



## Ricerca di Sistema elettrico

Sviluppo di un composito a base di cemento e ossido di grafene (GO) e di dispositivi luminescenti a base organica, OLED, per illuminazione, realizzati tramite utilizzo di materiali di sintesi innovativa e bio-ispirati

M. G. Maglione, P. Tassini, C. Minarini,  
M. R. Mancini, M. Capone, F. Girardi, N. Lisi,  
D. Mirabile Gattia, C. Russo, L. Petrucci

SVILUPPO DI UN COMPOSITO A BASE DI CEMENTO E OSSIDO DI GRAFENE (GO) E DI DISPOSITIVI LUMINESCENTI A BASE ORGANICA, OLED, PER ILLUMINAZIONE, REALIZZATI TRAMITE UTILIZZO DI MATERIALI DI SINTESI INNOVATIVA E BIO-ISPIRATI

M. G. Maglione, P. Tassini, C. Minarini, Maria Rita Mancini, Mario Capone, Fabio Girardi, N. Lisi, D. Mirabile Gattia, C. Russo, L. Petrucci (ENEA)

Settembre 2017

#### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico – ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: "Efficienza energetica e risparmio di energia negli usi finali elettrici e interazione con altri vettori energetici"

Tematica di ricerca: Edifici intelligenti

Progetto: D1 Tecnologie per costruire gli edifici del futuro

Obiettivo: A Soluzioni innovative per l'efficientamento degli edifici

Responsabile del Progetto: Ing. Giovanni Puglisi

Si ringrazia la dott.ssa Tania Prontera, i colleghi Roberto Collepiccolo per la fabbricazione di stampi per la formatura dei provini e Fedeli Carlo per il suo fondamentale contributo alla formatura dei provini.

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	6
1 DISPOSITIVI OLED: DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....	8
1.1 REALIZZAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI DISPOSITIVI OLED .....	8
1.1.1 Strutture OLED con complessi Ir(C <sup>N</sup> ) e caratterizzazione elettro-ottica .....	8
1.1.2 Strutture OLED con complessi Ir(O <sup>N</sup> ) e Ru(O <sup>N</sup> ) e caratterizzazione elettro-ottica.....	13
1.2 CONCLUSIONI .....	19
2 COMPOSITO A BASE DI CEMENTO E OSSIDO DI GRAFENE (GO): DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	21
2.1 CEMENTO.....	21
2.1.1 Caratterizzazione cemento .....	21
2.2 OSSIDO DI GRAFENE (GO).....	23
2.2.1 Sintesi del GO .....	24
2.2.2 Purificazione del GO.....	29
2.2.3 Caratterizzazione dell'ossido di grafene .....	31
2.2.4 Stabilità in ambiente basico del GO .....	35
2.3 COMPOSITO: CEMENTO + GO .....	35
2.3.1 Procedure d'impasto cemento. ....	36
2.3.2 Preparazione dei compositi con 0.03 e 0.05% GO.....	37
2.3.3 Caratterizzazioni chimico-fisiche e prove meccaniche. ....	38
<b>Conclusioni</b> .....	45
1 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	46
2 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	47

## Sommario

Nell'ambito della ricerca sui diodi organici ad emissione di luce (OLED) l'attenzione si sta via via focalizzando sul design di nuove molecole organiche da utilizzare come strato attivo elettroluminescente in grado di dare dispositivi con caratteristiche sempre migliori in termini di efficienza e intensità della radiazione emessa.

In tale contesto si inserisce l'attività di ricerca del C.R. ENEA di Portici in collaborazione col Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli Federico II, rivolta alla sintesi di nuovi materiali fosforescenti bioispirati basati su complessi di Iridio e rutenio per applicazioni in dispositivi OLED.

Sono stati sintetizzati differenti complessi a base di iridio e rutenio e sono stati impiegati nella realizzazione di dispositivi OLED in strutture host-guest utilizzando diverse percentuali del complesso.

Il principale host testato è il CBP (4,4-Bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl), normalmente utilizzato con complessi di tipo commerciale ed un tentativo è stato effettuato testando un polimero come sistema host (PVK (Poly(9-vinylcarbazole))).

Tutti i dispositivi realizzati hanno funzionato mostrando una emissione variabile funzione sia della struttura chimica che del sistema host-guest, ed alcune delle emissioni rientrano nel range di coordinate CIE della luce bianca.

Un forte fattore di novità di questa attività è costituito dal fatto che i nuovi materiali emissivi sono stati sintetizzati ispirandosi a sostanze di origine naturale, per cercare così di rendere bio-compatibili sia i materiali sia, quindi, i dispositivi in cui sono impiegati. L'obiettivo generale è quello di rendere ancora più "green" la tecnologia OLED, e così migliorare la sostenibilità dei materiali e dei processi impiegati.

Le attività condotte possono costituire la base per sviluppare OLED di grande area, che potranno essere resi anche trasparenti, per l'impiego in finestre intelligenti da impiegare per ridurre l'impronta energetica degli edifici.

L'attività di ricerca tecnologica per il miglioramento delle proprietà dei leganti in edilizia per applicazioni esterne ed interne agli edifici da noi proposta prevede l'utilizzo dell'ossido di grafene (GO) come additivo al comune cemento al fine di migliorarne le proprietà meccaniche e termiche. In particolare lo scopo di quest'anno di ricerca è di sviluppare un efficiente processo di sintesi di ossido di grafene e investigare in via preliminare l'effetto del GO sulle proprietà meccaniche del cemento. Il cemento preso in esame è il Cemento Portland (OPC) Tipo II/A-LL 42,5 R (miscela al calce 6-20%) che è quello più utilizzato in Italia (studi di statistica divulgati dal Ministero dello sviluppo economico (MISE), indicano che la produzione nazionale di cemento per l'anno 2016 è pari a circa 20 milioni di tonnellate che è circa l'11% di quella europea e lo 0.42% di quella mondiale. L'OPC è un legante fragile caratterizzato da una debole resistenza alla trazione a causa delle macrocracks che si possono creare nel cemento per la presenza di macro pori. Al fine di limitare tale problema, in commercio si trovano paste cementizie rinforzate con diversi tipi di fibre: fibre di acciaio, vetro e materiali sintetici. La scelta di rinforzare il cemento (OPC) con l'ossido di grafene è stata dettata dagli incoraggianti se pur preliminari dati riportati in letteratura riguardanti le proprietà meccaniche dei compositi (cemento + GO). Studi recenti hanno evidenziato come il cemento (OPC) aumenta notevolmente la sua resistenza a trazione quando è additivato con l'ossido di grafene.

In questa prima annualità, l'attività di ricerca ha riguardato in primo luogo lo studio e lo sviluppo della sintesi dell'ossido di grafene (GO) da grafite commerciale. In particolare sono state cercate soluzioni per un scale-up del processo di sintesi visto la difficoltà di rendere automatizzabili alcune fasi della sintesi come la purificazione del materiale. L'ossido di grafene (GO) è stato prodotto partendo da grafite commerciale seguendo di base il metodo di Hummers ma introducendo nel nuovo processo di sintesi, un trattamento con ultrasuoni (sonicazione). Tale nuova fase, ha permesso l'utilizzo di una maggiore quantità di grafite senza comportare variazione nella resa della reazione, o quantità maggiori di agenti ossidanti.

Inoltre per la purificazione del materiale, è stato testato un processo di filtrazione tangenziale che rispetto alla filtrazione normale o alla centrifugazione normalmente proposta in letteratura, ha reso questa fase del processo molto più rapida e automatizzabile in vista di una produzione industriale.

Inoltre lo studio sulla purificazione di una quantità elevata di GO con varie tecniche di separazione (filtrazione normale, centrifugazione e filtrazione tangenziale) ha mostrato come la filtrazione tangenziale sembra essere quella più vantaggiosa, infatti, si è ridotto sia la quantità di acqua sia il tempo di esercizio rendendo inoltre tale processo molto più rapido e automatizzabile in vista di una produzione industriale.

Comunque molti altri aspetti sono ancora da valutare compresa la qualità dell'ossido di grafene e la manutenzione necessaria per mantenere efficiente l'apparato. I materiali commerciali e prodotti utilizzati nell'attività di ricerca sono stati caratterizzati attraverso tecniche analitiche di tipo ottico, quali microscopia a scansione elettronica (SEM), Spettrofotometria UV-Vis, FT IR e di tipo strutturale XRD.

In quest'anno di attività sono stati fatti studi preliminari ed è stata acquisita esperienza sulla preparazione di provini per prove meccaniche del composito CEMENTO+GO. In particolare sono stati fatti provini di Cemento di dimensione  $1\text{cm}^3$  contenenti lo 0.03% e lo 0.05% di GO utilizzando in alcuni casi (0.05%) due procedure d'impasto dipendenti dalla fase di GO: GO soluzione e GO solido. I risultati preliminari sembrano molto positivi in particolare, i provini con lo 0.03% GO (GO soluzione) risultano avere un valore di resistenza alla compressione circa il 15% in più rispetto al cemento puro mentre i provini con lo 0.05% GO (GO solido) risultano avere un valore di resistenza alla compressione circa il 27% in più rispetto al cemento puro.

I risultati, se pur preliminari, mostrano l'effetto positivo del GO sulle proprietà meccaniche del cemento, tale effetto è però fortemente dipendente dalla concentrazione di GO e dalla modalità dell'impasto per cui l'ottimizzazione di questi parametri e operazioni richiedono nuovi approfondimenti anche in previsione di una scale-up. I risultati preliminari ottenuti relativi ai diversi obiettivi richiedono comunque ulteriori approfondimenti anche in previsione di uno scale-up dell'attività.

## 1 Introduzione

Il presente report è relativo a due distinte attività finalizzate alla realizzazione di un prototipo di dispositivi OLED utilizzando complessi di nuova sintesi e di un composito a base di cemento e ossido di grafene (GO).

Nell'ambito della ricerca per il miglioramento energetico degli edifici, le finestre sono da sempre un settore problematico, poiché da esse dipende l'ingresso della luce naturale nelle abitazioni e la circolazione dell'aria. In tale contesto, con il termine "finestre intelligenti" (smart windows) si indica una categoria di vetri (vetri smart) o altri materiali trasparenti, le cui proprietà di trasmissione della luce cambiano in seguito all'applicazione di tensione elettrica, luce o calore, ecc..

Installate nei palazzi o nelle abitazioni, le smart windows costituiscono una tecnologia all'avanguardia, fondamentale nella realizzazione di fabbricati ecofriendly, perché permettono di accrescere l'efficienza energetica degli stessi, abbattendo i consumi energetici per riscaldamento, aria condizionata ed illuminazione, di migliorare l'isolamento termico della struttura, e di evitare i costi di installazione e manutenzione di barriere ottiche (tendaggi, veneziane o altro). Si tratta, in sostanza, di considerare le finestre come oggetti polifunzionali, che intervengano attivamente in un ambiente, sia per il risparmio energetico complessivo sia nel permetterne una fruibilità migliorata. Esistono comunque ancora degli aspetti critici di questa tecnologia: i costi dei materiali e di installazione, la durata, il controllo delle caratteristiche funzionali.

Un tipo di dispositivi molto promettente per questa applicazione, e che potrebbe a breve essere utilizzato per la realizzazione di smart windows, sono gli OLED (Organic Light Emitting Diode), cioè sorgenti luminose che impiegano materiali organici attraversati da corrente elettrica per generare luce. Tali dispositivi, per poter essere impiegati efficacemente per l'illuminazione, devono presentare alta emissione luminosa e buona efficienza energetica di conversione dell'energia elettrica in luce.

A questi requisiti, da poco tempo si stanno aggiungendo ulteriori richieste relative alla sostenibilità dei processi e dei materiali impiegati per la fabbricazione dei dispositivi, ed in particolare in termini della loro eco- e bio-compatibilità. Le attività condotte si inseriscono in tale ambito, ed hanno riguardato la realizzazione di OLED per illuminazione utilizzando, nello stato attivo, materiali elettroluminescenti fosforescenti innovativi di nuova sintesi, progettati, realizzati e caratterizzati dal Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Napoli "Federico II", ottenuti ispirandosi a sostanze di origine naturale (materiali bio-ispirati), con l'obiettivo di ottenere dispositivi bio- ed eco-compatibili di nuova generazione, con buone caratteristiche in termini di efficienza e intensità della radiazione emessa. Le attività sperimentali di preparazione e caratterizzazione dei dispositivi OLED sono state svolte interamente presso il Centro Ricerche ENEA Portici.

In particolare, con l'attività del PAR 2016, sono stati realizzati dispositivi OLED utilizzando complessi di nuova sintesi a base di iridio e rutenio, i cui leganti (2 tipologie) sono stati preparati a partire da building block di ispirazione melanica. L'approccio si basa sullo studio della relazione tra la struttura chimica dei materiali sintetizzati e le caratteristiche del dispositivo finale per poter ingegnerizzare opportunamente la struttura dei materiali e dei dispositivi.

La valutazione dell'efficienza energetica negli edifici deve tener conto del sistema integrato Edificio/Impianti. Negli ultimi anni, molte attività sono state compiute per migliorare le caratteristiche meccaniche e di isolamento termico dei leganti da costruzione comunemente utilizzati in edilizia. Tra i leganti più usati ricordiamo la calce (impiegata in particolare negli interventi di consolidamento degli edifici storici) e il cemento che è il composto chiave del calcestruzzo ed è il materiale più usato al mondo per la costruzione di edifici. In Italia, secondo quanto riportato dagli studi di statistica divulgati dal Ministero dello sviluppo economico (MISE), la produzione nazionale di cemento per l'anno 2016 è pari a circa 20 milioni di tonnellate che è circa l'11% di quella europea e lo 0.42% di quella mondiale [1]

Il cemento più usato è il tipo "Portland" (Ordinary Portland Cement (OPC)) ed è un materiale caratterizzato da una debole resistenza alla trazione a causa delle macrocracks che si possono formare nelle sue strutture per la presenza di macro pori. Al fine di ridurre tale problema in commercio troviamo paste cementizie rinforzate con fibre di acciaio, vetro e materiali sintetici. Inoltre, negli ultimi anni si è osservato un crescente interesse nello studio di paste cementizie rinforzate con nano-fibre come ad esempio i nano-tubi di carbonio (CNT) [2], il grafene e l'ossido di grafene (GO). In particolare l'impiego di ossido di grafene (GO) [3, 4] come additivo sta



aprendo nuove prospettive per il miglioramento delle proprietà del cemento in relazione all'efficienza energetica degli edifici.

In tale contesto noi proponiamo di rinforzare il cemento OPC con l'ossido di grafene ricordando che l'uso di additivi è spesso più conveniente rispetto all'armatura convenzionale perché ad esempio riduce i tempi di posa, infatti gli additivi possono essere aggiunti al legante durante l'impasto o in cantiere nell'autobetoniera.

La scelta di utilizzare come materiale rinforzante l'ossido di grafene è legata sia all'esperienza di sintesi dell'ossido GO via chimica presente nei nostri laboratori, sia ai dati riportati in letteratura. In quest'ultimo caso, studi recenti hanno evidenziato come il cemento (OPC) aumenta del più 40% la sua resistenza a trazione quando è additivato con dell'ossido di grafene GO [3, 4]. Inoltre, nel caso d'intonaci interni, per edifici pubblici, la presenza del GO potrebbe inibire la crescita dei batteri dell'E. Coli rendendo il luogo per la comunità più sicuro a livello sanitario.

**L'ossido di grafene** (GO) è un nuovo materiale che può essere descritto formato da uno strato planare esagonale di atomi di carbonio ed è il prodotto dall'esfoliazione dell'ossido di grafite. A differenza del grafene, l'ossido di grafene è fortemente ossidato con presenza di gruppi funzionali quali: gruppi idrossilici -OH, gruppi carbossilici -COOH e gruppi epossidici C-O-C. Grazie alle ottime proprietà meccaniche [5,6] e bassa conducibilità termica [7] il GO è un potenziale candidato per essere utilizzato come additivo rinforzante in paste a base di cemento. Grazie alle ottime proprietà meccaniche, quali: modulo Young pari a 1 TPa, modulo elastico medio di 32 GPa e resistenza alla trazione di 130 GPa, il GO è anche un potenziale candidato per essere utilizzato come additivo rinforzante in paste a base di cemento. Inoltre, la sua natura idrofila che lo rende facilmente disperdibile in acqua insieme alle nano dimensioni delle particelle, rende potenzialmente l'ossido di grafene un materiale facilmente distribuibile all'interno della matrice di cemento rispetto ad altri additivi carboniosi quali ad esempio i CNT. Comunque l'ossido di grafene è un materiale ancora in fase di sviluppo commerciale per cui il suo costo è ancora molto elevato.

L'attività di ricerca si pone quindi l'obiettivo generale di sviluppare e ottimizzare un composito costituito da CEMENTO + OSSIDO DI GRAFENE (GO) che presenti un miglioramento delle proprietà meccaniche e termiche se confrontato con il solo cemento.

Lo scopo di questo anno di attività è quello di ricercare un efficiente processo di sintesi di ossido di grafene e investigare in via preliminare l'effetto del GO sulle proprietà meccaniche del cemento. Il cemento preso in esame è il Cemento Portland (OPC) Tipo II/A-LL 42,5 R (miscela al calcare 6-20%) che è quello più utilizzato in Italia.

In quest'anno le attività di ricerca hanno riguardato principalmente:

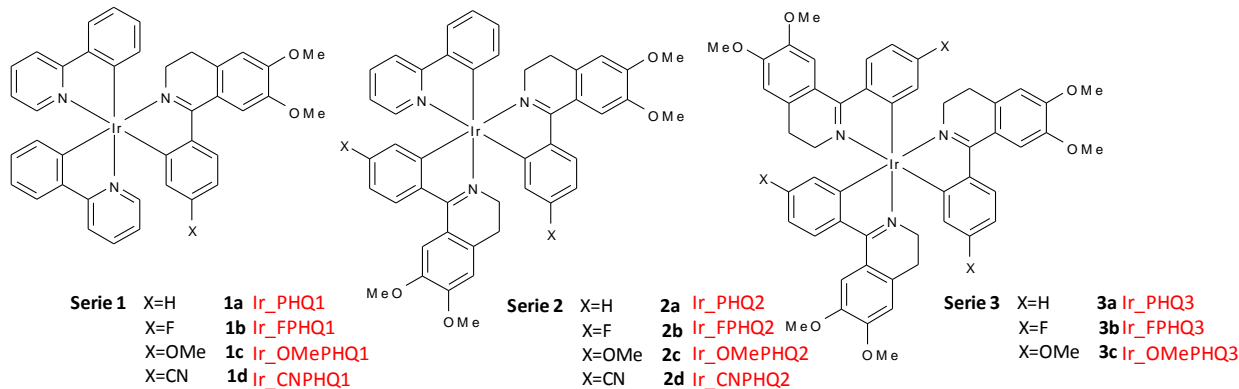
- *Produzione di ossido di grafene a partire da grafite commerciale con l'obiettivo di massimizzare la quantità di materia prima rendendo il processo di sintesi efficiente e sostenibile dal punto di vista ambientale ed economico.*
- *Caratterizzazione del materiale prodotto attraverso tecniche analitiche di tipo ottico, quali microscopia a scansione elettronica SEM, Spettrofotometro UV-Vis, FT IR e di tipo strutturale XRD*
- *Individuazione di dispersioni acquose di GO con buone caratteristiche chimico-fisiche per prove d'impasto . cemento OPC commerciale e GO prodotto*
- *Prove preliminari di formatura di provini per prove meccaniche di compressione.*

# 1 Dispositivi OLED: descrizione delle attività svolte e risultati

## 1.1 Realizzazione e caratterizzazione di dispositivi OLED

Il lavoro di fabbricazione e caratterizzazione di dispositivi OLED, utilizzando materiali di sintesi innovativa, è stato svolto al Centro Ricerche ENEA di Portici.

Sono stati testati due tipologie di materiali, nel primo caso è stato completato lo studio riportato nella precedente annualità per valutare l'effetto dei sostituenti sui ligandi del tipo C<sup>N</sup>.



**Figura 1: Complessi sintetizzati Ir(C<sup>N</sup>)**

### 1.1.1 Strutture OLED con complessi Ir(C<sup>N</sup>) e caratterizzazione elettro-ottica

Su un substrato di vetro, è stato realizzato l'anodo dell' OLED tramite deposizione per sputtering di ossido di indio e stagno (indium tin oxide, ITO), e patterning mediante fotolitografia ed etching in umido.

Tali substrati vetro/ITO sono stati lavati con acqua e deconex a 80°C in sonicatore, successivamente con sola acqua, acetone ed infine isopropanolo.

