

Alma Mater Studiorum - Università di Bologna

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

Grafene e ossido di grafene: applicazioni in elettrochimica e catalisi

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Maurizio Piergiovanni

RELATORE

Chiar.mo Prof. Giuseppe Fornasari

CORRELATORE

Dott.ssa Patricia Benito Martin

Dott. Marco Monti

Dott.ssa Erika Scavetta

Sessione II

Anno Accademico 2013-2014

Parole chiave

Grafene

Ossido di grafene

Ossido di grafene ridotto

Catalizzatore

Idrogenazione

Allumina

HMF

BHMF

Sensore elettrochimico

Idrotalcite

Glucosio

Sommario

SCOPO	6
1. INTRODUZIONE	8
1.1. Proprietà strutturali del grafene e dei suoi derivati.....	8
1.2. Proprietà elettroniche.....	13
1.3. Proprietà chimico fisiche.....	15
1.3.1. Proprietà meccaniche.....	15
1.3.2. Proprietà termiche.....	16
1.3.3. Proprietà ottiche.....	16
1.4. Sintesi di grafene e ossido di grafene.....	17
1.4.1. Sintesi a partire da grafite.....	18
1.4.2. Sintesi CVD.....	19
1.4.3. Crescita epitassiale su SiC.....	20
1.4.4. Sintesi tramite ossido di grafene; ossidazione e riduzione da grafite.....	22
1.5. Metodi di riduzione dell'ossido di grafene.....	25
1.5.1. Metodi termici.....	25
1.5.2. Metodi chimici.....	26
1.5.3. Metodi elettrochimici.....	27
1.6. Applicazioni.....	30
1.7. Catalisi eterogenea.....	32
1.7.1. Supporti per catalizzatori eterogenei.....	33
1.7.2. Carbocatalisi.....	34
1.8. Bioraffineria: una possibile applicazione.....	40
1.9. Sensing.....	47
1.10. Sensori per il glucosio.....	49
1.11. Bibliografia.....	53
2. PARTE SPERIMENTALE	58
2.1. Ossido di grafene supportato.....	58
2.2. Diffrazione ai raggi X.....	58
2.3. Spettroscopia IR.....	60
2.4. Spettroscopia Raman.....	62

2.5.	Assorbimento/desorbimento di N ₂ a -196°C.....	65
2.6.	Analisi SEM-EDS.....	66
2.7.	Analisi di Potenziale zeta.....	67
2.8.	Preparazione dei catalizzatori.....	68
2.9.	Prove catalitiche.....	70
2.10.	Preparazione sensori.....	72
2.11.	Bibliografia.....	77
3.	RISULTATI E DISCUSSIONE	78
3.1.	Caratterizzazione GO.....	78
3.1.1.	Diffrazione ai raggi X (XRD).....	78
3.1.2.	Spettroscopia ATR.....	80
3.1.3.	Spettroscopia Raman.....	82
3.2.	Caratterizzazione supporti.....	85
3.2.1.	Diffrazione ai raggi X (XRD).....	85
3.2.2.	Assorbimento/desorbimento di N ₂ a -196°C.....	87
3.3.	Caratterizzazione catalizzatori.....	88
3.3.1.	Potenziale zeta.....	88
3.3.2.	α-Al ₂ O ₃ ricoperta con GO.....	89
3.3.3.	α-Al ₂ O ₃ trattata in HCl ricoperta con GO.....	90
3.3.4.	γ-Al ₂ O ₃ ricoperta con GO.....	90
3.3.5.	Assorbimento/desorbimento di N ₂ a -196°C.....	91
3.3.6.	Spettroscopia ATR.....	91
3.3.7.	Spettroscopia Raman.....	92
3.3.8.	SEM-EDS.....	94
3.4.	Prove catalitiche.....	95
3.5.	Campioni scaricati.....	97
3.5.1.	Assorbimento/desorbimento di N ₂ a -196°C.....	99
3.5.2.	Spettroscopia Raman.....	99
3.5.3.	SEM-EDS.....	101
3.6.	Sensori.....	104
3.6.1.	Preparazione dei sensori.....	104
3.6.2.	Test di determinazione del glucosio.....	114
3.6.2.1.	GCERGO100HTp.....	115

3.6.2.2. GCERGO25HTp.....	116
3.6.2.3. GCERGOHT100.....	117
3.6.2.4. GCERGOHT50.....	118
3.6.2.5. GCERGOHT25.....	118
3.6.2.6. GCEHT100.....	120
3.7. Bibliografia.....	121
4. CONCLUSIONI.....	123

SCOPO DELLA TESI

Nel 2004 due Fisici dell'Università di Manchester hanno isolato per la prima volta un materiale dallo spessore di un singolo atomo: il grafene. Il grafene è composto da atomi di carbonio sp^2 organizzati in una geometria esagonale a nido d'ape; questa unità fondamentale è ripetuta a formare una struttura cristallina planare chiamata "foglio". Sopra e sotto il piano si trovano i doppi legami coniugati, responsabili insieme alla perfezione strutturale, delle proprietà del materiale. Il grafene ed i suoi derivati hanno raccolto un enorme interesse e focalizzato la ricerca scientifica sulle loro possibili applicazioni negli ultimi anni. In particolare l'ossido di grafene, che è un materiale basato sulla struttura del grafene ma arricchita da aree alifatiche e da gruppi funzionali ossigenati, sta guadagnando un notevole interesse per le sue caratteristiche di idrofilicità e di versatilità d'impiego. L'ossido di grafene può oltretutto essere ridotto, ripristinando teoricamente la struttura grafenica. In realtà, data la presenza di difetti nel composto di partenza e la formazione di difetti dovuta ai processi di trasformazione, la riduzione produce un materiale con caratteristiche intermedie chiamato ossido di grafene ridotto.

Considerando le proprietà di conducibilità elettrica, stabilità termica, chimica dell'ossido di grafene e della sua variante ridotta, così come la loro affinità per i composti eterociclici ossigenati, in questo lavoro di tesi si è pensato di applicarli in ambito catalitico ed elettrochimico, dopo uno studio iniziale delle proprietà del materiale di partenza e la sua evoluzione durante processi di riduzione per ottimizzare il suo utilizzo.

In particolare lo scopo di questo lavoro di tesi è stato la preparazione di un catalizzatore eterogeneo basato sull'ossido di grafene depositato su Al_2O_3 , selettivo per la produzione di 2,5-biidrossimetilfurano (BHMF) tramite idrogenazione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF); quest'ultimo viene utilizzato nella produzione di schiume poliuretatiche ma anche come intermedio per la produzione di acido adipico ed esametildiammine. La riduzione del HMF a BHMF manifesta problemi di selettività in quanto viene condotta in condizioni molto spinte per massimizzarne la conversione. Le caratteristiche di affinità dell'ossido di grafene per i composti eterociclici ossigenati può risultare fondamentale per ottenere un catalizzatore più selettivo rispetto quanto ottenuto finora.

In ambito elettrochimico è stato preparato ed ottimizzato un sensore a base di ossido di grafene per determinare la concentrazione del glucosio, fondamentale per i soggetti diabetici. Nell'intenzione di ampliare le condizioni di impiego rispetto ai biosensori, sono stati studiati elettrodi modificati con ossido di grafene e composti tipo idrotalciti, i quali operano in ambiente basico sfruttando il fenomeno di scavenging del Ni. Anche in questo caso l'affinità dei materiali grafenici per i composti eterociclici come il glucosio e la loro elevata conducibilità elettrica possono risultare utili per incrementare le prestazioni di questi sensori.

1. INTRODUZIONE

1.1. Proprietà strutturali del grafene e dei suoi derivati

In natura il carbonio è uno degli elementi più diffusi (dopo ossigeno, silicio e idrogeno) ed indubbiamente è quello presente nei composti più eterogenei; la possibilità di legarsi con un'elevata varietà di atomi e la possibilità di formare legami singoli, doppi o anche tripli amplia la platea delle possibili strutture. Tra le varie forme, ve ne sono svariate in cui il carbonio è legato con altri atomi di carbonio a dare composti più o meno organizzati lungo le tre dimensioni; queste sono definite come *forme allotropiche*. Si ottiene la *grafite* impilando più strati composti da tanti reticoli bidimensionali a nido d'ape (chiamati *grafene*) che interagiscono l'uno con l'altro tramite una debole interazione di Van der Waals, [1] ma lo stesso legame formato dagli orbitali sp^2 è anche quello che origina le nanostrutture di fullereni e nanotubi; gli orbitali p perpendicolari al piano della molecola sono invece coinvolti nei doppi legami della struttura aromatica. Nel caso del diamante invece, l'atomo di carbonio è ibridizzato sp^3 e organizzato in un cristallo cubico. Si definisce come *zero-dimensionale* la struttura del fullerene, *monodimensionale* la struttura dei nanotubi, *bidimensionale* la struttura del grafene e *tridimensionali* le strutture di diamante e grafite (Figura 1.1).

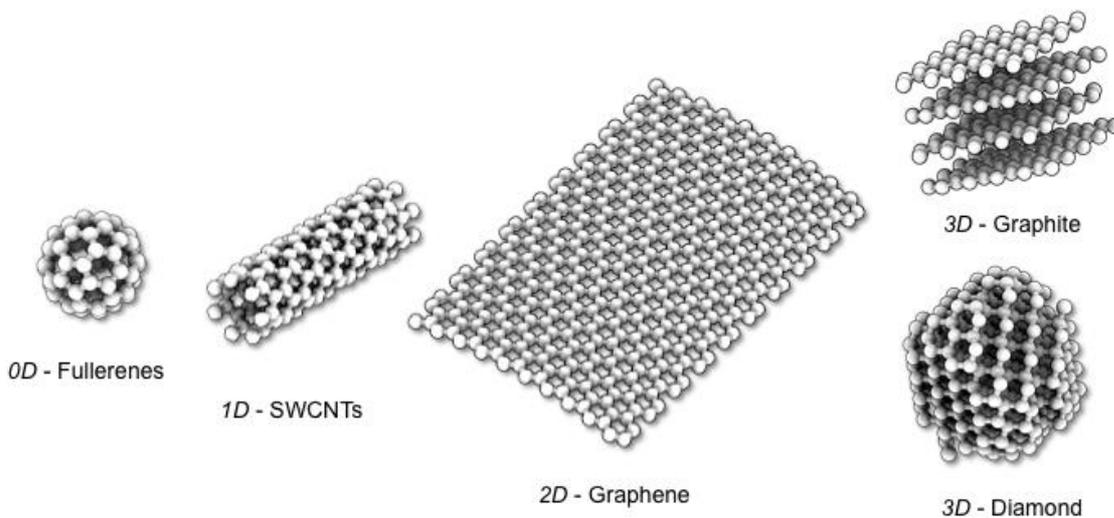


Figura 1.1. Forme allotropiche del carbonio sviluppate in zero, una, due e tre dimensioni.

Di tutte le forme allotropiche del carbonio il grafene ha ricevuto e sta suscitando particolare interesse. Il *grafene* è un materiale composto di atomi di carbonio legati tra di loro a formare una struttura planare cristallina: questa è organizzata con una geometria esagonale a nido d'ape (Figura 2.1), in cui ogni atomo è in grado di legarsi a tre atomi adiacenti, posti a 120° l'uno dall'altro, con distanza interatomica $d = 1,42 \text{ \AA}$ e distanza centro-centro di $2,46 \text{ \AA}$ [2]. I legami formati saranno quindi di tipo covalente σ ed anche particolarmente forti. L'orbitale $2p$ non coinvolto nell'ibridazione è posizionato perpendicolarmente ed in grado di costituire un legame π . Questi legami doppi coniugati posti sopra e sotto il piano della molecola, sono in grado di dare una elevatissima conducibilità elettrica e una particolare stabilità. L'unità fondamentale esagonale è ripetuta per un numero variabile di volte a formare una struttura planare di dimensioni comprese tra i $10\mu\text{m}$ e i $30\mu\text{m}$ chiamata "foglio" [3].

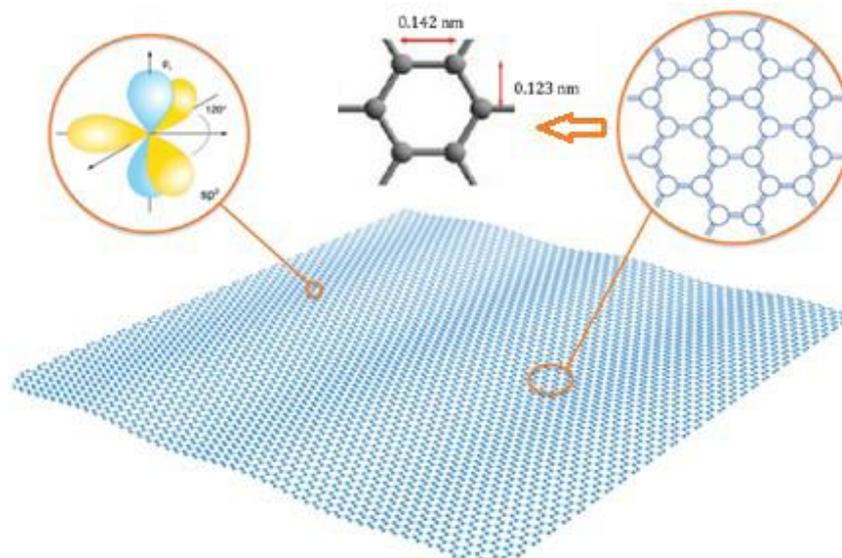


Figura 2.1 Reticolo cristallino esagonale a "nido d'ape"

I fogli di grafene, pur essendo tutti uguali nella superficie, mostrano due diversi tipi di bordo: 1) armchair, dove metà della sagoma dell'esagono è esposta, 2) zig - zag, dove solo gli spigoli sono esposti (Figura 3.1). Ovviamente entrambi i tipi di bordo del foglio mostrano la stessa reattività ma sono parametri fondamentali quando si parla di nanotubi.

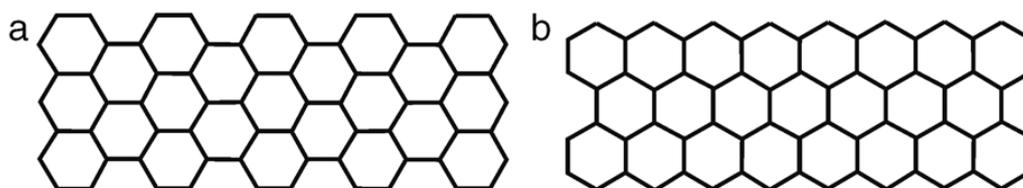


Figura 3.1 Tipi di bordo del foglio di grafene. a) Armchair b) Zig – Zag

Idealmente il grafene è un materiale a singolo strato, tuttavia campioni con due o più strati (fino a un massimo di 10, oltre questo limite si torna a parlare di grafite) hanno suscitato interesse.

Le elevate proprietà del grafene perfetto sono principalmente dovute alla combinazione di due fattori:

- 1) La perfezione strutturale, data da legami forti ma al contempo flessibili, disposti in una struttura cristallina di atomi di carbonio priva di difetti.
- 2) L'elevatissima mobilità degli elettroni dovuta alla presenza della sequenza di orbitali π coniugati tra loro.

Oltre al grafene, svariati composti bidimensionali esistono con almeno in parte la struttura a nido d'ape, ma con diverse modifiche tali da variarne le caratteristiche generali. Il composto con la struttura derivata da quella del grafene di maggior interesse è l'ossido di grafene (GO).

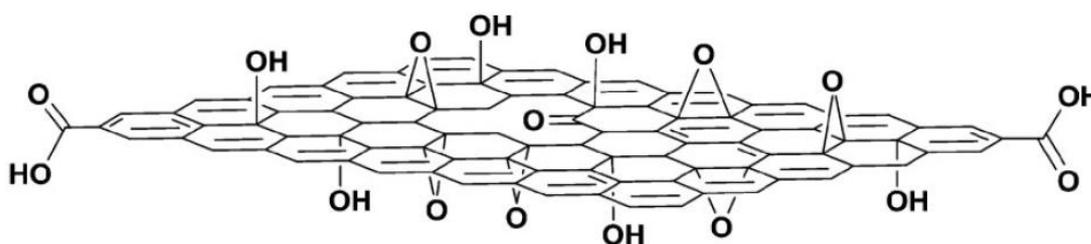


Figura 4.1. Struttura dell'ossido di grafene proposta da Lerf–Klinowski

Nell'*ossido di grafene* l'atomo di carbonio non è sempre sp^2 ma in alcuni casi la sua ibridazione è sp^3 ; questo fattore porta alla formazione di una struttura di legami covalenti i cui atomi sono in parte planari e in parte tetraedrici. Si può considerare il GO come fogli di grafene decorati con gruppi funzionali contenenti ossigeno, sia nei piani basali che al bordo dei fogli: nello specifico il GO è ricco di funzionalità di tipo idrossido ed epossido sopra e sotto al piano, ovvero in presenza di atomi di carbonio con geometria

tetraedrica. Ai bordi del “foglio”, invece, si trovano gruppi carbonilici (principalmente acidi carbossilici ma anche piccole quantità di esteri, lattoni, chetoni ed aldeidi), legati questa volta ad atomi di tipo sp^2 [2,4]. In passato sono stati proposti diversi modelli strutturali che assumono la presenza di diversi tipi di gruppi funzionali nel GO; le differenze sono dovute ai diversi metodi di produzione e ai diversi substrati di partenza. Nella Figura 4.1 è rappresentato il modello di Lerf–Klinowski il quale è stato ampiamente accettato.

Il GO può essere ridotto con varie tecniche cercando di ripristinare la struttura del grafene originario; l'*ossido di grafene ridotto* (rGO) è il risultato di questo processo. La struttura del rGO è molto simile a quella GO ma priva dei gruppi alcol ed epossido nel centro del foglio; i gruppi funzionali ai bordi come acidi carbossilici, chetoni, aldeidi ed esteri non vengono rimossi. Nel piano del composto parte della struttura aromatica persa durante l'ossidazione viene ripristinata mentre la restante rimane ibridizzata sp^3 ; si ha questo comportamento perché durante l'ossidazione della grafite e la riduzione del GO a rGO, viene favorita la formazione di difetti di vario tipo che influenzeranno in seguito la ripristinabilità della struttura aromatica [5].

Ossido di grafene, ossido di grafene ridotto ma anche lo stesso grafene esfoliato (che viene ricavato direttamente dalla grafite) presentano, alcuni più e altri meno, dei difetti di vario tipo.

I principali difetti nel grafene e nei suoi derivati sono di tipo puntuale e di tipo superficiale. Le principali imperfezioni puntuali sono le *vacanze* (Figura 5.1) e le impurezze di tipo sostituzionale o interstiziale. Queste vanno a variare i livelli energetici (e di conseguenza lo spettro vibrazionale) al punto che questi difetti sono i siti preferenziali per l'adsorbimento di molecole varie.



Figura 5.1 Tipica vacanza nella struttura del grafene; in grigio gli atomi fuori posizione.

Le vacanze sono difetti relativamente diffusi sia nel grafene che nel GO mentre nel rGO la loro incidenza è molto maggiore; le impurezze invece sono presenti solo nel GO e nel rGO in quanto derivanti dagli agenti utilizzati per ossidare e ridurre il materiale.

I difetti superficiali invece sono tutta una serie di cluster di imperfezioni regolarmente ripetute: si tratta di cluster di difetti 5-7-7-5 (situazione molto comune nei composti policiclici aromatici del carbonio che prende il nome di Stone-Wales) e cluster di difetti 5-8-5. I difetti 5-7-7-5 sono delle aree all'interno delle quali, pur essendoci una media di sei atomi di carbonio per ogni anello (24 in 4 strutture) questi sono distribuiti in due pentagoni e due eptagoni a contatto tra loro; medesimo discorso vale per il difetto 5-8-5 in cui due pentagoni confinano sui lati opposti di un ottagono (Figura 6.1).

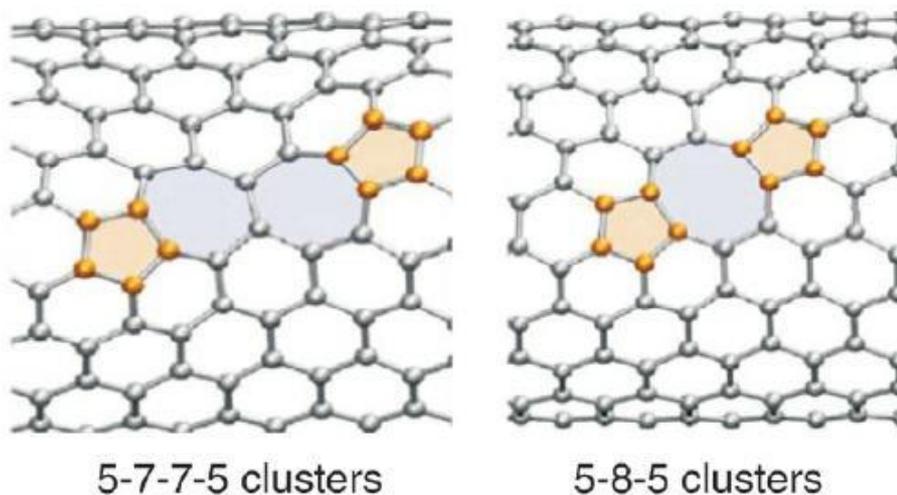


Figura 6.1 Cluster di difetti nel grafene e nei suoi derivati.

I difetti strutturali sono caratteristici del grafene di sintesi e del rGO mentre sono molto meno diffusi nel grafene grafittico e nel GO [2].

Il numero di difetti di superficie e puntuale può essere diminuito trattando il materiale ad elevate temperature (oltre 1300°C) per un lasso di tempo sufficiente (5 ore) [4].

Nel caso del rGO numero ed entità dei difetti è molto maggiore; oltre a vacanze, difetti topologici estesi tipo “cluster” e difetti isolati vi sono anche “buchi” dove mancano atomi di carbonio, atomi adsorbiti e/o che si sono sostituiti al carbonio o all'idrogeno, strutture esagonali “ruotate” e anche atomi di metalli pesanti, residui dei processi di ossidazione, intrappolati.

Durante i processi di manipolazione dei materiali grafenici si può avere l'inserimento imprevisto di eteroatomi nella struttura; precedentemente questo è stato definito come

difetto ma in altri ambiti viene chiamato *drogaggio* e si effettua volutamente per modificare le caratteristiche del materiale. Ottenere un grafene “*drogato*” richiede una procedura ad hoc che consiste nel passaggio di una corrente elettrica ad elevata intensità attraverso un arco in modo che gli elettrodi di grafite si separino; se il tutto viene svolto in un’atmosfera che contiene P, N e B questi saranno incorporati nella struttura a nido d’ape modificandone però le caratteristiche.

Una via alternativa, che permetta di drogare anche un composto già formato, è stata messa a punto di recente e prevede l’utilizzo di una molecola vettore che durante una successiva pirolisi rilascia l’elemento dopante. Le molecole utilizzate sono solitamente biopolimeri naturali (quindi proteine e carboidrati) le quali già di natura dispongono di eteroatomi come N; nel caso siano desiderati eteroatomi differenti si procede a modificarle trattandole con borati (per inserire B) o fosfati (per inserire P). La pirolisi viene condotta sul materiale ricoperto dal precursore scelto attraverso tecniche come lo spin coating e dopo un periodo di annealing a 200°C; si opera a solitamente tra 600°C e 1200°C in considerazione del fatto che la presenza di un eteroatomo in struttura viene considerato come difetto e che, maggiore sarà la temperatura e minore sarà la quantità di difetti (e quindi anche di eteroatomo, l’eccesso viene ri-espulso) (Figura 7.1).

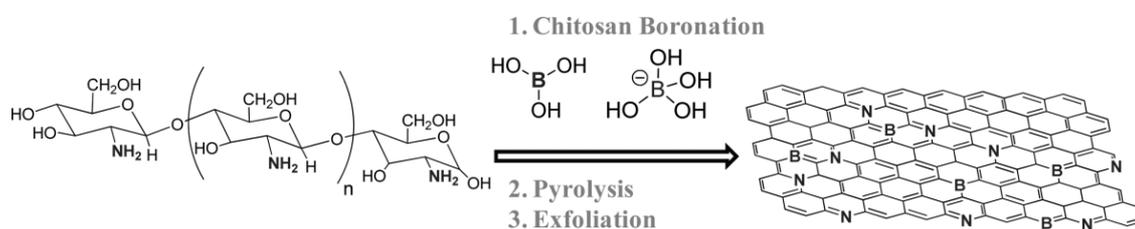


Figura 7.1 Schema a blocchi della procedura per l’inserimento dell’eteroatomo via pirolisi.

1.2. Proprietà elettroniche

Il grafene ha attirato l’attenzione del mondo scientifico soprattutto grazie alle sue proprietà di conduzione della corrente elettrica. La presenza di un “circuit” continuo posto sopra la superficie del materiale, dovuto al sistema di doppi legami coniugati, permette una mobilità degli elettroni (μ) elevatissima, pari a $40000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ed evita le perdite energetiche sotto forma di calore che avvengono nei conduttori classici dove gli elettroni si scontrano con gli atomi [6]. Inoltre è interessante notare come il grafene rientri nella categoria dei conduttori ambipolari, ossia che conducono indifferentemente

ad opera degli elettroni e delle lacune [7]. Il valore di mobilità degli elettroni raggiunge il valore massimo quando viene misurato senza che il grafene sia depositato su un altro materiale; effettuando la misura su fogli che non toccano nient'altro, il valore supera i $100000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dei nanotubi, avvicinandosi al limite teorico dei $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [8]. A dispetto però di quanto si possa pensare, il grafene è definito come un semiconduttore “zero-gap”, ossia un composto nel quale la struttura elettronica al livello di Fermi ha le bande π piene e le bande π^* vuote, ma che si incontrano in punti ben precisi della geometria. [9]. In analogia con la geometria esagonale, il grafene assume comportamento di *semimetallo* (cioè continuità tra banda di valenza e banda di conduzione) in sei punti ben definiti (Figura 8.1).

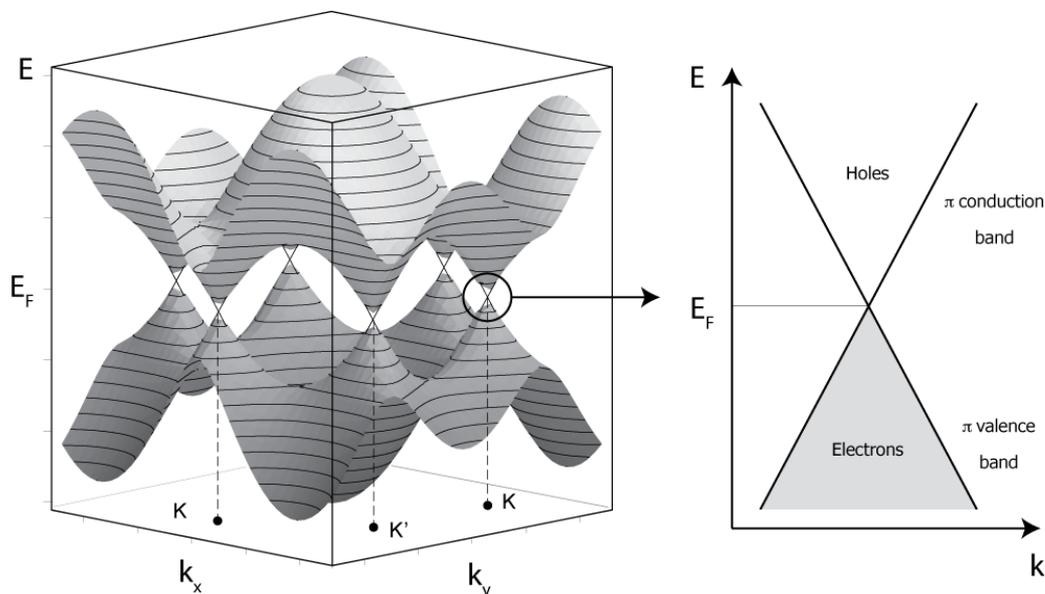


Figura 8.1. Struttura a bande del grafene che mostra il comportamento caratteristico di semiconduttore a zero-gap.

La “work function” del grafene è 4,5 eV, che in pratica coincide con quella dell'Ossido di Indio-Stagno *ITO* (4,4 - 4,5 eV); questa caratteristica rende i due materiali intercambiabili [10].

Per quel che riguarda l'ossido di grafene, i domini sono composti da atomi sp^2 dispersi nella struttura dello strato sp^3 ; conseguenza di ciò è l'interruzione del sistema di legami coniugati π perpendicolare al piano e il conseguente crollo delle capacità di conduzione della corrente elettrica. Mentre la conducibilità elettrica del rGO può arrivare ad essere fino a 4 ordini di grandezza maggiore rispetto al GO, questa rimane tra 10 e 100 volte

inferiore al grafene perfetto. La conducibilità e tutte le proprietà ad essa correlate possono essere “regolate” variando il grado di ossidazione e quindi le dimensioni di queste “isole” di grafene, rendendolo così adatto alle varie applicazioni [11]; il rGO infatti mostra una conducibilità compresa tra 1 e 1400 S/cm in base alla tecnica utilizzata per ridurlo (e quindi dal numero di gruppi funzionali ossigenati e dalle dimensioni delle aree sp^2 ripristinate) [3].

Studi di spettroscopia fotoelettronica UV (UPS) hanno dimostrato come la work function del GO incrementa all'aumentare del rapporto C:O in maniera abbastanza lineare [3].

Da citare infine come studi teorici prevedano per il monostato di grafene un comportamento come *superconduttore*: si tratta di previsioni ancora da dimostrare sperimentalmente ma lasciano intravedere un'ulteriore interessante proprietà di questo eclettico materiale [12].

1.3. Proprietà chimico fisiche

Dalla loro scoperta il grafene e i suoi derivati hanno avuto un grande impatto in diverse aree, principalmente per le loro proprietà chimico – fisiche; queste includono alta area superficiale (valore teorico $2630 \text{ m}^2/\text{g}$), proprietà elettriche e capacità di disperdere elettroni [5].

1.3.1. Proprietà meccaniche

Quando si parla di grafene la definizione che più frequentemente viene citata, in relazione al suo spessore, è quella di “materiale più resistente mai trovato”; questa è una delle caratteristiche maggiormente oggetto di ricerca e interesse per le applicazioni elettromeccaniche. La particolare struttura del grafene dona un'inusuale rigidità meccanica per un composto bidimensionale e quindi dello spessore di un atomo. Il Modulo di Young di un singolo strato di grafene con incidenza dei difetti molto piccola è di $2,4 \pm 0,4 \text{ TPa}$ [13] mentre il doppio strato assume valore di $2,0 \pm 0,5 \text{ TPa}$ [14]; per avere un metro di paragone basti pensare che il titanio ha modulo di Young di $0,196 \text{ TPa}$, il nickel $0,214 \text{ TPa}$ e il tungsteno $0,4 \text{ TPa}$. Il grafene vanta quindi una resistenza di circa un ordine di grandezza maggiore dei migliori metalli pur essendo molto più flessibile e leggero; la densità infatti è di appena $0,77 \text{ mg/m}^2$ [15].

1.3.2. *Proprietà termiche*

In accordo con quanto accade solitamente, anche nel caso del grafene vale il principio per cui un materiale che conduce bene l'elettricità conduce bene anche il calore. I portatori di carica, infatti, sono anche responsabili di mediare e trasportare le vibrazioni collettive del reticolo cristallino legate alle variazioni di temperatura e quindi all'eccitazione termica.

Il grafene vanta un conducibilità termica a temperatura ambiente tra $(4,84 \pm 0,44)$ e $(5,30 \pm 0,48) \cdot 10^3$ W/mK [16], valori più grandi rispetto a quelli dei nanotubi di carbonio $(3,5 \cdot 10^3)$ W/mK o del rame $(0,401 \cdot 10^3)$ W/mK. Va però sottolineato come il grafene, presentando un comportamento affine ai semiconduttori, conduca il calore non solo mediante i portatori di carica ma anche tramite le vibrazioni collettive del reticolo cristallino.

1.3.3. *Proprietà ottiche*

Per quel che riguarda le proprietà ottiche il grafene si discosta da quanto ci si può aspettare; mentre buona parte dei materiali solidi basati sul carbonio sono nero opaco, il grafene è trasparente al punto che un singolo strato assorbe soltanto il 2,3% della radiazione incidente. Questo straordinario valore di trasmittanza è ancora più impressionante se relazionato al fatto che è indipendente dalla lunghezza d'onda della luce incidente.

Il materiale, sul cui terreno tecnologico sarà destinato a scontrarsi il grafene, sarà con buona probabilità l'ITO, ossia il composto con cui sono realizzati dispositivi elettronici come LED, OLED e schermi a cristalli liquidi. Mentre le proprietà elettriche sono approssimativamente uguali, il grafene mostra un'elevata trasmittanza a tutte le lunghezze d'onda oltre ad essere più resistente, flessibile ed economico da produrre (Figura 9.1).

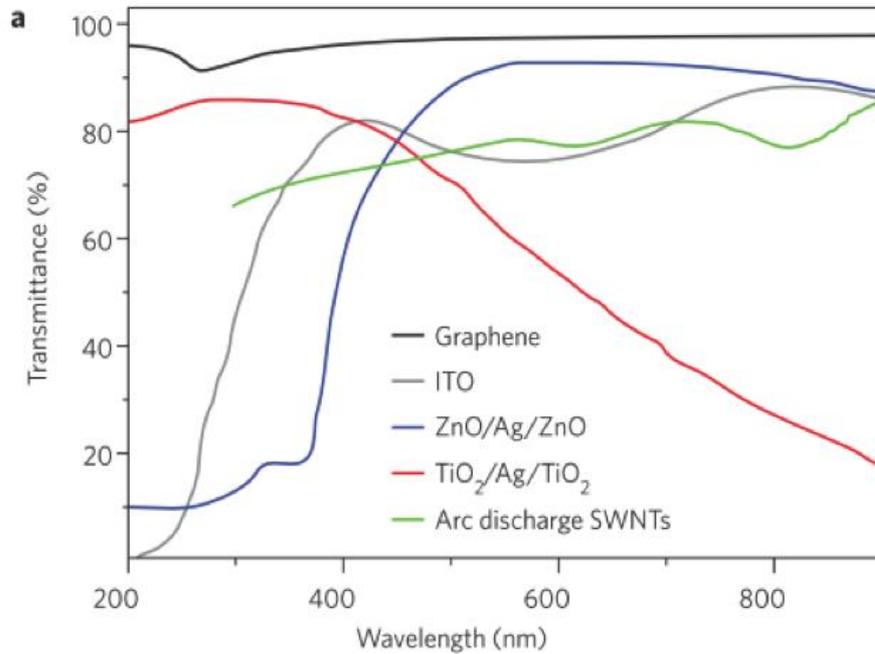


Figura 9.1. Trasmittanza di vari materiali in funzione della lunghezza d'onda della radiazione incidente [17].

1.4. Sintesi di grafene e ossido di grafene

Il primo caso di esfoliazione meccanica della grafite risale al XV secolo con l'invenzione della matita, in cui l'azione stessa della scrittura è una separazione di piani paralleli. Tuttavia gli studi teorici avevano fatto pensare che ottenere uno strato di grafite isolato e sviluppato solo su due dimensioni fosse impossibile a causa della sua notevole instabilità e dei vantaggi delle geometrie organizzate su più dimensioni (tipo nanotubi o fullereni). Invece attualmente svariate tecniche esistono per la sintesi di grafene, a partire da diversi substrati ed ognuna in grado di dare prodotti con caratteristiche diverse (Figura 10.1).

<p>CHEMICAL OXIDATION Hummers method</p> <p><i>Advantages</i> Most used method Large scale production Medium quality G</p> <p><i>Disadvantages</i> Impurities and defects G of low electrical conductivity Large production of liquid wastes</p> <p>Other methods: Brodie, Staudenmaier, Hofmann and Tour</p>	<p>PYROLYSIS OF PRECURSORS</p> <p><i>Advantages</i> Low cost Large scale production Green synthesis method Easy doping</p> <p><i>Disadvantages</i> Medium quality graphene</p>
<p>CHEMICAL VAPOR DEPOSITION</p> <p><i>Advantages</i> High quality G Absence of impurities</p> <p><i>Disadvantages</i> Low production</p>	<p>MECHANICAL EXFOLIATION</p> <p><i>Advantages</i> High quality G</p> <p><i>Disadvantages</i> Time consuming Low production</p>

Figura 10.1. Principali tecniche di sintesi del grafene e dei suoi derivati con annessi pregi e difetti [18].

Le tecniche per produrre il grafene possono essere raggruppate in due grandi gruppi [19]:

1) Bottom – up. Sono le strategie che prevedono, attraverso una reazione chimica o un processo chimico – fisico, la crescita del materiale su un apposito supporto senza dover partire da un precursore grafiteo. Solitamente sono le tecniche più difficilmente scalabili ma sono anche le migliori a livello di qualità del prodotto e le più versatili in quanto permettono, attraverso opportune modifiche, l’inserimento di elementi droganti. Rientrano in questa famiglia la *Chemical Vapour Deposition* (CVD), la crescita epitassiale e la scarica ad arco.

2) Top – down. Sono le tecniche che partono da precursori grafitei e che producono grafene grazie a processi fisici o reazioni chimiche accoppiate a processi fisici. Appartengono a questa categoria l’ossidazione della grafite con successiva riduzione, l’esfoliazione diretta, la produzione da nanotubi e da nanofibre.

1.4.1. Sintesi a partire da grafite (Top - down)

L’esfoliazione meccanica o “scotch-tape method” è stata la tecnica che ha permesso nel 2004 a Geim e Novoselov di isolare il grafene per la prima volta. Questa metodica prevede l’uso di un adesivo con il quale si “staccano” l’uno dall’altro gli strati di una particolare grafite pirolitica con elevato grado di orientazione (Highly Ordered Pyrolytic Graphite, HOPG). Si basa sulla scarsa intensità delle forze di Van der Waals con cui gli strati di grafite sono tenuti insieme [20].

Dopo aver rimosso il primo strato di grafite (solitamente ossidato e contaminato per l’esposizione all’ambiente), si procede con l’esfoliazione tramite il nastro adesivo, che viene fisicamente premuto contro la grafite e poi strappato. Una volta ottenuti i primi strati, ripiegando il nastro su se stesso e continuando l’esfoliazione per decine di volte si ottengono strati via via sempre più sottili, fino ad essere invisibili ad occhio nudo; questi vengono trasferiti su di un substrato apposito (solitamente silicio o ossido di silicio) in modo da potere procedere alla pulizia. Le tracce collose del nastro adesivo vengono rimosse attraverso lavaggi in acetone ed isopropanolo e successivo riscaldamento a circa 200°C per eliminare le tracce di solvente oppure per trattamento termico, se possibile in atmosfera inerte [21]. A questo punto, se la procedura ha ottenuto i risultati desiderati, si sono isolati uno o più strati (o fiocchi, flakes) di grafene. Per evitare contaminazioni, l’intero processo viene praticato tipicamente in camera pulita.

Questa tecnica, molto semplice ed economica, produce flakes di grafene di alta qualità, ottimi per esperimenti ed utilizzi vari all'interno dei laboratori di ricerca. Per le sue caratteristiche intrinseche però è difficilmente scalabile in un sistema industriale di produzione automatizzato, in quanto produce campioni di piccole dimensioni (alcune decine di micrometri) e dal posizionamento casuale sul substrato finale.

Attualmente una variante innovativa dello scotch tape sta prendendo piede nella produzione di grafene; si tratta della "PDMS – film" (nome che deriva dal *Poli-DiMetilSilossano*, conosciuto col nome commerciale di "Sylgard", cioè il film di polimero utilizzato per esfoliare la grafite) ossia una metodica che prevede l'utilizzo di un polimero siliconico trasparente al posto del nastro adesivo della "scotch - tape". Il polimero è presente inizialmente come sostanza gelatinosa molto densa, ma che solidifica dopo miscelazione con un agente polimerizzante liquido detto *curing* in rapporto 10:1. Si pone la miscela ottenuta in camera a bassa pressione per desorbire i possibili contaminanti ed infine si deposita il gel su di una lastrina di Si lappato, la quale viene poi posta a 100°C per 1 ora. Il polimero ottenuto viene utilizzato, dopo aver tolto dalla grafite HOPG il primo strato mediante il metodo scotch – tape, ponendolo a contatto col campione e applicando circa 2 atm di pressione; rimuovendolo avviene il distacco dei piani di grafene i quali sono facilmente trasferibili su supporti di Si/SiO₂ nuovamente ponendo a contatto le due superfici e applicando una pressione di 2 atm [22].

I fogli di grafene ottenuti con la tecnica PDSM sono molto più grandi (raggiungono l'ordine della decina di micrometri quindi il doppio dello scotch – tape) e assolutamente privi di impurezze.

Un'altra possibilità di sintesi da grafite è l'*esfoliazione diretta in fase liquida* (LPE) dove semplicemente si sottopone a sonicazione una miscela di polvere di grafite e solvente.

L'energia per sfogliare il grafene è bilanciata dall'interazione solvente – grafene, infatti l'energia degli ultrasuoni, abbinata alla scarsa entità delle interazioni interplanari, riesce a fornire energia sufficiente ad intercalare le molecole di solvente tra i piani della grafite [23]. La potenza del bagno è fondamentale in questo frangente in quanto, quando è insufficiente l'esfoliazione non avviene completamente, mentre se è sovrabbondante gli ultrasuoni possono rompere i fogli di grafene. In seguito all'esfoliazione si ottiene una fase omogena dalla quale i vari aggregati macroscopici di grafite possono essere separati per centrifugazione. Come solvente il più usato è il N-metil-Pirrolidone (NMP) o in

alternativa la *Dimetil-Formammide* (DMF) [24]. La LPE dà fiocchi solitamente più grandi rispetto a quelli ottenuti per scotch-tape, ma questi mostrano la stratificazione tipica della grafite a conferma della difficoltà nell'ottenere un'esfoliazione totale senza azione meccanica. Inoltre si vengono a creare dei difetti a centro grano e soprattutto al bordo.

