



Ricerca di Sistema elettrico

Funzionalizzazione dell'ossido di grafene per applicazione nella cattura della CO₂

Maria Rita Mancini, Maria Luisa Grilli, Stefano Stendardo

FUNZIONALIZZAZIONE DELL'OSSIDO DI GRAFENE PER APPLICAZIONE NELLA CATTURA DELLA CO₂

Maria Rita Mancini, Maria Luisa Grilli, Stefano Stendardo - ENEA

Settembre 2017

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Annuale di Realizzazione 2016

Area: Generazione di energia con basse emissioni di carbonio

Progetto: Polo Tecnologico del SULCIS: Tecnologie e Metodologie "Low Carbon" e Edifici a Energia Quasi Zero (nZEB)

Obiettivo: Parte A - c.1 - Materiali 'low cost' e innovativi per processi di decarbonizzazione e rigenerazione di sorbenti di CO₂

Task c.1.1 - Sintesi di nuovi materiali per processi di cattura e riuso del carbonio; Funzionalizzazione dell'ossido di grafene per applicazione nella cattura della CO₂

Responsabile del Progetto: Franca Rita Picchia, ENEA

Si ringraziano: il Dott. Luciano Pilloni per le misure al microscopio elettronico, la Dott.ssa Francesca Menchini ed il Dott. Teodoro Dikonimos per le misure di spettroscopia fotoelettronica a raggi X, la Dott.ssa Antonella Mancini per le misure di diffrazione dei raggi X.

Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	6
2.1 FUNZIONALIZZAZIONE DEL GO MEDIANTE CLORURO DI CALCIO (CaCl_2)	6
2.1.1 <i>Caratterizzazione del GO e del GO funzionalizzato</i>	6
2.2 FUNZIONALIZZAZIONE DEL GO MEDIANTE IDROSSIDO DI CALCIO (Ca(OH)_2).....	9
2.2.1 <i>Caratterizzazione del GO e GO-Ca</i>	9
2.2.2 <i>Stabilità termica del GO e GO funzionalizzato</i>	13
2.2.3 <i>Test di assorbimento di CO_2 ad alta temperatura su GO e GO-Ca</i>	15
3 CONCLUSIONI.....	18
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	19
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	19

Sommario

Nel PAR2015 sono stati studiati i processi di sintesi per la produzione di grafene e ossido di grafene (GO) a partire da grafite commerciale. In quest'anno le attività di ricerca sono state concentrate sull'ottimizzazione dei parametri di sintesi dell'ossido di grafene per una sua produzione su larga scala con l'obiettivo di funzionalizzarlo con il calcio (GO-Ca) per applicazioni nella cattura e separazione della CO₂.

Per tale obiettivo, sono state effettuate due sintesi distinte: una utilizza come precursore il cloruro di calcio esaidrato (CaCl₂·6H₂O) ed è basata su dati di letteratura, mentre l'altra prevede l'impiego come reagente funzionalizzante del GO l'idrossido di calcio Ca(OH)₂. Questa nuova strategia di sintesi proposta ha il vantaggio di essere semplice e di non richiede reagenti aggiuntivi che poi dovranno essere eliminati durante il processo di purificazione del materiale.

I precursori e i materiali ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista delle proprietà chimiche, ottiche, morfologiche e strutturali sia in forma di polvere sia di film mediante diffrazione da raggi X (XRD), microscopia elettronica a scansione (SEM), spettroscopia fotoelettronica a raggi-X (XPS), spettroscopia UV-Vis e spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR), e analisi termo-gravimetrica (TGA).

Dall'analisi dei risultati ottenuti sul GO-Ca è emerso che la funzionalizzazione del GO effettuata sia con il cloruro di Ca sia con l'idrossido di calcio promuove la riduzione del GO a rGO. Tale risultato è più evidente sul materiale funzionalizzato con l'idrossido di calcio.

Sono state effettuate prove di stabilità termica dei materiali in diverse atmosfere di gas e sono stati condotti studi di assorbimento di CO₂ effettuando cicli di assorbimento/desorbimento ad elevata temperatura (650-850°C) in termobilancia. Inoltre, sono state eseguite misure di assorbimento di CO₂ su GO puro e GO-Ca a temperatura ambiente e a pressione atmosferica mediante FT-IR.

Riassumendo, l'attività di ricerca ha riguardato:

- Lo Scale-up della produzione di ossido di grafene.
- La funzionalizzazione dell'ossido di grafene mediante il cloruro di Ca esaidrato (CaCl₂·6H₂O).
- La funzionalizzazione dell'ossido di grafene con il Ca mediante sintesi semplificata ed innovativa a partire da Ca(OH)₂.
- La caratterizzazione dell'ossido di grafene funzionalizzato con Ca mediante spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR), diffrazione da raggi X, spettroscopia di fotoemissione (XPS) e microscopia elettronica a scansione (FE-SEM).
- Prove preliminari di assorbimento della CO₂ mediante analisi termo-gravimetrica (TGA) ad alta temperatura (650°C) e FT-IR a temperatura ambiente.

1 Introduzione

La preoccupazione crescente per le conseguenze del riscaldamento globale del nostro pianeta, da attribuirsi in gran misura all'aumento della concentrazione di CO_2 nell'atmosfera, stimola la ricerca e lo sviluppo di nuovi materiali e/o nuove tecnologie per il sequestro e la cattura della CO_2 . Una delle tecnologie più largamente utilizzate si basa sull'utilizzo di soluzioni acquose a base di ammine, che presentano una buona efficienza di cattura grazie alla veloce cinetica di assorbimento. Tuttavia, nonostante le ammine siano considerate una delle tecnologie a più immediato trasferimento industriale, presentano degli svantaggi dovuti alla corrosione, alla facile ossidazione e alla decomposizione in temperatura. In alternativa alle ammine, o in combinazione con queste, sono stati proposti sorbenti solidi a base di zeoliti, materiali carboniosi, silice mesoporosa, networks metallorganici (MOFs), etc.. Molti di questi materiali presentano tuttavia una bassa stabilità, specialmente in presenza di vapore acqueo.

