

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Funzionalizzazione di derivati grafenici  
mediante tecniche chimico-meccaniche  
utilizzabili in membrane polimeriche per  
la separazione di gas**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Tiziano Mattia Vollaro

**RELATORE**

Prof. Loris Giorgini

**CORRELATORE**

Dott. Simone Ligi

Dott. Ing. Matteo Minelli

Dott. Ing. Davide Pierleoni

**Sessione III**

---

**Anno Accademico 2014-2015**



## INDICE

ABSTRACT.....	4
1. Introduzione.....	5
1.1 Grafene.....	5
1.2 Applicazione di grafene e derivati.....	9
1.3 Permeabilità dei gas.....	11
1.4 Membrane per la separazione dei gas.....	15
1.5 Proprietà barriera e separazione di gas di grafene e derivati.....	17
2. Scopo.....	19
3. Risultati e discussione.....	20
3.1 Ottimizzazione del processo di produzione per mezzo del ball mill.....	20
3.2 Prove produzione.....	28
3.3 Prove di funzionalizzazione del grafene.....	33
3.4 Analisi FT-IR del grafene funzionalizzato.....	38
3.5 Tecniche di deposizione del grafene.....	43
4. Conclusioni.....	50
5. Parte sperimentale.....	52
5.1 Strumentazione: Mulino a sfere.....	52
5.2 Permeometro.....	54
Bibliografia.....	57

## ABSTRACT

La Tesi di Laurea sperimentale tratta la produzione di membrane polimeriche ricoperte con coating grafenici mediante la tecnica del layer by layer per la separazione di miscele gassose. Il grafene utilizzato è stato prodotto in laboratorio mediante un mulino a sfere che ha portato contemporaneamente sia all'esfoliazione della grafite sia alla sua funzionalizzazione, mentre è stato utilizzato un ossido di grafene commerciale. I campioni sono stati preparati utilizzando sia membrane porose che non porose. Le membrane così preparate sono state testate al permeometro per verificarne la permeabilità a coppie di gas di interesse industriale, come H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

## 1. Introduzione

### 1.1 Grafene

Il grafene è una delle forme allotropiche del carbonio. È un composto bidimensionale, costituito da un singolo strato monoatomico di atomi di carbonio con ibridazione  $sp^2$ , dello spessore di 0,4 nm e disposti in una struttura esagonale a nido d'ape, con un legame carbonio-carbonio di 0,142 nm e angolo tra due atomi di  $120^\circ$  <sup>1</sup>. La sua scoperta avvenne a opera di due ricercatori dell'Università di Manchester, Andrej Gejm e Konstantin Novoselov <sup>2</sup>, e fu premiata nel 2010 con il premio Nobel per la Fisica.

Il grafene (Figura 1) presenta delle caratteristiche uniche; con la sua struttura può essere considerato come una membrana, ma allo stesso tempo possiede una grande resistenza meccanica, un'elevata conducibilità termica ed elettrica e un'altissima area superficiale. Questi aspetti rendono il grafene uno dei composti maggiormente studiati nel campo della fisica e della chimica dei materiali essendo molto promettente per la produzione di elettrodi miniaturizzati, di super capacitori, di celle a combustibile, come rinforzante per polimeri o per lo studio di celle solari di nuova generazione <sup>3</sup>.

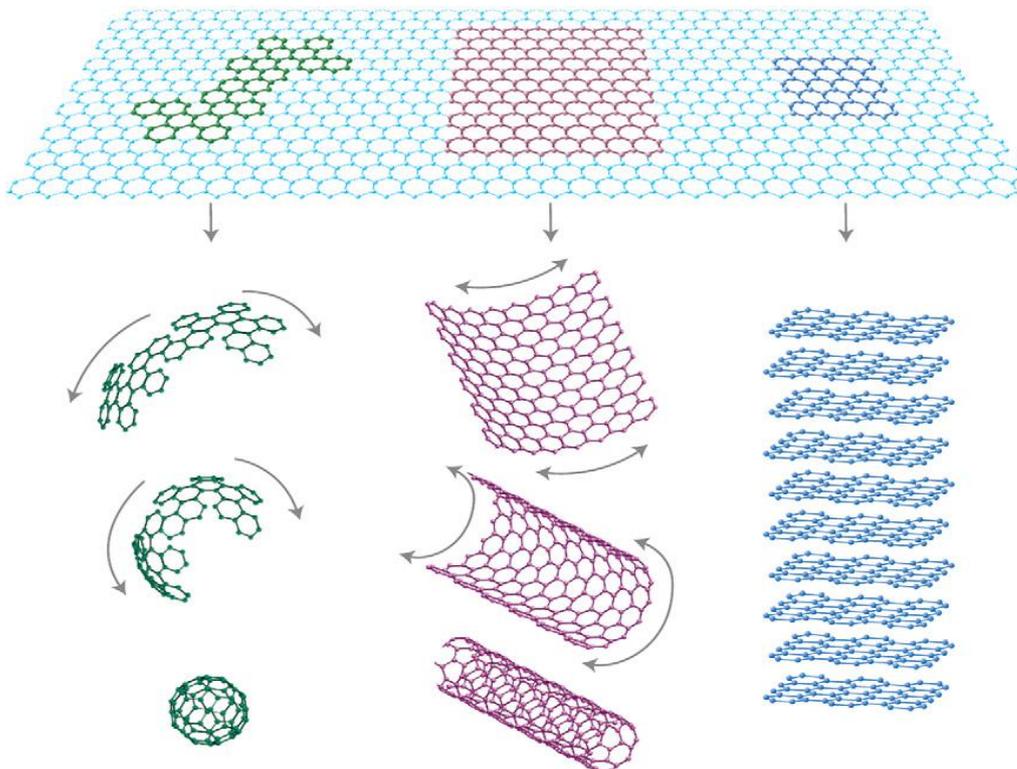


Figura 1. Grafene e altre forme allotropiche del carbonio

Nonostante il suo spessore monoatomico, il grafene può essere visto mediante un microscopio ottico (Figura 2) grazie alla sua capacità di assorbire una frazione di luce incidente, pari a circa il 2,3%<sup>4</sup>.

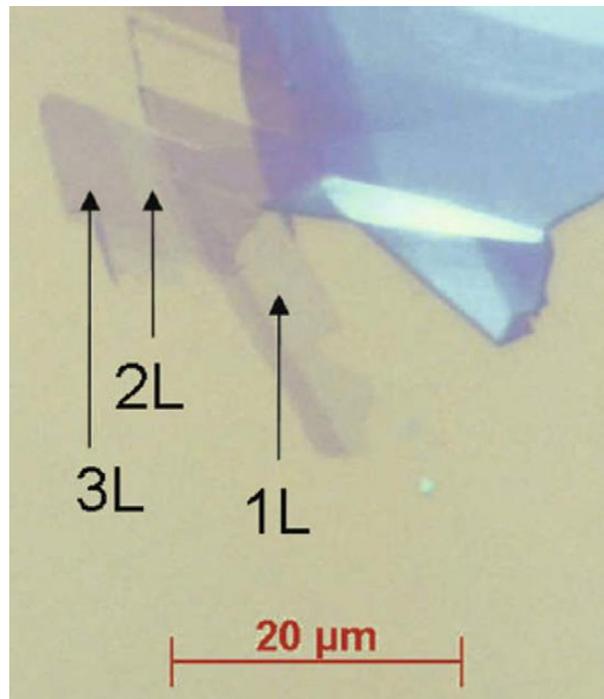


Figura 2. Grafene osservato al microscopio ottico

La natura fisica del grafene è dovuta alle proprietà caratteristiche della sua banda energetica che, in prossimità dei vertici della struttura esagonale, presenta un gap energetico nullo: infatti in questi punti, detti punti di carica neutra, la banda di valenza e quella di conduzione sono a contatto, caso unico tra tutti i semiconduttori<sup>5</sup>.

L'approccio più comune per produrre il grafene è quello top-down (Figura 3) in quanto permette di produrre discrete quantità di grafene a un costo non troppo elevato<sup>6</sup>. Partendo dalla grafite, costituita da foglietti di grafene sovrapposti e separati da 3,35 nm di distanza, la si esfolia fino a ottenere, teoricamente, i cristalli 2D a singolo strato<sup>7</sup>. È però praticamente impossibile riuscire ad avere con queste tecniche unicamente dei cristalli bidimensionali, ottenendo quindi sia del grafene a doppio strato sia del grafene multistrato. Facendo un'analisi spettroscopica delle varie tipologie di grafene si nota che gli spettri del grafene monostrato e a doppio strato sono molto simili tra loro, e possono quindi essere considerati praticamente uguali, gli spettri del grafene multistrato, che può presentare dai 3 ai 10 strati, sono invece sostanzialmente diversi e questo materiale può essere quindi considerato come un film sottile di grafite.

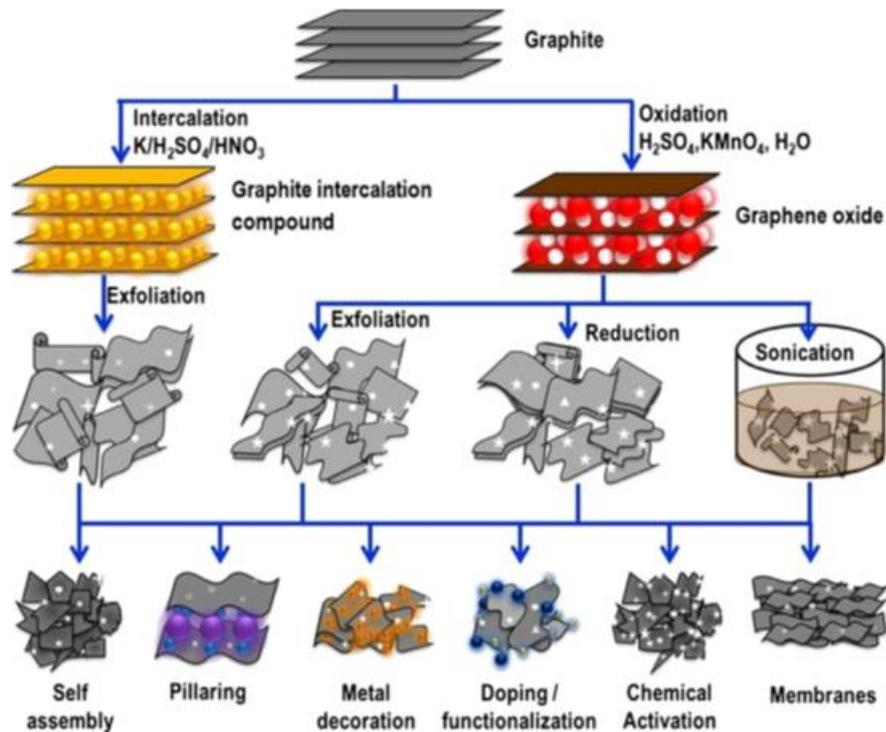


Figura 3. Produzione grafene top-down<sup>8</sup>

In alternativa il grafene può essere prodotto mediante un approccio bottom-up (Figura 4) partendo da precursori molecolari a base di carbonio. Queste tecniche permettono di ottenere un grafene a singolo strato anche di grandi dimensioni, ma sono processi molto costosi e che possono essere sfruttati solo su piccola scala<sup>9</sup>.

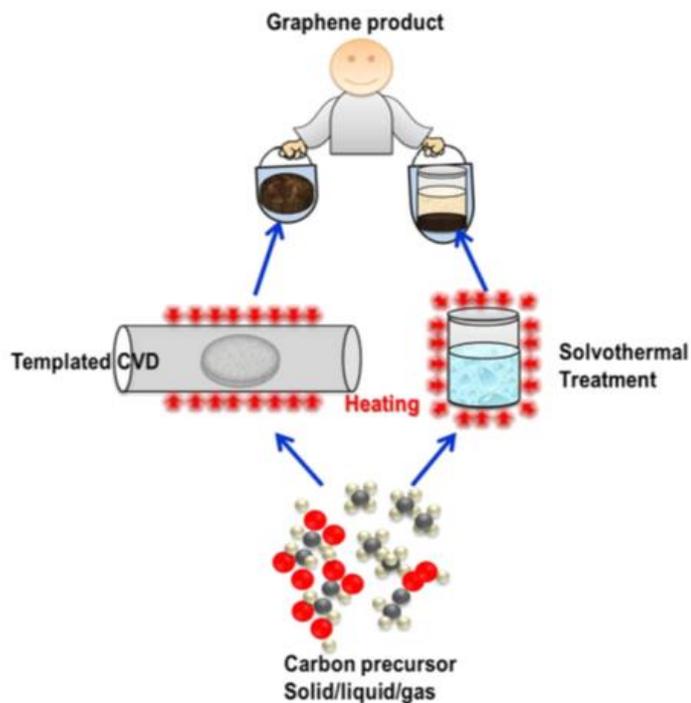


Figura 4. Produzione grafene bottom-up<sup>8</sup>

Una strada alternativa per la produzione del grafene è l'utilizzo di un derivato altamente ossidato della grafite, l'ossido di grafite, che presenta la stessa struttura lamellare, ma con i vari fogli di grafene più distanziati a causa dell'ingombro dei gruppi funzionali che si vengono a creare <sup>10</sup>. L'ossido di grafite (Figura 5) si ottiene ossidando in maniera spinta la grafite, trattandola con acido solforico e nitrico concentrati e permanganato di potassio seguendo il metodo Hummers <sup>11</sup>. Con questo processo si vengono a formare un gran numero di gruppi funzionali contenenti ossigeno sui singoli strati di grafene, i più numerosi dei quali sono i gruppi carbonilici e carbossilici, presenti principalmente sui lati dei foglietti grafenici, e quelli epossidici e ossidrilici presenti invece sul piano del grafene. L'ossido di grafite può poi essere esfoliato ottenendo dei foglietti monostrato di ossido di grafene, GO, un composto di colore marrone che, grazie alla presenza dei molti gruppi funzionali, è idrofilo e può essere disciolto facilmente in acqua e molti altri solventi. Oltre agli atomi di carbonio e a quelli di ossigeno, nell'ossido di grafene è presente un certo numero di atomi di idrogeno, non solo dovuti ai gruppi funzionali, ma presenti sui lati dei foglietti grafenici per saturare le vacanze di legame degli atomi di carbonio che si vengono a formare con l'esfoliazione dell'ossido di grafite.

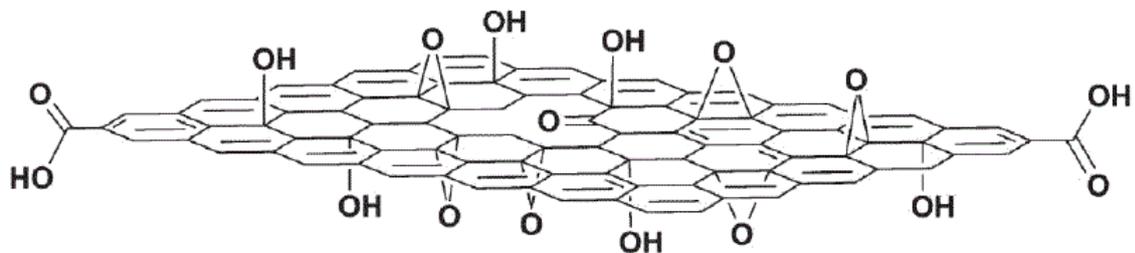


Figura 5. Struttura dell'ossido di grafene (GO)

Se si procede con un processo di riduzione del GO si può ottenere ossido di grafene ridotto <sup>12</sup>, il quale però si differenzia dal grafene puro (pristine graphene), poiché non si riesce a ripristinare la perfetta struttura atomica del grafene non ossidato, presentando un elevato numero di difetti nella sua struttura.

## 1.2 Applicazioni di grafene e derivati

Il grafene ha dimostrato di avere delle caratteristiche uniche, come l'area superficiale specifica teorica più elevata tra i composti conosciuti, stimata per 2600 m<sup>2</sup>/g di grafene, un'elevatissima mobilità elettronica anche a temperatura ambiente, di circa 250000 cm<sup>2</sup>/Vs<sup>13</sup>, una conducibilità termica eccezionale di 3000 W/mK<sup>14</sup>, e proprietà meccaniche uniche, avendo un modulo di Young di 1,0 TPa e una resistenza a rottura di 130 GPa<sup>15</sup>. Tutte queste proprietà hanno reso, il grafene e i suoi derivati, i materiali maggiormente studiati per molti campi di applicazione.

Date le elevate prestazioni meccaniche e le loro ridotte dimensioni, uno dei primi impieghi per cui il grafene e i suoi derivati sono stati pensati è stato l'utilizzo come additivo per polimeri, creando dei materiali compositi che hanno un incremento notevole della resistenza a trazione e del modulo di Young; ma si può utilizzare il grafene anche per migliorare altre proprietà delle matrici polimeriche, come la conducibilità elettrica, la conducibilità e la stabilità termica.

Anche l'elettronica è un campo di ricerca molto fiorente per chi studia il grafene: per i transistor a effetto di campo si sfrutta l'assenza di band gap tra la banda di valenza e quella di conduzione permettendo un'elevata mobilità elettronica con un rumore praticamente nullo.

Sempre nel campo dell'elettronica avanzata il grafene viene utilizzato per la creazione di apparecchiature flessibili, unendo le sue proprietà di conduttore e quelle meccaniche. È inoltre in fase di studio la possibilità di usare il grafene come conduttore per elettrodi trasparenti<sup>16</sup> e nelle celle fotovoltaiche<sup>17</sup>.

Il grafene ottenuto per riduzione del GO, grazie alla presenza di difetti nella sua struttura a nido d'ape, può essere invece utilizzato come elettrodo per batterie al litio, in quanto ha la possibilità di alloggiare all'interno dei difetti gli ioni litio<sup>18</sup>; gli stessi difetti possono essere sfruttati anche nelle celle a combustione per stoccare l'H<sub>2</sub><sup>19</sup>. Il GO ridotto viene inoltre utilizzato, quando opportunamente trattato, per la produzione di sensori ai gas, portando a ottimi risultati, anche per concentrazioni di gas da analizzare molto basse<sup>20</sup>.