1.4.2. Sintesi CVD (Bottom – up)

La *Chemical Vapour Deposition* (CVD) è una tecnica di sintesi che permette di ottenere, su di un apposito materiale supporto, un residuo solido del composto di interesse dalla reazione di degradazione di un suo precursore introdotto allo stato gassoso. La metodica prevede la reazione di miscele gassose di metano o etilene in presenza di idrogeno su appositi substrati metallici (solitamente Cu e Ni) a temperatura da 700° a 1000°C. Con il CVD si ottengono film di grafene di larghezza fino a 1 cm ma con il forte handicap del trasferimento dello stesso dal substrato metallico a quello finale (Figura 11.1). La sintesi via CVD è attualmente la tecnica maggiormente utilizzata per ottenere un grafene ad elevata area superficiale; il valore teorico può potenzialmente raggiungere i $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [25].

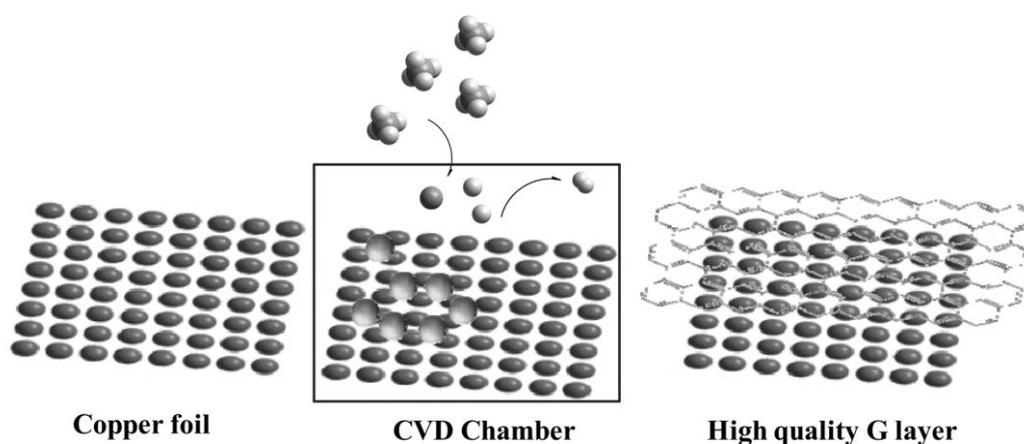


Figura 11.1. Rappresentazione schematica di CVD su rame.

Mediante questa tecnica si riesce a raggiungere una superficie esposta maggiore di quanto fattibile a partire da grafite e quindi, grazie alla minore incidenza dei difetti di bordo, una maggior conducibilità. Le prospettive di un possibile sviluppo del CVD su larga scala sono notevoli in quanto, a dispetto delle condizioni operative si ottiene facilmente un grafene poco difettivo, con buona resa, fogli di elevate dimensioni e con

ridottissimi tempi di crescita. Il problema principale è l'elevata temperatura necessaria per la sintesi su Cu e Ni (Figura 12.1). Recentemente studi sono stati condotti sul Fe, sfruttando l'elevata solubilità del C su di esso e il suo basso costo [26]. Utilizzando acetilene come fonte di C e mantenendo bassi flussi e alti tempi di esposizione si ottengono film continui anche a temperature comprese tra 600°C e 800°C [26].

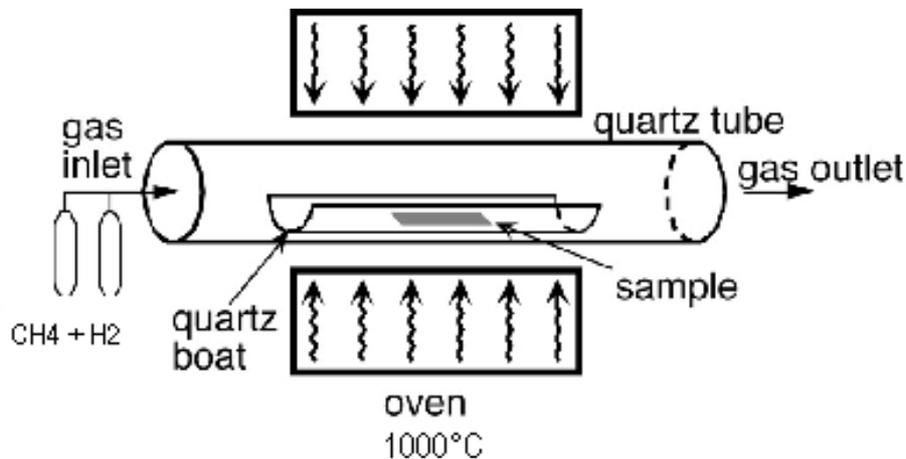


Figura 12.1. Schema di forno da CVD: a sinistra le linee di alimentazione dei precursori gassosi e a destra, in fondo al tubo di quarzo, l'estrazione dei prodotti di reazione.

Una variante del CVD è il *Plasma-enhanced chemical vapor deposition* (PECVD) che prevede la sintesi a 600 – 700 °C a bassa pressione (12Pa). Si ottiene un grafene di qualità equivalente a quello ottenuto per CVD, ma operando a temperature che sono circa la metà senza che ciò vada ad incidere sulla resa o nel tempo di accrescimento [27].

1.4.3. Crescita epitassiale su SiC (Bottom - up)

La crescita del grafene può avvenire anche su cristalli di SiC con la tecnica chiamata *crescita epitassiale*, dove il substrato viene trattato in “ultrahigh” vuoto (UHV) ad elevate temperature (1200-2000°C). In queste condizioni il Si inizia a sublimare mentre la solubilità del C crolla drasticamente e questo desorbe sulla superficie del cristallo aggregandosi nella forma grafenica. Attualmente anche a pressione atmosferica sono stati ottenuti risultati notevoli mentre, per quel che concerne la temperatura, studi mostrano come eccedendo con la temperatura si formi grafite. Non solo il carburo di Silicio ma anche i carburi di titanio e tantalio si prestano alla crescita epitassiale, dando però risultati diversi in funzione della faccia utilizzata.

I fogli di grafene ottenuti tramite crescita epitassiale si presentano in tanti piccoli domini poco omogenei tra loro e quindi incapaci di prestazioni interessanti [26]. Da analisi di Microscopia a effetto tunnel (STM) infatti i piani risultano ruotati l'uno rispetto all'altro e privi di una qualche continuità strutturale. Macroscopicamente invece la superficie del materiale ottenuto tende ad irruvidire, limitando la crescita laterale e quindi l'estensione del layer. La difficoltà nel controllare il numero degli strati, l'irregolarità della superficie del materiale ottenuto, le differenze nei campioni prodotti su facce con indici di Miller diversi e il meccanismo ancora in gran parte incognito rendono questa tecnica di scarso interesse per un futuro scale – up. Inoltre la mobilità degli elettroni nel grafene ottenuto per crescita epitassiale è oltre 100 volte inferiore rispetto a quella del grafene CVD a causa dei tanti difetti presenti.

1.4.4. Sintesi tramite ossido di grafene; ossidazione e riduzione da grafite (Top–Down)

Uno dei metodi più utilizzati, riproducibili e facilmente scalabili per la produzione di grafene è quello a partire da grafite, la quale viene ossidata e posteriormente ridotta (Figura 13.1).

Il primo a ossidare la grafite fu il chimico anglosassone Brodie che nel 1859 mise a punto una metodica basata sull'utilizzo di ossidanti forti come KMnO_4 , NaNO_2 o KClO_3 insieme ad acidi forti come HNO_3 o H_2SO_4 [28]. Successivamente Staudenmeier, Offeman, ma soprattutto Hummers ottimizzarono la procedura, implementando oltretutto la possibilità di regolare il grado di ossidazione.

Il metodo di Hummers è la via più utilizzata per ossidare la grafite ed ottenere il GO. Attualmente l'ossidazione della grafite viene condotta con varie versioni di tale metodica modificata, nelle quali sono stati sostituiti i reagenti originari (H_2SO_4 e KMnO_4 o HClO_4) con altri meno pericolosi e che non rilasciano composti tossici (primo tra tutti il ClO_2) [28].

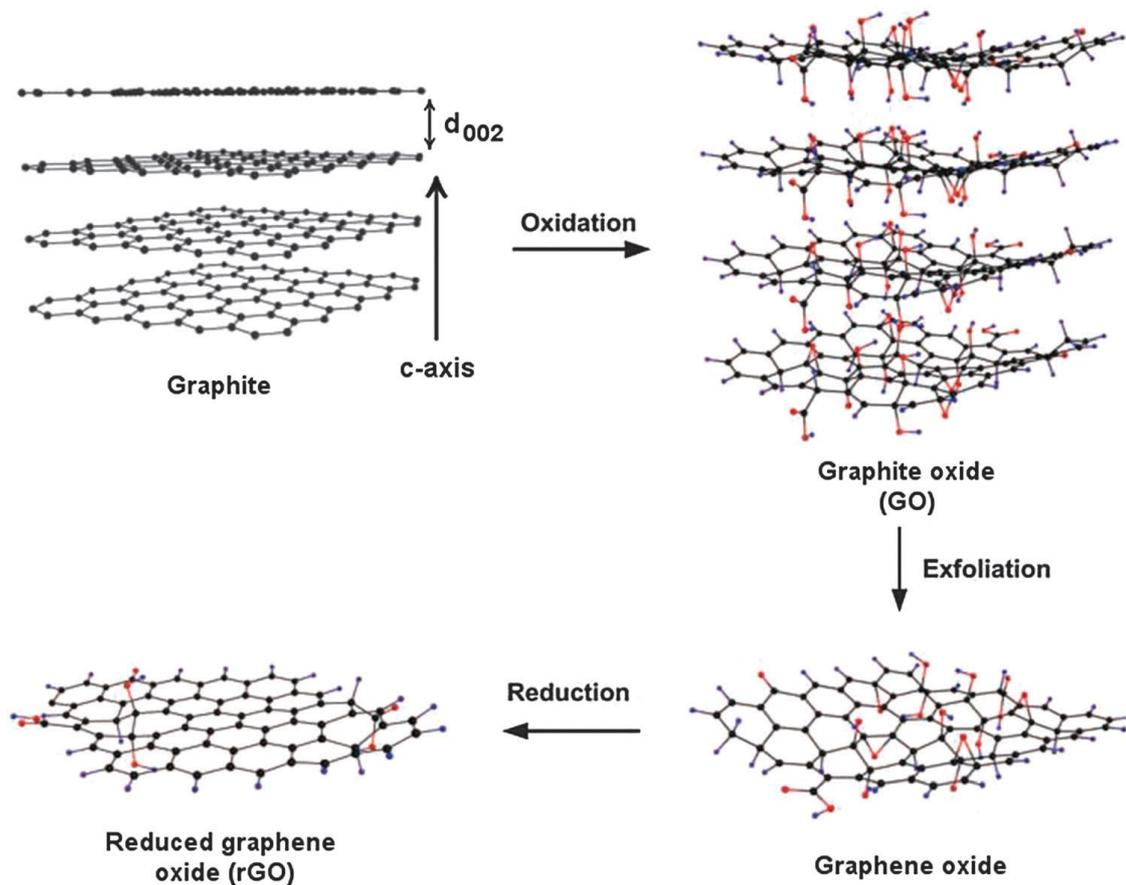
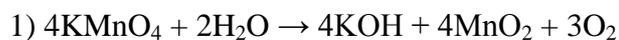


Figura 13.1. Schema della sintesi del rGO a partire da grafite via ossidazione, esfoliazione e successiva riduzione.

La ricetta tradizionale prevede la preparazione di una soluzione 18M di H_2SO_4 nella quale viene aggiunto NaNO_3 e, successivamente, la grafite in fiocchi. L'aggiunta di questi due componenti deve avvenire in maniera indipendente e sufficientemente piano da permettere la dissoluzione del sale sodico e il bagnamento della grafite da parte del liquido. Si stima che durante questa fase inizia l'esfoliazione della grafite in quanto gli ioni Na^+ ed NO_3^- si intercalano tra i piani di grafene formando una sorta di "grafite espansa".

La dispersione così ottenuta viene termostata a 20°C e agitata, mentre la soluzione di KMnO_4 viene aggiunta lentamente, in modo che la reazione di ossidazione non aumenti la temperatura oltre al valore prestabilito.

Il processo di ossidazione è la conseguenza di due reazioni accoppiate:



L'idrolisi del permanganato libera l'ossigeno che reagisce con i piani di grafene mentre l'acqua necessaria proviene dalla soluzione presente ma soprattutto da quella che verrà aggiunta nello step successivo.

Si procede quindi ad aggiungere dell'acqua deionizzata (nuovamente con la cautela di non far aumentare troppo la temperatura) ottenendo una dispersione con le caratteristiche reologiche di un gel. Con l'aggiunta di una soluzione acquosa al 3% in peso di H_2O_2 si ripristina la consistenza di soluzione acquosa.

La resa in GO è strettamente correlata alla velocità di aggiunta dell'acqua deionizzata già che questa promuove l'idrolisi del permanganato portando al rilascio di ossigeno gassoso. Se l'aggiunta dell'acqua avviene troppo velocemente la miscela di reazione comincia a produrre bolle di ossigeno che escono dal bulk della soluzione senza reagire diminuendo la resa in GO.

La resa dell'ossidazione dipende anche dal rapporto $NaNO_3/KMnO_4$ ma non c'è un andamento costante in questo caso. Se il rapporto è troppo basso il $NaNO_3$ è insufficiente ad esfoliare la grafite nella fase preparativa mentre se è troppo alto il $KMnO_4$ è presente in difetto con conseguente riduzione della reazione di formazione di O_2 [29].

L'ossido di grafene viene separato sottoponendolo a cicli di centrifugazione e diluizione fino a quando la sospensione ottenuta non è ulteriormente centrifugabile. Si prosegue trattando il liquido in resine a scambio ionico in modo da precipitare i sali e separando il tutto tramite filtri da 200 mesh. Il filtrato viene centrifugato ancora in modo da ottenere il GO [29].

La grafite ossidata è composta da fogli di ossido di grafene impilati l'uno sull'altro ma con interazioni interplanari molto inferiori dovute alla perdita di planarità causata dal cambio di ibridazione ed alla presenza di gruppi funzionali. Le minori forze che tengono uniti gli strati permettono una loro più facile separazione, la quale infatti avviene per semplice trattamento in bagno di ultrasuoni [30].

L'ossido di grafene così ottenuto può essere nuovamente ridotto, cercando di non impilare più piani l'uno sull'altro, ripristinando teoricamente la struttura del grafene. La ripristinabilità della struttura coniugata è fortemente relazionata al tipo di trattamento utilizzato per ridurre il composto. Analisi XPS mostrano come il rapporto C:O passi da 2,7:1 nel GO a 10:1 nel rGO ottenuto per riduzione chimica convenzionale [31].

La riduzione del GO può avvenire con vari metodi, diversi per efficacia, tempo e principio di funzionamento. I più utilizzati e meglio sviluppati sono i metodi chimici,

metodi termici (in inerte o in atmosfera riducente), metodi elettrochimici e metodi fotocatalitici.

Durante il processo di riduzione si passa da una struttura funzionalizzata e idrofila ad una apolare e idrofobica; questo passaggio può portare all'aggregazione dei fogli di rGO dovuta alle forze di Van der Waals e alla formazione di piccole quantità di grafite. Per evitare questo fenomeno e stabilizzare le sospensioni colloidali di rGO si usano solitamente dei surfattanti aromatici o delle soluzioni di sali di ammonio [32].

Il rGO così ottenuto mostra al TEM una struttura di isole di grafene di dimensioni variabili da 3 a 6 nm disperse in aree alifatiche ricche di cluster di eptagoni e pentagoni, quindi fortemente difettive [33].

Durante i processi di ossidazione e riduzione avviene la formazione di difetti che influiscono negativamente nelle prestazioni del materiale finale. Mentre le discontinuità che si ottengono durante la riduzione verranno affrontati successivamente, quelle che si formano durante l'ossidazione possono essere ridotte in quantità lavorando sul grado di ossidazione. I difetti di piano sono relativamente facili da rimuovere con trattamenti post riduzione mentre quelli di bordo sono ben più ostici e sono proprio quelli che andranno a influire sulle caratteristiche del grafene finale [34]. Siccome i difetti di piano sono solitamente formati durante l'ossidazione, Zhao et al. e Xu et al hanno messo a punto un metodo di ossidazione della grafite più blando, in grado di dare il "*mild oxidized graphene oxide*" (MOGO), in cui gran parte della struttura coniugata viene mantenuta e dal quale è molto più facile ottenere un rGO ad elevata conducibilità elettrica con un qualsiasi metodo di riduzione [35][36].

1.5. Metodi di riduzione dell'ossido di grafene

1.5.1. Metodi termici

L'ossido di grafene può essere ridotto per semplice trattamento ad alta temperatura in atmosfera inerte, in atmosfera riducente o sotto vuoto; questa procedura è molto aggressiva nonché efficace nell'eliminazione dei gruppi funzionali ossigenati. Il GO infatti è instabile all'aumentare della temperatura (come dimostrato da analisi TGA) e mostra una sensibile perdita di massa anche sotto i 100°C ma soprattutto superati i 200°C

dove, oltre a perdere l'acqua, inizia anche ad eliminare CO e CO₂ attraverso reazioni di pirolisi [37].

Il problema principale del trattamento termico in inerte o in vuoto, è che la decomposizione dei gruppi contenenti ossigeno presenti nel piano basale, porta al rilascio di molecole come CO e CO₂ con conseguente formazione di buchi e vacanze, le quali peggiorano le caratteristiche (soprattutto elettriche) del materiale. La perdita di atomi di carbonio genera difetti tali da ridurre la conducibilità elettrica di questo rGO da 10 a 23 S/cm (cinque ordini di grandezza inferiore al grafene perfetto), indicando oltretutto una scarsa capacità di questa tecnica nel ripristinare la struttura coniugata. La temperatura è il parametro più importante su cui agire in quanto modifica sia il rapporto C/O sia la percentuale di difetti. Operando in inerte o in vuoto, temperature fino a 500°C sono poco efficaci dato che il rapporto C/O passa da 2,7 nel GO a circa 7 mentre la conducibilità raggiunge i 50 S/cm; incrementando la temperatura di trattamento a 700°C e 1100°C il parametro C/O raggiunge rispettivamente 13 e 18 mentre il valore di conducibilità sale fino a 100 S/cm e 550 S/cm [19]. La rampa di temperatura influisce su numero ed entità dei difetti; un incremento della temperatura più lento aiuta la struttura del materiale a riorganizzarsi e permette di rilasciare i gas in maniera più controllata. La perdita di CO e CO₂ può essere violenta al punto tale che, prima che fossero messe a punto le tecniche di cui si è parlato, veniva utilizzata una rampa di 2000°C/min per far esfoliare i piani della grafite direttamente dalla perdita dei gas.

Operando in atmosfera riducente valgono le considerazioni qualitative espresse in precedenza, ma la presenza di idrogeno permette di ridurre sensibilmente la temperatura operativa; infatti H₂ reagisce direttamente coi gruppi funzionali contenenti O₂ e aiuta a spostare l'equilibrio consumando i gas rilasciati per via termica come CO e CO₂. Operando a 450°C per 2h in atmosfera H₂/Ar 1:1 si ottiene un rGO con conducibilità oltre 1000 S/cm e C/O di 14,5 [38].

1.5.2. Metodi chimici

La riduzione del GO può essere convenientemente condotta per via chimica utilizzando gli agenti riducenti comunemente usati nelle analoghe reazioni di chimica organica; le condizioni di reazione sono blande (temperatura ambiente o comunque moderata) e quindi molto più adatte alla produzione su larga scala.

L'agente riducente maggiormente impiegato è l'idrazina (o il suo derivato dimetilidrazina) in quanto è il più efficace nella rimozione dei gruppi epossido ed idrossido sulla superficie del piano (Figura 14.1) [30]. I problemi principali dovuti all'impiego di agenti riducenti contenenti azoto sono la sua possibile incorporazione a formare gruppi funzionali indesiderati; tuttavia il meccanismo della riduzione chimica del GO non è stato ancora chiaramente definito.

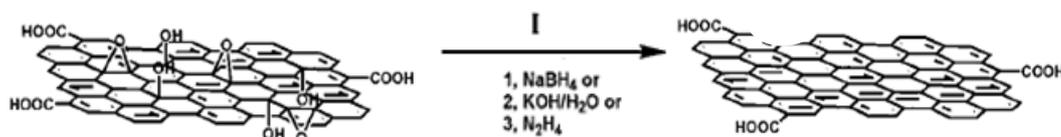


Figura 14.1. Schema della riduzione del GO con vari agenti riducenti

La riduzione chimica con idrazina produce un rGO con C/O di 12,5 e un valore di conducibilità pari a 99,6 S/cm [39]. Altri reagenti adatti sono il NaBH₄ (agente riducente tipico in chimica organica) e il KOH in soluzione acquosa (catalizzatore basico usato nelle aperture di epossido e nelle reazioni di eliminazione).

1.5.3. Metodi elettrochimici

Oltre alla via chimica e termica, il GO può essere ridotto anche per via elettrochimica; vi sono diversi vantaggi nell'utilizzo di questa metodica rispetto a quelle precedentemente riportate: operando in assenza di reagenti chimici tossici si evitano i rischi per gli operatori, mentre, evitando le condizioni di temperatura e pressioni spinte, necessarie nella riduzione termica, e l'uso di reagenti costosi della via chimica si minimizzano i costi.

Il più grande limite della riduzione per via elettrochimica è che il supporto sul quale si andrà a depositare il rGO deve essere necessariamente conduttore per permettere lo scambio di elettroni; attualmente in letteratura il processo è stato condotto su supporti quali glassy – carbon, Pt, ITO (Indium Tin Oxide) e Au [79]. Inoltre la riduzione per via elettrochimica è una delle tecniche di sintesi che meglio permette di regolare la presenza di gruppi funzionali ossigenati [40]. Il risultato di questa riduzione del GO è un materiale composto da un piano di legami sp³ dovuti ai gruppi funzionali residui (la percentuale di ossigeno resta entro il 10%) con isole micrometriche nelle quali è ripristinata la struttura

sp^2 del grafene mentre in entrambe le situazioni si verranno a creare un'elevata quantità di difetti e vacanze [41].

La riduzione elettrochimica del GO viene comunemente effettuata con la tecnica della voltammetria ciclica [42]; si utilizza una cella a tre elettrodi collegata ad un potenziostato che varia il voltaggio dell'elettrodo di lavoro per un numero definito di volte nella finestra di potenziali scelta, monitorando il passaggio della corrente lavorante durante ogni ciclo. La configurazione tipica, usata in gran parte dei comuni esperimenti elettrochimici, prevede un *elettrodo di lavoro* (WE), al quale si impone la variazione del potenziale. Quest'ultimo viene misurato rispetto ad un secondo elettrodo, chiamato di *riferimento* (RE), che non partecipa attivamente al processo elettrochimico; il circuito elettrico viene invece chiuso tramite l'impiego di un terzo elettrodo chiamato *contro-elettrodo* (CE). Una delle procedure individuate in letteratura, per esempio, impiega una cella elettrochimica per la riduzione del GO costituita da una retina di platino come contro-elettrodo, un elettrodo di riferimento di tipo Ag/AgCl 3,5M KCl e una lastrina di platino metallico come elettrodo di lavoro [42]. La pulizia dell'elettrodo di lavoro viene condotta tramite "trattamento alla fiamma" in modo da eliminare qualsiasi impurità presente o adsorbita sulla superficie. L'intera riduzione viene condotta in assenza di agitazione, rimandando ai processi di diffusione la regolazione del trasporto di materia. Durante il processo i fogli di GO presenti nel bulk della soluzione migrano alla superficie dell'elettrodo di lavoro, dove ricevono gli elettroni e subiscono un processo di riduzione che porta alla perdita di gruppi funzionali idrofili tale da far aderire il rGO ottenuto alla superficie conduttrice, facendolo quindi diventare la nuova interfaccia tra elettrodo e soluzione [42].

La soluzione di GO viene integrata con un elettrolita di supporto (in questo caso $LiClO_4$) a concentrazione nota, che ha il compito di garantire sufficiente conduttività alla soluzione. I parametri che possono essere variati in una sintesi condotta per via voltammetrica per ottimizzare il processo sono, oltre alla composizione della soluzione di lavoro, la finestra di potenziale, la *velocità di scansione* e il *numero di cicli*. I migliori risultati presenti in letteratura finora sono stati ottenuti lavorando tra 0,6V e - 1,4V (vs Ag/AgCl) con una velocità di scansione pari a 50mV/s per 20 cicli (impiegando una soluzione acquosa 3 g/L di GO $LiClO_4$ 0,1M) [42].

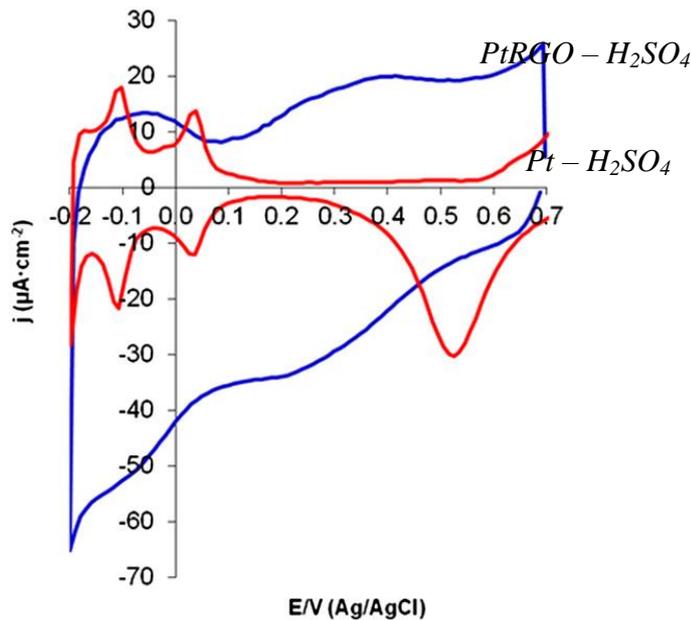


Figura 15.1. Voltammogramma misurato tra -0,2V e 0,7V in H_2SO_4 0,5M per l'elettrodo in Pt (rosso) e lo stesso dopo la deposizione del rGO (soluzione acquosa di GO 3g/L 0,1M $LiClO_4$ condizioni di riduzione 50mV/s tra 0,6 V e -1,4V) [42].

L'effettiva modifica della superficie del WE di Pt è stata accertata dal confronto delle voltammetrie pre e post sintesi in H_2SO_4 .

Come si vede in Figura 15.1, in questa soluzione il Pt mostra un comportamento caratteristico sotto gli 0,1V e sopra gli 0,5V (vs Ag/AgCl in KCl 3,5M) dovuto ai processi di ossidazione e riduzione della superficie elettrodica. La deposizione di uno strato di materiale diverso che si va a interporre tra la superficie metallica e la soluzione fa sì che queste reazioni non avvengano più. Durante la riduzione del GO ci si aspetta che il comportamento del Pt che dovrebbe andare mano a mano scomparendo; nell'esempio sopra riportato il sistema del Pt non completamente scomparso, ma risulta meno definito e la corrente capacitiva risulta largamente aumentata, confermando che la superficie elettrodica è effettivamente stata modificata durante il processo. Il fatto che si intraveda ancora un segnale tipico del comportamento del platino è da imputarsi ad aree dell'elettrodo non ancora ricoperte [42].

Ulteriore conferma dell'avvenuta riduzione del GO e del fatto che questo sia disposto come film sulla superficie dell'elettrodo è il notevole aumento della corrente capacitiva rispetto al semplice Pt, fenomeno da imputare sia alle caratteristiche del rGO che al notevole incremento di area superficiale [42].

La riduzione del GO è stata condotta con successo oltre che su platino anche utilizzando un GCE (*Glassy Carbon Electrode*) e su ITO [43].

1.6. Applicazioni

Ora che sono note la struttura del grafene, le sue proprietà e si ha un'idea più chiara rispetto alle tecniche di sintesi, è possibile iniziare a pensare alle possibili applicazioni di questo materiale. Tuttavia prima che un materiale possa essere realmente utilizzato come componente in dispositivi d'uso comuni, deve soddisfare i requisiti di scalabilità necessari per entrare nel ciclo produttivo industriale ed essere producibile in maniera omogenea, rapida ed ovviamente economica.

Alcune grandi aziende (Sony e Samsung su tutte) hanno lavorato per risolvere questo problema mettendo a punto alcune tecniche di deposizione del grafene ad alta scalabilità. Un esempio è la tecnica di produzione roll-to-roll messa a punto da Samsung, che prevede il passaggio di un ampio foglio di grafene accoppiato con un foglio di materiale a scelta attraverso una coppia di rulli così da ottenere uno strato unico dal quale verrà sfogliato il film finale. Tramite questa tecnica è stato possibile creare un foglio di grafene, cresciuto da CVD su rame, avente lunghezza diagonale di 30 pollici (Figura 16.1a) [44].

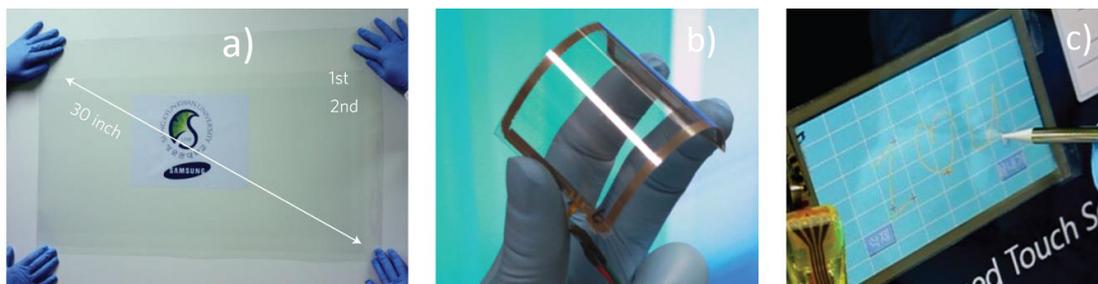


Figura 16.1. a) largo foglio di grafene prodotto da Samsung con il roll to roll b) elettrodo a base di grafene c) touchscreen sottile, trasparente e flessibile costruito a partire da una porzione del largo foglio di grafene.

La tecnica “roll to roll” è stata successivamente perfezionata da Sony, la quale nel 2012 ha presentato un rotolo di grafene lungo ben 100 metri; questo risultato dimostra come sia già fattibile produrre campioni di grafene di dimensioni e prestazioni tali da essere

impiegati come componenti in dispositivi tattili flessibili e trasparenti. Nei soli dieci anni trascorsi dal 2004 ad oggi, l'ingegnerizzazione dei processi produttivi del grafene ha già raggiunto un livello tale da far presagire l'introduzione nel mercato dei beni di consumo di dispositivi basati sul grafene già nei prossimi anni (Figura 16.1 b-c).

Sono già diversi i campi in cui il grafene risulta essere molto promettente tra i quali ovviamente l'industria dei materiali e l'industria chimica, ma soprattutto, come indicato in precedenza, l'elettronica flessibile. Grazie infatti alle sue caratteristiche il grafene sembra essere il miglior materiale per varare una nuova generazione di dispositivi come monitor per computers, televisori, dispositivi touch, sensori, celle fotovoltaiche e LED, che, potranno essere non solo trasparenti, ma anche flessibili (Figura 17.1).

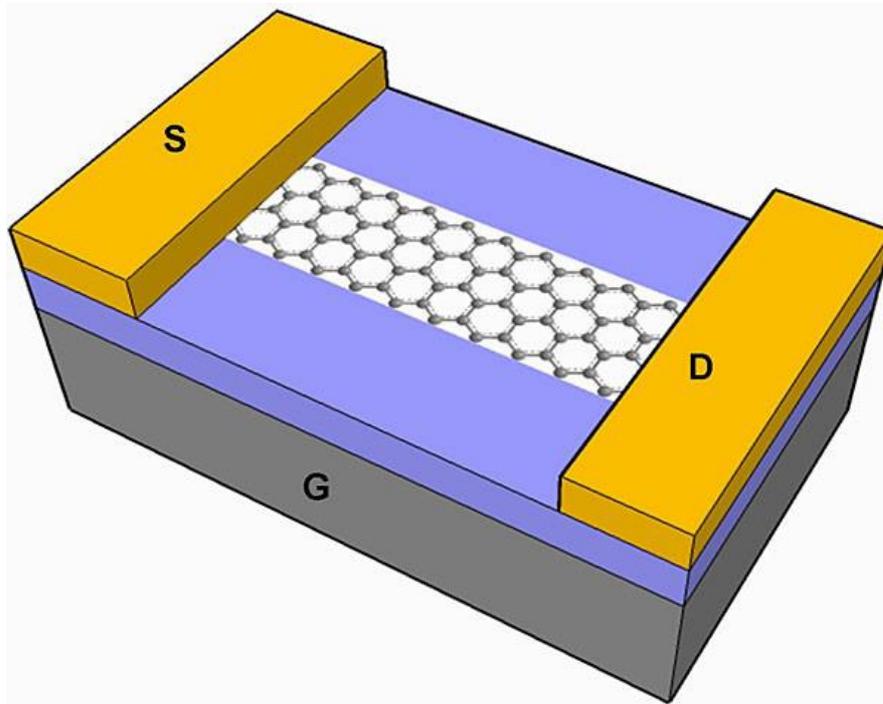


Figura 17.1. Schema di un transistor a base di grafene: una *source* (S) ed un *drain* (D) vengono collegati da un foglio di grafene, il quale è in grado di far passare un unico elettrone per volta. Il voltaggio viene controllato da un terzo elettrodo, *gate* (G), che determina l'entrata e l'uscita dell'elettrone, registrando lo stato "0" o "1".

Principalmente il grafene è candidato a sostituire il silicio nelle giunzioni p-n o come transistor nel trasporto di elettroni (Figura 17.1); le più interessanti innovazioni tecnologiche saranno la realizzazione di possibilità finora impensabili, come ad esempio

lettori multimediali, elettrocardiogrammi, o ancora celle fotovoltaiche e sensori integrabili direttamente negli indumenti.

Al di fuori del campo elettronico però, il grafene è utilizzabile con ottimi risultati come rivestimento protettivo (rimane stabile ed inerte anche in condizioni di pH estremo, sia acido che basico) e soprattutto come componente dei sensori per gas o biomolecole.

Ma tra le varie applicazioni più logiche ve n'è una decisamente meno prevedibile: negli Stati Uniti un progetto ambizioso prevede lo sviluppo di una nuova linea di preservativi ultra sottili e resistenti in lattice e grafene.

Il composito risultante, frutto della combinazione delle proprietà meccaniche del grafene con l'elasticità del lattice, permetterà di produrre un nuovo materiale che sarà più forte, più elastico e quindi più sicuro; grazie a queste nuove proprietà sarà possibile ridurre lo spessore, fattore che verrà ottimizzato per migliorare la sensibilità in modo anche da incoraggiarne e promuoverne l'uso.

1.7. Catalisi eterogenea

Il grafene e i suoi derivati sono adatti alla catalisi di reazioni ad elevato trasferimento di densità elettronica (come ossidazioni e riduzioni), in quanto il sistema π è in grado sia di donare che di ricevere provvisoriamente elettroni, abbassando le energie di attivazione dei singoli passaggi [18].

In catalisi le fasi attive, solitamente metalli o ossidi metallici, vengono disperse in materiali chiamati "supporto" i quali sono la percentuale in peso maggioritaria del catalizzatore. Solitamente come supporto vengono utilizzati ossidi metallici, ossidi misti di vario tipo, materiali ceramici, schiume metalliche, zeoliti, carbone e altri ancora. Un ottimo supporto deve disporre soprattutto di un'elevata area superficiale, di notevole stabilità termica e di adeguate proprietà meccaniche; i materiali grafenici, come già discusso nei paragrafi precedenti, vantano ottime prestazioni in tutti questi ambiti.

L'uso di catalizzatori basati sui composti del carbonio al posto di quelli metallici supportati convenzionali sta progressivamente prendendo piede negli ultimi dieci anni; questo per la volontà di ridurre i costosi (nonché spesso tossici e avvelenabili) metalli nobili e per scoperta di strutture quali i nanotubi, i fullereni, il grafene e altri ancora con caratteristiche adeguate allo scopo.

Il ramo della catalisi basato interamente sulle varie strutture di carbonio si chiama “carbocatalisi” e si defila rispetto all’organocatalisi in quanto tratta di materiali carboniosi privi di entità molecolare e non molecole organiche che agiscono da centro attivo; questo spiega anche perché solitamente si fa carbocatalisi in fase eterogenea e organo catalisi in fase omogenea [46]. L’utilizzo dei derivati del grafene in carbocatalisi è ancora un ambito in via di sviluppo, in particolare per quel che riguarda il grafene di elevata qualità ottenuto con scarsa presenza di difetti; invece nel caso del GO ed del suo analogo ridotto vi sono già svariati precedenti interessanti.

1.7.1. Supporti per catalizzatori eterogenei

Quando si deposita un atomo esterno su di un foglio di grafene o un suo derivato, si vanno ad instaurare delle interazioni di intensità diversa sulla base del tipo di atomo e del sito sul quale avviene l’adsorbimento. La struttura a nido d’ape permette tre siti sul quale può avvenire l’ancoraggio del nuovo atomo: 1) sito hollow (H), al centro dell’esagono, 2) sito bridge (B), al centro di un legame C-C e 3) sito top (T), direttamente su un atomo di carbonio (Figura 18.1).

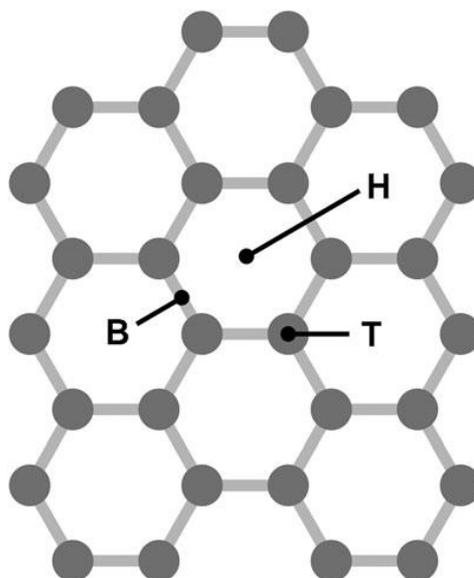


Figura 18.1. Rappresentazione dei tre siti di adsorbimento B, H, T del foglio di grafene.

Studi teorici prevedono che i siti H sono favoriti per quei metalli con l’orbitale *d* poco occupato (Sc, Ti, V, Fe) mentre i siti B e T vengono scelti dai metalli di transizione con

l'orbitale d pieno o quasi (Pd, Pt, Cu). Mano a mano che l'orbitale d viene riempito gli atomi si dispongono in siti sempre meno ricchi di densità elettronica, di conseguenza l'energia di adsorbimento cala e con essa cambia il tipo di interazione. Mentre per Au, formAg e Cu l'interazione è solo fisica (fisisorbimento) per Ni, Co, Pt e Pd si ha un legame covalente vero e proprio (chemisorbimento) [45].

Uno dei settori nel quale grafene e derivati sta conducendo a ottimi risultati è quello delle reazioni di **cross-coupling**. Queste reazioni trovano il loro limite nel fatto che i migliori catalizzatori sono in fase omogenea, con ovvi problemi di scalabilità in un processo industriale. I catalizzatori in fase eterogenea attualmente sviluppati hanno grossi problemi di disattivazione, principalmente a causa del distacco della fase attiva dal supporto. Catalizzatori composti da nanoparticelle di Pd supportate su GO, in cui i gruppi funzionali svolgono il ruolo di ancoraggio, sono stati testati nella reazione di Suzuki-Miyaura mostrando attività pari all'analogo Pd/C ma con perdite di fase attiva per lisciviazione molto inferiori (<1 ppm). L'elevata dispersione del metallo nel catalizzatore Pd/G ha permesso un TurnOver Frequency (TOF) di 108000 h^{-1} [46]. Sempre nella reazione Suzuki-Miyaura tra clorobenzene e acido arilboronico, un catalizzatore di nano particelle di Au su GO ha raggiunto valori di resa del 98%); anche in questo caso, le ottime prestazioni risiedono nella capacità di disperdere efficacemente quantità particolarmente elevate di metallo [47].

Un altro campo nel quale i materiali grafenici mostrano importanti possibilità di impiego come supporti è nell'elettrocatalisi nell'**ossidazione di molecole organiche** tra cui metanolo, etanolo e acido formico. Queste reazioni trovano ottima applicazione nella produzione di energia nelle fuel cell, ruolo in cui la conducibilità elettrica del grafene e dei suoi derivati fanno sensibilmente la differenza.