Recentemente, grande attenzione è stata rivolta allo studio di materiali carboniosi nanostrutturati, quali nanotubi, grafene ed ossido di grafene, per applicazione in membrane e/o sorbenti per la cattura o separazione della CO_2 . La letteratura riporta alcuni studi sulle proprietà di assorbimento della CO_2 da parte di grafene funzionalizzato e di ossido di grafene poroso e/o funzionalizzato con diversi gruppi funzionali [1-7]. Non vi sono però studi di assorbimento di CO_2 su grafene e ossido di grafene funzionalizzato con calcio, le cui proprietà di separazione/assorbimento sono state solo predette teoricamente.

Un primo studio teorico sulla funzionalizzazione dell'ossido di grafene con Ca è stato pubblicato nel 2010 da Lee et al. [4], che hanno studiato le proprietà sorbenti di GO nei confronti dell'idrogeno. Si tratta di una simulazione Montecarlo basata sulla teoria della densità funzionale da cui emerge che ciascun atomo di Ca si lega con fino a 6 molecole di idrogeno, dimostrando l'alta capacità sorbente del GO-Ca nei confronti dell'idrogeno [8]. Sulla base di questi studi teorici si basa un lavoro di tesi su funzionalizzazione di GO e grafene con Ca per assorbimento dell'idrogeno svolto recentemente presso l'università della Florida [9].

Un altro studio sulla funzionalizzazione con Ca di nanomateriali carboniosi è stato pubblicato nel 2011 e riporta di un'analisi computazionale da principi primi sulle proprietà sorbenti nei confronti della CO_2 . In particolare, vengono analizzate le proprietà sorbenti di nanotubi di carbonio e grafene decorati con Ca. Il lavoro mostra che le capacità sorbenti della CO_2 da parte di questi materiali sono sorprendenti (0.4- 0.6 g CO_2 /g sorbente) e sono dovute alla forte interazione tra il metallo e il gas. Il processo di cattura di CO_2 da parte del nanomateriale avviene attraverso la decomposizione di CO_2 in CO e CaO che è favorita termodinamicamente. L'aumento dell'assorbimento della CO_2 è dovuto ad un processo secondario dove ulteriore assorbimento di CO_2 in CaO provoca la formazione di carbonato di calcio (CaCO_3). L'assorbimento di CO_2 può essere inoltre controllato in base alla quantità di Ca presente nel materiale. Questo lavoro mette in evidenza anche la selettività del materiale nei confronti della CO_2 in ambienti N_2/CO_2 , essendo l'interazione metallo-azoto molto più debole rispetto a quella del sistema metallo-biossido di carbonio. L'aumento della reattività del C nei confronti della CO_2 in presenza del Ca è stato attribuito alla sovrapposizione degli stati elettronici s del C, d del metallo e p della CO_2 in prossimità del livello di Fermi [10].

2 Descrizione delle attività svolte e risultati

In questa annualità sono state effettuate due sintesi distinte per funzionalizzare l'ossido di grafene con il calcio. Le sintesi si distinguono per i precursori utilizzati. Una prima sintesi è stata effettuata a partire da CaCl_2 seguendo una preparativa riportata in letteratura [9]. Successivamente è stata esplorata la possibilità di formare un composito di ossido di grafene e calcio mediante una sintesi semplice ed ecosostenibile in cui gli unici reagenti a parte l'ossido di grafene sono l'idrossido di calcio e l'acqua distillata. Tutti i materiali prodotti sono stati ampiamente caratterizzati.

2.1 Funzionalizzazione del GO mediante cloruro di calcio (CaCl_2)

I precursori utilizzati nella reazione di sintesi sono:

- ✚ GO
- ✚ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ✚ 3-(N,Ndimetil dodecilammonio) propanosulfonato (SB12)
- ✚ Na_2CO_3
- ✚ H_2SO_4 (1M)
- ✚ Me(OH)

Il rapporto scelto tra il Ca e il GO è 4:14, come ottenuto da studi teorici sulla funzionalizzazione del GO con il calcio metallico [8]. La procedura di sintesi prevede vari step, descritti nel seguito, tutti eseguiti sotto agitazione meccanica. Dapprima sono stati dispersi 17.5 mg di ossido di grafene in 40 ml di acqua distillata, che sono stati sonicati in bagno ad ultrasuoni per circa quattro ore. 101 mg di cloruro di Ca esaidrato sono stati disciolti in 10 ml di acqua distillata con aggiunta di piccole quantità di carbonato di sodio per assicurare un pH di circa 7. La soluzione contenente Ca è stata aggiunta alla soluzione di GO e mantenuta sotto agitazione per circa 30 minuti. Successivamente, 39 mg di surfattante SB12 sono stati dissolti in 12.5 g di metanolo Me(OH) ed aggiunti alla soluzione di GO-Ca. La soluzione risultante è stata posta in agitazione a 80°C per circa 90 minuti. Infine, sono state aggiunte alcune gocce di acido solforico 1M. La soluzione è stata alla fine purificata in acqua distillata mediante cicli di lavaggio e centrifuga a 3500 giri/min per 20 minuti. Il precipitato è stato essiccato in stufa a 80°C per una notte.

2.1.1 Caratterizzazione del GO e del GO funzionalizzato

Tutti i materiali prodotti in forma di polveri e film sono stati caratterizzati mediante diverse tecniche. I film sono stati depositati mediante drop casting su substrato di Si e/o Au a partire da dispersione di polveri in acqua distillata.

In Figura 1 sono riportate le curve di trasmittanza UV-Vis di una dispersione in acqua distillata di GO e di una dispersione in acqua distillata di GO-Ca. La trasmittanza del GO-Ca non mostra più né il picco caratteristico di assorbimento dell'ossido di grafene a 230 nm, caratteristico della transizioni $\pi - \pi^*$ del legame C=C, né quello a 300 nm dovuta alla transizione $n - \pi^*$ del legame C=O. Questi risultati suggeriscono che il processo di funzionalizzazione con il Ca ha causato una parziale riduzione dell'ossido di grafene a rGO