Prima della deposizione di PEDOT:PSS (HIL) sul vetro/ITO i substrati sono stati sottoposti ad un trattamento UV/ozono di 5' per migliorare la qualità della deposizione successiva.

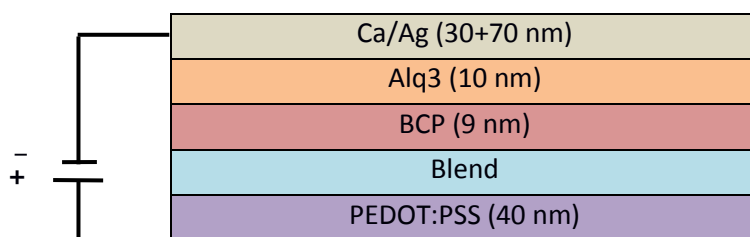
E' stato quindi depositato il layer HIL attraverso tecnica spin coating (3000x500x30s) e lo spessore finale risulta di circa 40 nm.

I campioni sono stati posizionati in stufa a 115°C per almeno 2h per permettere al layer di asciugarsi totalmente.

Successivamente è stata effettuata la deposizione dello strato attivo a partire dalle soluzioni preventivamente preparate di CBP (10 mg/ml) e complessi di iridio in diverse percentuali in soluzione di clorobenzene (deposizione per spin coating 3000x500x30s).

Tale blend è stata preparata e depositata senza la necessità di effettuare alcuna operazione in ambiente controllato in quanto i materiali utilizzati risultano stabili in aria.

La deposizione dei successivi strati organici (BCP (9 nm) e Alq3(10 nm)) e del catodo (Ca(30 nm) e Ag (70 nm)) è stata eseguita per evaporazione termica attraverso una maschera per evaporazione (pressione di vuoto base di 2.0 \*10<sup>-7</sup> mbar).





ITO
GLASS

**Figura 2: Struttura dispositivi OLED realizzati**

Di seguito sono riportati:

- tabella riassuntiva con le caratteristiche elettro-ottiche dei dispositivi preparati;
- grafici relativi alle curve IV, EL e spettri di elettroluminescenza;
- foto dei dispositivi accesi.

**Tabella 1: Caratteristiche elettro-ottiche dispositivi con con complessi Ir(C<sup>N</sup>)**

<b>Emitting Layer</b>	<b>Luminance (cd/m<sup>2</sup>) @ 10/11 V</b>	<b>Efficiency (cd/A) @ 10/11 V</b>	<b>Lum. Max (cd/m<sup>2</sup>)</b>	<b>Eff. max (cd/A)</b>	<b>Power Efficiency max (lm/W)</b>	<b>λmax EL max (nm)</b>	<b>CIE coordinates (1931)</b>
<b>1c (2%)</b>	468.61	1.64	2475.43 @14V	1.78@13V	0.42@13V	606	0.57 0.39
<b>1c (6%)</b>	319.43	0.064	319.43 @10V	0.064@10V	0.02@10V	603	0.56 0.40
<b>1c (12%)</b>	466.79	0.18	580.53 @12V	0.18@12V	0.05@9V	608	0.57 0.41
<b>2c (2%)</b>	606.61	0.81	1008@13V	0.81@11V	0.23@11V	612	0.57 0.39
<b>2c (6%)</b>	453.69	0.26	524.11 @13V	0.29@9V	0.10@9V	618	0.60 0.37
<b>2c (12%)</b>	334.94	0.47	620.56 @13V	0.52@10V	0.16@11V	618	0.61 0.38
<b>3c (2%)</b>	497.73	0.23	583.71 @12V	0.34@9V	0.12@9V	615	0.54 0.36
<b>3c (6%)</b>	416.38	0.24	745.68 @13V	0.24@11V	0.07@11V	616	0.60 0.37
<b>3d (12%)</b>	260.92	0.18	425.57 @13V	0.18 @11V	0.053 @11V	619	0.60 0.38
<b>1d (2%)</b>	236	0.33	469.06 @14V	0.33 @10V	0.099 @10V	628	0.47 0.36
<b>1d (6%)</b>	177.43	0.062	256.69 @13V	0.065 @12V	0.018 @11V	638	0.53 0.34
<b>1d (12%)</b>	35.6	0.05	385.62 @13V	0.17 @12V	0.044 @12V	635	0.57 0.37
<b>2d (2%)</b>	323.48	0.15	323.48 @10V	0.15 @10V	0.047 @10V	635	0.39 0.32

<b>2d (6%)</b>	131.76	0.051	159.74 @13V	0.051 @11V	0.014 @11V	639	0.56 0.35
<b>2d (12%)</b>	67.56	0.047	161.1 @12V	0.056 @12V	0.015 @10V	640	0.57 0.36

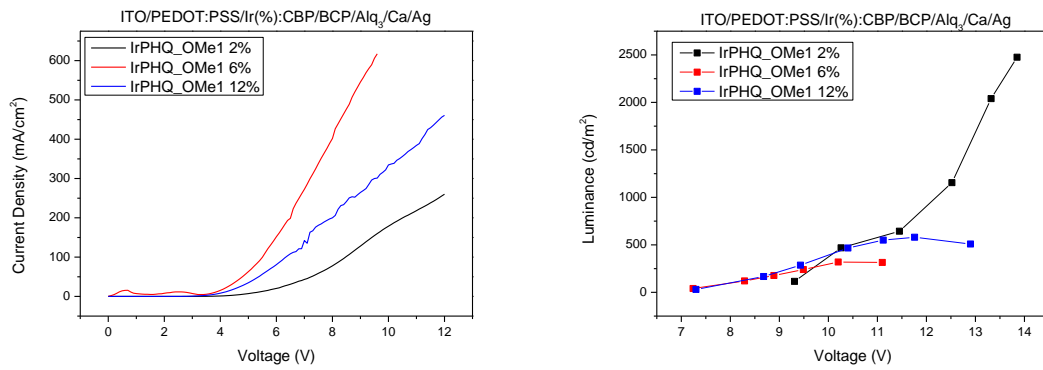


Figura 3: a) Curve IV dispositivi con Ir\_OME1 2% ; b) Curve EL dispositivi con Ir\_OME1 2%

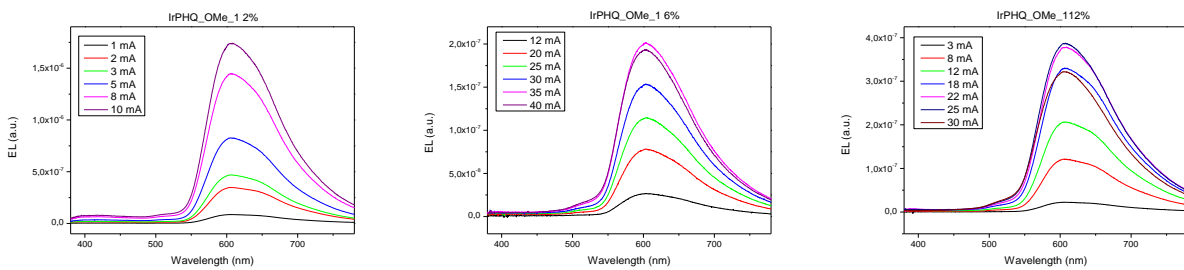


Figura 4: a) Spettri EL device con 1% Ir\_OME1 ; b) Spettri EL device con 6% Ir\_OME1 ; c) Spettri EL device con 12% Ir\_OME1



Figura 5: a) Device 2% Ir\_OME1 ; b) Device 6% Ir\_OME1 ; c) Device 12% Ir\_OME1

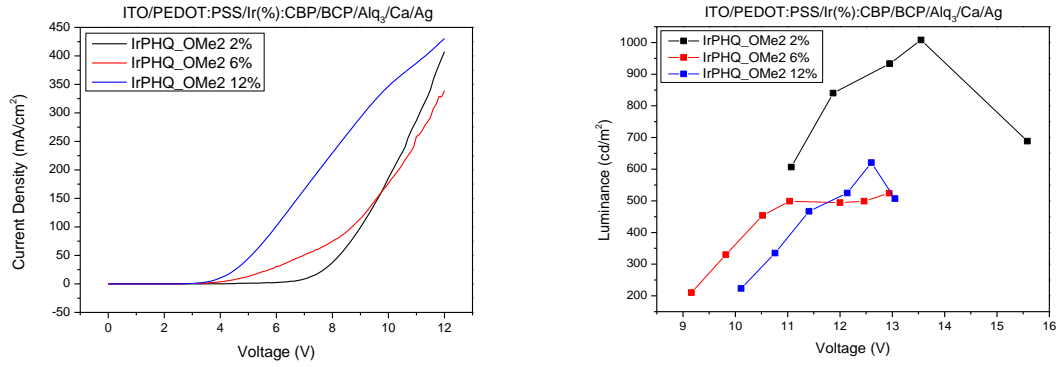


Figura 6: a) Curve IV dispositivi con Ir\_OMePHQ2 ; b) Curve EL dispositivi con Ir\_OMePHQ2

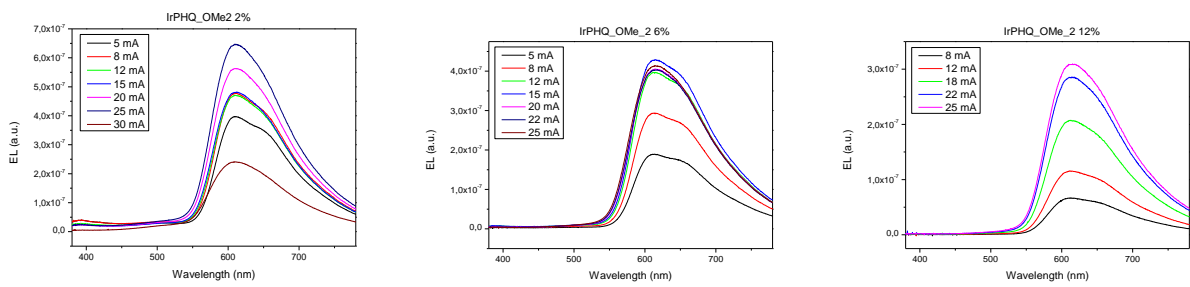


Figura 7: a) Spettri EL device con 2% Ir\_OMePHQ2; b) Spettri EL device con 6% Ir\_OMePHQ2; c) Spettri EL device con 12% Ir\_OMePHQ2

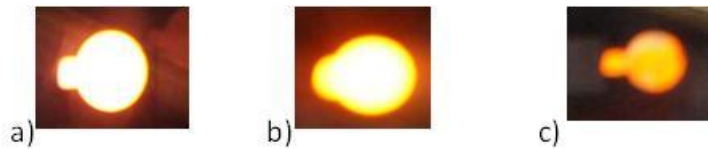


Figura 8: a) Device 2% Ir\_OMePHQ2; b) Device 6% Ir\_OMePHQ2; c) Device 12% Ir\_OMePHQ2

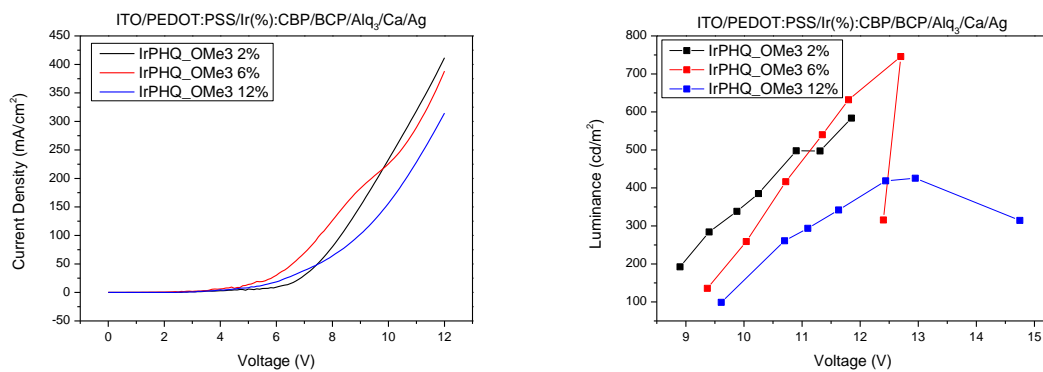


Figura 9: a) Curve IV dispositivi con Ir\_OMePHQ3; b) Curve EL dispositivi con Ir\_OMePHQ3

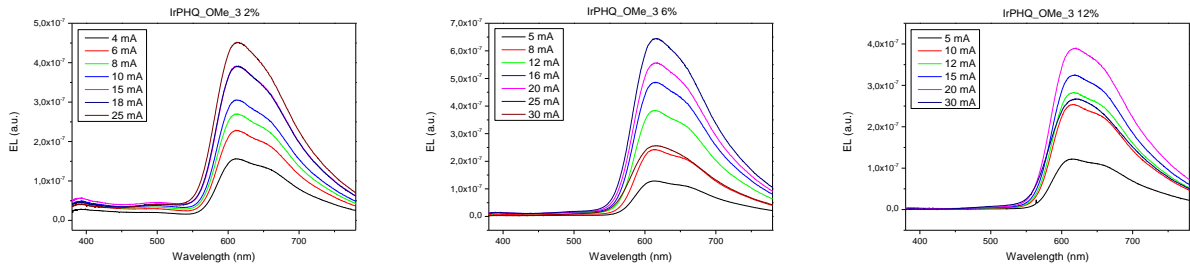


Figura 10: a) Spettri EL device con 2% Ir\_OMePHQ3; b) Spettri EL device con 6% Ir\_OMePHQ3; c) Spettri EL device con 12% Ir\_OMePHQ3

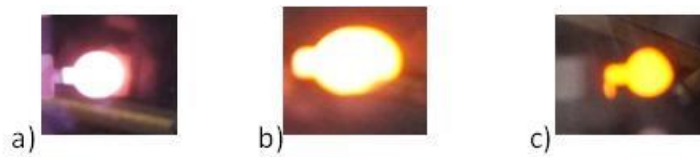


Figura 11: a) Device 2% Ir\_OMePHQ3; b) Device 6% Ir\_OMePHQ3; c) Device 12% Ir\_OMePHQ3

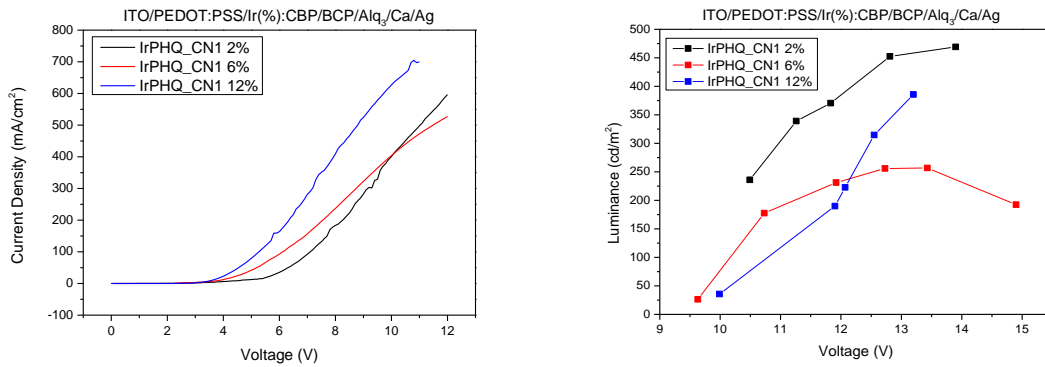


Figura 12: a) Curve IV dispositivi con Ir\_CNPHQ1; b) Curve EL dispositivi con Ir\_CNPHQ1

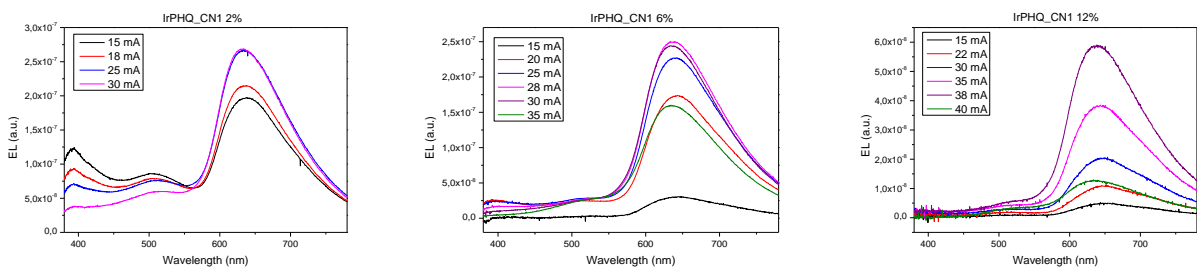


Figura 13: a) Spettri EL device con 2% Ir\_CNPHQ1; b) Spettri EL device con 6% Ir\_CNPHQ1; c) Spettri EL device con 12% Ir\_CNPHQ1



Figura 14: a) Device 2% Ir\_CNPHQ1; b) Device 6% Ir\_CNPHQ1; c) Device 12% Ir\_CNPHQ1

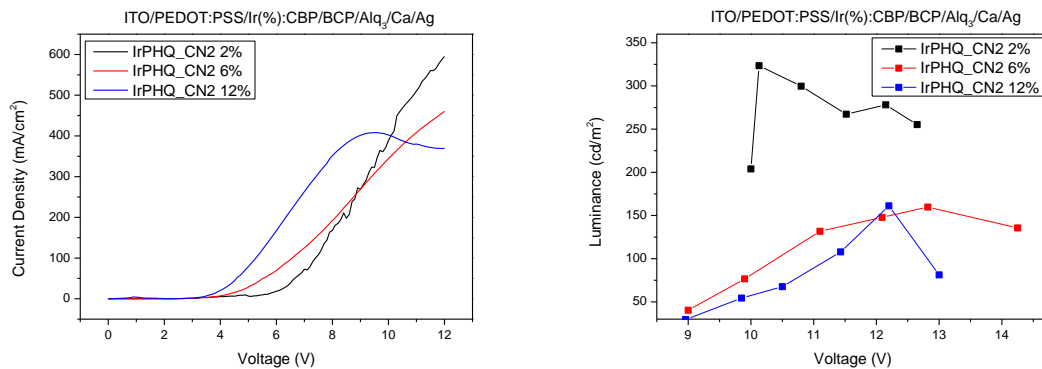


Figura 15: a) Curve IV dispositivi con Ir\_CNPHQ2; b) Curve EL dispositivi con Ir\_CNPHQ2

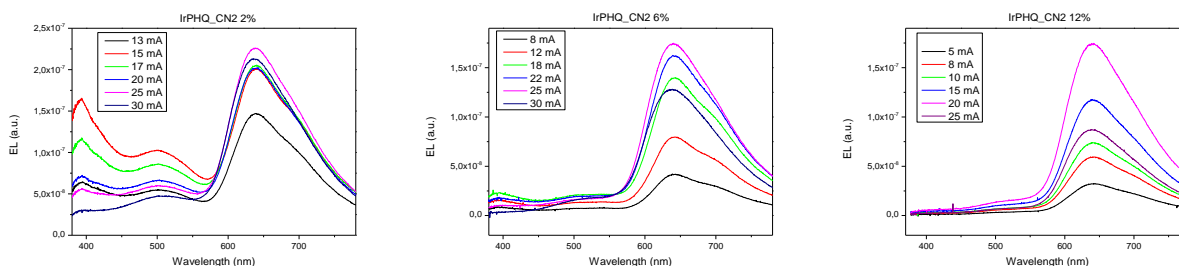


Figura 16: a) Spettri EL device con 2% Ir\_CNPHQ2; b) Spettri EL device con 6% Ir\_CNPHQ2; c) Spettri EL device con 12% Ir\_CNPHQ2



Figura 17: a) Device 2% Ir\_CNPHQ2; b) Device 6% Ir\_CNPHQ2

Tutti i dispositivi preparati hanno dato una buona emissione alla lunghezza d'onda di emissione dei complessi di sintesi.

Nella maggior parte dei casi i dispositivi con il 2 % del complesso risultano più performanti sia in termini di tensione di accensione che di luminanza rispetto ai medesimi con concentrazione del 6 e del 12%, In questa tipologia di dispositivi si osserva una variazione dell'emissione sia in relazione della tipologia di sostituito utilizzata e sia in base alla percentuale di complesso nel sistema host-guest.

### 1.1.2 Strutture OLED con complessi Ir(O<sup>N</sup>) e Ru(O<sup>N</sup>) e caratterizzazione elettro-ottica

Anche tali materiali sono stati testati come materiali emissivi in dispositivi OLED con struttura analoga a quella sopra riportata, ossia ITO/PEDOT:PSS/Blend/BCP/Alq<sub>3</sub>/Ca/Ag.