L'ossidazione del metanolo è stata condotta con successo utilizzando un catalizzatore a base di nano particelle di Pt supportate su rGO, il quale ha una eccellente attività catalitica, ottima stabilità e una miglior resistenza all'avvelenamento da CO rispetto al catalizzatore più simile come morfologia e prestazioni, ossia Pt/C. La riduzione del GO e del sale di Pt è stata condotta in un unico stadio utilizzando glicole etilenico, riscaldamento a micro-onde in modo da ottenere particelle con diametro compreso tra 2 – 3 nm [48]. Confrontando il rGO con il supporto comunemente utilizzato nelle reazioni di ossidazione in fase liquida (carbon black commerciale Vulcan XC-72R) il GO presenta un'efficienza migliore sia per il metanolo che per l'etanolo. Nell'ossidazione dell'etanolo

(ma considerazioni analoghe valgono anche per il metanolo) si è cercato di ridurre il principale problema dell'utilizzo di Pt nelle reazioni di ossidazione, ossia l'avvelenamento da CO. Nanoparticelle bimetalliche Pt-Ru supportate su rGO hanno condotto a risultati molto migliori rispetto alle stesse supportate su carbone; la scelta del Ru è stata fatta in quanto riduce l'adsorbimento del C sulla superficie del Pt.

Supporti grafenici drogati con N hanno mostrato ottime potenzialità, in particolare nell'utilizzo con Pt; N funge sia da sito di ancoraggio per il metallo che da sito attivo per la reazione [49a]. Pt nano particellare su grafene e grafene drogato con N sono stati utilizzati nella *Oxygen Reduction Reaction* (ORR) mostrando sia un incremento dell'attività rispetto agli altri supporti, sia un miglioramento passando da grafene vergine a grafene drogato con N. Il progresso ottenuto in questo caso è da attribuire alla miglior interazione metallo supporto e all'incremento della conducibilità elettrica [50].

1.7.2. Carbocatalisi

Tra i composti di maggior interesse in carbocatalisi vi sono il grafene e i suoi derivati come grafene "drogato", ossido di grafene e ossido di grafene ridotto. Il grafene (come tale si intende privo di difetti) è uno dei materiali più stabili e meno reattivi presenti, quindi si attende da parte sua un'attività ridotta infatti viene utilizzato come semplice riferimento. L'attività catalitica può essere incrementata dalla presenza di difetti, da gruppi funzionali, da residui metallici adsorbiti durante la procedura di sintesi o da eteroatomi che sostituiscono il carbonio nella struttura (drogaggio) (Figura 19.1) [18].

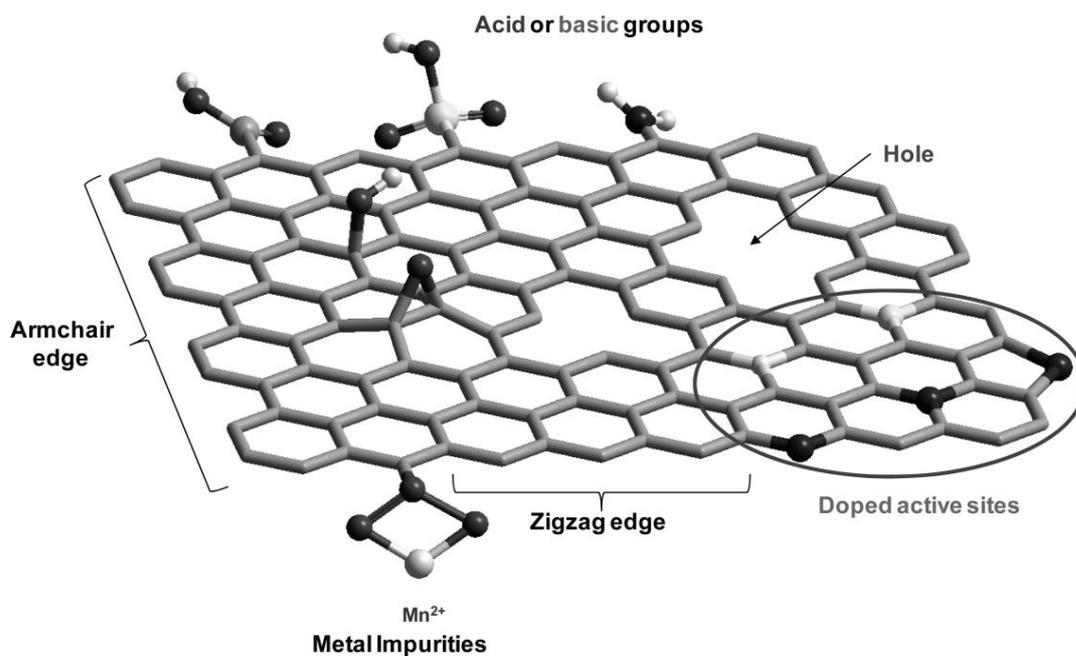


Figura 19.1. Esempio di foglio di grafene con impurezze metalliche, eteroatomi droganti, buchi e gruppi funzionali acidi o basici.

Mentre il grafene ottenuto per CVD o crescita epitassiale ha solo difetti tipo vacanze, buchi o aree amorphe, GO ed rGO dispongono di gruppi funzionali acidi e basici, aree con carattere saturo e possono contenere anche atomi di manganese, fosforo o altri residui dell'agente ossidante. Inoltre nel caso del GO ed rGO la presenza di gruppi funzionali permette di usufruire delle loro reazioni così da evolvere le funzionalità presenti in quelle desiderate.

Il drogaggio del grafene viene considerato come uno dei modi migliori per inserire dei siti attivi e la possibilità di utilizzare droganti diversi permette di adeguarlo ad ogni evenienza.

I lavori più interessanti nel campo dell'ossidazione in ambiente aerobico sono stati la sintesi di 9-fluorenone a partire da 9H-fluorene, l'ossidazione di feniletanolo, dell'alcol benzilico e dello stirene. Per l'ossidazione del 9H-fluorene viene impiegato un catalizzatore derivato dalla grafite la quale viene esfoliata dal KOH in soluzione di DMF o NMP. Il catalizzatore consiste in particelle di grafene di dimensioni comprese tra 0,8 e 3 nm e con numero di strati compreso tra 1 e 10 che fungono da supporto per il KOH che è la fase attiva (Figura 20.1) [50].

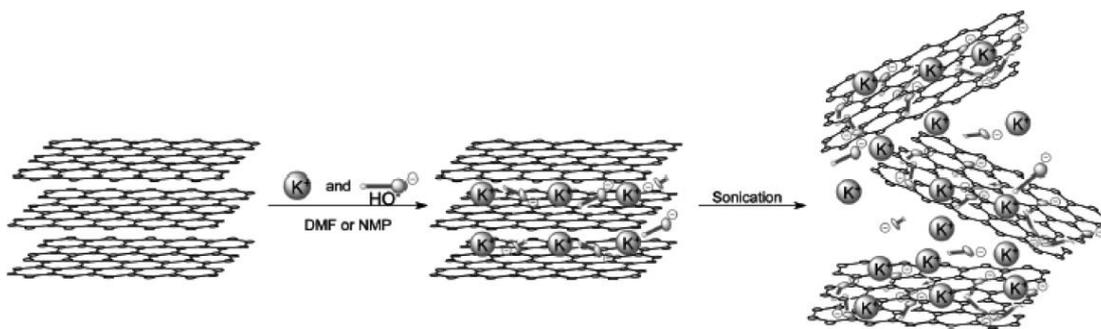


Figura 20.1. Sintesi del catalizzatore con KOH supportato su fiocco polistrato di grafene.

L'effetto del supporto grafenico sul KOH è particolarmente performante in quanto, la stessa quantità di base aggiunta allo stesso volume di soluzione che darebbe pH 9 senza grafene, mentre da pH 13 una volta supportata sul grafene. La resa ottenuta con questo catalizzatore è del 98% a temperatura ambiente, perdendo soltanto un punto percentuale dopo cinque cicli di reazione.

L'ossidazione aerobica di composti come alcol benzilico e stirene viene condotta con un rGO drogato con N preparato tramite "nitrazione" con NH_3 . La temperatura della reazione di nitrazione determina l'attività catalitica. Le rese del prodotto di ossidazione variano tra 6,5%, 12,8% e 4% conducendo la riduzione rispettivamente a 800°C, 900°C e 1000°C e l'ossidazione a 80°C. Impiegando lo stesso catalizzatore nell'ossidazione del feniletanolo la resa ha raggiunto un mediocre 1,87% indicando una maggior attività nei confronti degli alcol primari [51].

Ulteriori lavori riguardano il coupling ossidativo di particolari ammine ad immine usando un particolare grafene codopato con B ed N. Il catalizzatore è stato letteralmente "assemblato" copolimerizzando acido borico e glucosio in presenza di dicianidamide posti tra strati di C_3N_4 per via termica.

Oltre a ossidazioni in condizioni aerobiche vi sono molte reazioni di ossidazione in cui la fonte di ossigeno è una molecola in particolare. I materiali grafenici sono in grado di attivare perossidi come H_2O_2 e TBHP (tert-butilidroperossido). Per l'ossidazione del benzene a fenolo via H_2O_2 , il rGO è risultato essere un buon catalizzatore a 60°C, con conversione modesta (18%) ma selettività eccezionale (98%) e ottima riproducibilità (Figura 21.1).

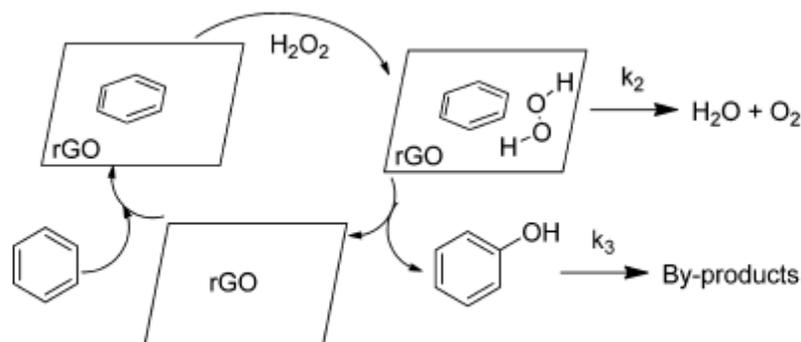


Figura 21.1. Schema del meccanismo della reazione di ossidazione del benzene con H_2O_2 .

Prendendo come riferimento il catalizzatore commerciale comunemente utilizzato per l'ossidazione del benzene a fenolo, la titanio silicalite TS-1, questa mostra una conversione del 4,4% e selettività del 14,3% nelle stesse condizioni di reazione.

Le ottime performance dell'rGO nella catalisi di questa reazione sono dovute principalmente a tre fattori:

- 1) La preferenza verso l'adsorbimento del benzene piuttosto che verso il fenolo, fattore che rende sia l'adsorbimento del reagente che il desorbimento del prodotto rapidi ed evita la reazione consecutiva che porta a benzochinone.
- 2) Il carattere π e l'elevata area superficiale rendono l'adsorbimento del substrato molto forte.
- 3) Scarso effetto nella decomposizione di H_2O_2 .

Grazie a queste qualità ottimi risultati sono stati ottenuti, in particolare come selettività nell'alcol, anche con composti derivati del benzene come etilbenzene, p-xilene, toluene e naftalene.

Sono stati ottenuti risultati rilevanti anche nell'ossidazione dei legami benzilici C-H utilizzando TBHP (*tert-butilidroperossido*) come ossidante ed operando in condizioni moderate. Un esempio è l'ossidazione dell'etilbenzene ad acetofenone; la reazione viene condotta a $80^\circ C$ in soluzione acquosa in un reattore batch per 24h (Figura 22.1).

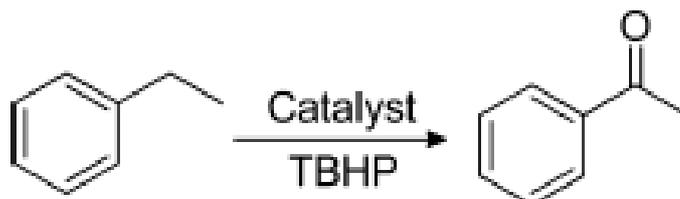


Figura 22.1. Schema della reazione di ossidazione dei C-H benzilici nell'etilbenzene.

In questo tipo di reazione il rGO dopato con N a 800°C tramite CVD con corrente di N₂ e CH₃CN mostra le migliori performance. Con quantità di drogante superiori a 3,6% gli atomi di N tenderanno ad occupare i siti grafatici piuttosto che quelli piridinici e questo si traduce in un notevole incremento nell'attività catalitica. Sono definiti come *piridinici* i siti di adsorbimento in cui N prende il posto di un atomo di carbonio nella geometria esagonale, andando a riprodurre la struttura della piridina. Sono definiti come *grafitici* i siti di adsorbimento in cui N si va a posizionare al centro dell'anello aromatico. La presenza di N è utile nell'aumentare la resistenza del rGO all'ossidazione; le prestazioni del catalizzatore infatti dipendono (in questo caso) maggiormente dalla presenza di N che dall'area superficiale. Un rGO con 8,7% di N, nonostante la scarsa area superficiale (83,7m²/g) è capace di una conversione del 98,6% di cui 91,3% come resa nel prodotto desiderato [18].

Le potenzialità del rGO non sono solo limitate all'ossidazione ma, anche in reazioni di riduzione. Studi computazionali di tipo DFT (Density Functional Theory) mostrano come la barriera energetica per il chemisorbimento dissociativo del H₂ a bordo foglio del rGO diminuisca di un fattore compreso tra 2 e 10 in funzione dell'elemento drogante (B, O e N). Un comportamento di questo tipo conferma che l'effetto di polarizzazione e di deformazione strutturale dell'atomo drogante influisce sul comportamento elettronico del sito attivo [52]. Assodato che la deformazione geometrica del drogante modifica il comportamento dei siti attivi, anche la presenza di difetti quali vacanze, buchi o difetti di superficie vari nel rGO può dare gli stessi effetti. Questo comportamento permette di utilizzare il rGO sia come catalizzatore con H₂ molecolare, sia con molecole riducenti che come composto "immagazzinatore" di idrogeno.

Per testare il potenziale del rGO come catalizzatore per l'idrogenazione è stata scelta la reazione di conversione dell'etilene a etano in corrente di H₂ molecolare. Il catalizzatore scelto è stato un rGO ridotto in corrente di H₂ a 800°C ed impiegata una miscela di reazione H₂/etilene 50:1 a varie temperature (Tabella 1).

temperature (°C)	conversion of ethylene (%)
200	0
250	3.2
300	11.2
350	11.6
400	17.6
450	20.7
500	22

Tabella 1. Conversione dell'etilene a etano a varie temperatura di reazione

Come fonte di idrogeno vi sono anche altre molecole, tra cui la più impiegata è l'idrazina idrata; questa viene utilizzata nell'idrogenazione del nitrobenzene a temperatura ambiente. Il rGO, non solo è più efficace di qualsiasi altro carbocatalizzatore, ma mostra prestazioni analoghe al Pt/SiO₂ che è un catalizzatore di riferimento nella reazione di idrogenazione. La presenza di atomi di carbonio insaturi a bordo foglio e di difetti è la ragione della sua notevole attività. Quando è stato testato il grafene CVD (con pochi difetti e nessun residuo della ossidazione a GO) la conversione ha raggiunto a malapena 1/8 del valore raggiunto dal rGO, mentre quando lo stesso grafene è stato trattato a 120°C in acido nitrico (potere ossidante e acidità sono molto efficaci nel creare difetti) la sua attività è immediatamente triplicata [53].

1.8. Bioraffineria: una possibile applicazione

A partire dal secondo dopoguerra, la forte ripresa economica dei paesi europei, unita alla notevole espansione dei paesi in via di sviluppo (Cina, India, Brasile ecc..) ha portato il consumo di petrolio, in particolare per la produzione di energia e combustibili, ad una crescita inarrestabile. Stime realizzate da Shell prevedono che entro il 2050 il parco auto circolante nel mondo triplicherà di numero e, nonostante la continua battaglia per l'efficienza energetica, le sole fonti fossili non saranno in grado di soddisfare una simile domanda [54]. Nonostante varie possibili soluzioni siano allo studio, una delle più interessanti nonché sostenibili vie per la produzione di biofuels è la conversione di biomasse. Si definiscono "biomasse" la frazione biodegradabile di prodotti, rifiuti e residui derivanti da origine biologica, agricoltura e silvicoltura ma anche gli scarti biodegradabili dell'industria e i rifiuti prodotti dall'uomo. Utilizzare le biomasse come

fonte grezza da cui ricavare carburanti è sostenibile in quanto il consumo di carburante produce CO₂ la quale viene di nuovo utilizzata dai vegetali per crescere e svilupparsi; tali diventeranno biomasse a loro volta chiudendo così il ciclo al carbonio.

I biocarburanti sono suddivisi in quattro generazioni:

1) vengono definiti di prima generazione quelli che derivano da colture alimentari come materia prima. mais, soia, palma e canna da zucchero sono tutte ottime fonti facilmente accessibili di zuccheri, amidi e olii.

I problemi maggiori con i biocarburanti di prima generazione vanno dalle perdite di energia (al netto delle emissioni di gas serra) all'aumento dei prezzi dei prodotti alimentari.

2) sono definiti come biocarburanti di 2° generazione o lignocellulosici, quelli che utilizzano la biomassa di residui agricoli o residui di mais come fonte per la produzione del biocarburante. I sistemi di produzione appositamente progettati utilizzano o microrganismi per degradare la materia prima ed estrarne gli zuccheri che poi fermentano o, in alternativa, processi termochimici.

3) appartengono alla 3° generazione i biocarburanti prodotti a partire da materie prime non alimentari di cui si è cercato di migliorare la qualità (ad esempio le alghe per la produzione del metano). Siccome si tratta di colture progettate con l'obiettivo di aumentare la resa, facili critiche incorrono nell'eticità delle operazioni di modifica genetica.

4) si parla invece di 4° generazione quando si utilizzano microrganismi geneticamente modificati in grado di convertire la CO₂ in combustibile. La chiave per l'intero processo è l'utilizzo della CO₂ atmosferica generando un sistema che rende la produzione di biocarburante di 4° generazione un processo in "negativo" come emissioni. Tuttavia la tecnologia in grado di catturare la CO₂ non è ancora pronta per essere scalata.

Le biomasse più interessanti sono quelle che non sottraggono materiale alla produzione alimentare e tra questi vi sono le "ligno-cellulosiche"; queste sono le biomasse più abbondanti e ben si adattano alla produzione di biofuels e chemicals in quanto composte di polimeri come carboidrati (cellulosa, emicellulosa) e aromatici (lignina). Una delle tipologie di molecole più interessanti delle biomasse ligno-cellulosiche è quella dei derivati del furano, in particolare il furfurale e il 5-idrossimetilfurfurale (HMF) (Figura 23.1). Queste due molecole sono tra le più promettenti commodities di origine

rinnovabile attualmente conosciute; una vasta gamma di prodotti ad elevato valore aggiunto (farmaci, fungicidi, polimeri) viene prodotta utilizzando questi due composti come piattaforma di partenza.

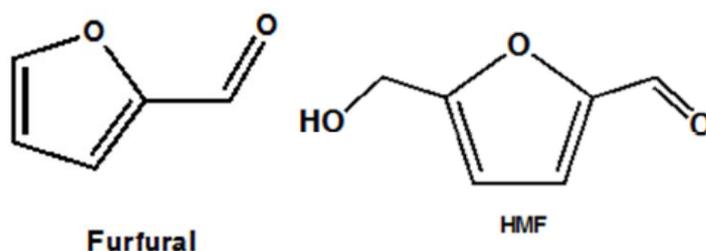


Figura 23.1. Struttura a scheletro del furfurale (a sinistra) e del 5-idrossimetilfurfurale (a destra).

In questo lavoro di tesi si è concentrata l'attenzione sull'utilizzo del GO nelle reazioni che coinvolgono la trasformazione catalitica del HMF in modo da sfruttare a pieno il background di conoscenze presenti nel gruppo di ricerca [55, 56]. La produzione del HMF avviene a partire da cellulosa, emicellulosa e saccarosio tramite depolimerizzazione in catalisi basica e la successiva disidratazione del monosaccaride C6 con la perdita da tre molecole d'acqua, questa volta in catalisi acida (Figura 24.1); data la solubilità elevata del prodotto nell'acqua, viene effettuata un'estrazione con solvente organico (diclorometano, etilacetato, THF).

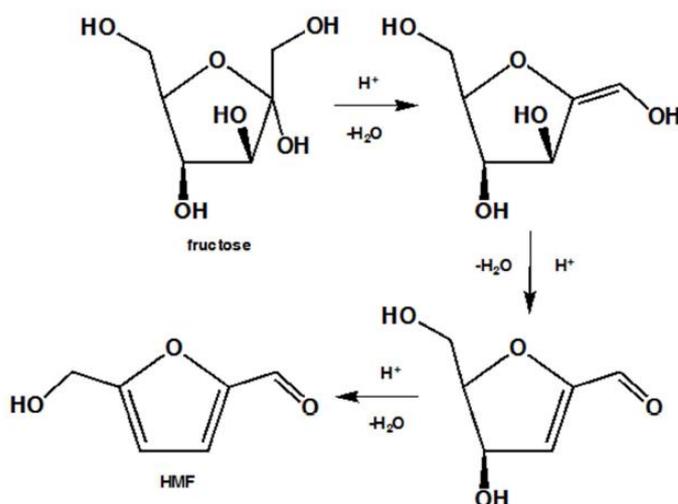


Figura 24.1. Schema di reazione che mostra la perdita delle tre molecole di H₂O dal fruttosio in catalisi acida con produzione finale del HMF.

La chimica del processo in se è abbastanza semplice ma, il fatto di dover operare con catalisi di carattere opposto (acida e basica) ed il fatto di dover aggiungere un cosolvente, limita la resa e ne incrementa il prezzo. Inoltre, mentre il fruttosio viene convertito abbastanza bene, il glucosio reagisce con scarsa selettività e resa; questo rende necessario un ulteriore passaggio, in modo da isomerizzare il glucosio a saccarosio.

La molecola di HMF può svolgere ruolo di precursore di notevoli molecole di interesse per l'industria chimica tramite reazioni di ossidazione, riduzione, idrolisi, esterificazione).

Come si è visto nei paragrafi precedenti, il rGO è in grado di catalizzare processi di ossidazione e di riduzione, i quali sono anche interessanti reazioni di trasformazione del HMF.

L'ossidazione del HMF è un processo molto interessante, in grado di dare, in base al livello di ossidazione, svariati tipi di chemicals (Figura 25.1).

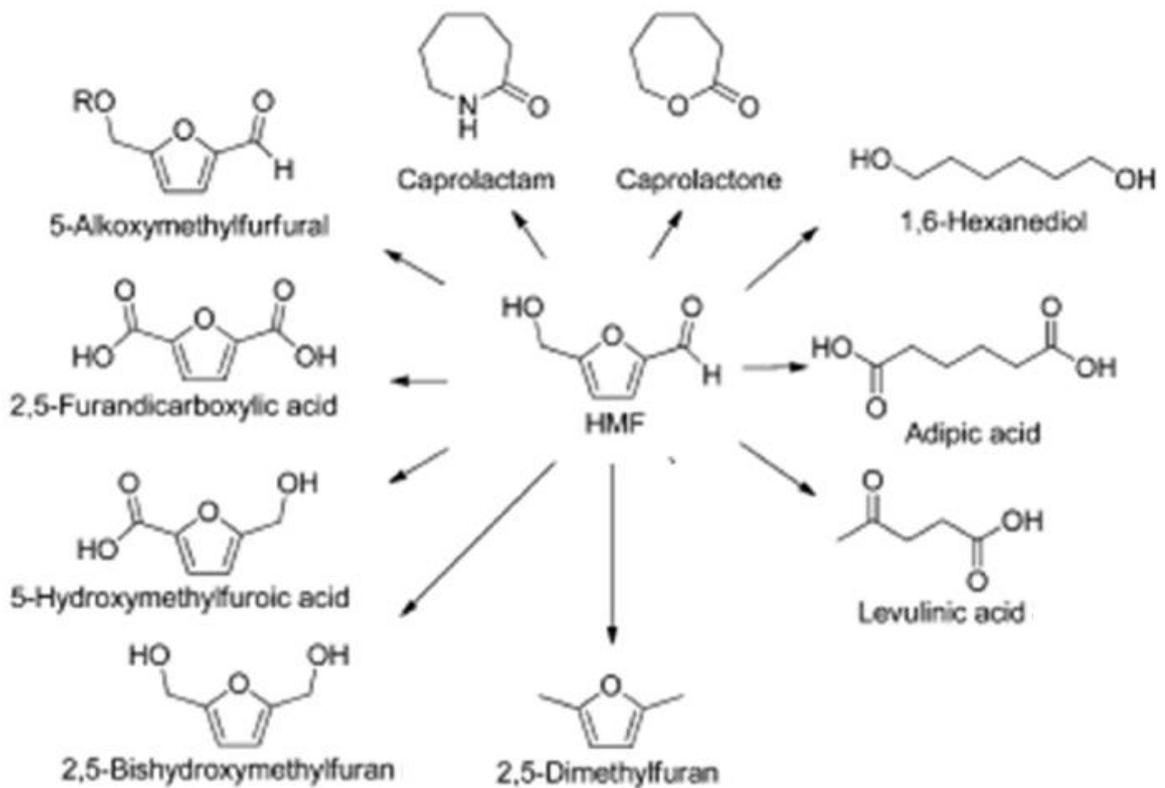


Figura 25.1. Principali prodotti di interesse ottenibili dal HMF.

Il primo step può riguardare o la funzionalità aldeidica, così da ottenere l'*acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico* (HMFCFA), o la funzionalità alcolica, che porta al *2,5-diformilfurano* (DFF); quando entrambi i gruppi funzionali subiscono l'ossidazione si ottiene l'*acido 5-formilfurancarbossilico* (FFCA). Il prodotto dell'ossidazione totale di entrambi i lati è l'*acido 2,5-furandicarbossilico* (FDCA) (Figura 26.1).

L'HMFCFA è un acido molto interessante ottenuto con resa del 97% per via enzimatica grazie all'*acetobacter rancens* o al *serratia liquefaciens*; industrialmente invece la reazione viene condotta a temperature moderate in presenza di Ag_2O o $\text{Ag}_2\text{O-CuO}$ come catalizzatore in ambiente basico in aria come fonte di ossigeno [57].

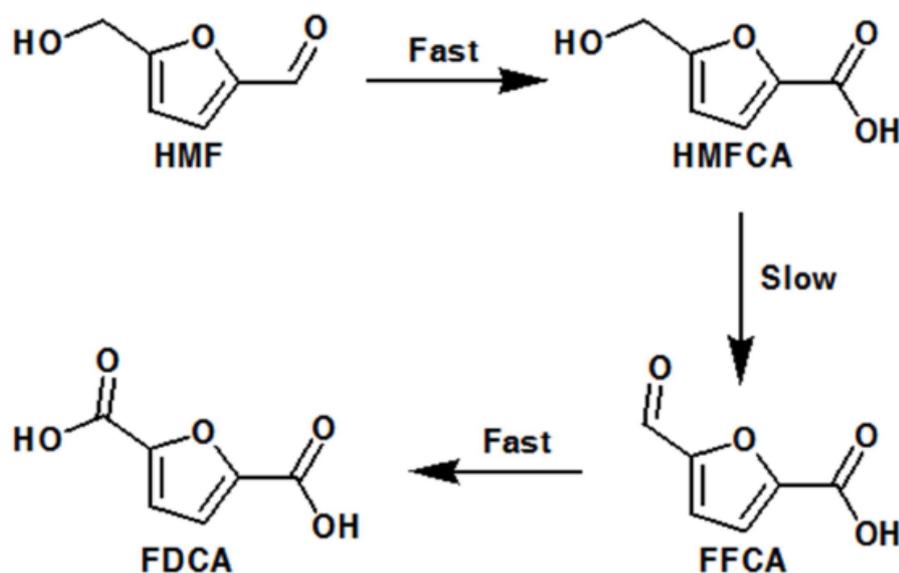


Figura 26.1. Schema di reazione dell'ossidazione del HMF a FDCA passando attraverso i due intermedi HMFCFA prima ed FFCA poi [56].

Il DFF invece è un'importante building block utilizzato per produrre svariati polimeri e fine chemicals (quali polipinacoli e polivinili) e come materiale di partenza per ligandi e produzioni farmaceutiche. La sua sintesi viene condotta con catalizzatore omogeneo come il piridinclorocromato (PCC) in presenza di complesso ossidativo DMSO – bicromato di potassio a 100°C , o con un catalizzatore eterogeneo come il V_2O_5 supportato su titania a 90°C e 16 bar di O_2 . Recentemente sistemi eterogenei di tipo $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ sono stati implementati per massimizzare la selettività della reazione (notoriamente suo punto debole) ma non riescono a oltrepassare il 70% di conversione.

Il composto completamente ossidato FDCA è considerato un bulk chemical essenziale per la chimica del futuro in quanto ottimo punto di partenza per ottenere acido succinico, acido dicloro 2,5-furandicarbossilico e acido 2,5-dimetilestere furandicarbossilico; inoltre, grazie alla doppia funzionalità acido carbossilica, è possibile utilizzarlo per sostituire l'acido tereftalico nel PET e in altri polimeri che lo contengono.

FDCA viene prodotto in catalisi omogenea (con KMnO_4 o HNO_3) o in eterogenea utilizzando un catalizzatore bi-funzionale come il $\text{Co}(\text{acac})\text{-SiO}_2$ a 160°C e 20 bar di aria; recentemente sistemi basati sulle nano particelle di oro hanno dato ottimi risultati [59]. Sono stati realizzati catalizzatori per l'ossidazione del HMF basati su nano particelle di $\text{Au}_1\text{-Cu}_1$ supportate su TiO_2 . Le dimensioni delle particelle sono di 4-5 nm mentre la quantità in peso ottimale è del 1,5% rispetto al peso totale. Le prove sono state condotte lavorando in batch a 60°C per 240 minuti a 10 bar di pressione di O_2 , massa di HMF di 1 g, carica di metallo di 0,01 g e rapporto molare NaOH/HMF pari a 4. Con queste condizioni la conversione del HMF è totale ma la selettività nel composto completamente ossidato, l'FDCA, raggiunge il 32%. Un catalizzatore identico con nano particelle di solo Au, con la stessa massa di fase attiva e le stesse condizioni operative, mostra selettività nel FDCA di solo 14% [56].

La riduzione del HMF è un processo di grande interesse per l'industria chimica in quanto, grazie ai 6 atomi di carbonio, i suoi prodotti possono essere usati, sia come intermedi che direttamente, nella produzione di polimeri (Figura 27.1).

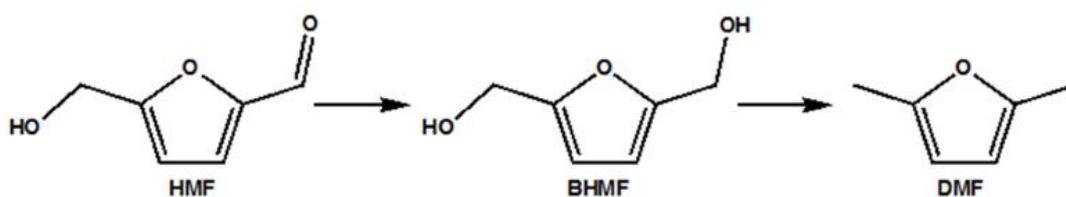


Figura 27.1. Schema della reazione di idrogenazione del HMF a BHMF e della consecutiva a DMF.

Il principale prodotto della idrogenazione del HMF è il 2,5-biidrossimetilfurano (BHMF) il quale viene utilizzato nella produzione di schiume poliuretaniche [60] ma anche come intermedio per la produzione di acido adipico ed esametildiammine [61]. La riduzione del HMF a BHMF manifesta problemi di selettività in quanto viene condotta in condizioni molto spinte per massimizzarne la conversione; così operando in soluzione

acquosa a 150°C e 35 bar di H₂ si ottiene il BHMF ma anche 2,5-biidrossimetil tetraidrofurano, 1,2,6-esantriolo e 1,6-esandiolo [62]. Sono stati messi a punto sistemi per l'idrogenazione del HMF a BHMF basati su MgO a cui viene aggiunto del metanolo con funzione di H – transfer. Gli esperimenti sono stati condotti per 3 h a 160 °C con 50 mL metanolo, 1,21 mmol di HMF e 1 bar di N₂ caricando progressivamente quantità maggiori di MgO. La conversione del HMF ha raggiunto sin da subito il 100% mentre la selettività incrementa da 80% a 95% a 99% caricando rispettivamente 0,25g, 0,5g e 1g di MgO [55].

Ottime prestazioni (conversione totale del HMF e selettività in BHMF) sono state ottenute con 2CuO+Cr₂O₃ a 140°C con 70 bar di H₂ [61]. La riduzione per via chimica viene effettuata con NaBH₄ oppure in soluzione acquosa di NaOH con catalizzatori a base di PtO e CoO, Ni e infine CuCrO₃. Risultati molto interessanti sono stati ottenuti operando in condizioni moderate con catalisi omogenea utilizzando il catalizzatore di Shvo, un complesso di-nucleare stabile in aria a base di Rutenio con formula [Ph₄(η⁵-C₄CO)₂H(CO)₄Ru₂](μ-H). A 90°C, 1h, 10 bar di H₂ e con rapporto substrato:catalizzatore di 1000:1, la conversione e selettività raggiungono il 100% stabilmente per 3 cicli di reazione.

Il BHMF a sua volta può essere intermedio per la reazione di idrogenazione che porta al 2,5-dimetilfurano (DMF) operando ad elevate pressioni con catalizzatori di Ni, Ru o Pt. Il DMF è un prodotto interessante per le sue caratteristiche chimiche (elevata densità energetica e basso punto di ebollizione) che può essere utilizzato come additivo alto-ottanico per carburanti grazie all'elevata miscibilità con benzina, etanolo ed incompatibilità con H₂O.

La reazione consecutiva di idrogenazione del BHMF però non necessariamente procede all'idrogenazione dei gruppi alcolici; un percorso di reazione differente prevede l'idrogenazione dei doppi legami all'interno del ciclo a dare una molecola satura chiamata 2,5-bis(idrossimetil) tetraidrofurano (DHMTHF). Il DHMTHF è utilizzabile come solvente, come monomero o come precursore per altre molecole ad elevato valore aggiunto. Ad esempio il DHMTHF può essere impiegato con notevoli vantaggi come solvente nella disidratazione del fruttosio ad HMF mentre, a seguito di apposite trasformazioni chimiche si può ottenere il 1,6-esandiolo, monomero per la produzione di polimeri o intermedio nella sintesi di specialities [64]. Per ottenere questo prodotto è necessario un riducente più forte; risultati notevoli a livello di resa sono stati ottenuti

utilizzando Nichel – Raney o Pd/C sempre in mezzo acquoso in pressione di H₂. Nel processo complessivo di conversione dell'HMF nei suoi prodotti di riduzione, selettività del 80% e 100% in DHMF e DHMTHF sono state ottenute lavorando in catalisi eterogenea con metalli (Ni, Cu, Pt, Pd, o Ru) e soluzione neutra. Anche le nano particelle bimetalliche sono state sperimentate ed elevate selettività (oltre 96%) sono state ottenute con Ni/Pd combinati in rapporto 7:1. Si lavora in soluzione neutra in quanto il pH acido favorisce l'apertura dell'anello e, utilizzando Ru o Pt, sono stati ottenuti 1-idrossiesan-2,5-dione e 1,2,5-esantriolo [64].

La produzione di DMF può esser realizzata anche direttamente dal HMF lavorando in fase acquosa in pressione di idrogeno con un catalizzatore particolarmente efficace nelle idrogenazioni e partendo da HMF ottenuto per disidratazione del fruttosio in una miscela di cloruro di 1-etil-3-metilimidazolo ([EMIM]Cl) e acetonitrile. I catalizzatori più usati in questa reazione sono Pd/C e Cu/Ru sempre su carbone; a 60°C la resa riesce a raggiungere il 36% in entrambi i casi [65]. Prestazioni migliori si ottengono nelle riduzioni sviluppate tramite reazioni a trasferimento di idrogeno; impiegando cicloesene come donatore di idrogeno e AlCl₃ come acido di Lewis la resa raggiunge addirittura il 90% [66].

1.9. Sensing

Data la rilevanza delle tematiche ambientali, gli impieghi biomedici e tutte le applicazioni analitiche, il monitoraggio della concentrazione di alcuni composti chimici è uno dei settori di maggior interesse nella ricerca scientifica. I dispositivi utilizzati in queste applicazioni sono i sensori; quelli elettrochimici, grazie alla elevata sensibilità, alla semplicità d'uso e al basso costo sono tra le tipologie più interessanti [69].

I sensori elettrochimici sono elettrodi chimicamente modificati la cui superficie viene solitamente trasformata mediante ricoprimento con un qualche sistema capace di interagire con l'analita desiderato. L'elettrodo svolge funzione di trasduttore, trasformando un fenomeno fisico (l'adsorbimento di una o più molecole di analita alla superficie dell'elettrodo) o chimico (il rilascio di un prodotto di reazione o la variazione del pH) nella variazione di una grandezza elettrica. I due tipi principali di sensore elettrochimico sono quelli di tipo potenziometrico (misurano la variazione di potenziale)

e quelli di tipo amperometrico (misurano la variazione di corrente): la seconda variante è quella di interesse in questo lavoro.

Il principio di funzionamento di un sensore di tipo amperometrico è la misura del passaggio di corrente che si genera fra elettrodo di lavoro e contro elettrodo rispetto alla concentrazione di analita presente in soluzione, mentre il potenziale elettrico applicato viene misurato in funzione dell'elettrodo di riferimento. La corrente generata allo stato stazionario è dovuta al trasferimento di elettroni tra la superficie dell'elettrodo di lavoro e l'analita che subisce un processo ossidoriduttivo, risultando proporzionale quindi alla concentrazione dell'analita stesso. Il potenziale applicato deve essere tale da permettere solo la reazione desiderata [65].

Già dai primi studi teorici sono emerse le potenzialità del grafene nel campo della sensoristica, al punto che nel 2007 sono stati realizzati dei sensori chimici con un limite di rilevabilità pari a una molecola [17]. Nel campo della sensoristica i materiali grafenici possono usufruire delle loro proprietà di resistenza meccanica, flessibilità dei fogli ed elevatissima conducibilità elettrica.

Le proprietà di sensing del grafene e le sue prestazioni sono dovute principalmente a quattro sue caratteristiche:

- 1) La struttura cristallina esagonale policiclica lo rende impermeabile all'attraversamento di qualsiasi gas indipendentemente dalle dimensioni.
- 2) Lo spessore di 0,4 nm rende il grafene approssimabile a bidimensionale. Questa caratteristica massimizza le performance del sensore in quanto il rapporto tra l'area esposta e il volume è massima (la componente volumetrica è trascurabile) ed ogni atomo del materiale è accessibile [66].
- 3) La perfezione strutturale e la quasi totale assenza di difetti (che in queste applicazioni si comportano come trappole in quanto aggiungono ulteriori livelli energetici) permette alla corrente di passare senza fastidiose fluttuazioni che porterebbero ad un peggioramento del rapporto segnale/rumore (è importante sottolineare che le molecole tendono ad adsorbirsi nei difetti) [67].
- 4) L'elevatissima conducibilità (o bassa resistività) del grafene ne abbassa il rumore di fondo nelle misure [68].

Queste quattro proprietà, con particolare importanza delle ultime tre, hanno permesso di abbassare il rumore di fondo al punto tale da rilevare la singola molecola.

Le molecole rilevabili si dividono in due categorie: *accettori* e *donatori* in base al loro comportamento elettronico di carico o scarico della densità di carica. Sono donatori, ad esempio, il monossido di carbonio, l'ammoniaca e l'etanolo mentre si comportano da accettori il biossido di azoto, l'acqua e lo iodio molecolare [68].

Solitamente il composto grafenico non viene utilizzato tal quale, ma accoppiato con adeguate fasi attive così da sfruttare le prestazioni date dall'interazione cooperativa dei due materiali. Svariati sensori sono stati preparati con nanoparticelle metalliche ancorate su rGO, in particolare rGO-Pt [42], rGO-Au [43], rGO-Ag [69], o su grafene, come G-CoO [71], G-NiO [41], G-CuO [70] e G-NiOH₂ [67].

1.10. Sensori per il glucosio

Il glucosio è un monosaccaride aldedico utilizzato in natura come building block di svariati polimeri (polisaccaridi) ma anche preziosa fonte di energia in ambito biologico; in natura è presente sotto forma di due enantioisomeri, il D-glucosio (più diffuso) e L-glucosio. La solubilità di questo composto in acqua è notevole (909 g/L a 25°C [72]) e, sempre in acqua, si va ad interconvertire in tre forme chiamate α , β e γ (Figura 28.1): la ripartizione a pH 7 avviene tra le tre forme rispettivamente nelle percentuali 37:63:0.003.

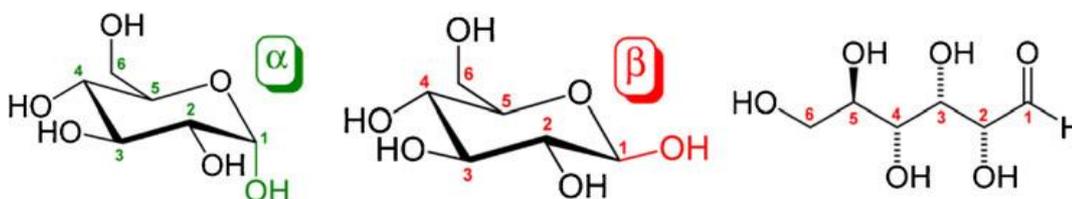


Figura 28.1. Le tre forme animeriche α , β e γ del glucosio posto in acqua.

Il glucosio è responsabile del diabete, una delle malattie maggiormente diffuse al mondo nonché pericolosa se trascurata; lo sviluppo di sensori per la quantificazione di questa molecola è quindi uno dei punti chiave in cui si gioca la partita della prevenzione e della sua risoluzione [69,73].