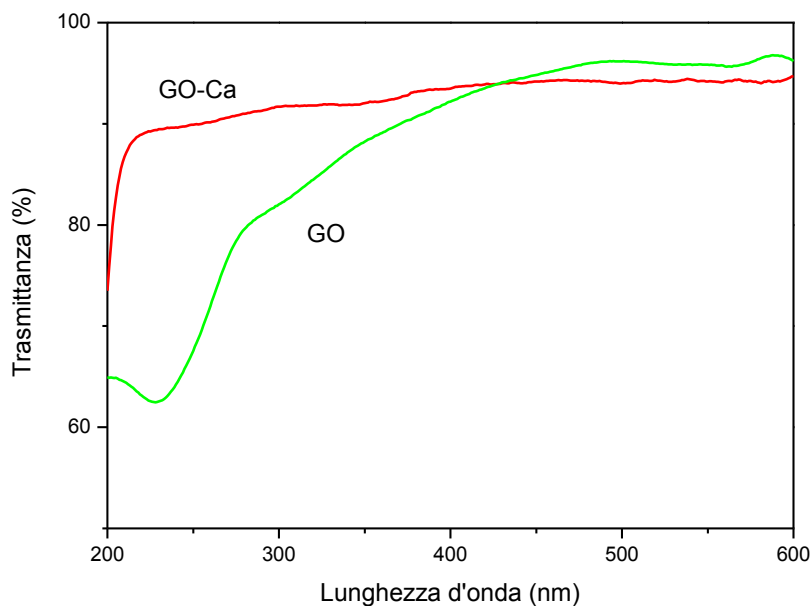


Figura 1. Curve di trasmittanza UV-Vis di una dispersione acquosa di GO e GO-Ca.

Gli spettri di diffrazione dei raggi X acquisiti su film di GO-Ca depositati su Si mediante drop casting, confermano quanto osservato dalle misure spettrofotometriche. In Figura 2 è riportato il pattern di diffrazione XRD dei film GO-Ca e GO puro, in cui si osserva come nel composto GO-Ca il picco di diffrazione associato all'ossido di grafene sia notevolmente ridotto, mentre i picchi di intensità più elevata corrispondono alla fase cristallina del carbonato di calcio CaCO_3 .

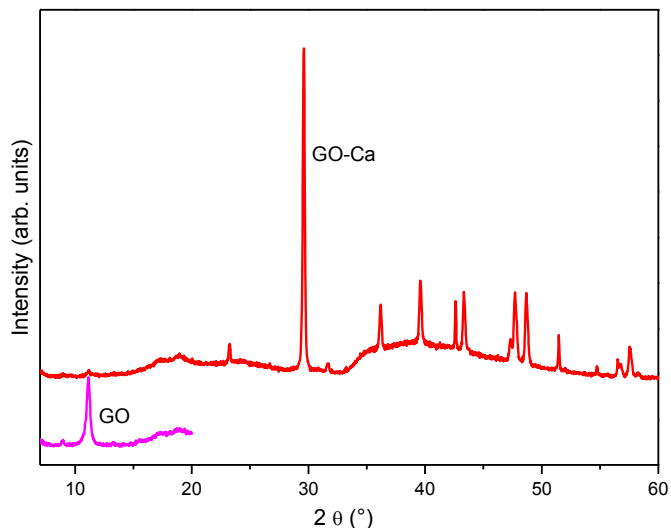


Figura 2. Spettro di diffrazione dei raggi X ottenuto su un film di GO e su un film di GO-Ca depositati su Si.

La Figura 3, mostra la trasmittanza FT-IR misurata sullo stesso film di GO-Ca in cui sono evidenti i picchi di assorbimento del CaCO_3 .

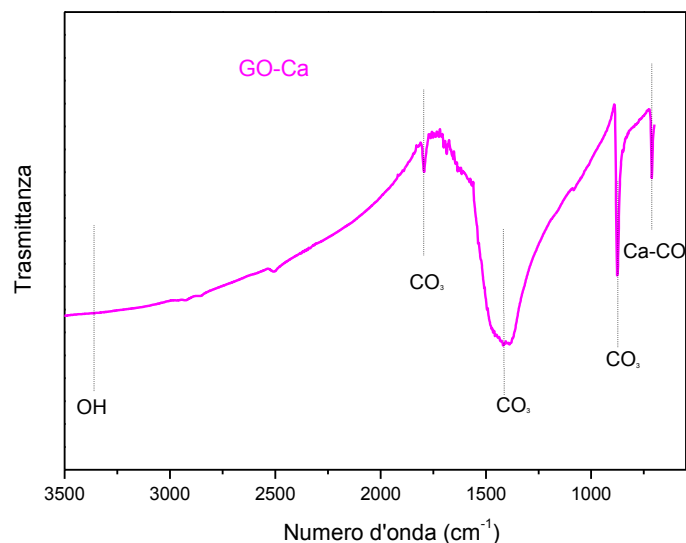


Figura 3. Curva di trasmittanza IR su film di GO-Ca depositato su Si.

In Figura 4 è mostrato lo spettro XPS del C1s ottenuto sul GO puro depositato per drop casting su un film di Au cresciuto mediante sputtering a radiofrequenza. Il substrato conduttore è necessario per ridurre il caricamento del campione. Dall'analisi della forma di riga si è ottenuta informazione sulla chimica locale caratteristica della superficie del campione, e quindi sui tipi di legami presenti. Dalla deconvoluzione della curva C1s del carbonio sono stati trovati i picchi mostrati in Figura 4, in accordo con i dati di letteratura [11].

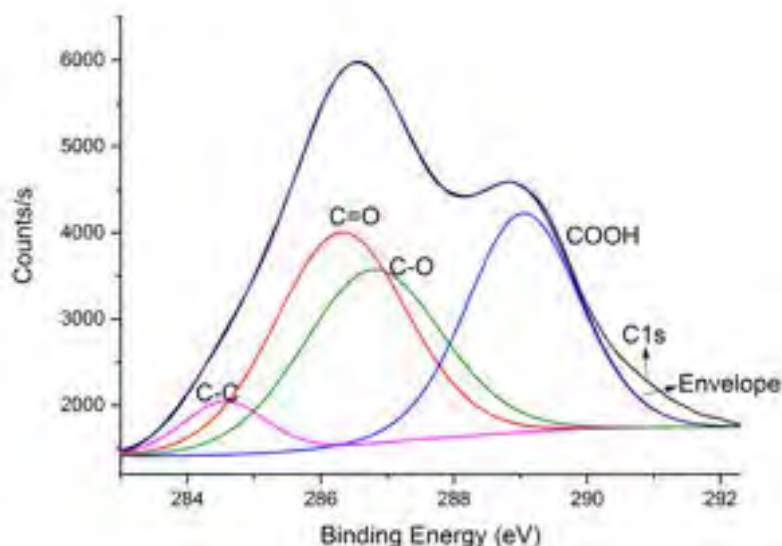


Figura 4. Spettro XPS di un film di GO depositato su substrato di Au/vetro.