La procedura di realizzazione del dispositivo è la medesima riportata nel paragrafo precedente per quanto riguarda i complessi a base di iridio, nei dispositivi a base di complessi del rutenio è stata invece seguita una procedura lievemente diverse per la preparazione del layer emissivo sia per il sistema a base di CBP che per quello a base di PVK.

Tali complessi risultano infatti insolubili in clorobenzene e poco solubili in cloroformio, viceversa il CBP e il PVK risultano essere solubili in solventi clorurati. È stata quindi preparata una miscela di metanolo e cloroformio

per poter solubilizzare il sistema host-guest e quindi realizzare la deposizione attraverso spin coating del layer emissivo.

Nella tabella che segue sono riportate le caratteristiche elettro-ottiche dei dispositivi realizzati utilizzando i complessi con il nuovo legante del tipo N<sup>^</sup>O.

Sono anche riportati i grafici riassuntivi della fase di caratterizzazione oltre che le foto dei dispositivi accesi.

**Tabella 2: Caratteristiche elettro-ottiche dispositivi con con complessi Ir(N<sup>^</sup>O) e Ru(N<sup>^</sup>O)**

Emitting Layer	Luminance (cd/m <sup>2</sup> ) @ 10/11 V	Efficiency (cd/A) @ 10/11 V	Lum. Max (cd/m <sup>2</sup> )	Eff. max (cd/A)	Power Efficiency max (lm/W)	λmax EL max (nm)	CIE coordinates (1931)
<b>4 (6% in CBP)</b>	2569.6	0.99	3031.4 @11.3V	1.07@8.75V	0.42@7.8V	564	0.44 0.51
<b>4 (12% in CBP)</b>	995.9	0.35	995.9@9.5V	0.44@8.5V	0.17@8.1V	576	0.46 0.51
<b>5 (6% in CBP)</b>	1074	0.50	2403@8.4V	1.75@7.8V	0.7@7.8V	548	0.43 0.52
<b>5 (12% in CBP)</b>	926.7	0.32	7161@9.3V	3.6@8.2V	1.42@7.8V	567	0.42 0.54
<b>6 (2% in CBP)</b>	106.6	0.027	106@10V	0.039@6.2V	0.019@6.2V	392 510 606	0.29 0.31
<b>6 (8% in CBP)</b>	30	0.008	30@11.2V	0.0086 @9.2V	0.0029 @9.2V	405 515 605	0.28 0.30
<b>7 (2% in CBP)</b>	130	0.05	154@12.5V	0.045 @10.5V	0.019@7.3V	399 502 605 660	0.27 0.27
<b>7 (8% in CBP)</b>	79	0.018	88.6@12.3V	0.018@11V	0.005@11V	425 607 662	0.28 0.25
<b>6 (2% in PVK)</b>	42	0.098	207@15.8V	0.13@14.7V	0.03@12.2V	430 608	0.32 0.29



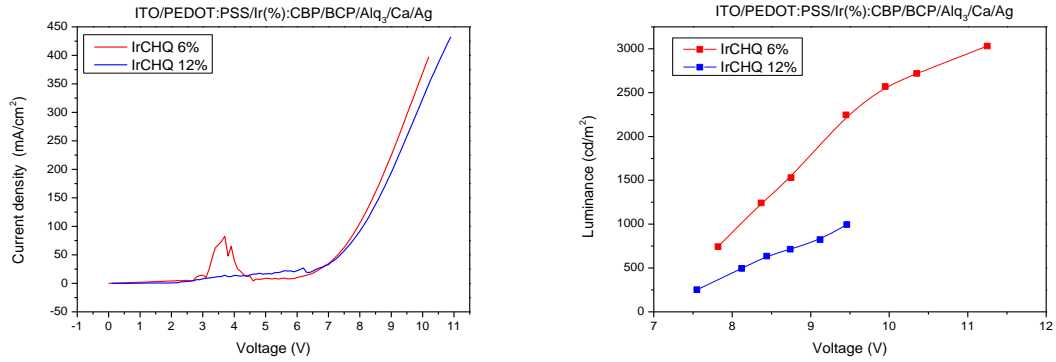


Figura 18: a) Curve IV dispositivi con IrCHQ ; b) Curve EL dispositivi con IrCHQ

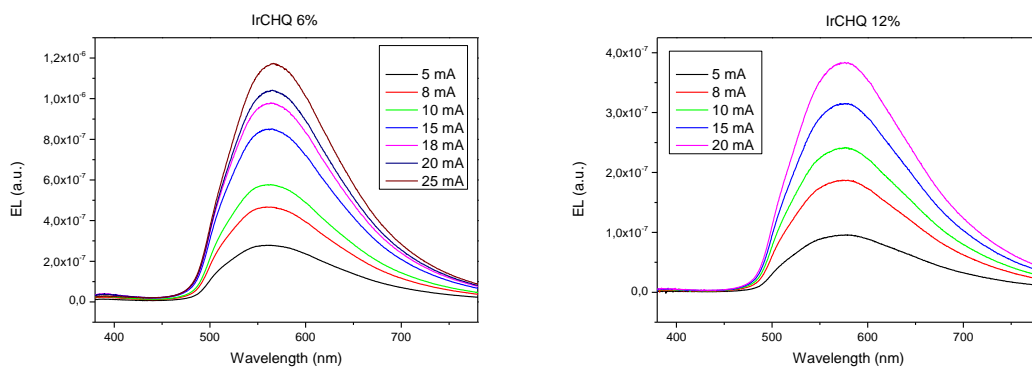


Figura 19: a) Spettri EL device con 6% IrCHQ; b) Spettri EL device con 12% IrCHQ

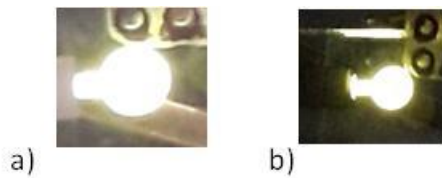


Figura 20: a) Device 6% IrCHQ; b) Device 12% IrCHQ

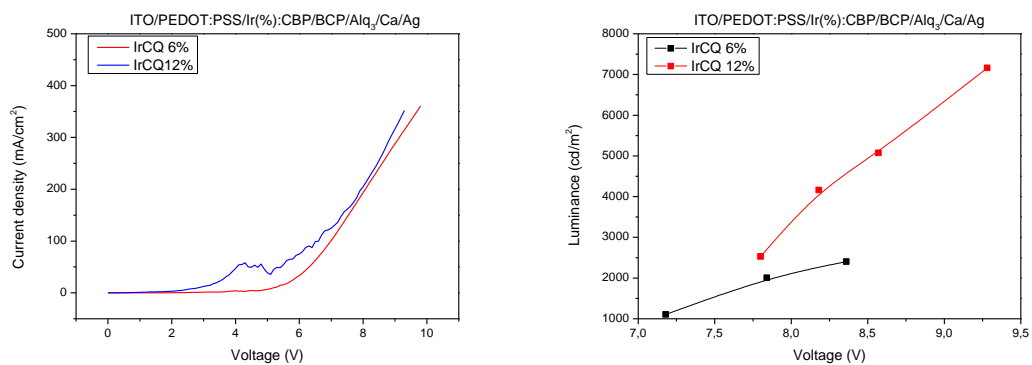


Figura 21: a) Curve IV dispositivi con IrCQ; b) Curve EL dispositivi con IrCQ

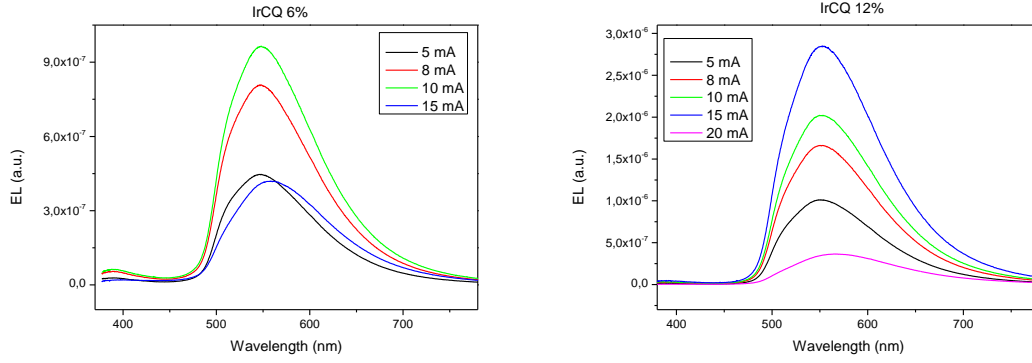


Figura 22: a) Spettri EL device con 6% IrCQ; b) Spettri EL device con 12% IrCQ

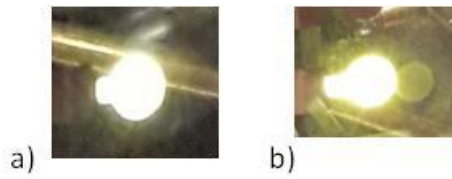


Figura 23: a) Device 6% IrCQ; b) Device 12% IrCQ

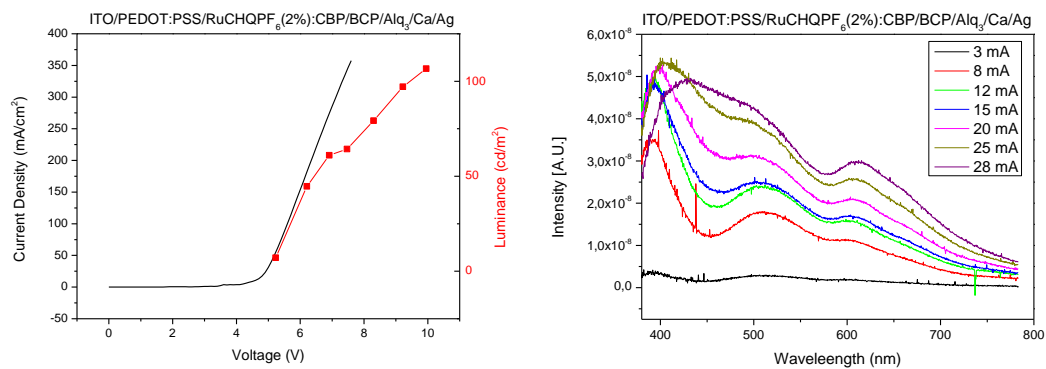


Figura 24: a) Curve IV-EL dispositivo 2% RuCHQPF<sub>6</sub>:CBP; b) Spettri EL dispositivo 2% RuCHQPF<sub>6</sub>:CBP

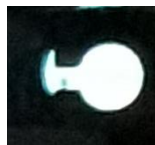


Figura 25: Device 2% RuCHQPF<sub>6</sub>:CBP

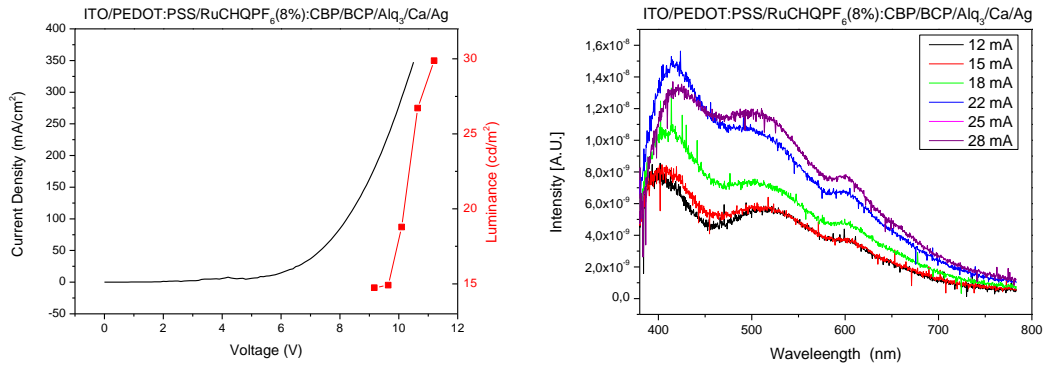


Figura 26: a) Curve IV-EL dispositivo 8% RuCHQPF<sub>6</sub>:CBP; b) Spettri EL dispositivo 8% RuCHQPF<sub>6</sub>:CBP



Figura 27: Device 8% RuCHQPF<sub>6</sub>:CBP

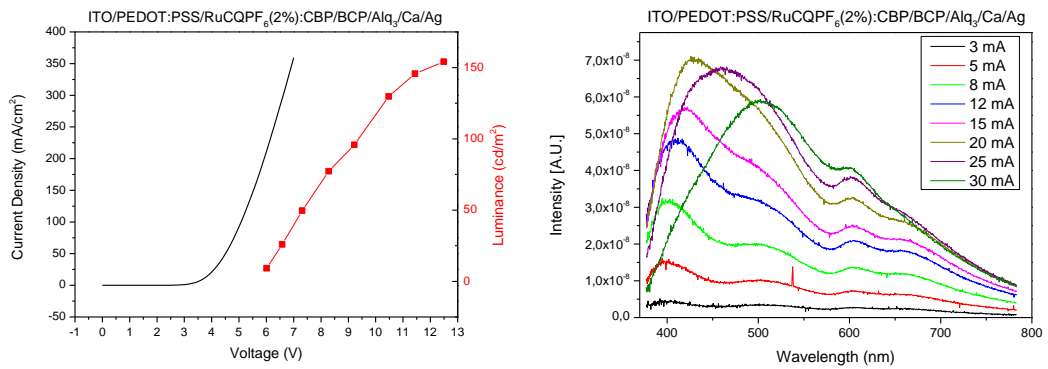


Figura 28: a) Curve IV-EL dispositivo 2% RuCQPF<sub>6</sub>:CBP; b) Spettri EL dispositivo 2% RuCQPF<sub>6</sub>:CBP

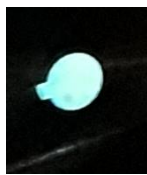


Figura 29: Device 2% RuCQPF<sub>6</sub>:CBP

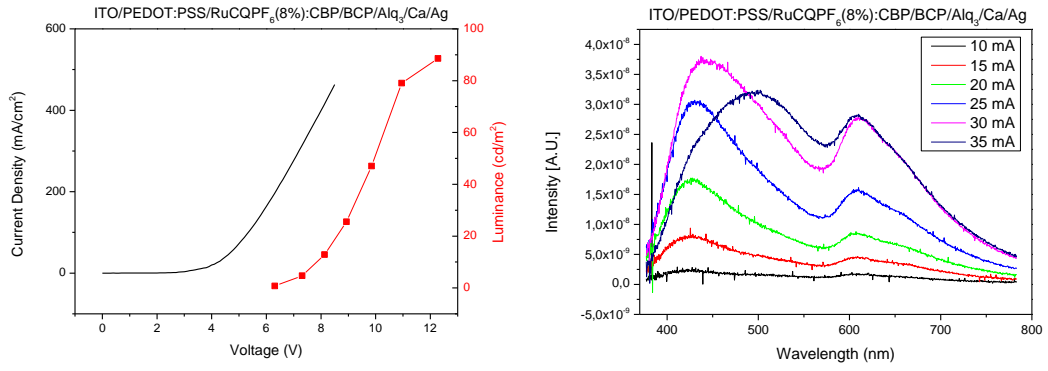


Figura 30: a) Curve IV-EL dispositivo 8% RuCQPf<sub>6</sub>:CBP; b) Spettri EL dispositivo 8% RuCQPf<sub>6</sub>:CBP



Figura 31: Device 8% RuCQPf<sub>6</sub>:CBP

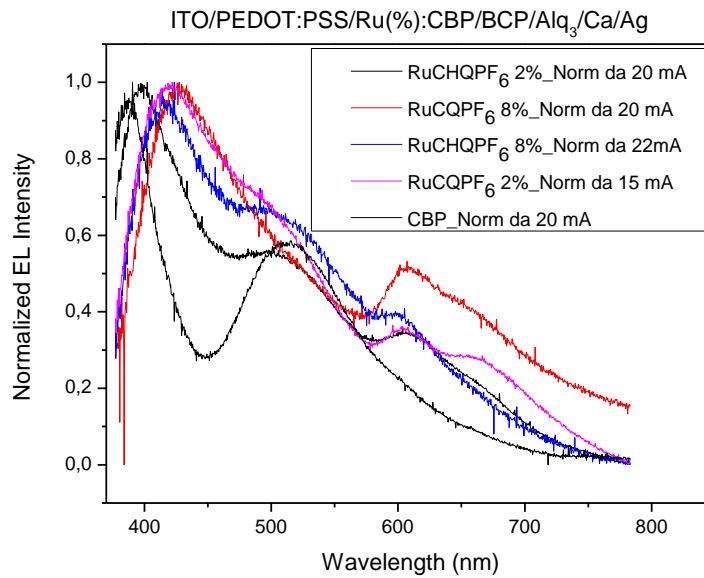


Figura 32: Confronto spettri EL Ru(N<sup>Λ</sup>O):CBP

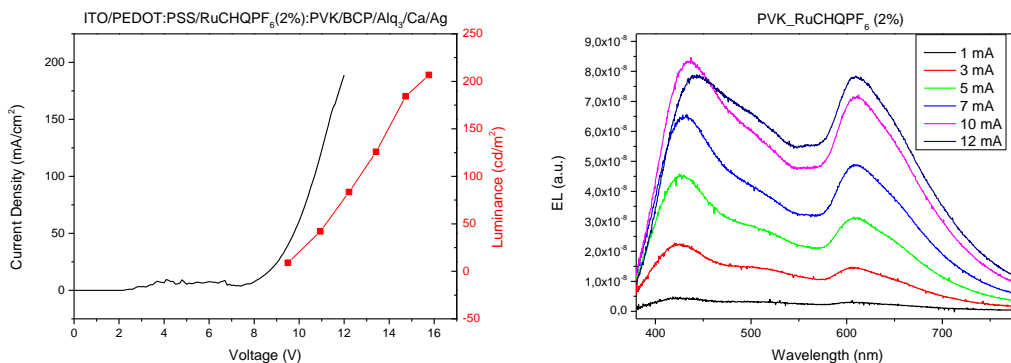


Figura 33: a) Curve IV-EL dispositivo 2% RuCHQPF<sub>6</sub>:PVK; b) Spettri EL dispositivo 2% RuCHQPF<sub>6</sub>:PVK

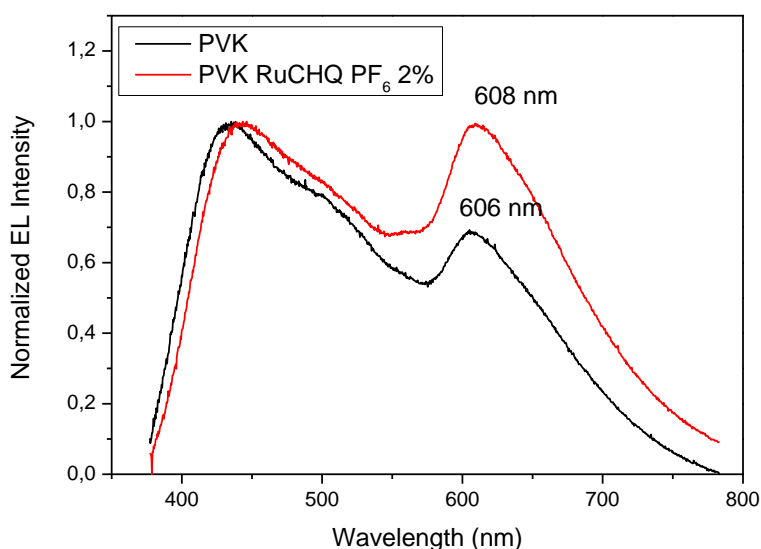


Figura 34: Confronto spettri EL Ru(N<sup>Λ</sup>O):PVK

I dispositivi realizzati con i complessi a base di iridio presentano delle performance molto buone, in linea con complessi di iridio di tipo commerciale. L'emissione di questi dispositivi è centrata nella zona del giallo con piccole variazioni legate alla struttura chimica e alla percentuale di complesso nel dispositivo.

I dispositivi preparati con i complessi del rutenio presentano performance limitate rispetto ai corrispettivi complessi a base di iridio sia che venga usato CBP che PVK come sistema host, sebbene a parità di complesso utilizzato il dispositivo a base di PVK risulta migliore.

I dispositivi con minore percentuale di complesso risultano migliori ed in generale lo spettro di emissione è dato dall'insieme di più picchi in tutta la regione dello spettro visibile. Tale aspetto risulta importante per ottenere una emissione complessiva nella regione del bianco.

## 1.2 Conclusioni

Sono stati sintetizzati nuovi complessi di Iridio e rutenio per applicazione in dispositivi luminescenti OLED.

Per quanto riguarda la prima tipologia di complessi con ligando di tipo C<sup>N</sup>, i migliori risultati sono stati ottenuti utilizzando percentuali di materiale emissivo del 2%.

