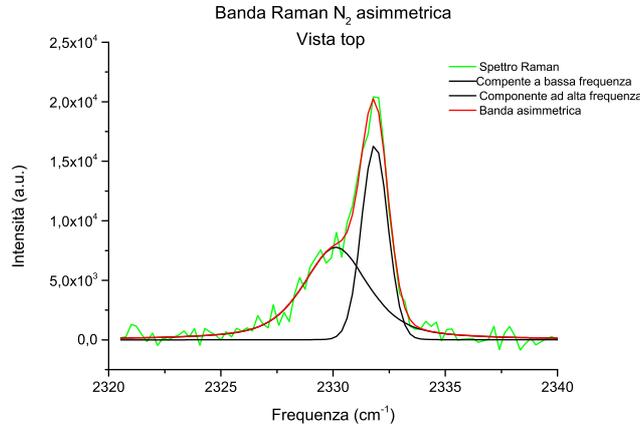
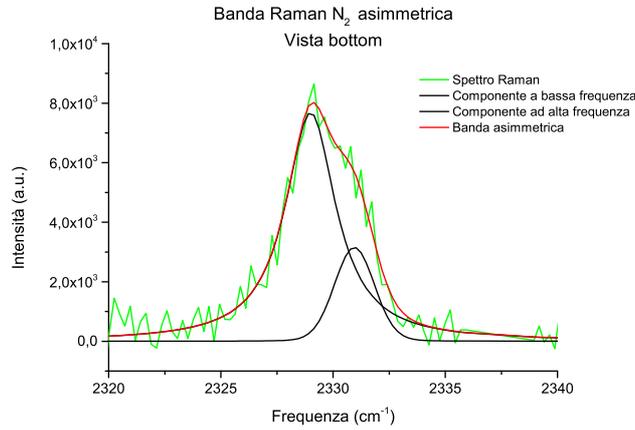


Figura 4.22: Banda Raman dell'azoto acquisita con il reticolo a 1800 in 4 diversi punti del campione: dal lato bottom nei punti e ed f lungo i bordi e nel punto centrale, e dal lato top in un punto centrale. I primi tre picchi dal basso sono molto meno intensi e definiti del picco in alto. Questo perchè stiamo acquisendo in una regione in cui abbiamo poco azoto e il contributo di quello massimo è così molto ridotto.

## 4.2 Compressione del GO in azoto



(a) *Top centro*



(b) *Bottom f*

Figura 4.23: *Fit con una funzione pseudo-voigt della banda Raman dell'azoto acquisita con il reticolo a 1800 in vista top e bottom.*

Nella figura 4.23 riportiamo il fit delle bande acquisite nel punto centrale lato top e nel punto f lato bottom facendo riferimento alla figura 4.22. In figura 4.23a abbiamo fittato la banda con una funzione pseudo-Voigt che risulta composta da due componenti: una a bassa frequenza (2330 cm<sup>-1</sup>) e una, più intensa, ad alta frequenza (2332 cm<sup>-1</sup>). In figura 4.23b invece è la componente a bassa frequenza (2329 cm<sup>-1</sup>) ad essere più intensa, e la banda risultate mostra una spalla centrata a 2331 cm<sup>-1</sup>. In entrambi i casi le due componenti sono shiftate di  $\simeq 2$  cm<sup>-1</sup>. Quando la cella è posizionata con

## 4.2 Compressione del GO in azoto

---

il lato bottom verso la lente focalizzatrice dello spettrometro, focalizziamo direttamente il campione di GO, pertanto la componente a bassa frequenza è probabilmente dovuta agli assorbimenti delle molecole di gas fra gli strati di GO. D'altra parte nelle acquisizioni lato top sarà l'azoto massivo a dare un contributo maggiore con aumento di intensità della componente ad alta frequenza.

In seguito ai risultati conseguiti, abbiamo deciso di irraggiare un nuovo campione di GO a potenze di 100 mW e irraggiando per più tempo. Prima del caricamento sono stati acquisiti gli spettri Raman del GO deposto sul gasket, e del GO all'interno della DAC, oltre ad uno spettro IR del solo campione fuori dalla DAC (figure 4.24 e 4.25).

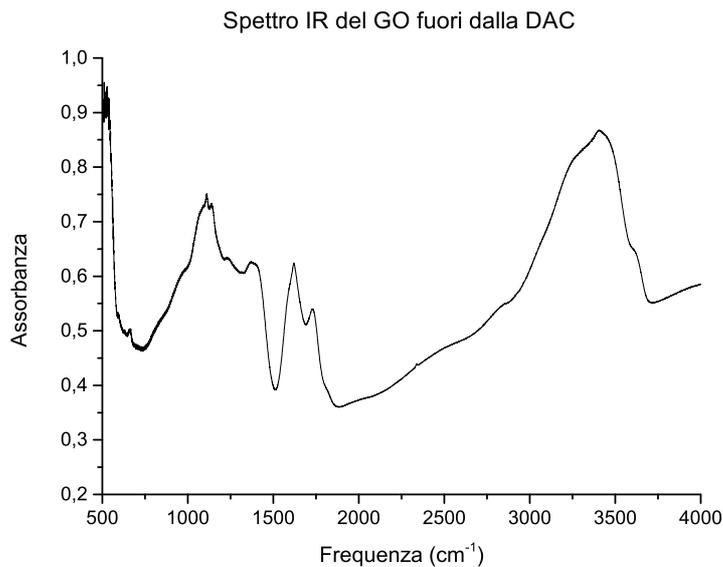
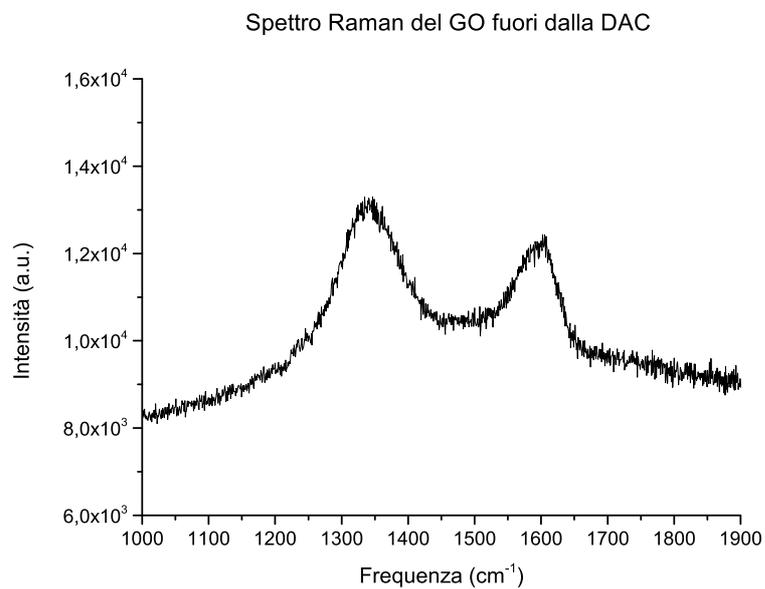


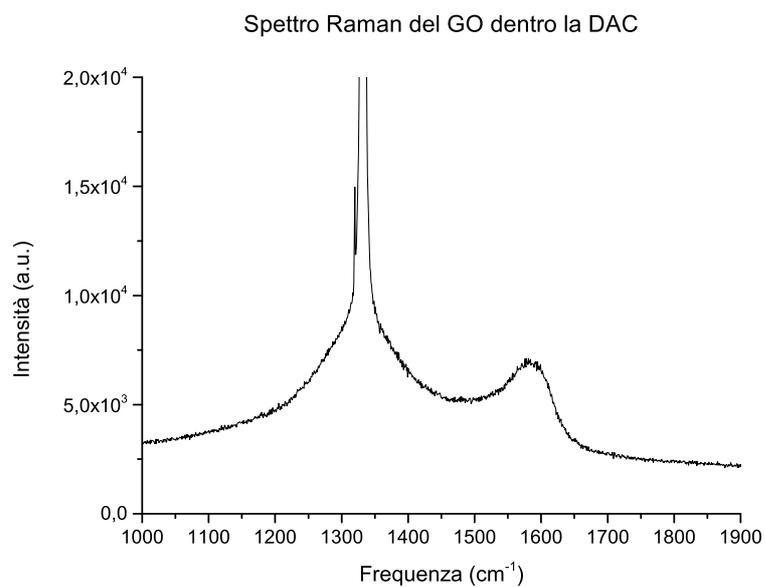
Figura 4.24: *Spettro IR del campione fuori dalla DAC.*

## 4.2 Compressione del GO in azoto

---



(a)



(b)

Figura 4.25: Le figure mostrano le bande Raman D e G del campione di ossido di grafene fuori e dentro la DAC. In 4.25b la banda D si sovrappone con il picco del diamante. In questo caso infatti anche i diamanti della DAC danno segnale Raman.