In Figura 5 è riportato lo spettro XPS del C1s misurato su un film di GO-Ca ottenuto mediante sintesi con CaCl_2 , depositato anch'esso mediante drop casting su un substrato di Au/vetro. Dall'analisi della forma di riga si osserva una variazione dell'intensità dei picchi relativi ai legami chimici che suggeriscono un aumento del legame C-C e una diminuzione dei legami contenenti ossigeno rispetto a quanto osservato sul GO puro. Anche questo risultato suggerisce una parziale riduzione del GO a rGO durante il trattamento con CaCl_2 .

In entrambi gli spettri la deconvoluzione non riproduce esattamente le curve nelle code probabilmente a causa del background.

Inoltre, dall'analisi della forma di riga del Ca2p (non riportata in questo rapporto) non è stato possibile stimare in modo quantitativo la percentuale di Ca presente nel campione, a causa della parziale sovrapposizione dei picchi 2p del Ca con i picchi 4d dell'Au.

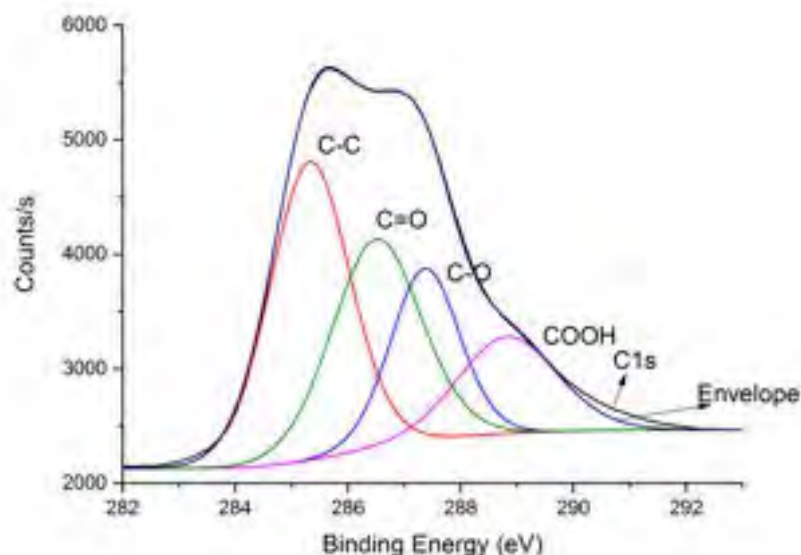


Figura 5 Spettro XPS di un film di GO-Ca depositato su substrato di Au/vetro.

2.2 Funzionalizzazione del GO mediante idrossido di calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

L'incorporazione del Ca nell'ossido di grafene è stata promossa miscelando una soluzione satura a 25°C di idrossido di calcio (il cui corpo di fondo è stato separato mediante centrifugazione) con una soluzione acquosa contenente 3mg/ml di GO. Il rapporto Ca/GO è pari a 0.45. I precursori utilizzati sono stati:

- GO
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Sperimentalmente 30 ml della soluzione di GO precedentemente sonicata per 2ore, sono stati aggiunti a 43 ml di soluzione satura di $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La dispersione ottenuta è stata posta in un bagno ad ultrasuoni per 2 ore e tenuta sotto agitazione per una notte. Il campione è stato quindi centrifugato a 5000rpm per 20 minuti ed è stato misurato il pH e la conducibilità della soluzione, che sono risultati essere pari a 11.18 e a 1 mS rispettivamente. Una parte di precipitato è stata successivamente essiccata in stufa a 50°C, mentre l'altra è stata lavata con acqua distillata. Dopo 5 cicli di lavaggio con acqua e centrifugazione, i valori risultanti di pH e conducibilità della soluzione si sono ridotti a 10 e a 45 μ S rispettivamente.

2.2.1 Caratterizzazione del GO e GO-Ca

Dopo il processo di sintesi, come già detto, la dispersione costituita da idrossido di calcio e da ossido di grafene funzionalizzato (GO-Ca) è stata centrifugata e le due frazioni, fase solida di colore molto scuro e la fase liquida incolore sono state caratterizzate mediante spettroscopia UV-Vis utilizzando lo spettrofotometro "UV-6300PC a doppio raggio VWP" nell'intervallo di lunghezze d'onda 190-600 nm.

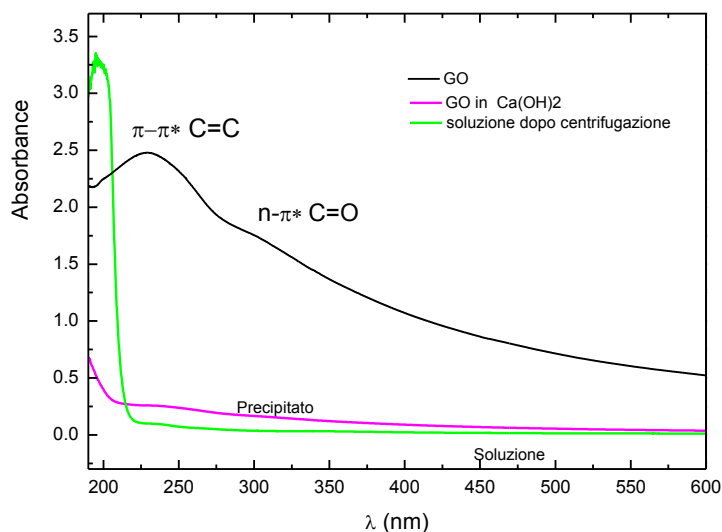


Figura 6. Curve di assorbanza UV-Vis di GO trattato in $\text{Ca}(\text{OH})_2$, della soluzione basica e del GO puro disperso in H_2O .