La determinazione della concentrazione del glucosio in una soluzione acquosa è un settore nel quale la sensoristica può trovare una delle migliori applicazioni; basti pensare che attualmente l'85% dei biosensori elettrochimici prodotti è dedicato a questo scopo [69].

Il rilevamento della concentrazione di questa molecola è possibile tramite l'utilizzo di diverse tecniche [75]:

- 1) **Saggi colorimetrici:** lo "stick" GOD e Perossidasi, (metodo correntemente utilizzato dai pazienti diabetici)
- 2) **Sensori ottici:** tipo ottico, a fluorescenza o ad infrarosso.
- 3) **Sensori elettrochimici:** Potenzimetrici, amperometrici o a semiconduttore.
- 4) **Sensori termici.**
- 5) **Sensori mecano-chimici.**

Buona parte degli elettrodi realizzati per monitorare la concentrazione di glucosio sfruttano una componente biologica, come un enzima, come tramite fra l'analita e l'elettrodo e vengono per questo chiamati biosensori. Lo sviluppo di questi è avvenuto attraverso tre generazioni, suddivise sulla base del meccanismo di funzionamento ma accumulate dalla reazione fondamentale, ossia l'ossidazione del glucosio ad acido gluconico (Figura 29.1) [69].

La prima generazione di biosensori lavora con il principio catalitico del "mediatore naturale", cioè un composto naturale (ossigeno) la cui concentrazione varia con la concentrazione dell'analita. Questi sensori sono fortemente limitati dalla scarsa solubilità dell'ossigeno nei fluidi biologici [69].

La seconda generazione di biosensori prevede l'impiego di un mediatore redox inserito nella membrana enzimatica come fosse un drogante. Questi nuovi mediatori sono molecole organiche o organometalliche in grado di accettare elettroni e spostarli alla superficie di lavoro dell'elettrodo. Questi biosensori sono insensibili alla concentrazione di O_2 [69].

La terza generazione prevede il trasferimento diretto di elettroni tra enzima ed elettrodo di lavoro; sali organici o altre sostanze organiche conduttrici, posti sulla superficie dell'elettrodo permettono il superamento del mediatore. L'enzima più usato è la glucosio ossidasi (GOx) per la sua elevata selettività e le potenzialità di dare sensori con un limite di rilevabilità molto basso [69].

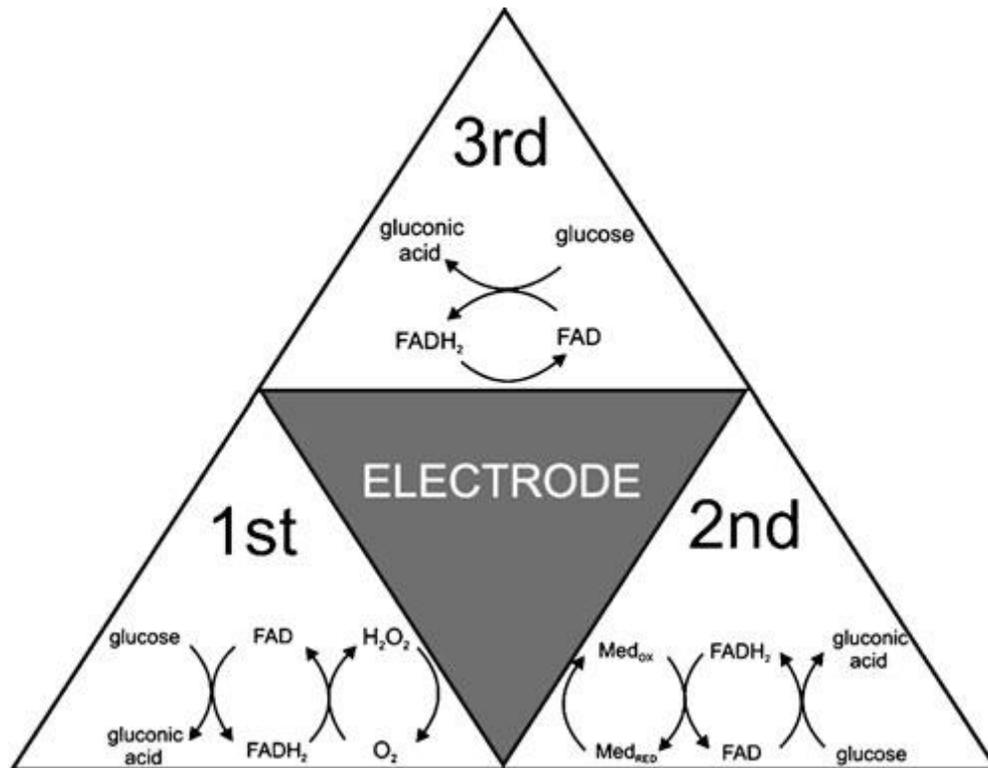


Figura 29.1. Rappresentazione schematica delle tre grandi generazioni di biosensori per il glucosio

I limiti di tutte e tre le generazioni di biosensori, peraltro tipici di tutti gli enzimi, dipendono dal fatto che le loro performance sono limitate a un range di pH e temperatura; inoltre l'ancoraggio dell'enzima all'elettrodo, la pulizia, l'isolamento e la possibilità di avvelenamento sono altre criticità da non trascurare [69].

Sono quindi allo studio sensori di quarta generazione, ossia in grado di offrire prestazioni analoghe ma estese a range di condizioni più ampie [69].

Parallelamente sono stati studiati anche sensori elettrochimici non enzimatici, probabilmente tra i migliori candidati a diventare ottime alternative a quelli basati su enzimi. Questi sensori sono basati sull'elettrocatalisi e quindi, salvo rari casi, sulla presenza di metalli di transizione; ne sono stati fabbricati basati su Pt, Au, Ni, Cu presenti come nanoparticelle, come ossidi o come idrossidi [69].

Il funzionamento degli elettrocatalizzatori inorganici è spiegato dalla combinazione di due modelli ossia il "chemisorbimento attivato" e l'IHOAM (Incipient Hydrous Oxide Adatom Mediator). Il primo spiega l'adsorbimento dell'analita sulla superficie dell'elettrodo attraverso il coinvolgimento degli elettroni negli orbitali d, il secondo spiega il ruolo dei gruppi idrossido nella catalisi dell'ossidazione del glucosio [69].

Ottime proprietà elettrocatalitiche abbinate a elevata stabilità, sensibilità e limite di rilevabilità sono la combinazione di caratteristiche riassunte nelle *argille anioniche* LDH (Layered Double Hydroxides) [73]. Le argille anioniche, chiamate anche idrotalciti, sono idrossidi misti di un metallo bivalente e uno trivalente, combinati in rapporto variabile con formula bruta $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]_x+[X_q^{x/q} \cdot nH_2O]$. Questa classe di composti si presenta organizzata in piani, formati da ottaedri che ricalcano la struttura della brucite ($Mg(OH)_2$), fra i quali sono intercalati acqua e anioni, necessari a controbilanciare la carica positiva portata alla struttura dal metallo trivalente.

Nonostante l'inserimento all'interno di una struttura cristallina ben definita questi metalli hanno la possibilità di intervenire in processi redox in una opportuna finestra di potenziale in ambiente basico mantenendosi all'interno della struttura idrotalcitica che li circonda [80]. In questo modo le LDH riescono a migliorare le proprietà di trasferimento di carica di un elettrodo modificato. Inoltre alcuni di questi metalli bivalenti possono presentare proprietà elettrocatalitiche che permettono la rivelazione per via amperometrica di un grande numero di molecole, fra le quali alcoli, ammine, pesticidi, e così via [81-84].

I sensori basati su LDH sono particolarmente interessanti per la loro sensibilità e basso limite di rilevabilità; queste caratteristiche derivano dalla combinazione di ottime proprietà catalitiche associate alla capacità di concentrare l'analita, se questo è un'anione, nello spazio interplanare.

Diversi lavori in letteratura hanno impiegato la sintesi elettrochimica di questi composti al fine di modificare la superficie di un elettrodo per impiegarlo come sensore. Questa elettrosintesi viene effettuata mediante la coprecipitazione dei cationi di interesse, ottenuta grazie elettrogenazione di basi all'interfaccia elettrodo soluzione [73,85].

Le reazioni coinvolte nel processo sono [85]:

- 1) $NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightarrow NO_2^- + H_2O$ $E^\circ = 0.934 \text{ V}$
- 2) $NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$ $E^\circ = 0.360 \text{ V}$
- 3) $NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$ $E^\circ = 0.010 \text{ V}$
- 4) $NO_3^- + 7H_2O + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 10OH^-$ $E^\circ = -0.120 \text{ V}$
- 5) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^\circ = 0.000 \text{ V}$
- 6) $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ $E^\circ = -0.828 \text{ V}$

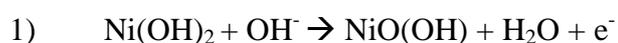
L'elettrodo di lavoro viene immerso in una soluzione contenente i nitrati dei cationi metallici che si desidera precipitare. L'applicazione di un potenziale catodico

all'elettrodo permetterà quindi la riduzione dei nitrati e dell'acqua in prossimità della sua superficie. Queste reazioni portano tutte o al consumo di H^+ o alla produzione di OH^- , comportando in entrambe i casi un aumento locale del pH. Quando viene raggiunto un valore sufficientemente elevato l'idrossido o il composto idrotalcitico di interesse precipita e viene depositato alla superficie dell'elettrodo di lavoro [85].

Nel caso della determinazione del glucosio, il Ni è uno dei metalli divalenti di cui possono essere sfruttate le proprietà elettrocatalitiche; molti studi hanno lo hanno infatti impiegato per sviluppare sensori amperometrici su diversi supporti e con diverse caratteristiche [78]. Ad esempio sono stati realizzati sensori basati su nanoparticelle di $Ni(OH)_2$ supportate su un elettrodo glassy carbon. I risultati nella determinazione del glucosio mostrano una sensibilità di $330 \mu A/mM \cdot cm^2$, con una perdita di performance del 11% limitata ai soli primi 20 giorni [76].

In un recente studio è stato anche impiegato per sviluppare un sensore per il glucosio basato sulla deposizione di una LDH contenente Ni e Al. Il composto idrotalcitico è stato depositato tramite metodo potenziostatico, ottenendo un rapporto Ni/Al prossimo a 2,5. Il sensore ha mostrato prestazioni notevoli con risposta lineare nel range 0.01–1.2 mM, una sensibilità di $(4.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} A/mM$ e un comportamento costante per 12 giorni [73].

Come accennato in precedenza per un caso generale, l'utilizzo di questo metallo è basato sullo sfruttamento delle sue proprietà elettrocatalitiche. Il Ni ha infatti la capacità di passare da stato di ossidazione +2 a +3 e viceversa [76], può arrivare anche fino allo stato di ossidazione +4 a seconda delle condizioni impiegate [80]. Il ciclo elettrocatalitico viene chiuso nel caso in cui il metallo abbia poi la possibilità di ridursi nuovamente ossidando un opportuno substrato, come può appunto essere il glucosio:



Negli ultimi anni si stanno cercando di ottimizzare le prestazioni dei sensori elettrochimici. Uno dei percorsi che sono stati intrapresi in questo senso è per esempio lo sfruttamento delle proprietà elettrocatalitiche di metalli bivalenti, come appunto il Ni, e quelle conduttive del grafene, già elencate e descritte in precedenza. Per esempio, ottimi risultati sono stati ottenuti modificando elettrodi con sistemi rGO/quercitina/Ni [77], Risultati molto interessanti sono stati ottenuti anche con il grafene abbinato ad altri metalli di transizione come Cu [70], ottenendo un'alta riproducibilità delle misure: confrontando oltre cento elettrodi realizzati con questa procedura la risposta dei vari

campioni varia meno del 5%. Conservando in ambiente controllato l'elettrodo dopo 3 mesi la risposta varia meno del 2% mentre lasciandolo esposto ad umidità ed ossigeno per 3 giorni la perdita prestazionale è più sensibile (oltre il 4% di corrente in meno).

1.11. Bibliografia

- [1] Ashcroft, Neil W. ; Mermin, N. David Solid State Physics, Cengage Learning Emea. (1976)
- [2] V. Singh et al. / Progress in Materials Science 56 (2011) 1178–1271
- [3] http://it.wikipedia.org/wiki/Reticolo_di_Bravais
- [4] Cai W, Piner RD, Stadermann FJ, Park S, Shaibat MA, Ishii Y, et al. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. *Science* 2008;321(5897):1815e7.
- [5] Tien-Tsai Wu, Jyh-Ming Ting: Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films. *Surface & Coatings Technology* 231 (2013) 487–491
- [6] Koenig, S. P. et al.: *Nat. Nanotechnol.* 6, 543-546. (2010)
- [7] Gardiner, D.J.: *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag. (1989)
- [8] Class for Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: GRAPHENE, Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm. (2010)
- [9] J. S. Bunch et al.: Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science* **315**, 490 (2007).
- [10] Bonaccorso F. et al. Graphene photonics and optoelectronics, *Nature Photonics* 4, 611 - 622 (2010)
- [11] <http://www.treccani.it/enciclopedia/grafene/>
- [12] Novoselov, K. et al.: Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science* 306, 666–669 (2004)
- [13] Novoselov, K. S. et al.: Electronic properties of graphene, *phys. stat. sol. (b)* 244, 4106–4111. (2007)
- [14] G. Venugopal et al. An investigation of the electrical properties of graphene-oxide thin films. *Materials Chemistry and physics* 132 (2012) 29 – 33
- [15] Wu, J. B.; Agrawal, M.; Becerril, H. A.; et al. *ACS Nano* 2010, 4,43–48.
- [16] Veerapandian M, Lee M-H, Krishnamoorthy K, Yun K. Synthesis, characterization and electrochemical properties of functionalized graphene oxide. *Carbon* 2012;50:4228–38.
- [17] A. H. Castro Neto: Phonons behaving badly. *Nature* 6, 176 (2007)
- [18] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy et al.: Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chem. Rev.* 2014, 114, 6179–6212
- [19] Minmin Li et al.: Graphene-Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and
- [20] Eizenberg, M.; Blakely, J. M. *Surface Science* 1979, 82, 228-236.
- [21] Aizawa, T. Souda, R. Otani, S.; Ishizawa, Y. *Physical Review Letters* 1990, 64, 768-771.
- [22] S. W. Lee et al: A study on Field Emission Characteristics of Planar Graphene Layers Obtained from a HOPG block. *Nano Express, Nanoscale Res Letters* (2009).
- [23] Y. Zhang et al: Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* 438, 201 (2005).

- [24] M. L. Miglietta *et al.*: Chemically exfoliated graphene detects NO₂ at the ppb level. *Proceedings Eurosensors XXV* (2011).
- [25] Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; *et al.* Nano Lett. 2008, 8, 3498–3502.
- [26] Hyosoub An *et al.*: Graphene synthesis on Fe foil using thermal CVD. *Current applied Physics* 11 (2011) S81- S85.
- [27] Wang JJ *et al.*: Synthesis of carbon nanosheets by inductively coupled radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. *Carbon* 2004;42:2867.
- [28] Koch, K. R.; Krause, P. F. J. Chem. Educ. 1982, 59, 973–974.
- [29] Tien-Tsai Wu, Jyh-Ming Ting: Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films. *Surface & Coatings Technology* 231 (2013) 487–491.
- [30] Hernandez *et al.* *Graphene and Its Synthesis* 2012, Pages 415–438
- [31] Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 228–240.
- [32] Tung, V. C.; Chen, L. M.; Allen, M. J.; *et al.* Nano Lett. 2009, 9, 1949–1955.
- [33] He, H. Y.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A. Chem. Phys. Lett. 1998, 287,53–56.
- [34] Pei S, Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* (2011), 10.1016
- [35] Zhao J. *et al.*: Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. *ACS Nano* 2010;4(9):5245–52.
- [36] Xu Y. *et al.*: Highly conductive chemically converted graphene prepared from mildly oxidized graphene oxide. *J Mater Chem* 2011;21(20):7376–80.
- [37] Pei S, Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon* (2011), doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010
- [38] Li X, Wang H, Robinson JT, Sanchez H, Diankov G, Dai H. Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide. *J Am Chem Soc* 2009;131(43):15939–44.
- [39] Fernandez-Merino MJ, Guardia L, Paredes JI, Villar-Rodil S, Solis-Fernandez P, Martinez-Alonso A, *et al.* Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J Phys Chem C* 2010;114(14):6426–32.
- [40] Li, H.; Pang, S.; Feng, X. *et al.*; Chem. Commun. 2010, 6243–6245.
- [41] S. Rastgar, S. Shahrokhian *et al.*: Nickelhydroxidenanoparticles-reducedgrapheneoxidenanosheets film: Layer-by-layer electrochemical preparation, characterization and rifampicin sensory application *Talanta* **119**(2014)156–163
- [42] J. Molina1, J. Fernández *et al.*: Synthesis of Pt nanoparticles on electrochemically reduced graphene oxide by potentiostatic and alternate current methods. *Materials Characterization* 89 (2014) 56–68
- [43] S. Cherevko, C.-H. Chung, *Gold nanowire array electrode for non-enzymatic voltammetric and amperometric glucose detection*, *Sens. Actuators B: Chem.* 142 (2009) 216–223.
- [44] Sukang Bae *et al.*: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology* 5, 574–578. (2010)
- [45] Y. Tang, Z. Yang and X. Dai, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2011, 323, 2441.
- [46] A. R. Siamaki, A. E. R. S. Khder, V. Abdelsayed, M. S. El-Shall and B. F. Gupton, *J. Catal.*, 2011, 279, 1.

- [47] N. Zhang, H. Qiu, Y. Liu, W. Wang, Y. Li, X. Wang and J. Gao, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 11080.
- [48] P. Kundu, C. Nethravathi, P. A. Deshpande, M. Rajamathi, G. Madras and N. Ravishankar, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 2772.
- [49] L.-S. Zhang, X.-Q. Liang, W.-G. Song and Z.-Y. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, 12, 12055.
- [50] R. Imran Jafri, N. Rajalakshmi and S. Ramaprabhu, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 7114.
- Applications. *Chem. Rev* October 6, 2013
- [51] Long, J.; Xie, X.; Xu, J.; Gu, Q.; Chen, L.; Wang, X. *ACS Catal.* 2012, 2, 622.
- [52] Liao, T.; Sun, C.; Sun, Z.; Du, A.; Smith, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 8054.
- [53] Gao, Y.; Ma, D.; Wang, C.; Guan, J.; Bao, X. *Chem. Commun.* 2011, 47, 2432.
- [54] www.shell.com
- [55] Elhajj T., Masroua A., Martin J.C., Descotes G., *Bull. Soc.Chim. Fr.*, **1987**, 855;
- [56] Pasini T., Piccinini M., Blosi M., Bonelli R., Albonetti S., Dimitratos N., Lopez-Sanchez J. A., Sankar M., He Q., Kiely C.J., Hutchings G. Cavani F., *Green Chem.*, **2011**, 13, 2091;
- [57] Ribeiro M. L., Schuchardt U., *Catal. Commun.*, **2003**, 4, 83
- [58] Lewkowsky J., *ARKIVOC*, **2001**, i, 17;
- [59] Lichtenthaler F.W., Peters S.C.R., *Chimie*, **2004**, 7, 65;
- [60] Utne T., Garber, J.D., Jones R.E., *U.S. Patent 3083236*, **1963**;
- [61] C. Moreau, M.N. Belgacem and A. Gardini, *Top. Catal.*, **2004**, 27, 11.
- [62] Dumesic *et al.*: The selective hydrogenation of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts. *Green Chem.*, 2012, 14, 1413–1419
- [63] Schiavo V., Descotes G., Mentech J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1991**, 704
- [64] Schiavo V., Descotes G., Mentech J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1991**, 704
- [65] **Handbook of Electrochemistry Cynthia G. Zoski** *New Mexico State University Department of Chemistry and Biochemistry Las Cruces, New Mexico, USA*
- [66] K. H. Ratnac *et. al.*: Toward Ubiquitous Enviromental Gas Sensors. *Enviromental Science Technology* **44**, 1167 (2010).
- [67] J. Sun, K. Huang, Y. Fan, Z. Wu, Dan-Dan Li.: Glassy carbon electrode modified with a film composed of Ni(II), quercetin and graphene for enzyme-less sensing of glucose. *Microchim Acta* (2011) 174:289–294
- [68] F. Schedin *et. al.*: Detection of individual gas molecole adsorbed on graphene. *Nature* **6**, 652 (2007)
- [69] G. Wang, X. He *et al.*: Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose. *Microchim Acta* (2013) 180:161–186
- [70] K. Dharaa, J. Stanleyb, *et. al.*: Pt-CuO nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the fabrication of highly sensitive non-enzymatic disposable glucosesensor. *Sensors and Actuators B* 195 (2014) 197–205
- [71] M. Wang, J. Huang, M. Wang, D. Zhang: Electrochemical nonenzymatic sensor based on CoO decorated reduced graphene oxide for the simultaneous determination of carbofuran and carbaryl in fruits and vegetables. *Food Chemistry* 151 (2014) 191–197
- [72] <http://it.wikipedia.org/wiki/Glucosio>

- [73] E. Scavetta et al. / Journal of Electroanalytical Chemistry 722-723 (2014) 15–22
- [74] Alamillo R., Tucker M., Chia M., Pagan-Torres Y., Dumesic J.A., *Green Chem.*, **2012**, 14, 1413
- [75] Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler.: Fundamentals of Analytical Chemistry. 01/01/2013
- [76] A. Ciszewski, I. Stepniak / *Electrochimica Acta* 111 (2013) 185– 191
- [77] Jun-Yong Sun & Ke-Jing Huang & Yang Fan & Zhi-Wei Wu & Dan-Dan Li *Microchim Acta* (2011) 174:289–294] *e rGO/Ni(OH)₂* [Yue Zhang,ab Fugang Xu,ab Yujing Sun,ab Yan Shi,ab Zhiwei Wenab and Zhuang Li*ab *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 16949
- [78] *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 16949, *Electrochimica Acta* Volume 142, 1 October 2014, Pages 351-358
- [79] Y. Fang, S. Guo, C. Zhu, Y. Zhai and E. Wang, *Langmuir*, 2010, 26,11277–11282.
- [80] J. Qiu, G. Villemure, Anionic clay modified electrodes: electrochemical activity of nickel(II) sites in layered double hydroxide films, *J. Electroanal. Chem.* 395(1995) 159–166
- [81] D. Tonelli, E. Scavetta, M. Giorgetti, Layered-double-hydroxide-modified electrodes: electroanalytical applications, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 603–614
- [82] A. Khenifi, Z. Derriche, C. Forano, V. Prevot, C. Mousty, E. Scavetta, B. Ballarin, L. Guadagnini, D. Tonelli, Glyphosate and glufosinate detection at electrogenerated NiAl-LDH thin films, *Anal. Chim. Acta* 654 (2009) 97–102
- [83] E. Scavetta, M. Berrettoni, R. Seeber, D. Tonelli, [Ni/Al-Cl]-based hydrotalcite electrodes as amperometric sensors: preparation and electrochemical study, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2681–2692
- [84] E. Scavetta, M. Berrettoni, M. Giorgetti, D. Tonelli, Electrochemical characterisation of Ni/Al-X hydrotalcites and their electrocatalytic behaviour, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2451–2461
- [85] M. Monti, P. Benito, F. Basile, G. Fornasari, M. Gazzano, E. Scavetta, D. Tonelli, A. Vaccari, *Electrochimica Acta* 108 (2013) 596–604,

2. PARTE SPERIMENTALE

2.1. Ossido di grafene supportato

L'ossido di grafene utilizzato in questo lavoro di tesi è stato il Graphos Sol_GO prodotto da Ambrogi s.a.s. sotto forma di sospensione acquosa 0,2 mg/mL e 1 mg/mL.

L'ossido di grafene è stato depositato per *drop casting* su delle lastrine di Pt con dimensioni 5x30 mm. Sono state depositate 3 gocce di soluzione 0,2 mg/mL ed asciugate a 40°C per 3h; terminata l'asciugatura l'operazione viene ripetuta altre due volte in modo da avere le 9 gocce concentrate in una zona lunga circa 5mm. Infine la lastrina viene posta a 120°C in modo da eliminare le ultime tracce di acqua.

Le lastrine ricoperte sono state ridotte in una corrente di idrogeno puro (40mL/min) per 90 minuti a 150°C, 350°C e 500°C in rampa di temperatura da 10°C/min

2.2. Diffrazione ai raggi X

L'analisi *X-Ray Diffraction* (XRD) è una tecnica di caratterizzazione non distruttiva, utilizzata per lo studio dei solidi cristallini. Permette di ottenere informazione sulla tipologia di fasi presenti e la loro cristallinità.

La radiazione X incidente su di un campione, dopo il passaggio attraverso il monocromatore, viene diffratta interagendo con il reticolo cristallino in base alla distanza interplanare d e in funzione dell'angolo di diffrazione θ (Figura 1.2).

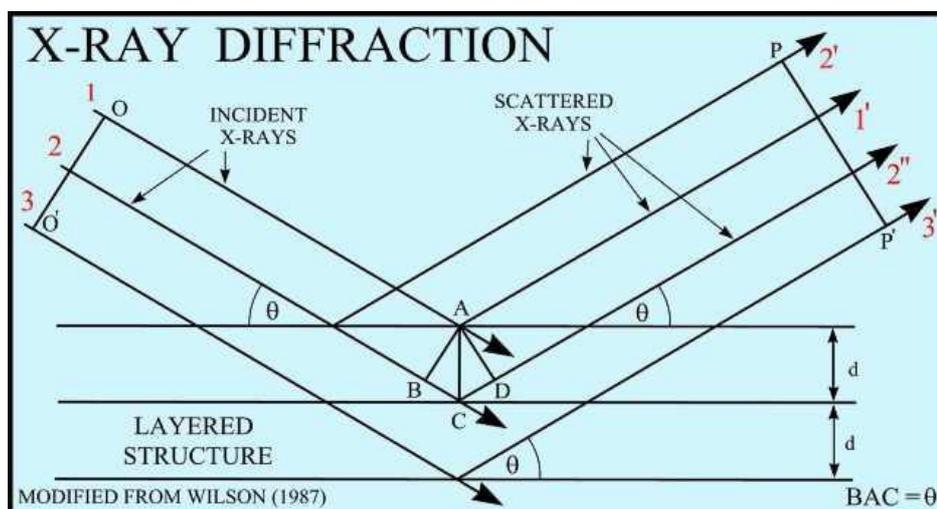


Figura 1.2: Principio di funzionamento della diffrazione ai raggi X

La diffrazione è il fenomeno per il quale una radiazione, incontrando ostacoli di grandezza dell'ordine della sua lunghezza d'onda, crea una serie di onde circolari (fenomeno di *scattering*) che interferiscono tra loro. Per la caratterizzazione dei materiali sono utilizzati i raggi X perchè hanno lunghezza d'onda dell'ordine delle distanze interplanari e quindi adatta allo studio dei sistemi cristallini. La diffrazione a raggi X si basa sulla legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Dove:

- n = ordine di diffrazione (numero intero)
- λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente utilizzata
- d = distanza fra i piani cristallini
- θ = angolo di diffrazione

Agli angoli in cui le onde si sovrappongono *in fase* l'interferenza è costruttiva, quindi l'intensità della radiazione si rafforza. Questa situazione accade solo quando la differenza di cammino ottico tra due raggi ($2d \sin\theta$) è uguale ad un numero intero di lunghezze d'onda ($n\lambda$). Nel caso di interferenza distruttiva, ergo *fuori fase*, le onde si indeboliscono e non arrivano al rivelatore [1-2].

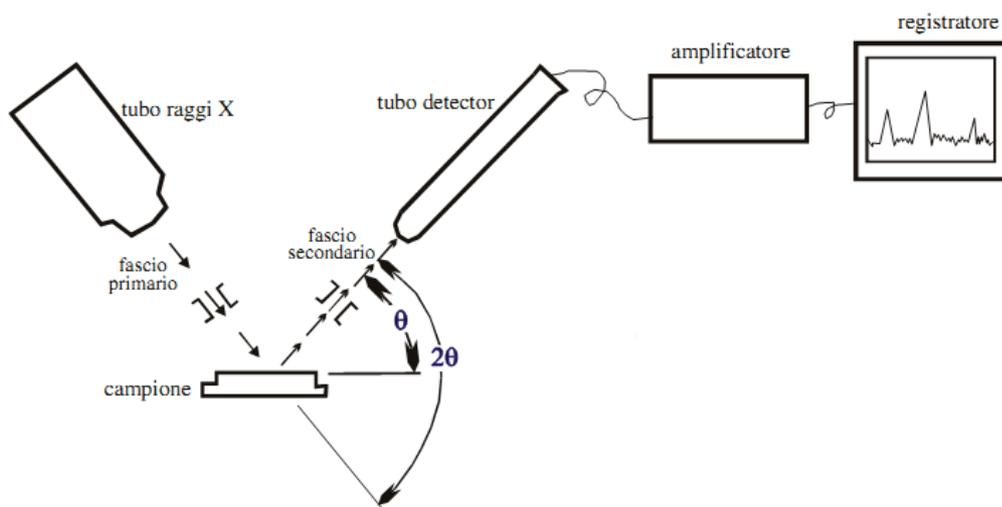


Figura 2.2. Schema di un diffrattometro a raggi X

Nei diffrattometri classici viene variato l'angolo di incidenza della radiazione X e la radiazione diffratta viene registrata per ogni step campionato (Figura 2.2). Il detector utilizzato nel nostro caso è di tipo multicanale e permette di campionare 128 angoli alla volta, rendendo molto più veloce la registrazione dei diffrattogrammi.

Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente con un diffrattometro PANanalytical Xpert con detector Xcelerator. Le misure sono state condotte fra 3° e 40° 2θ con uno step size di 0,05° e time per step di 120s.

2.3. Spettroscopia IR

La spettroscopia IR è una tecnica strumentale di caratterizzazione molecolare. Quando una radiazione infrarossa viene assorbita da una molecola, questa passa dal suo stato fondamentale ad uno stato vibrazionale a maggior energia (eccitato). La teoria considera il legame chimico come un oscillatore armonico rispondente alla legge di Hooke.

$$v_{\text{vibr}} = \frac{1}{2\pi c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Dove v_{vibr} è la frequenza di vibrazione come numero d'onda, c è la velocità della luce, μ la massa ridotta e k la costanza di forza del legame.

Di conseguenza, a parità di massa, tanto maggiore sarà la forza del legame quanto maggiore è la frequenza di vibrazione per un dato livello vibrazionale e viceversa. Perché una radiazione infrarossa possa generare una transizione vibrazionale, questa deve portare a una variazione del momento di dipolo nella molecola; questo cambia quando avvengono due tipi di vibrazione, lo stretching (stiramento del legame) e il bending (variazione dell'angolo di legame). Risulta immediato che le molecole omoatomiche (O₂, Cl₂ ecc..) non possono essere attive all'IR mentre molecole apolari (tipo CO₂) possono vibrare in maniera asimmetrica provocando una variazione del momento dipolare.

Solitamente gli spettri IR sono registrati in assorbanza o trasmittanza in funzione della lunghezza d'onda λ (Figura 3.2). Lo spettro IR può essere diviso in tre regioni:

- 1) vicino IR (14000-4000cm⁻¹).

- 2) medio IR ($4000-650\text{cm}^{-1}$): questa zona può essere ulteriormente divisa in due sottocategorie: la zona dei gruppi funzionali ($4000-1400\text{cm}^{-1}$) in cui vi sono gli stretching e i bending, e la zona delle impronte digitali ($1400-650\text{cm}^{-1}$) in cui vi sono tutte quelle bande che sono strettamente caratteristiche di ogni molecola in quanto originate da vibrazioni dell'intera struttura.
- 3) lontano IR ($650-200\text{cm}^{-1}$): presenta le bande dovute allo stretching di legami con atomi ad elevato peso molecolare, deformazioni di gruppi funzionali privi di idrogeno e vibrazioni scheletrali. Inizio della spettroscopia rotazionale.

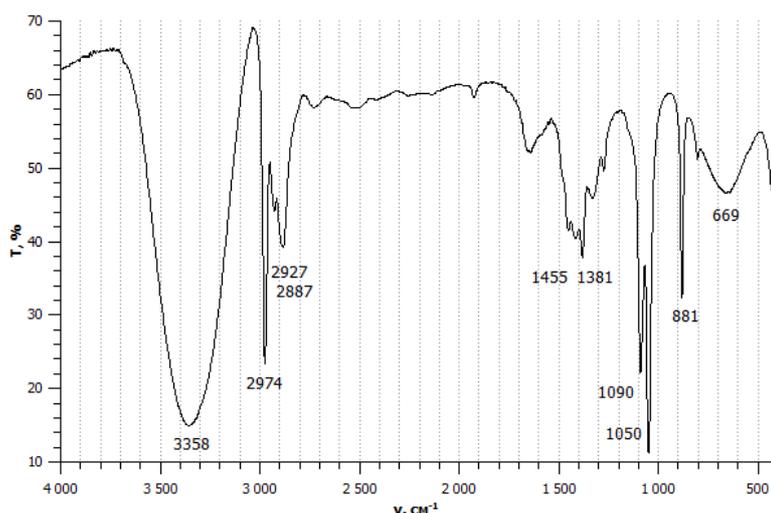


Figura 3.2. Spettro IR dell'etanolo [3].

La *riflettanza totale attenuata* (ATR, dall'inglese *attenuated total reflectance*) è una tecnica di campionamento della spettroscopia infrarossa che sfrutta la riflessione del raggio che attraversa il campione.

In questa tecnica il campione è posto in stretto contatto con un elemento ottico definito *elemento di riflessione interna* costituito da un cristallo a elevato indice di rifrazione. Il raggio IR emesso dalla fonte, prima di giungere al campione, passa attraverso questo elemento; quando l'angolo di incidenza è maggiore dell'angolo critico avviene il fenomeno noto come riflessione totale. Questo raggio riflesso, arriva sulla superficie del campione che costituisce l'interfaccia e può penetrare fino a uno spessore di $2\ \mu\text{m}$ del materiale meno rifrangente. In tal modo forma una onda evanescente, che a seguito dell'assorbimento di radiazione da parte del campione risulterà in un raggio attenuato; in questo modo è possibile registrare lo spettro (Figura 4.2).

I materiali più comunemente utilizzati per produrre cristalli ATR sono il germanio, il silicio, l'AMTIR (composto da germanio, arsenico e selenio) e il seleniuro di zinco. Questa tecnica richiede poca o nessuna preparazione del campione. Inoltre, non essendo distruttiva, può essere sfruttata in tutti quei casi che richiedono che il campione resti integro, come nel caso di reperti archeologici, opere d'arte, e in ambito forense.

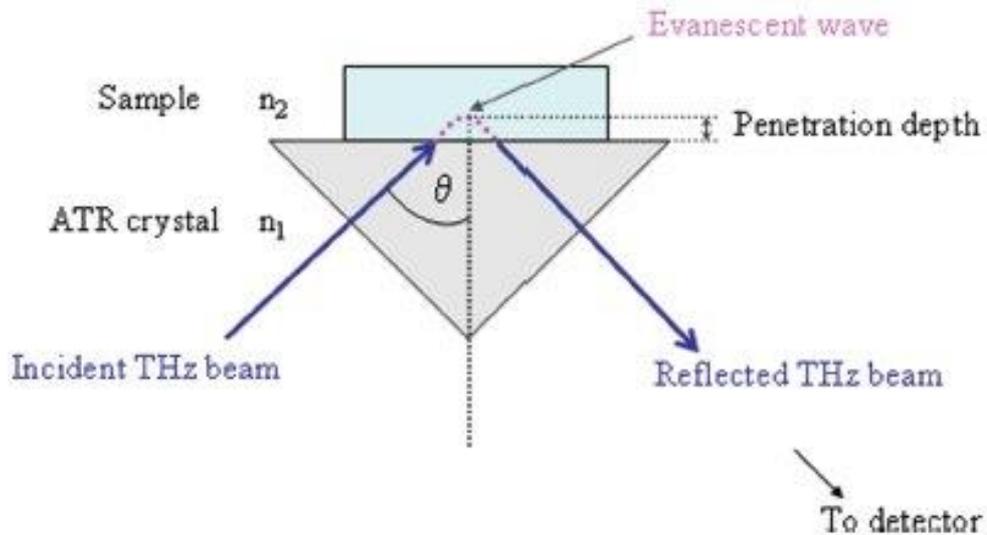


Figura 4.2. Principio di funzionamento della spettrometria ATR.

Le analisi ATR in questo lavoro di tesi sono state registrate con uno strumento Alpha Brucker, con software OPUS. Le misure sono state condotte tra 4000cm^{-1} e 400cm^{-1} con una risoluzione spettrale di 2cm^{-1} operando con cristallo di diamante; il background viene registrato senza campione e sottratto automaticamente dallo spettro. Il rapporto segnale/rumore viene incrementato registrando 48 accumuli per ogni misura, sia per i campioni che per il background.

2.4. Spettroscopia Raman

La spettroscopia vibrazionale Raman è una tecnica di caratterizzazione molecolare e strutturale. Il principio di funzionamento è la diffusione di una radiazione monocromatica che incide sul campione; un rivelatore a 90° e uno a 180° registrano la

radiazione diffusa e, conoscendo la frequenza e l'intensità della dell'onda originaria, è possibile misurare la radiazione diffusa (Figura 5.2).

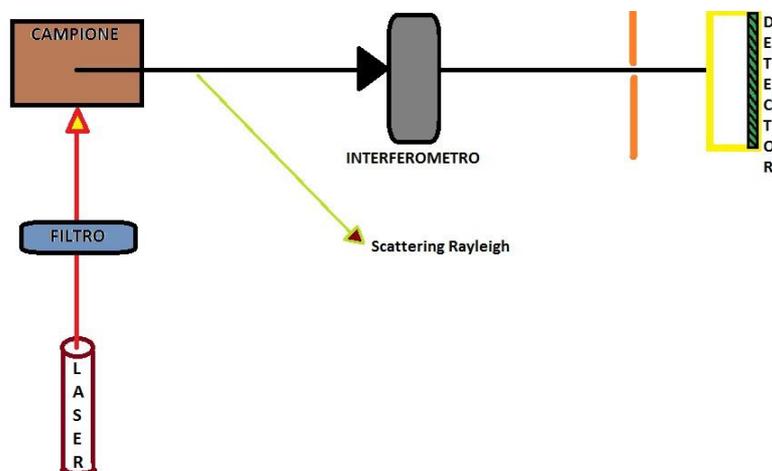


Figura 5.2. Schema di uno spettrometro Raman.

La radiazione può essere diffusa in tre modi: Stokes, anti-Stokes e Rayleigh (Figura 6.2). La radiazione Stokes possiede energia minore rispetto alla radiazione originaria incidente, visto che una parte di tale energia è utilizzata per promuovere una transizione a un livello superiore. La radiazione anti-Stokes riceve invece un contributo energetico dallo stato eccitato quando passa a un livello inferiore, per cui è caratterizzata da maggiore energia. La radiazione Rayleigh risulta invece da scattering elastico e possiede la stessa energia della radiazione incidente (è la più intensa dello spettro).

La radiazione Rayleigh non fornisce alcuna informazione in quanto identica al raggio incidente, la radiazioni anti-Stokes è troppo poco intensa per essere rivelata mentre le righe Stokes sono legate ai gruppi funzionali delle molecole dei campioni e ai loro modi di vibrare e quindi sono adatte alla spettroscopia.

La condizione necessaria affinché si verifichi la risonanza con la radiazione elettromagnetica è che la molecola sia in grado di cambiare la sua polarizzabilità, ossia di distorcere la propria nuvola elettronica. La cosiddetta "regola di esclusione" stabilisce che se una molecola possiede un centro di simmetria nessun modo vibrazionale può essere contemporaneamente Raman-attivo e attivo all'infrarosso; ad esempio, nel caso della molecola CO_2 le transizioni Raman sono legate allo stretching simmetrico del legame C-O, mentre tale modo, non producendo variazione del momento di dipolo molecolare, non è invece attivo all'infrarosso. Per le altre molecole in generale è

necessario ricorrere alla teoria dei gruppi per effettuare tale differenziazione dell'attività dei modi vibrazionali.

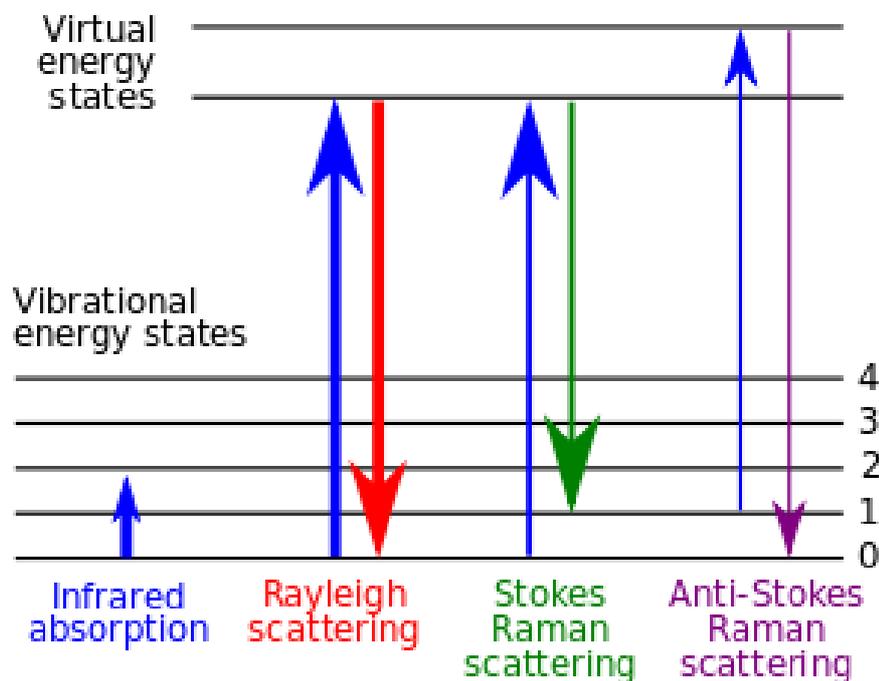


Figura 6.2. Diagramma dei livelli energetici implicati nelle transizioni dalla spettroscopia Raman.