## 4.2 Compressione del GO in azoto

---

Una volta caricato il campione con  $N_2$  (tecnica del cryloading) lo manteniamo ad una pressione costante di  $\simeq 1,9$  GPa e cominciamo ad irraggiarlo con una radiazione laser a 514,5 nm e 100 mW di potenza. Il campione verrà irraggiato complessivamente tre volte per periodi di 1 ora, 3 ore e 5 ore. Nelle figure 4.26, 4.27, vengono riportati gli spettri IR del campione prima e dopo ogni irraggiamento. Focalizzeremo la nostra attenzione soprattutto sulle bande di assorbimento della  $CO_2$  a 663 e a 2345  $cm^{-1}$ .

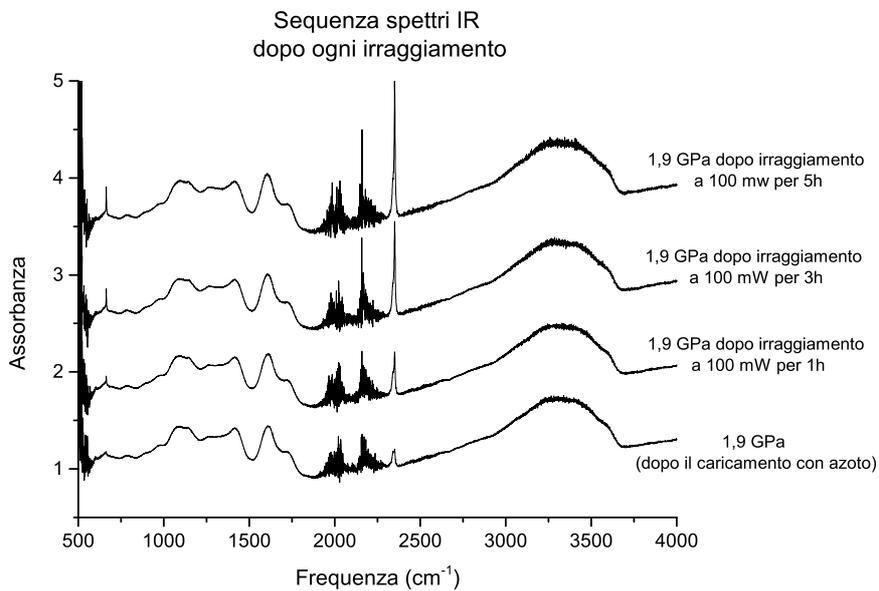


Figura 4.26: Spettro IR del campione dopo ogni irraggiamento. I principali cambiamenti si presentano intorno a 2340  $cm^{-1}$  e a 663  $cm^{-1}$  dove si ha un incremento delle bande della  $CO_2$ .

## 4.2 Compressione del GO in azoto

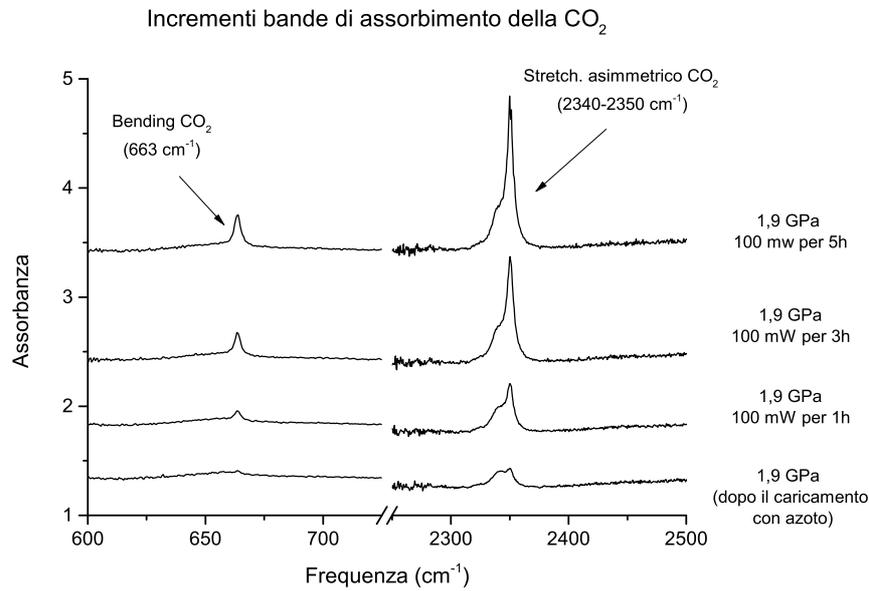


Figura 4.27: Particolare delle bande della CO<sub>2</sub> a 2340 cm<sup>-1</sup> e 663 cm<sup>-1</sup>.

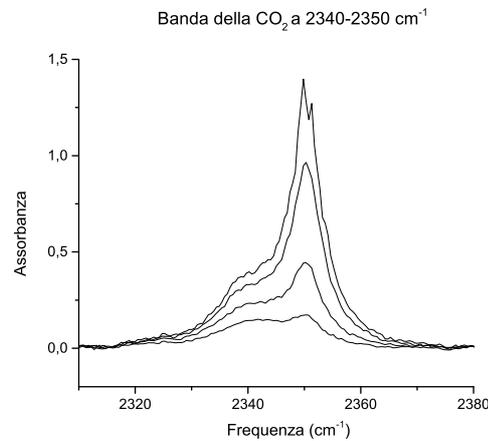


Figura 4.28: La figura evidenzia l'incremento della banda asimmetrica centrata a 2345 cm<sup>-1</sup>.

L'aumento di intensità delle bande è consistente con il rilascio di CO<sub>2</sub> da parte del campione, in seguito al fotirraggiamento. Nell'esperimento con l'argon il picco dell'anidride carbonica cresceva di intensità in seguito ad un aumento di pressione. In entrambi i casi la banda centrata 2345 cm<sup>-1</sup> risulta

## 4.2 Compressione del GO in azoto

asimmetrica (vedi figura 4.28). Dal fitting si ottengono due componenti una a bassa frequenza centrata a  $2340\text{ cm}^{-1}$  e una ad alta frequenza intorno a  $2350\text{ cm}^{-1}$  (vedi figura 4.29). Quest'ultima subisce un incremento maggiore rispetto alla prima, come viene evidenziato in tabella 4.1. La banda a bassa frequenza oltre ad essere meno intensa si allarga progressivamente con l'irraggiamento.

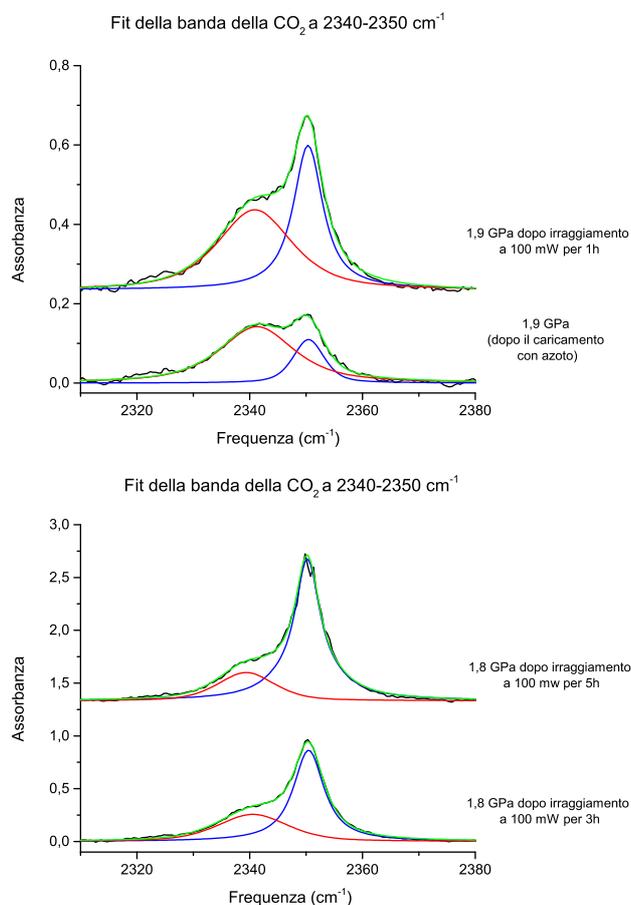


Figura 4.29: *Fit della banda relativa allo stretch. asimmetrico della CO<sub>2</sub> prima e dopo ogni irraggiamento. L'asimmetria della banda viene evidenziata dalle due componenti: una banda meno intenso e slargata (in rosso) a bassa frequenza, e una banda più intensa e affilata (in blu) che sembra sdoppiarsi in un doppietto in seguito all'irraggiamento condotto a 100 mw per 5 ore.*

## 4.2 Compressione del GO in azoto

	Pressione (GPa)	Area componente a bassa frequenza	Area componente ad alta frequenza
Post cryloading	1,9	3,17	0,94
I° irraggiamento	1,9	4,48	3,52
II° irraggiamento	1,9	4,90	8,66
III° irraggiamento	1,9	5,08	12,46

Tabella 4.1: Area delle componenti della  $CO_2$  dopo ogni irraggiamento.

I due lati della cella, come già detto in precedenza, non sono equivalenti e gli spettri Raman dell'azoto presentano alcune differenze se si confronta la vista top con la vista bottom; ad esempio, la banda dell'azoto dal lato bottom è meno intensa. Le bande del GO sono praticamente identiche e, per semplicità, verranno riportate solo quelle dal lato bottom (fig. 4.30).