Tutti i materiali presentano una intensa elettroluminescenza la cui lunghezza d'onda è fortemente influenzata sia dalla tipologia di sostituente presente sulla molecola e sia dalla percentuale di complesso utilizzata nella fase di realizzazione del dispositivo.

In particolare si osserva uno spostamento dell'emissione nel rosso con il seguente andamento:

F -> OMe -> H -> CN.

I complessi di iridio con legante di tipo N<sup>o</sup> presentano una forte elettroluminescenza centrata nella zona del giallo, come è possibile valutare dal grafico CIE che segue, con piccole variazioni legate alla percentuale di complesso utilizzata e alla struttura chimica del ligando.

In particolare l'aumento della coniugazione  $\pi$  del complesso 5, comporterebbe un "red shift" della lunghezza d'onda d'emissione. Questo effetto si osserva negli spettri di fotoluminescenza in soluzione di diclorometano, viceversa l'elettroluminescenza presenta un trend contrario a quanto atteso oltre che un considerevole abbassamento generale delle lunghezze d'onda di emissione di circa 30-40 nm. Tale comportamento può essere legato a dei fenomeni particolari di trasferimento energetico tra l'host ed il guest ed attualmente si sta investigando il fenomeno attraverso studi computazionali.

I dispositivi realizzati utilizzando i complessi a base di rutenio, sebbene mostrino performance modeste rispetto ai corrispettivi materiali a base di iridio, risultano molto interessanti per la capacità che hanno di modulare la colorazione della luce emessa dal dispositivo.

L'emissione di tale dispositivi risulta infatti data dalla combinazione di vari picchi in tutto il range del visibile che si traduce in una emissione complessiva nella regione del bianco.

Di seguito sono riportati i grafici CIE di tutti i dispositivi realizzati in questo progetto in cui è possibile valutare 2 fenomeni fondamentali:

- la lunghezza d'onda di emissione del materiale è fortemente sensibile alle variazioni strutturali del materiale utilizzato, agendo sulla tipologia di sostituenti e sulla coniugazione  $\pi$  del sistema è possibile realizzare materiali che ricoprono l'intero range del visibile;
- aumentando o diminuendo la percentuale del materiale emissivo all'interno del sistema host-guest è possibile modulare l'intensità del colore emesso.

Nello specifico di questo lavoro è possibile osservare come tra le tante combinazioni di dispositivi realizzati, alcuni di essi abbiano coordinate CIE nella regione del bianco e che pertanto soddisfano appieno gli obiettivi preposti.

E' auspicabile poter proseguire queste attività, per poter migliorare ulteriormente le prestazioni raggiunte dai materiali e dai dispositivi. Si ritiene, infatti, che materiali e OLED preparati qui possano costituire una buona base di partenza sia per incrementare la eco-sostenibilità dei processi della tecnologia OLED, sia per lo sviluppo di dispositivi di grande area, da rendere anche trasparenti, per la realizzazione di prototipi per finestre intelligenti, che aiutino ad abbassare i consumi energetici degli edifici e ne riducano l'impronta energetica.

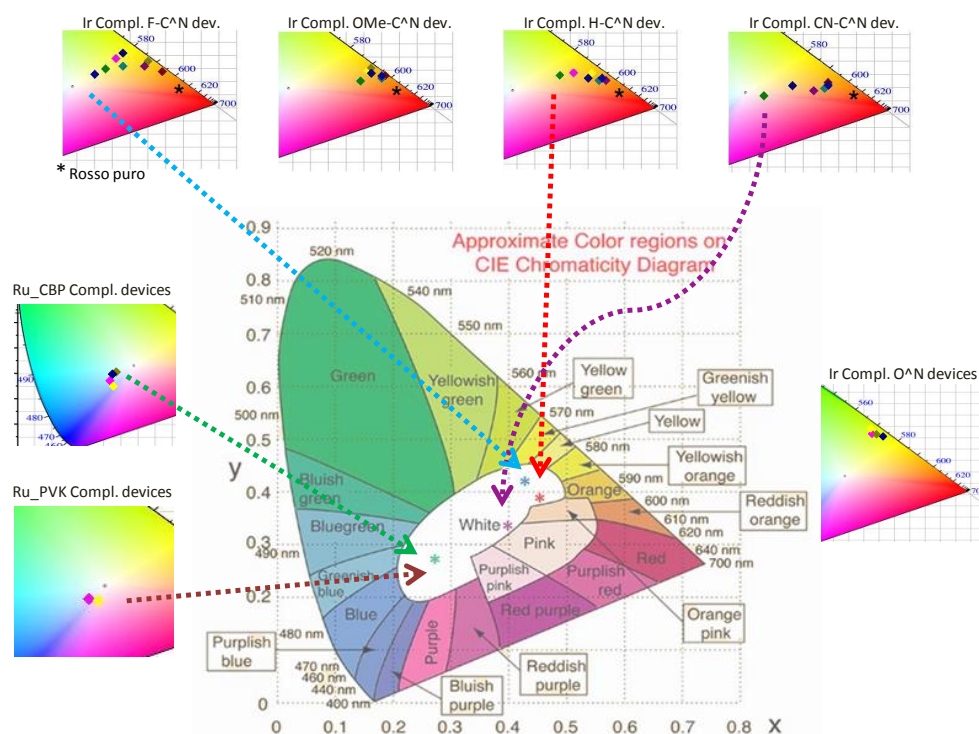


Figura 35: Grafici coordinate CIE dispositivi realizzati



## 2 Composito a base di cemento e ossido di grafene (GO): descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Cemento

Il cemento è un legante costituito da una miscela di polveri di materiali inorganici che mescolato con l'acqua, dà origine a una pasta che con il tempo indurisce, mantenendo la sua forma. La norma ASTM C219-14a definisce materiale cementizio come "materiale inorganico o una miscela di materiali inorganici che fissa e sviluppa la forza con la reazione chimica con l'acqua mediante la formazione di idrati".

Il legante più utilizzato in edilizia è il cemento Portland (Ordinary Portland Cement OPC) che miscelato con l'acqua è il componente principale della **malta** (in miscela con la sabbia) e del **calcestruzzo** (in miscela con sabbia e ghiaia).

L'OPC è costituito da una miscela di silicati/alluminati di calcio (clinker Portland) e gesso ( $\text{CaSO}_4$ ). La miscela di silicati/alluminati di calcio è ottenuta trattando ad alta temperatura (clinkerizzazione) il calcare, l'argilla (sorgente di Si, Fe, Al) e gli additivi.

Una tipica composizione di OPC è mostrata di seguito:

50% $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Alite	$\text{C}_3\text{S}$
25% $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Belite	$\text{C}_2\text{S}$
12% $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	Celite	$\text{C}_3\text{A}$
8% $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$		$\text{C}_4\text{AF}$
5% $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gesso	$\text{CSH}_2$

In Tabella 3, sono riportati le temperature e le reazioni che avvengono durante il processo di clinkerizzazione [8]

**Tabella 3. Principali reazioni nel processo di clinkerizzazione**

T (°C)	Reazione	Descrizione
~500	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Decomposizione dell'argilla
600-950	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$ $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$	Decomposizione carbonati
600-1000	$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ $2\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	Reazione dei prodotti decomposizione
1000-1200	$2\text{CaO} + \text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Formazione di $\text{C}_3\text{A}$ e $\text{C}_2\text{S}$
1200-1250	$2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Massima concentrazione di $\text{C}_2\text{S}$
1250-1450	$\text{CaO} + 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	Formazione di fase liquida e $\text{C}_3\text{S}$
Raffreddamento	Fase liquida $\rightarrow 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	Formazione di $\text{C}_3\text{A}$ e $\text{C}_4\text{AF}$

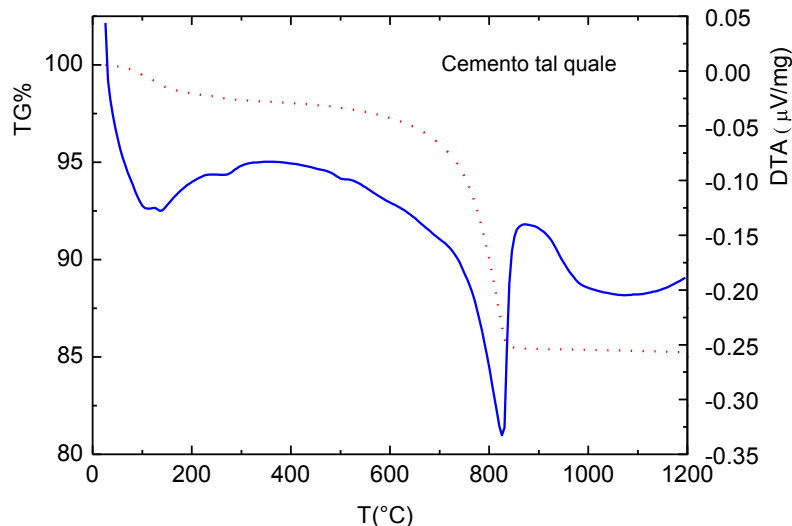
(Per semplificare la lettura delle formule dei composti si usa una notazione abbreviata che non riporta la presenza dell'ossigeno.  $\text{CaO} = \text{C}$ ,  $\text{SiO}_2 = \text{S}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$ ,  $\text{SO}_3 = \text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}$ )

L'alta temperatura, e la produzione di anidride carbonica che si sviluppa durante il processo di calcinazione, rendono la produzione del cemento un processo altamente energivoro.

#### 2.1.1 Caratterizzazione cemento

L'attività di ricerca è iniziata con la caratterizzazione chimico-fisica dei materiali commerciali utilizzati per la formazione del composito Cemento+ossido di grafene. Il cemento utilizzato è il Cemento Portland (OPC) Tipo II/A-LL 42,5 R (miscela al calcare 6-20%) mentre normalmente in letteratura il cemento più adoperato è il tipo I

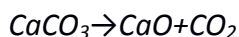
che non contiene una miscela al calcare. Tale scelta è stata fatta in quanto il cemento tipo II è quello più utilizzato in Italia.



**Figura 36. Curve TG/DTA relative al Cemento Portland Tipo II/A-LL 42,5 R in flusso d'aria a 100cc/min con velocità di scansione di 10°C/min**

In Figura 36 è mostrato il risultato dell'analisi termica del Cemento Portland Tipo II/A-LL 42,5 R (acquistato per questa attività di ricerca) effettuata in flusso d'aria a 100cc/min con velocità di scansione di 10°C/min.

Sul termogramma si possono distinguere due zone, nella prima 50-300°C, la curva TG, mostra una perdita di peso pari a circa 1.8% dovuta alla rimozione dell'acqua presente a cui è associato sulla curva DTA, un picco allargato endotermico centrato a circa 125°C. Nella seconda zona 400-900°C la curva TG, mostra una seconda perdita di peso di entità maggiore rispetto alla prima (circa 12.6%) dovuta alla reazione di decomposizione (calcinazione) dei carbonati che passano ad ossido con rilascio di CO<sub>2</sub> secondo le reazione:



Alla diminuzione di peso, sulla curva DTA è associato un picco endotermico a circa 827°C.

Oltre all'analisi termica, il cemento è stato caratterizzato mediante XRD. In Figura 37 è riportato il diffrattogramma effettuato sul cemento Tipo II/A-LL 42,5. Esso mostra la presenza di tutti i composti aspettati comprese la bassanite CaSO<sub>4</sub>•0,5(H<sub>2</sub>O) e l'ettringite che è un calcio zolfo alluminato formato da (3CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•3CaSO<sub>4</sub>•32H<sub>2</sub>O) normalmente presente nel OPC.

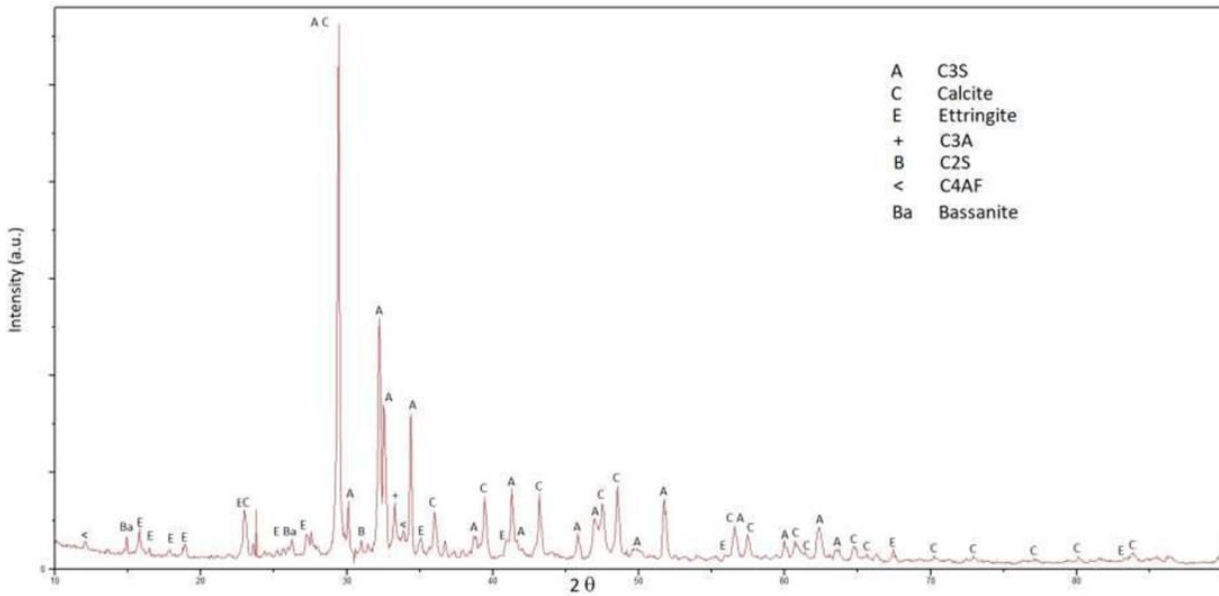


Figura 37. Diffratogramma XRD effettuato sul cemento tal quale tipo II

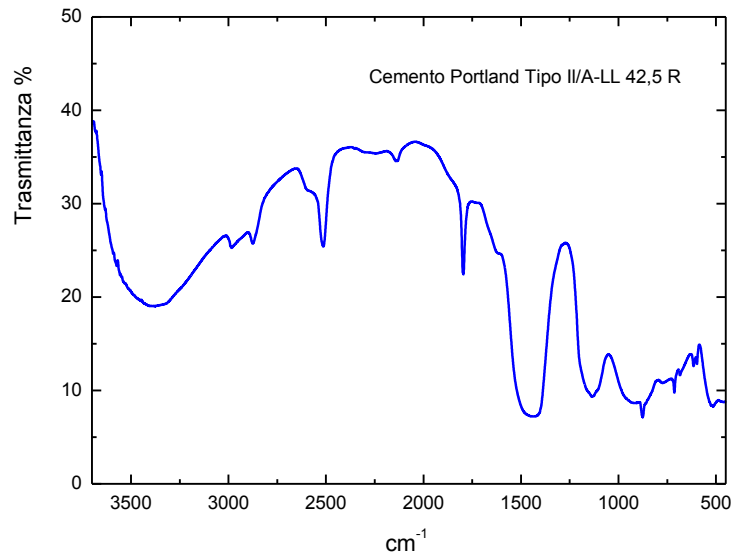


Figura 38. Spettro FT-IR del Cemento Portland Tipo II/A-LL 42,5 R.

In Figura 38 è mostrato lo spettro FT-IR [9] del Cemento Portland Tipo II/A-LL 42,5 R utilizzato nella preparazione dei materiali compositi con l'ossido di grafene. La Figura 38 evidenzia a più alti numeri d'onda una larga banda con un massimo a circa  $3775\text{ cm}^{-1}$  dovuta allo stretching dei legami O-H attribuibili alla presenza di  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbita superficialmente sul cemento.

Le bande presenti a  $1437.06$ ,  $875.57$  e  $713.03\text{ cm}^{-1}$  sono associate ai moti di stretching del carbonato della calcite  $\text{CaCO}_3$  (presente originariamente come additivo 6-20%w/w nel cemento Portland CEM II/A-LL 42,5 R da noi utilizzato), accompagnate dalle relative armoniche a  $2980.16$ ,  $2872,53$  e  $2513.53\text{ cm}^{-1}$ .

La banda a  $1796\text{ cm}^{-1}$  corrisponde ad una banda composta dal contributo di stretching asimmetrico ( $1437.06\text{ cm}^{-1}$ ) e due modi esterni del gruppo carbonato e gli ioni  $\text{Ca}^{2+}$ .

Nella zona a più bassi numeri d'onda è presente un assorbimento a  $1136.90\text{ cm}^{-1}$  associato al  $\text{CaSO}_4$  mentre nella zona dello spettro a numeri d'onda  $<1000\text{ cm}^{-1}$  si osservano gli assorbimenti dovuti allo stretching ( $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ) e bending ( $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) dei legami Si-O dei gruppi tetraedrici  $\text{SiO}_4^{4-}$  dei due silicati costituenti OPC ( $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ ).

## 2.2 Ossido di grafene (GO)

L'ossido di grafene è un materiale che può essere descritto formato da uno strato planare esagonale di atomi di carbonio con presenza di gruppi funzionali quali: gruppi idrossilici –OH, gruppi carbossilici –COOH e gruppi epossidici C-O-C.

Esistono diversi modelli riguardo alla struttura del GO e attualmente uno dei più in voga è quello descritto da Lerf–Klinowski (LK) [10] il cui schema è mostrato in Figura 39. Secondo questo modello, nella struttura del GO, possono essere individuate due regioni distinte e distribuite in maniera disordinata:

- una prima zona non funzionalizzata (zona di grafene puro) in cui gli atomi di carbonio sono ibridizzati  $sp^2$ .
- una seconda zona in cui gli atomi di carbonio sono ibridizzati  $sp^3$  e legati ai gruppi funzionali.

I gruppi funzionali, quali idrossilici –OH ed epossidici C-O-C, sono disposti sul piano basale mentre i gruppi carbossilici (gruppi acidi o carbossilati dipendenti dal pH) risultano disposti sui bordi del piano. Inoltre il materiale può presentare delle cavità formatesi durante il processo di ossidazione della grafite ed esfoliazione dell'ossido di grafene. Il modello di Lerf-Klinowski identifica inoltre la presenza di detriti ossidativi sulla superficie del GO che possono essere considerati come frammenti di idrocarburi ossidati generati durante il processo di ossidazione della grafite.

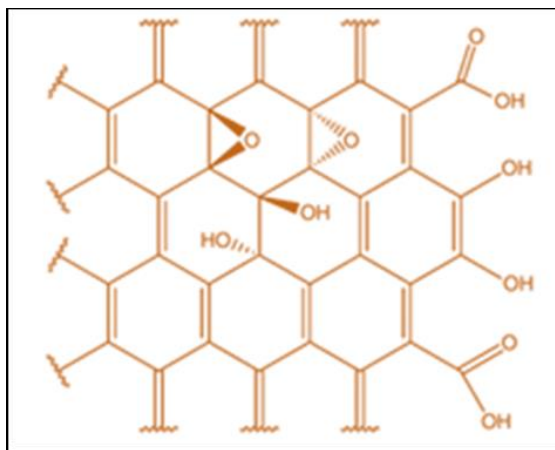
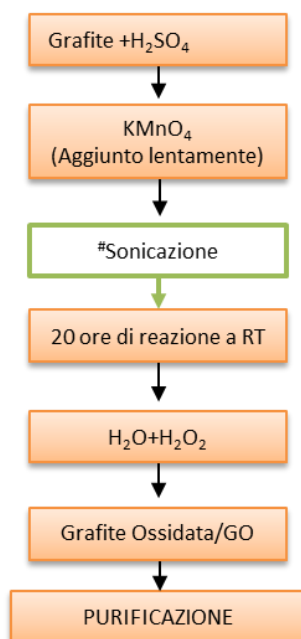


Figura 39. Struttura del GO secondo il modello Lerf-Klinowski.

I gruppi funzionali, rendono il GO fortemente idrofilo aumentandone la disperdibilità in acqua e aprendo molte opportunità di reazioni in ambienti acquosi.