Il grafene, oltre all'incremento di caratteristiche meccaniche ed elettriche, può essere utilizzato per ricoprire substrati sensibili: è stato infatti studiato il suo possibile utilizzo come strato protettivo, per prevenire l'ossidazione di metalli

sensibili <sup>21</sup>. Può poi essere utilizzato come barriera ai gas se incorporato all'interno di una matrice polimerica oppure se depositato su una membrana in modo ordinato <sup>22</sup>. Tali proprietà barriera possono essere di interesse per applicazioni nel campo del packaging, e anche per lo sviluppo di membrane per la separazione dei gas nel caso in cui si riesca a bloccare selettivamente il passaggio di un gas e non di quello di interesse.

Proprio quest'ultima caratteristica del grafene e del GO è alla base del presente lavoro di Tesi: abbiamo infatti cercato di modificare chimicamente il grafene durante un processo di esfoliazione meccanica, al fine di ottenere un derivato solubile in acqua con funzionalità che possano essere sfruttate per la ricopertura, mediante layer-by-layer, di film polimerici, per lo sviluppo di membrane per la separazione dei gas.

### 1.3 Permeabilità dei gas

Il trasporto di gas in sistemi polimerici densi può essere descritto dal modello di soluzione-diffusione, che prevede due passaggi fondamentali: in primo luogo avviene la dissoluzione del gas nella membrana, alla quale segue la diffusione nella matrice polimerica derivante dal gradiente di concentrazione del gas tra le due fasi.

La selettività di una membrana nel far passare maggiormente un gas rispetto a un altro dipende sia dalla struttura del polimero sia dal gas che deve attraversarlo, e si avrà un contributo di selettività dovuto sia dalla solubilità sia dalla diffusione: in base al tipo di membrana e di gas uno dei due fattori avrà un effetto maggiore e dominante.

Data la permeabilità  $P$  dei gas  $i$  e  $j$ , la selettività della membrana è definita come:

$$S\alpha_{i,j} = \frac{P_i}{P_j}$$

dove  $\alpha$  è definita come:

$$\alpha = \alpha_S \cdot \alpha_D$$

Il contributo dato dalla solubilità dipende dalla capacità della molecola di gas penetrante di condensare, dalla sua interazione con le macromolecole del polimero e dal volume libero che si ha tra le catene nelle quali le molecole di gas devono muoversi. Il contributo diffusivo invece dipende dalle dimensioni e dalla forma della molecola di gas e dalla mobilità delle catene macromolecolari del polimero.

La legge fisica che descrive il movimento diffusivo di una molecola attraverso una membrana a causa di un gradiente di concentrazione è la legge di Fick [1]:

$$J = -D \frac{dC}{dx} = D \frac{(C_1 - C_2)}{l}$$

mentre la variazione di concentrazione può essere valutata attraverso l'equazione differenziale [2]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \nabla^2 C$$

nell'ipotesi di coefficiente di diffusività  $D$  costante.

Trattando delle membrane polimeriche, il cui spessore è molto più piccolo rispetto alla larghezza, possiamo considerare che la diffusione del gas avvenga in modo monodimensionale, potendo quindi modificare l'equazione [2], si ottiene [3]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Questa trattazione è valida e rigorosa quando si ha a che fare con sistemi omogenei. Nella caratterizzazione di materiali multistrato, come nel caso presentato in questo lavoro di Tesi, le proprietà diffusive della membrana rivestita con coating grafenico sono misurate come permeabilità e diffusività efficaci, che non dipendono quindi dalle sole proprietà chimico-fisiche di ciascuna fase.

La tecnica di misura della permeabilità utilizzata è di tipo manometrico, ed è descritta nella norma ASTM D1434. In questa tipologia di prove, il flusso di gas puro che attraversa una superficie fissata di membrana viene determinato come aumento di pressione in un volume chiuso preventivamente tarato e ottimizzato per la misura di flussi diffusivi tipici di materiali a effetto barriera.

Dopo aver determinato lo spessore ( $l$ ) del campione, questo è stato caricato sull'apposita cella portacampione e, dopo un opportuno trattamento di desorbimento sottovuoto per tutta la notte, è stata applicata una differenza pressione di gas puro, mantenendo il sistema chiuso a entrambi i lati della membrana. È stato considerato che le due facce  $X=0$  e  $X=l$  fossero tenute a una concentrazione di gas costante  $C_1$  e  $C_2$ . Queste considerazioni possono essere ritenute valide in quanto, avendo le membrane un effetto barriera ai gas, i flussi di materia che le attraversano sono relativamente bassi.

Dopo un certo tempo il sistema raggiunge uno stato stazionario, nel quale la concentrazione del gas disciolto nella membrana rimane costante in tutti i suoi punti. Naturalmente, essendo il nostro un impianto chiuso, lo stato stazionario si può avere solo per un determinato periodo di tempo, per noi sufficiente effettuare le prove di permeabilità, e cioè finché la pressione a valle è abbastanza bassa e trascurabile rispetto a quella che c'è a monte, e questo dipende dal tipo di membrana e dalle sue caratteristiche e dal gas testato.

Considerando le condizioni nelle quali i campioni sono testati, l'equazione utilizzata per determinare la diffusione secondo la legge di Fick diventa [4]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \rightarrow \frac{d^2 C}{dx^2} = 0$$

Facendo l'integrale di questa nuova equazione si ottiene [5]:

$$\frac{C - C_1}{C_2 - C} = \frac{X}{l}$$

Quest'ultima equazione rappresenta il profilo di concentrazione lineare che si ha all'interno della membrana.

Se vogliamo determinare invece il flusso del permeante che attraversa la membrana allo stato stazionario, possiamo sfruttare la legge di Fick [1]:

$$J = -D \frac{dC}{dx} = D \frac{(C_1 - C_2)}{l}$$

Nel caso di diffusione di specie gassose, la forza motrice del trasporto è una differenza di pressione anziché la differenza di concentrazione; per questo motivo, può essere convenientemente descritta la concentrazione della specie come prodotto fra la solubilità e la pressione di gas, secondo la legge di Henry. Per i casi in cui la legge di Henry non ha riscontro pratico, viene definito un coefficiente di solubilità medio  $S_m$ , quindi [6]:

$$P \cdot (p_1 - p_2) = D \cdot S_m \cdot (p_1 - p_2)$$

Secondo il modello soluzione-diffusione, quindi, il prodotto fra il coefficiente di diffusione e il coefficiente di solubilità  $S_m$  prende il nome di Permeabilità  $P$ , che corrisponde alla portata in volume di gas, per unità di tempo, attraverso una parete di sezione e spessore unitari sotto una differenza di pressione unitaria secondo l'equazione [7]:

$$J = P \frac{(p_1 - p_2)}{l}$$

Partendo da questa, con i dati ottenuti durante le prove sulle membrane, si può quindi determinare la permeabilità al gas testato.

Considerando valida, alle condizioni sperimentali, la legge dei gas ideali, in quanto il valore della pressione che si ha a valle della membrana è molto basso

e resta pressoché costante, il valore assoluto della densità di flusso di materia che esce dalla membrana in condizioni stazionarie può essere calcolato mediante l'equazione [8]:

$$|J|_{st} = \left( \frac{dp_1}{dt} \right)_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{V}{RT} \cdot \frac{l}{A}$$

Potendo quindi determinare la permeabilità mediante l'equazione [9]:

$$P = \frac{-|J|_{st} \cdot l}{p_1 - p_2} = - \left( \frac{dp_1}{dt} \right)_{t \rightarrow \infty} \cdot \frac{V}{RT} \cdot \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{(p_1 - p_2)}$$

Con  $V$  che è il volume del serbatoio a valle del sistema e  $A$  l'area superficiale della membrana testata sottoposta alla pressione  $p_1$ .

L'unità di misura più comune per esprimere la permeabilità è il Barrer, definito come:

$$1 \text{ Barrer} = \frac{10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}}$$

in cui il valore  $\text{cm}^3(\text{STP})$  è il volume che il gas permeato occupa in condizione standard, e cioè a temperatura di  $0^\circ\text{C}$  e pressione di 1 atm.

Per confrontare l'effetto barriera tra una membrana con supporto e una membrana senza supporto è più corretta la valutazione della permeanza, definita anche Transfer Rate, determinata dall'equazione [10]:

$$TR = - \frac{|J|_{st}}{p_1 - p_2} = \frac{P}{l}$$

## 1.4 Membrane per la separazione di gas

A livello industriale i processi di separazione sono estremamente dispendiosi sia per quanto riguarda l'energia necessaria per poter operare sia per l'investimento iniziale richiesto: possono infatti arrivare a consumare anche la metà dell'energia dell'intero processo produttivo e richiedere grandi impianti e apparecchiature per effettuare la separazione<sup>23</sup>. La ricerca di nuovi metodi di separazione è quindi un campo in continua evoluzione, nel tentativo di trovare nuove strade che permettano di abbattere i costi e rendere così più competitivi i nuovi impianti, ed è proprio in questo scenario che si inserisce la ricerca di nuove membrane polimeriche per la separazione di gas<sup>24</sup>.

Sono diversi i processi di separazione attualmente in uso che potrebbero essere sostituiti da processi a membrana<sup>25</sup>, in quanto sono già in competizione con questi, e sono allo studio nuove tecnologie per renderli maggiormente concorrenziali<sup>26</sup>.

La produzione di ossigeno e azoto a elevata purezza, ad esempio, viene eseguita mediante distillazione criogenica, in tutto simile alla normale distillazione, ma che opera alle bassissime temperature di liquefazione di ossigeno e azoto. Si tratta di un processo che richiede molta energia e apparecchiature idonee alle condizioni di utilizzo, per questo motivo la possibilità di avere delle membrane che riescano a separare O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a elevata purezza non solo consentirebbe un risparmio notevole, ma permetterebbe una diversa gestione dell'approvvigionamento, permettendo addirittura agli utilizzatori di avere dei piccoli impianti di separazione da utilizzare solo quando necessario, senza dover dipendere dai grandi distributori di gas puri.

Altri sistemi di separazione che potrebbero essere sostituiti dai processi a membrana sono il pressure swing adsorption, o PSA, tecnica molto utilizzata per rimuovere CO<sub>2</sub> e CO da reazioni di steam reforming così da purificare l'H<sub>2</sub>, che prevede di pressurizzare una miscela di gas e di farne adsorbire uno su un substrato di zeoliti, silice o carboni attivi che funge da setaccio molecolare così da separarlo, recuperandolo in un secondo momento abbassando la pressione.

Per ottenere gas naturale puro, la CO<sub>2</sub> viene invece rimossa mediante processi di adsorbimento chimico, facendo passare la miscela gassosa in apparecchiature di adsorbimento piene di liquido nel quale sono disciolte specie chimiche che

possono reagire e sequestrare la molecola che si vuole rimuovere (Figura 6) <sup>27</sup>. La differenza di pressione che si ha a valle e a monte di un processo a membrana, con questa che permette il passaggio preferenziale di uno dei due gas, è la forza motrice che spinge uno dei due componenti della miscela gassosa a passare dalla zona ad alta pressione verso la zona di bassa pressione dove viene recuperato il prodotto desiderato. Questi processi richiedono quindi un apporto di energia più limitato, dovuto alla compressione del gas per fornire la forza motrice sufficiente affinché il processo di separazione sia abbastanza rapido <sup>28</sup>.

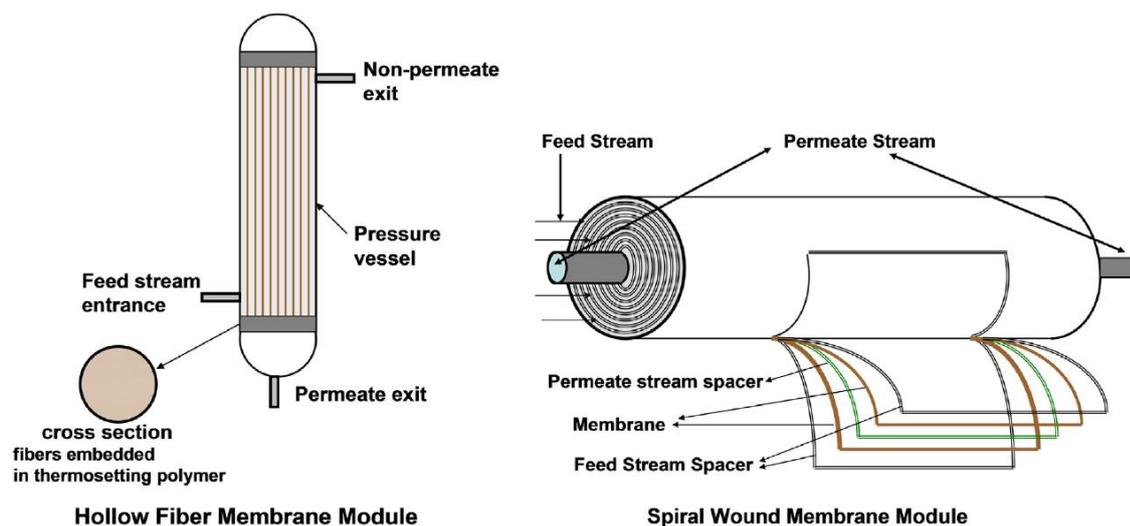


Figura 6. Schemi di moduli a membrana a spirale e a fibre <sup>27</sup>

Attualmente solo una decina di polimeri sono alla base della produzione della maggior parte delle membrane per separazione, ma negli ultimi anni sono molti i nuovi polimeri che hanno mostrato buone proprietà di selettività e permeabilità <sup>29</sup>. In aggiunta alle membrane omogenee per separazione dei gas, sono stati messi a punto molti sistemi eterogenei che possono beneficiare delle caratteristiche di selettività e permeabilità dei diversi composti di cui sono costituite. In particolare l'additivazione e il coating dei polimeri con grafene e derivati sono di notevole interesse in quanto permettono di incrementare l'effetto barriera e la capacità di separare i gas delle membrane e possono essere applicati mediante tecniche di ricoprimento che non danneggiano il substrato.

## 1.5 Proprietà barriera e separazione di gas di grafene e derivati

Il grafene ha per sua natura elevatissime prestazioni meccaniche, termiche ed elettriche. Data la sua struttura compatta e l'elevata densità di carica degli anelli aromatici condensati, la cui barriera energetica, nel momento in cui un gas monoatomico come l'elio si avvicina al centro di uno degli anelli, è stata calcolata avere un valore di 18,8 eV, presenta anche delle ottime proprietà barriera impedendo, di fatto, il passaggio di qualsiasi gas <sup>30</sup>. È però molto complicato e costoso riuscire ad ottenere un singolo layer di grafene senza imperfezioni; il grafene inoltre è difficilmente solubile in solventi comuni, rendendo più complicata la sua applicazione.

Per questo motivo la strategia utilizzata per poter sfruttare le proprietà barriera ai gas del grafene su larga scala si è focalizzata sull'utilizzo del GO, costituito da foglietti di grafene fortemente ossidati e funzionalizzati, in quanto ha il vantaggio di potersi disciogliere in acqua e in altri solventi comuni, grazie ai molti gruppi funzionali contenenti ossigeno, e di poter essere prodotto facilmente su larga scala. Da un punto di vista pratico, l'effetto barriera del GO si ottiene quando è distribuito in modo uniforme e sequenziale su un supporto polimerico, in quanto il gas dovrà penetrare tra i vari strati e trovare un percorso tra i foglietti impaccati. Sfruttando poi la diversa larghezza e lunghezza dei canali che si possono formare, cambiando ad esempio le caratteristiche strutturali dei fogli di GO o il modo in cui questi sono disposti nel materiale composito, si può cercare di facilitare il passaggio di un gas rispetto a un altro, rendendo quindi possibile la loro separazione. Il GO ha un effetto setaccio (Figura 7), poiché solo le molecole che avranno giusta geometria e ingombro sterico potranno passare attraverso di esso con un'adeguata facilità, mentre le altre avranno molta difficoltà.

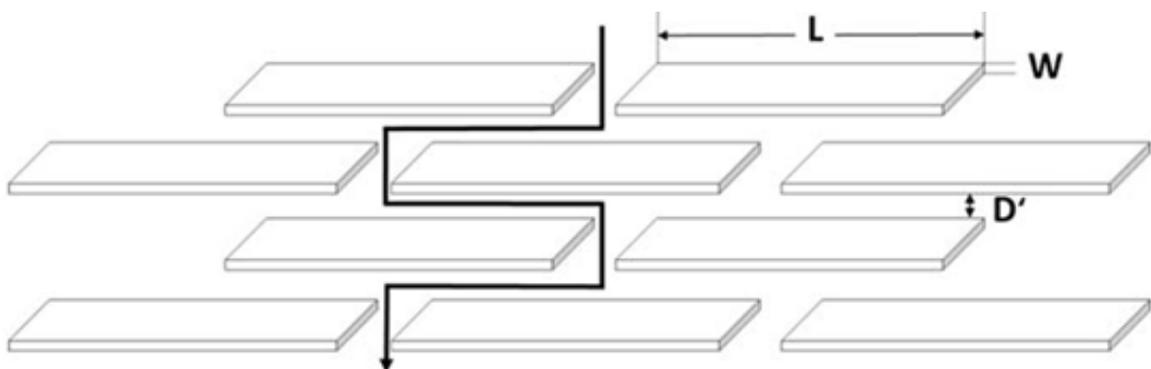


Figura 7. Schema della diffusione di un gas attraverso i foglietti di grafene

Il GO ha però il problema di avere un costo produttivo piuttosto elevato, poiché richiede l'uso di un processo che utilizza reagenti molto pericolosi. Inoltre, i gruppi funzionali che si formano nella sua struttura di anelli aromatici condensati, generando difetti che aumentano la distanza tra gli strati successivi di GO, possono creare canali e percorsi preferenziali per le molecole di gas, abbassando quindi le sue prestazioni di effetto barriera.