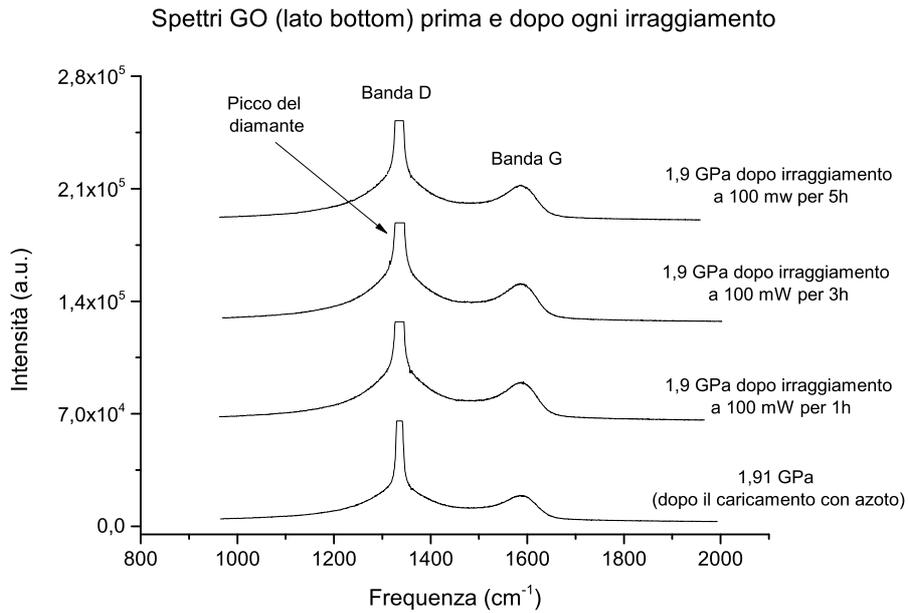


Figura 4.30: Le bande D e G del GO acquisiti con cella orientata in vista bottom. Partendo dal basso abbiamo lo spettro del campione dopo il cryloading alla pressione di 1,9 GPa, e gli spettri alla pressione di 1,8 GPa dopo ogni irraggiamento

Come già osservato per la banda IR relativa allo stretch. asimmetrico della  $CO_2$ , anche nella regione del modo di stretch. dell'azoto, lo spettro

## 4.2 Compressione del GO in azoto

Raman presenta un doppietto non risolto. Nel caso della  $\text{CO}_2$  era stato ipotizzato che questo potesse differenziare le molecole dentro e fuori gli strati. Nel caso dell'azoto la differenza in frequenza tra le due bande, come risulta dalla procedura di deconvoluzione con funzioni pseudo-Voigt (figure 4.31 e 4.32), è di circa  $1 \text{ cm}^{-1}$  invece dei  $\simeq 10 \text{ cm}^{-1}$  osservati per la  $\text{CO}_2$ .

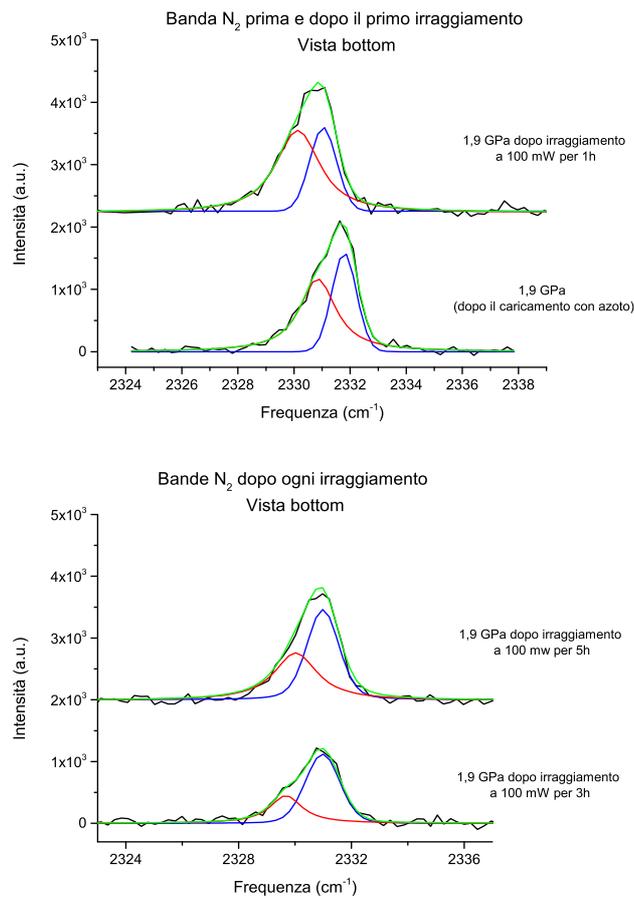


Figura 4.31: Fit della bande dell'azoto prima e dopo ogni irraggiamento. Gli spettri sono stati acquisiti dal lato bottom dove è presente una minore quantità di  $\text{N}_2$  massivo. L'asimmetria della banda viene evidenziata dalle due componenti: una banda meno intensa (in rosso) a bassa frequenza, e una banda più intensa (in blu) ad alta frequenza

## 4.2 Compressione del GO in azoto

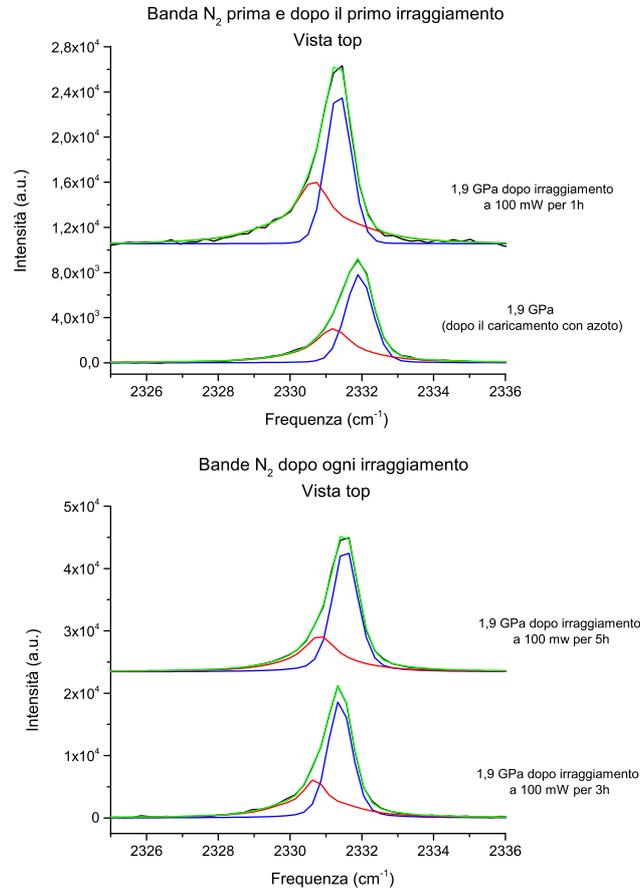


Figura 4.32: *Fit della bande dell'azoto prima e dopo ogni irraggiamento. Gli spettri sono stati acquisiti dal lato top dove è presente una maggiore quantità di N<sub>2</sub> massivo. L'asimmetria della banda viene evidenziata dalle due componenti: una banda meno intensa (in rosso) a bassa frequenza, e una banda più intensa (in blu) ad alta frequenza*

L'asimmetria della banda potrebbe perciò essere un'evidenza che l'azoto si trovi in luoghi diversi: la maggior parte è azoto libero e si colloca nello spazio tra GO e diamanti (N<sub>2</sub> *bulk*), e una minima parte potrebbe essere penetrata all'interno del campione, fra gli strati di GO. Abbiamo quindi deciso di effettuare un *carotaggio* Raman. Il carotaggio consiste nell'acquisire spettri mantenendo il sistema di focalizzazione/raccolta fisso e muovendo, invece, la cella lungo questa direzione. In questo modo possiamo sondare

## 4.2 Compressione del GO in azoto

diverse regioni (all'interno, e appena al di fuori della superficie del GO), cercando di evidenziare il segnale dell'azoto fra gli strati.