### 2.2.1 Sintesi del GO

La sintesi dell'ossido di grafene (GO) è stata affrontata usando come base di riferimento il metodo di Hummers [11] il quale prevede l'ossidazione della grafite mediante agenti ossidanti quali acido solforico ( $H_2SO_4$ ), nitrato di sodio ( $NaNO_3$ ) e permanganato di potassio ( $KMnO_4$ ) con successiva aggiunta di acqua ossigenata ( $H_2O_2$ ) e acqua distillata. In letteratura [12-22] sono presenti diversi metodi di Hummers modificati in cui variano le proporzioni tra la grafite e le specie ossidanti. Inoltre vi sono preparative che non prevedono l'utilizzo di  $NaNO_3$  [23]. Quest'ultima modifica del metodo Hummers, è stata scelta per la sintesi dell'ossido di grafene in quanto più sicura e meno inquinante. Inoltre altre modifiche durante l'attività di ricerca sono state introdotte per aumentare le quantità di ossido di grafene prodotto per un singolo batch. Una maggiore quantità di GO è necessaria poiché per la preparazione dei provini di materiale composito (cemento+0.0n%GO con n=2-6) è richiesta una quantità di ossido di grafene molto più elevata rispetto a quelle solitamente prodotte in laboratorio per altre applicazioni quali ad esempio l'elettronica, sensoristica e altro. In questo anno di attività sono state eseguite due procedure di sintesi in cui sono state processati 2 grammi di grafite flakes commerciale (332461-Aldrich) per batch. Tale quantità è 4 volte maggiore rispetto a quella già utilizzata in laboratorio.



**Figura 40. Flow sheet sintesi: 1° preparativa.**

In Figura 40 è mostrato il flow sheet seguito per la sintesi dell'ossido di grafene. In questa prima preparazione rispetto al metodo di Hummers modificato è stata aggiunta una fase di sonicazione dopo l'aggiunta del permanganato di potassio

**Preparazione1:** i reagenti sono stati impiegati nei seguenti rapporti:

$$\begin{aligned}
 \text{Grafite}/\text{KMnO}_4 &= 0.2 \\
 \text{Grafite}/\text{H}_2\text{SO}_4 &= 0.04 \\
 \text{Grafite}/\text{H}_2\text{O} &= 0.007
 \end{aligned}$$

*Sperimentalmente* in una beuta da 1 l, è stata aggiunta la grafite e l'acido solforico nelle proporzioni desiderate e la miscela è stata quindi tenuta sotto agitazione a temperatura ambiente per 20 minuti. Trascorso questo tempo, il campione è stato posto in un bagno di ghiaccio e sempre sotto agitazione è stato lentamente aggiunto in circa 5 ore il permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ). In Figura 41 è mostrato il campione in un bagno di ghiaccio durante l'aggiunta del permanganato (il colore viola è dovuto a qualche granello di permanganato fatto cadere apposta nel bagno).



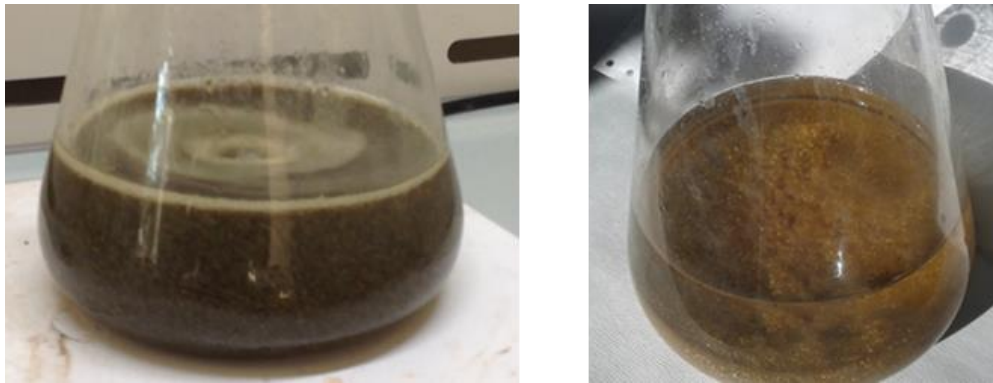
**Figura 41. Campione di grafite in acido solforico durante l'aggiunta di permanganato di potassio.**

Dopo l'aggiunta del permanganato, il campione è stato sonicato e lasciato per una notte a temperatura ambiente.



**Figura 42. Campione dopo 20 ore di ossidazione e l'aggiunta di H<sub>2</sub>O distillata.**

Dopo circa venti ore (Figura 43) al campione è aggiunta l'acqua distillata e successivamente l'acqua ossigenata sino a quanto non si è registrato più lo sviluppo di ossigeno. A questo punto, il permanganato residuo ed il manganese diossido sono ridotti a manganese solfato incolore e la sospensione diventa marrone-giallo (Figura 43).



**Figura 43. Campione durante l'aggiunta di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (sinistra) e alla fine dello sviluppo di ossigeno (destra).**

Dopo l'ossidazione la sospensione acida di ossido di grafite e ossido di grafene così ottenuta deve essere purificata dagli ioni solfato, Mn<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> e la sospensione risultante sonicata per l'ottenimento di fogli di grafene ossidati.

**L'operazione di purificazione:** l'obiettivo di questa prima fase del processo di purificazione è stato la rimozione del maggiore quantità possibile di acido solforico dallo slurry mediante un processo di filtrazione sotto vuoto. In Figura 44, è mostrato il setup di filtrazione.



**Figura 44. Filtrazione sotto vuoto della sospensione acida di ossido di grafite e ossido di grafene.**



Dopo aver eliminato per filtrazione l'acido solforico e esclusa la purificazione mediante tale tecnica per ragioni che verranno dettagliati in seguito, su porzioni di fango raccolto, durante i primi cicli di lavaggi con acqua distillata e successiva centrifugazione, si è osservato come la fase solida fosse costituita non soltanto da un fase principale gelatinosa aspettata ma anche da scaglette di colore più scuro. Per indagare la natura di queste scaglette, una piccola quantità di campione è stata prelevata e analizzata. Il precipitato è stato da prima diluito in acqua distillata per verificare un'eventuale solubilità in acqua delle scaglette stesse e successivamente, dato il risultato negativo, la sospensione è stata trattata in un bagno ad ultrasuoni per favorirne l'eventuale solubilizzazione in acqua. Dopo tale trattamento, la sospensione non presentava più le scaglette di colore marrone ma particelle di colore nero ben visibile nel precipitato gelatinoso che è risultato essere costituite da grafite non ossidata come mostrato da analisi TG/DTA e UV-Vis.



**Figura 45. Frazione di precipitato ottenuto dopo diluizione in acqua distillate e sonicazione per 2 minuti dove il cerchio di colore rosso evidenzia le particelle di grafite non reagita.**

Tale risultato ci ha quindi indotto a valutare la resa della reazione di ossidazione della grafite. A tale proposito, un'aliquota di campione dopo diluizione in acqua è stato sonicato per qualche minuto e filtrato mediante un sistema di filtrazione sotto vuoto (Figura 44). Una volta separate la grafite dalla sospensione acida, le due frazioni sono state essiccate e pesate per determinare la quantità di grafite non reagita che è risulta essere del 30%. Questo risultato ha evidenziato come la procedura adottata non è idonea a processare quantità di grafite flakes più elevate con una resa molto vicina al 100%. Per tali ragioni, in questo anno di attività, dopo diversi tentativi è stato sviluppato un nuovo processo di sintesi in grado mantenere un'elevata resa.

**Preparazione 2:** Il risultato ottenuto dalla prima preparazione, in cui non tutta la grafite di partenza si è ossidata, ci ha spinto a valutare meglio i processi in gioco nella reazione di ossidazione della grafite e successiva esfoliazione della grafite ossidata individuando nell'azione dell'acido solforico sulla grafite la fase del processo che andava potenziata. A tale proposito, la miscela grafite ed acido solforico è stata sonicata in un bagno ad ultrasuoni ( Figura 47) per favorire l'interazione tra le due specie come mostrato nel Flow sheet in Figura 46.



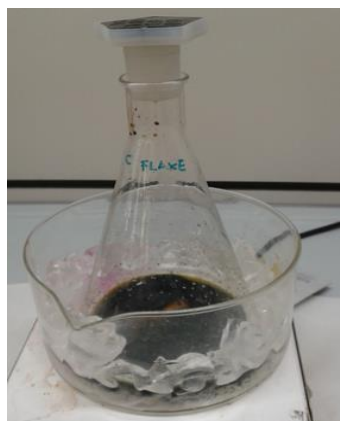
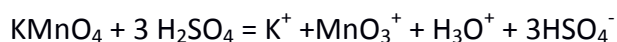
**Figura 46. Flow sheet parziale di sintesi: 2° preparativa.**

L'introduzione di questa nuova fase nel processo di sintesi è stata la sola modifica apportata in questa seconda preparativa rispetto a quella precedente. In quest'ultimo caso infatti si è scelto di mantenere invariati oltre ai tempi, il rapporto tra la grafite e gli altri reagenti poiché tali valori, precedentemente ottimizzati, sono quelli più sostenibili perché minimizzano la quantità di acido solforico.



**Figura 47. Sonicazione della miscela Grafite+ acido solforico in un bagno ad ultrasuoni**

La procedura seguita in questo caso viene riportata di seguito. Sperimentalmente in una beuta da 1l, sono stati aggiunti 2g di grafite flakes e l'acido solforico nelle proporzioni desiderate e la miscela è stata quindi tenuta sotto agitazione per 10 minuti e sonicata per altre dieci. Dopo la sonicazione effettuata in cui un bagno ad ultrasuoni, in cui la temperatura finale ha raggiunto i 35°C, la miscela è stata posta sotto agitazione magnetica in un bagno di ghiaccio per l'aggiunta, effettuata in circa 5 ore, del  $\text{KMnO}_4$ . In Figura 48 è mostrato la fase di ossidazione in cui si evidenzia la colorazione verde dovuta molto probabilmente alla formazione dell'eptossido di manganese  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  secondo la reazione:



**Figura 48. Miscela di grafite e acido solforico durante l'aggiunta di permanganato di potassio.**

Dopo l'aggiunta di tutto il permanganato di potassio il campione è stato mantenuto per 18 ore a temperatura ambiente diventando un fango denso e scuro. Dopo tale tempo, come nella prima preparazione sono stati aggiunti 280 ml di acqua distillata un po' alla volta e successivamente è stata aggiunta l'acqua ossigenata per ridurre l'eccesso di  $\text{KMnO}_4$ . In Figura 49 sono mostrati alcuni momenti durante l'aggiunta dell'acqua ossigenata: la prima immagine evidenzia l'effervescenza della sospensione dovuta allo sviluppo di ossigeno secondo la reazione A. La seconda mostra l'avanzamento della reazione in cui si ha la formazione di  $\text{Mn}^{++}$  incolore a discapito dello ione permanganato  $\text{MnO}_4^-$  violetto. La terza immagine, si riferisce a quando tutto il permanganato (violetto) si è ridotto a  $\text{Mn}^{++}$  incolore e quindi la soluzione assume la colorazione gialla intensa della grafite ossidata.



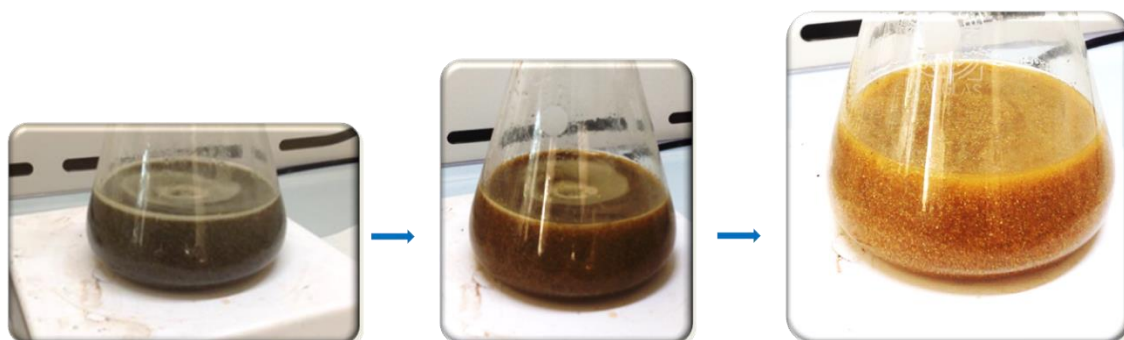


Figura 49. Sequenza di avanzamento della reazione di riduzione del permanganato durante l'aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 2.2.2 Purificazione del GO

L'operazione di purificazione dell'ossido di grafene, è una fase importante poiché da essa si determina il grado di solubilità del GO nell'acqua, la qualità della funzionalizzazione, la conducibilità, le proprietà meccaniche e in fine ma non da trascurare, il costo del materiale. In quest'anno di ricerca tale problematica è stata affrontata confrontando diverse tecnologie di separazione.

Inizialmente sono state prese in considerazione due tecniche di separazione largamente utilizzate in letteratura e nei nostri laboratori e sono la filtrazione normale sotto vuoto in cui il flusso è perpendicolare al filtro e la centrifugazione.

**Filtrazione normale:** la filtrazione normale ha dato buoni risultati sia quanto è stata usata per separare la grafite non reagita dall'ossido di grafene nella prima preparazione, sia nella filtrazione del fango ottenuto dopo il processo di ossidazione, dalla fase liquida. Tale separazione dopo diversi tests è risultata rapida e il permeato incolore e limpido con carte da filtro da 8micron per gel. Questa prima filtrazione ci ha permesso di togliere molto acido solforico presente nel fango. Comunque con questa tecnica l'ulteriore purificazione del materiale, studiata anche variando la porosità tra 3 e 20 micron dei filtri testati, non ha dato risultati soddisfacenti in quanto con i successivi lavaggi, il prodotto ha assunto un aspetto gelatinoso e colloso che ha rallentato notevolmente l'operazione di filtrazione.

**Processo di centrifugazione:** l'altra tecnica testata per la purificazione del materiale come detto è stata la centrifugazione. Sperimentalmente i circa 300 ml di slurry, ottenuti dopo il processo di filtrazione dell'acido solforico, contenente grafite ossidata, acido solforico rimasto,  $\text{Mn}^{++}$  e  $\text{K}^+$  sono stati opportunamente suddivisi in 40 batches. Ogni batch è costituito da una provetta conica da 50 ml contenente circa 7.5 ml di campione portato a volume con acqua distillata. Il processo è stato fatto utilizzando per ogni step di lavaggio quattro provette ad una velocità di centrifugazione pari a 5000 giri/min per un tempo variabile compreso nel range 20-30 minuti. Sono stati necessari circa 13-15 cicli di lavaggi e centrifugazioni per ottenere una soluzione priva di solfati (test effettuato con il cloruro di bario). In Figura 50 è mostrata l'apparecchiatura con il rotore inizialmente utilizzato. La quantità di acqua totale necessaria per la purificazione del nostro prodotto con questo metodo è risultato essere di circa 15 litri di acqua per grammo di grafite iniziale mentre il tempo di esercizio è risultato essere di circa 33 ore.



**Figura 50 Processo di centrifugazione effettuato a 5000 giri/min per 20 minuti**

Per migliorare l'efficienza del processo di centrifugazione, il laboratorio tramite i fondi dell'attuale PAR ha acquisito un rotore (Figura 51) che consente di ridurre i tempi di processo aumentando le quantità del materiale per singolo step. Infatti, il nuovo rotore ha la possibilità di alloggiare 6 provette (2 in più rispetto al rotore precedente) e inoltre il numero di giri al minuto a cui il rotore può essere sottoposto è più che raddoppiato (11000 rpm). Con questa nuova configurazione, anche se la quantità di acqua rimane costante (15 litri), sicuramente abbiamo dimezzato i tempi dell'operazione. Gli svantaggi di questo metodo sono la quantità di acqua necessaria per la purificazione e la discontinuità dell'operazione che non è facilmente automatizzabile.



**Figura 51. Processo di centrifugazione effettuato a 10000giri/min per 10 minuti.**

**Filtrazione tangenziale:** per superare tali problemi, abbiamo sperimentato un altro tipo di filtrazione che consiste in un processo di *filtrazione tangenziale* in cui il flusso è parallelo al filtro.



**Figura 52. Set-up di filtrazione tangenziale**

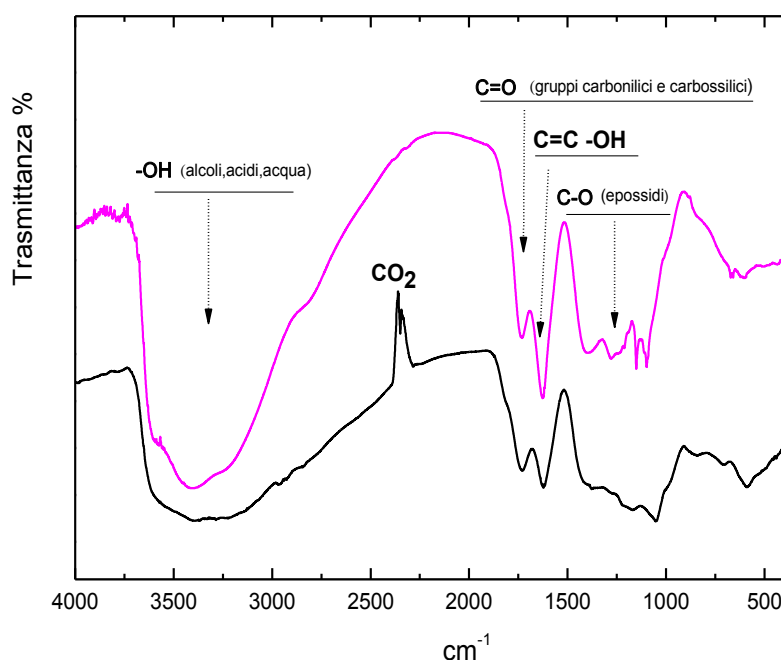
Il nuovo set-up di filtrazione riportato in Figura 52, è costituito da un contenitore di raccolta del prodotto che viene via via purificato e da una pompa peristaltica che invia la dispersione per la separazione del dell'ossido di grafene dagli inquinanti (solfati,  $Mn^{2+}$  e  $K^+$ ) all'interno di un filtro costituito da un tubo ceramico microporoso chiamato membrana (in Figura 52 cerchiata). All'interno della membrana, la fase liquida permea è raccolta in

un contenitore esterno mentre la fase più concentrata ritorna nel contenitore di raccolta per essere nuovamente lavata con nuova acqua distillata. Gli intervalli e la quantità di acqua aggiunta per il lavaggio è funzione della densità della sospensione.

Questo tipo di micro filtrazione, nel nostro caso ha mostrato il vantaggio di essere molto più conveniente rispetto alla filtrazione normale e al processo di centrifugazione. Infatti, per purificare 1g di grafite iniziale sono necessarie circa 5 ore e utilizzando circa la metà di acqua di lavaggio per ottenere una sospensione di ossido di grafene a pH 6.

### 2.2.3 Caratterizzazione dell'ossido di grafene

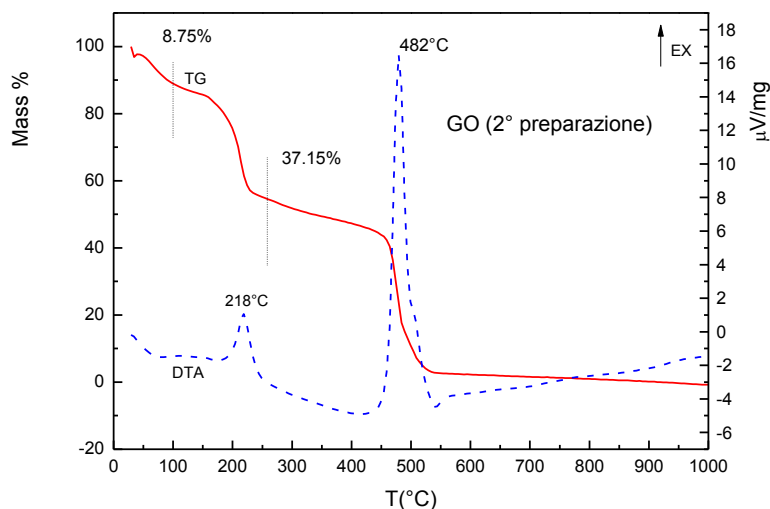
In questo paragrafo, riportiamo le analisi effettuate sull'ossido di grafene da noi sintetizzato. In particolare riportiamo gli spettri infrarossi, l'analisi TG/DTA XRD e UV- vis.