Un'altra strada percorribile per sfruttare le proprietà barriera del grafene prevede l'incorporazione di nanoderivati grafenici in una matrice polimerica <sup>31</sup>. In questo modo, un gas, una volta disciolto all'interno del polimero dovrebbe seguire un lungo e tortuoso percorso attorno ai filler grafenici prima di riuscire a raggiungere l'altra faccia della membrana. Naturalmente i materiali compositi polimero/grafene avranno miglioramenti sia per la resistenza meccanica sia per la stabilità termica, ma un limitato effetto barriera data la tortuosità ridotta rispetto a un coating ben impaccato sulla superficie del supporto. L'efficacia di questo processo di additivazione però dipende da molti fattori come il numero, la dimensione e l'orientazione che i vari foglietti di grafene avranno all'interno del polimero. A rendere necessari altri studi prima di rendere fattibile una produzione di questo tipo di compositi su larga scala, c'è anche la difficoltà di evitare difetti localizzati nella loro preparazione, la difficoltà di aggregazione di matrici con elevata percentuale di grafene e la bassa disperdibilità del grafene in solventi organici.

Lo studio delle capacità barriera del grafene e le sue applicazioni, sia come tale sia come GO, è oggetto di molti studi sia per creare materiali dall'effetto schermante sempre migliore sia per creare delle membrane selettive per la separazione dei gas.

## 2. Scopo

Uno dei materiali oggi più studiati per le sue eccezionali proprietà è il grafene. Il suo possibile campo di utilizzo è molto ampio: viene già utilizzato per materiali compositi, batterie ed elettrodi trasparenti, mentre è in fase di studio in diversi altri campi come l'elettronica miniaturizzata e la produzione di biosensori. In questo lavoro di Tesi sperimentale sarà studiata l'applicazione di questi derivati grafenici per la realizzazione di membrane polimeriche aventi effetto barriera ai gas.

Strati successivi e ordinati di grafene e dei suoi derivati, infatti, se depositati in sequenza su un film polimerico, possono portare alla creazione di membrane adatte alla separazione di diverse tipologie di gas. La separazione di gas mediante l'utilizzo di sistemi a membrane polimeriche è un campo in continua crescita poiché permette di avere degli impianti di separazioni piccoli, di semplice gestione e che richiedono minori investimenti iniziali.

Precedentemente erano state studiate alcune tecniche di coating di grafene e GO su comuni film polimerici per imballaggio alimentare allo scopo di migliorare le loro proprietà di barriera ai gas, aumentando così il tempo di conservazione degli alimenti <sup>32</sup>. Partendo da questa base, durante questo lavoro sono state studiate delle nuove membrane, ottenute ricoprendo dei film polimerici sia con GO sia con del grafene funzionalizzato: poiché il GO è un materiale costoso e con una chimica ecologicamente poco sostenibile, abbiamo cercato di ottenere del grafene funzionalizzato mediante processi chimico-meccanici semplici, economici ed ecologicamente sostenibili. In particolare sono stati preparati foglietti di grafene con gruppi funzionali laterali, al fine di ottenere prodotti con nuove proprietà e più stabili in acqua che potessero poi essere utilizzate per ricoprire, mediante la metodologia del layer by layer, un film polimerico per poi testarne la selettività ai gas.

### **3. Risultati e Discussione**

#### **3.1 Ottimizzazione del processo di produzione per mezzo del ball mill**

La prima parte del lavoro è stata dedicata allo studio del funzionamento del ball mill per la produzione di grafene<sup>33</sup> funzionalizzato allo scopo di definire al meglio i parametri operativi più efficaci per i nostri scopi, esaminati in seguito nella parte sperimentale. Il grafene è stato prodotto in soluzione acquosa contenente un additivo esfoliante, metodologia di proprietà della GNext sas e che consente di evitare l'aggregazione successiva dei foglietti di grafene.

In questa fase di sviluppo del processo produttivo, i parametri considerati più importanti sono la resa e la qualità del grafene. La resa è stata determinata come rapporto tra il volume di grafene concentrato raccolto alla fine di ogni prova e il volume di soluzione additivata usata in quella prova. La qualità è stata invece determinata come la resistenza elettrica di un sottile film di grafene concentrato spalmato su un film di polimero mediante barra Mayer. Il valore della resistenza è variabile e dipende da molti fattori, come la dimensione dei foglietti di grafene e la quantità di additivo presente, in quanto una concentrazione di additivo più elevata separa maggiormente i foglietti di grafene rendendo più difficile una loro sovrapposizione omogenea e continua, aumentando quindi la resistenza del film. Lo svolgimento delle prove prevede diversi passaggi: in primo luogo si ha il caricamento del mulino, inserendo al suo interno le opportune biglie, la grafite e la soluzione additivata; si carica quindi il mulino sui cilindri rotanti e si fa partire la prova alla velocità di rotazione voluta. Passato il tempo necessario per la prova si ferma il mulino e si scarica il suo contenuto in modo da separare le biglie dalla soluzione interna, con un litro di acqua distillata si lava il mulino incorporando quest'acqua alla soluzione dei prodotti, stesso procedimento si attua per la pulizia delle biglie del mulino incorporando sempre le acque di lavaggio con i prodotti. Tutta la soluzione ottenuta viene centrifugata in contenitori da 500 ml, a una velocità di 4200 rpm, per 30 min e alla temperatura di 25°C. In questo modo si recupera sul fondo la grafite e nella parte superiore la soluzione additivata di colore nero intenso contenente grafene esfoliato. La soluzione così ottenuta viene separata dalla grafite e messa in dei recipienti per concentrare il grafene e rimuovere la soluzione in eccesso.

Le prime due prove sono state eseguite in un mulino grande con biglie di dimensioni casuali per una durata di 40,5 e 20,5 h. La prima prova M1-G con una concentrazione di additivo molto bassa ha portato a una resa praticamente nulla di grafene esfoliato, in quanto la quantità di additivo non era probabilmente sufficiente per permettere l'esfoliazione e la separazione dei foglietti di grafene in acqua. Nella seconda prova, M2-G, è stata aumentata la quantità di additivo, ottenendo una resa in grafene del 2,34%. I risultati salienti sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Dati salienti alle prime due prove M1-G e M2-G

<b>Prova M1-G</b>	Mulino grande	<b>Prova M2-G</b>	Mulino grande
Grafite Caricata (g)	990	Grafite Caricata (g)	1032
Soluzione Caricata (ml)	1400	Soluzione Caricata (ml)	1920
Concentrazione Additivo (%)	0,5	Concentrazione Additivo (%)	0,5
Peso Additivo Soluzione (g)	7	Peso Additivo Soluzione (g)	9,6
Additivo Aggiunto (g)	0	Additivo Aggiunto (g)	82,1
Peso Additivo Totale(g)	7	Peso Additivo Totale (g)	91,7
Additivo Rispetto alla Grafite (%)	0,7	Additivo Rispetto alla Grafite (%)	8,9
Tempo di macinazione (h)	40,5	Tempo di macinazione (h)	20,5
<b>Resa (%)</b>	<b>0</b>	Grafene Recuperato (ml)	45
		<b>Resa (%)</b>	<b>2,3</b>

La terza prova M3-P è stata invece svolta in un mulino piccolo utilizzando come grafite quella già trattata nella seconda prova M2-G, con delle biglie di dimensioni ben definite e con dispersione nota, precisamente 2,5 kg di biglie da 5 mm, 2,5 kg di biglie da 8 mm e 2,5 kg di biglie da 19 mm. In questo caso la prova è durata 48 h, effettuando prelievi ogni 6 h di macinazione per determinare l'andamento della resa. I dati salienti sono presentati in Tabella 2. Il valore di resa determinato dai prelievi effettuati con l'avanzamento della macinazione, del 15,2% dopo 42 h, è risultato maggiore rispetto alla resa ottenuta sul totale della soluzione alla fine della macinazione, del 13,64%, probabilmente a causa della difficoltà di concentrazione e di allontanamento della soluzione in eccesso quando si lavoro con piccole aliquote di prodotto.

La maggiore resa di questa prova rispetto alla precedente M2-G dovrebbe essere dovuta al fatto che la grafite era già stata utilizzata, e quindi aveva già subito un primo trattamento di macinazione e quindi era già stata impregnata della soluzione di additivo.

Tabella 2. Dati salienti della prova M3-P

<b>Prova M3 – dati totali</b>	Mulino piccolo	<b>Prova M3 – prelievi</b>	Mulino piccolo
Biglie caricate (Kg)	7,5	Prelievo a 6h (ml)	255
Grafite caricata (g)	930	Grafene concentrato (ml)	8
Soluzione caricata (ml)	1400	Resa a 6h (%)	3,1
Concentrazione Additivo (%)	0,5	Prelievo a 12h (ml)	200
Peso Additivo Soluzione (g)	7	Grafene concentrato (ml)	14
Additivo aggiunto (g)	73	Resa a 12h (%)	7
Peso Additivo totale teorico (g)	80	Prelievo a 18h (ml)	180
Additivo rispetto alla Grafite teorico (%)	8,6	Grafene concentrato (ml)	15
Additivo determinato all'UV (%)	3,8	Resa a 18h (%)	8,3
Additivo reale (g)	52,5	Prelievo a 24h (ml)	150
Additivo rispetto alla Grafite (%)	5,7	Grafene concentrato (ml)	15
H2O aggiunta (ml)	950	Resa a 24h (%)	10,0
Volume Soluzione Totale (ml)	2350	Prelievo a 30h (ml)	160
Concentrazione Additivo soluzione reale (%)	2,2	Grafene concentrato (ml)	23
Additivo rispetto alla Grafite reale (%)	5,7	Resa a 30h (%)	14,4
Tempo di macinazione (h)	48	Prelievo a 36h (ml)	130
Grafene raccolto prima delle 48h (ml)	120,6	Grafene concentrato (ml)	20
Grafene raccolto dopo le 48h (ml)	200	Resa a 36h (%)	15,4
Grafene Totale raccolto (ml)	320,6	Prelievo a 42h (ml)	50
<b>Resa Totale (%)</b>	<b>13,6</b>	Grafene concentrato (ml)	7,6
		Resa a 42h (%)	15,2

Successivamente sono state effettuate prove utilizzando i due mulini – piccolo e grande – in parallelo allo scopo di studiare come la dimensione delle sfere e la diversa concentrazione dell'additivo potessero modificare la resa e la qualità del grafene. Il mulino piccolo è stato caricato con 2,5 kg di biglie da 5 mm, 2,5 kg di biglie da 8 mm e 2,5 kg di biglie da 19 mm; il mulino grande invece è stato caricato con 2,5 kg di biglie da 32 mm, 2,5 kg di biglie da 25 mm e 2,5 kg di biglie da 19 mm.

La prima prova M4 (Tabella 3) è stata realizzata allo scopo di verificare la variazione di resa in grafene esfoliato utilizzando soluzioni con una diversa concentrazione di additivo, e precisamente una concentrazione del 3% determinata all'UV. La resa di grafene ottenuta nel mulino piccolo è stata del 6% mentre per il mulino grande è stata di quasi il 5%.

Tabella 3. Dati salienti per la prova M4

<b>Prova M4</b>	Mulino piccolo	Mulino grande
Biglie caricate (Kg)	7,5	7,5
Grafite caricata (g)	1000	1500
Soluzione Totale caricata (ml)	1800	2200
Additivo determinato all'UV (%)	3	3
Additivo reale (g)	54	66
Additivo rispetto alla Grafite reale (%)	5,4	4,4
Tempo di macinazione (h)	48	48
Grafene raccolto dopo le 48h (g)	100	100
Grafene Totale raccolto (ml)	108,0	108,0
<b>Resa Totale (%)</b>	<b>6,0</b>	<b>4,9</b>

La seconda prova, M5, è stata eseguita mantenendo identico il tipo di biglie nei due mulini e variando la concentrazione dell'additivo, portandola in questo caso allo 0,7%. In queste condizioni, la resa ottenuta è stata molto inferiore a quella delle prove precedenti, (Tabella 4).

Tabella 4. Dati salienti della prova M5

<b>Prova M5</b>	Mulino piccolo	Mulino grande
Biglie caricate (Kg)	7,5	7,5
Grafite caricata (g)	1000	1500
Soluzione Totale caricata (ml)	1800	2200
Additivo determinato all'UV (%)	0,7	0,7
Additivo reale (g)	12,6	15,4
Additivo rispetto alla Grafite reale (%)	1,26	1,0
Tempo di macinazione (h)	48	48
Grafene Totale raccolto (ml)	23	20
<b>Resa Totale (%)</b>	<b>1,3</b>	<b>0,9</b>

L'ultima prova, M6, è stata eseguita utilizzando una concentrazione di additivo dell'1,4% quindi intermedia rispetto agli ultimi due esperimenti. Questa modifica ha portato a un miglioramento della resa rispetto alla prova con poco additivo, (Tabella 5).

Tabella 5. Dati salienti della prova M6

<b>Prova M6</b>	Mulino piccolo	Mulino grande
Biglie caricate (Kg)	7,5	7,5
Grafite caricata (g)	1000	1500
Soluzione Totale caricata (ml)	1800	2200
Additivo determinato all'UV (%)	1,4	1,4
Additivo reale (g)	25,2	30,8
Additivo rispetto alla Grafite reale (%)	2,5	2,1
Tempo di macinazione (h)	48	48
Grafene Totale raccolto (ml)	50	35
<b>Resa Totale (%)</b>	<b>2,8</b>	<b>1,6</b>

Analizzando l'andamento della resa nelle varie prove (Figura 8) si possono notare due andamenti: le sfere piccole portano sempre a una resa maggiore rispetto alle sfere grandi; una concentrazione di additivo maggiore porta a una resa molto più elevata in grafene. La resa della prova M3-P è risultata essere la più elevata. Questo sta a indicare come macinare la stessa grafite in più prove favorisce l'esfoliazione della grafite aumentandone la resa in grafene.

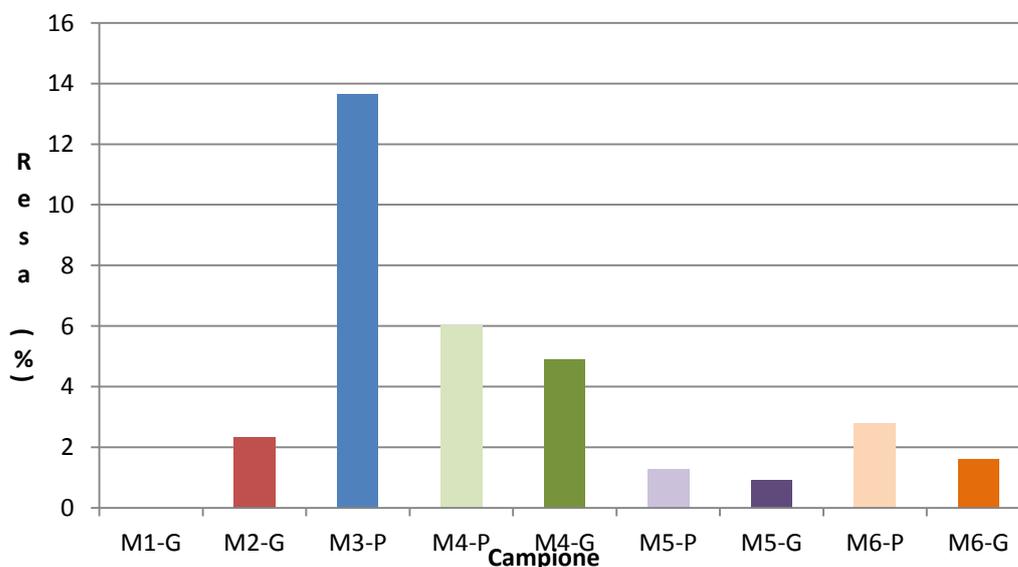


Figura 8. Andamento della resa delle prove di macinazione

La qualità del grafene concentrato ottenuto nelle varie prove è stata determinata mediante misure di resistenza elettrica, spalmandolo, per mezzo di una barra Mayer su un film polimerico. In Tabella 6 e Figura 9 sono riportati i risultati ottenuti.

Tabella 6. Resistenza elettrica determinata mediante voltmetro

Campione	Resistenza (k $\Omega$ )	Additivo rispetto alla Grafite (% in peso)
M2-G	6	8,9
M3-P	1,5	5,7
M4-P	2,2	5,4
M4-G	2	4,4
M5-P	3	1,3
M5-G	1	1,0
M6-P	1,4	2,5
M6-G	1,8	2,1

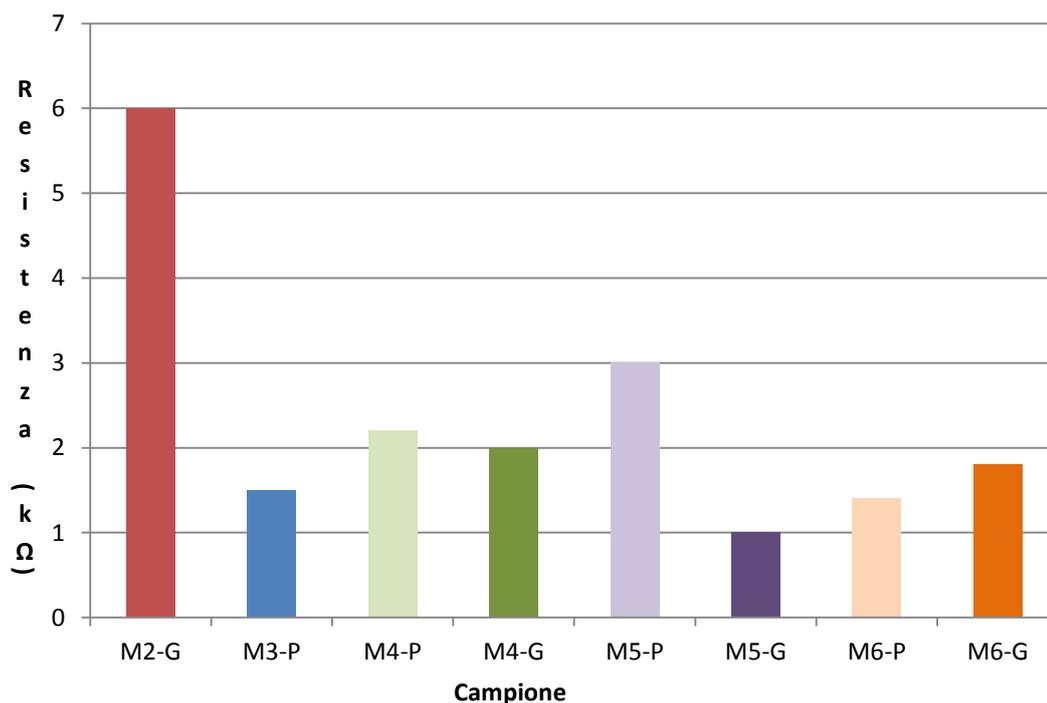


Figura 9. Resistenza elettrica determinata mediante voltmetro

La resistenza elettrica dei campioni, a parte il campione M2-G, così preparati risulta paragonabile, senza variazioni di rilievo rispetto all'utilizzo delle sfere grandi o di quelle piccole. Questo comportamento suggerisce che la dimensione delle sfere del ball mill non influisca in maniera incisiva sulla conducibilità

elettrica del grafene ottenuto, così come le concentrazioni di additivo esfoliante utilizzato.