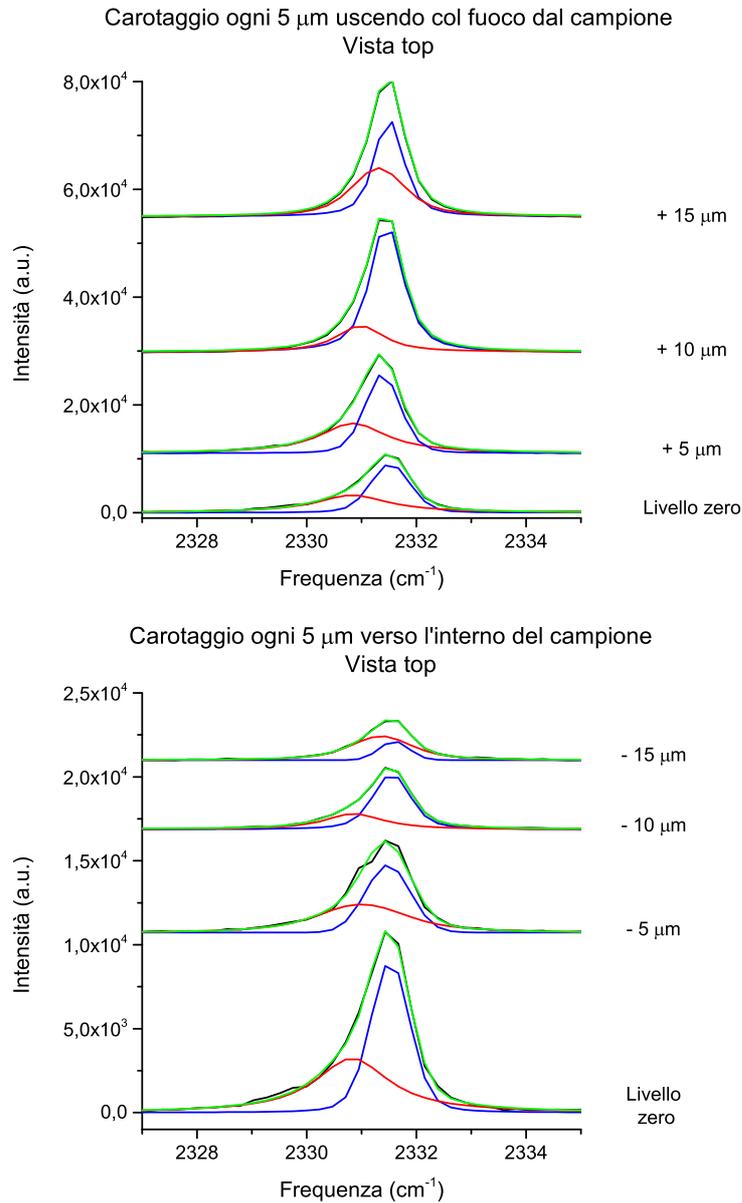


Figura 4.33: Lo spettro indicizzato con livello zero indica che il fuoco è sulla superficie del GO. Gli spostamenti positivi si riferiscono a carotaggi fuori dal campione quindi a distanza sempre più grande dalla superficie del GO. Gli spostamenti negativi ci portano, invece, direttamente dentro al campione.

## 4.2 Compressione del GO in azoto

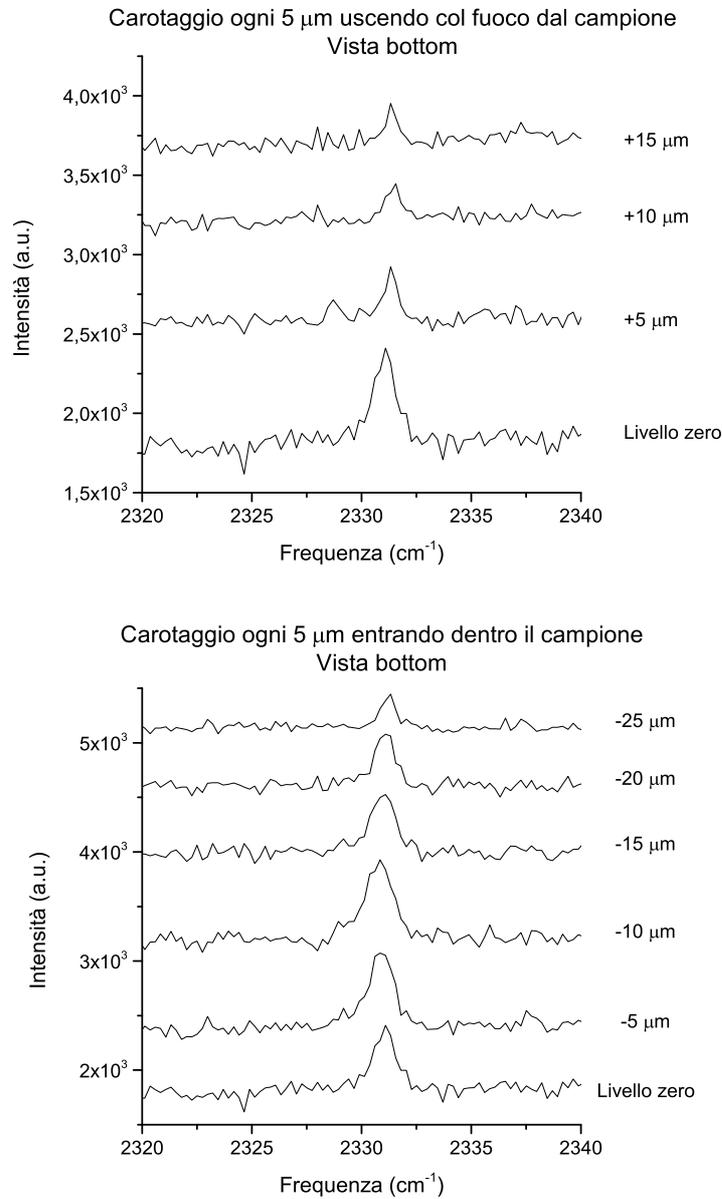


Figura 4.34: Carotaggio lato bottom con spostamenti interni positivi e spostamenti positivi, per punti al di sopra della superficie del campione

La cella verrà orientata sia dal lato top che dal lato bottom e la lente verrà focalizzata in un punto centrale del campione. Ci sposteremo di 5 micron sia verso l'interno che verso l'esterno e ad ogni step faremo un'acquisizione da 100 secondi con il reticolo a 1800. Ogni spettro mostrato in figura si

## 4.2 Compressione del GO in azoto

riferisce al GO alla pressione di 1,8 GPa. In figura 4.33a la banda aumenta di intensità. Ciò può essere spiegato considerando che stiamo focalizzando aree in cui vi è una concentrazione di azoto libero via via maggiore; ci stiamo spostando verso l'azoto bulk. D'altra parte quando ci inseriamo all'interno del campione l'intensità delle bande diminuisce. Per quanto riguarda la forma delle bande si notano alcune differenze che potrebbero essere imputate a vari fattori. Dal lato bottom (vedi figura 4.34) osserviamo una perdita di intensità sia ad uscire che ad entrare. Con la cella in questa posizione la quantità di azoto bulk è molto piccola. E' probabile che la quantità maggiore si trovi proprio a contatto con la superficie del GO (livello zero). Dal lato bottom l'asimmetria delle bande è maggiormente visibile e la componente a bassa frequenza risulta visibile soprattutto per gli spettri "ad uscire" di -5 e -10  $\mu\text{m}$ .

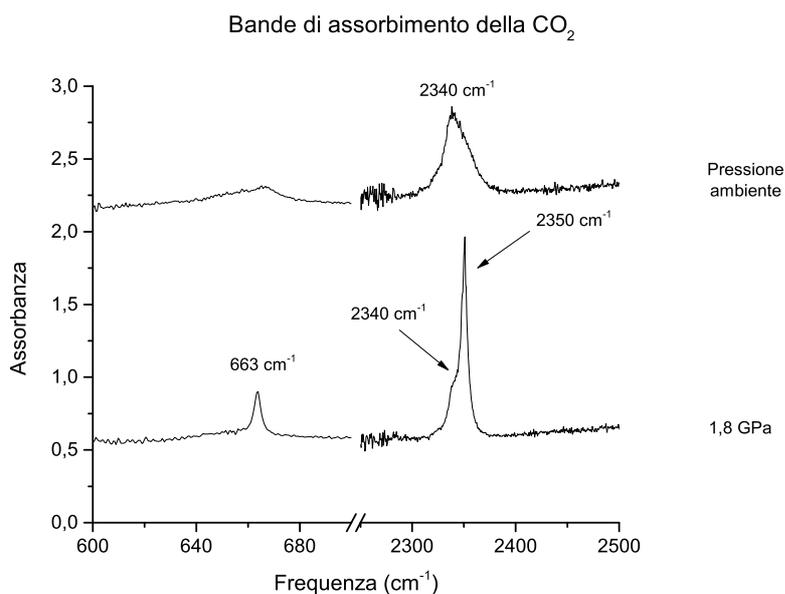


Figura 4.35: *Bande di assorbimento della  $\text{CO}_2$ .*

Successivamente la pressione viene diminuita procedendo a step fino a pressione ambiente. Acquisiremo volta volta spettri IR e spettri Raman da ambo i lati della cella. Il fitting della banda della  $\text{CO}_2$  a pressione ambiente richiede due componenti: una ad alta frequenza (in *blu*) e una a bassa fre-

## 4.2 Compressione del GO in azoto

---

quenza (in *rosso*) vedi figura 4.36. La diminuzione di intensità della banda ad alta frequenza con la decompressione era già stata osservata nel precedente esperimento con l'argon. Questo comportamento è opposto a quello osservato in seguito all'irraggiamento, e si ha un aumento di intensità del picco a bassa frequenza.