Le curve di trasmittanza del GO puro, del GO-Ca e della soluzione sono riportati in Figura 6. Lo spettro UV-Vis del GO puro da noi prodotto mediante il metodo di Hummers modificato presenta un picco a 230 nm, caratteristico della transizioni $\pi - \pi^*$ del legame C=C e una spalla a circa 300 nm dovuta alla transizione $n - \pi^*$ del legame C=O. Tali valori sono in accordo con quanto riportato in letteratura [12]. Lo spettro UV-Vis misurato sul GO-Ca, rispetto al GO puro, mostra uno shift del picco C=C a più alte lunghezze d'onda e l'assorbimento relativo al C=O a circa 300nm non è presente. Tale risultato più volte confermato, evidenzia come il trattamento con l'idrossido di calcio induce una diminuzione dei legami contenenti ossigeno promuovendo la riduzione del GO di partenza. La formazione dell'ossido di grafene ridotto (rGO) è in accordo con quanto ottenuto sul campione di GO trattato con CaCl_2 . La curva di assorbanza della soluzione a pH=11, non presenta picchi di assorbimento nell'intervallo considerato, indice che i parametri di velocità e tempo adottati per la separazione delle fasi mediante centrifugazione sono ottimizzati.

La struttura e i gruppi funzionali dei materiali prodotti sono stati investigati anche mediante spettroscopia FT-IR. In Figura 7 sono mostrati gli spettri FT-IR ottenuti su campioni di GO e GO funzionalizzato con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (GO-Ca). Il GO puro mostra una larga banda di assorbimento nella regione $3700\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ dovuto allo stretching vibrazionale del gruppo OH dell'acqua incorporata nella struttura del GO e degli alcoli terziari eventualmente presenti sui piani. L'assorbimento a 1735 cm^{-1} è attribuibile allo stretching dei legami carbonilici C=O presenti negli acidi carbossilici e nei chetoni. Il picco a circa 1626 cm^{-1} è dovuto al legame C=C della struttura del GO. La banda a circa 1620 cm^{-1} presenta delle incertezze, in questa zona, molti autori riportano sia lo stretching del legame C=C sia il bending degli OH dell' H_2O adsorbita. A più bassa lunghezza d'onda, tra $1230\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$, si ha l'assorbimento dei legami C-O-C dovuto agli epossidi. L'esame invece dello spettro FT-IR relativo al campione trattato con l'idrossido di calcio GO-Ca, mette in evidenza l'assenza del picco a circa 1735 cm^{-1} relativo al legame C=O e la presenza di nuove bande di assorbimento a $1796, 1451, 867$ e 714 cm^{-1} che sono caratteristiche del CaCO_3 .

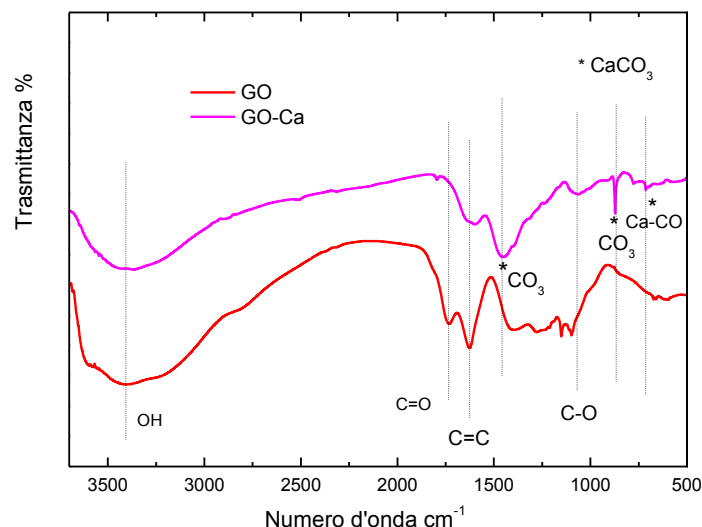


Figura 7. Spettri FT-IR di (GO) puro in basso (rosso) e di GO trattato con Ca(OH)_2 in alto (magenta).

I risultati ottenuti dall'analisi degli spettri FT-IR dimostrano che la sintesi via Ca(OH)_2 dell'ossido di grafene funzionalizzato con calcio rimuove il gruppo funzionale contenente ossigeno C=O (picco a circa 1735 cm^{-1}) promuovendo la riduzione del GO. Tale risultato conferma quanto ottenuto dall'analisi spettroscopica UV-Vis effettuata sullo stesso campione ed è inoltre in accordo con quanto osservato sul GO-Ca ottenuto mediante il CaCl_2 .

La struttura cristallina delle polveri di materiali in esame è stata analizzata mediante diffrazione dei raggi X. I risultati della caratterizzazione effettuata sul GO, GO-Ca, sul GO-Ca lavato sono riportati in Figura 8. Lo spettro di diffrazione X del GO prodotto mostra un picco (001) a $2\theta = 10.47^\circ$, in buon accordo con i dati di letteratura [13].

I due campioni GO-Ca e GO-Ca non lavato si differenziano solo per un debole picco a 26.58° presente sul campione non lavato che può essere attribuito ad una grafite-3R con fase cristallina esagonale. Tutti i picchi presenti negli spettri di diffrazione sono ben indicizzati con quelli del carbonato di calcio CaCO_3 di colore bianco, mentre non sono presenti né picchi associati al GO o all'ossido di grafene parzialmente ridotto, né picchi associati alla grafite nonostante i campioni in esame siano di colore nero. Tale risultato sembrerebbe suggerire che i parametri di sintesi utilizzati porterebbero alla riduzione completa del GO a grafene, ma dobbiamo tenere in considerazione il limite di sensibilità della tecnica che è inferiore al 5%. Comunque, l'alta percentuale di riduzione del GO è confermata sia dalla bassa solubilità del GO-Ca in acqua sia dalle misure termogravimetriche in cui si osserva una perdita di peso nel range $100\text{-}300^\circ\text{C}$, di gran lunga inferiore rispetto a quella osservata nello stesso range sul GO puro, come verrà discusso in seguito.

Dal confronto tra gli spettri XRD dei campioni GO-Ca preparati con i due metodi si osserva che nel campione ottenuto mediante la sintesi con il CaCl_2 (Figura 2) è ancora presente un debolissimo picco associabile al GO.