Considerando che la quantità di grafene spalmato con la barra mayer sul film polimerico potrebbe essere di diversa entità, poiché si conosce esattamente lo spessore del film, che è di 6  $\mu\text{m}$ , ma non la concentrazione del grafene in soluzione, questa potrebbe aver condizionato i risultati ottenuti. Per questo motivo, i film polimerici ricoperti di grafene sono stati analizzati mediante UV-vis allo scopo di verificare la reale concentrazione di grafene presente.

La tecnica UV-vis, nella sua applicazione su soluzioni e film contenenti derivati grafenici, è ampiamente descritta nella letteratura scientifica come valida e affidabile<sup>34</sup>. Tuttavia, lo spettro del grafene non presenta nella maggior parte dei casi dei segnali veri e propri. Per questo si utilizza l'assorbimento a 650 nm dovuto allo scattering dei fogli di grafene, che non subisce eccessive interferenze dovute al substrato e ad altre sostanze presenti. In Figura 10 è mostrato un tipico spettro UV-vis registrato su un film polimerico ricoperto da grafene. In Tabella 7 e in Figura 11 sono riportati i principali risultati ottenuti.

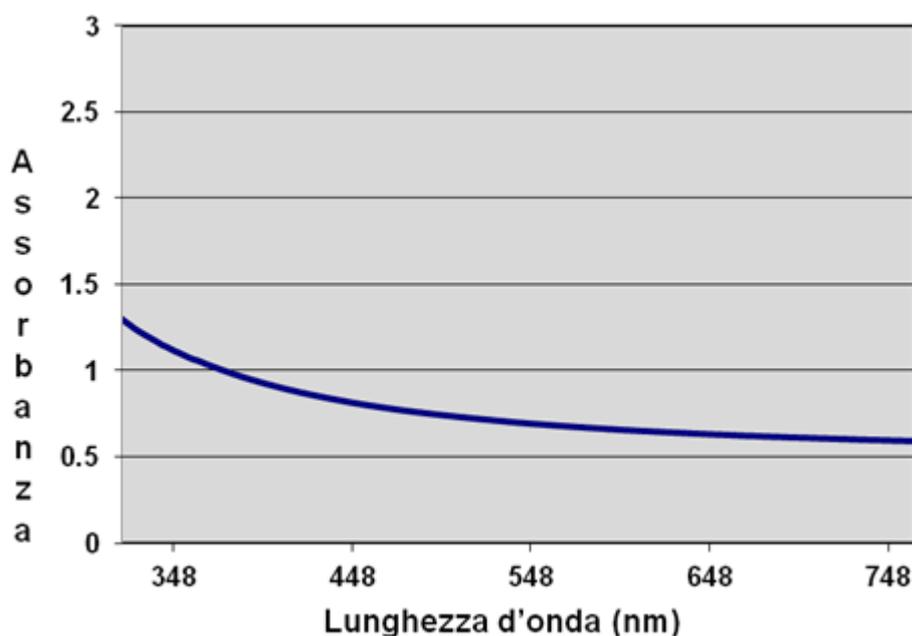


Figura 10. Tipico spettro UV-vis di un film polimerico ricoperto da grafene.

Tabella 7. Assorbanze e trasmittanze ottenute dai spettri UV-vis dei film polimerici ricoperti dai diversi grafeni prodotti

Campione	Resistenza (k $\Omega$ )	Additivo rispetto alla Grafite (%)	Assorbanza	Trasmittanza
<b>M2-G</b>	6	8,9	0,252	0,560
<b>M3-P</b>	1,5	5,7	0,469	0,340
<b>M4-P</b>	2,2	5,4	0,375	0,422
<b>M4-G</b>	2	4,4	0,401	0,397
<b>M5-P</b>	3	1,3	0,275	0,531
<b>M5-G</b>	1	1,0	0,396	0,402
<b>M6-P</b>	1,4	2,5	0,407	0,392
<b>M6-G</b>	1,8	2,1	0,351	0,446

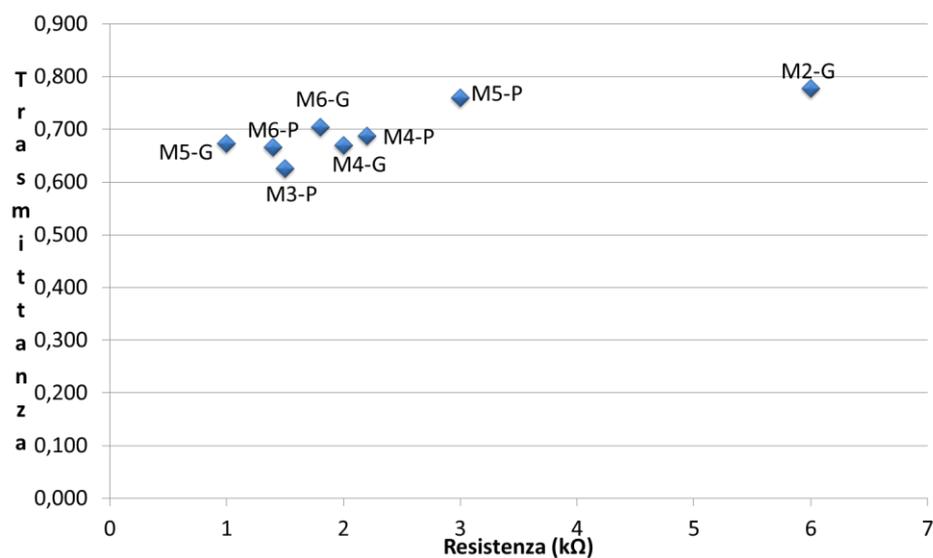
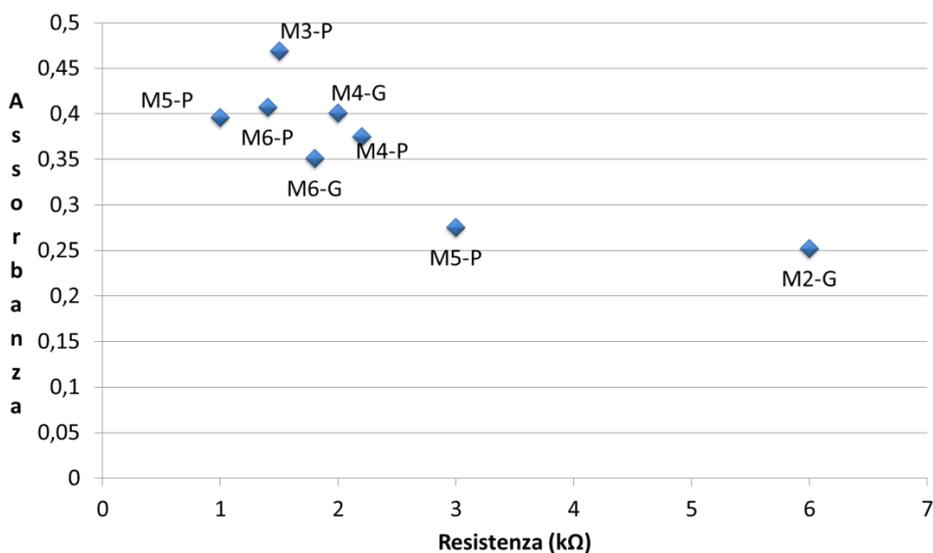


Figura 11. Assorbanza e trasmittanza UV-vis dei campioni ottenuti in funzione della resistenza elettrica.

Il campione M2-G ha assorbanza minore e trasmittanza maggiore rispetto agli altri campioni, e quindi presenta una minor quantità di grafene spalmato sul film di polimero. Questo potrebbe essere il motivo per cui presenta la minor conducibilità; il campione M3-P invece è quello che ha assorbanza maggiore e trasmittanza minore, quindi presenta la maggior quantità di grafene spalmato sul film, ma non è il campione con la conducibilità maggiore; il campione M5-G è quello che presenta la maggior conducibilità anche se parrebbe avere una bassa quantità di grafene presente. In altre parole, se si normalizza alla quantità di grafene presente questo è il campione con proprietà nettamente migliori.

Al termine di queste prove preliminari, lo studio è proseguito utilizzando le sfere piccole per la produzione di grafene, in quanto questa metodologia presenta una resa e una qualità, anche se di poco, migliori. Mentre il mulino grande è stato utilizzato per la funzionalizzazione. La quantità di additivo utilizzata nelle prove successive è stata quella della prova di macinazione M4 in quanto è la prova con maggiore resa.

### 3.2 Prove produzione

La produzione di grafene è stata effettuata utilizzando la grafite già macinata nella prova M4-P con una soluzione fresca di additivo avente concentrazione del 2,6%. La prima prova M4-1 di macinazione è durata 48 h e ha portato a una resa elevata, del 14% (Tabella 8).

Tabella 8. Dati salienti della prova M4-1.

<b>Prova M4-1</b>	Mulino piccolo
Biglie caricate (Kg)	7,5
Grafite caricata (g)	1030
Soluzione Totale caricata (ml)	2000
Additivo determinato all'UV (%)	2,6
Additivo reale (g)	52
Additivo rispetto alla Grafite reale (%)	5,0
Tempo di macinazione (h)	48
Grafene Totale raccolto (ml)	280,0
<b>Resa Totale (%)</b>	<b>14,0</b>

La seconda prova, M4-2, è stata eseguita utilizzando grafite macinata nella prova precedente, riciclandone anche la soluzione additivata e utilizzandola tale quale. Anche questa prova è durata 48 h ma per un incidente di laboratorio è stata persa durante la fase di concentrazione del grafene.

Lo stesso procedimento è stato eseguito per la prova M4-3 che ha portato però a una resa più bassa, del 6,5%, (Tabella 9).

Tabella 9. Dati salienti della prova M4-3.

<b>Prova M4-3</b>	Mulino piccolo
Biglie caricate (Kg)	7,5
Grafite caricata (g)	1030
Soluzione Totale caricata (ml)	2000
Tempo di macinazione (h)	48
Grafene Totale raccolto (ml)	130,0
<b>Resa Totale (%)</b>	<b>6,5</b>

È stata poi prolungata la durata della prova, passando da 48 h a 166 h nel tentativo di ottimizzare il processo, M4-4. Come nei casi precedenti è stata riciclata la stessa grafite macinata e la stessa soluzione additivata, la cui concentrazione di additivo, determinata all'UV è risultata dello 0,2%. La resa di questa prova è stata però molto inferiore alle aspettative, essendo stata solo dell'1,75%, (Tabella 10). È stata quindi ripetuta una prova di 48 h, la M4-5 con le stesse condizioni che ha portato a una resa, del 2,8%, (Tabella 10).

Tabella 10. Dati salienti delle prove M4-4 e M4-5.

<b>Prova M4-4</b>	Mulino piccolo	<b>Prova M4-5</b>	Mulino piccolo
Biglie caricate (Kg)	7,5	Biglie caricate (Kg)	7,5
Grafite caricata (g)	1030	Grafite caricata (g)	1030
Soluzione Totale caricata (ml)	2000	Soluzione Totale caricata (ml)	1800
Additivo determinato all'UV (%)	0,2	Tempo di macinazione (h)	48
Additivo reale (g)	4	Grafene Totale raccolto (ml)	50,0
Additivo rispetto alla Grafite reale (%)	0,4	<b>Resa Totale (%)</b>	<b>2,8</b>
Tempo di macinazione (h)	166		
Grafene Totale raccolto (ml)	35,0		
<b>Resa Totale (%)</b>	<b>1,8</b>		

Per ovviare alla progressiva diminuzione di resa riscontrata nelle prime quattro prove, è stato deciso di non riciclare la soluzione additivata così come recuperata dalla prova precedente, ma di aggiungere nuovo additivo per portarlo a una concentrazione più elevata.

È stata quindi effettuata una nuova prova di produzione del grafene M4-6, con la grafite recuperata dalle prove precedenti e la soluzione riciclata alla quale è stato però aggiunto nuovo additivo fino a una concentrazione del 2,7%. La durata della prova è stata di 48 h. In questo modo la resa è salita al 15,5% (Tabella 11).

Tabella 11. Dati salienti della prova M4-6.

<b>Prova M4-6</b>	Mulino piccolo
Biglie caricate (Kg)	7,5
Grafite caricata (g)	1030
Soluzione Totale caricata (ml)	1800
Additivo determinato all'UV (%)	2,7
Additivo reale (g)	48,6
Additivo rispetto alla Grafite reale (%)	4,7
Tempo di macinazione (h)	48
Grafene Totale raccolto (ml)	280,0
<b>Resa Totale (%)</b>	<b>15,6</b>

Come può essere notato in Figura 12, la resa in grafene è più che raddoppiata nella prima rimacinazione M4-1 con l'aggiunta di nuovo additivo rispetto alla prova di riferimento M4-P, convalidando l'idea che macinazioni successive della stessa grafite potessero aumentare la resa, che è però diminuita progressivamente man mano che sono state eseguite nuove macinazioni senza aggiungere altro additivo. Resa che è però tornata elevata nella prova M4-6, dove è stato aggiunto additivo fresco.

Questo comportamento suggerisce che buona parte dell'additivo usato nella macinazione vada a legarsi al grafene prodotto e solo una parte resti disperso nella grafite. Quindi per avere un effetto positivo del riciclo e della rimacinazione della grafite occorre aggiungere nuovo additivo per evitare che la sua concentrazione diminuisca troppo.

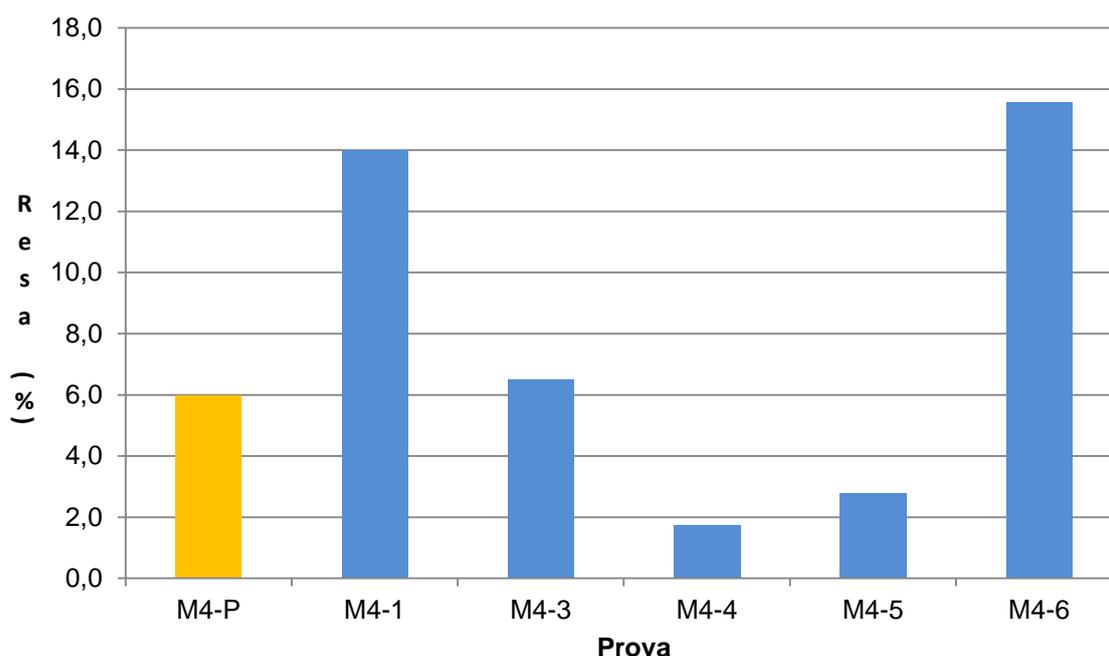


Figura 12. Resa delle prove di macinazione della produzione

Anche su questi campioni sono state effettuate le prove di conducibilità per determinare la qualità del grafene ottenuto, stendendo un sottile film di grafene concentrato su un film polimerico mediante barra Mayer. In Tabella 12 e in Figura 13 sono riportati i risultati ottenuti dalle misure di resistenza elettrica.

Tabella 12. Resistenza elettrica determinata mediante voltmetro

Campione	Resistenza (k $\Omega$ )	Additivo rispetto alla Grafite (%)
<b>M4-P</b>	2,2	5,4
<b>M4-1</b>	2,8	5
<b>M4-3</b>	2,2	//
<b>M4-4</b>	1,8	0,4
<b>M4-6</b>	1,5	4,7

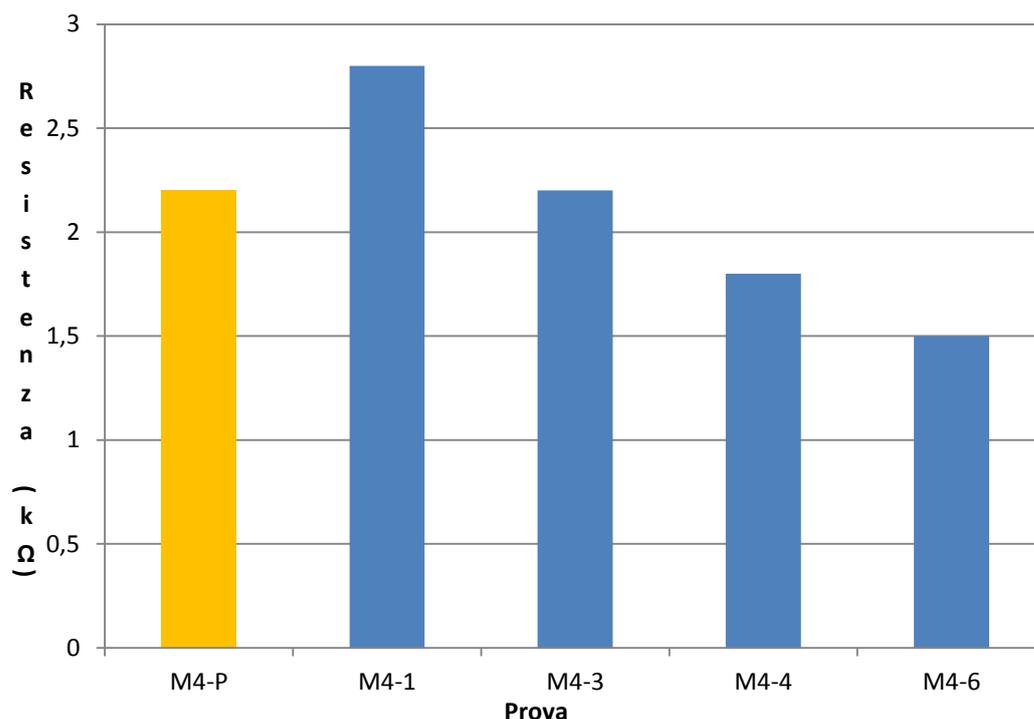


Figura 13. Resistenza elettrica determinata mediante voltmetro

La resistenza dei film ottenuti risulta simile per tutti i campioni con solo delle lievi variazioni, probabilmente dovute alla maggiore o minore quantità di grafene spalmato sul film.