Lo strumento utilizzato in questo lavoro di tesi è un micro spettrometro Reninshaw Raman RM1000 accoppiato ad un microscopio Leica DMLM (obj. 5^x, 20^x, 50^x, 20^x_{UWLD}). Come sorgenti sono stati impiegati due laser, uno verde (Ar⁺ 514,5 nm) e uno rosso (He-Ne 632,8 nm). La diffusione di tipo Rayleigh viene esclusa da un sistema di filtri Noch, per il laser verde. Il reticolo è un monocromatore con un passo di 1200 lines/mm. Come rivelatore è stato impiegato un CCD (Charge-Coupled Device) raffreddato termo elettricamente (-70°C).

L'esperienza Raman è stato condotto mettendo a fuoco l'obiettivo 50x del microscopio sulla zona di interesse del campione, per poi procedere facendo incidere il laser ed effettuando la misura. Per evitare una degradazione del campione dovuta a surriscaldamento e presenza di ossigeno, si è deciso di lavorare con il 10% della potenza disponibile alla sorgente. Gli spettri sono stati acquisiti tra 3500cm⁻¹ e 1000 cm⁻¹ mentre la taratura dello strumento è stata fatta su un wafer di silicio (520cm⁻¹). Per migliorare la qualità dello spettro si è operato con 10 accumuli e conducendo ogni scansione per un

tempo di 10s; questo settaggio permette di incrementare il rapporto segnale rumore senza rischiare di degradare il campione.

2.5. Assorbimento/desorbimento di N₂ a -196°C

L'analisi di assorbimento/desorbimento di N₂ a -196°C viene condotta misurando le isoterme complete di adsorbimento e desorbimento di N₂ a -196°C da parte del campione. Il campione, contenuto in un apposito tubo porta campione al cui interno è stato imposto il vuoto, viene termostatato a temperatura criogenica immergendolo in un apposito bagno di azoto liquido. Successivamente il campione viene posto a contatto col gas di analisi impostando un valore di pressione parziale ben precisa all'interno del porta campioni; la quantità di gas che garantisce l'equilibrio di adsorbimento viene misurata e viene determinata la quantità di gas adsorbita.

Procedendo con l'adsorbimento, il film incrementa di spessore perché sempre più particelle sono adsorbite. Inizialmente vengono riempiti i micropori mentre in seguito tutta la superficie viene ricoperta; per ultimi vengono riempiti i pori più grandi. La procedura può arrivare fino alla condensazione del gas. Terminata questa prima fase inizia il desorbimento, fase in cui la pressione viene progressivamente ridotta e il gas rilasciato. Di nuovo la variazione della quantità di molecole di gas sulla superficie viene misurata. Le due serie di dati ricavate nelle due fasi corrispondono alle isoterme di adsorbimento e desorbimento [4].

Questa tecnica ricava il valore dell'area superficiale utilizzando il modello BET (metodo sviluppato da Brunauer, Emmett e Teller):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P(C - 1)}{V_m C P_0}$$

Si tratta dell'equazione di una retta dove:

V = volume totale adsorbito;

V_m = volume di saturazione con un monostrato di molecole;

P = pressione del gas adsorbito;

P₀ = pressione di saturazione del gas;

C = costante di BET, dipendente dalla forza d'interazione tra il primo strato e la superficie.

Da questa, conoscendo le variabili necessarie, si ricava il valore del volume del monostato gassoso (V_m) che, una volta inserito nell'equazione riportata di seguito, essendo nota la superficie occupata dalla singola molecola, permette di ottenere l'area superficiale specifica del campione (S_{BET}):

$$S_{BET} = \frac{\frac{V_m}{V_0} \cdot N_A \cdot A_{N_2}}{g}$$

V_0 = volume molare del gas;

N_A = numero di Avogadro;

A_{N_2} = sezione della molecola N_2 ;

g = massa del campione analizzato.

L'area superficiale dei campioni è stata determinata tramite fisisorbimento dell'azoto a -196°C utilizzando uno strumento Micrometrics ASAP 2020 (*Accelerated Surface Area System*).

Le operazioni preliminari all'analisi consistono in una pulizia superficiale del campione. In questo stadio il campione viene riscaldato a 150°C , la pressione ridotta fino a $15 \mu\text{mHg}$ e questa condizione mantenuta per 30 minuti. Successivamente la temperatura viene incrementata ancora a 250°C e di nuovo la condizione viene mantenuta per 30 minuti.

2.6. Analisi SEM-EDS

La morfologia dei vari campioni è stata caratterizzata tramite microscopio elettronico a scansione (SEM), mentre i dati riguardanti la composizione dei prodotti depositati è stata ottenuta tramite analisi EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Il SEM è un tipo di microscopio elettronico capace di raggiungere delle risoluzioni dell'ordine del nanometro. Come detto in precedenza il sistema integrato SEM-EDS, tramite un fascio di elettroni che colpisce il campione, è in grado di fornire informazioni

morfologiche, compositive e strutturali. Gli elettroni che colpiscono il campione vengono generati da un filamento metallico (solitamente tungsteno) e sono accelerati grazie ad un anodo posto nei pressi del filamento; alcuni di questi penetrano il campione perdendo energia e generando diversi tipi di segnali. Quando gli elettroni inviati dalla sorgente interagiscono con gli atomi del materiale si ha l'emissione di elettroni definiti *secondari* cioè elettroni derivanti dai primi strati della superficie del campione. Parte dell'energia del raggio incidente viene anche emessa sotto forma di elettroni retrodiffusi ossia elettroni che derivano dall'interazione con il nucleo. Gli elettroni retro diffusi possono interagire a loro volta con gli strati superficiali del materiale e portare all'emissione di elettroni secondari. I due segnali vengono rivelati dai relativi detector, convertiti in voltaggio ed amplificati andando a costituire l'immagine finale. I raggi X emessi invece, permettono l'analisi quantitativa del campione (EDS). L'emissione degli elettroni secondari può verificarsi solo se la superficie del campione è elettricamente conduttiva. Il microscopio elettronico a scansione impiegato è un EVO 50 EP (LEO ZEISS), con microsonda a dispersione di energia (EDS) Oxford Instruments INCA ENERGY 350 equipaggiata di un sistema INCASmartMap.

2.7. Analisi di Potenziale zeta

Il potenziale zeta (ζ) è il potenziale generato in seguito alla formazione di un doppio strato elettrico. Esso è responsabile dei fenomeni elettrocinetici e della stabilità dei colloidi. Un valore elevato di potenziale ζ conferisce maggiore stabilità ai sistemi colloidali, in quanto si originano repulsioni elettrostatiche che impediscono l'aggregazione delle particelle disperse. Quando il potenziale è basso, le forze attrattive prevalgono sulle repulsioni e quindi risulta più semplice il verificarsi di processi quali la coagulazione e la flocculazione. Può essere calcolato facendo ricorso a modelli teorici, misurando sperimentalmente la mobilità elettroforetica o facendo ricorso a fenomeni elettroacustici [5]. La relazione che lega la mobilità elettroforetica al potenziale ζ è la seguente:

$$U_e = \frac{2 \cdot \varepsilon \cdot \zeta \cdot f(ka)}{3 \cdot \eta}$$

Dove U_e è la mobilità elettroforetica, ϵ è la costante dielettrica, ζ il potenziale zeta, $f(ka)$ la funzione di Henry e η la viscosità del solvente.

Lo strumento utilizzato per la misura del potenziale zeta durante questo lavoro di tesi è stato il Malvern Zetasizer Nanoseries impiegando delle cuvette dedicate per il tipo di misura con il principio dell'*Electrophoretic Light Scattering*.

2.8. Preparazione dei catalizzatori

L'ossido di grafene utilizzato per la preparazione dei catalizzatori è stato depositato su supporti a base di allumina e si è impiegato Pt come fase attiva metallica.

I catalizzatori sono stati preparati ricoprendo i supporti tramite impregnazione. Si è lavorato su sferette di diametro di circa 3 mm prodotte con materiali commerciali di diverso tipo:

- 1) alfa allumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
- 2) alfa allumina trattata in acido
- 3) gamma allumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

L' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ è stata trattata immergendo il supporto in una soluzione acquosa di HCl 1M con volume di impregnazione 1,4 mL/g_{cat} per un tempo di 24h mentre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è stata calcinata in aria a 500°C per 3h.

Il ricoprimento delle sfere, indipendentemente dalla loro composizione, è stato condotto immergendo in un cilindro 10 sferette nella sospensione di GO con rapporto 1,4 mL /g_{cat}, impaccandole in modo che tutte rimangano coperte; il tempo di impregnazione scelto è stato 5h. Terminata la procedura di impregnazione le sferette vengono asciugate in un sistema appositamente realizzato (Figura 7.2). Questo è composto da un cestino in lega metallica (su cui vengono posizionati i catalizzatori) da inserire all'interno di un pallone per utilizzarlo in rotavapor. La rotazione viene mantenuta moderata e il bagno d'acqua a circa 60°C ma senza applicare il vuoto. Una volta asciugati, i campioni vengono messi in stufa a 40°C per 1h e successivamente, per alcuni campioni, a 120°C per 2h. La procedura descritta viene ripetuta per un numero variabili di volte in modo da ottenere il risultato desiderato.

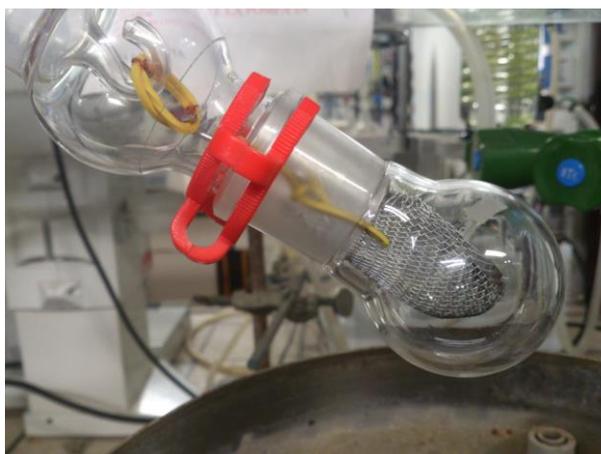


Figura 7.2. Sistema di asciugatura dei catalizzatori.

Come fase attiva per la reazione di interesse si è scelto di utilizzare platino (Pt) proveniente da una soluzione Sigma Aldrich di H_2PtCl_6 8% wt la quale è stata depositata o da sola o assieme al GO su delle sfere di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le sfere di $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sono state preparate tramite incipient wetness impregnation per 5h con un volume di impregnazione di $1,4 \text{ mL}/\text{g}_{\text{cat}}$.

Per quanto riguarda i catalizzatori $\text{Pt}/\text{GO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la procedura di deposizione è stata condotta in 3 step come per il ricoprimento delle sfere di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con il GO. Alla dispersione di GO è stata aggiunta un'aliquota di soluzione di H_2PtCl_6 contenente lo 0,33% wt di Pt nella massa del catalizzatore.

Il processo di asciugatura è stato condotto come per i campioni con solo GO.

I catalizzatori preparati in questo lavoro di tesi sono riassunti nella Tabella 2.

Tabella 2. Catalizzatori preparati con vari supporti, con e senza metallo attivo.

Supporto	Coating	$T_{\text{asciugatura}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	N° ricoprimenti
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	GO 1g/L	40	2
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratt. HCl	GO 1g/L	40	2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	GO 1g/L	40	3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	GO 1g/L	40+120	4
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	GO 1g/L+ H_2PtCl_6 1% wt	40+120	3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	H_2PtCl_6 1% wt	40+120	3

2.9. Prove catalitiche

La reazione nella quale è stata sperimentata l'attività catalitica del GO è riportata in Figura 8.2.

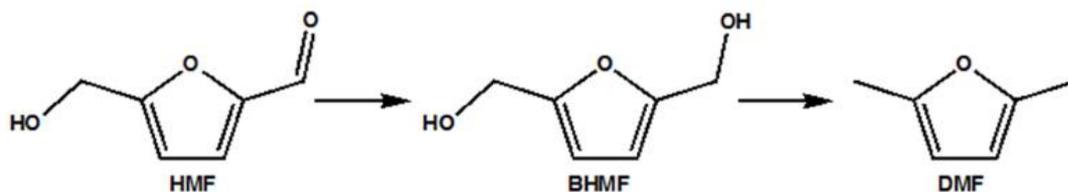


Figura 8.2. Riduzione del HMF a BHMf e relativa reazione consecutiva.

Le prove catalitiche di riduzione del HMF sono state condotte in un'autoclave Parr Instruments 5500 da 100 mL, della quale viene riportato lo schema in Figura 9.2 [6].

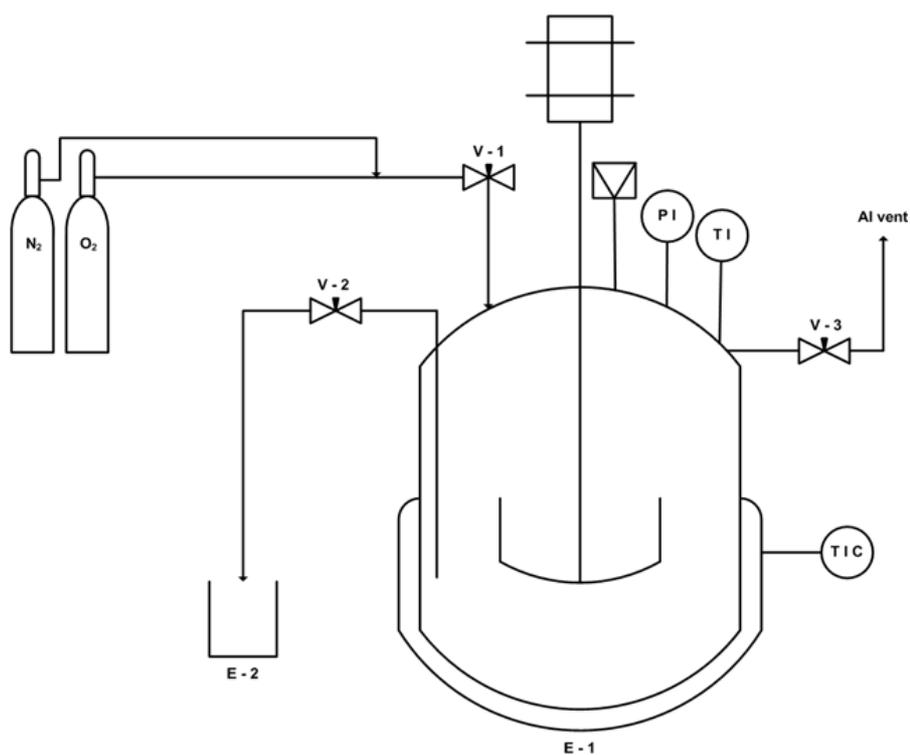


Figura 9.2. Schema dell'autoclave nella quale sono stati condotti i test catalitici.

Le prove catalitiche sono state condotte nelle seguenti condizioni di reazione:

- Temperatura: 120°C
- Pressione: 20 bar H₂

- Tempo: 24 h
- Agitazione: 200 rpm
- Peso H₂O: 25,5 g
- Peso HMF: 0,025 g

I catalizzatori impiegati sono:

γ -Al₂O₃ impregnata con GO (prova R1)

γ -Al₂O₃ GO/Pt coimpregnato 1% wt (prova R2).

GO non supportato (prova R3).

I campioni sono stati pretrattati nelle condizioni di reazione, cioè in un'autoclave caricata col solvente (H₂O) e il catalizzatore a 120°C e 20 bar di H₂.

Per portare il sistema in temperatura è necessario porre l'autoclave nell'apposito mantello riscaldante, la cui temperatura interna viene monitorata con una termocoppia collegata ad una centralina. Al termine del tempo prestabilito l'ambiente di reazione viene raffreddato in un bagno di ghiaccio. Il catalizzatore eterogeneo è stato recuperato mediante filtrazione su Buchner mentre il catalizzatore omogeneo viene filtrato su filtro a pieghe.

L'analisi della miscela di reazione è stata effettuata utilizzando lo strumento HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna C18 Agilent Poroshell 120 4.6 x 50mm, ideale per la separazione di piccoli analiti a prescindere dal loro carattere acido, neutro o basico. L'analisi viene condotta con un'eluizione su due step, per i primi 3 minuti utilizzando come eluente una soluzione acquosa di CH₃CN:H₂O 10:90 e poi passando a una miscela CH₃CN:H₂O 80:20. La miscela di reazione è stata iniettata, senza ulteriori trattamenti, in HPLC mediante autocampionatore. Si è risalito alla concentrazione dei prodotti e dei sottoprodotti grazie alla costruzione di una retta di taratura mediante soluzioni standard a concentrazione nota.

Il gas di reazione è stato recuperato tramite appositi sacchi per il campionamento di miscele gassose ed analizzato tramite GC-MS; è stato impiegato uno strumento Agilent serie 6890N dotato di colonna HP5 lunga 30 m e con diametro 0,25 mm. Durante le analisi l'iniettore è mantenuto alla temperatura di 250°C per evitare la condensazione degli analiti. Il forno lavora con una programmata che prevede un plateau di 5 minuti a 50°C seguito da una rampa di 10°C/min fino a 250°C; la temperatura finale viene

mantenuta per 1 minuto. I picchi del cromatogramma risultante vengono identificati con il software dello strumento paragonandoli a quelli presenti nella libreria NIST.

2.10. Preparazione sensori

Come già accennato nella sezione introduttiva diversi sensori per il glucosio sono stati preparati in letteratura cercando di unire le caratteristiche elettrocatalitiche del Ni e le proprietà elettrochimiche del grafene ridotto [8-10].

Molte procedure utilizzano metodologie multistep per modificare la superficie elettrodica e renderla utilizzabile per rilevare il glucosio in soluzione. Per questo motivo si è deciso di eseguire una serie di prove preliminari per valutare la possibilità di realizzare un sensore con una procedura che implichi un unico step preparativo, cercando di combinare il rGO con una LDH contenente Al e Ni. Le prestazioni di quest'ultima rispetto alla preparazione di sensori efficaci nella rilevazione del glucosio sono già state dimostrate e studiate in letteratura [10]. In questo caso la fase idrotalcitica è stata depositata per via potenziostatica sfruttando il metodo dell'elettrogenazione di basi.

Per quanto riguarda il rGO, sintesi one-step sono state eseguite con successo per ciclovoltammetrica [10]. Seguendo la metodologia indicata in questo studio, si è tentato di modificare degli elettrodi di glassy carbon (GCE) depositando per via ciclovoltammetrica contemporaneamente il rGO e la LDH. Aggiungendo infatti alla soluzione anioni riducibili, come possono essere i nitrati o eventualmente anche perclorati, la variazione di potenziale dovrebbe portare ad una riduzione di questi, comportando un aumento di pH e la precipitazione della fase idrotalcitica contemporaneamente alla deposizione del grafene ridotto. L'efficacia sarà sicuramente inferiore rispetto ad un approccio potenziostatico, dove l'applicazione di un potenziale fisso permette di controllare maggiormente la riduzione degli anioni e quindi l'innalzamento del pH. Successivamente sarà quindi sicuramente necessario uno studio per ottimizzare la deposizione.

I sensori sono stati preparati impiegando degli elettrodi commerciali in glassy carbon BASi **MF-2012** come supporto. Per prima cosa gli elettrodi sono stati preliminarmente puliti lucidandone la superficie tramite allumina 0,006 μm su un apposito panno e sciacquati con acqua distillata.

La voltammetria ciclica (CV) è un metodo elettrochimico potenziodinamico, basato sull'applicazione all'elettrodo di lavoro di un potenziale che varia linearmente nel tempo, nel nostro caso in una classica cella a tre elettrodi non agitata. Il potenziale varia da un estremo all'altro della finestra di potenziali scelta ad una determinata velocità di scansione [11]. Quando il potenziale raggiunge il valore necessario per il processo redox l'analita cambia il proprio stato di ossidazione scambiando elettroni alla superficie elettrodica; questo fatto determina un aumento nel valore assoluto dell'intensità di corrente. Questa inversione avviene per numerose volte durante un singolo esperimento, a seconda del numero di cicli impostati all'inizio della misura.

Durante l'ossidazione si notano uno o più picchi (visibili nella semicurva anodica) e lo stesso accade durante la riduzione (semicurva catodica); quando i due sistemi si trovano allo stesso voltaggio il sistema è reversibile mentre più questi sono lontani e meno il sistema è reversibile.

Il voltammogramma risultante dalla misura esprime l'intensità di corrente (ordinate) in funzione del potenziale applicato (ascissa).

Tutti gli esperimenti elettrochimici sono stati condotti utilizzando un potenziostato Autolab PG STAT 128N. La cella elettrochimica utilizzata è una tipica cella a 3 elettrodi (Figura 10.2), configurata come riportato di seguito:

- 1) Elettrodo di lavoro (Working electrode) WE: GCE.
- 2) Elettrodo di riferimento (Reference electrode) RE: SCE (Saturated Calomel Electrode).
- 3) Contro-elettrodo (Counter electrode) CE: retina di Pt.

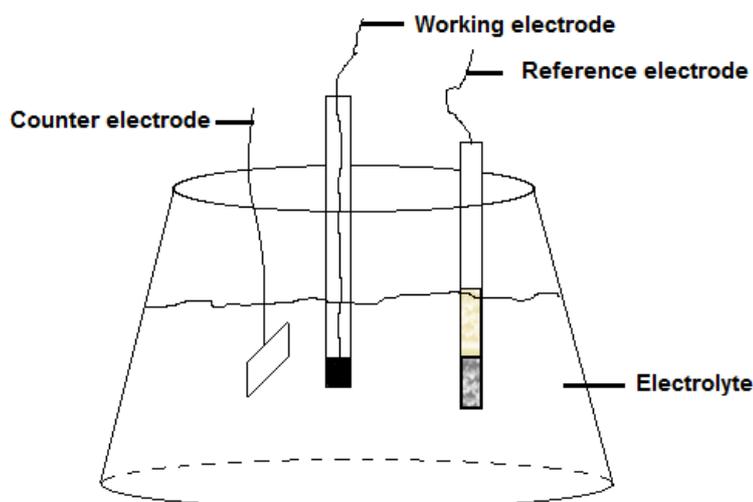


Figura 10.2. Rappresentazione schematica di una cella elettrochimica per voltammetria chimica.

Per prima cosa si è deciso di studiare l'influenza del numero di cicli sul processo deposizione del rGO, variandolo da 25 a 100, per individuare quale fosse la condizione migliore per ottenere un film più omogeneo ed uniforme. In queste prove è sempre stata utilizzata la stessa finestra di potenziale (tra -1,436V e 0V) [13] e la stessa velocità di scansione (50 mV/s); queste condizioni sono state scelte perché sono state individuate in letteratura come ottimali per condurre la deposizione del rGO [12]. In tutte le soluzioni di lavoro con solo GO è stato inoltre aggiunto LiClO_4 0.1M come elettrolita di supporto.

Prima e dopo la deposizione dello strato attivo alcuni elettrodi sono stati sottoposti a voltammetria ciclica di controllo, nella stessa cella della sintesi, in soluzione acquosa di $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 2mM e KNO_3 0,1M (20 cicli tra 0,6V e 0V).

Successivamente si è studiato quale fosse il metodo di deposizione ottimale per depositare la fase idrotalcitica ed ottenere un efficace sensore basato sul sistema rGO-HT. Per questo motivo sono state eseguiti esperimenti depositando il GO e l'idrossido misto sia simultaneamente per via voltammetrica, effettuando così la preparazione del sensore in un solo passaggio, sia effettuando due deposizioni successive, quella del GO tramite CV e quella della fase idrotalcitica per via potenziostatica [13]. In questo modo vengono superati eventuali problemi durante la deposizione della LDH dovuti al minor controllo della variazione del pH alla superficie elettrodica potenzialmente riscontrabili effettuando la sintesi per via ciclovoltammetrica.

Ovviamente anche la composizione della soluzione di lavoro è stata modificata a seconda del tipo di sintesi affrontata.

Come detto, i metodi di preparazione possono essere divisi in due gruppi:

- 1) Deposizione del solo rGO per voltammetria ciclica tra -1,436V e 0V variando il numero di cicli, e sintesi successiva dell'idrotalcite per via potenziostatica per 60s a -0,9V [13] da soluzione acquosa contenente i nitrati di Ni e Al in concentrazione totale pari a 0.03M e rapporto atomico 3:1 (indicata con la sigla 'HT' nella Tabella 2) e KNO_3 0.3 M.
- 2) Codeposizione di rGO e idrotalcite tramite voltammetria ciclica; in questo caso alla sospensione di GO 1mg/mL sono stati aggiunti direttamente $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, sempre in concentrazione totale pari a 0.03M e rapporto atomico 3:1, e KNO_3 0.3 M in quantità analoghe a quelle impiegate per la sintesi potenziostatica della fase idrossidica.

Tabella 3. Tabella riassuntiva di tutti i sensori preparati su glassy carbon.

SENSORE	SOLUZIONE	N° CICLI	DEPOSIZIONE IDROTALCITE
GcCeRGO100HTp	GO 1mg/mL	100	Potenziostatica
GcCeRGO25HTp	GO 1mg/mL	25	Potenziostatica
GcCeRGOHT100	GO 1mg/mL + HT	100	Codeposizione voltammetria
GcCeRGOHT50	GO 1mg/mL + HT	50	Codeposizione voltammetria
GcCeRGOHT25	GO 1mg/mL + HT	25	Codeposizione voltammetria
GcCeHT100	HT	100	Codeposizione voltammetria

I sensori preparati in questo lavoro di tesi sono riassunti nella Tabella 3.

Le proprietà sensoristiche di ogni elettrodo modificato sono state testate tramite cronoamperometria utilizzando la stessa configurazione cella elettrochimica impiegata nella deposizione. La cronoamperometria è una tecnica elettroanalitica con la quale si misura, in funzione del tempo, la corrente che attraversa un elettrodo. Il principio di funzionamento prevede l'applicazione di un potenziale costante tra elettrodo di lavoro ed elettrodo di riferimento, mentre viene misurata l'intensità di corrente che passa tra elettrodo di lavoro e controelettrodo; quest'ultimo valore è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'analita. Sfruttando le proprietà elettrocatalitiche del Ni e unavolta definito un opportuno valore di potenziale, avremo quindi una variazione della corrente a seconda della concentrazione di glucosio in soluzione.

Sono state svolte quindi voltammetrie cicliche in una soluzione acquosa di NaOH 0,1M e di NaOH 0,1M con glucosio 2mM (tra 0V e 0,6V, 10mV/s) sugli elettrodi modificati. Lo studio di questi voltammogrammi permette di definire il valore di voltaggio adatto all'impiego del sensore e di verificare la presenza dei picchi caratteristici del sistema elettrocatalitico del Ni [13].

Per verificare l'efficacia delle modifiche apportate alla superficie elettrodica durante le diverse prove, sono stati posti all'interno della cella 25mL di NaOH 0,1M nei quali vengono iniettati aliquote di soluzione di glucosio 0,0625M o 0,625M. Per massimizzare il trasporto di materia all'interfaccia sensore – soluzione si è deciso di lavorare mantenendo la soluzione agitata. Ogni aggiunta è eseguita in modo da avere una variazione di volume trascurabile e da garantire una concentrazione complessiva di 0,05M per le prime 20 aggiunte e di 0,5M per le successive (Tabella 4).

Tabella 4. Tabella delle aggiunte di glucosio e delle concentrazioni ottenute in cella.

Aggiunte di glucosio 0,0625 M (20 μ L)	Concentrazione finale di glucosio (M)
1	0,05
2	0,1
3	0,15
4	0,2
5	0,25
6	0,3
7	0,35
8	0,4
9	0,45
10	0,5
11	0,55
12	0,6
13	0,65
14	0,7
15	0,75
16	0,8
17	0,85
18	0,9
19	0,95
20	1
Aggiunte di glucosio 0,625 M (20 μ L)	
21	1,5
22	2
23	2,5
24	3
25	3,5
26	4
27	4,5

28	5
29	5,5
30	6
31	6,5
32	7
33	7,5
34	8
35	8,5
36	9
37	9,5
38	10

2.11. Bibliografia

- [1] Powder Diffraction File, Inorg. Phases, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore PA (US)
- [2] Klug, H.P., Alexander, L.E., XRD Procedures; Wiley, NY (USA). 1982.
- [3] John McMurry: Chimica Organica. 7a edizione Piccin 2009.
- [4] Gregg, J.S. Sing K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd ed., New York (USA), 1992.
- [5] <http://www.malvern.com/common/downloads/campaign/MRK656-01>.
- [6] A. Lolli, “Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l’ossidazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale”, *Tesi di Laurea Specialistica in Chimica Industriale*, **A.A. 2010-2011**, Università degli studi di Bologna.
- [7] Handbook of Electrochemistry Cynthia G. Zoski *New Mexico State University Department of Chemistry and Biochemistry Las Cruces, New Mexico, USA*
- [8] Subramanian, P.a, Niedziolka-Jonsson, J.a, Lesniewski, A.a, Wang, Q.ac, Li, M.c, Boukherroub, R.b, Szunerits, S. *Journal of Materials Chemistry A* Volume 2, Issue 15, 21 April 2014, Pages 5525-5533
- [9] Wang, Z.a , Hu, Y.a , Yang, W.a , Zhou, M.a , Hu, X. *Sensors* Volume 12, Issue 4, April 2012, Pages 4860-4869
- [10] J. Molina¹, J. Fernández et al.: Synthesis of Pt nanoparticles on electrochemically reduced graphene oxide by potentiostatic and alternate current methods. *Materials Characterization* 89 (2014) 56–68
- [11] Jun-Yong Sun & Ke-Jing Huang & Yang Fan & Zhi-Wei Wu & Dan-Dan Li *Microchim Acta* (2011) 174:289–294, Yue Zhang,ab Fugang Xu,ab Yujing Sun,ab Yan Shi,ab Zhiwei Wenab and Zhuang Li*ab *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 16949
- [12] J. Molina¹, J. Fernández et al.: Synthesis of Pt nanoparticles on electrochemically reduced graphene oxide by potentiostatic and alternate current methods. *Materials Characterization* 89 (2014) 56–68
- [13] E. Scavetta et al. / *Journal of Electroanalytical Chemistry* 722-723 (2014) 15–22

3. Risultati e discussione

3.1. Caratterizzazione GO

L'ossido di grafene (GO) impiegato negli esperimenti di questo lavoro di tesi è stato preliminarmente caratterizzato dopo deposizione su lastrine di Pt (Figura 1.3). Inoltre è stato studiato il suo comportamento durante trattamenti termici in atmosfera di H₂ a varie temperature (150°C, 350°C e 500°C) per un periodo di 90 min allo scopo di comprendere le trasformazioni strutturali e funzionali che hanno luogo durante i processi di riduzione. Lo studio di questi parametri è stato svolto per determinare le condizioni in cui impiegarlo con successo negli esperimenti successivi.

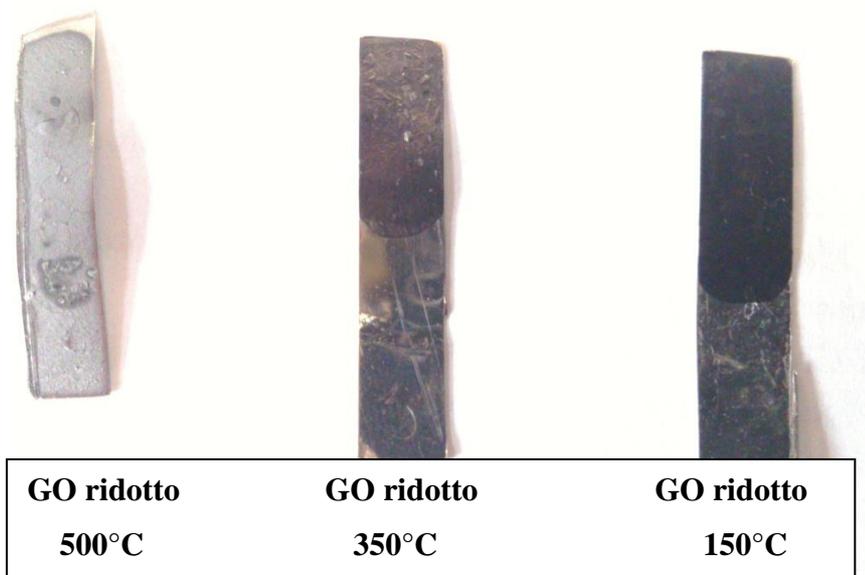


Figura 1.3. GO ridotto su lastrine di Pt con in corrente di H₂ a diverse temperature.

3.1.1. Diffrazione ai raggi X (XRD)

Le analisi XRD sono state impiegate per caratterizzare la natura cristallina del campione e la sua trasformazione durante il processo di riduzione. La grafite, precursore del GO, mostra un riflesso caratteristico a $26,3^\circ 2\theta$ che corrisponde a una distanza interstrato di 0,34 nm attribuito al piano di diffrazione (002), mentre il GO ha un picco posizionato a $9,8^\circ 2\theta$ ($d = 0,89$ nm) e che si sposta fino a 13° se il grado di ossidazione è ridotto [1]. La diminuzione dell'angolo di diffrazione indica un incremento nella distanza interplanare

dovuto alla presenza delle funzionalità ossigenate sopra e sotto il piano del foglio [1]. Siccome gli strati di GO sono diversi tra loro sia per le dimensioni che per il posizionamento dei gruppi funzionali, non si osserva un picco di diffrazione ma una banda che rispecchia la distribuzione di queste caratteristiche strutturali.

In Figura 2.3 sono riportati i diffrattogrammi dei campioni, ridotti e non, a diverse temperature. In tutti i campioni sono presenti riflessi a 28° , 32° e $33^\circ 2\theta$ attribuibili al supporto. Il GO non trattato mostra un picco largo centrato a circa $9,5^\circ 2\theta$ simile a quello dell'ossido di grafene [1]. L'angolo di diffrazione così basso corrisponde ad un'elevata distanza interplanare ($d = 0,93$ nm) e quindi indica un elevato grado di ossidazione nel nostro materiale di partenza.

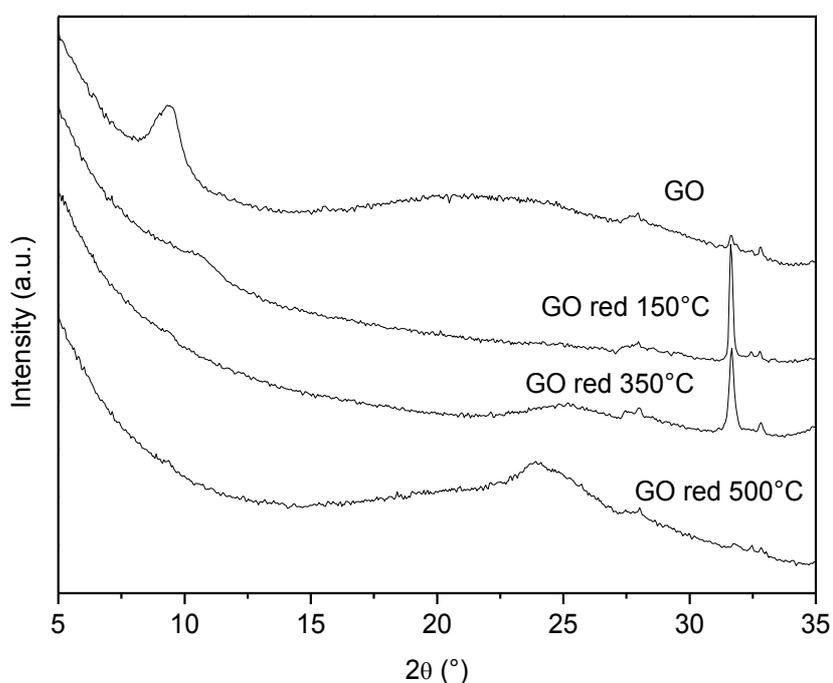


Figura 2.3. Diffrattogrammi delle 4 varianti di GO.

Il GO ridotto a 150°C presenta un picco di diffrazione molto largo, poco intenso e centrato a $10,5^\circ 2\theta$. Questo comportamento indica una diminuzione della distanza interplanare a un valore medio di 0,84 nm probabilmente dovuto alla perdita del acqua e alla riduzione dei gruppi funzionali più instabili.

Nel campione ridotto a 350°C il picco del GO non è rilevabile mentre si nota la comparsa di un debole riflesso basso e largo centrato a $25,5^\circ 2\theta$. L'aumento dell'angolo di

diffrazione riconduce ad una notevole riduzione della distanza tra piani, attribuibile principalmente alla rimozione dei vari gruppi contenenti ossigeno. L'elevata larghezza della banda indica una certa eterogeneità nelle distanze tra fogli. La presenza di difetti, di domini alifatici e di gruppi funzionali a bordo foglio non permette il raggiungimento del valore di $26,3^\circ 2\theta$ tipico della grafite.

Infine il GO ridotto a 500°C mostra un picco asimmetrico in posizione grafitica una banda più intensa di quella ottenuta a 350°C . La maggiore intensità suggerisce che l'aumento della temperatura porti a un miglior grado di riduzione. Lo spostamento del massimo verso minori angoli di diffrazione ($24,2^\circ 2\theta$) si potrebbe spiegare considerando che la maggior temperatura porta ad una riorganizzazione degli strati [4]. Tuttavia la bassa qualità dei diffrattogrammi può essere responsabile degli spostamenti osservati.

In nessuno dei campioni studiati è stata rilevata la coesistenza dei riflessi attribuibili ai pattern del GO e della grafite; si può quindi escludere la struttura dell'ossido di grafite e della grafite stessa.

3.1.2. Spettroscopia ATR

La spettroscopia IR è molto utile per studiare il GO e le sue trasformazioni in quanto da informazioni sui gruppi funzionali presenti nel materiale di partenza e nei campioni sottoposti a riduzione.

L'ossido di grafene secondo il modello di Lerf–Klinowski presenta gruppi idrossido ed epossido al centro del piano ed è dotato di vari gruppi ossigenati (acidi carbossilici soprattutto ma anche chetoni, aldeidi, esteri e alcoli) legati ai bordi [1].

Gli assorbimenti più probabili sono lo stretching del C–H aromatico a 880 cm^{-1} , lo stretching del C–O dei gruppi alcoli, eteri ed epossidi tra 950 e 1300 cm^{-1} , lo stretching del legame C–OH dei gruppi carbossilici a circa 1370 – 1380 cm^{-1} , la vibrazione di risonanza C–C dello scheletro non ossidato a 1620 cm^{-1} e lo stretching del C=O del gruppo carbossilico a 1730 cm^{-1} . Ad elevati numeri d'onda invece ci si aspetta di trovare tutti gli stretching dei legami O–H degli acidi carbossilici (2500 – 3300 cm^{-1}) ed alcoli (3300 – 3600 cm^{-1}). L'acqua adsorbita mostra assorbimenti a circa 1610 cm^{-1} e nella regione tra 3000 e 3600 cm^{-1} [1].

Lo spettro del materiale di partenza è rappresentato in Figura 3.3. Il GO di partenza mostra un picco a 1060 cm^{-1} a numeri d'onda tipici del legame C–O alcolico o negli eteri

(il suo stretching si trova tra 1050 cm^{-1} e 1150 cm^{-1}). A 1380 cm^{-1} si trova un picco nella posizione dello stretching C–OH dei gruppi carbossilici. Si osserva una debole spalla a 1734 cm^{-1} attribuibile allo stretching del C=O carbossilico, tuttavia è sovrapposta alla banda a 1620 cm^{-1} appartenente allo scheletro non ossidato o al bending delle molecole di acqua. La banda larga compresa tra 2500 e 3700 cm^{-1} è attribuibile allo stretching dei legami O-H dei vari gruppi alcolici e carbossilici ma anche dell'acqua adsorbita a causa della notevole idrofilicità del GO.

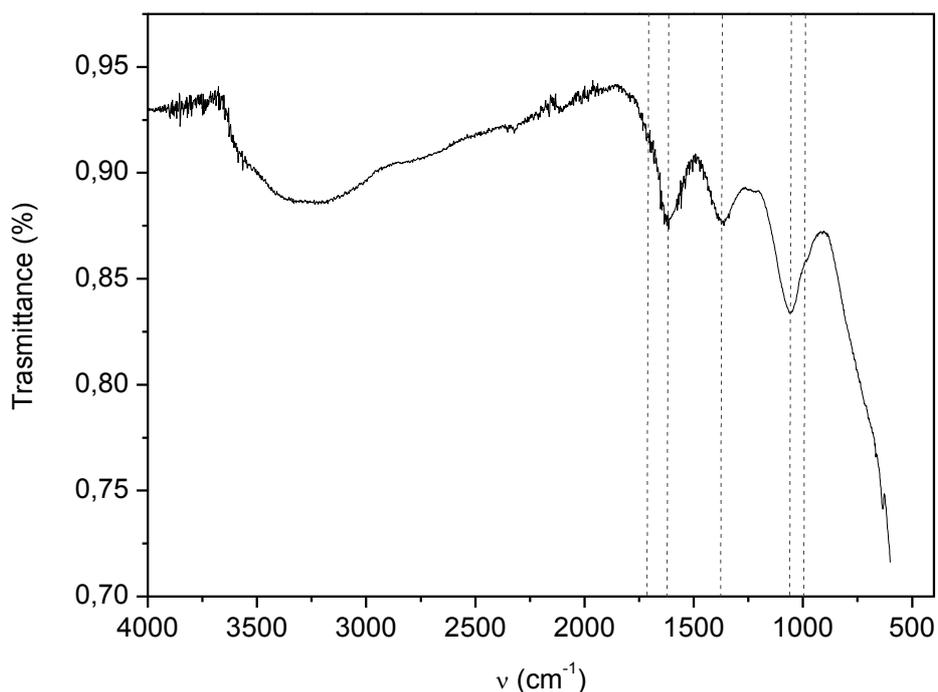


Figura 3.3. Spettro ATR del GO su lastrina di Pt asciugato a 40°C .