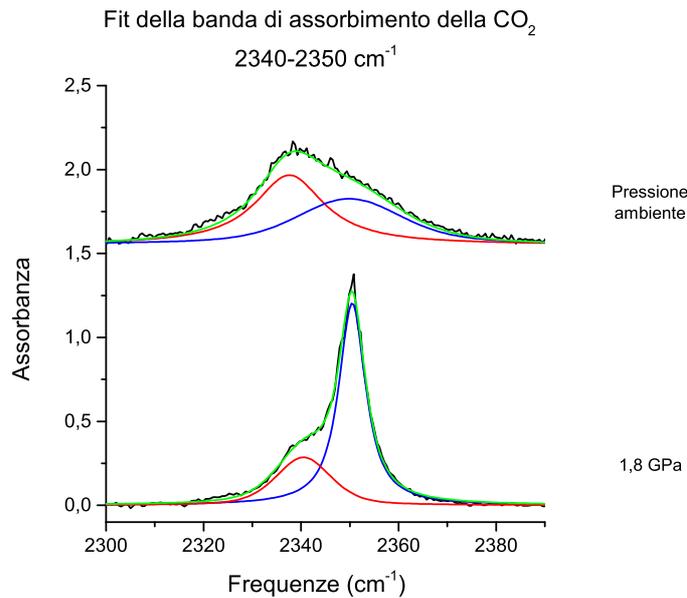


Figura 4.36: *Fit della banda di assorbimento della CO<sub>2</sub>.*

Le bande Raman dell'azoto mantengono quasi inalterata la propria forma. Con la diminuzione della pressione si verifica uno shift verso lunghezze d'onda minori (vedi figura 4.37). Questo è un risultato atteso e abbiamo sfruttato proprio questo fenomeno per valutare la pressione esistente in cella (vedi capitoli precedenti).

## 4.2 Compressione del GO in azoto

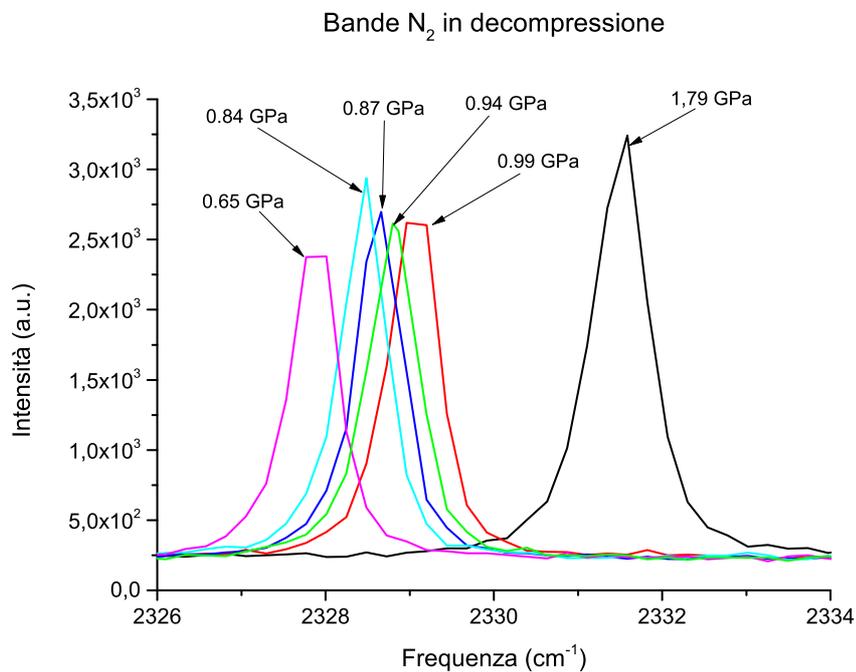


Figura 4.37: *Bande Raman dell'azoto al diminuire della pressione. Il seguente fenomeno, lo shift verso sinistra, è stato utilizzato per valutare la pressione con l'equazione di Akahama*

Una volta arrivati a pressione ambiente (DAC aperta) le molecole di azoto escono dalla cella e quelle eventualmente rimaste fra gli strati sono troppo poche per poter dare un segnale apprezzabile. Per capire se è successo realmente qualcosa conviene confrontare gli spettri IR e Raman prima e dopo l'esperimento.

## 4.2 Compressione del GO in azoto

---

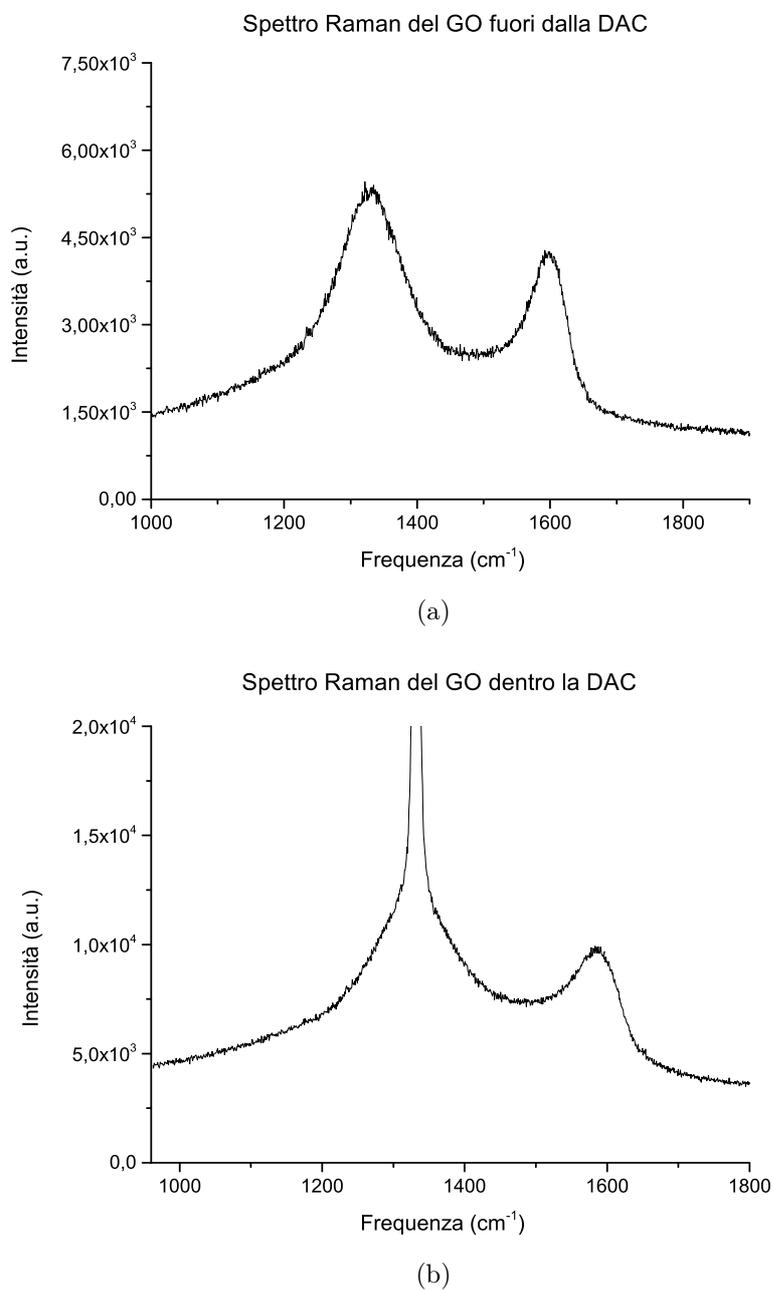


Figura 4.38: *Le figure mostrano le bande Raman D e G del campione di ossido di grafene fuori e dentro la DAC. In 4.38b la banda D si sovrappone con il picco del diamante. In questo caso infatti anche i diamanti della DAC danno segnale Raman.*

## 4.2 Compressione del GO in azoto

---

Confrontando direttamente le figure 4.25 e 4.38 non possiamo capire se è successo realmente qualcosa. Un risultato comunque interessante è il fatto che il GO non si modifica con le alte pressioni mostrando una certa stabilità. Tuttavia se calcoliamo le aree di ogni banda e confrontiamo i risultati, prima e dopo i cicli di irraggiamento, notiamo che qualcosa è effettivamente cambiato. Nella tabella seguente sono riportati i rapporti D/G ad inizio e fine esperimento. Considerando gli spettri acquisiti sul recuperato abbiamo un aumento nel valore del rapporto del 10 % (vedi tabella 4.2).

<b>Rapporto D/G (GO in cella)</b>	
GO appena depresso	2,14
Prima di irraggiare	2,27
Dopo l'irraggiamento	2,44
Recuperato	3,35

Tabella 4.2: *Rapporto fra le aree delle bande D e G prima e dopo l'esperimento.*

Per quanto riguarda gli spettri IR la figura 4.39 mette a confronto il campione ad inizio e fine esperimento durante il quale il GO viene compresso, decompresso e irraggiato. Quello che otteniamo alla fine è un GO stressato e il confronto con il materiale iniziale non è probabilmente indicativo di avvenuti cambiamenti. Notiamo tuttavia che gli spettri IR non si modificano significativamente ad eccezione di alcuni assorbimenti che però non possono essere interpretati in maniera significativa.