**Figura 53. Spettri FT-IR di ossido di grafene (GO) in basso (nero) prima preparazione in alto (magenta) seconda preparazione.**

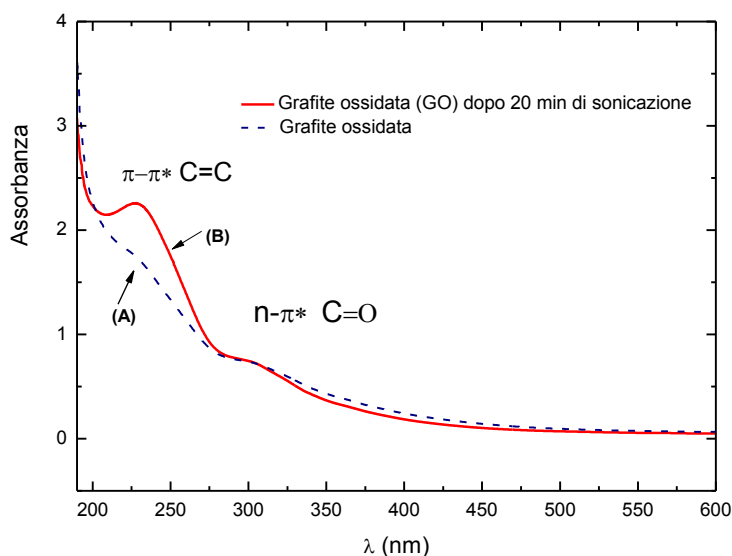
In Figura 53 sono riportati gli spettri FT-IR dei campioni di GO purificati ed essiccati relativi alle due preparazioni registrati a temperatura ambiente, impiegando uno spettrofotometro Spectrum 2000 della Perkin Elmer. Gli spettri sono stati ottenuti in riflettanza diffusa mediante la tecnica DRIFT con una risoluzione di  $2\text{cm}^{-1}$  nella regione ( $370\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ) e 16 scan per spettro. I due spettri mostrando gli stessi assorbimenti tipici dell'ossido di grafene [24]. In particolare di seguito è riportata l'analisi degli assorbimenti relativi al materiale ottenuto nella seconda preparativa. La larga banda con massimo a  $3399.12\text{ cm}^{-1}$  è dovuta allo stretching del legame O-H dell'acqua  $\text{H}_2\text{O}$  degli acidi e degli alcoli. I deboli assorbimenti nella zona  $2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  sono relativi ai legami C-H mentre il doppio assorbimento a  $2349\text{-}2280\text{ cm}^{-1}$  ben visibile nel primo campione, è relativo allo stretching della  $\text{CO}_2$  libera. L'assorbimento a  $1729\text{ cm}^{-1}$  è relativo allo stretching dei legami C=O carbossilico mentre l'assorbimento a  $1626\text{ cm}^{-1}$  è attribuito sia al legame C=C tra carboni  $\text{sp}^2$  (dominio grafenico/grafitico) sia al bending degli OH dell'acqua. A più bassi numeri d'onda l'assorbimenti a  $1279$  e  $1279.21\text{ cm}^{-1}$  sono relativi agli epossidi (C-O-C). Mentre a  $1150$  e  $1098\text{ cm}^{-1}$  i picchi riguardano lo stretching del legame semplice C-O.

Come già detto, l'ossido di grafene prodotto è stato caratterizzato in termobilancia per determinarne la stabilità termica in aria. In Figura 54 sono mostrate le curve TG e DTA del materiale dopo purificazione ed essiccamento in aria a 50°C. Il termogramma è stato eseguito in flusso d'aria a 10°/min in crogiuolo di allumina. L'analisi della curva TG, mostra dopo una prima perdita di peso sotto i cento gradi dovuta all'evaporazione dell'acqua assorbita in superficie altre due perdite di peso nel range 100-300°C e 300-600°C. Nel primo range, la perdita di peso di circa il 37% associata ad un picco esotermico a 218°C sulla curva DTA, è dovuto alla eliminazione dei gruppi funzionali presenti nella struttura. Nel range a più alta temperatura, la struttura a base di carbonio del GO è ossidata a CO<sub>2</sub>. La curva DTA in quest'ultimo caso presenta un picco anch'esso esotermico a circa 480°C. Tale andamento è quello riportato in letteratura [25-27].



**Figura 54. Curve TG/DTA relative all'ossido di grafene (GO) in flusso d'aria a 100cc/min con velocità di scansione di 10°C/min**

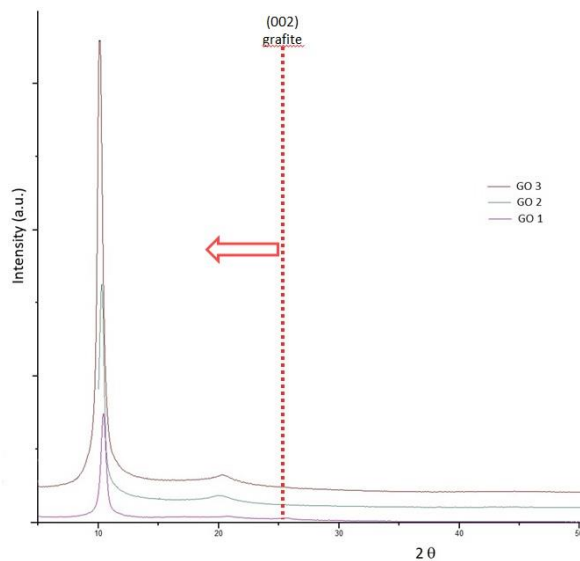
In Figura 55 sono riportate le curve di assorbimento ottenute mediante lo spettrofotometro "UV-6300PC a doppio raggio VWP" nell'intervallo di lunghezze d'onda 190-600 nm sulla grafite ossidata dopo alcuni lavaggi e su una soluzioni di GO purificato dopo 20 minuti di sonicazione. La soluzione di GO dopo purificazione e sonicazione (B) presenta due assorbimenti [28] a 230 nm, caratteristico della transizioni  $\pi - \pi^*$  del legame C=C e una spalla a circa 228 nm dovuta alla transizione  $n - \pi^*$  del legame C=O mentre la curva (A) relativa al prodotto non ancora purificato e sonicato mostra un assorbimento nel range 200-250 non ben definito.



**Figura 55. Curve Uv-vis di assorbimento di una soluzione acida di grafite ossidata: prima (A) e dopo sonicazione per 20min (B).**

La struttura del materiale è stata analizzata mediante **la tecnica XRD (X Ray Diffraction)**. Con la diffrazione di Raggi X nel caso dei materiali a base carbonio, quale ad esempio grafite e grafite ossidata è possibile misurare con una certa accuratezza la distanza interplanare tra i piani grafenici. La grafite in genere presenta una distanza interplanare pari a circa 3.35 Å, mentre nel caso del GO questo valore è maggiore a causa della presenza di acqua e gruppi funzionali contenenti ossigeno [29]. Nei campioni di GO è possibile osservare principalmente il picco (001) a circa 10° 2theta, con un valore variabile tra circa 7° e 12° 2 theta (Cu K $\alpha$  radiation). La posizione di questo picco varia notevolmente secondo il tipo di processo che il materiale ha subito, in particolare dipende dal metodo di preparazione e da eventuali trattamenti termici. E' stato infatti dimostrato che l'acqua si intercala tra i piani grafenici ed è stato studiato l'effetto dell'umidità relativa sulla distanza interplanare nel GO [30].

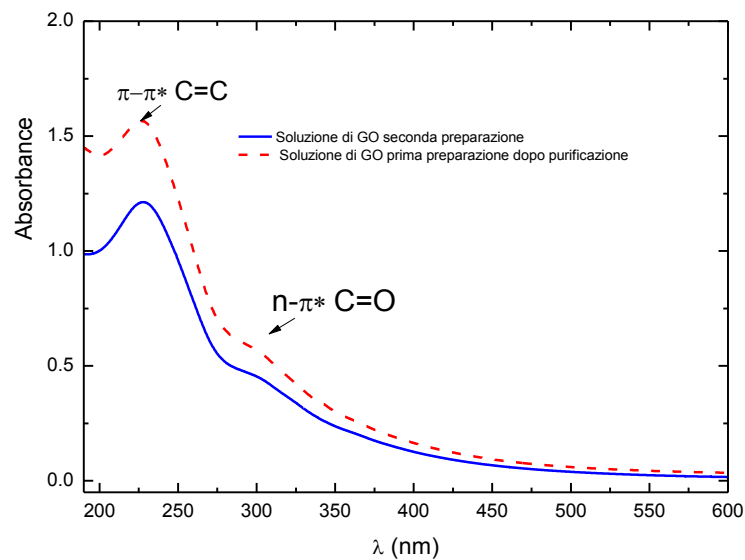
Sperimentalmente la struttura cristallina del GO prodotto è stata studiata utilizzando un diffrattometro della Philips, a temperatura ambiente, con una sorgente Cu K $\alpha$  nelle condizioni 40 kV e 30 mA. L'intervallo di misura è 5-90° 2 $\theta$  con step di 0,05°. Il campione è stato supportato su un porta campioni in Si che presenta un segnale trascurabile nell'intervallo angolare studiato. In Figura 56 sono riportati gli spettri ottenuti mediante diffrazione di raggi X per diversi campioni di GO. E' stata inoltre evidenziata la posizione del picco (002) della grafite di partenza per mostrarne lo spostamento a seguito dell'esfoliazione. E' possibile calcolare mediante la Legge di Bragg la distanza interplanare in questi campioni che è pari a circa 8.5 Å, ed è possibile inoltre stimare un numero di strati grafenici impilati pari a circa 16.



**Figura 56. Spettri XRD relativi alle diverse preparative effettuate: GO1 per piccole quantità, GO2 prima preparativa GO3 seconda preparativa.**

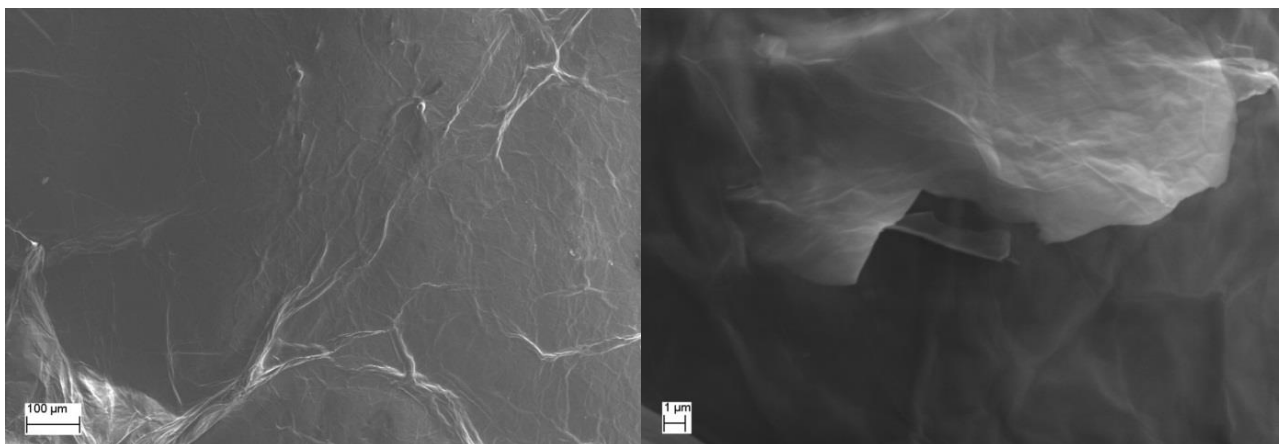
In Figura 13 sono riportate le curve UV-vis ottenute su soluzioni di ossido di grafene relative alle due diverse preparative. Il picco di assorbimento a 230 nm è dovuto alle transizioni  $\pi - \pi^*$  del legame C=C mentre la spalla a circa 300 nm è associato alla transizione  $n - \pi^*$  del legame C=O. I valori di assorbimento sono in accordo con quanto riportato in letteratura [28].





**Figura 57. Curve Uv-vis di assorbimento di soluzioni di GO: linea tratteggiata prima preparazione e linea continua seconda preparazione**

Inoltre, il GO e i compositi sono stati caratterizzati mediante analisi spettroscopica con un microscopio elettronico a scansione (SEM) Zeiss MA 15. Tutti i campioni sono stati osservati direttamente dopo averli supportati su di un porta campioni in alluminio. Mediante questa tecnica è possibile studiare dal punto di vista morfologico l'ossido di grafene e il materiale composito GO-cemento anche al fine di valutare l'interazione tra il GO e il cemento stesso dopo la fase di idratazione. In Figura 3 sono riportate le immagini SEM del GO prodotto.



**Figura 58. Immagine SEM del GO prodotto**

Le immagini al Microscopio Elettronico a Scansione del GO, a più basso (sx) e a più alto ingrandimento (dx), mostrano come questo materiale si presenti in forma di ampi depositi piani con delle increspature. Nell'immagine a sinistra è possibile osservare uno dei bordi di questi depositi. Come già stimato mediante l'analisi degli spettri ottenuti con la diffrazione di raggi X, il numero di strati grafenici, che lo compone non è elevato, visto che in alcuni punti è possibile ottenere un segnale di elettroni secondari anche dalle zone sottostanti del campione.



#### 2.2.4 Stabilità in ambiente basico del GO

Per la produzione del composito Cemento + GO l'omogeneizzazione dei materiali è un fattore molto importante perché da esso dipenderà la riproducibilità dei risultati. Sull'ossido di grafene da noi prodotto, oltre alla caratterizzazione UV-vis e FT-IR è stato fatto uno studio sul suo comportamento in ambiente basico che è quello reale che si ha quando alla miscela cemento/acqua è aggiunto l'ossido di grafene alle diverse concentrazioni per l'ottenimento dell'impasto del composito. A tal fine, ad una soluzione satura di  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione acquosa di GO (pH=3.5) di concentrazione pari a 2mg/ml, (preventivamente sonicata per 1h). Durante l'aggiunta della soluzione di GO si è osservata la formazione di un precipitato gelatinoso di colore più scuro della soluzione di GO Il pH finale della sospensione è stato pari a 11.6. Tale comportamento è indice di un processo di flocculazione dovuto molto probabilmente agli ioni  $\text{Ca}^{++}$  che rompono l'equilibrio elettrostatico della soluzione di GO. La dispersione è stata in seguito centrifugata a 5000rpm per 10 minuti. Dopo centrifugazione la parte liquida incolore e il precipitato sono stati separati e la fase solida è stata posta in stufa a 50°C per una notte. Le due frazioni sono state caratterizzate mediante FT-IR Uv-vis. In Figura 59, lo spettro UV-vis effettuato sul precipitato a pH=11 ha mostrato rispetto allo spettro del GO puro, uno shift del picco C=C a più alte lunghezze d'onda mentre quello concernente il C=O a circa 300nm non è ben visibile. Sempre in Figura 59 sono anche riportate le misure UV-vis effettuate sullo stesso precipitato dopo successivi lavaggi con acqua distillata e centrifugazioni. Si può notare che al diminuire del pH, gli spettri mostrano nuovamente il tipico andamento del GO. Questo risultato suggerisce la reversibilità del fenomeno osservato mentre le motivazioni di tale comportamento non sono del tutto chiare. Rimane tuttavia evidente che il GO finemente disperso in acqua, in ambiente alcalino  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  floccula formando agglomerati. Tale risultato ci mette in guardia sulle procedure d'impasto da adottare non volendo aggiungere anti flocculanti nella pasta cementizia.

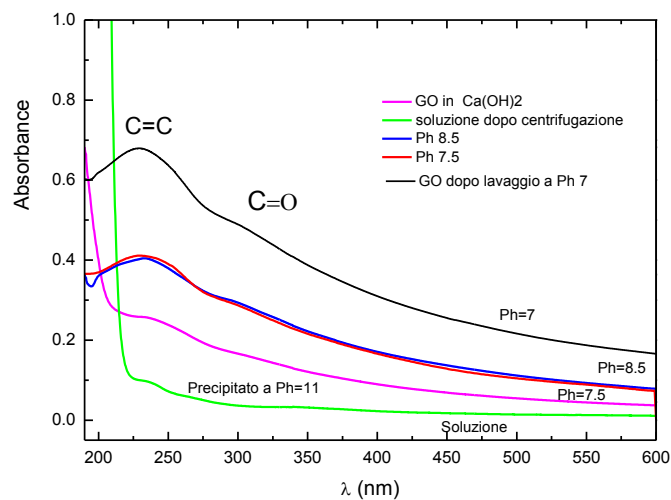


Figura 59. Spettri UV-vis della soluzione e del precipitato a diversi pH.

I risultati ottenuti dallo studio di stabilità di GO in ambiente basico evidenziano come la procedura d'impasto per la formazione del composito cementizio sia una operazione importante per una buona omogeneizzazione.

#### 2.3 Composito: Cemento + GO.

Per la buona riuscita di un manufatto in cemento è noto che la scelta del rapporto acqua/cemento è un fattore molto importante da esso dipende le lavorabilità dell'impasto, il grado di maturazione nel tempo e il comportamento alla corrosione. In questo studio come detto si è scelto di preparare gli impasti di cemento alle diverse concentrazioni di GO, utilizzando per i nostri provini sempre il rapporto in peso acqua/cemento (W/C) uguale a 0.5. La quantità di cemento impastato è stata di 50-100 gr per batch e per ogni composito è stato anche impastato il suo cemento di riferimento. Tale modalità di lavoro è stata adottata per poter confrontare i dati tra loro.

### 2.3.1 Procedure d'impasto cemento.

**Procedura per il solo cemento:** sono stati pesati 100 gr di cemento OPC, intanto, in un beaker da 500ml sono stati aggiunti 50ml di acqua. L'acqua è tenuta sotto agitazione alla velocità di 800 rpm che è la velocità massima utilizzabile senza schizzi per il nostro set up (vedi Figura 60). L'aggiunta del cemento in circa 4 minuti è avvenuta sempre sotto agitazione. L'impasto ottenuto è stato agitato per altri 3 minuti e poi versato nello stampo di silicone. Lo stampo parzialmente riempito è stato posto sotto agitazione per 30 minuti. I provini sono stati estratti dallo stampo dopo tre giorni.



Figura 60. Set-up utilizzato per l'impasti di cemento e cemento+GO per la formatura di provini.

Caratterizzazione: In Figura 61 è mostrato il risultato dell'analisi termica effettuata sul cemento dopo 2 giorni dall'impasto. In questo termogramma quello che è evidente è la sola maggior quantità di acqua ancora presente nel campione rispetto a quello della polvere di cemento.

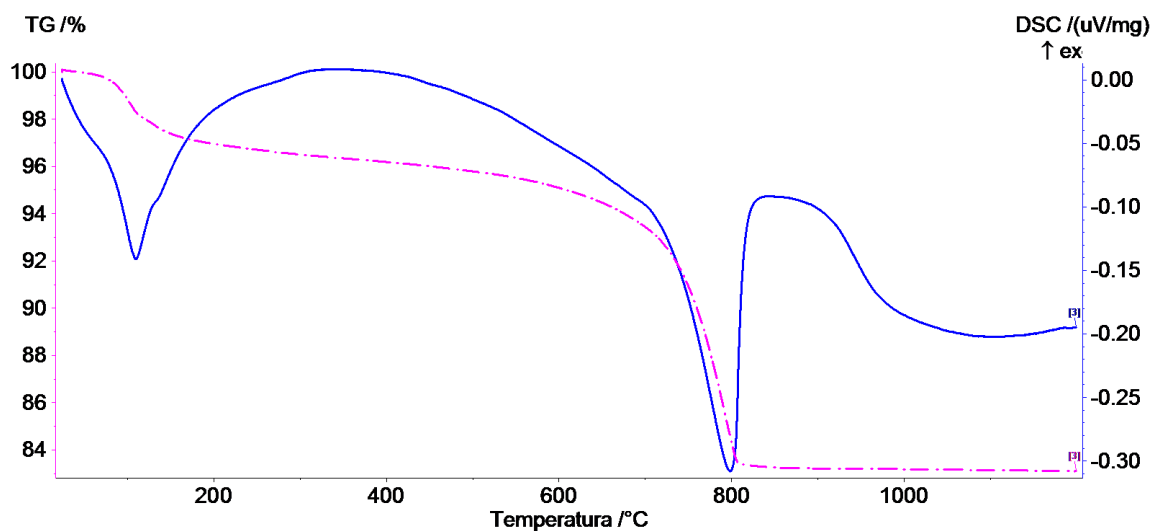


Figura 61. Curve TG/DTA ottenute sui provini dopo due giorni dall'impasto impastato con un rapporto W/C=0.5

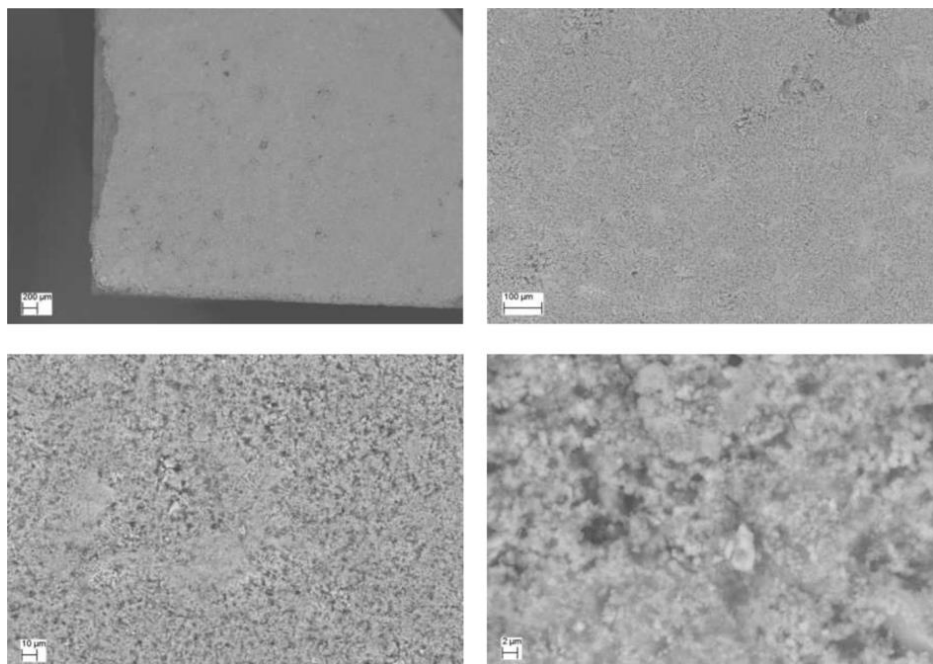


Figura 62. Immagini SEM di un provino di Cemento puro.