Nella Figura 4 sono riportati gli spettri del GO su lastre di Pt sia ridotto in corrente di idrogeno che non trattato. Il GO ridotto a 150°C mostra picchi molto simili al GO non ridotto. In questo spettro sono presenti anche una spalla a 1189 cm^{-1} e una banda più intensa a 1730 cm^{-1} . La prima si potrebbe relazionare sia con lo stretching dei C–O degli eteri sia con i gruppi epossidi (anche se è spostata verso numeri d'onda più bassi, mentre che la seconda è la banda caratteristica dei C=O carbossilici. Lo spettro del GO ridotto a 150°C essendo simile a quello del GO indicherebbe che questo processo di riduzione non sia particolarmente efficace.

Lo spettro del campione ridotto a 350°C mostra assorbimenti molto bassi. E' difficile procedere alla attribuzione delle bande osservate, tuttavia si può concludere che il processo di riduzione ha portato alla perdita di quasi tutti i gruppi funzionali in accordo con i risultati ottenuti tramite XRD.

Infine, il campione ridotto a 500°C non è stato riportato in quanto il rapporto segnale/rumore è troppo basso per permettere una valutazione accettabile delle bande.

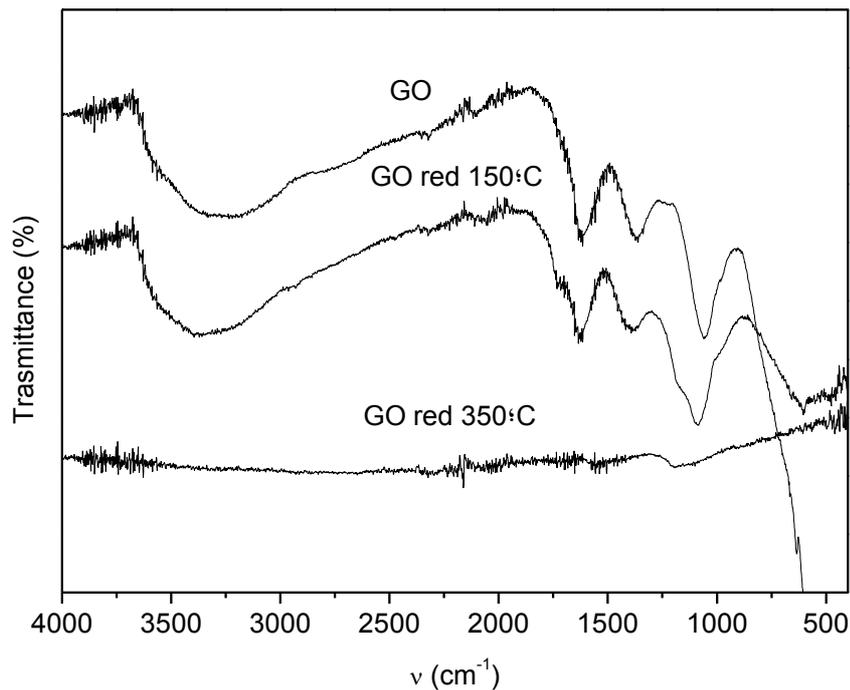


Figura 4.3. Spettri ATR del GO e delle sue varianti ridotte a diversa temperatura

3.1.3. Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è ampiamente usata per identificare e caratterizzare i composti della famiglia del carbonio, non è distruttiva, ha un'elevata risoluzione e fornisce un'elevata informazione strutturale ed elettronica [1].

Gli spettri Raman dei materiali carboniosi mostrano delle bande caratteristiche nell'intervallo da 3000 a 1000 cm⁻¹. La posizione, forma e intensità delle bande possono condurre all'identificazione della natura e cristallinità del composto carbonioso. In

particolare per il grafene sono riportate in letteratura tre bande principali: D, G e 2D a 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} e $\approx 2700\text{ cm}^{-1}$ [2].

La banda G corrisponde ai modi di vibrazione del primo ordine delle zone doppiamente degenerate E_{2g} ; la sua intensità non viene influenzata né dalla presenza di difetti, né dal numero di strati, né dal grado di ossidazione [2].

Le bande D e 2D rappresentano rispettivamente i fononi del primo e del secondo ordine delle zone di bordo foglio. Nel grafene privo di difetti la banda D non compare perché questa non soddisfa le regole di selezione fondamentali della spettroscopia Raman. Nel momento in cui gli atomi del bordo passano da ibridazione sp^2 a sp^3 il doppio legame C=C viene a mancare, la simmetria traslazionale viene persa ed i fononi del primo ordine diventano permessi. I gruppi funzionali ossigenati a bordo foglio sono legati ad atomi sp^3 e questo spiega la presenza di una banda D con intensità pari o maggiore a metà dell'intensità della banda G. La banda 2D invece, essendo data da un'interazione del secondo ordine, è solitamente debole o talvolta assente in quanto l'ossidazione comporta la distorsione dei fogli e l'aumento della distanza interstrato dovuto alla presenza dei gruppi funzionali; questo fatto risulta ampiamente confermato dalle analisi XRD precedentemente svolte.

Il processo ossidativo determina anche la comparsa di bande di secondo ordine come la banda D+G ($\approx 2920\text{ cm}^{-1}$) e la banda 2G ($\approx 3170\text{ cm}^{-1}$) la cui intensità è direttamente proporzionale al grado di ossidazione. Infatti, le bande D, 2G e D+G hanno un'intensità proporzionale alla concentrazione di difetti e per questo sono definite come *defect sensitive* [3].

Prima della registrazione dello spettro il campione viene analizzato qualitativamente al microscopio ottico; questo passaggio permette sia di comprendere la qualità del ricoprimento sia di determinare la zona di analisi. Nei campioni analizzati in questo lavoro di tesi bisogna sottolineare che non è possibile distinguere i fogli di grafene con il microscopio ottico accoppiato al Raman. Il GO mostra varie aree di colore diverso, alcune rosse arancio ed altre tendenti al blu violaceo; lo spettro Raman però è qualitativamente uguale.

Lo spettro Raman del GO depositato sulla lastrina di Pt è rappresentato in Figura 5.3. La banda D è posizionata a 1350 cm^{-1} e ha un'intensità oltre la metà di quella della banda G individuata a 1595 cm^{-1} . Questo comportamento indica la notevole presenza di difetti e l'assenza della regolarità del grafene, fattore riconducibile all'ossidazione dei fogli. La

banda 2D è posizionata a 2740 cm^{-1} ed è sovrapposta con le altre bande di secondo ordine, quindi è difficile da interpretare. Le bande D+G (posizionata a 2940 cm^{-1}) e la 2G (centrata a 3203 cm^{-1}) sono intense ma sovrapposte tra loro; siccome queste dipendono solo dai difetti, la loro presenza indica come il campione di GO sia ricco di discontinuità strutturali.

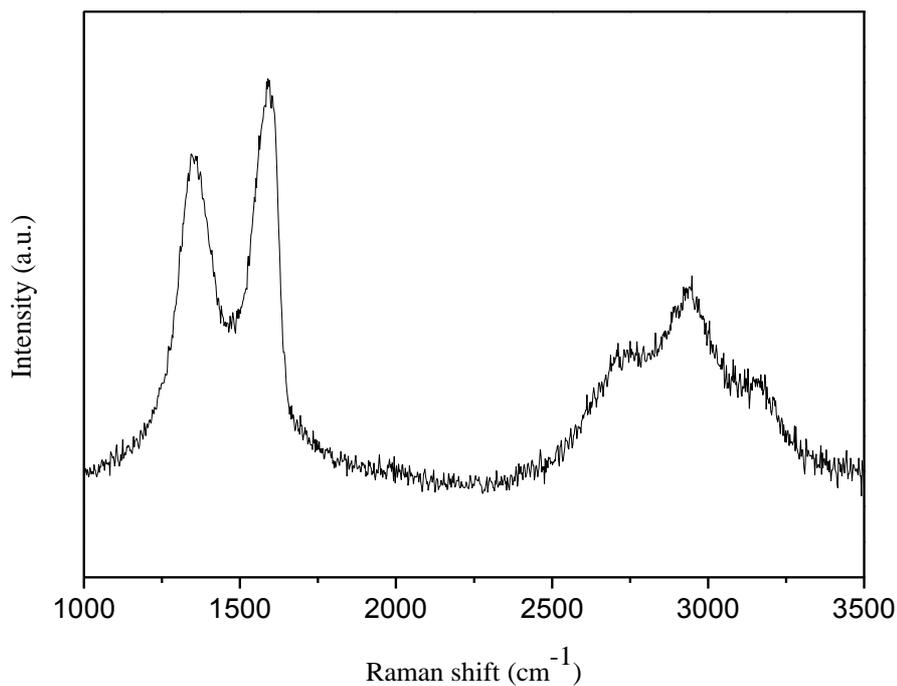


Figura 5.3. Spettro Raman con laser verde del GO depositato su lastrina di Pt

Gli spettri dei campioni ridotti in corrente di H_2 a diverse temperature sono riportati in Figura 6.3. Gli spettri sono tutti normalizzati sulla banda G (che non risente della presenza di difetti e grado di ossidazione) in modo da valutare meglio i cambiamenti nella intensità e posizione delle altre bande.

Analizzando gli spettri risulta evidente come lo spettro del GO di partenza assomigli a quello del campione ridotto a 150°C e i due campioni ridotti a 350°C e 500°C presenti delle caratteristiche molto simili. Il GO ridotto a 150°C mostra le bande D a 1350 cm^{-1} , e G a 1595 cm^{-1} , con intensità paragonabili a quelle del GO di partenza. Le bande di secondo ordine 2D (a 2740 cm^{-1}), D+G (a 2935 cm^{-1}) e 2G (a 3188 cm^{-1}) sono molto simili al pattern del GO; queste informazioni, combinate con i risultati delle tecniche

ATR e XRD, indicano che il materiale conserva ancora in larga misura le caratteristiche dell'ossido di grafene e che la riduzione non è stata efficace.

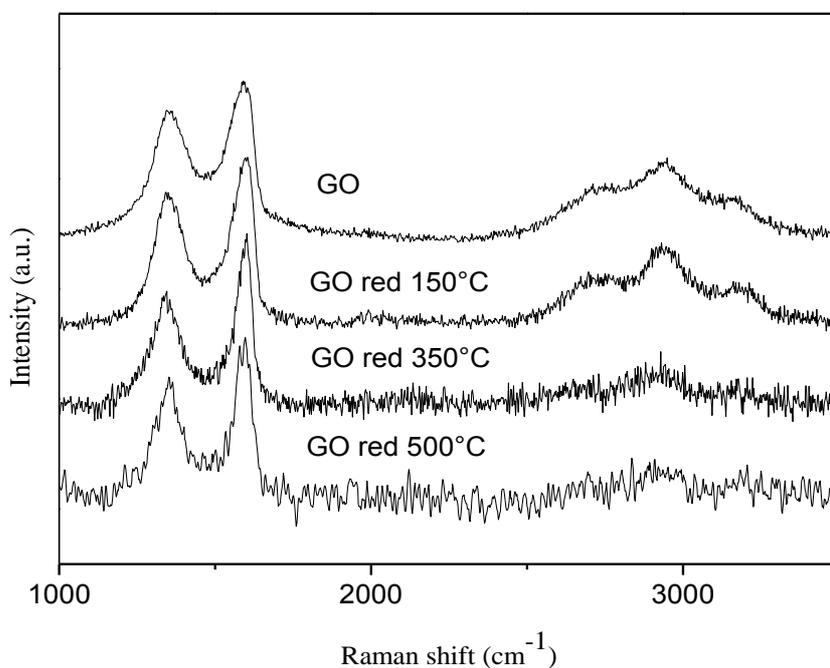


Figura 6.3. Spettri Raman del GO e delle sue varianti ridotte a diverse temperature

I campioni ridotti a 350°C e 500°C hanno spettri simili, in entrambi sono presenti le bande D a 1350 cm⁻¹ e banda G a 1595 cm⁻¹. Le bande posizionate ad elevati numeri d'onda sono debolissime e non facilmente rilevabili, indice del fatto che il materiale ha subito una trasformazione notevole. I fogli danno interazioni diverse da quelle grafitiche tipiche della banda 2D (in accordo con le distanze interplanari misurate nei diffrattogrammi in Figura 2.3) e neanche i difetti interagiscono con l'intensità (bande D+G e 2G).

3.2. Caratterizzazione supporti

3.2.1. Diffrazione ai raggi X (XRD)

I supporti, α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃, scelti per il ricoprimento con GO, sono stati analizzati tramite diffrazione ai raggi X per determinare le fasi presenti. Di entrambi i supporti non si conosce né il grado di purezza né se l'allumina è presente in più forme cristalline.

Il diffrattogramma della $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 7.3) mostra il tipico pattern di questo materiale, con riflessi stretti indice di una elevata cristallinità. Non sono presenti picchi attribuibili ad altre forme di allumina né ad altri composti. Non sono presenti tracce di materiale amorfo, indice che la struttura cristallina è estesa a tutto il campione.

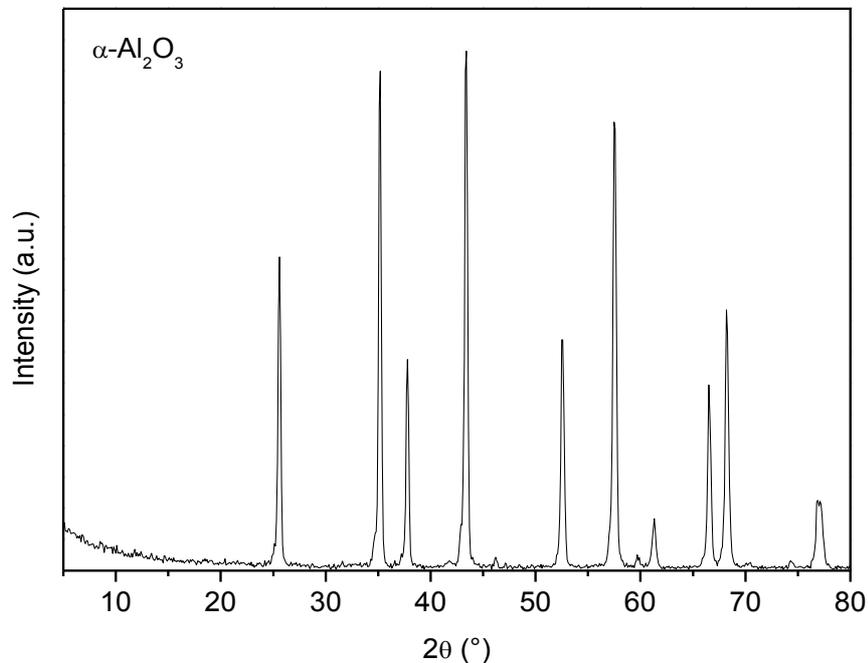


Figura 7.3. Diffrattogramma della $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Il diffrattogramma del campione $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prima e dopo la calcinazione è riportato in Figura 8.3. Il campione prima della calcinazione mostra i riflessi larghi e poco intensi caratteristici della fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Inoltre si osservano dei picchi situati a 14° , 28° e 48° 2θ attribuiti a $\text{Al}(\text{OH})_3$. La presenza dell'idrossido può derivare sia da una trasformazione del materiale per l'esposizione agli agenti esterni sia da un residuo della produzione dello stesso. A seguito della calcinazione a 500°C per 3h i riflessi del $\text{Al}(\text{OH})_3$ sono scomparsi. Risulta quindi che è necessario il trattamento di calcinazione per avere un campione completamente di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

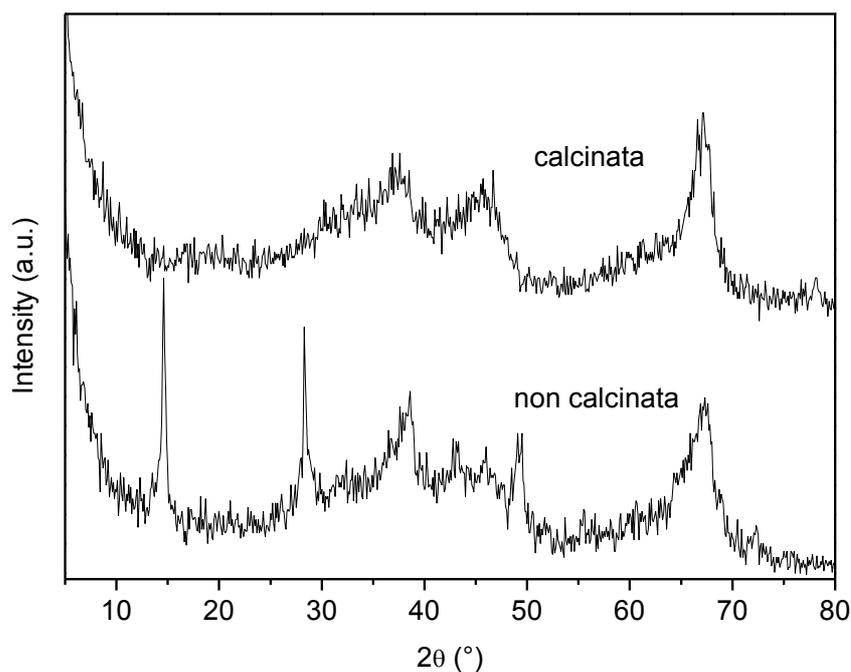


Figura 8.3. Diffratogrammi della γ - Al_2O_3 prima e dopo il trattamento termico.

3.2.2. Assorbimento/desorbimento di N_2 a -196°C

Nella Tabella 5 sono riportati i valori di *area superficiale* BET e di *volume dei pori* dei supporti α - Al_2O_3 , α - Al_2O_3 , trattata in acido e γ - Al_2O_3 prima del ricoprimento. Dai dati riportati in tabella è evidente come i materiali scelti per il ricoprimento con GO sono estremamente diversi sotto il punto di vista dell'area superficiale.

Tabella 5. Valori di area superficiale e volumi dei pori misurati per i diversi supporti.

Supporto	Area superficiale / m^2/g	Volume dei pori / cm^3g^{-1}
α - Al_2O_3	7,4	0,018
α - Al_2O_3 tratt. HCl	7,6	0,021
γ - Al_2O_3 calcinata	257,8	0,450

La α - Al_2O_3 è un supporto con area superficiale ($7,4 \text{ m}^2/\text{g}$) e volumi dei pori ($0,018 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) molto bassi come da previsione. Il trattamento della α - Al_2O_3 in HCl 1M per 24h non modifica sensibilmente la porosità del materiale.

La γ - Al_2O_3 calcinata invece presenta un'area superficiale notevole pari a $257,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e un volume dei pori di $0,450 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ tale da renderla adeguata per le applicazioni catalitiche.

3.3. Caratterizzazione catalizzatori

3.3.1. Potenziale zeta

Allo scopo di ottenere informazioni sulle possibili interazioni supporto – GO si è studiato il potenziale zeta della $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e della sospensione di GO. Entrambi i materiali sono idrofili, ma la condizione per la quale si ha un'interazione attrattiva di tipo elettrostatico è che i due potenziali devono essere di segno opposto.

Il potenziale zeta è stato studiato solo per l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 9.3). L'analisi è stata condotta con una polvere ottenuta in mortaio dispersa in acqua distillata, la dispersione è stabile nel periodo della misura. Nel grafico è presente un unico picco, molto definito, centrato a 35,4 mV.

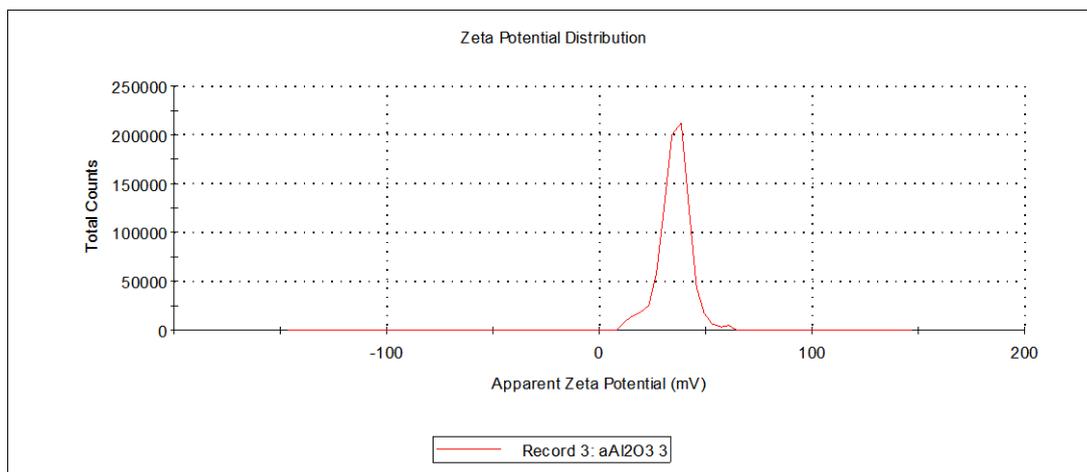


Figura 9.3. Distribuzione del potenziale zeta dell' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

L'analisi del potenziale zeta del GO è stato condotto sulla sospensione 1 mg/mL; il grafico risultante è mostrato in Figura 10.3. La banda risultante è larga con un massimo posizionato a 67,8 mV. La distribuzione è dovuta all'intervallo di dimensione dei fogli di GO, in cui le funzionalità ossigenate a bordo piano fanno variare l'incidenza della polarità.

Le due sospensioni mostrano un potenziale zeta notevole come valore assoluto (sono entrambe molto stabili), ma di segno opposto; questo fatto determina una forte attrazione elettrostatica dei due materiali e fa pensare ad un ricoprimento molto stabile.

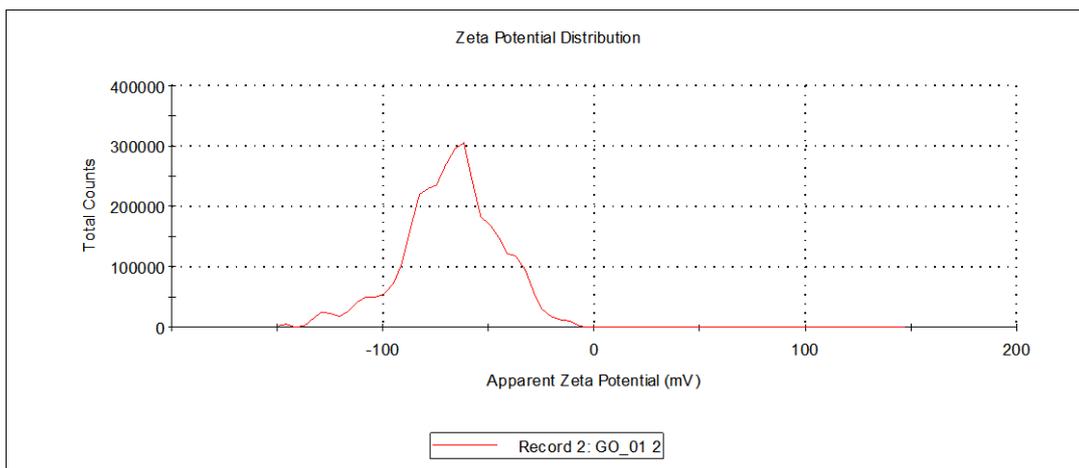


Figura 10.3. Distribuzione del potenziale zeta dell'ossido di grafene.

3.3.2. α -Al₂O₃ ricoperta con GO

La α -Al₂O₃ è stata impiegata come supporto per la deposizione di GO, anche se presenta una bassa area superficiale, in quanto è estremamente stabile dal punto di vista termico e meccanico.

I campioni di α -Al₂O₃ ricoperti con soluzione di GO 1 mg/mL ripetuta 2 volte sono rappresentati in Figura 11.3.



Figura 11.3. Sfere di α -Al₂O₃ impregnate per 5h in soluzione di GO 1 mg/mL.

Il ricoprimento è poco omogeneo e si osservano delle zone rimaste scoperte. Queste caratteristiche non dipendono né dal numero di impregnazioni, né dalla concentrazione del GO e né dai parametri di asciugatura. Inoltre col passare del tempo i punti più ricchi

di GO tendono a staccarsi, probabilmente a causa dell'umidità che va ad intercalarsi tra supporto e ricoprimento.

3.3.3. α -Al₂O₃ trattata in HCl ricoperta con GO

Il trattamento di α -Al₂O₃ in soluzione di acido forte viene effettuato allo scopo di aumentare la rugosità del supporto e di migliorare l'adesione con il GO, facilitando il ricoprimento. Tuttavia nessuna differenza è emersa nell'omogeneità del ricoprimento tra supporto trattato e non trattato.

3.3.4. γ -Al₂O₃ ricoperta con GO

La γ -Al₂O₃ è spesso usata in catalisi eterogenea come supporto grazie alla combinazione di buona resistenza meccanica ed elevata area superficiale. Nella Figura 12.3 sono riportate le fotografie delle sfere di γ -Al₂O₃ calcinate e poi sottoposte a ricoprimento con il GO per 3 volte.



Figura 12.3 (a,b,c). Sfere di γ -Al₂O₃ ricoperte da sinistra con 1 (a), 2 (b) e 3 (c) coating dopo asciugatura.

Dalla Figura 12.3 risulta evidente come il ricoprimento sia omogeneo per ogni stadio mentre la quantità di GO adesivo alle sfere aumenta ad ogni passaggio. Inoltre osservando il campione al microscopio ottico si osserva che mentre le cavità sono state ricoperte in alcune parti più esterne il supporto è ancora scoperto.

Il ricoprimento su γ -Al₂O₃ è molto stabile in quanto capace di resistere a pH estremi, ambienti fortemente riducenti e azione meccanica intensa senza staccarsi. Ulteriori prove sono state condotte sul GO per comprenderne al meglio le condizioni di utilizzo; tra queste vi sono termogravimetria, caratterizzazione su lastre di Pt di miscele 1:1 GO 1g/L e H₂SO₄ 1M e di GO 1g/L + NaOH 1M. Queste analisi non sono riportate per ragioni di spazio.

3.3.5. Assorbimento/desorbimento di N_2 a $-196^\circ C$

Le misure di area superficiale e volume dei pori dei campioni di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ricoperti con GO sono riportate nella Tabella 6.

Tabella 6. Risultati delle analisi di area superficiale e volumi dei pori dei campioni ricoperti e dei supporti.

Campione	Area superficiale (m^2/g)	A. superficiale supporto (m^2/g)	Volume pori (cm^3/g)	Volume pori supporto (cm^3/g)
GO + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,6	7,4	0,021	0,018
GO + $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	237,4	257,8	0,422	0,445

Il campione di $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostra soltanto un legger incremento sia dell'area superficiale (da $7,4 \text{ m}^2/\text{g}$ a $7,6 \text{ m}^2/\text{g}$) che volume dei pori (da $0,018 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0,021 \text{ cm}^3/\text{g}$); difficilmente attribuibili al contributo del GO.

Nel campione di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ si nota una leggera diminuzione sia dell'area superficiale (da $257,8 \text{ m}^2/\text{g}$ a $250,2 \text{ m}^2/\text{g}$) che volume dei pori (da $0,445 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $0,435 \text{ cm}^3/\text{g}$); la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dispone già di una notevole area superficiale e la presenza del GO all'interno dei pori può peggiorare i suoi valori. Il valore dell'area superficiale della $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ricoperta con GO resta comunque molto elevato.

I risultati del ricoprimento e area superficiale hanno portato alla decisione di proseguire il lavoro con il supporto $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e di abbandonare la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. I risultati successivi riguardano solo la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.3.6. Spettroscopia ATR

I campioni ricoperti sono stati caratterizzati tramite analisi ATR anche se questa tecnica presenta dei limiti per l'analisi di un campione con una geometria sferica in quanto la superficie a contatto col cristallo è ridotta e il ricoprimento di GO molto sottile.

Lo spettro del campione GO su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ è rappresentato in Figura 13.3. Il GO supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostra la banda a 1050 cm^{-1} tipica dello stretching del C–O con una spalla a 1220 cm^{-1} attribuibile a gruppi epossido. Nel GO di partenza la banda a 1050 cm^{-1} è più intensa mentre a 1220 cm^{-1} è presente un assorbimento molto debole. A 1380 cm^{-1} si osserva una banda nelle posizioni degli stretching dei legami C–OH dei gruppi carbossilici. A 1621 cm^{-1} è presente una banda intensa attribuibile alle vibrazione C=C

della parte non ossidata del GO e al bending delle molecole d'acqua adsorbite. Nel GO su lastre di Pt, la banda a 1380 cm^{-1} è simile al GO del coating, mentre quella a 1621 cm^{-1} è meno intensa. Nella regione spettrale dove si registra l'assorbimento dello stretching dei C=O dei gruppi carbossilici si osserva una spalla a 1725 cm^{-1} simile al GO di partenza, anche se in questo è meno intensa. Nel range da 2500 cm^{-1} a 3700 cm^{-1} è presente la banda larga dovuta ai vari stretching O-H dei gruppi funzionali e dell'acqua.

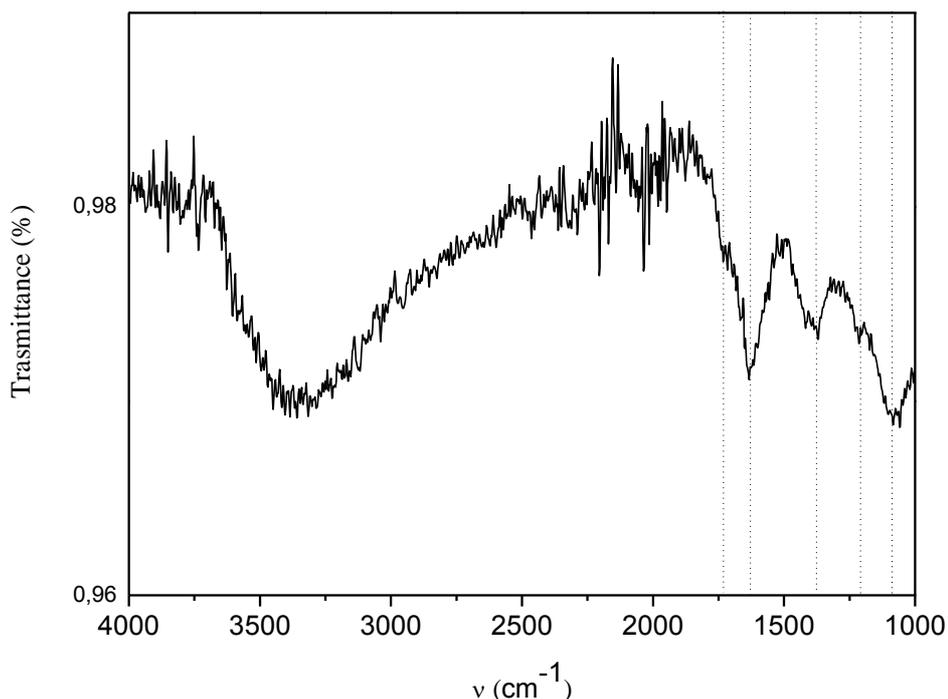


Figura 13.3. Spettro ATR del campione di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ricoperto con GO 1 mg/mL.

Dall'analisi dei risultati si può affermare che il composto non subisce variazioni in quanto sono presenti, nella stessa posizione, tutte le bande del materiale di partenza. Tenendo conto dei limiti dati dalla geometria del campione, non si possono trarre conclusioni basandosi sulle intensità delle bande.

3.3.7. Spettroscopia Raman

Le sfere di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ricoperte di GO sono state anche studiate allo spettrometro Raman. Al microscopio ottico la superficie del campione risulta coperta in modo discretamente

omogeneo, salvo alcune piccole parti di allumina più esterne nelle quali il GO non è rimasto adeso.

Lo spettro ATR delle sfere di γ - Al_2O_3 ricoperte di GO, riportato in Figura 14.3, mostra le bande D e G del GO di partenza riportato in Figura 4.3. Non si osservano delle differenze né nelle posizioni (a 1350 cm^{-1} la banda D e a 1590 cm^{-1} la banda G) né nella intensità. Le bande 2D (2765 cm^{-1}), D+G (2940 cm^{-1}) e 2G (3170 cm^{-1}) sono presenti con forma ed intensità comparabili al GO di partenza. La banda 2D mostra uno spostamento (da 2740 cm^{-1} a 2765 cm^{-1}) del suo massimo verso numeri d'onda maggiori, indice del fatto che l'interazione riguarda un numero maggiore di piani [7]. In conclusione il GO può essere considerato invariato (bande D e G) mentre, a causa dell'accumulo del GO nei pori del supporto, probabilmente un maggior numero di fogli interagisce (banda 2D spostata verso maggior numero d'onda di 25 cm^{-1}).

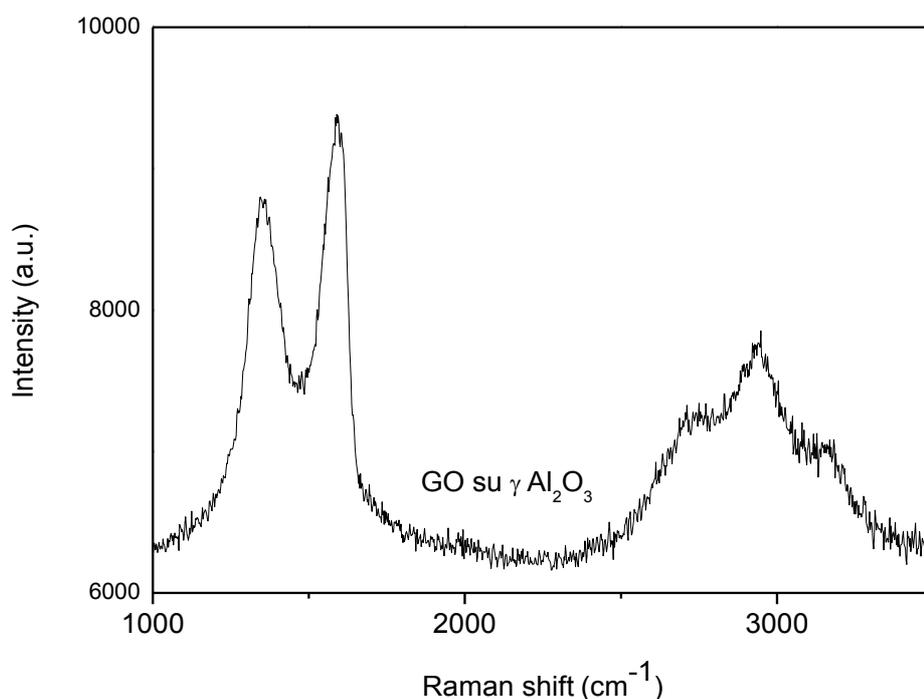


Figura 14.3. Spettro Raman del supporto di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ricoperto con GO 1 mg/mL.

3.3.8. SEM-EDS

Una sfera di campione è stata tagliata ed esaminata al SEM/EDS per studiare il supporto di allumina, lo spessore del ricoprimento e la sua distribuzione. Bisogna sottolineare però che durante l'operazione di taglio parte del GO può essersi staccato.

Una immagine SEM in elettroni retrodiffusi della sezione del campione è riportata in Figura 15.3. La presenza del GO è difficile da determinare a causa della ridotta quantità. Nella figura si osserva la tipica morfologia della γ Al_2O_3 . Le particelle più scure in prossimità del bordo della sfera corrispondono al GO. Lo spessore del ricoprimento è stimato nell'ordine dei 20 μm mentre oltre la penetrazione del GO diventa trascurabile.

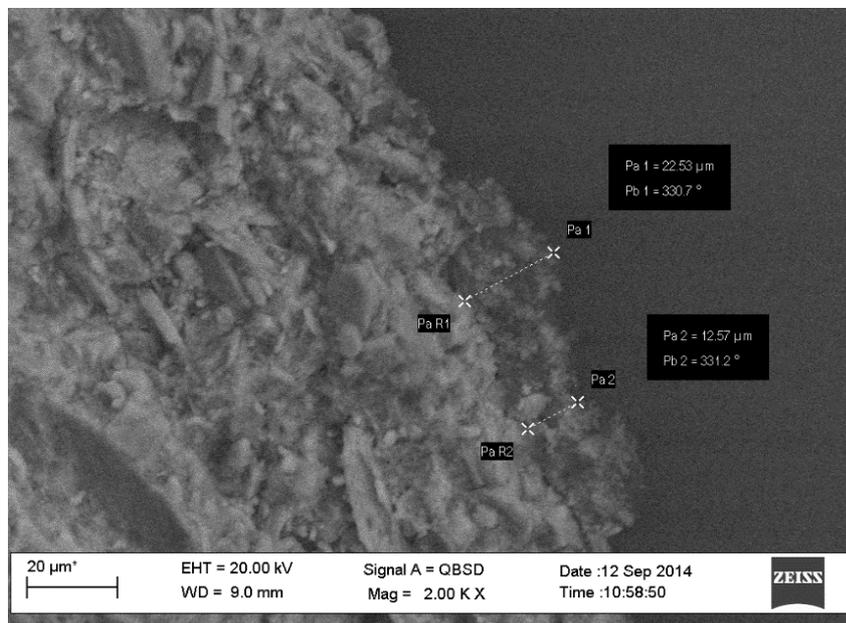


Figura 15.3. Immagine SEM in elettroni retro-diffusi di una sezione trasversale della sfera di γ - Al_2O_3 ricoperta da GO.

Analisi EDS mostrano come la composizione in peso di C nello strato più esterno sia compresa tra 33 e 17 % wt. Procedendo verso il centro, a circa 20 μm , la presenza del C cala drasticamente al 6 % wt mentre raggiunti i 100 μm di profondità il C è già al di sotto del limite di rilevabilità.

3.4. Prove catalitiche

Le prove catalitiche di riduzione di 5-idrossi-metilfurale (HMF) a 2,5-biidrossimetilfurano (BHMF) sono state condotte a 120°C e 20 bar di H₂ con i catalizzatori R1 (γ -Al₂O₃ con 4 impregnazioni di GO), R2 (γ -Al₂O₃ con 3 coimpregnazioni di GO e H₂PtCl₆) ed R3 (sospensione di GO 1 g/L) pretrattati a nelle condizioni di reazione per 3 ore ma senza reagente. In nessuna delle tre miscele di reazione è stato trovato dell'HMF non reagito quindi, teoricamente, la conversione del reagente è totale; questa considerazione non è valida per il catalizzatore R1 in quanto dell'HMF si è adsorbito all'interno delle sfere.

Il prodotto desiderato è il 2,5-biidrossimetilfurano, ossia il primo stadio della riduzione del 5-idrossimetilfurale; la reazione poi può proseguire all'idrogenazione del sistema aromatico 2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano (DHMTF) o alla rimozione delle funzionalità alcol 2,5-dimetilfurano (DMF), reazione solitamente favorita (Figura 16.3).

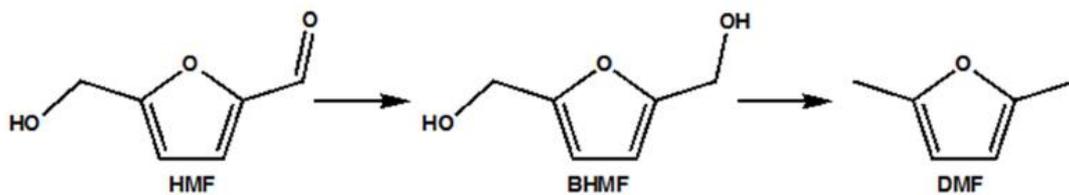


Figura 16.3. Schema della reazione di idrogenazione del HMF a BHMF e della consecutiva a DMF.

Mentre il HMF è molto solubile in acqua il DMF è insolubile; già che con il procedere dell'idrogenazione vengono perse le funzionalità ossigenate e quindi la solubilità in acqua diminuisce.

Le rese in BHMF, calcolate come $Y_{BHMF} = \frac{\text{mol BHMF}}{\text{mol HMF}_{in}} * 100$ sono riportate in Figura 17.3.