## 4.2 Compressione del GO in azoto

---

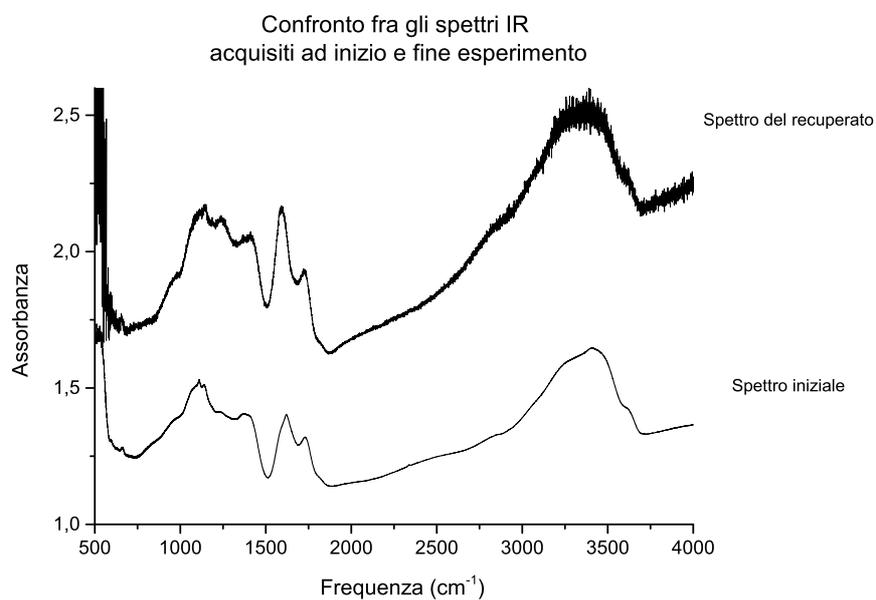


Figura 4.39: *Gli spettri IR nella figura si riferiscono a quelli acquisiti ad inizio e fine esperimento.*

# Capitolo 5

## Discussione

Il nostro lavoro di tesi si è incentrato sullo studio delle proprietà strutturali e della reattività dell'ossido di grafene ad alta pressione. Il composto è stato compresso in presenza di argon o azoto per verificarne la stabilità strutturale in pressione. Abbiamo inoltre sottoposto il GO ad irraggiamento cercando di stimolarne la reattività e la possibilità di funzionalizzarlo con atomi di azoto. Lo scopo è quello di trovare un metodo alternativo per creare un GO N-dopato che sia stabile e che possa essere utilizzato come agente catalizzante. Nel nostro esperimento è stata utilizzata la cella ad incudine di diamante che ha permesso di effettuare analisi Raman e IR del campione sotto pressione. L'ossido di grafene caricato con argon, è stato compresso fino a 30 GPa procedendo a passi di  $\simeq 1$  GPa, e dopo ogni aumento di pressione veniva lasciato a "riposare" per alcune ore per verificarne la stabilità in pressione e per vedere se subiva riarrangiamenti strutturali con cinetiche lente. La pressione nel caso dell'azoto è stata mantenuta sotto i 2,5 GPa, pressione alla quale la sostanza passa allo stato solido. Il GO caricato con azoto è stato inoltre sottoposto a cicli di irraggiamento di durata variabile (da 1 a 5 ore) con luce laser visibile (514,5 nm) ad una potenza di 100 mW. Entrambi i campioni sono stati successivamente riportati a pressione ambiente e caratterizzati spettroscopicamente. Le tecniche spettroscopiche, FTIR e Raman, si sono rivelate uno strumento potente per monitorare l'os-

---

sido di grafene. Gli spettri IR sono stati acquisiti nella regione compresa fra 500 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  in cui il GO presenta molte bande caratteristiche dovute agli assorbimenti dei gruppi funzionali presenti sul piano basale e sui bordi della struttura. Attraverso la spettroscopia Raman abbiamo osservato sia gli assorbimenti dell'azoto che del GO.

Il grafene e i derivati della grafite sono stati a lungo studiati per le loro proprietà meccaniche e per l'elevata stabilità strutturale. Nel corso del nostro lavoro abbiamo scoperto che anche l'ossido di grafene presenta elevata resistenza meccanica. Anche se gli spettri IR evidenziano che i campioni tendono a rilasciare  $\text{CO}_2$  durante la compressione, non si osservano particolari cambiamenti: le alte pressioni non alterano in maniera significativa l'ossido di grafene. Infatti lo spettro IR acquisito sul campione recuperato dopo la compressione con Ar a 30 GPa, risulta molto simile a quello acquisito inizialmente, e lo stesso vale per gli spettri Raman. Questi sono caratterizzati da due bande ravvicinate corrispondenti agli assorbimenti dei carboni ibridati  $\text{sp}^3$  e  $\text{sp}^2$ . L'intensità della banda G è proporzionale alla grandezza dei domini  $\text{sp}^2$  ed è quindi legata alla forma grafitica dell'ossido. L'intensità della banda D è invece proporzionale al numero di gruppi funzionali e difetti presenti sui bordi e sul piano basale del grafene (C ibridati  $\text{sp}^3$ ). Facendo il rapporto delle intensità relative a ciascuna banda otteniamo informazioni sul grado di disordine del sistema. Un aumento del rapporto potrebbe significare una crescita dei domini  $\text{sp}^3$  e quindi formazione di nuovi difetti o legami, mentre la diminuzione è correlata alla crescita dei domini  $\text{sp}^2$  e quindi alla struttura ordinata del GO. Dal fit delle bande di assorbimento Raman dell'ossido di grafene abbiamo trovato che il rapporto D/G aumenta impercettibilmente in modo lineare con la pressione mentre, quando riportiamo il sistema a pressione ambiente, il valore diminuisce. Questo significa che i cambiamenti avvenuti durante la compressione sono piccoli e reversibili e che il composto non subisce particolari modifiche strutturali. I risultati ottenuti sono inoltre una conferma indiretta che gli atomi di argon sono penetrati all'interno della struttura. In linea teorica, quando applichiamo una pressione elevata su

---

film sovrapposti di materiale, questi tenderanno a compattarsi diminuendo la distanza reciproca e collassando l'uno sull'altro. Nel caso di un composto come quello studiato la pressione avrebbe comportato l'avvicinamento delle funzionalità ossigenate presenti sul piano basale. I gruppi elettrofili in uno spazio così confinato avrebbero in qualche modo dovuto interagire portando la struttura ad un riarrangiamento verso una conformazione più stabile. Siccome non abbiamo osservato cambiamenti negli spettri IR e Raman, siamo propensi a pensare che gli strati mantengano una certa distanza. L'inserimento di atomi di argon ha impedito perciò agli strati di collassare sorreggendo l'intera struttura. Quello che abbiamo osservato va ad ampliare e confermare quanto scritto in letteratura riguardo all'inserzione di molecole all'interno del GO multistrato. La presenza di molecole come acqua, anidride carbonica, alcool etilico e ammoniaca è stata dimostrata attraverso analisi spettroscopica confermando l'enorme importanza assunta da queste sostanze da un punto di vista strutturale e di reattività.

Un altro fatto molto importante è che il composto tende a sviluppare anidride carbonica. L'analisi FTIR mostra che in seguito ad irraggiamento e compressione si ha un incremento dell'intensità delle bande relative allo stretching antisimmetrico e al bending della CO<sub>2</sub>. A pressione ambiente tali assorbimenti sono centrati rispettivamente a 2336 e 663 cm<sup>-1</sup> e tendono a spostarsi verso frequenze maggiori all'aumentare della pressione. In seguito al rilascio di anidride carbonica si suppone che il GO tenda a perdere delle funzionalità ossigenate evolvendo verso una forma parzialmente ridotta che presenta però ancora molti domini sp<sup>3</sup>. Infatti sia gli spettri IR che Raman non subiscono nel loro complesso particolari modifiche. Se si considera l'assorbimento relativo allo stretching asimmetrico ad una pressione di 2,2 GPa, noteremo che la banda associata, presenta asimmetria. Il fitting con funzioni pseudo-Voigt, richiede due componenti: una a bassa frequenza centrata a 2340 cm<sup>-1</sup> e una ad alta frequenza shiftata di circa 10 cm<sup>-1</sup>. Quando irraggiamo o aumentiamo la pressione la componente ad alta frequenza subisce un incremento maggiore. La presenza di un doppietto in corrispondenza

---

di questo assorbimento significa che vi sono due contributi: uno, è presumibilmente dovuto alle molecole di anidride carbonica libera e l'altro alle molecole presenti fra gli strati. Il picco a frequenza più alta viene attribuito alle molecole di CO<sub>2</sub> libera; infatti, oltre al valore della frequenza, il picco appare anche meno largo dell'altro, due evidenze attese per molecole meno interagenti. I nostri risultati sperimentali inoltre confermano quanto descritto in molte pubblicazioni: lo sviluppo di anidride carbonica viene osservato quando il GO idrato è sottoposto a blando riscaldamento. L'ossido da noi utilizzato deriva da una sospensione acquosa quindi è probabile che rechi al suo interno molecole d'acqua, ritenute responsabili proprio dello sviluppo di gas. L'irraggiamento, che noi abbiamo utilizzato per indurre reattività con azoto, determina un aumento di temperatura, in seguito all'assorbimento della radiazione laser da parte del GO. Riteniamo che sia proprio l'aumento di temperatura indotta dall'irraggiamento a determinare sviluppo di gas. La CO<sub>2</sub> che si sviluppa deriva dalle funzionalità ossigenate presenti sul piano basale del grafene. Si ritiene che i gruppi principalmente coinvolti siano le funzionalità epossidiche che danno vita ad una reazione di scambio con acqua i cui effetti sono, oltre che lo sviluppo di gas, la formazione di difetti e crepe sul piano basale.