Per questo e in analogia con quanto precedentemente descritto in Tabella 13 e Figura 14 si riportano i dati di assorbanza e trasmittanza ottenuti mediante misure UV-vis sui film polimerici ricoperti di grafene. I risultati ottenuti indicano che i campioni ottenuti nelle varie macinazioni hanno caratteristiche molto simili tra loro e quindi il grafene ottenuto dovrebbe avere la medesima qualità.

Tabella 13. Assorbanze e trasmittanze ottenute dai spettri UV-vis dei film polimerici ricoperti dai diversi grafeni prodotti

Campione	Resa (%)	Resistenza (kΩ)	Additivo rispetto alla Graf(%)	Assorbanza	Trasmittanza
<b>M4-P</b>	6	2,2	5,4	0,375	0,422
<b>M4-1</b>	14	2,8	5	0,349	0,448
<b>M4-3</b>	6,5	2,2	//	0,336	0,461
<b>M4-4</b>	1,8	1,8	0,4	0,421	0,379
<b>M4-6</b>	15,6	1,5	4,7	0,378	0,419

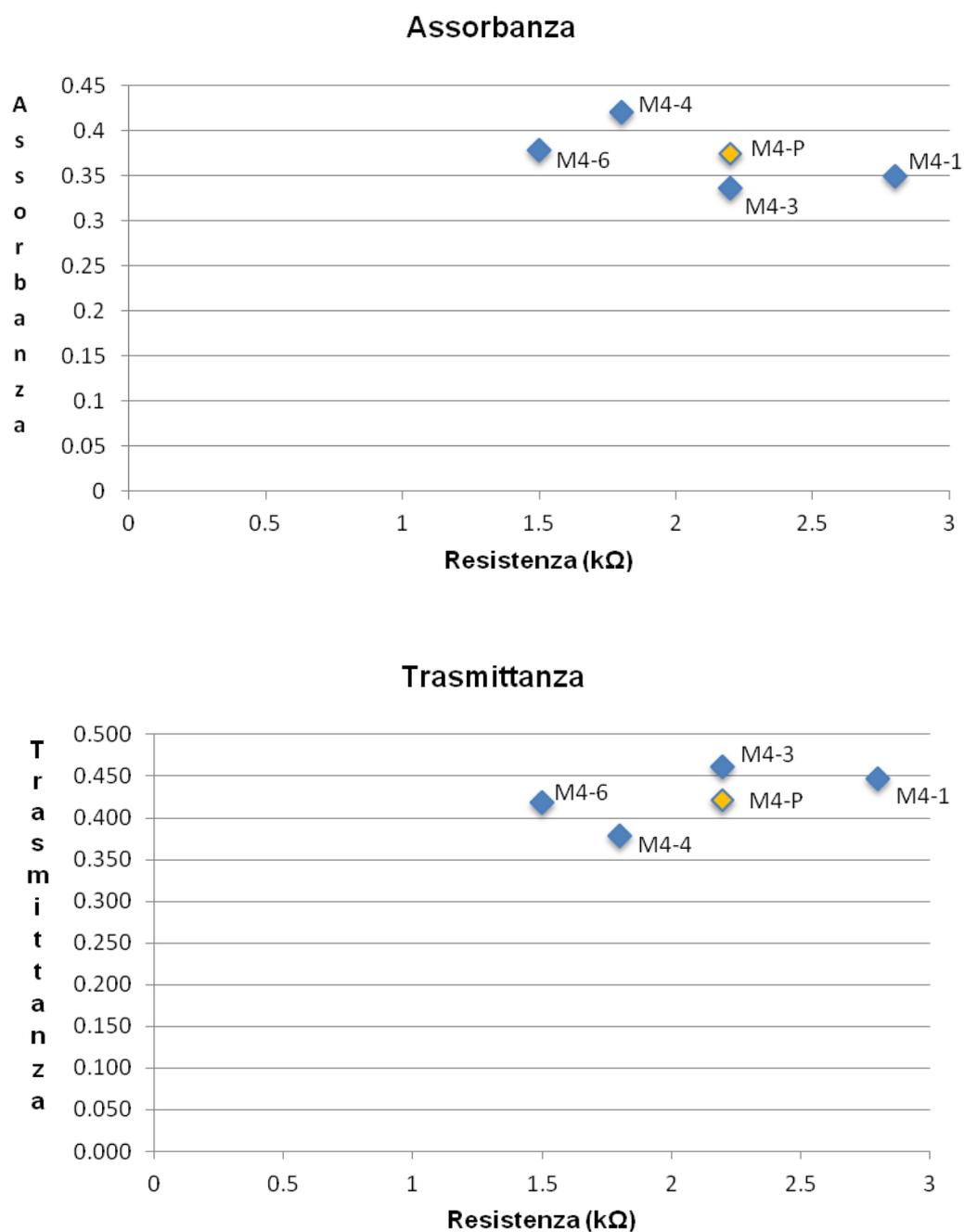


Figura 14. Assorbanza e trasmittanza UV-vis dei campioni ottenuti in funzione della resistenza elettrica.

### 3.3 Prove di funzionalizzazione del grafene

La funzionalizzazione dei foglietti di grafene direttamente durante la macinazione potrebbe permettere di ottenere del grafene capace di restare in soluzione acquosa senza, o con la minor quantità possibile, di additivo solubilizzante. Questo potrebbe permettere di ottenere un grafene funzionalizzato capace di interagire con altre specie chimiche e quindi di estendere tutte le peculiarità di processo del GO allo stesso grafene, con il vantaggio di poter utilizzare processi di produzione molto più economici e a minor impatto ambientale. In letteratura è riportato un processo in cui il grafene viene funzionalizzato durante la sua produzione in ball mill in presenza di ammoniaca e azoto <sup>35</sup>.

Questo metodo di funzionalizzazione è estremamente semplice e conveniente in quanto, in una singola reazione chimico-meccanica, si ha sia la produzione di grafene sia la sua funzionalizzazione e non richiede l'uso di catalizzatori o di altri reagenti.

Infatti, durante l'esfoliazione del grafene con il processo meccanico del ball mill e quindi quando le sfere del mulino sfaldano e frammentano la grafite, si rompono dei legami C-C, lasciando sui lati dei foglietti di grafene degli atomi di carbonio radicalici molto reattivi che possono legarsi con le molecole del reagente che viene aggiunto per la funzionalizzazione; naturalmente maggiore sarà la frantumazione della grafite, maggiore sarà il numero di atomi di carbonio reattivi che si formeranno e maggiore sarà il numero di funzionalizzazioni ottenibili.

Il processo di reazione utilizzato in letteratura prevedeva la macinazione in un mulino planetario Mono Mill Pulveridette 6 Fritsch in acciaio <sup>35</sup>.

Le prove di funzionalizzazione sono state eseguite nel mulino grande (non avendo a disposizione il medesimo mulino utilizzato in letteratura) in parallelo alle prove di produzione M4-n, utilizzando come corpi macinanti 2,5 kg di biglie da 19 mm, 2,5 kg di biglie da 8 mm e 2,5 kg di biglie da 5 mm, utilizzando sempre della grafite nuova e della soluzione additivata fresca, tenendo costanti le quantità della prova M4-G in modo tale da poterne confrontare i risultati.

La prima prova di reazione è stata eseguita con azoto. In questo modo è possibile ottenere due diverse tipologie di attacco della molecola di N<sub>2</sub>, (Figura 15). Infatti, avendo il grafene struttura aromatica, i carboni reattivi sui lati dei

foglietti tenderanno a reagire conservando l'aromaticità, e potranno legarsi con una molecola di azoto o per formare cicli a 5 atomi di natura pirazolica, oppure per formare anelli a 6 atomi di natura piridazinica.

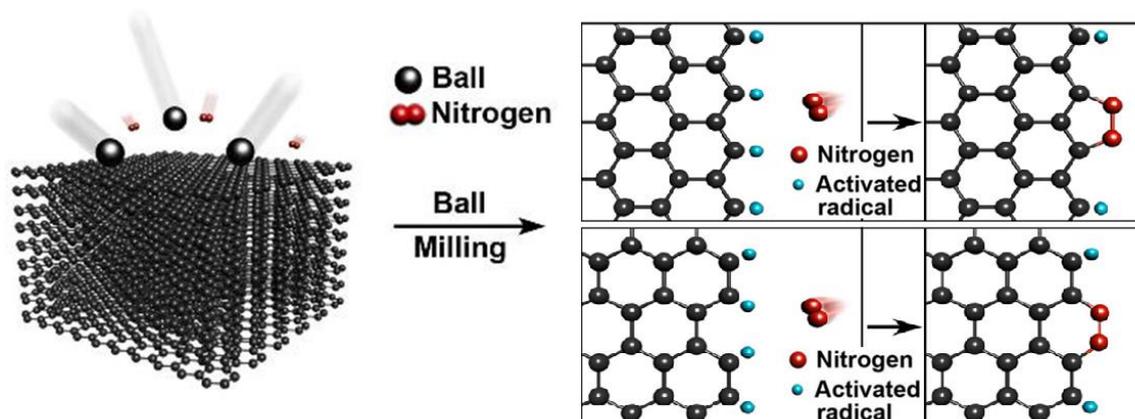


Figura 15. Schema di funzionalizzazione con  $N_2$  in ball mill

Per questa prova il mulino è stato riempito con 1,5 kg di grafite e 2,2 kg di soluzione additivata. In seguito, all'interno della soluzione è stato fatto gorgogliare azoto per 15 min allo scopo di rimuovere la maggior parte dell'ossigeno presente e saturare l'atmosfera interna, il mulino è stato poi chiuso e lasciato macinare per 48 h. In Tabella 13 sono riportati i dati salienti della prova in azoto.

Tabella 13. Dati salienti della prova in azoto

<b>Prova M-N<sub>2</sub></b>	Mulino grande
Biglie caricate (Kg)	7,5
Grafite caricata (g)	1500
Soluzione totale caricata (ml)	2200
Additivo determinato all'UV (%)	2,5
Additivo reale (g)	55,9
Additivo rispetto alla Grafite reale (%)	3,7
Tempo di macinazione (h)	48
Grafene Totale raccolto (ml)	50
<b>Resa Totale (%)</b>	<b>2,3</b>

All'apertura del mulino dopo la macinazione e durante le fasi di separazione e concentrazione, non è stata osservata nessuna differenza rispetto all'analogo prodotto ottenuto per semplice macinazione.

La seconda prova di funzionalizzazione è stata eseguita utilizzando ammoniaca, la quale dovrebbe legarsi ai radicali dei foglietti di grafene dando luogo a gruppi funzionalizzati ammino-anilini. Allo scopo di mantenere la medesima concentrazione di additivo esfoliante e avere circa 100 g di NH<sub>3</sub> all'interno del mulino, per questa prova, M-NH<sub>3</sub>, è stata preparata una soluzione additivata al 3,4% a cui sono stati aggiunti 350 ml della soluzione di ammoniaca al 30%. La prova è stata condotta nelle medesime condizioni precedenti e i dettagli sperimentali sono elencati in Tabella 14.

Tabella 14. Dati salienti della prova in ammoniaca

<b>Prova M-NH<sub>3</sub></b>	Mulino grande
Biglie caricate (Kg)	7,5
Grafite caricata (g)	1500
Soluzione totale caricata (ml)	1700
Additivo determinato all'UV (%)	3,4
Additivo reale (g)	57,8
Additivo rispetto alla Grafite reale (%)	3,9
Soluzione di NH <sub>3</sub> al 30% caricata (g)	350,0
Tempo di macinazione (h)	48
Grafene Totale raccolto (ml)	35
<b>Resa Totale (%)</b>	<b>2,1</b>

Neppure in questa prova sono state osservate variazioni, anche a occhio nudo, rispetto ai risultati ottenuti nelle prove analoghe di produzione.

Nonostante il mantenimento della concentrazione di additivo e della quantità di grafite nel mulino come nella prova di riferimento M4-G, la resa delle due reazioni di funzionalizzazione diminuisce di oltre il 50%, (Figura 16). Questo comportamento potrebbe essere dovuto alla diversa grandezza dei foglietti di

grafene ottenuto in queste prove di funzionalizzazione: se più grande tende a precipitare e a non restare in sospensione.

## Resa Funzionalizzazione

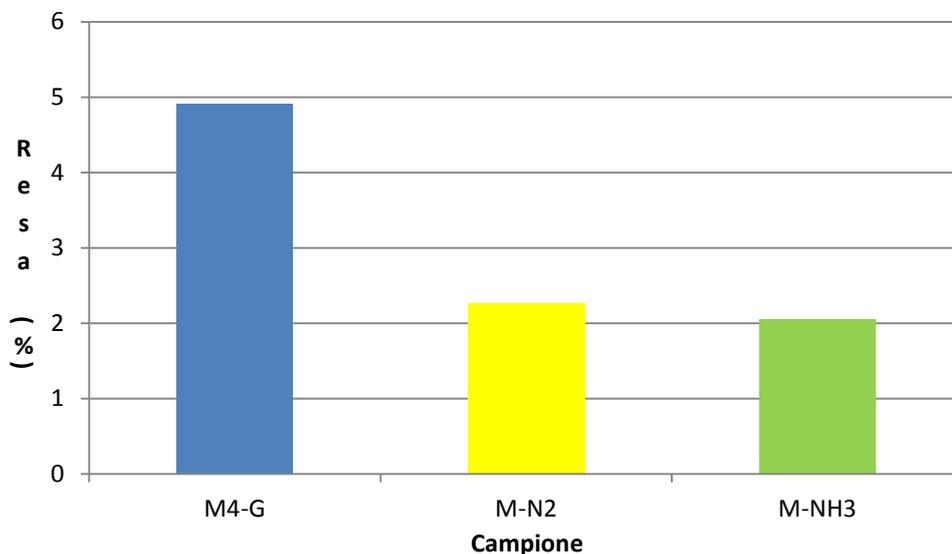


Figura 16. Resa di grafene nelle prove di funzionalizzazione

Il grafene funzionalizzato è stato spalmato mediante barra Mayer e ne è stata misurata la conducibilità (Tabella 15).

Tabella 15. Resistenza elettrica determinata mediante voltmetro

Campione	Resistenza (kΩ)	Additivo rispetto alla Grafite (%)
<b>M4-G</b>	2	4,4
<b>M N2-A</b>	2	3,7
<b>M N2-A</b>	2,8	3,7
<b>M N2-B</b>	5,5	3,7
<b>M N2-B</b>	2,5	3,7
<b>M NH3</b>	16	3,9

Il campione di grafene funzionalizzato con l'azoto è stato analizzato per due volte e in giorni diversi allo scopo di valutare la riproducibilità della prova. In questo modo è stato possibile osservare che i valori ottenuti differiscono tra loro, ma comunque in un range da poterli ancora utilizzare. Il grafene funzionalizzato con ammoniaca invece presenta un valore di resistenza molto più alto, superiore di un ordine di grandezza, sia della prova di riferimento M4-G sia della prova con

azoto, possibile indice di un'avvenuta reazione di funzionalizzazione. Infatti anche il derivato grafenico più conosciuto, il GO, non è conduttivo.

Poiché la presenza dell'additivo esfoliante influisce sulle misure di permeabilità delle membrane ricoperte con coating di grafene, è stata effettuata una prova di funzionalizzazione con ammoniaca senza additivo. Il mulino grande è stato caricato con 1,5 kg di grafite, 1,7 l d'acqua distillata e 350 ml di soluzione ammoniacale al 30%, e fatto macinare per un totale di 48 h. Dopo centrifugazione la soluzione è risultata completamente trasparente: segno evidente della non avvenuta esfoliazione (Tabella 16).

Tabella 16. Dati salienti della prova di funzionalizzazione effettuata in assenza di esfoliante

<b>Prova M-NH<sub>3</sub> 2</b>	Mulino grande
Biglie caricate (Kg)	7,5
Grafite caricata (g)	1500
Soluzione totale caricata (ml)	1700
Soluzione di NH <sub>3</sub> al 30% caricata (g)	350,0
Tempo di macinazione (h)	48
Grafene Totale raccolto (ml)	0,0
<b>Resa Totale (%)</b>	<b>0,0</b>

### 3.4 Analisi FT-IR del grafene funzionalizzato

Negli articoli inerenti la funzionalizzazione del grafene con azoto e ammoniaca <sup>34</sup> è riportato che mediante spettroscopia infrarossa è possibile dosarne il grado di funzionalizzazione. In quel caso, lo spettro IR della prova di funzionalizzazione con N<sub>2</sub> mostrava, a riprova dell'avvenuta funzionalizzazione del grafene, il segnale a 1400 cm<sup>-1</sup> relativo ai legami C=N degli anelli aromatici pirazololici e piridazinici, Figura 17. Per questo motivo i campioni preparati sono stati analizzati mediante FT-IR in pasticca di KBr, (Figure 18-20).