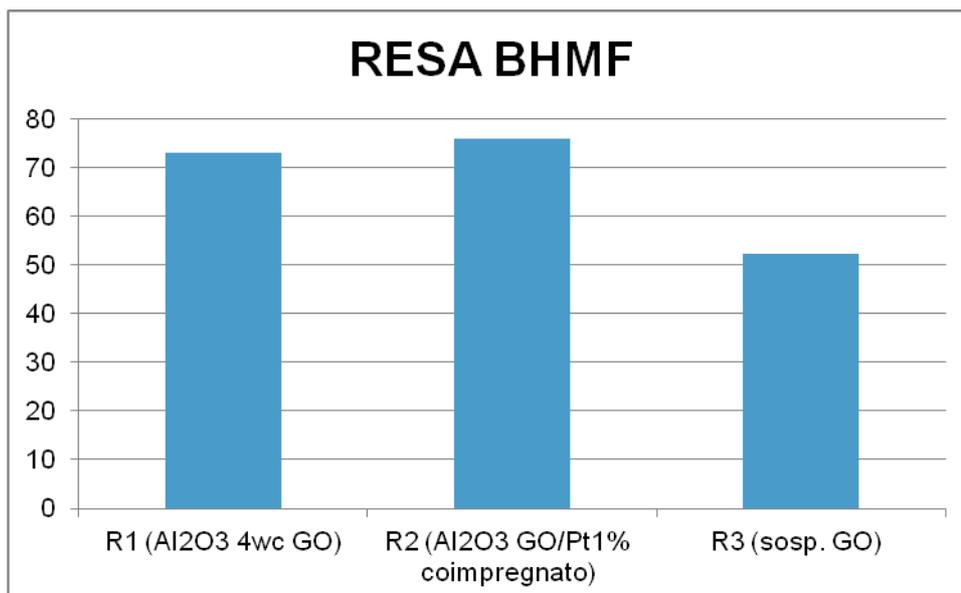


Figura 17.3. Resa in BHMf dei tre catalizzatori sperimentati.

Il catalizzatore R1 mostra una resa in BHMf del 73%. Il risultato è accettabile ma non tiene conto del reagente adsorbito nel bulk del catalizzatore; data la quantità ridotta di HMF caricata l'incidenza di questo fatto è notevole.

Il catalizzatore R2 contiene sia GO che Pt; questo metallo è uno dei più efficaci nell'attivare la molecola di H₂ ed è ampiamente usato nelle reazioni di idrogenazione. La resa in BHMf raggiunge il 76% e in questo caso il valore non è influenzato dall'adsorbimento del HMF. Nessun altro composto è stato rilevato nella miscela di reazione con l'analisi HPLC, ma è presente un particolare odore durante lo scarico dell'apparecchiatura. Si è quindi prelevato il gas di reazione per procedere alla sua analisi tramite spettrometria GC-MS già che tra i possibili prodotti di reazione ve ne possono essere anche di volatili e scarsamente solubili in acqua. Lo spettro di massa mostra la presenza del DMF anche se non è stato possibile determinarne la quantità.

Il catalizzatore R3 è composto dal solo GO presente come sospensione acquosa; il sistema finale è simile ad un reattore *slurry*. La resa ottenuta è del 52%, un valore inferiore agli altri catalizzatori ma che non risente dell'adsorbimento del HMF sul supporto, come R1; il catalizzatore inoltre non dispone di un metallo efficace come R2. Lo spettro di massa non mostra la presenza del prodotto DMF. Va tenuto in considerazione che il DMF è liquido ma non miscibile con l'acqua in quanto poco polare; questo implica la possibilità che tale prodotto possa adsorbirsi sul rGO. Nella sospensione di GO i vari fogli sono liberi in soluzione ed accessibili in entrambi i lati;

questo fatto, unito alla notevole affinità della struttura grafenica verso i composti ciclici aromatici (HMF ma anche glucosio o fenolo) spiega il buon valore di resa ottenuto [8].

3.5. Campioni scaricati

I campioni scaricati sono stati analizzati in dettaglio per comprendere se hanno subito delle trasformazioni durante le prove catalitiche. Macroscopicamente le sfere si presentano in condizioni simili a quelle in cui sono state caricate; il ricoprimento di fase attiva resta adeso e in nessun punto è avvenuto il distacco a seguito della reazione (Figura 18.3). Il colore dello strato di GO diventa leggermente più scuro a causa dell'ambiente idrogenante. Le sfere di allumina non hanno subito danni fisici causati dall'agitazione meccanica all'interno dell'autoclave. Prima di procedere con le tecniche analitiche alcuni campioni di catalizzatore sono stati tagliati e osservati al loro interno.



Figura 18.3. Vista esterna del campione R1 usato.

La sezione interna di una sfera di catalizzatore impiegato nella prova R1 è riportata in Figura 19°.3. Come si può notare, l'interno del campione si è colorato di giallo, colore dell'HMF, mentre il ricoprimento di GO è rimasto intatto. Il colore giallo è visibile anche all'esterno della sfera (Figura 18.3). Questo comportamento indica il processo di assorbimento del HMF nel bulk dell'allumina è in competizione con la reazione.



Figura 19.3. Sezione del catalizzatore R1 (a sinistra) ed R2 (a destra) scaricati dopo la reazione.

In Figura 19.3 è riportata la sezione del catalizzatore utilizzato nella prova R2. Rispetto alla sezione del campione con solo GO si nota l'assenza dell'HMF assorbito all'interno del bulk della sfera. La presenza di un metallo fortemente attivo per le idrogenazioni come il Pt rende la catalisi molto più efficace e l'HMF viene convertito prima di essere assorbito. In questo caso è stata la fase attiva a diffondere parzialmente verso l'interno della sfera, come si può notare dall'anello scuro che circonda il cuore della sfera.

Nella prova R3 è stata impiegata direttamente la sospensione di GO, riportata in Figura 20.3, in assenza di supporto e di metallo attivo. In questo caso ovviamente non vi sono le problematiche dei catalizzatori su allumina. Confrontando la sospensione prima e dopo il pretrattamento nelle condizioni di reazione, si nota come questa diventa più scura e perde la sua omogeneità. Questi fatti indicano che il GO ha subito reazione di idrogenazione e, perdendo gruppi funzionali ossigenati, ha ridotto anche la sua idrofilicità.

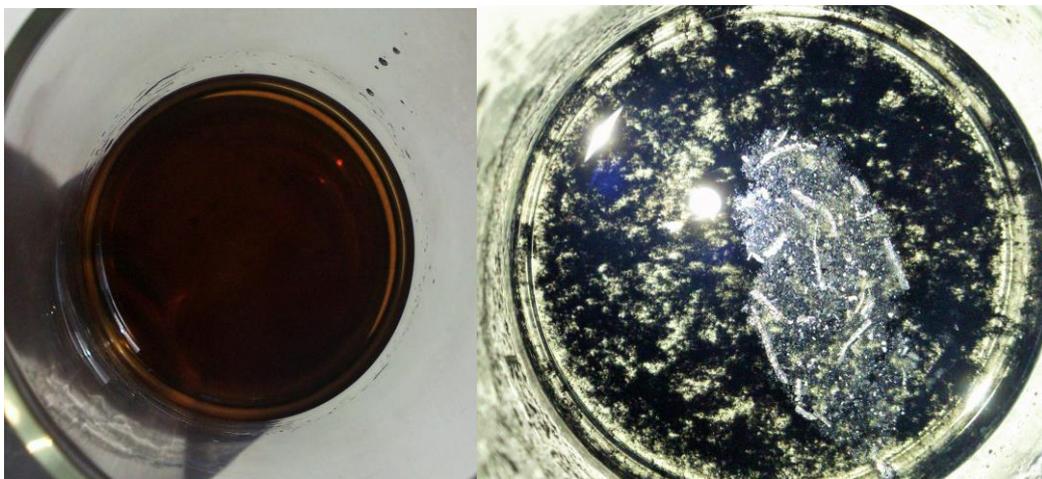


Figura 20.3. Dispersione di GO nella prova R3 prima (a sinistra) e dopo il pretrattamento (a destra).

3.5.1. Assorbimento/desorbimento di N_2 a $-196^\circ C$

Nella Tabella 7 sono riportati i risultati delle analisi di assorbimento/desorbimento di N_2 a $-196^\circ C$. Il campione fresco è stato inserito come riferimento. Dai risultati ottenuti per il campione R1 si nota una diminuzione sia dell'area superficiale che del volume dei pori; questo risultato è riconducibile all'assorbimento del HMF nella superficie e nei pori del supporto.

Tabella 7. Area superficiale e volume dei pori misurata per i campioni scaricati e il fresco

Campione	Area superficiale (m^2/g)	Volume pori (cm^3/g)
GO + $\gamma-Al_2O_3$	237,4	0,422
R1	200,9	0,382
R2	233,7	0,391

Il campione R2 mostra un'area superficiale e un volume dei pori leggermente minori. Questo comportamento può essere attribuito all'effetto del metallo attivo; il Pt, essendo particolarmente efficace nella catalisi, determina una velocità reazione tale da impedire l'adsorbimento. Non essendoci accumulo di HMF all'interno dei pori questo non riduce l'area superficiale.

3.5.2. Spettroscopia Raman

Gli spettri Raman dei catalizzatori scaricati sono riportati in Figura 21.3; è presente anche il GO su $\gamma-Al_2O_3$ prima della reazione usato come riferimento. Tutti gli spettri sono normalizzati sulla banda G, sempre posizionata a 1590 cm^{-1} , per poter valutare le variazioni delle altre bande.

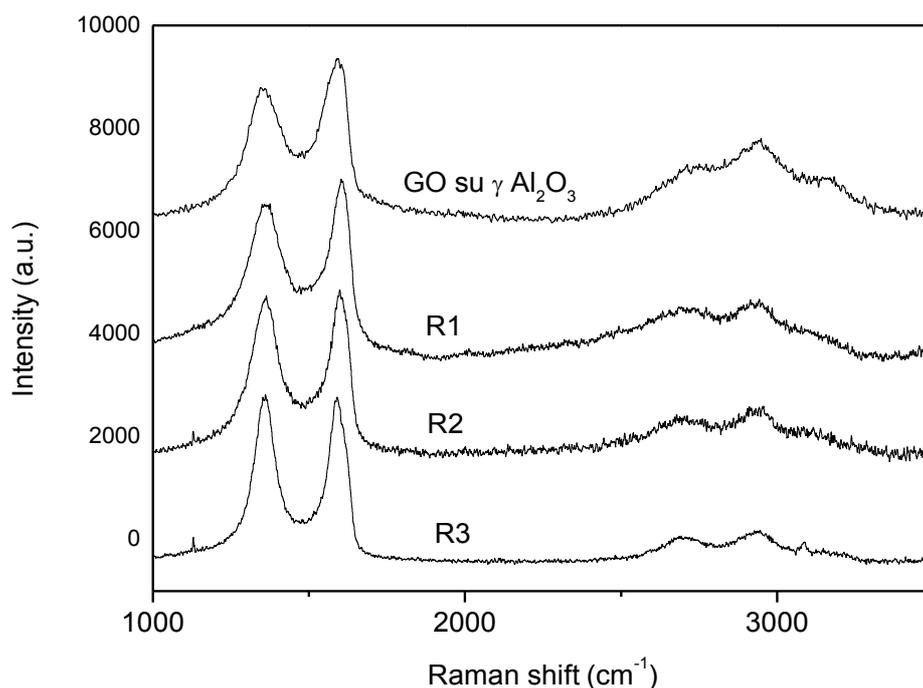


Figura 21.3. Spettri Raman dei catalizzatori scaricati e del campione di GO su γ - Al_2O_3 .

Il catalizzatore dopo la prova catalitica R1 mostra uno spettro Raman dove la banda D a 1350 cm^{-1} è meno intensa della G ma più intensa del GO non reagito; inoltre il suo profilo è più stretto e definito. Nella regione dello spettro ad alti valori di raman shift si osserva la banda 2D sensibilmente meno intensa e spostata verso numeri d'onda inferiori (2745 cm^{-1} vs 2765 cm^{-1}). Questo indica una minore interazione interplanare e un numero minore di fogli. Le bande difettive del secondo ordine D+G e 2G sono posizionate rispettivamente a 2940 cm^{-1} e 3170 cm^{-1} ma con intensità sensibilmente ridotte, in accordo col comportamento della banda 2D.

Il campione dopo reazione R2 dispone di una banda D sempre centrata a 1350 cm^{-1} ma con intensità comparabile con la banda G; questo incremento indica un aumento dei difetti all'interno del foglio, risultato accettabile se comparato ai risultati catalitici ottenuti e tenendo in considerazione la presenza del Pt. La banda 2D appare meno intensa rispetto al campione non reagito e spostata a 2745 cm^{-1} . Anche le altre bande del secondo ordine D+G (2940 cm^{-1}) e 2G (3170 cm^{-1}) sono meno intense e rispettano quanto visto per il campione R1.

Il campione R3 mostra una banda D a 1350 cm^{-1} e di intensità leggermente superiore alla banda G. Il GO in questo caso è stato impiegato come sospensione tal quale e non adeso ad un supporto; l'area accessibile ai reagenti per massa di fase attiva è sensibilmente maggiore ed i fogli stessi sono esposti all'azione diretta dell'agitatore. Questi due fattori, abbinati alle condizioni di reazione, giustificano la formazione di nuovi difetti e quindi un incremento della banda D. Le bande del secondo ordine sono tutte meno intense, sia rispetto al catalizzatore non caricato, sia rispetto ai campioni supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La banda 2D è posizionata a 2735 cm^{-1} , mostra scarsa intensità ed è poco definita; ragionamenti analoghi valgono per la banda D+G (2940 cm^{-1}) e 2G (3170 cm^{-1}). Questo comportamento indica una minore interazione dei fogli, sia per quanto riguarda le strutture grafeniche ordinate (banda 2D), sia per le interazioni tra difetti (D+G e 2G).

3.5.3. SEM-EDS

La microscopia SEM-EDS ha permesso di verificare l'interno dei catalizzatori scaricati in modo da studiare la formazione dello strato esterno scuro o il cambio di colore.

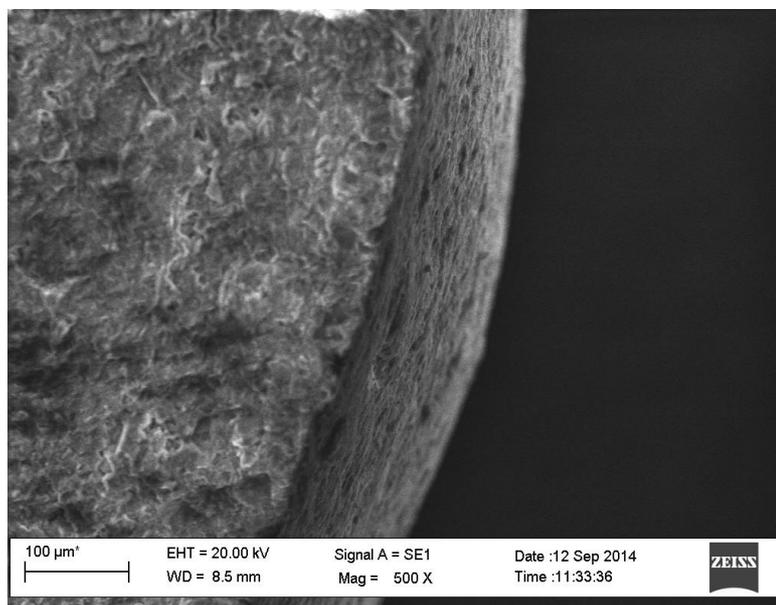


Figura 22.3. Immagine SEM del campione R1 scaricato.

In Figura 22.3 è raffigurato un dettaglio del bordo del catalizzatore R1 tagliato dopo la reazione. Analisi EDS mostrano come la percentuale in peso del C passi dal 13% wt nella parte più esterna al 27% wt a circa $50\mu\text{m}$ dal bordo per poi scendere a 4% wt nella

parte più interna dello strato. All'interno dello strato evidenziato nell'immagine SEM la percentuale in peso di C è compresa tra 2% wt e 3% wt; siccome l'interno del campione è giallo è ragionevole pensare che il composto ad essere diffuso sia l'HMF.

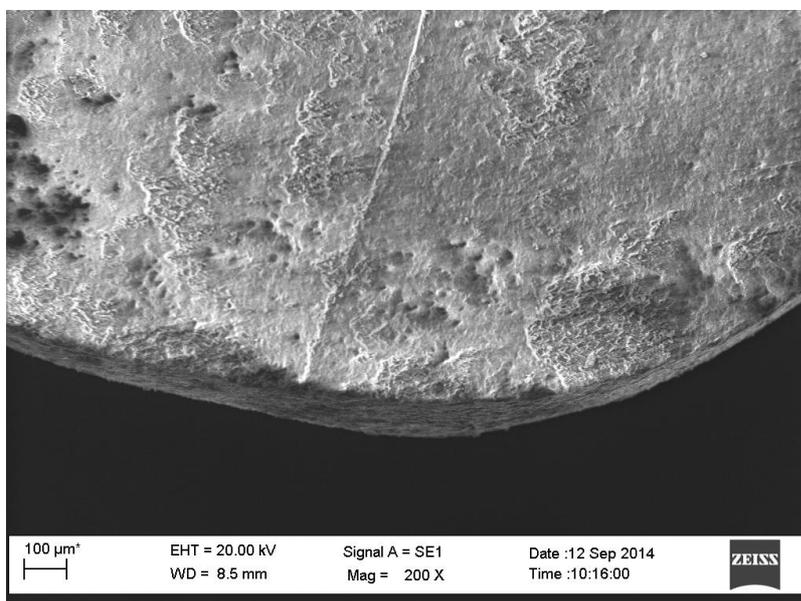


Figura 23.3. Sezione del catalizzatore R2 scaricato

Nella Figura 23.3 è rappresentata un'immagine della sezione del catalizzatore R2 usato, analisi EDS mostrano che in questa zona la percentuale di C è compresa fra il 17% wt della parte più esterna e il 2% wt della parte più interna. Le stesse analisi hanno rilevato la presenza di Pt compresa tra 4% wt a ridosso della superficie esterna e 2,6% wt nella parte interna dello strato scuro. L'anello grigio che si nota in Figura 18.3 è dato dal Pt ridotto il quale diffonde a profondità maggiori del GO; all'interno dello strato, dove la superficie è bianca, non c'è traccia né di C né di Pt.

Le immagini SEM del catalizzatore R3 sono rappresentate in Figura 24.3 – 25.3. In questo caso la sospensione di GO scaricata è stata separata dalla miscela di reazione ed asciugata prima di analizzarla. I singoli fogli di GO non sono individuabili con questa tecnica ma si riesce a vedere come, a seguito della reazione, il materiale non si sia agglomerato in particelle più piccole.

Analisi EDS hanno rilevato una composizione del materiale pari a circa 80% wt di C e 19% di O, con 1% di altri atomi residui.

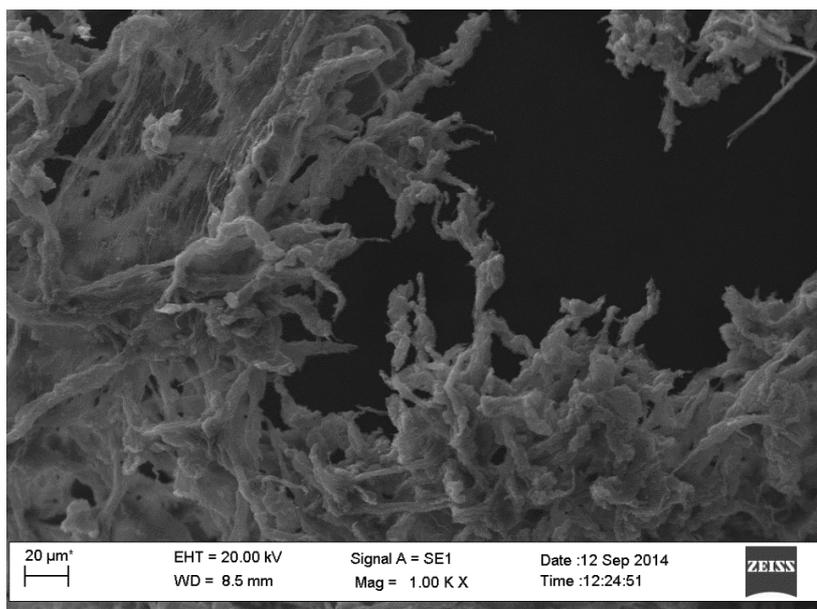


Figura 24.3. Immagine SEM del catalizzatore R3 scaricato.

Immagini del campione a maggior ingrandimento sono riportate in Figura 25.3. Il materiale dispone di una notevole conducibilità elettrica in quanto è stato possibile ottenere immagini SEM ad ingrandimento elevato anche senza aggiungere il mezzo conduttore; considerando che il GO è isolante, questo fatto indica che parte della struttura aromatica è stata ripristinata.

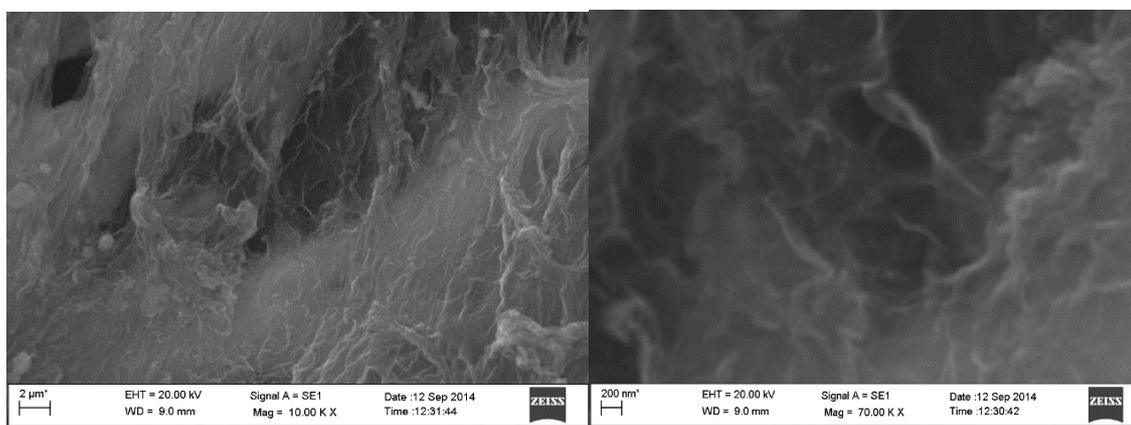


Figura 25.3. Dettagli ad elevato ingrandimento del catalizzatore R3 scaricato.

3.6. Sensori

3.6.1. Preparazione dei sensori

Come descritto nel Capitolo 2, i sensori in cui l'idrotalcite viene depositata per via potenziostatica sono stati realizzati ricoprendo inizialmente un elettrodo glassy carbon (GCE) con rGO tramite voltammetria ciclica direttamente nella sospensione di GO 1 mg/mL, aggiungendo LiClO_4 come elettrolita di supporto.

Sono stati così modificati due elettrodi depositando il GO ridotto mediante 100 (GCeRGO100HTp) e 25 (GCeRGO25HTp) cicli. Questa metodologia prevede che la deposizione e riduzione del grafene avvenga sulla superficie elettrodica del glassy carbon simultaneamente [11], e non necessita quindi di successivi passaggi per ottenere il rGO.



Figura 26.3. Elettrodo glassy carbon prima (sinistra) e dopo (destra) la riduzione del GO a 100 cicli.

Le voltammetrie registrate durante la deposizione in soluzione di GO 1g/L e LiClO_4 0,1M per il sensore GCeRGO100HTp al variare dei cicli sono rappresentate in Figura 27.3.

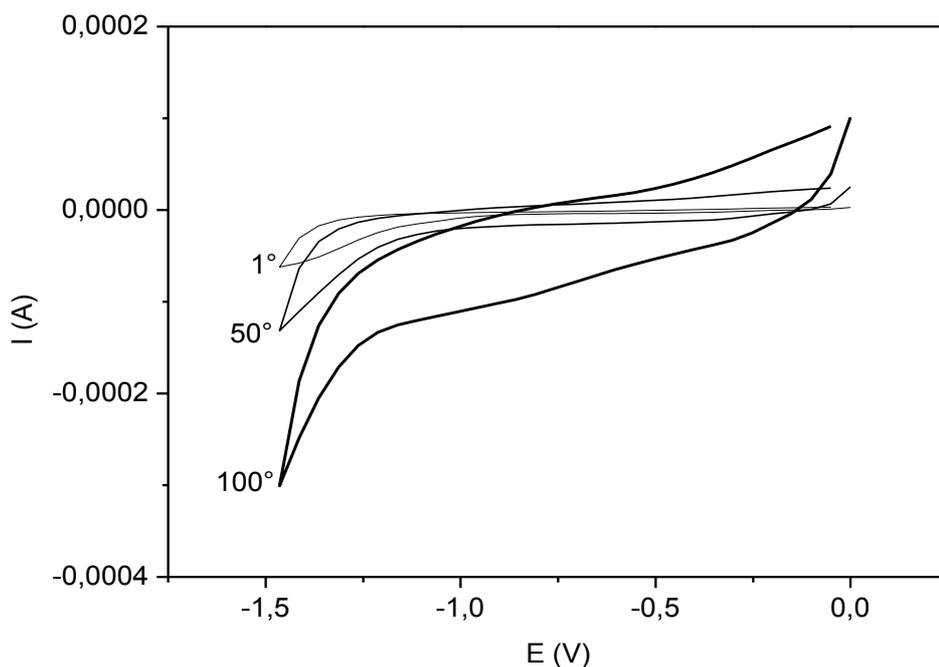


Figura 27.3. Voltammogrammi di GCE in GO dopo vari cicli (GCeRGO100HTp).

Osservando i voltammogrammi si nota un incremento della corrente capacitiva mano a mano che aumentano i cicli della sintesi. Il sensibile incremento della corrente capacitiva è dovuto sia ad un notevole incremento della superficie elettrodica, come mostrato in Figura 26.3, sia per le caratteristiche del materiale. I materiali grafenici sono infatti spesso impiegati nello sviluppo di supercapacitori [10]. La scarica catodica osservabile ai potenziali più negativi, dovuta alla riduzione sulla superficie dell'elettrodo (inizialmente glassy carbon poi col procedere della sintesi rGO) del solvente (H_2O) e del ClO_4^- ($E^0 = 1,42\text{V}$ [12]), aumenta la sua intensità con il passare dei cicli; anche tale fenomeno è attribuibile alla maggior superficie elettrodica.

In entrambe i casi si può notare fra le sovrapposizione dei cicli che questo aumento non avviene linearmente, e si ha una crescita maggiore del segnale registrato nella seconda metà della sintesi (Figura 27.3). Come si può poi notare dalle immagini riportate in Figura 26.3, oltre che in altezza, la crescita dello strato depositato procede anche lateralmente, determinando così un incremento geometrico della superficie elettroattiva molto considerevole. Queste osservazioni portano quindi a pensare che la crescita radiale dell'rGO non avvenga immediatamente, ma soltanto quando il film depositato sul GCE diventa sufficientemente spesso da permetterne anche la crescita ai lati, comportando

quindi un aumento maggiore delle correnti registrate nei secondi 50 cicli della sintesi a causa del forte aumento di area elettroattiva.

Si è quindi deciso di diminuire il numero dei cicli della sintesi al fine di non permettere la crescita radiale del film di rGO.

Le voltammetrie ottenute per la preparazione del sensore GCeRGO25HTp sono riportate in Figura 28.3.

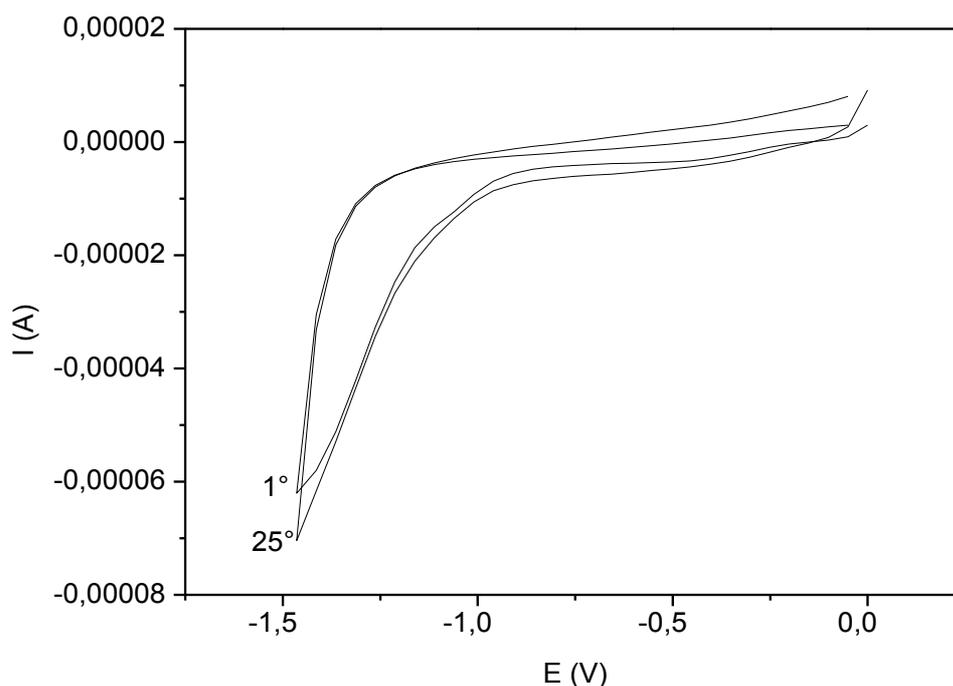


Figura 28.3. Voltammogrammi di GCE in GO ad inizio e fine riduzione (GCeRGO25HTp).

Come ci si poteva aspettare sono presenti meno differenze nel segnale registrato tra inizio e fine sintesi rispetto al GCeRGO100HTp, in quanto, diminuendo il numero di cicli di deposizione, la quantità di rGO depositato è inferiore, e anche qui si nota un incremento della corrente capacitiva e della scarica anodica. In questo caso il numero di cicli ridotto non ha permesso la crescita radiale del film di rGO, non permettendo quindi il forte aumento della superficie elettrodica, ma semplicemente modificando soltanto la superficie del GCE.

Per meglio valutare l'efficacia della modifica della superficie elettrodica, sono state condotte voltammetrie cicliche in soluzione acquosa di $K_3Fe(CN)_6$ 2 mM in KNO_3 0,1 M

per poter studiare le differenze di comportamento tra la superficie del glassy carbon e quella ricoperta di rGO.

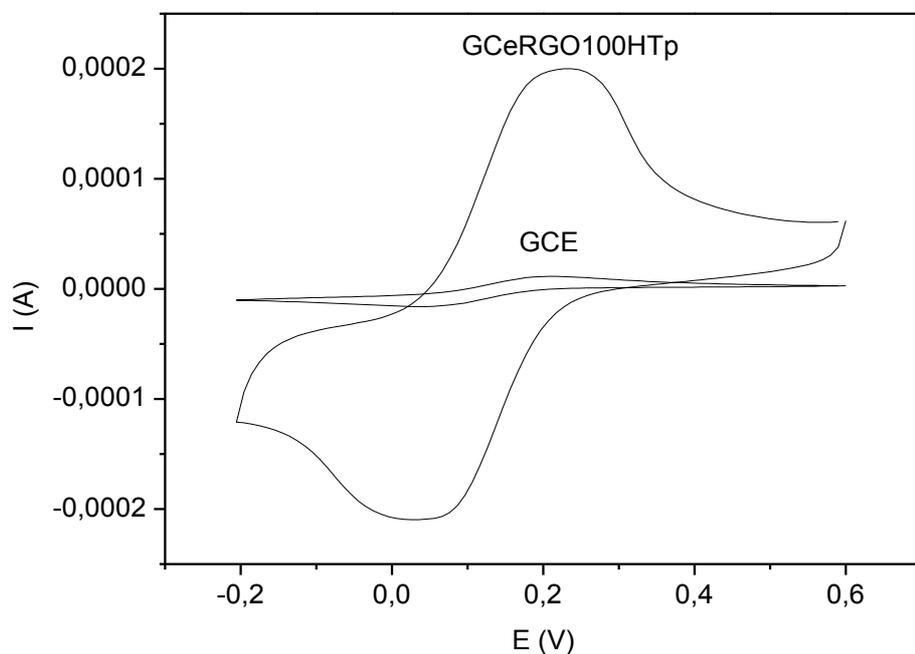


Figura 29.3. Voltammogrammi del GCE in $K_3Fe(CN)_6$ 2 mM pre e post la deposizione del rGO a 100 cicli.

I voltammogrammi in $K_3Fe(CN)_6$ per il GCeRGO100HTp sono riportati in Figura 29.3. Come ci si aspettava, comparando il ventesimo ciclo ottenuto utilizzando GCE con lo stesso ottenuto utilizzando il GCE ricoperto di rGO si nota ancora un notevole incremento della corrente capacitiva. Le intensità dei picchi anodico e catodico, che risultano molto slargati, aumentano di circa 10 volte, anche questo fatto è correlabile all'incremento di area elettrodica oltre che con le migliori caratteristiche elettroniche del grafene ossido ridotto.

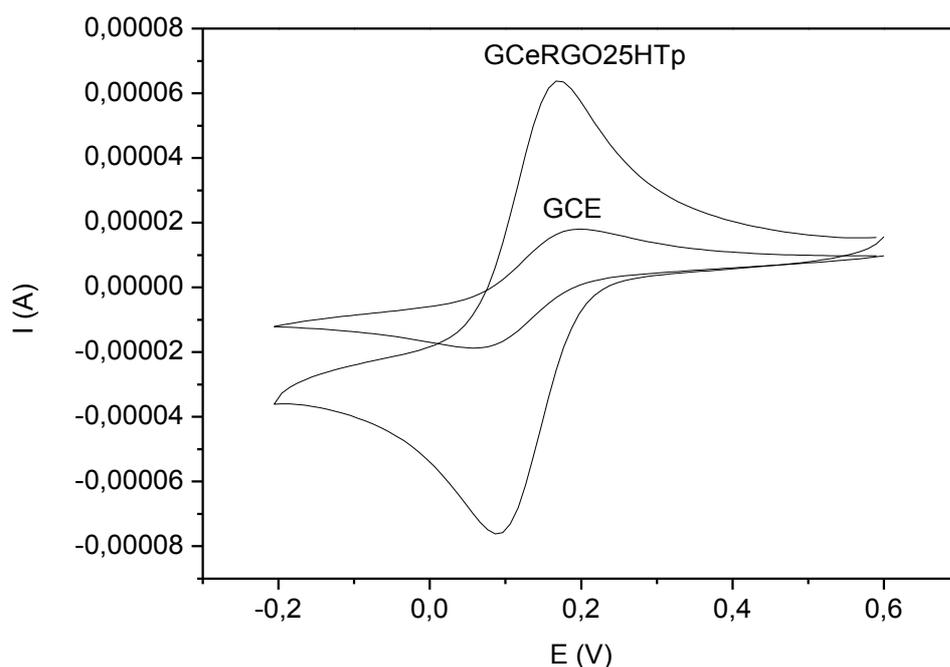


Figura 30.3. Voltammogrammi del GCE in $K_3Fe(CN)_6$ 2 mM pre e post la deposizione del rGO a 25 cicli.

I voltammogrammi in $K_3Fe(CN)_6$ per il GCeRGO25HTp sono riportati in Figura 30.3. Anche in questo caso è presente un sensibile incremento della corrente capacitiva e delle correnti di picco, sebbene gli incrementi siano minori. Questo comportamento conferma che l'abbassamento del numero di cicli della sintesi non permette una crescita del film tale da modificare sensibilmente le dimensioni geometriche della superficie elettroattiva, ma modifica solamente la superficie del GCE. Dopo la modifica dell'elettrodo, il ΔE fra i due picchi diminuisce di 63 mV (passando da 145mV a 82 mV), dimostrando quindi che la deposizione del rGO migliora effettivamente le proprietà della superficie favorendo lo scambio elettronico.

Gli elettrodi utilizzati in queste prove hanno permesso l'estrazione della testina di glassy carbon dal sostegno di Teflon, permettendo così anche l'utilizzo di tecniche di caratterizzazione diverse da quelle elettrochimiche. Lo strato di rGO depositato è stato analizzato con spettrometria Raman e lo spettro ottenuto è riportato in Figura 31.3.

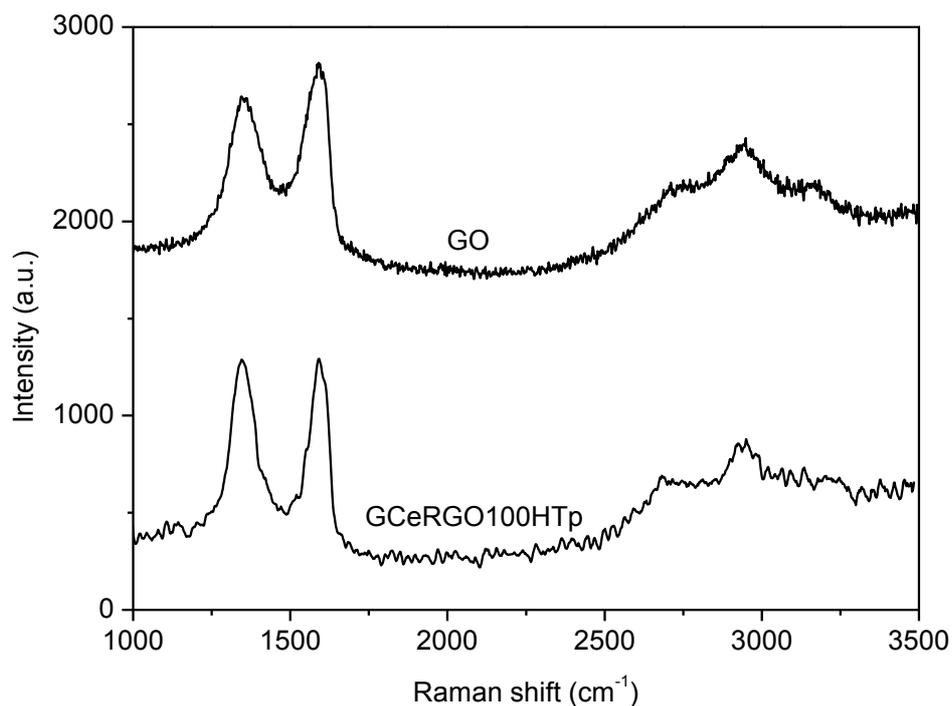


Figura 31.3. Spettro Raman del rGO su GCE ridotto a 100 cicli via CV vs GO su Pt.

I due spettri Raman sono stati normalizzati sulla banda G che in entrambi i casi si trova a 1595 cm^{-1} . Rispetto al GO su Pt si nota che la banda D posizionata a 1350 cm^{-1} è più stretta e più intensa, indice della formazione di difetti all'interno dei fogli. La banda 2D nel GCErGO100HTp è localizzata a 2685 cm^{-1} mentre nel GO si trova a 2740 cm^{-1} ; questo shift è dovuto ad un minor numero di strati impilati che quindi determinano un'interazione grafitica minore. A 2940 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} sono presenti le bande defect sensitive D+G e 2G nella stessa posizione del GO e con intensità paragonabili. L'analisi delle bande suggerisce che il GO ha subito sensibili trasformazioni; la riduzione elettrochimica implica la formazione di difetti all'interno dei fogli (banda D) ma la posizione ed intensità delle bande di secondo ordine (2D, D+G e 2G), paragonate ai campioni ridotti con altre tecniche (Figura 21.3), suggeriscono che l'organizzazione degli strati avviene con discreta regolarità.

Entrambe gli elettrodi preparati e caratterizzati precedentemente sono stati ulteriormente modificati al fine di fabbricare i veri e propri sensori. L'idrotalcite $\text{Ni/Al} = 3/1$ è stata quindi depositata tramite cronoamperometria a $-0,9\text{V}$ per 60s utilizzando la procedura descritta nel Capitolo 2.

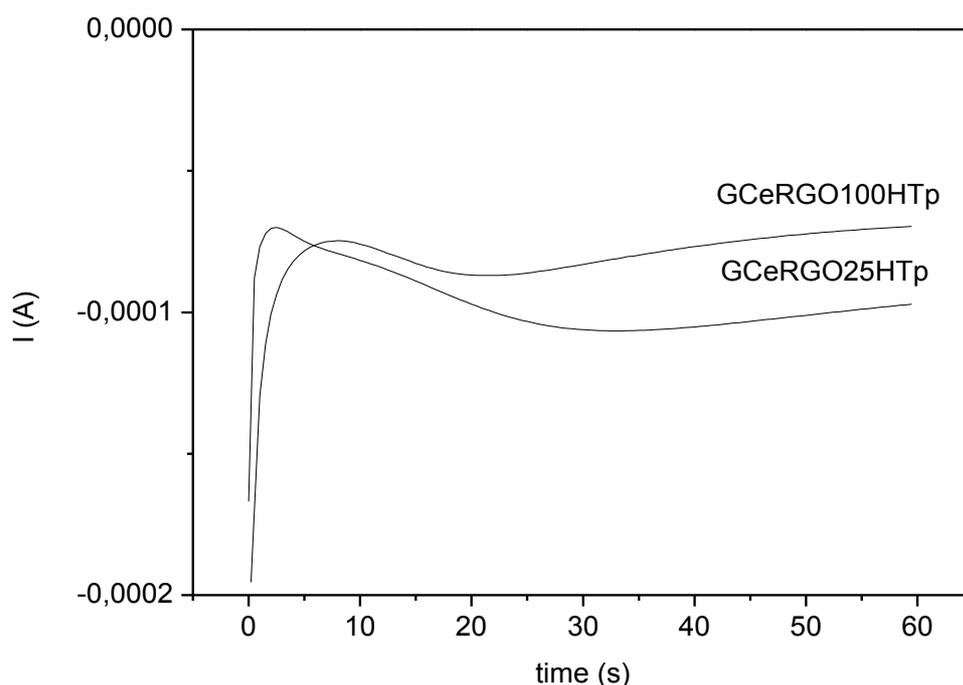


Figura 32.3. Cronoamperometrie di deposizione dell'idrotalcite sui due elettrodi con rGO.