Molto del nostro lavoro si è incentrato sull'identificazione di una evidenza spettroscopica dell'avvenuto riempimento degli strati con N<sub>2</sub> ed Ar. Per molecole polari come acqua e ammoniaca la penetrazione avviene spontaneamente a pressione ambiente [2, 12, 15, 17, 47]. Grazie alle interazioni ioniche e non ioniche con le funzionalità ossigenate, le molecole d'acqua riescono ad entrare facilmente in un ambiente così confinato. Per sostanze stabili e apolari reattive come argon e azoto la penetrazione è tutta da dimostrare. Nella compressione con argon le nostre conclusioni, che riguardano l'avvenuta inserzione degli atomi di Ar tra gli strati, sono solo indirette e basate sulla mancanza di un collasso della struttura a pressione di 30 GPa. Nel caso dell'azoto otteniamo un'ulteriore verifica dall'analisi dello spettro Raman. La pressione per il campione preparato con azoto è stata mantenuta sotto

---

i 2,5 GPa, pressione alla quale la sostanza passa allo stato solido; in modo da garantire che le molecole di  $N_2$  abbiano mobilità sufficiente per penetrare all'interno degli strati. La banda Raman dell'azoto appare asimmetrica con due componenti, le cui intensità relative cambiano a seconda del lato della cella investigato. Infatti, lo strato di GO è depositato su un diamante, e separato dall'altro diamante da azoto bulk. Lo spettro Raman dell'azoto, acquisito con la cella orientata in modo che la radiazione incidente attraversi la porzione di azoto libero prima di colpire il campione, presenta una componente ad alta frequenza più intensa centrata a  $2332\text{ cm}^{-1}$  e shiftata di  $2\text{ cm}^{-1}$  dalla componente a bassa frequenza. Il fatto che vi siano due componenti significa che l'azoto è presente in due intorni diversi. L'opposto si verifica invertendo il lato di ingresso del laser. La componente a bassa frequenza viene perciò attribuita all'assorbimento delle molecole di azoto presenti fra i piani di GO; la componente ad alta frequenza invece è associata agli assorbimenti delle molecole di azoto libere e la sua intensità aumenta quando orientiamo la cella dalla parte dell'azoto bulk. Per convalidare ulteriormente le nostre osservazioni abbiamo effettuato un carotaggio Raman. Il carotaggio consiste nell'acquisire spettri mantenendo il sistema di focalizzazione/raccolta fisso e muovendo, invece, la cella lungo questa direzione. In questo modo possiamo sondare diverse regioni (all'interno, e appena al di fuori della superficie del GO), cercando di evidenziare il segnale dell'azoto fra gli strati. La cella è stata orientata in entrambe le direzioni rispetto al fascio laser che è stato focalizzato in un punto centrale del campione. Le acquisizioni dal lato dell'azoto bulk mostrano che man mano che ci allontaniamo dalla superficie del GO verso la regione in cui è presente azoto libero l'intensità della banda ad alta frequenza aumenta, mentre quando ci inseriamo all'interno del campione l'intensità delle bande diminuisce. Dall'altro lato l'intensità della banda è complessivamente minore e presenta asimmetria con il massimo spostato verso frequenze minori, confermando perciò l'assegnamento proposto.

Il campione come già detto è stato irraggiato per diversi periodi di tempo e con potenze da 100 e 500 mW. La radiazione laser viene assorbita dal

---

GO con lo scopo di indurre una reazione foto-catalizzata con le molecole di azoto presenti fra gli strati. Tuttavia gli spettri IR acquisiti dopo ogni irraggiamento non mostrano significative variazioni, se si eccettua una maggiore produzione di CO<sub>2</sub> da ricondurre ad un presumibile aumento di temperatura, così come non sono stati osservati picchi relativi a legami carbonio-azoto. D'altra parte la scarsa reattività era attesa, in quanto abbiamo utilizzato una molecola inerte come l'azoto.

## Capitolo 6

### Conclusioni

Nel nostro lavoro di tesi abbiamo studiato le proprietà strutturali e la reattività dell'ossido di grafene ad alta pressione. Il grafene e i derivati della grafite vengono studiati in chimica e in campo biomedico perchè possono essere funzionalizzati con una grande varietà di molecole. Attraverso la funzionalizzazione creiamo degli ambienti di lavoro ideali per la sintesi e la catalisi di molte reazioni: le sostanze 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. Questi materiali hanno inoltre elevata resistenza meccanica, sono disperdibili in acqua e solventi polari e possono comportarsi sia come isolanti che come conduttori. Il nostro lavoro si è concentrato sulla caratterizzazione del materiale ad alta pressione per verificarne l'elasticità strutturale e sulla possibilità di sintetizzare un GO N-dopato sfruttando l'alta pressione e l'irraggiamento. I campioni utilizzati sono stati caricati con argon e azoto in fase liquida attraverso la tecnica del cryloading. Nella prima parte dell'esperimento il GO caricato con argon è stato portato ad una pressione di 30 GPa, caratterizzandolo spettroscopicamente con analisi FTIR e Raman. I risultati ottenuti confermano che il GO è un materiale molto stabile che presenta una grande resistenza meccanica con elevata capacità di resistere allo stress indotto dall'alta pressione. I piani di GO possiedono l'elasticità sufficiente che per-

---

mette al composto di adattarsi alle drastiche condizioni a cui è sottoposto, dimostrando, inoltre, che l'integrità strutturale dipende dalla presenza di sostanze fra gli strati di ossido. Gli atomi di argon grazie all'azione dell'alta pressione, penetrano all'interno della struttura e ne impediscono il collasso. La conferma diretta verrà ottenuta quando il composto sarà caratterizzato per diffrazione a raggi X.

Nell'esperimento con azoto, abbiamo osservato che la banda Raman relativa allo stretching della molecola di  $N_2$  è asimmetrica. Come per il caso dell'anidride carbonica abbiamo supposto che la presenza di più componenti sia da imputare a molecole presenti in interni diversi. E' stata infatti evidenziata, dall'analisi Raman, una differenza tra la risposta spettrale delle molecole fra gli strati e quelle che circondano il GO. Ulteriori verifiche, per escludere che tali effetti siano dovuti alla temperatura, sono però necessarie.

In letteratura vengono riportati esperimenti simili che descrivono il comportamento del GO in presenza di acqua, alcool, e sostanze polari. La distanza fra strati di GO adiacente aumenta a temperatura e pressione ambiente a causa dell'inserzione di molecole all'interno della struttura. Tuttavia, per sostanze poco reattive come argon e azoto, questo comportamento è tutto da verificare e in questo senso l'analisi ai raggi X farebbe luce sul comportamento della spaziatura in funzione della pressione.

Lo sviluppo di  $CO_2$  da parte del materiale idrato sottoposto a blando riscaldamento è stato ampiamente descritto in letteratura. Nel nostro lavoro abbiamo trovato che l'anidride carbonica si sviluppa anche in seguito ad aumenti di pressione ed irraggiamenti. Nel secondo caso, è probabile che il rilascio di gas sia dovuto al riscaldamento indotto dall'irraggiamento stesso. Gli spettri FTIR hanno mostrato che la banda relativa allo stretching asimmetrico della  $CO_2$  risulta costituita da due componenti relative alle molecole libere e a quelle presenti fra gli strati. Questa evidenza sperimentale va ad aggiungersi ed ampliare la documentazione relativa alla degradazione del GO con sviluppo di gas, confermando quanto osservato da Acik e Eigler [12, 17].

La funzionalizzazione del GO con atomi di azoto non è stata dimostrata

---

in quanto gli spettri acquisiti sul recuperato finale non mostrano evidenze della formazione di legami C-N anche se presentano alcune differenze con gli spettri acquisiti sul campione iniziale. Per poter avvalorare queste supposizioni dobbiamo realizzare altri esperimenti magari utilizzando altre tecniche analitiche come ad esempio la spettroscopia XPS, che fornirebbe indicazioni anche sul tipo di legame.