### 2.3.2 Preparazione dei compositi con 0.03 e 0.05% GO.

**Cemento rinforzato:** i risultati ottenuti dallo studio di stabilità di GO in ambiente basico hanno evidenziato come la procedura d'impasto per la formazione del composto cementizio importante per l'ottenimento di un manufatto con caratteristiche omogenee sia una operazione che presenta diverse problematiche dovute al processo di flocculazione del GO in ambiente contenente ioni calcio. Per tale motivo, differenti soluzioni di GO a diverse concentrazioni compatibili con il rapporto W/C= 0.5 sono state testate e un buon compromesso tra diluizione e dimensione degli aggregati è stato ottenuto per una soluzione di concentrazione compresa tra 2-3 mg/ml.

**Procedura1 Fase solida (cemento) in fase liquida (soluzione di GO+acqua)** seguendo la stessa procedura del materiale di riferimento, solo cemento, abbiamo preparato un campione di cemento con l'aggiunta dello 0.05% in peso di ossido di grafene.

In questo caso, in un beaker sono stati aggiunti la soluzione di GO e l'acqua distillata nel giusto rapporto per l'ottenimento di un impasto con un rapporto w/c pari a 0.5.

Come nel caso precedente, la soluzione è stata sotto agitazione (800 rpm ) per 10 minuti per omogeneizzare le fasi acquose e successivamente in 2 minuti sono stati aggiunti 50g di cemento precedentemente macinato. L'impasto alla velocità di 1800 rpm è mantenuto sotto agitazione per 3 minuti e poi versato nello stampo di silicone. Lo stampo è stato agitato per togliere l'eventuale aria inglobata nell'impasto per 30 minuti. Dopo tre giorni i provini sono stati estratti e lasciati all'aria.

La stessa procedura è stata adottata per il composito contenente lo 0.03% di GO.

<i>Cemento</i>	<i>50gr</i>
<i>Soluzione di GO al 2mg/ml</i>	<i>7.5gr</i>
<i>Acqua</i>	<i>17.5gr</i>

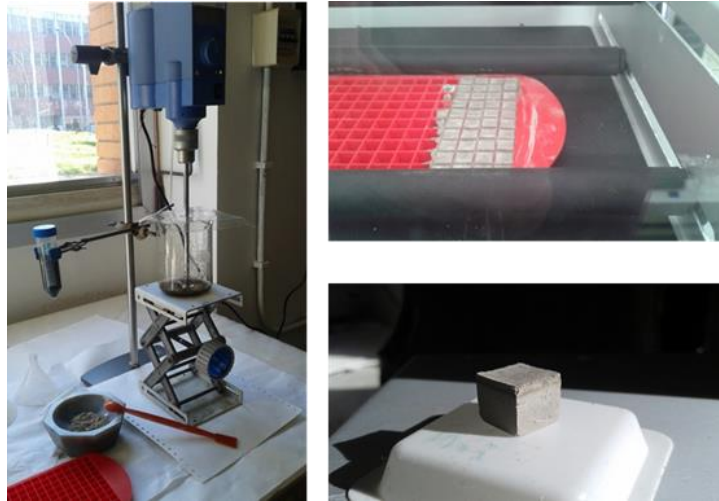


Figura 63. Immagini del set-up di miscelazione, stampo in silicone e provino ottenuto.

**Procedura 2 fase solida (cemento+%GO) in fase liquida (acqua):** oltre alla procedura appena descritta in cui alla fase liquida (costituita da una soluzione di GO e di acqua) mantenuta sotto agitazione meccanica per garantire l'omogeneizzazione, è aggiunta la fase solida (costituita dal cemento) e miscelati e stata preliminarmente testata una seconda procedura d'impasto chiamata mix, in cui l'ossido di grafene è stato utilizzato in fase solida. Di questa procedura è stato fatto per ragioni di tempo solo il composito contenente lo 0.05% di GO e dato i buoni risultati ottenuti, essa dovrà essere oggetto di ulteriori approfondimenti. In questo caso, la procedura è consistita nel pesare la voluta quantità di GO purificato ed essiccato e miscelarlo in un mulino elettrico insieme al cemento per circa 5 minuti. La miscela ottenuta è poi impastata con acqua mantenendo sempre il rapporto  $W/C = 0.5$ . l'impasto è stato poi versato nello stampo di silicone e mantenuto in agitazione per 30 minuti per togliere l'eventuale aria inglobata nell'impasto. Dopo tre giorni i provini sono stati estratti e lasciati all'aria.

### 2.3.3 Caratterizzazioni chimico-fisiche e prove meccaniche.

**Caratterizzazione:** in Figura 64 sono mostrate le curve TG e DTA ottenute in aria a  $10^\circ\text{C}$  minuti per il campione Cemento +0.03% GO dopo tre giorni dall'impasto.

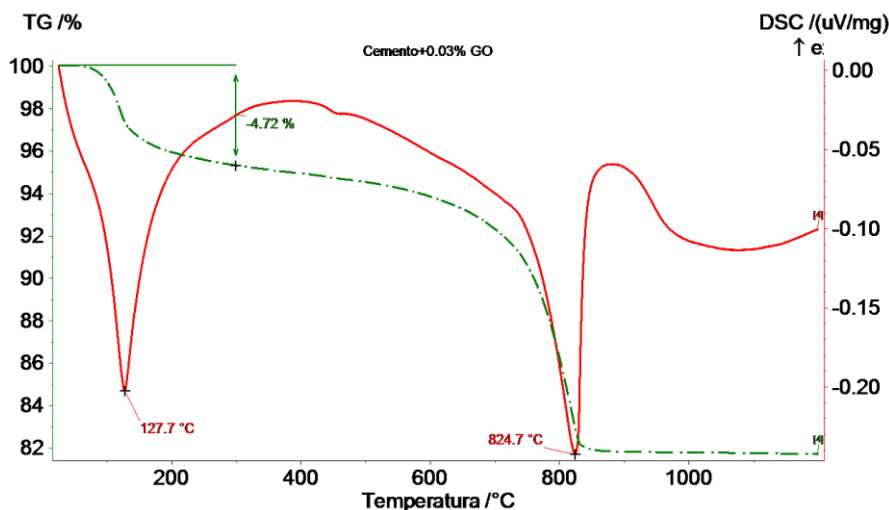
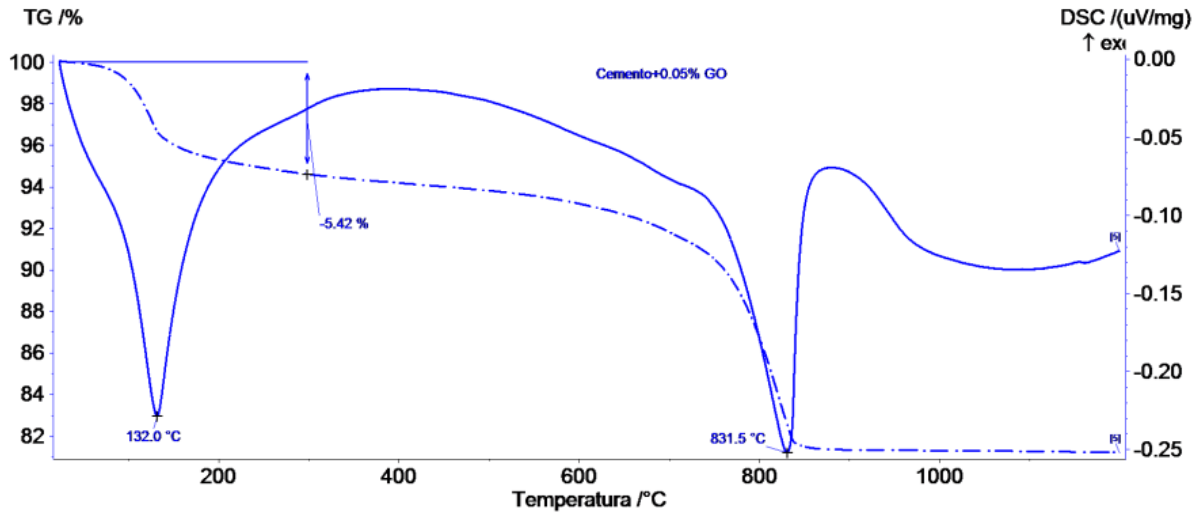


Figura 64. Curve TG/DTA ottenute sul provino Cemento +0.03% GO dopo tre giorni dall'impasto impastato con un rapporto  $W/C=0.5$

Per il composito, la curva TG come per il solo cemento evidenzia due sole zone di perdite di peso. La prima a più basse temperature dovuta all'acqua presente nel campione, per il campione in esame è maggiore circa 34%

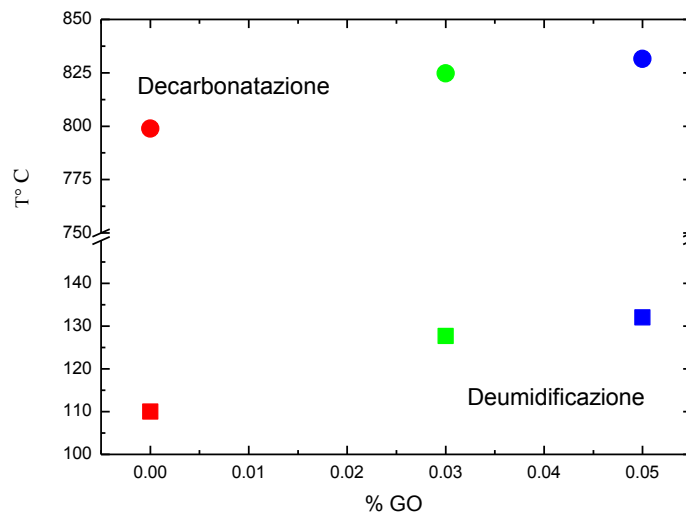
in più di quella registrata sul solo cemento, mentre quella riguardante la decomposizione dei carbonati è praticamente la stessa (-13.29% e -13.51% per il solo cemento e per il composito rispettivamente). Alle due perdite in peso, sono associate sulla curva DSC i picchi endotermici, le cui temperature 127.7 e 824.7°C per il campione in esame sono più alte rispetto a quelle del solo cemento contro 110 e 798.9°C. Inoltre, la curva DSC, presenta un picchetto allargato a 459°C, non presente in quello del solo cemento riconducibile forse alla decomposizione del GO. In Figura 65 è inoltre riportato il termogramma relativo al composito costituito da cemento più 0.05% di GO. Il profilo delle due curve TG e DSC sono simili.



**Figura 65. Curve TG/DTA ottenute sul provino Cemento +0.05% GO dopo tre giorni dall'impasto impastato con un rapporto W/C=0.5**

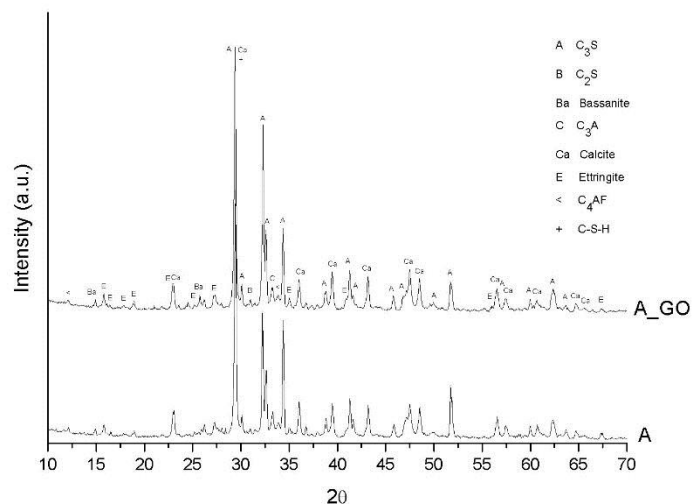
Il confronto tra le analisi termica dei compositi (Cemento 0.03%GO) e (Cemento +0.05%GO) e il cemento da solo, ha mostrato l'influenza della concentrazione di GO sulla temperatura di picco dei due processi endotermici: uno di desorbimento dell'acqua presente nel campione nella zona compresa tra 100-150°C e l'altro di decarbonatazione a più alta temperatura.

In Figura 66 sono riportate le temperature dei processi in funzione della concentrazione di GO. Quello che si nota, le temperature di entrambi i processi si spostano a valori più alti all'aumentare della quantità di GO presente nei provini. Tale comportamento sicuramente da riverificare richiede uno studio più approfondito in quanto tali differenze se pur piccole (in queste concentrazioni di GO) potrebbero giustificare la proprietà del GO di essere un ritardante di fiamma che alcuni autori riportano in letteratura [31].



**Figura 66. Plot di temperatura dei processi di Decarbonazione (pallini) e di Deumidificazione (quadrati) in funzione della concentrazione di GO.**

I campioni oltre che con le analisi termiche sono stati caratterizzati mediante XRD. In Figura 67 sono riportati gli spettri relativi ai campioni di cemento dopo 28 giorni A e B con e senza GO. Gli spettri mostrano come con questa tecnica non sia possibile apprezzare differenze macroscopiche tra i campioni di cemento con e senza l'ossido di grafene, essendo presenti in entrambe i campioni le stesse fasi cristalline. Il cemento presenta dopo l'idratazione fasi quali ettringite e silicati idrati di calcio, generalmente amorfi. In Figura 67 sono riportati gli spettri riguardanti i campioni di cemento A e cemento+0.05%GO A\_GO. Gli spettri mostrano come con questa tecnica non sia possibile apprezzare differenze macroscopiche tra i campioni di cemento con e senza l'ossido di grafene, essendo presenti in entrambe i campioni le stesse fasi cristalline. Il cemento presenta dopo l'idratazione del cemento di fasi quali ettringite e silicati idrati di calcio, generalmente amorfi.



**Figura 67. Spettri XRD relativi a cemento (A) e cemento+0.05%GO (A\_GO)**

**Caratterizzazione SEM:** nel seguito sono riportate in Figura 68, Figura 69 e Figura 70 le immagini SEM dei campioni: cemento+0.03%GO, cemento+0.05%GO cemento + 0.05%GO (Mix) rispettivamente acquisite a ingrandimenti diversi. In questo modo è possibile fare un confronto dell'aspetto morfologico tra i vari campioni (fessure, valutazione qualitativa della porosità, presenza del GO etc.). Le immagini del composito dove è visibile il GO permettono di fare alcune osservazioni interessanti sulla possibile sinergia tra la matrice di cemento e l'ossido di grafene. In queste immagini il GO è chiaramente distinguibile dalla matrice poiché è concentrato nelle zone con un tono di grigio più scuro rispetto a quello della matrice. Le zone scure e nere dell'immagine sono invece delle porosità. Il GO si presenta nella forma di aggregati di dimensione da pochi micron a qualche centinaia di micron nel caso degli aggregati allungati. Nel caso del campione Cemento +0.05%GO, (Figura 69) si vede chiaramente dalle immagini SEM che il GO si innesta nella matrice di cemento effettuando un'azione di contenimento delle particelle di quest'ultimo. I limiti della tecnica non consentono di stabilire eventuali legami del GO con la matrice stessa



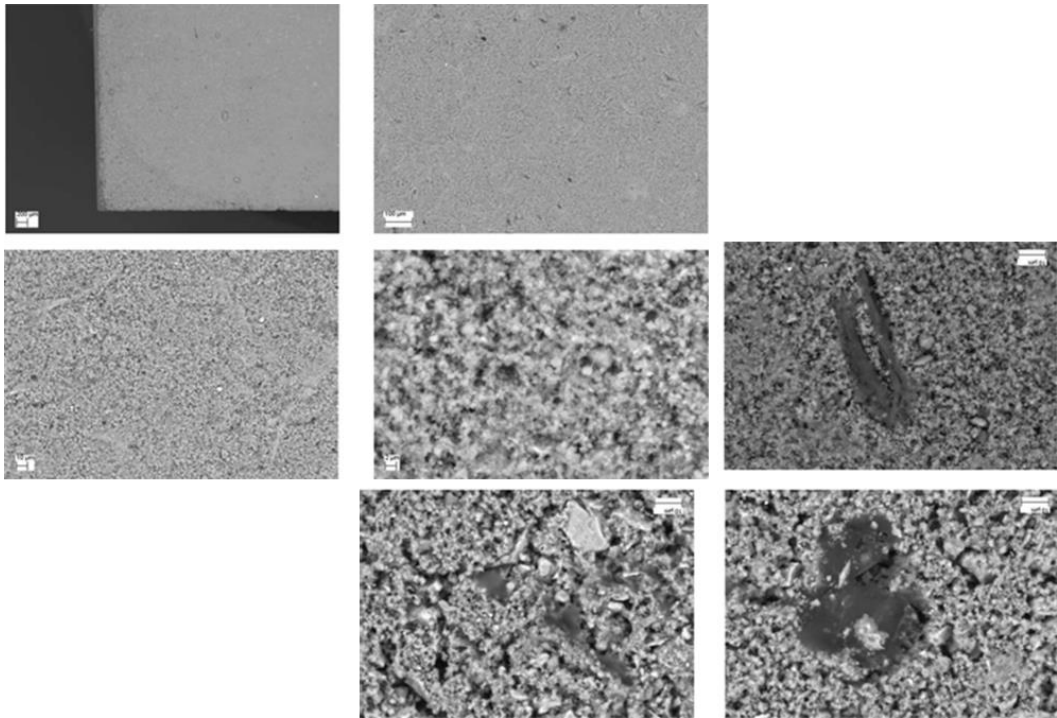


Figura 68. Immagini SEM di un provino di Cemento + 0.03% GO.

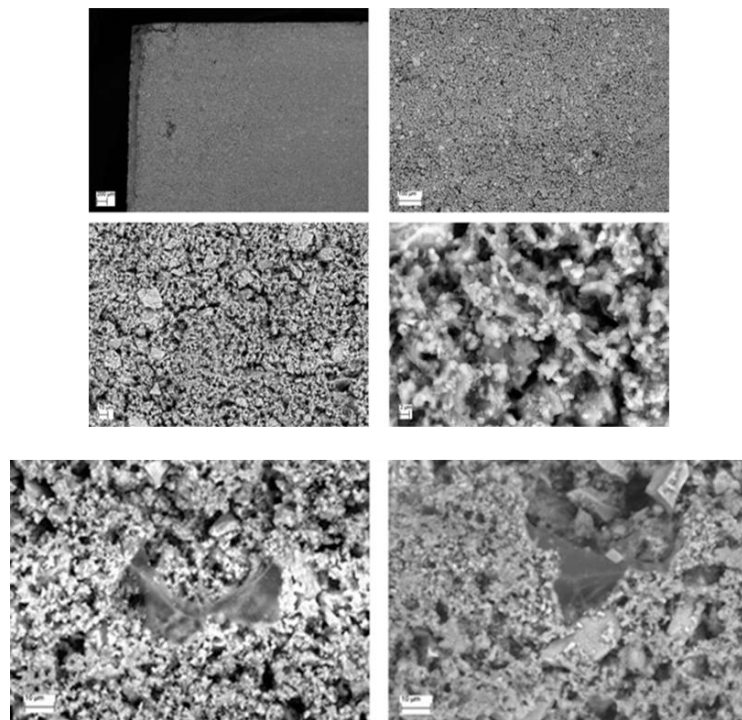


Figura 69. Immagini SEM di un provino di Cemento + 0.05%GO.