Le curve delle cronoamperometrie di sintesi dell'idrotalcite riportate in Figura 32.3 mostrano, per entrambi gli elettrodi, un comportamento comparabile. Subito dopo l'applicazione del potenziale catodico si nota un passaggio di corrente molto intenso: questo comportamento è dovuto al processo di riduzione dei nitrati, che si trovano inizialmente a ridosso dell'elettrodo e poi devono migrare dal bulk della soluzione per gradiente di concentrazione. Come spiegato nella sezione introduttiva, la riduzione dei nitrati e dell'acqua determinano un incremento del pH che porta alla precipitazione dell'idrotalcite. La successiva flessione del valore di corrente è probabilmente dovuta all'inizio della deposizione dell'idrotalcite, che porta ad una modifica della superficie elettrodica, influenzando così i processi di trasferimento di carica.

Entrambe gli elettrodi GCE/rGO-LDH così realizzati sono stati successivamente testati come sensori amperometrici per la rilevazione del glucosio in soluzione.

Prima di effettuare i test, sono anche stati preparati anche degli elettrodi modificati per codeposizione, riducendo quindi il processo di preparazione ad un unico passaggio. Siccome la voltammetria ciclica per ridurre il GO lavora nella finestra di potenziale compresa tra -1,436 V e 0 V, la riduzione dei nitrati, necessaria per la deposizione

dell'idrotalcite, viene effettuata ad ogni ciclo. Come si può vedere dai potenziali riportati nella parte introduttiva, i valori sono più positivi rispetto alla finestra di potenziale usata, ad eccezione di quello di riduzione dell'acqua e quello della riduzione dei nitrati ad ammonio in ambiente neutro; il potenziale minimo della voltammetria è però ben più negativo. Tutte le reazioni avverranno quindi durante la sintesi, anche se con intensità diverse in funzione del potenziale applicato in un determinato istante. Rispetto ad un approccio potenziostatico, in questo caso avremo però un minore controllo sull'aumento del pH sulla superficie dell'elettrodo, poichè la variazione del potenziale porterà ad un'oscillazione della velocità di riduzione dei nitrati.

Sono stati preparati sensori in cui rGO e idrotalcite sono stati depositati per 25, 50 e 100 cicli; inoltre è stato preparato un sensore con questo metodo senza rGO con la sola idrotalcite depositata a 100 cicli.

Il voltammogramma della codeposizione a 100 cicli è riportato in Figura 33.3.

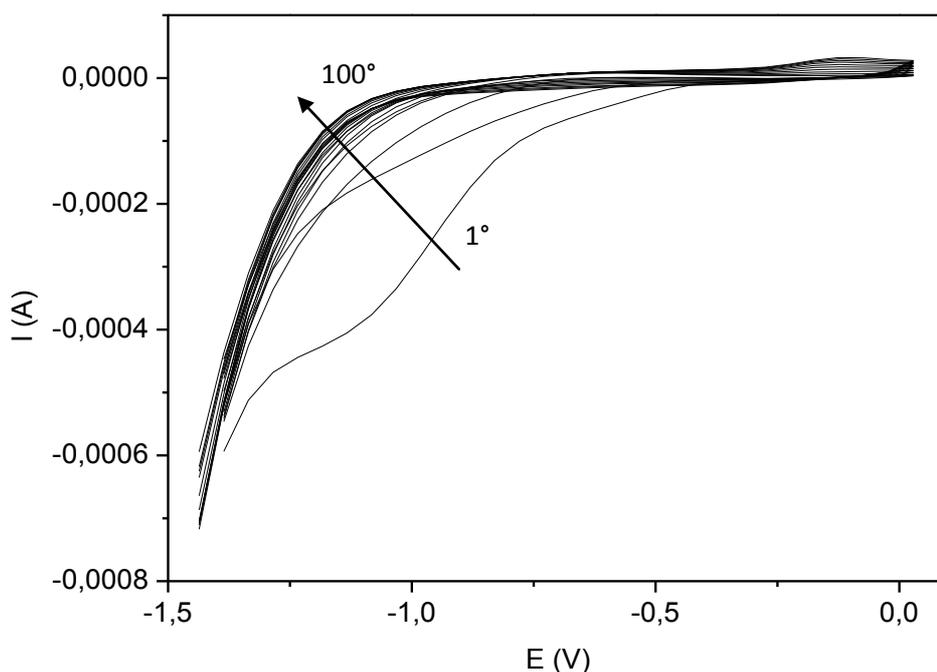


Figura 33.3. Evoluzione della preparazione GCeRGOHT100.

A differenza delle sintesi condotte in precedenza depositando il solo rGO, nel primo ciclo di deposizione si nota una larga spalla posizionata tra - 0,7V e - 1,3V nella semicurva di riduzione; questo passaggio di corrente è attribuibile alla riduzione dei

nitrati sulla superficie del GCE, non essendo stato individuato precedentemente nelle voltammetrie in cui veniva depositato solamente il rGO dove i nitrati non erano presenti. Questa spalla sparisce comunque nei cicli successivi, dove il sistema tende decisamente a stabilizzarsi; in paragone alle curve ottenute depositando il rGO la corrente capacitiva risulta sicuramente inferiore, così come l'intensità della scarica anodica. Queste osservazioni sembrano confermare quindi che la superficie del GCE sta effettivamente venendo modificata in maniera diversa, anche se la maggiore intensità di corrente catodica, soprattutto a potenziali molto negativi, sarà influenzata dalla maggiore tendenza a ridursi dei nitrati rispetto all'anione perclorato. In questo caso la scarica anodica raggiunge infatti intensità fino a $-0,60$ mA, mentre durante la riduzione del solo rGO, dove al posto dei nitrati è stato impiegato il LiClO_4 come elettrolita di supporto, si raggiunge un'intensità solo $-0,25$ mA (Figura 34.3).

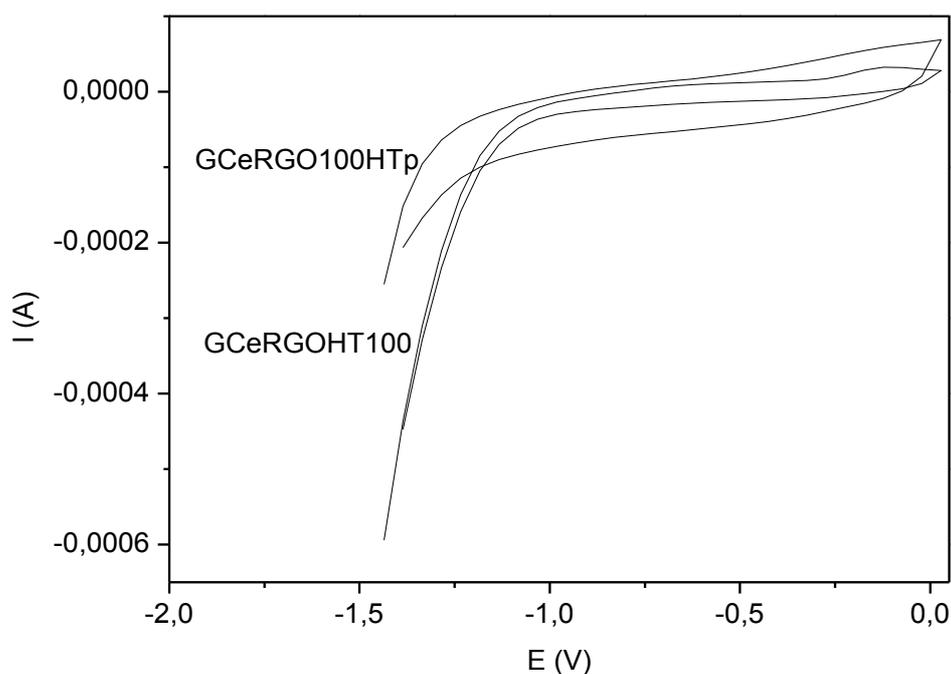


Figura 34.3. Paragone sul ciclo 100 di deposizione con e senza idrotalcite

25°

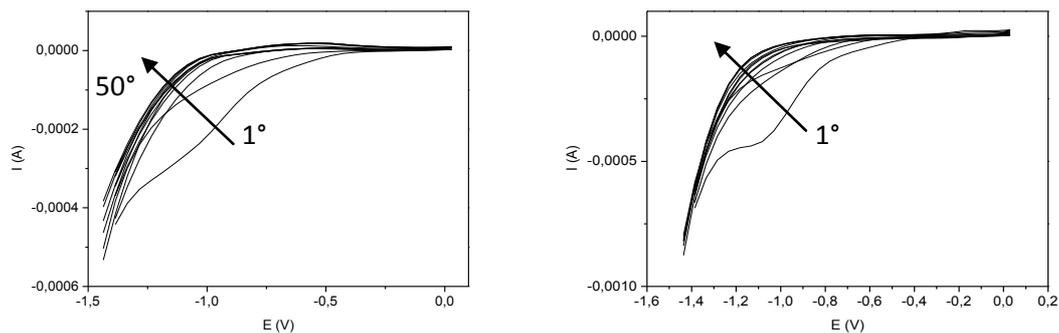


Figura 35.3. Evoluzioni della preparazione di GCeRGOHT50 (a sinistra) e GCeRGOHT25 (a destra).

I grafici della preparazione degli elettrodi a 25 e 50 cicli sono riportati in Figura 35.3. Dai due grafici risulta una situazione comparabile alla codeposizione a 100 cicli (Figura 33.3); le differenze di intensità sono attribuibili a all'utilizzo di un elettrodo diverso. Bisogna sottolineare come per GCeRGOHT25 la superficie elettrodica costituita dal rGO al termine della sintesi è analoga a quella del glassy carbon mentre per GCeRGOHT50 si ha la copertura anche di parte del teflon.

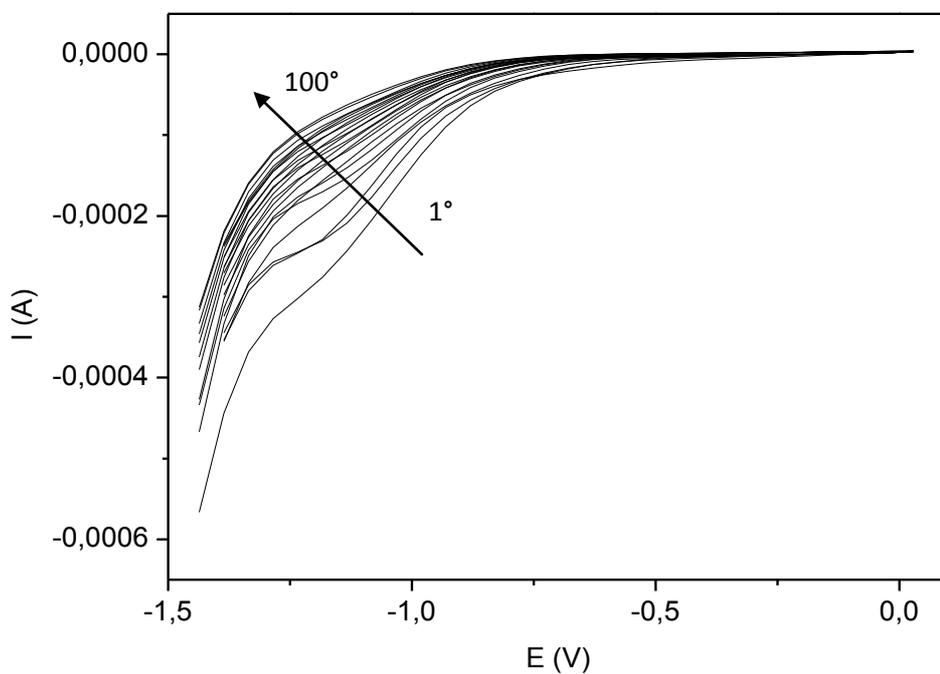


Figura 36.3. Deposizione dell'idrotalcite tramite voltammetria (GCeHT100).

Le deposizioni della sola idrotalcite su GCE per 100 cicli è riportata in Figura 36.3. Anche in questo caso è visibile la spalla associata precedentemente al processo di riduzione dei nitrati su glassy carbon. Non venendo depositato simultaneamente il rGO in questo caso è possibile vedere la diminuzione della spalla mano a mano che la superficie del GCE viene ricoperta dal composto idrossilico. La corrente capacitiva non incrementa come negli altri sensori in quanto non è presente lo strato di rGO che ne porta all'incremento.

3.6.2. Test di determinazione del glucosio

Prima di effettuare i test per verificare la risposta degli elettrodi preparati alla concentrazione di glucosio in soluzione, sono state effettuate delle voltammetrie in NaOH in presenza ed in assenza di glucosio al fine di poter identificare il potenziale di lavoro per il sensore amperometrico, cioè dove il nickel mostra la sua attività elettrocatalitica. I voltammogrammi sotto riportati mostrano il differente comportamento dell'elettrodo GCERGOHT25 rispetto ad un GCE non modificato (Figura 37.3).

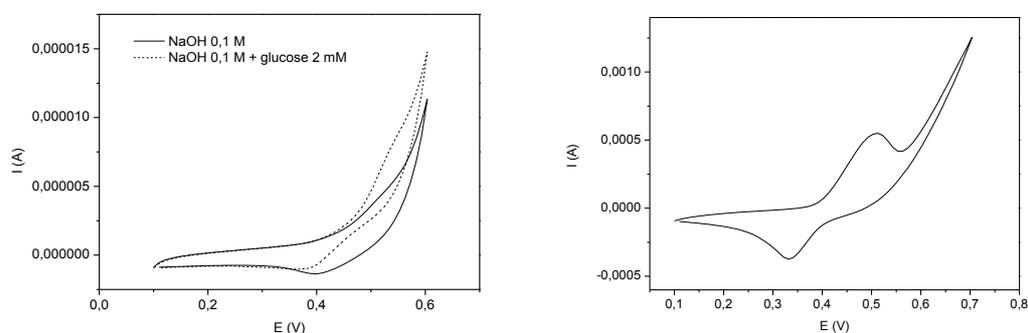


Figura 37.3. Caratterizzazione tramite voltammetria ciclica in NaOH 0,1M su GCE (sinistra) e GCERGOHT25 (destra).

Le voltammetrie su glassy carbon sono state registrate tra 0,1V e 0,6V a 50mV/s. I risultati, riportati in Figura 37.3, mostrano, nel caso del GCE (sinistra), un picco largo e poco intenso centrato a 0,4 V nella semicurva di riduzione e nessun picco nella semicurva di ossidazione. La presenza del glucosio cambia il profilo delle curve ma non mostra la comparsa di picchi definiti; in entrambi i casi è presente la scarica anodica del solvente. Questo comportamento, evidenzia la necessità di ricoprire l'elettrodo con un

materiale differente, poichè con il GCE non modificato non risulta sfruttabile per la valutazione della concentrazione di glucosio in soluzione.

Il comportamento del GCERGOHT25 è riportato in Figura 37.3 a destra. La voltammetria è stata registrata tra 0,1V e 0,7V a 10mV/s in modo da determinare il potenziale in cui si ha l'ossidazione del Ni(II) in questo sistema. Il grafico mostra due picchi posizionati a 0,52V nella semicurva anodica e a 0,33V nella semicurva catodica. Nuovamente è presente la scarica anodica del solvente anche se circa 100 volte più intensa, probabilmente a causa della migliore conduzione elettronica del rGO rispetto al GCE.

Dato che l'ossidazione del Ni(II) a Ni(III) avviene a 0,52V, si è deciso usare questo valore per i test amperometrici per poterne sfruttare le proprietà di elettrocatalizzatore. Come riportato in letteratura [9], in una più avanzata fase dello studio sarebbe comunque opportuno valutare il potenziale a cui si ottengono effettivamente efficienza e prestazioni migliori.

3.6.2.1. GCERGO100HTp

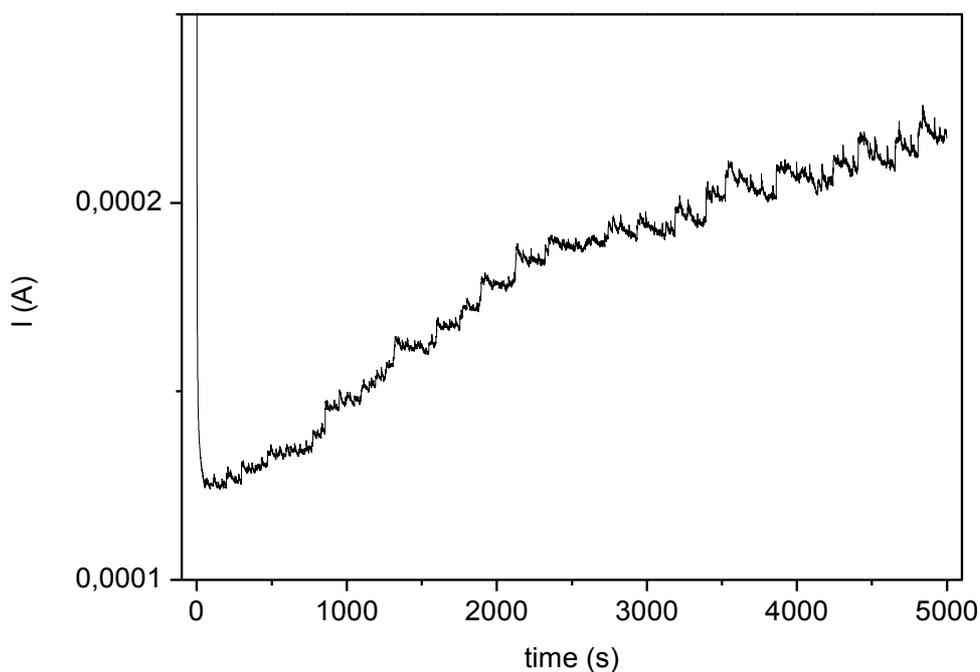


Figura 38.3. Test di rilevazione del glucosio sul sensore GCERGO100HTp.

Il test effettuato sul sensore preparato in due step con rGO depositato per 100 cicli è riportato in Figura 38.3. La risposta alle aggiunte di glucosio risulta essere particolarmente rumorosa, in particolare per le concentrazioni più elevate; le aggiunte sono tutte effettuate in maniera tale da essere equivalenti ad un aumento della concentrazione di analita di 0,5 mM. Per le prime aggiunte si nota una risposta inferiore alle successive, fatto che indica che non vi è una risposta lineare a basse concentrazioni e quindi un limite di rilevabilità alto. Le aggiunte superiori a una concentrazione di glucosio 5 mM (aggiunta effettuata a circa 2000s), mostrano una risposta poco stabile, con il valore di corrente che tende sempre a decrescere senza raggiungere un valore stabile. Si può quindi affermare che siamo vicini al limite superiore di rilevabilità del sensore. Da una concentrazione di 6,5 mM (individuabile nel grafico a circa 2600 s) questa diminuzione è continua e impedisce all'intensità di stabilizzarsi, rendendo il sensore inutilizzabile. Dalle misure effettuate è possibile asserire che le prestazioni di questo sensore sono ridotte al range di concentrazione da 2 a 5 mM, con plateau di corrente molto rumorosi.

3.6.2.2. GCERGO25HTp

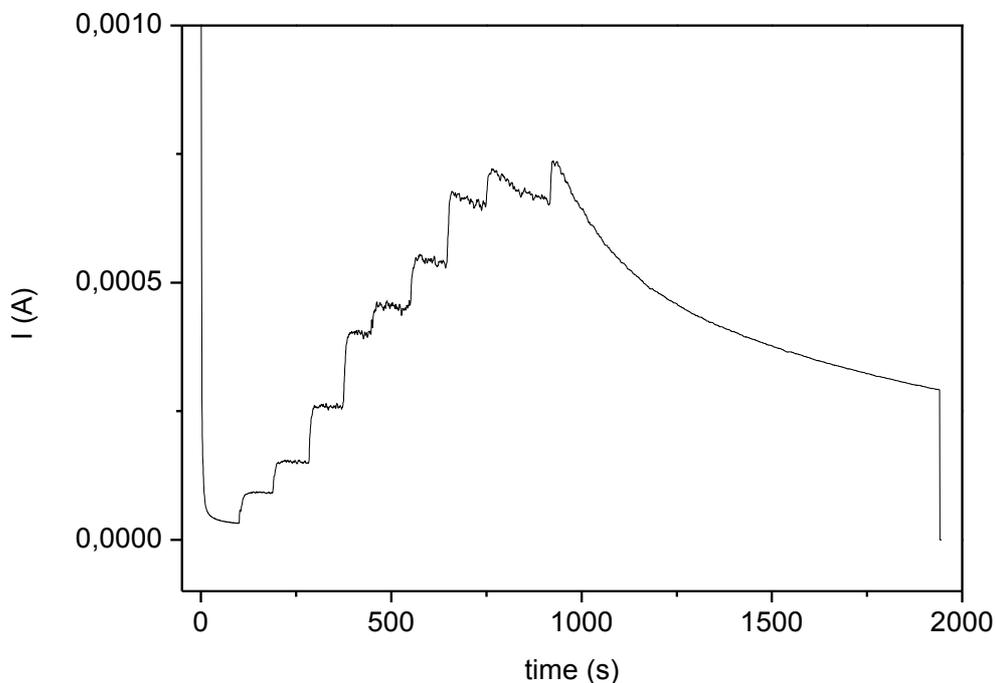


Figura 39.3. Test di rilevazione del glucosio sul sensore GCERGO25HTp.

Il test effettuati utilizzando il sensore preparato sempre impiegando una procedura a due step, ma dove il rGO viene depositato per 25 cicli è riportato in Figura 39.3.

Questo sensore risponde abbastanza bene alle prime aggiunte, con segnale stabile e poco rumoroso. Dall'aliquota corrispondente a una concentrazione di glucosio 0,5 mM, si nota l'instabilità del valore di corrente successivo all'aggiunta, comportamento già osservato per il sensore GCERGO100HT (Figura 38.3). Dopo altre due aggiunte si può poi notare come vi sia una forte deriva della corrente che porta ad una perdita di prestazioni irreversibile. Questo probabilmente è dovuto alla rottura del film o comunque ad una modifica della sua struttura tale da non permetterne più l'utilizzo. In questo caso la bassa resistenza e stabilità durante l'utilizzo permettono di affermare che questo non è il metodo di preparazione ottimale per ottenere un buon sensore.

3.6.2.3. GCERGOHT100

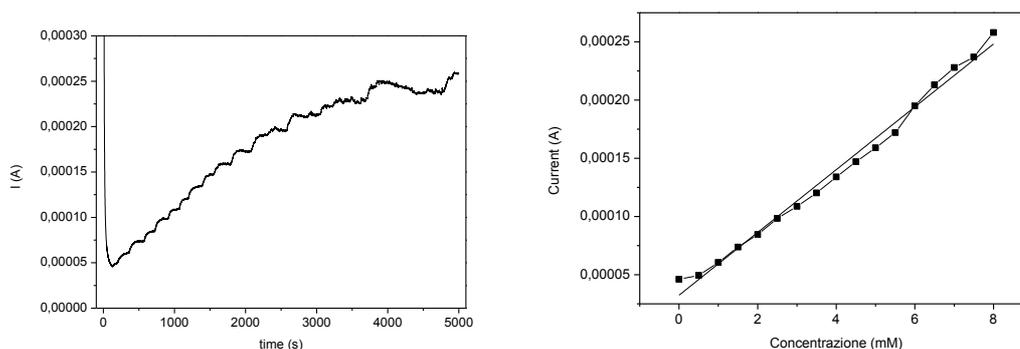


Figura 40.3. Test di rilevazione del glucosio sul sensore GCERGOHT100 (sinistra) e retta di taratura (destra)

Il test sul sensore realizzato per codeposizione a 100 cicli è riportato in Figura 40.3.

In questo sensore sono state effettuate solo aggiunte equivalenti a concentrazione di glucosio 0,5 mM e quindi la zona a bassa concentrazione non è stata studiata nel dettaglio. Il sensore GCERGOHT100 mostra una risposta molto più lineare rispetto ai sensori fabbricati su due step. Il segnale, riportato nella retta di taratura, è lineare e costante nel range compreso tra 0,5 mM e 8 mM; la sensibilità, ovvero la pendenza della retta di taratura ottenuta riportando in grafico l'aumento della corrente rispetto alla concentrazione di glucosio in soluzione, è di $3,2 \cdot 10^{-5}$ A/mM.

3.6.2.4. GCERGOHT50

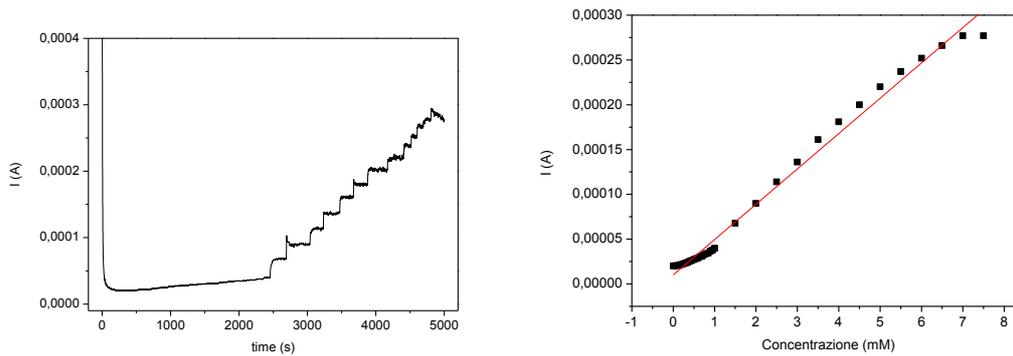


Figura 41.3. Test di rilevazione del glucosio sul sensore GCERGOHT50 (sinistra) e retta di taratura (destra)

I risultati ottenuti utilizzando il sensore realizzato per codeposizione a 50 cicli è riportato in Figura 41.3. Questo sensore mostra delle ottime prestazioni, con un risposta apprezzabile anche per le prime aggiunte. A partire da una concentrazione di glucosio pari a 4 mM (nella Figura 41.3 effettuata a circa 4000 s) la corrente diventa meno stabile e la risposta più rumorosa. La retta di taratura è riportata in Figura 41.3 a destra; la risposta può essere considerata lineare da 0,5 mM a 7 mM, mentre oltre tale valore la corrente misurata decade senza stabilizzarsi (visibile nell'ultima aggiunta in Figura 41.3). La sensibilità risulta $3,9 \cdot 10^{-5}$ A/mM.

3.6.2.5. GCERGOHT25

Il test sul sensore realizzato sempre per codeposizione ma diminuendo ulteriormente il numero di cicli della sintesi a 25 è riportato in Figura 42.3.

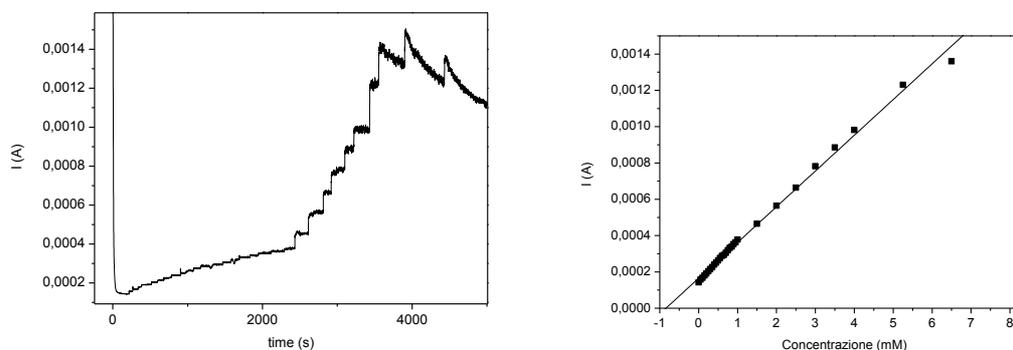


Figura 42.3. Test di rilevazione del glucosio sul sensore GCERGOHT25 (sinistra) e retta di taratura (destra).

Il sensore GCERGOHT25 mostra elevata sensibilità fin dalla più bassa concentrazione di glucosio con una rumorosità del segnale accettabile. La retta di taratura, riportata in Figura 42.3 a destra, risulta lineare da 0,05 mM a 7 mM. La sensibilità è $1,97 \cdot 10^{-4}$ A/mM.

Confrontando i dati ottenuti in tutte le prove precedenti, grazie alla miglior sensibilità, alla stabilità della misura e al range di linearità questo sensore può essere considerato il migliore tra quelli realizzati in questo studio.

Il sensore riportato in letteratura con l'idrotaclite depositata per via potenziostatica risponde linearmente da 0,01 a 1,2 mM e ha una sensibilità di $4,6 \cdot 10^{-4}$ A/mM [10]; la sensibilità di quest'ultimo è oltre il doppio rispetto al GCeRGOHT25 ma il range di utilizzo è circoscritto a concentrazioni molto più basse. Dato che per il sensore con rGO non sono stati studiati valori di concentrazione inferiori a 0,05 mM, non è da escludere che comunque abbia un miglior limite di rilevabilità.

La codeposizione del grafene ossido ridotto e della fase idrotalcitica portano alla produzione di un sensore più stabile rispetto a quanto osservato in caso di deposizione sequenziale, dove invece si era osservata la perdita di prestazione del film depositato dopo solo poche aggiunte. Il minore numero di cicli di sintesi ha poi migliorato ancora le prestazioni analitiche. Si può supporre, date anche le prove eseguite depositando solamente il rGO che una sintesi più breve porti alla deposizione di un film più sottile, che favorisce lo scambio elettronico alla superficie dell'elettrodo e che porta quindi a migliori prestazioni. Purtroppo non è stato possibile effettuare ulteriori prove di caratterizzazione dei film depositati a causa della natura degli elettrodi impiegati. In questo caso infatti non era possibile estrarre il GCE dall'involucro, rendendo impossibili analisi quali SEM-EDS o Raman.

Da notare che con questo sensore si sono ottenute buone prestazioni anche rispetto a dati riportati in letteratura [10], ottenendo un maggiore intervallo di linearità anche se con un sensibilità più bassa. E' probabile quindi che un'ottimizzazione della procedura di sintesi possa portare in futuro a risultati molto soddisfacenti nel miglioramento delle prestazioni. Date le migliori prestazioni ottenute, si è deciso quindi di reimpiegare questo elettrodo in un'ulteriore test per verificarne la stabilità di prestazioni. L'elettrodo è stato provato nuovamente a distanza di 3 giorni; nel periodo compreso tra le prove è stato mantenuto all'aria, asciutto e coperto dalla polvere.

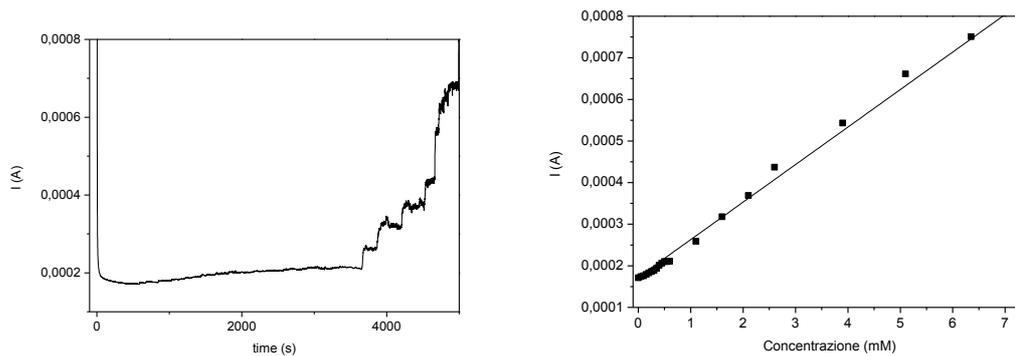


Figura 43.3. Test di costanza prestazionale sul sensore GCErGOHT25 (sinistra) e retta di taratura (destra).

Dal test (Figura 43.3 a sinistra) emerge un segnale stabile e poco rumoroso fino a 7 mM; oltre si nota l'inizio della degradazione del segnale e la diminuzione della corrente. La risposta, riportata in Figura 43.3 a destra, può essere considerata lineare nel range 0,05 – 7 mM con una sensibilità di $9,02 \cdot 10^{-5}$ A/mM. Questa prova mostra una buona linearità di rendimento ma la sensibilità risulta dimezzata. L'uso o la conservazione all'aria hanno quindi influito negativamente sulle prestazioni del sensore. Non è stato possibile proseguire con ulteriori test, ma in una fase successiva dello studio sarà utile studiare quali possono essere metodi di conservazione tali da mantenere inalterate le proprietà del film depositato e di un'ottimizzazione della procedura tale da permettere la deposizione di un film più stabile.

3.6.2.6. GCEHT100

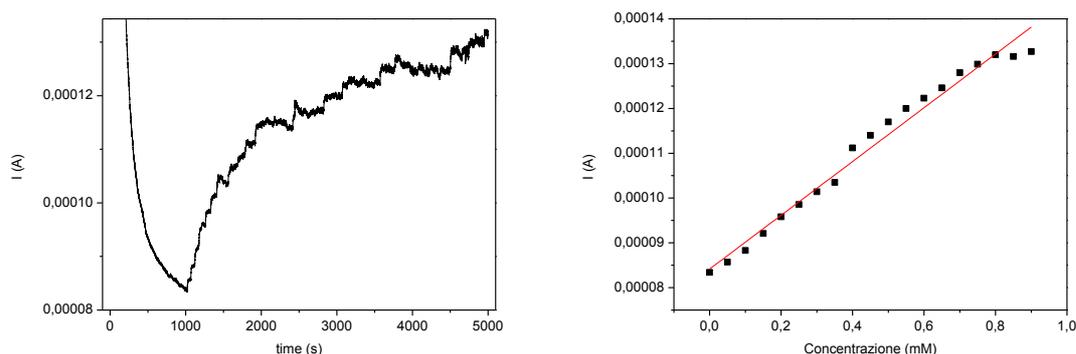


Figura 44.3. Test di rilevazione del glucosio sul sensore GCEHT100 (sinistra) e retta di taratura (destra)

Il test sul sensore realizzato depositando solamente l'idrotalcite per 100 cicli è riportato in Figura 44.3. Il segnale registrato utilizzando questo sensore è decisamente rumoroso;

mentre per le basse concentrazioni la risposta è elevata e stabile, a partire da una concentrazione pari a 0,55mM (aggiunta effettuata circa a 2000s) la corrente non si stabilizza più e quindi il sensore diventa inutilizzabile. Per questo motivo, imputabile forse alla degradazione del film non è stato possibile lavorare oltre concentrazione di glucosio 1 mM. La retta di taratura è riportata in Figura 44.3 a destra; questo sensore è indubbiamente dotato della miglior risposta ma dispone di un range di impiego (0,05 – 0,9 mM) molto ridotto. La sensibilità misurata è $6,0 \cdot 10^{-5}$ A/mM.

Il sensore preparato per via potenziostatica con un'idrotalcite contenente Ni eAl mostra una risposta lineare nel range compreso tra 0,01 e 1,2 mM e una sensibilità di $4,6 \cdot 10^{-4}$ A/mM [10]. In confronto a dati riportati in letteratura per sensori basati sempre su un'idrotalcite contenente Ni e Al ma depositata per via potenziostatica [10], i risultati ottenuti in questo caso sono più deludenti, sia in termini di sensibilità che in termini di intervallo di linearità. Questo probabilmente perchè la voltammetria, come già affermato in precedenza, è una tecnica che permette un minore controllo sulla deposizione dell'idrotalcite, provocando probabilmente una minore uniformità e una minore aderenza e stabilità del film depositato. Queste supposizioni purtroppo non sono state confermate a causa dell'impossibilità di eseguire ulteriori caratterizzazioni a causa della geometria dell'elettrodo impiegato.

Il confronto di questi risultati con quelli ottenuti codepositando rGO e LDH portano a pensare che il materiale grafenico stabilizzi maggiormente l'idrossido misto, inglobandolo forse nella sua struttura, e portando alla produzione di sensori amperometrici dalle caratteristiche nettamente migliori.

3.7. Bibliografia

- [1] K. Krishnamoorthy et. al.: The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. CARBON 53 (2013) 38–49
- [2] Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. Phys. Rev. B 61, 14095–14107 (2000).
- [3] T.-T. Wu, J.-M. Ting / Surface & Coatings Technology 231 (2013) 487–491
- [4] Lucas CH, Peinado AJL, Gonzalez DL, Cervantes MLR, Aranda RMM. Study on oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization. Carbon 1995;33:1585–92.
- [5] G. Venugopal et al. / Materials Chemistry and Physics 132 (2012) 29– 33
- [6] John McMurry: Chimica Organica. 7a edizione Piccin 2009.
- [7] L.M. Malard et al. / Physics Reports 473 (2009) 51_87

- [8] [dx.doi.org/10.1021/cr4007347](https://doi.org/10.1021/cr4007347) | Chem. Rev. 2014, 114, 6179–6212
- [9] E. Scavetta et al. / Journal of Electroanalytical Chemistry 722-723 (2014) 15–22
- [10] Y Hernandez, S Pang, X Feng, and K Müllen, Max Planck Institute for Polymer Research, Mainz, Germany
- [11] J. Molina et al.: Synthesis of Pt nanoparticles on electrochemically reduced graphene oxide by potentiostatic and alternate current methods. MATERIALS CHARACTERIZATION 89(2014) 56–68
- [12] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Standard potentials in aqueous solution, Dekker: New York, 1985.

4. CONCLUSIONI

La ricerca condotta durante questo lavoro di tesi ha dimostrato le applicazioni dell'ossido di grafene in applicazioni nei campi della catalisi e della elettrochimica, in particolare nella produzione di BHMF a partire da HMF, e la preparazione di sensori amperometrici per determinare la concentrazione del glucosio.

La caratterizzazione tramite XRD, ATR, Raman e SEM-EDS ha evidenziato che il materiale di partenza ha sia un alto grado di ossidazione, dovuto alla presenza di gruppi funzionali come alcol, etere, epossido e acido carbossilico, sia una presenza significativa di difetti. A seguito di trattamenti termici a diverse temperature in atmosfera di H₂ la sua struttura e composizione variano. La riduzione, può considerarsi efficace a partire da 350°C mentre al di sotto (150 °C) il materiale resta invariato. Durante il processo di riduzione avviene la rimozione delle funzionalità ossigenate che porta ad un'importante riduzione della distanza interplanare e altera anche le entità delle interazioni reticolari.

Nella preparazione di catalizzatori tramite impregnazione delle sfere di Al₂O₃ con una sospensione di GO si è compreso che la natura del supporto determina il grado di ricoprimento e l'adesione del GO. Utilizzando delle sfere di α -Al₂O₃ si ottiene un ricoprimento poco omogeneo e poco stabile; neanche l'aumento della rugosità per trattamento in acido conduce a miglioramenti. Usando invece come supporto la γ -Al₂O₃, il catalizzatore così preparato mostra una alta area superficiale (237,4 m²/g) e preserva tutte le caratteristiche del GO di partenza come confermato dalle analisi ATR e Raman.

I test catalitici dei campioni preparati a base di GO hanno evidenziato come le prestazioni catalitiche nella reazione di idrogenazione dell'HMF in autoclave a 120°C, 20 bar di H₂ e 24 h dipendono della quantità di GO e della presenza di altre fase attive. Le prestazioni del catalizzatore costituito di sfere di γ -Al₂O₃ ricoperte di GO sono state paragonate alle prestazioni di un sistema analogo (γ -Al₂O₃ + GO) ma contenente anche Pt 1%wt coimpregnato e alle performance della sospensione di GO non supportata. Il sistema γ -Al₂O₃ + GO mostra il 73% di resa in BHMF contro il 76% del catalizzatore con Pt e il 52% dello slurry di GO. Questi risultati dimostrano le proprietà catalitiche del GO anche se è difficile fare maggiori considerazioni in quanto il catalizzatore supportato su γ -Al₂O₃ ha sofferto problemi di adsorbimento dell'HMF, confermato dalle analisi SEM-EDS, che si accumula all'interno dei pori e riduce la superficie. Nel caso del campione con Pt la sua maggiore attività evita l'assorbimento del HMF, ma promuove lo

step successivo di riduzione formando 2,5-dimetilfurano (DMF). Lo slurry di ossido di grafene dimostra che è presente un'attività catalitica del composto anche in assenza di metallo; il risultato va però relazionato alla miglior dispersione e non tiene conto della possibilità (non dimostrata) che il DMF possa adsorbirsi sui fogli. Infine dalla caratterizzazione dei campioni scaricati tramite Raman si intuisce che il GO, in tutti i tre casi, ha subito la formazione di nuovi difetti e una trasformazione della struttura tale da influire nelle interazioni interplanari.

Per quel che riguarda gli aspetti elettrochimici, i sensori realizzati con metodica sequenziale, cioè GO ridotto tramite voltammetria ciclica e idrotalcite depositata successivamente per via potenziostatica, mostrano un segnale rumoroso, instabile e un degrado irreversibile della risposta già a bassa concentrazione di glucosio. I sensori realizzati per codeposizione, depositando il GO e l'idrotalcite con voltammetria ciclica a 25, 50 e 100 cicli, invece hanno portato a ottimi risultati. Le migliori prestazioni sono state ottenute col sensore fabbricato a 25 cicli, il quale mostra una sensibilità di $1,97 \cdot 10^{-4}$ A/mM con risposta lineare da 0,05 mM a 7 mM. Tuttavia, la ripetizione della prova a distanza di 3 giorni indica che, anche se il sensore ancora risponde in modo lineare nello stesso range di concentrazioni, la sua sensibilità è diminuita a $9,02 \cdot 10^{-5}$ A/mM.

Dal paragone con i risultati riportati nella letteratura per un sensore contenente soltanto idrotalcite depositata per via potenziostatica, si può concludere che il sensore preparato in questo lavoro di tesi presenta una minor sensibilità, cioè $1,97 \cdot 10^{-4}$ A/mM a fronte di $4,6 \cdot 10^{-4}$ A/mM ma circoscritta ad un arco di concentrazioni maggiore, da 0,05 mM a 7 mM invece di 0,01 - 1,2 mM.