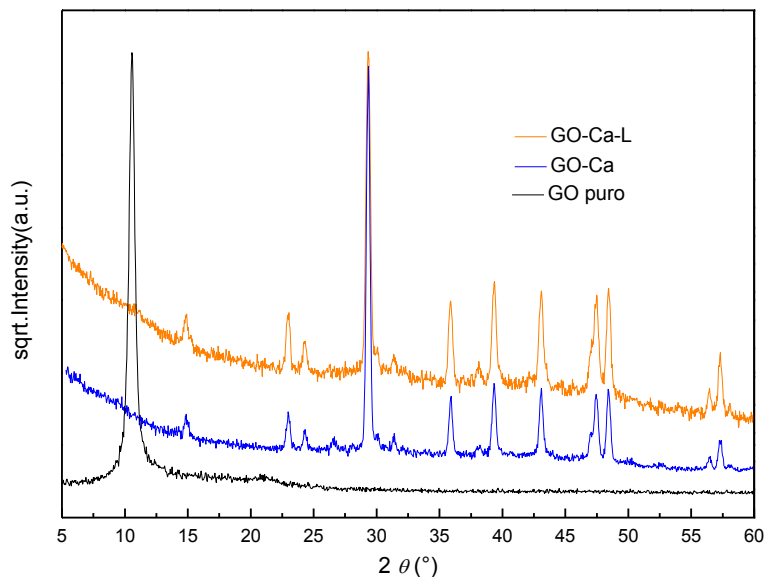


Figura 8. Spettri XRD di GO, GO-Ca e GO-Ca lavato con H₂O.

Inoltre, la morfologia del GO e del GO-Ca è stata caratterizzata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM). In Figura 9 sono riportate le micrografie a diversi ingrandimenti della polvere di GO in cui si nota la caratteristica struttura a fogli del materiale.

Le polveri di GO-Ca presentano una morfologia simile al GO puro, nella cui matrice sono presenti agglomerati micrometrici di particelle contenenti Ca, come mostrato in Figura 10.

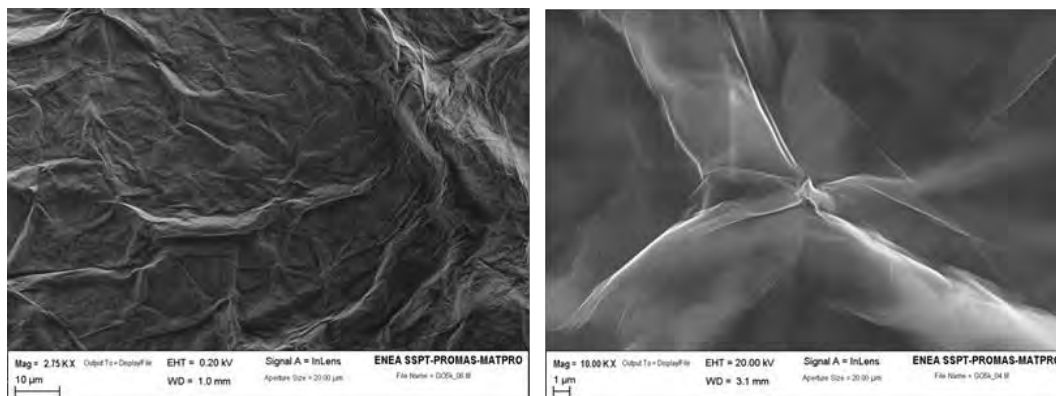


Figura 9 Micrografie SEM a diversi ingrandimenti dell'ossido di grafene (GO).

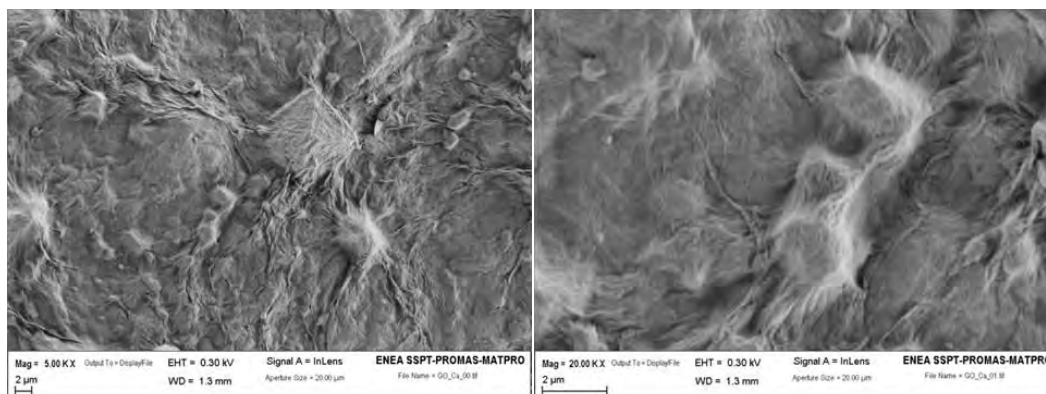


Figura 10. Micrografie SEM a diversi ingrandimenti dell'ossido di grafene dopo trattamento chimico con Ca(OH)₂.

2.2.2 Stabilità termica del GO e GO funzionalizzato

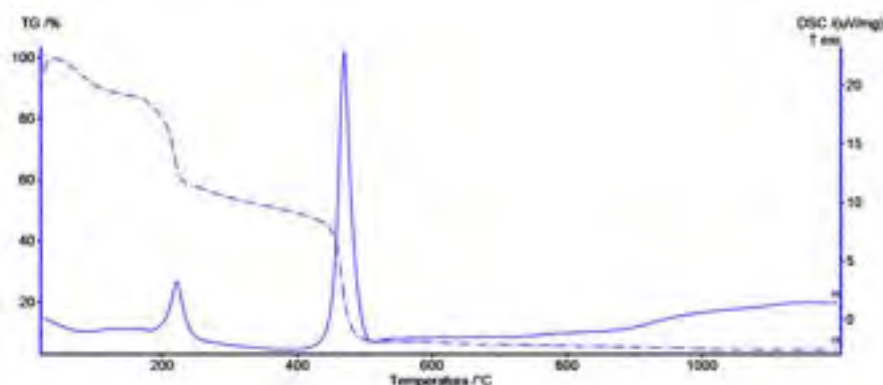


Figura 11. Curve TG/DSC dell'ossido di grafene (GO) puro in aria a 1000°C.

La stabilità termica dell'ossido di grafene in aria prima e dopo il trattamento con l'idrossido di calcio è stata valutata mediante l'analisi termica TG/DTA. In Figura 11 sono mostrate le curve TG/DTA ottenute sul campione di GO alla velocità di riscaldamento di 10 cc/min in flusso d'aria di 100cc/min.