Come già osservato, quando irraggiamo l'ossido di grafene con una radiazione visibile, l'assorbimento di fotoni determina un riscaldamento del campione. L'aumento di temperatura è solo locale e vincolato al punto che viene irraggiato; l'ossido di grafene ha una conducibilità termica limitata e gli incrementi di temperatura nel resto del materiale sono presumibilmente minori. Uno degli esperimenti in ottica futura riguarderà proprio il riscaldamento del GO caricato con azoto sotto pressione, fino a 200°C. I risultati di questo esperimento verranno confrontati con quelli ottenuti con l'irraggiamento per verificare che il trattamento con radiazione elettromagnetica di energia  $h\nu$ , conduca a risultati simili. Un altro interessante obiettivo in ottica futura per questo genere di studi sarà quello di sintetizzare un ossido di grafene N-dopato utilizzando molecole più reattive, quali ad esempio l'ammoniaca. Continueremo sempre sulla strada dell'alta pressione e dell'irraggiamento analizzando i risultati per via spettroscopica e mediante l'ausilio della diffrattometria a raggi X. Gli studi e gli esperimenti, effettuati nel corso della nostra tesi, sono risultati necessari per capire se fosse possibile sfruttare molecole stabili come l'azoto molecolare per funzionalizzare gli strati di GO inducendone la reattività con radiazione elettromagnetica. Questo avrebbe aperto la strada a nuovi ed interessanti processi di sintesi basati sull'utilizzo di sostanze semplici, non inquinanti che siano facili da gestire, anche in ottica dello sviluppo su scala industriale.

# Bibliografia

- [1] Owen C. Compton, Dmitriy A. Dikin, Karl W. Putz, L. Catherine Brinson, and SonBinh T. Nguyen, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 892–896
- [2] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 228-240
- [3] Yanwu Zhu ,Shanthi Murali ,Weiwei Cai ,Xuesong Li ,Ji Won Suk ,Jeffrey R. Potts , and Rodney S. Ruoff, *Adv. Mater.*, **2010**, 22, 3906–3924
- [4] Ziyin Lin, Yan Liu e Ching-ping Wong, *Langmuir*, **2010**, 26, 20, 16110–16114
- [5] F. A. Gorelli, L. Ulivi, M. Santoro, R. Bini, *Phys. Rev. Lett*, **1999** 83, 20, 4093
- [6] P. F. McMillan, *Nat. Matter.*, **2002** 1, 19
- [7] V. Schettino, R. Bini, *Phys. Chem. Phys.*, **2003** 5, 1951
- [8] V. Schettino, R. Bini, *Chem. Soc. Rev.*, **2007** 36, 869
- [9] D. Chelazzi, M. Ceppatelli, M. Santoro, R.Bini, V. Schettino, *Nat. Mat.*, **2004** 3, 470
- [10] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, *Science*, **2002** 295, 2058,

## BIBLIOGRAFIA

---

- [11] L. Ciabini, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, 88, 8
- [12] Siegfried Eigler, Christoph Dotzer, Andreas Hirsch, Michael Enzelberger, e Paul Muller, *Chemistry of Materials*, **2012**, 000, 1276-1282
- [13] Silvina Cervený, Fabienne Barroso-Bujans, Angel Alegria, and Juan Colmenero, *J. Phys. Chem.*, **2010**, 114, 2604–2612
- [14] Ayrat M. Dimiev, Lawrence B. Alemany, and James M. Tour†, *American Chemical Society*, **2013**, 7, 1, 576–588
- [15] Eric C. Mattson, Kanupriya Pande, Miriam Unger, Shumao Cui, Ganhua Lu, M. Gajdardziska-Josifovska, Michael Weinert, Junhong Chen, and Carol J. Hirschmugl, *J. Phys. Chem.*, **2013**, 117, 10698–10707
- [16] Huichao Chen, Fugen Sun, Jitong Wang, Wencheng Li, Wenming Qiao, Licheng Ling, and Donghui Long, *J. Phys. Chem.*, **2013**, 1-38
- [17] M. Acik, C. Mattevi, C. Gong, G. Lee, K. Cho, M. Chhowalla e Y. J. Chabal, *American Chemical Society*, **2010**, 4, 5861-5868
- [18] D. W. Lee, L. De Los Santos V., J. W. Seo, L. Leon Felix, A. Bustamante D., J. M. Cole, and C. H. W. Barnes†, *J. Phys. Chem.*, **2010**, 114, 5723–5728
- [19] Yuichi Akahama, Haruki Kawamura, *Chemical Physics Letters*, **2004**, 400, 326–330
- [20] M. Santoro, *Optical Spectroscopy at High Pressure*, in *High-Pressure Physics*, edited by J. Loveday, Scottish Graduate Series, CRC Press; New York, 2012; pag. 111- 129
- [21] B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. London*, **1859**, 149, 249–259
- [22] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1989**, 31, 1481–1487

## BIBLIOGRAFIA

---

- [23] W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 1339
- [24] U. Hofmann and R. Holst, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1939**, 72, 754–771.
- [25] G. Ruess, *Monatsh. Chem.*, **1946**, 76, 381–417
- [26] M. Mermoux, Y. Chabre and A. Rousseau, *Carbon*, **1991**, 29, 469–474.
- [27] W. Scholz and H. P. Boehm, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 369, 327–340.
- [28] T. Nakajima, A. Mabuchi and R. Hagiwara, *Carbon*, **1988**, 26, 357–361.
- [29] T. Nakajima and Y. Matsuo, *Carbon*, **1994**, 32, 469–475.
- [30] H. He, T. Riedl, A. Lerf and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 19954–19958.
- [31] Lerf, H. He, M. Forster and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **1998**, 102, 4477–4482.
- [32] A. Lerf, H. He, T. Riedl, M. Forster and J. Klinowski, *Solid State Ionics*, **1997**, 101–103, 857–862.
- [33] A. Lerf, A. Buchsteiner, J. Pieper, S. Schöttl, I. Dekany, T. Szabo and H. P. Boehm, *J. Phys. Chem. Solids*, **2006**, 67, 1106–1110.
- [34] A. Buchsteiner, A. Lerf and J. Pieper, *J. Phys. Chem.*, **2006**, 110, 22328–22338.
- [35] H. P. Boehm and W. Scholz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1965**, 335, 74–79.
- [36] D. Hadzi and A. Novak, *Faraday Trans.*, **1955**, 51, 1514
- [37] T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis and I. Dekany, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 2740–2749.

## BIBLIOGRAFIA

---

- [38] 39 T. Szabo, E. Tombacz, E. Illes and I. Dekany, *Carbon*, **2006**, 44, 537–545.
- [39] M.M. Hantel, T. Kaspar, R. Nesper, A. Wokaun R. Kötz, *Electrochemistry Communications*, **2011**, 13, 1, 90-92
- [40] A. V. Talyzin, B. Sundqvist, T. Szabo, and V. Dmitriev, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 309-313
- [41] Alexandr V. Talyzin, Bertil Sundqvist, Tamas Szabo , Imre Dekany, and Vladimir Dmitriev, *American Chemical Society*, **2009**, 131, 18445–18449
- [42] Alexandr V. Talyzin and Serhiy M. Luzan, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 114, 15, 7004-7006
- [43] Yasumichi Matsumoto, Michio Koinuma, Shintaro Ida, Shinya Hayami, Takaaki Taniguchi, Kazuto Hatakeyama, Hikaru Tateishi, Yusuke Watanabe, and Satoru Amano, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 115, 19280-19286
- [44] Fuchi Liu, Nujiang Tang, Tao Tang, Yuan Liu, Qian Feng, Wei Zhong and Youwei Du, *Appl. Phys. Lett.*, **2013**, 103, 123108
- [45] Seung Hun Huh *Thermal Reduction of Graphene Oxide (www.intechopen.com)*, **2009**
- [46] Cheng Gong, Muge Acik, Ramin M. Abolfath, Yves Chabal, and Kyeongjae Cho, *J. Phys. Chem.*, **2012**, 116, 9969–9979
- [47] Ayrat Dimiev, Dmitry V. Kosynkin, Lawrence B. Alemany, Pavel Chaguine, and James M. Tour, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 49, 1362, 1366
- [48] Jingzhi Shang, Lin Ma, Jiewei Li1, Wei Ai1, Ting Yu1, e Gagik G. Gurzadyan, *Scientific report*, **2012**, 2, 1-8

## BIBLIOGRAFIA

---

- [49] Qi Lai, Shifu Zhu, Xueping Luo, Min Zou, and Shuanghua Huang, *AIP Advances*, **2012**, 2
- [50] Alexandr V. Talyzin, Vladimir L. Solozhenko, Oleksandr O. Kurakevych, Tamàs Szabò, Imre Dèkany, Alexandr Kurnosov, and Vladimir Dmitriev, *Angew. Chem. Int.*, **2008**, 47, 8268–8271
- [51] M. I. M. Scheerboom and J. A. Schouten, *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105, 7, 2553-2560

## Ringraziamenti

*I miei più sentiti ringraziamenti sono rivolti a tutto il gruppo di ricerca del LENS, in particolare a Roberto, Matteo e Demetrio per le spiegazioni, sempre esaurienti e precise, per l'infinità disponibilità e la gentilezza con cui mi hanno accolto, permettendomi di svolgere un lavoro in un ambiente serio e stimolante. Un sincero grazie va a tutta quanta la mia famiglia: al babbo Giorgio, alla mamma Ilaria, a Checco e in particolare alla nonna Giovanna, per il continuo supporto e l'affetto che ogni giorno mi dimostrano. Grazie anche agli amici, che con le risate, le avventure, le prese in giro, hanno reso la mia esperienza universitaria indimenticabile.*