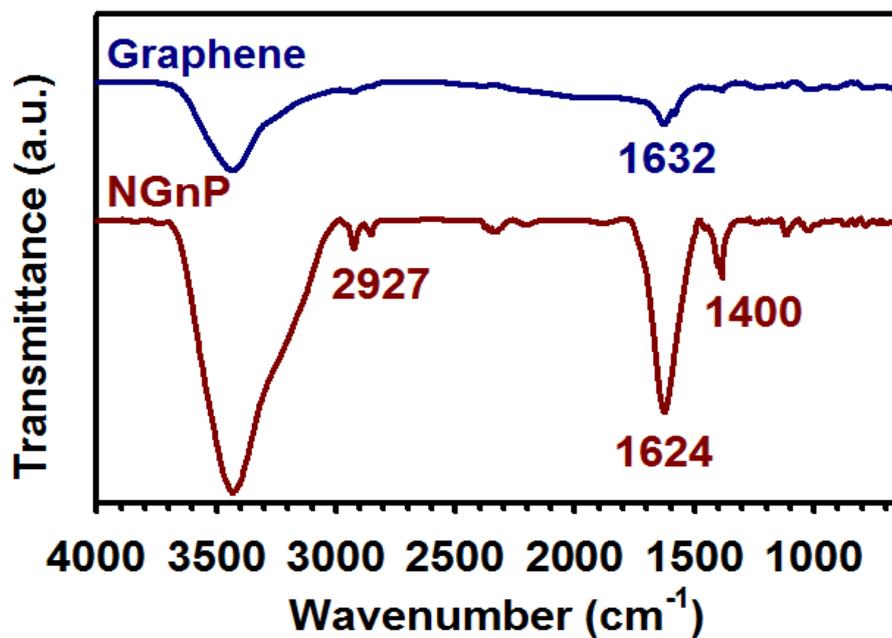


Figura 17. Spettro IR del grafene e del grafene funzionalizzato con azoto <sup>34</sup>

Gli spetti registrati dei due grafeni funzionalizzati sono stati confrontati con quello ottenuto dalla prova M4-G come bianco di riferimento, (Figura 21).

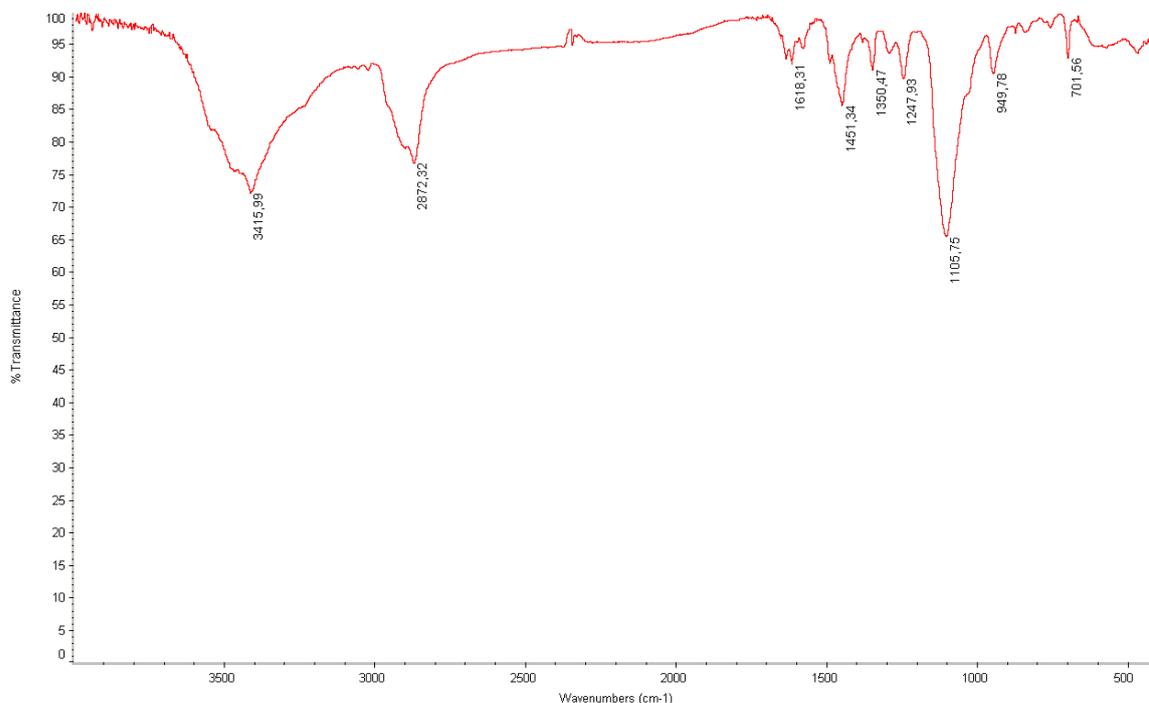


Figura 18. Spettro IR del Grafene M4-G

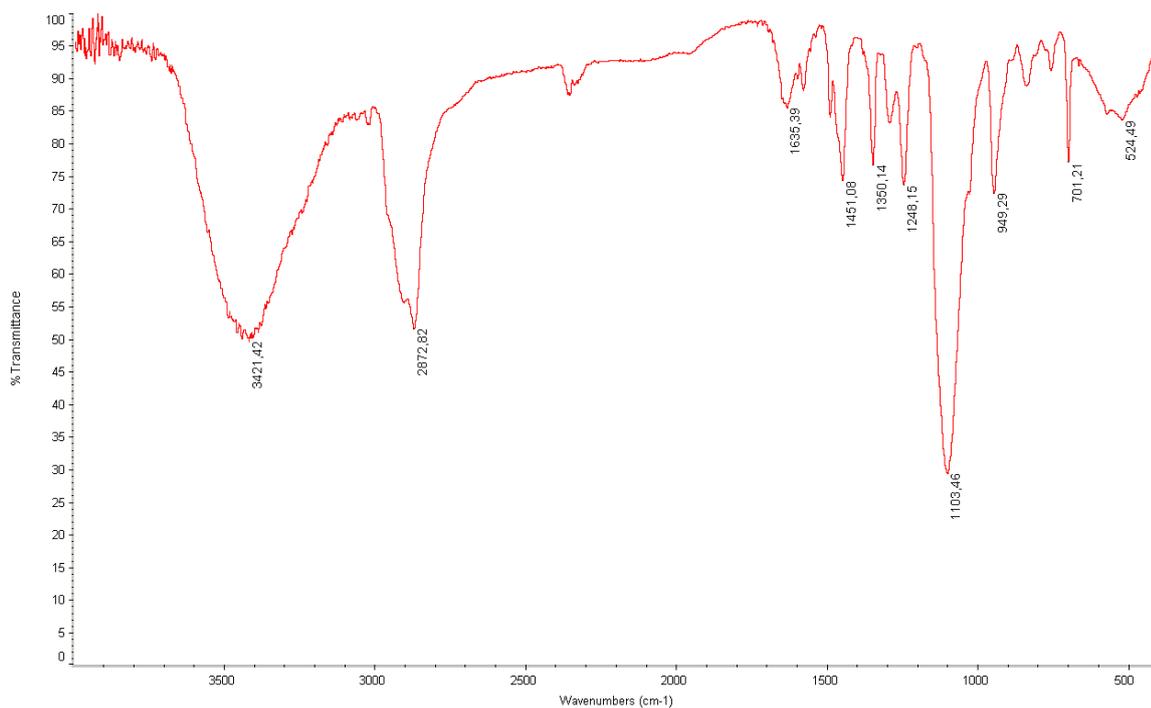


Figura 19. Spettro IR del Grafene M-N<sub>2</sub>

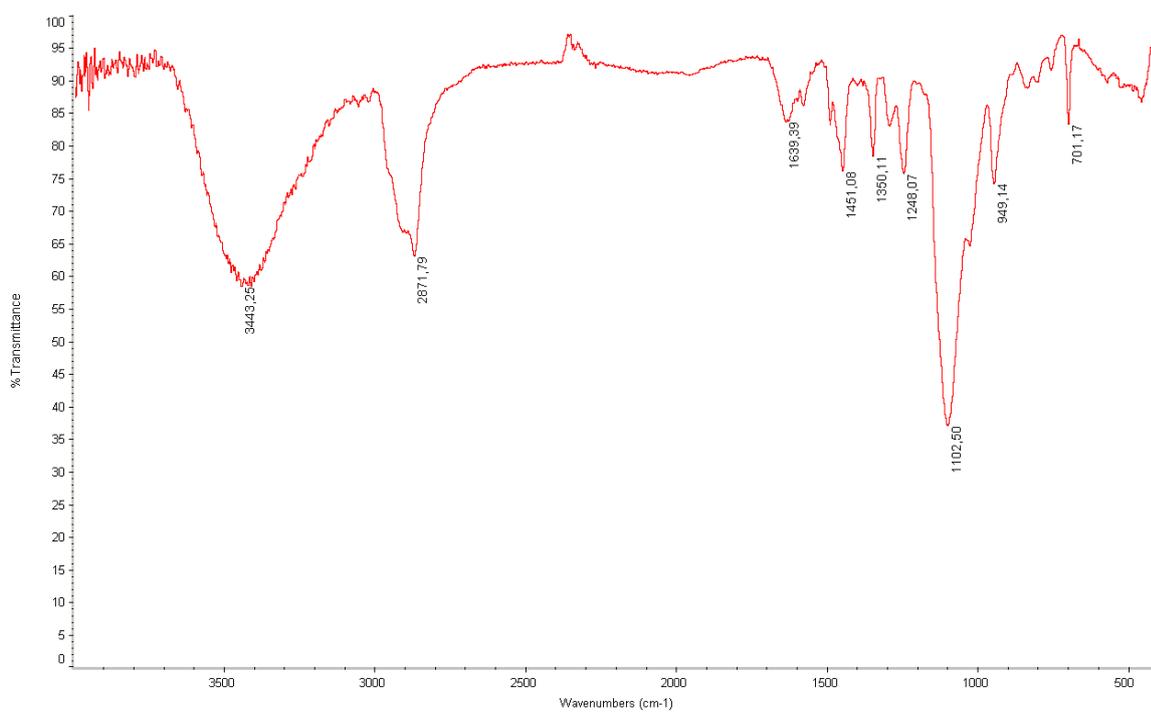


Figura 20. Spettro IR del Grafene M-NH<sub>3</sub>

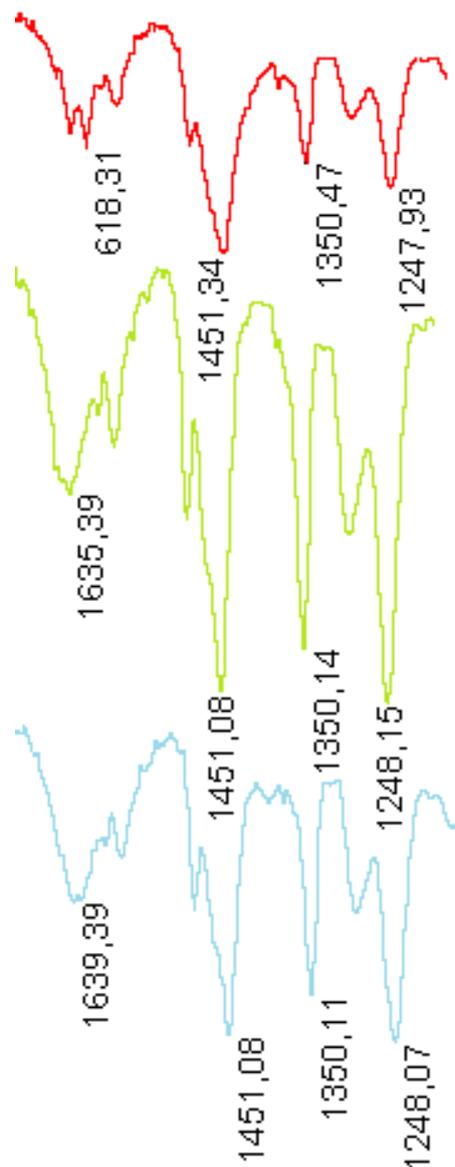


Figura 21. Confronto spettri IR di Grafene M4-G (rosso), Grafene M-N<sub>2</sub> (verde) e Grafene M-NH<sub>3</sub> (azzurro)

Dall'analisi di questi spettri si può notare che tutti e tre i composti grafenici presentano spettri molto simili e che nello spettro del grafene funzionalizzato con N<sub>2</sub> non è presente il segnale a 1400 cm<sup>-1</sup>, indice nell'articolo dell'avvenuta funzionalizzazione. I composti, anche il bianco, presentano sempre segnali a 1450 e 1350 cm<sup>-1</sup> che non sono presenti nello spettro IR del semplice grafene riportato in letteratura, (Figura 17).

Questi segnali intensi sono dovuti alla presenza dell'agente esfoliante, il cui spettro IR non può essere mostrato per motivi di riservatezza industriale, che

essendo in quantità maggiore rispetto alle possibili funzionalizzazioni potrebbe coprire i segnali.

Il motivo di questa sovrapposizione va ricercato sia nell'elevata concentrazione dell'additivo tra i foglietti di grafene, sia nel tipo di reazioni su cui si basa la funzionalizzazione del grafene: queste reazioni, infatti, possono avvenire solo sui lati dei foglietti di grafene, e per averne in numero rilevante è necessario eliminare tutte le molecole che possono competere con questa reazione e aumentando nel contempo la frammentazione dei foglietti così da aumentare il numero di siti sui quali questa possa avvenire.

Data la difficoltà di interpretazione degli spettri IR, sono attualmente in corso analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM), al fine di verificare la diversa morfologia che potrebbe aver assunto il grafene a causa dei gruppi funzionali rispetto a dei campioni di grafene di riferimento.

### 3.5 Tecniche di deposizione del grafene

La tecnica da noi utilizzata per ricoprire le membrane con un coating grafenico è il layer by layer. Questa tecnica, già descritta in letteratura <sup>36</sup>, permette di ottenere degli strati successivi e ordinati di derivati grafenici, in strutture autoassemblanti a livello molecolare.

La nascita di questa tecnica è avvenuta negli anni sessanta evolvendosi con il passare degli anni, fin quando fu scoperto che si potevano ottenere delle membrane multistrato molto sottili e ordinate ricoprendo in successione un supporto con polielettroliti anionici e cationici. Il meccanismo di funzionamento del layer by layer prevede l'immersione del substrato in una soluzione di un composto chimico che può formare legami ionici o sovramolecolari con il substrato. Successivamente si ha una fase di lavaggio alla quale segue l'immersione in una seconda soluzione che contiene una specie chimica che possa legarsi alla prima, così da formare uno strato uniforme e compatto. Nel caso in cui il substrato che si vuol ricoprire non presenti interazioni superficiali, è necessario ricorrere a dei processi di pretrattamento, che rendano attiva la sua superficie.

Per le prove di deposizione è stato preso come esempio di metodologia quella riportata in un articolo che tratta del ricoprimento di membrane mediante layer by layer di GO <sup>37</sup>. Il primo substrato testato per la produzione di membrane è un PET commerciale, spessore di 100 µm, ampiamente caratterizzato in precedenti attività per applicazioni barriera a gas, rigido e che si immerge facilmente in soluzione acquosa. La superficie del PET non presenta particolare affinità con i polielettroliti caratteristici del processo di stratificazione, ma è relativamente semplice da funzionalizzare: prima di iniziare il trattamento LBL i substrati di PET sono stati immersi per una notte in una soluzione di NaOH 1 M e successivamente immersi per 10 minuti in HCl 0,1 M e abbondantemente risciacquati con acqua deionizzata, al fine di renderli maggiormente affini al polielettrolita positivo.

Il primo passaggio del meccanismo di deposizione prevede l'immersione del substrato polimerico nella soluzione del polielettrolita per un tempo di 5 min e il successivo lavaggio con acqua demineralizzata a pH 7 così da rimuovere le molecole in eccesso e lasciare solo un sottile strato ordinato e compatto di

elettrolita ben adeso al supporto; dopo il lavaggio la membrana viene tenuta un'ora ad asciugare così da eliminare l'acqua in eccesso. Di seguito il campione viene immerso per 5 min nella soluzione contenente GO e infine si ha un secondo lavaggio in acqua, sempre demineralizzata e a pH neutro, così da rimuovere i foglietti di grafene non ordinati. In questo modo si ottiene il primo strato del coating, definito bilayer (BL). Lo schema semplificato del processo è riportato in Figura 22. Allo scopo di ottenere dati confrontabili con la letteratura, il numero di bilayer realizzati per ogni membrana è di 25.

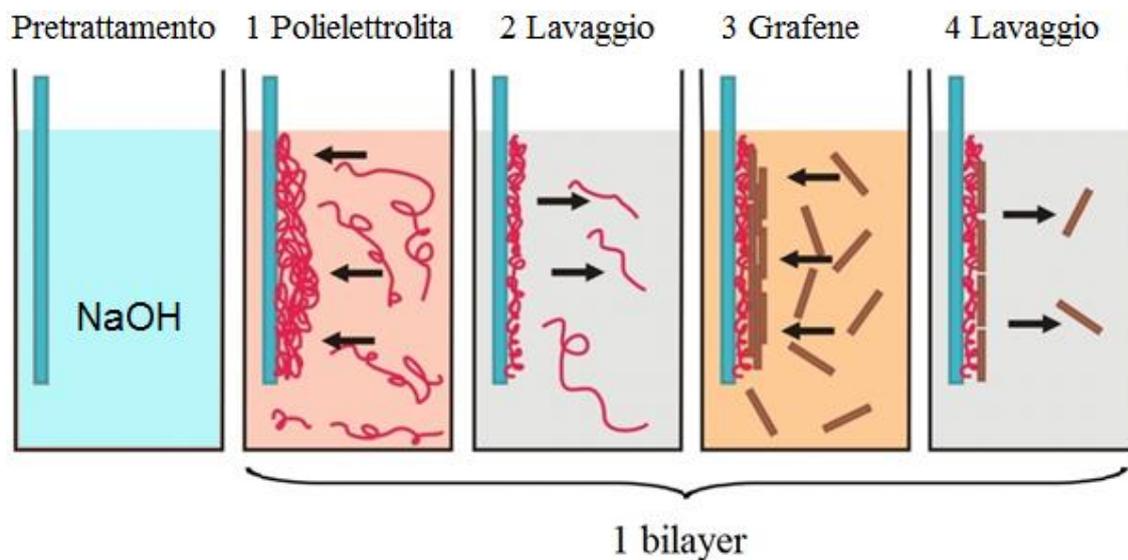


Figura 22. Schematizzazione della deposizione layer by layer

Una volta ottenuto il primo bilayer della membrana basterà ripetere il procedimento fino ad aver raggiunto il numero di strati voluti. Nonostante la sua semplicità, sarebbe naturalmente impossibile riprodurre questo procedimento manualmente, ci siamo quindi serviti dell'ausilio di un sistema meccanico automatico assemblato presso il laboratorio MEMLAB, che ha eseguito in modo preciso e continuo tutti i movimenti necessari per la preparazione delle membrane, agendo sul software di cui è dotato al fine di regolare velocità e tempistica di immersione, risalita del campione e il tempo di asciugatura dopo ogni lavaggio.