La curva TG mostra tre perdite di peso. La prima nel range tra 20-100°C di circa il 8% è tipica dell'umidità del campione. La seconda nel range di 130-300°C, è pari a 34.25% ed è accompagnata da un picco esotermico a 221°C presente nella curva DTA. Questo processo termico è associato alla decomposizione dei gruppi funzionali dell'ossido di grafene con conseguente formazione di ossido di grafene ridotto (rGO). Infine, la terza perdita di peso pari a 47.18% calcolata nell'intervallo 250-550°C è relativa alla combustione dell'ossido di grafene ridotto (rGO) a cui è associata sulla curva DSC un picco esotermico a circa 470°C. Nel caso in cui la velocità di riscaldamento è ridotta a 3°/min, le temperature di decomposizione e di combustione in aria si spostano a valori più bassi di 200°C e 440°C, rispettivamente.

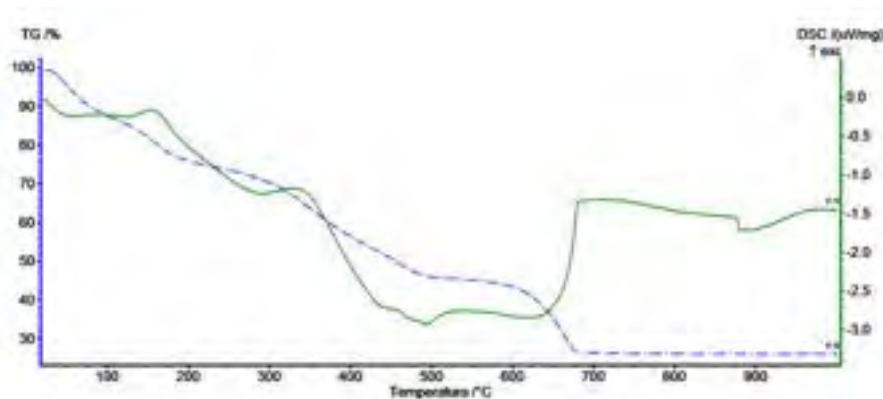


Figura 12. Curve TG/DTA dell'ossido di grafene(GO) trattato in Ca(OH)_2 in aria alla velocità di 3°C min.

In Figura 12 sono invece riportate le curve TG/DSC dell'ossido di grafene trattato con Ca(OH)_2 ottenute in flusso d'aria. La curva TG mostra una prima perdita di peso a 100°C di circa il 12% dovuta all'acqua fisiosorbita sul materiale, ed una seconda perdita di peso di circa il 14% nel range tra 100-250°C dovuta alla decomposizione dei gruppi funzionali presenti nel campione. Nel range tra 250-550°C la perdita di peso di 27.67% a 500°C è data sia dalla combustione e trasformazione in CO_2 del materiale carbonioso, sia alla

decomposizione dell'idrossido di calcio in ossido di calcio, come è mostrato in Figura 13. In questa figura, sono riportate le curve TG/DSC effettuate in aria sull'idrossido di calcio non carbonatato utilizzato come precursore nella sintesi del GO-Ca. A temperature maggiori di 500°C la curva TG presenta una quarta ed ultima perdita di peso pari a 19.47% relativa alla trasformazione del carbonato di calcio in ossido di calcio formatosi a contatto con l'anidrite carbonica dell'aria durante la sintesi e quello già presente nel precursore. La curva DSC mostra tre picchi esotermici a 158°C, 358.7°C e 458.6°C a cui sono associati i processi di deumidificazione, di riduzione e di decomposizione del materiale carbonioso, mentre a più alta temperatura il picco endotermico è relativo al processo di decarbonatazione e formazione di ossido di calcio.

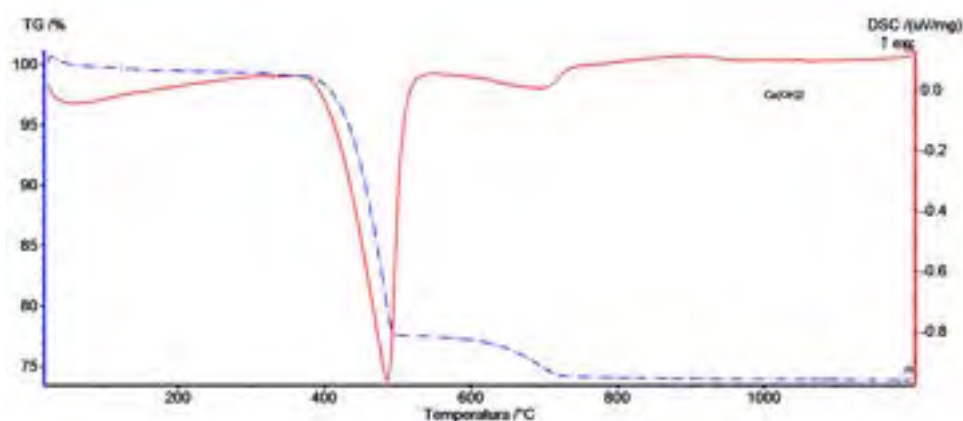


Figura 13. Curve TG/DSC dell'idrossido di calcio in aria.

In Figura 14 sono riportate per confronto le curve TG di GO puro e GO funzionalizzato con il $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

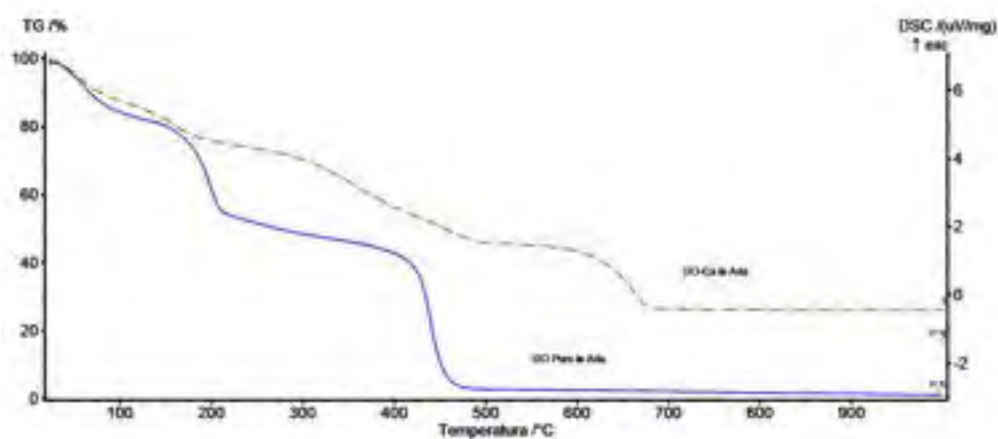


Figura 14. Confronto tra le curve TG del GO puro (linea continua) e GO-Ca (linea tratteggiata) ottenute a 3°/min in flusso d'aria a 100cc/min.