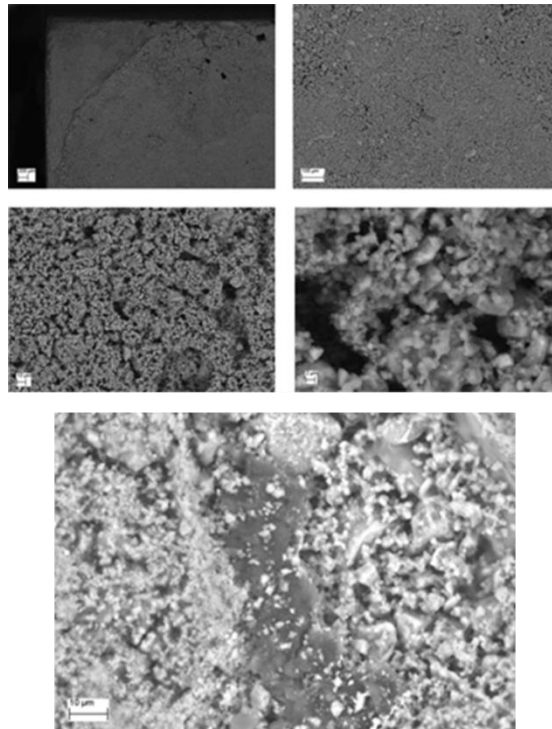


Figura 70. Immagini SEM di un provino di Cemento + 0.05% GO (tipo Mix).

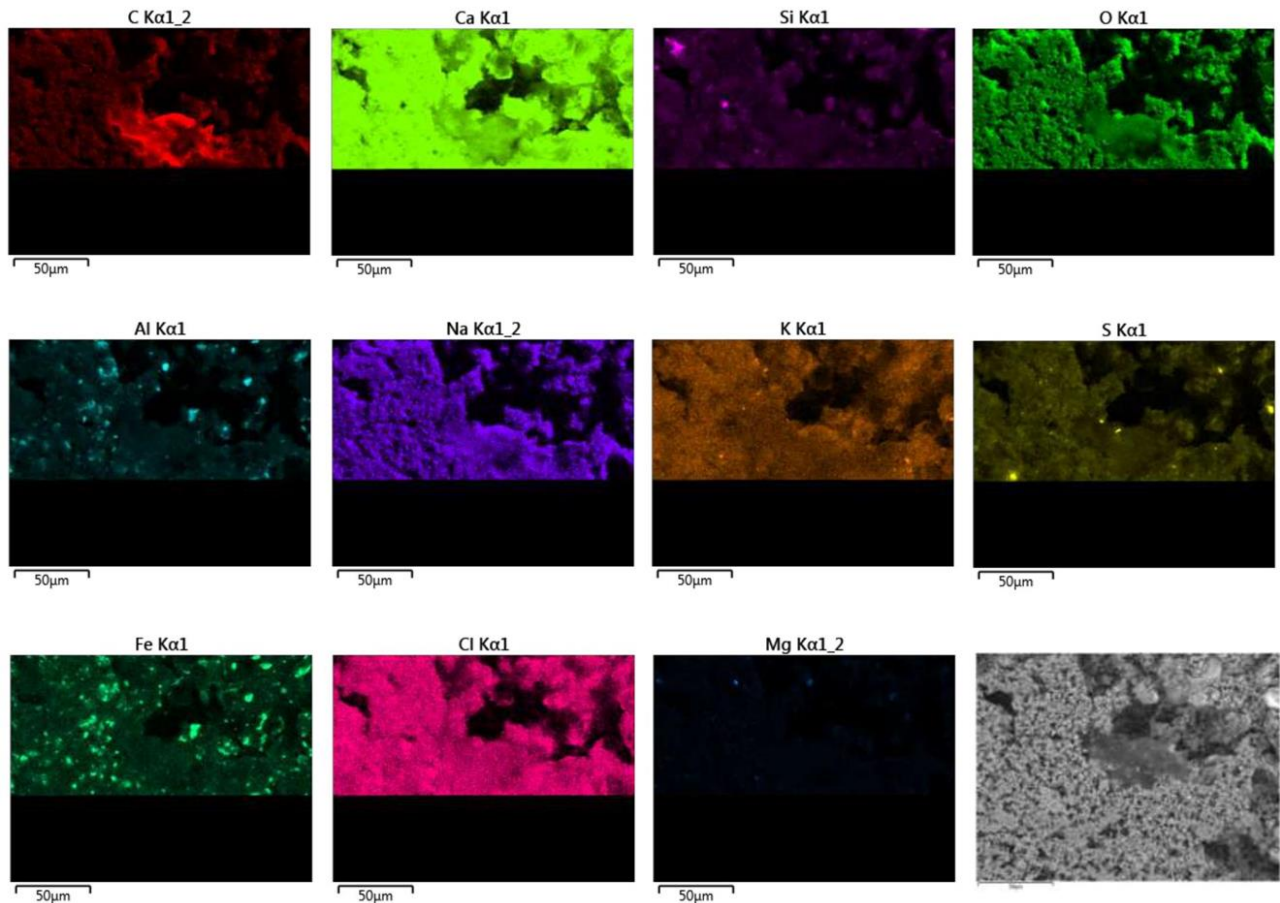
Comunque, il ruolo del GO, di ponte tra i vari componenti del cemento dopo l'idratazione riscontrabile nelle immagini acquisite al SEM è riportata anche da D. Kang et al. [4]. In questo articolo viene ipotizzata infatti la formazione di legami tra il GO e i silicati idrati di calcio (C-S-H) del cemento. Inoltre viene qui ipotizzato che il GO incrementi la coerenza della matrice e ritardi la propagazione di cricche. Analogamente un altro lavoro in letteratura di F. Babak [32] et al. descrive un meccanismo, di idratazione del cemento con il GO, nel quale il GO agisce da agente di nucleazione dei silicati idrati di calcio con il quale crea dei forti legami che potrebbero giustificare un miglioramento delle caratteristiche meccaniche del cemento additivato.

Dalle immagini è possibile osservare come il GO sia intimamente miscelato con la matrice. Inoltre il GO è ben disperso nella matrice anche se presente in forma di aggregati.

**Mappe:** su alcuni campioni sono state acquisite delle mappe degli elementi. Queste mappe permettono di individuare, in un'area relativamente ampia, gli elementi presenti e di associare l'informazione chimica con quella morfologica, strutture osservate. In pratica una maggiore intensità del segnale dei fotoni X, generati dall'interazione tra elettroni e campione, relativo al singolo elemento che si vuole individuare, si traduce in una maggiore densità di pixel con lo stesso colore nella zona dove quell'elemento è concentrato.

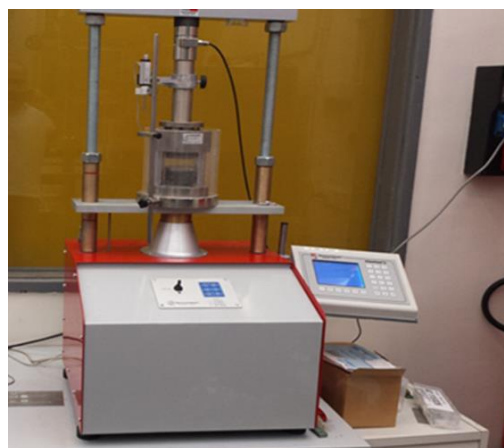
Da queste mappe è immediata l'individuazione del GO osservando le intensità del carbonio. Esse dimostrano la corretta individuazione del GO all'interno dei campioni osservati. Quest'operazione risulta particolarmente difficile per la presenza di una matrice poco conduttiva come è il cemento. L'accumulo di cariche elettrostatiche sulla superficie del campione infatti causa una distorsione dell'immagine.



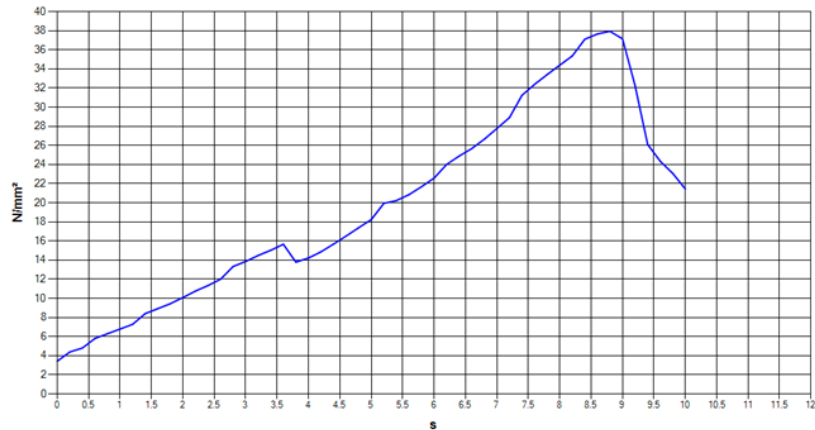


**Prove meccaniche di compressione:** in seguito sono riportati i risultati preliminari di resistenza a compressione ottenuti su provini di  $1\text{cm}^3$ , di composito Cemento+0.03% di GO e Cemento +0.05%GO impastati aggiungendo alla fase liquida (soluzione di GO + acqua) la fase solida (cemento) e quelli del composito Cemento +0.05%GO ottenuto impastando con acqua il GO solido con il cemento (mix). Tutti i provini dopo l'impasto sono stati semplicemente tenuti all'aria e le misure sono state fatte dopo circa un mese dalla formatura.

Le prove di compressione sono state effettuate utilizzando un apparato TECNOTEST mostrato in Figura 71 sottoponendo i provini ad una velocità di compressione di 25 mm/min.

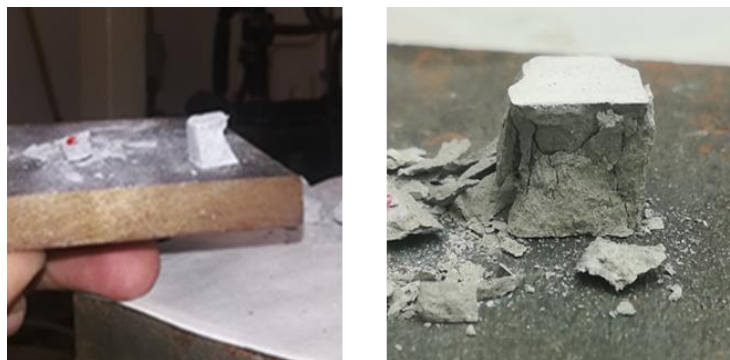


**Figura 71. Apparato per misure di compressione.**



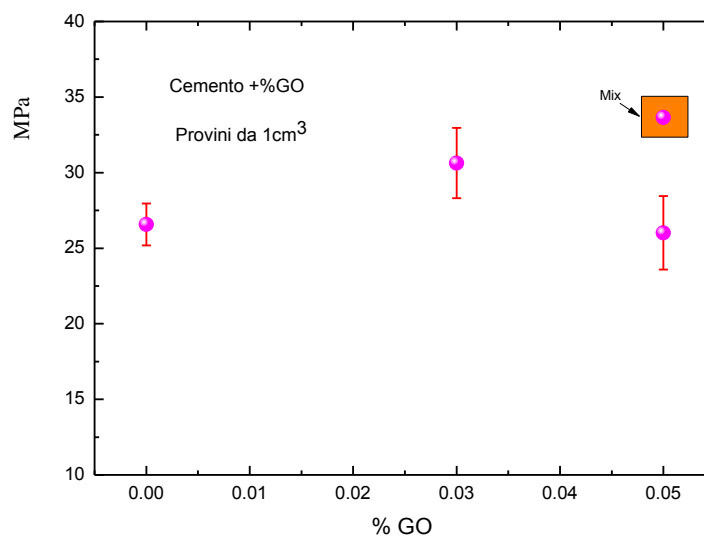
**Figura 72. Curva di carico ottenuta su un campione di composito Cemento +0.05%GO tipo Mix (solido-solido)**

In Figura 72 è anche mostrato l'andamento di una curva di carico effettuata su un provino di composito contenente lo 0.05% di GO ottenuto impastando sempre nel rapporto W/C=0.5 una miscela di cemento e GO precedentemente miscelati in un mulino elettrico (tipo mix) mentre in Figura 73 sono mostrati dei provini di composito dopo la prova di resistenza a compressione in cui è visibile il classico taglio a clessidra che si registra sui provini standard.



**Figura 73. Campioni dopo la prova di rottura a compressione.**

In Figura 74 sono riportati i risultati preliminari di resistenza a compressione espressi in MPa in funzione del contenuto di %GO insieme alla deviazione standard della misura ottenuti sui provini cubici di 1cm<sup>3</sup> tenuti semplicemente all'aria dopo l'impasto. I provini analizzati sono: Cemento puro, Cemento + 0.03%GO e Cemento + 0.05%GO ottenuti impastando la fase solida nel liquido e Cemento + 0.05%GO ottenuti impastando con acqua la miscela di polvere Cemento+GO. Il confronto tra i provini con la stessa modalità d'impasto (solido nel liquido) mostra che il materiale con lo 0.03%GO è quello con la più elevata resistenza alla compressione (circa il 15% in più rispetto al cemento puro), mentre il composito con 0.05%di GO ha un valore medio non molto differente dal quello del cemento puro. Il campione con la stessa percentuale di GO pari a 0.05% ma impastato con procedura differente (solido- solido) (Mix) evidenziato in Figura 74 con un quadrato arancione, presenta invece un aumento del 27% rispetto al solo cemento.



**Figura 74. Resistenza a compressione del Cemento tal quale confrontato con i composito Cemento+ 0.03%GO e Cemento +0.05% GO (impastato liquido-solido) e Cemento +0.05% GO (impastato solido-solido)**

I risultati se pur preliminari, mostrano l'effetto positivo del GO sulle proprietà meccaniche del cemento, tale effetto è però fortemente dipendente dalla concentrazione di GO e dalla modalità dell'impasto per cui l'ottimizzazione di questi parametri e operazioni richiedono nuovi approfondimenti anche in previsione di una scale-up dell'attività inoltre, ricordiamo che il valore assoluto di resistenza a compressione del cemento tipo OPC è minore di quanto riportato in letteratura in quanto i provini non hanno subito la maturazione in camera climatica.

### Conclusioni

L'ossido di grafene GO è stato prodotto partendo da grafite commerciale seguendo di base il metodo di Hummers ma introducendo una nuova fase nel processo di sintesi consistente in un trattamento con ultrasuoni (sonicazione) dopo l'aggiunta dell'acido solforico per favorirne l'intercalazione nella grafite di partenza aumentando così la distanza tra i piani grafitici e favorendo la successiva reazione di ossidazione. Tale nuova fase, ha permesso l'utilizzo di una maggiore quantità di grafite senza comportare variazione nella resa della reazione, o quantità maggiori di agenti ossidanti. Inoltre per la purificazione del materiale, è stato testato un processo di filtrazione tangenziale che rispetto alla filtrazione normale o alla centrifugazione normalmente proposta in letteratura, ha reso questa fase del processo molto più rapida e automatizzabile in vista di una produzione industriale. I risultati raggiunti se pur parziali rispondono a pieno agli obiettivi di sostenibilità economica e ambientale che l'attività si è posta. Inoltre in quest'anno di ricerca sono stati fatti studi preliminari ed è stata acquisita esperienza sulla preparazione di provini per prove meccaniche del composito cemento più ossido di grafene i cui risultati sembrano molto positivi in particolare la composizione con lo 0.03% GO e quella relativa alla preparazione solido-solido. I risultati preliminari ottenuti relativi ai diversi obiettivi richiedono comunque ulteriori approfondimenti anche in previsione di uno scale-up dell'attività.

## 1 Riferimenti bibliografici

1. [www.sviluppoeconomico.gov.it](http://www.sviluppoeconomico.gov.it)
2. Jethwani S. and Sangtiani, D. "Carbon nanotube cement composites", *Int. J. of Civil Eng. and Tech.*, 7(5) (2016), 420
3. Gong K., Pan Z. et al., "Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste", *J. Mater. Civ. Eng.*, (2014), A4014010
4. Kang D., Seo K.S., Lee H., Chung W., "Experimental study on mechanical strength of GO-cement composites", *Construction and Building Materials*, 131 (2007), 303
5. Zhu Y. et al., "Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications", *Adv. Mater.*, 22(35)(2010), 3906
6. Dikin, D.A. et al., "Preparation and characterization of graphene oxide paper", *Nature*, 448(7152)(2007), 457
7. Yu W., Xie H., Li F., Zhao J. and Zhang Z., "Significant thermal conductivity enhancement in graphene oxide papers modified with alkaline earth metal ions", *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013), 141913
8. Pedferri P., Luca Bertolini. L. "Tecnologia dei materiali: Leganti e calcestruzzo", *CittàStudi*. 2000.
9. S.N. Ghosh S.N., Handoo S.K., "Infrared and Raman spectral studies in cement and concrete (Review)", *Cement and Concrete Research* 10 (1980), 771
10. Lorf A., He H., Forster M. and Klinowski J., "Structure of graphite oxide revised", *J. Phys.Chem. B*, 102 (1998), 4477
11. Hummers W.S, Offeman R.E., "Preparation of Graphitic Oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958), 1339
12. Chen J., Yao B., Li C.,, "Shi G., An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide", *Carbon* 64 (2013), 225
13. Sorokina N.E., Khaskov M.A., Avdeev V.V., Nikol'skaya I.V., "Reaction of graphite with sulfuric acid in the presence of  $KMnO_4$ ", *Russian J. of Gen. Chem.* 75(2) (2005), 162
14. Shahriary L.,Y, Athawale A.A., "Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach", *Int. J. of Renewable Energy and Environmental Engineering* 2(1) (2014), 58
15. Song J., Wang X. and Chang C., "Preparation and Characterization of Graphene Oxide", *J. of Nanomaterials* (2014), 1
16. Wu T., Ting J., "Preparation and characteristics of graphene oxide and its thin films" *Surface & Coatings Technology* 231 (2013), 487
17. Krishnamoorthy K., Veerapandian M., Yun K., Kim S.J., "The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation", *Carbon* 53 (2013), 38
18. Zaabaa N.I. et al., "Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence", *Procedia Engineering* 184 (2017), 469
19. Paulchamy B., Arthi G. and Lignesh B.D., "Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial", *Nanomedicine & Nanotechnology* 6(1) (2015), 253
20. Tolle F.J., Gamp K., Mulhaupt R., "Scale-up and purification of graphite oxide as intermediate for functionalized graphene", *Carbon* 75 (2014), 432
21. Shao G., et al., "Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation" , *J. Mater. Sci.* 47 (2012), 4400
22. Hirata M., Gotou T., Horiuchi S., Fujiwara M., Ohba M., "Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles", *Carbon* 42 (2004), 2929
23. Marcano D.C., Kosynkin D.V. et al., "Improved synthesis of graphene oxide", *ACSNano*, 4(8) (2010), 4806

24. Dimiev A.M., Eigler S., "Graphene Oxide: Fundamentals and applications", (2017) Wiley
25. Stankovich S., et al., "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", Carbon 45 (2007), 1558
26. Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Lu, X., Qin, C., Li, C., Ye, M., "Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets", Chem. Mater. 21 (2009), 3514
27. Eigler S., Dotzer C., Hirsch A., Enzelberger M., Mueller P., "Formation and decomposition of CO<sub>2</sub> intercalated graphene oxide". Chem. Mater. 24(7) (2012), 1276
28. Lai Q., Zhu S., Luo X., Zou M. and Huang S., "Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides", AIP Advances 2 (2012), 032146
29. Kou L., He H., Gao C. "Click chemistry approach to functionalize two dimensional macromolecules of graphene oxide nanosheets", Nanomicro Lett., 2 (2010), 177.
30. Blanton T. N., Majumdar D., "X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide" JCPDS-International Centre for Diffraction Data (2012) ISSN 1097-0002
31. Wicklein B., et al., "Thermally insulating and fire-retardant lightweight anisotropic foams based on nanocellulose and graphene oxide", Nature Nanotechnology 10 (2015) 277
32. Babak F., Abolfaz H., Alimorad R., G. Parviz G., "Preparation and Mechanical Properties of Graphene Oxide: Cement Nanocomposites," The Scientific World Journal, (2014)

## 2 Abbreviazioni ed acronimi

Ca(OH) <sub>2</sub>	Calcio idrossido
FT IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GO	Graphene Oxide
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acqua ossigenata
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acido solforico
KMnO <sub>4</sub>	Permanganato di potasio
Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Eptossido di manganese
OPC	Ordinary Portland Cement
SEM	Scanning Electron Microscope
TG/DTA	Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis
UV	Ultraviolet
Vis	Visible
XRD	X Ray Diffraction