La soluzione di elettrolita utilizzata contiene PEI, una polietilenimina, allo 0,1% w/w, di peso molecolare medio 750000 u.m.a.; si tratta di un polimero ramificato

che presenta molti gruppi amminici grazie ai quali può dare luogo a legami a idrogeno, (Figura 23).

Le soluzioni dei derivati grafenici sono state diluite al fine di avere una concentrazione dello 0,01% w/w di grafene. In tutte le prove al permeometro, è stato utilizzato O<sub>2</sub> come gas permeante in quanto ha dimensioni simili alla CO<sub>2</sub>.

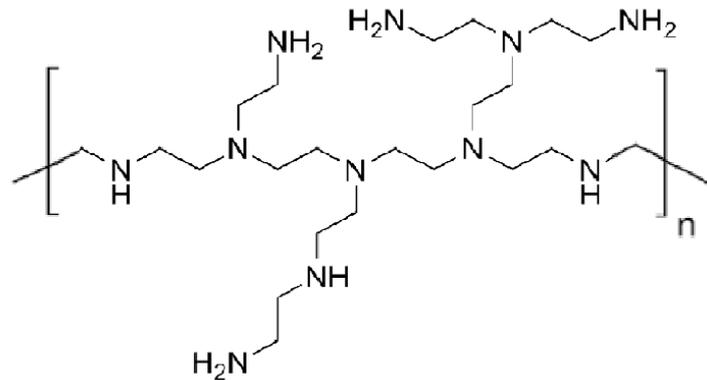


Figura 23. Struttura chimica del polielettrolita PEI

Le prime prove sono state effettuate utilizzando il grafene funzionalizzato ottenuto con il ball mill direttamente sul PET pretrattato come precedentemente descritto.

In queste prove il grafene si disperdeva bene in acqua anche se dopo alcuni giorni non era più stabile e tendeva a formare un corpo di fondo. La membrana è stata ricoperta in modo uniforme e non presentava imperfezioni visibili, ed è quindi stata testata al permeometro. In queste condizioni, il flusso di gas che attraversava la membrana era tale da essere paragonabile a una membrana di solo PET. Quindi il grafene da noi ottenuto non presenta nessun effetto barriera, Questo comportamento è probabilmente dovuto alla presenza nel grafene dell'additivo che ne distanzia i foglietti rendendolo permeabile ai gas.

Non essendo riusciti ad ottenere la funzionalizzazione senza additivo, si sono studiati nuovi supporti da utilizzare con coating di GO, in quanto è un derivato grafenico già testato in precedenza e che possiede delle qualità interessanti.

È stato quindi deciso di utilizzare dei nuovi tipi di substrati, così da avere membrane più performanti, e in particolare supporti porosi allo scopo di ottenere delle membrane capaci di separare miscele gassose di interesse industriale

come  $H_2/CO_2$ . Per questo è necessario avere delle buone selettività ma anche un flusso di gas elevato. I substrati porosi sono molto adatti a questo scopo, in quanto possiedono una permeabilità molto elevata, e quindi hanno la sola funzione di supporto per il coating grafenico che ha invece il compito di separare i gas in maniera selettiva grazie al suo effetto setaccio, (Figura 24).

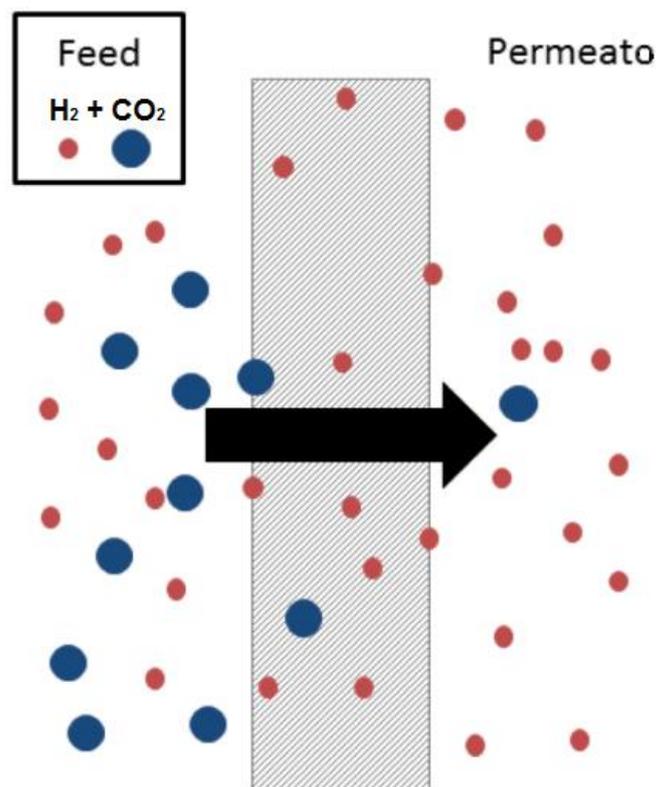


Figura 24. Scema di separazione a setaccio, solo il gas più piccolo può passare

I substrati porosi utilizzati sono stati di tre tipi, tutti con pori consecutivamente più piccoli: polipropilene (PP), con pori di  $0,1 \mu m$ , poliacrilonitrile (PAN), con cut-off di 200k UMA, e polivinilidenefluoruro (PVDF) con cut-off di 100k UMA. I campioni ottenuti con questi substrati sono risultati tutti correttamente ricoperti e sono quindi stati testati al permeometro.

I risultati ottenuti mostrano come il flusso di gas che le attraversa fosse troppo elevato per essere rilevato, nonostante l'uso di manometri a range più elevato rispetto allo strumento normalmente utilizzato per i flussi attesi da materiali barriera, (Tabella 17). Il motivo per cui non è stato rilevato nessun effetto barriera potrebbe essere dovuto alla difficoltà che il polielettrolita-PEI ha avuto, durante il processo del layer by layer, di formare un primo strato compatto e

uniforme a causa della porosità e dei difetti presenti in superficie, rendendo quindi impossibile un ordinato assemblamento dei foglietti di GO, lasciando così tra di loro dei canali abbastanza grandi da non poter dar luogo al cosiddetto effetto setaccio.

Tabella 17. Permeabilità delle membrane porose

Caratteristiche della membrana		Risultati: permeabilità a O <sub>2</sub> a 35°C
Supporto	Film selettivo	
Polietilentereftalato, PET	PEI – G-NH <sub>3</sub> 25BL	0,041 barrer
Polipropilene, PP 0,1 mm	PEI – GO 25BL	Over Flow
Poliacrilonitrile, PAN 200k UMA	PEI – GO 25BL	Over Flow
Polivinilidenfluoruro, PVDF 100k UMA	PEI – GO 25BL	Over Flow

Non avendo dato i supporti porosi dei risultati adeguati, è stato deciso di passare a substrati densi, dotati di un'elevata selettività e permeabilità al H<sub>2</sub> proveniente da una miscela di H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Il polimero testato come substrato è il Matrimid®, una polimide commerciale di colore giallo, (Figura 25).

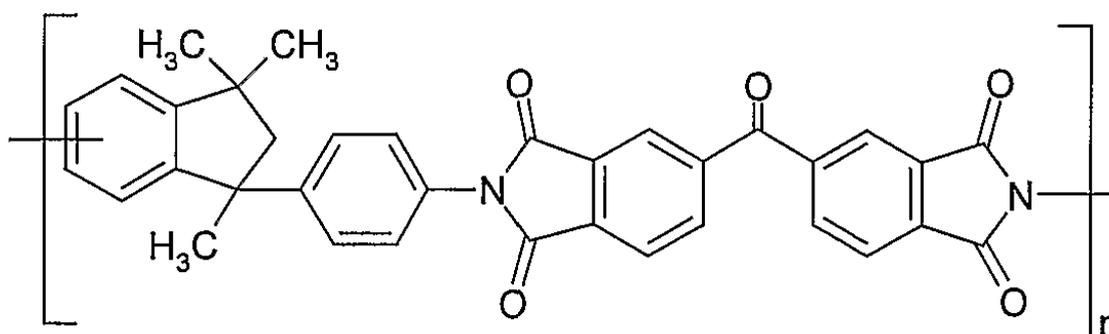


Figura 25. Struttura chimica del Matrimid®

Le membrane di Matrimid® sono state preparate per solvent casting come descritto in letteratura <sup>38</sup>. La polvere di Matrimid® utilizzata, in quantità tale da ottenere un supporto di 100 µm, è stata quindi sciolta all'1% v/v in diclorometano, e la soluzione ottenuta è stata posta in una piastra di Petri chiusa e lasciata evaporare lentamente per diversi giorni; quando il solvente è evaporato completamente, il substrato è stato posto in un forno sottovuoto a 300°C per 3 ore. Non avendo un protocollo per il trattamento di idrofilizzazione di Matrimid®, questo è stato sviluppato, con la stessa tecnica di immersione in ambiente fortemente alcalino già descritta per il PET. Come riportato in Figura 26, l'efficacia del metodo è stata verificata qualitativamente confrontando il comportamento di gocce d'acqua su superfici della stessa membrana tal quali e dopo trattamento mediante misure di angolo di contatto.

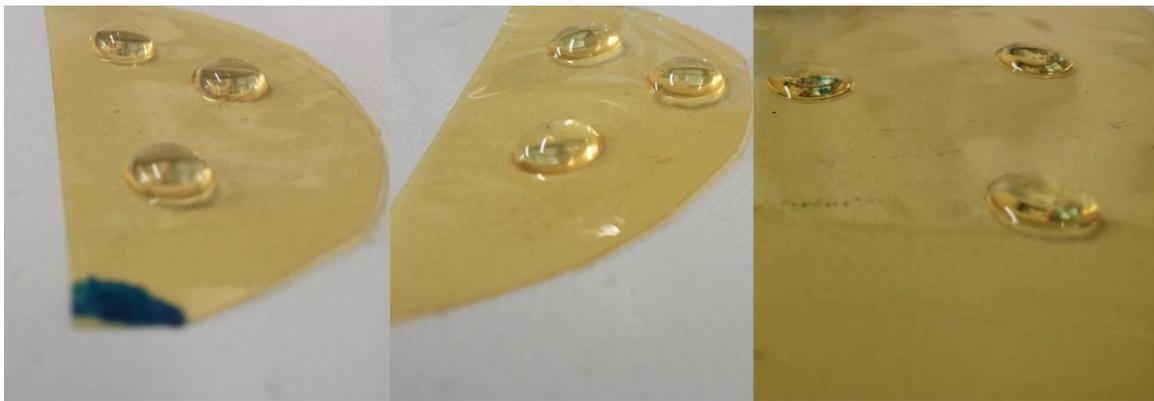


Figura 26. Angolo di contatto del Matrimid® senza trattamento, dopo 1 ora di trattamento, dopo una notte di trattamento

Mediante il successivo trattamento di rivestimento layer by layer, come mostrato in Figura 27, è stato ottenuto un campione ricoperto, ma disomogeneo a causa della non ottimizzata procedura di attivazione della superficie. Il campione è stato comunque testato al permeometro, per verificare l'efficacia del rivestimento nella riduzione di flusso diffusivo di ossigeno, per il quale si hanno già valori di riferimento per il coating.

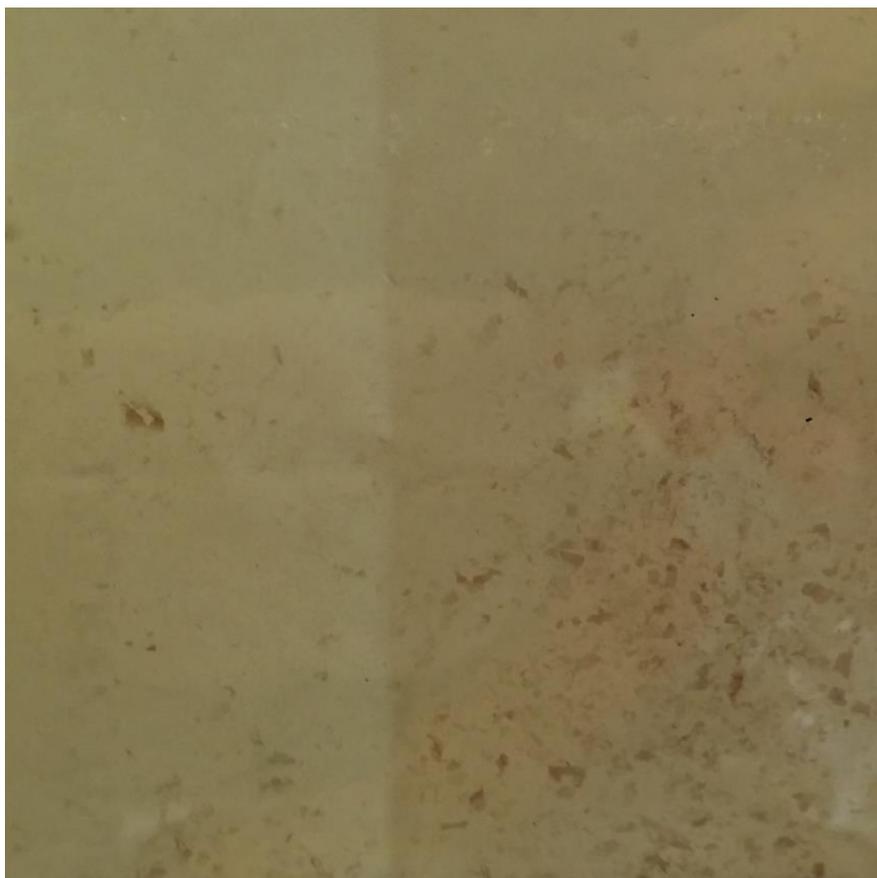


Figura 27. Membrana di Matrimid® di 100  $\mu\text{m}$  dopo 25 BL di GO

Questa membrana di Matrimid® invece, nonostante le forti imperfezioni della copertura di GO ben visibili a occhio nudo, ha presentato dei discreti valori di barriera all'ossigeno rispetto a una membrana di solo Matrimid®, (Tabella 18).

Tabella 18. Permeabilità delle membrane di Matrimid®

<b>Caratteristiche Membrana</b>	<b>Risultati: permeabilità a O<sub>2</sub> a 35°C</b>
Membrana di Matrimid®	1,46 barrer
Membrana di Matrimid® PEI – GO 25BL	0,269 barrer

#### 4. Conclusioni

Il grafene è un materiale dalle caratteristiche fisiche eccezionali, con molte proprietà di rilievo, che lo pongono al centro delle ricerche in molti ambiti. In questo lavoro di tesi sperimentale sono state studiate le sue applicazioni nel campo della separazione dei gas, nel tentativo di ottenere membrane polimeriche ricoperte da un coating grafenico capaci di separare correnti gassose di interesse industriale, come  $H_2/CO_2$ .

Inizialmente si è cercato di produrre dei foglietti di grafene funzionalizzati lateralmente al fine di indurre nuove caratteristiche e renderlo più stabile in soluzione acquosa. Le prove di funzionalizzazione sono state eseguite utilizzando un ball mill, un'apparecchiatura già largamente usata a livello industriale, che macina ed esfolia i flakes di grafite permettendo contemporaneamente di funzionalizzarli.

Per questo sono state prima di tutto studiate le condizioni operative migliori, arrivando a determinare quali fossero le dimensioni più favorevoli delle sfere e la quantità di additivo da utilizzare per avere buona resa e qualità di grafene.

Le successive prove di funzionalizzazione, mantenendo le condizioni di reazione simili a quelle delle prove preliminari precedenti hanno portato, per la reazione con  $NH_3$ , a risultati incoraggianti in quanto questo campione presenta una resistenza elettrica molto maggiore rispetto al normale grafene, rendendolo più simile al GO. Sfortunatamente la presenza dell'additivo utilizzato per esfoliare il grafene e per tenerlo in soluzione ha causato due problemi: da un lato ha reso impossibile una corretta analisi spettroscopica IR al fine di verificare l'effettiva presenza dei gruppi funzionali e inoltre distanzia troppo i foglietti di grafene rendendo le membrane prodotte mediante tecnica layer by layer inadeguate alla separazione dei gas.

Lo studio è proseguito utilizzando nuove membrane ricoperte da GO.

I primi tentativi sono stati eseguiti con supporti porosi, di PP, PAN e PVDF con porosità man mano calante, così da poter ottenere delle membrane il cui effetto barriera fosse dato dal solo coating, mentre il substrato permettesse il flusso più elevato possibile. Queste membrane, nonostante fossero ben ricoperte e senza difetti, hanno presentato un flusso di gas così elevato da non essere rilevabile,

risultando anch'esse non adatte allo scopo. Per queste membrane porose è necessario trovare e testare dei nuovi trattamenti che possano rendere più uniforme la superficie del substrato così da permettere una miglior adesione del polielettrolita e un corretto impaccamento dei foglietti di GO.

Utilizzando invece substrati di Matrimid®, un polimero denso ma selettivo e permeabile al H<sub>2</sub>, la copertura con GO ha presentato discreti miglioramenti rispetto a quella realizzata di solo Matrimid®. Per questo sono in fase di studio nuovi processi di pretrattamento per migliorarne l'adesione e il ricoprimento con GO.

## 5. Parte sperimentale

### 5.1 Strumentazione: Mulino a sfere

I ball mill da noi utilizzati hanno forma cilindrica, sono costituiti interamente in materiale ceramico e presentano sulla sommità un'apertura per il carico e lo scarico, la quale viene chiusa da un coperchio a guarnizione serrato mediante una vite. Il mulino piccolo ha un diametro di 0,185 m mentre quello grande di 0,200 m.

Il parametro fondamentale per determinare il miglior funzionamento del mulino a sfere è la velocità critica. Il movimento delle sfere all'interno del mulino può avvenire in tre modi diversi: quando la velocità è bassa, inferiore al 40-50% della velocità critica, le sfere hanno un movimento rotazionale in cascata, e cioè le sfere rotolano le une sulle altre senza avere caduta, avendo una bassa azione macinante; quando la velocità è compresa tra il 50 e il 80% della velocità critica le sfere assumono un movimento in cateratta, risalendo lungo la parete del mulino per poi ricadere indietro, in questo modo si avrà un'azione di macinazione molto energetica ed efficace; se infine la velocità del mulino supera il 90% della velocità critica si tenderà ad avere la centrifugazione totale del contenuto del mulino, che andrà a disporsi sulle pareti del mulino senza più alcun effetto macinante, (Figura 28).

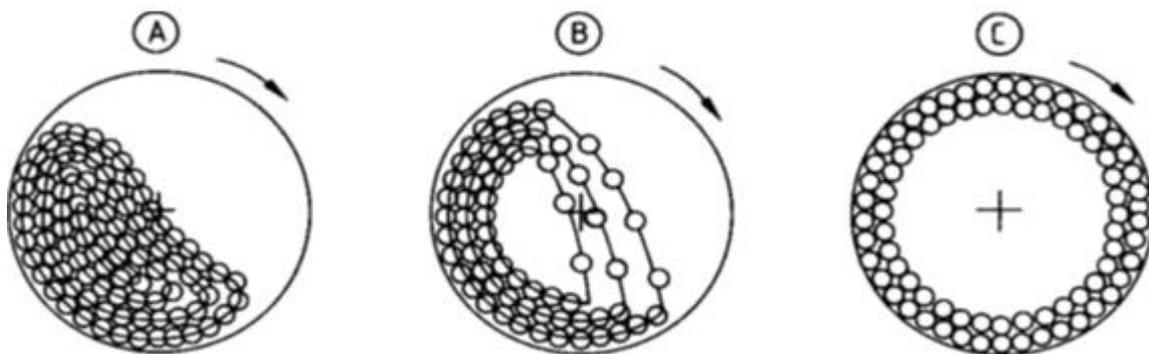


Figura 28. Schema del movimento delle sfere all'interno del ball mill: a) movimento a cascata; b) movimento a cateratta; c) movimento a centrifuga

La velocità critica periferica per il mulino viene determinata attraverso la formula:

$$v_c = \sqrt{R \cdot g}$$

Il numero di giri critico invece si determina mediante la formula:

$$n_c = \frac{60 \cdot v_c}{\pi \cdot (2 \cdot R)}$$

La velocità utilizzata per il funzionamento del mulino è stata scelta in modo da ottimizzare l'azione macinante, che secondo la pratica si ha con una velocità di circa il 60-70% della velocità critica, e in particolare abbiamo impostato la rotazione dei rulli girevoli in modo da avere una frequenza di 50Hz.

La scelta della dimensione dei corpi macinanti è stata determinata dalla pratica: all'aumentare della dimensione delle sfere aumenta la pressione che queste esercitano, potendo quindi rompere particelle di materiale più grande, mentre con sfere di piccole dimensioni aumenta notevolmente la loro area superficiale, rendendo più efficace l'azione macinante e aumentando il rapporto di riduzione del prodotto in uscita.

Per quanto riguarda la carica del mulino, se le prime due prove sono state eseguite utilizzando delle sfere ceramiche di dimensioni e quantità casuali, le prove successive sono state svolte in modo più rigoroso.

Tenendo conto della pratica delle lavorazioni con mulino a sfere <sup>39</sup>, per cui l'efficienza massima di macinazione si ha con un riempimento di sfere pari al 50-60% del volume del mulino, le prove di macinazione sono state fatte utilizzando 7,5 Kg di sfere, suddivise in parti uguali tra sfere da 19 mm, 8 mm e 5 mm per il mulino piccolo e, mantenendo la stessa quantità e distribuzione, 32 mm, 25 mm e 19 mm per il mulino grande. Dopo l'analisi dell'andamento della resa in base alla dimensione delle sfere, le prove di produzione e di funzionalizzazione sono state effettuate usando solo sfere piccole da 19 mm, 8 mm e 5 mm.

Per quanto riguarda la quantità di carica, questa deve essere tale da riempire buona parte del vuoto tra le sfere, quindi normalmente abbiamo lavorato con un carico di grafite di circa 1 Kg, mentre la soluzione caricata deve riuscire a superare di qualche centimetro il livello delle sfere, valore raggiunto con circa 1,8 L per il mulino piccolo e 2,2 L per il mulino grande.

## 5.2 Permeometro

Il permeometro utilizzato è un impianto chiuso, con un volume ben definito: in questo modo è facile trovare il flusso di gas che attraversa la membrana testata, calcolando unicamente la variazione di pressione nel ramo a valle. Questo impianto, (Figura 29), è pensato e costruito per effettuare delle prove di permeazione di gas puri su campioni che presentano valori di permeabilità molto bassa. Essendo le membrane poco permeabili, il volume a valle è stato fatto delle dimensioni più piccole possibili, nello specifico è presente il solo tubo che va dalla cella porta campione al manometro, in quanto le variazioni di volume da misurare sono molto basse. Nel suo complesso il sistema è costituito da due rami chiusi collegati dalla cella che contiene il campione.

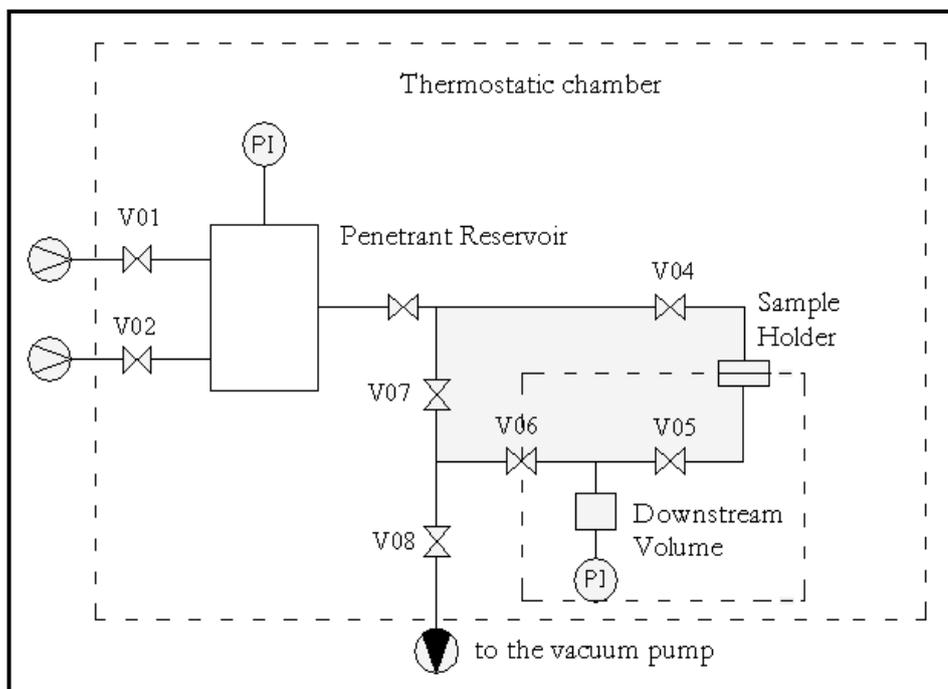


Figura 29. Schema del permeometro

Le valvole dell'impianto possono essere così indicate: le valvole 01-02 servono per il carico del serbatoio che contiene il gas che vogliamo testare; la valvola 03 serve per isolare il serbatoio durante la fase di sfogo dell'impianto; la valvola 04 è quella che dà inizio alla prova. La valvola 05 connette la cella di prova con il volume a valle; la valvola 06 è quella che isola o connette la linea

da vuoto. La valvola 07 isola o connette la linea del volume a monte con la linea da vuoto; la valvola V08 connette o isola tutto l'impianto con la linea da vuoto. Il serbatoio che si trova a monte del nostro sistema è in acciaio e serve per contenere il gas che vogliamo testare, nel nostro caso principalmente ossigeno. Anche le tubature e i raccordi sono fatti in acciaio e sono studiati in modo da supportare al meglio le basse pressioni e per mantenere il vuoto. Il portacampioni è una cella di tipo Millipore costruita appositamente per studiare delle membrane e capace di sopportare forti differenze di pressione, costituito da un sostegno forato in acciaio su quale viene poggiato la membrana da testare, e che ha un'area di circa  $9,6 \text{ cm}^2$ , illustrato nella Figura 30.

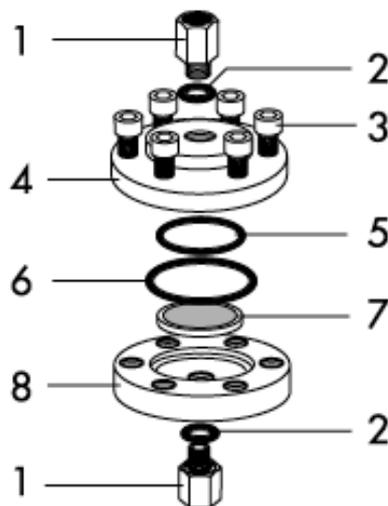


Figura 30. Esploso del portacampioni

Per mantenere tutto il sistema alla pressione desiderata si utilizza una pompa rotativa del modello Edwards. La stabilità termica invece è ottenuta mettendo l'impianto all'interno di un incubatore che, per i nostri esperimenti, è tenuto a una temperatura di  $35^\circ\text{C}$ .

Il manometro utilizzato nell'impianto è di tipo capacitativo e presenta un fondo scala di 10 mbar e una risoluzione massima di  $10^{-3}$  mbar. Questo strumento è molto affidabile e permette di avere una precisione costante per tutto il range di funzionamento in quanto presenta un errore di solo lo 0,15%.

La preparazione dei campioni di membrana da testare è stata la stessa per tutti: in primo luogo il campione è stato sagomato della misura adatta per poter essere inserito nella cella porta campione con una fustella; in seguito, per rimuovere qualsiasi residuo di acqua presente al suo interno è stato posto sotto una

lampada IR, posta 16 cm più in alto, per 30 min; il campione è stato quindi posto nella cella che viene poi serrata con le 3 viti di cui è dotata, facendo in modo che la membrana aderisca bene al sostegno forato e non rischi di tagliarsi o piegarsi. Una volta posta la cella nell'impianto, il campione viene portato in condizioni di vuoto così da far desorbire tutte le specie gassose che potevano essere disperse al suo interno. Dopo un tempo ritenuto sufficiente affinché il campione perdesse tutto il gas al suo interno abbiamo fatto una prova a vuoto, bloccando la linea della pompa a valle e verificando la presenza di possibili perdite della linea: se la pressione misurata dal manometro risultava costante o aveva un aumento che presentava un asintoto indicava che non vi era perdita.

Dopo queste prove preliminari abbiamo fatto la prova di permeazione: tenendo chiusa la valvola di raccordo con la pompa si apre quella a monte di collegamento con il serbatoio del gas. La prima parte della prova presenta di solito un valore di pressione che tende ad aumentare fino a raggiungere una fase stazionaria che mantiene costante il valore di pressione; questa prova è stata fatta due volte per tutti i campioni così da poter confermare i dati di ogni esperimento. A questo punto la prova può definirsi conclusa.

## BIBLIOGRAFIA

---

- <sup>1</sup> Slonczewski JC, Weiss PR. Band structure of graphite. *Phys Rev* 1958; 109: 272.
- <sup>2</sup> K. S. Novoselov, A. K. Geim, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, S. V. Morozov, D. Jiang. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306, 666 (2004).
- <sup>3</sup> Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* 56 (2011) 1178–1271.
- <sup>4</sup> Nair RR, Blake P, Grigorenko AN, Novoselov KS, Booth TJ, Stauber T, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* 2008; 320: 1308.
- <sup>5</sup> Shuai-Hua Ji, J. B. Hannon, R. M. Tromp, V. Perebeinos, J. Tersoff & F. M. Ross. Atomic-scale transport in epitaxial graphene. *Nature Materials* 11, 114–119 (2012)
- <sup>6</sup> Novoselov KS, Falco VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. A roadmap for graphene. *Nature* 2012; 490: 192–200.
- <sup>7</sup> Cai M, Thorpe D, Adamson DH, Schniepp HC. Methods of graphite exfoliation. *J Mater Chem* 2012; 22: 24992–5002.
- <sup>8</sup> Srinivas Gadipelli, Zheng Xiao Guo. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation. *Progress in Materials Science* 69 (2015) 1–60.
- <sup>9</sup> James M. Tour et al. Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics. *Chem. Mater.*, 2014, 26(1), pp 163–171.
- <sup>10</sup> Chen D, Feng H, Li J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chem Rev* 2012; 112: 6027–53.
- <sup>11</sup> Hummers WOR. Preparation of graphite oxide. *J Am Chem Soc* 1958; 80: 1339.
- <sup>12</sup> Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007; 45: 1558.

- 
- <sup>13</sup> Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Katsnelson MI, Grigorieva IV, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 2005; 438: 197.
- <sup>14</sup> Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett* 2008; 8: 902.
- <sup>15</sup> Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008; 321: 385.
- <sup>16</sup> Becerril HA, Man J, Liu Z, Stoltenberg RM, Bao Z, Chen Y. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano* 2008; 2: 463.
- <sup>17</sup> Wang X, Zhi LJ, Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett* 2008; 8: 323.
- <sup>18</sup> D. Choi, D. Wang, V. V. Viswanathan, I.-T. Bae, W. Wang, Z. Nie, J.-G. Zhang, G. L. Graff, J. Liu, Z. Yang and T. Duong, *Electrochemistry Communications* 12 (3), 378 (2010).
- <sup>19</sup> Subrahmanyam KS, Kumar P, Maitra U, Govindaraj A, Hembram KPSS, Waghmare UV, et al. Chemical storage of hydrogen in few-layer graphene. *Proc Natl Acad Sci* 2011; 108: 2674–7.
- <sup>20</sup> Fowler JD, Allen MJ, Tung VC, Yang Y, Kaner RB, Weiller BH. Practical chemical sensors from chemically derived graphene. *ACS Nano* 2009;3:301.
- <sup>21</sup> Bunch JS, Verbridge SS, Alden JS, van der Zande AM, Parpia JM, Craighead HG, et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano Lett* 2008;8:2458–62.
- <sup>22</sup> Mattevi C, Eda G, Agnoli S, Miller S, Mkhoyan KA, Celik O, et al. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Adv Funct Mater* 2009;19:2577.
- <sup>23</sup> Baker RW, Lokhandwala K. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2008; 47(7): 2109-2121.
- <sup>24</sup> Baker RW. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2002;41(6): 1393-1411.

- 
- <sup>25</sup> Baker RW. Membrane technology and applications. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd; 2004.
- <sup>26</sup> Prasad R, Notaro F, Thompson DR. Journal of Membrane Science 1994; 94: 225- 248.
- <sup>27</sup> David F. Sanders, Zachary P. Smith et al. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. Polymer 54 (2013) 4729-4761.
- <sup>28</sup> Freemantle, M. Chem. Eng. News 2005, 83, 49.
- <sup>29</sup> Richard W. Baker. Future Directions of Membrane Gas Separation Technology. Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 1393-1411.
- <sup>30</sup> Byung Min Yoo, Hye Jin Shin, Hee Wook Yoon, Ho Bum Park. Graphene and Graphene Oxide and Their Uses in Barrier Polymers. J. APPL. POLYM. SCI. 2014. 131, 39628.
- <sup>31</sup> Fang M, Wang K, Lu H, Yang Y, Nutt S. Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. J Mater Chem 2009; 19: 7098.
- <sup>32</sup> Ghirotti Gabriele. *Preparazione e caratterizzazione di coating grafenici su film polimerici per proprietà barriera ai gas*. 2015. Laurea magistrale in Chimica industriale, Università di Bologna.
- <sup>33</sup> Shing-Chung Wong, Eric M. Sutherland, and Fawn M. Uhl. Materials Processes of Graphite Nanostructured Composites Using Ball Milling. Materials and Manufacturing Processes, 20: 159–166, 2006.
- <sup>34</sup> Yenny Hernandez, Valeria Nicolosi, Mustafa Lotya, Fiona M. Blighe, Zhenyu Sun, Sukanta De, I. T. McGovern, Brendan Holland, Michele Byrne, Yurii K. Gun'Ko, John J. Boland, Peter Niraj, Georg Duesberg, Satheesh Krishnamurthy, Robbie Goodhue, John Hutchison, Vittorio Scardaci, Andrea C. Ferrari & Jonathan N. Coleman. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology* 3, 563 - 568 (2008)
- <sup>35</sup> I.Y. Jeon, Hyun-Jung Choi, Myung Jong Ju, In Taek Choi, Kimin Lim, Jaejung Ko, Hwan Kyu Kim, Jae Cheon Kim, Jae-Joon Lee, Dongbin Shin, Sun-Min Jung, Jeong-Min Seo, Min-Jung Kim, Noejung Park, Liming Dai & Jong-Beom Baek, Direct nitrogen fixation at the edges of graphene nanoplatelets as efficient electrocatalysts for energy conversion Scientific Reports 3, 2260, 2013.

---

<sup>36</sup> S. T. Dubas and J. B. Schlenoff *Macromolecules* 1999, 32, 8153-8160

<sup>37</sup> You-Hao Yang. et al. Super Gas Barrier and Selectivity of Graphene Oxide-Polymer Multilayer Thin Films. *Adv. Material*. 2013, 25, 503-508.

<sup>38</sup> L. Ansaloni, M. Minelli, M. Giacinti Baschetti, G.C. Sarti. Effects of Thermal Treatment and Physical Aging on the Gas Transport Properties in Matrimid®. *Oil&Gas Science and Thecnology-Rev. IFP Energies nouvelles*.Vol 70, (2015), n°2.

<sup>39</sup> Nedeljko Magdalinovic et al. THE OPTIMAL BALL DIAMETER IN A MILL. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 48(2), 2012, 329–339.