La stabilità termica del GO-Ca è stata valutata oltre che in ambiente ossidante (aria) anche in atmosfera inerte (Argon). In Figura 15, sono mostrate le curve TG del materiale funzionalizzato GO-Ca ottenute in Argon e per confronto in Aria. Analizzando la curva TG del campione in argon, nel range 25-550°C si osserva una perdita di peso continua pari al 16%. Nello stesso range di temperatura in aria, il campione mostra una

perdita di peso maggiore e pari al 41%. A temperature più alte, in tutti e due i casi si ha la decomposizione del carbonato di calcio a CaO.

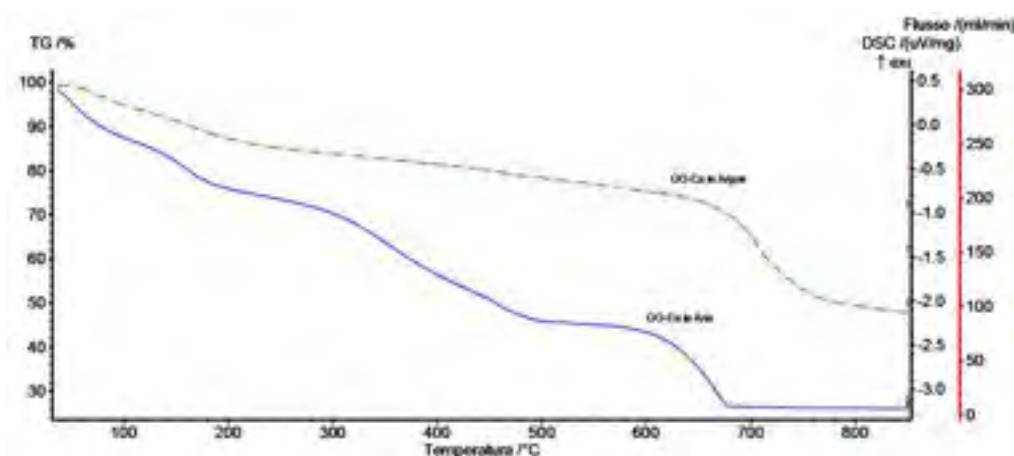


Figura 15. Confronto tra le curve TG del GO-Ca ottenute in ambiente ossidante Aria (linea continua) e in ambiente inerte Argon (linea tratteggiata).

2.2.3 Test di assorbimento di CO₂ ad alta temperatura su GO e GO-Ca

Nel paragrafo precedente abbiamo mostrato come il trattamento termico sopra i 200°C in ambiente non ossidante porta il GO a trasformarsi in ossido di grafene ridotto (rGO). Di seguito sono discussi i risultati di adsorbimento di CO₂ ottenuti a 650°C sul campione iniziale di GO puro e sul GO trattato in Ca(OH)₂.

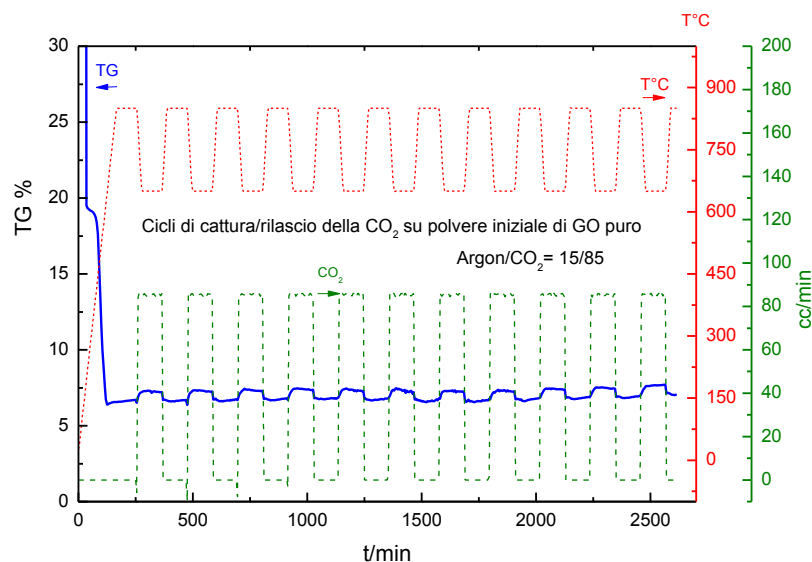


Figura 16. Curva TG relativa a cicli di cattura/rilascio di CO₂ su GO.

In Figura 16 è mostrato un di test di assorbimento/desorbimento di CO₂ sul GO puro ridotto a 850°C in argon. Il test eseguito in termobilancia è stato condotto portando inizialmente il campione a 850°C in argon e quindi effettuando cicli tra 650°C in flusso di CO₂ e 850°C in flusso di argon con un rapporto Ar/CO₂ pari a 15/85. Diverse prove sono state necessarie poiché il processo di riduzione, che avviene intorno ai 200°C, è

fortemente esotermico e provoca una perdita di materiale dal crogiuolo di misura, riducendo così la quantità di rGO su cui effettivamente avviene il test di assorbimento. Per tale ragione sono state eseguite diverse prove variando la velocità di riscaldamento (10, 5, 3 °C/min) e supportando il GO su polveri di ossido di alluminio (Al_2O_3) sinterizzate a 1000°C. I risultati hanno mostrato nelle nostre condizioni di test che il campione di rGO è stabile durante le 50 ore di misura, e che il rapporto tra la quantità di CO_2 adsorbita a 650°C e rGO (CO_2/rGO) è pari a 0.12. Inoltre il processo di assorbimento/desorbimento è pienamente reversibile.

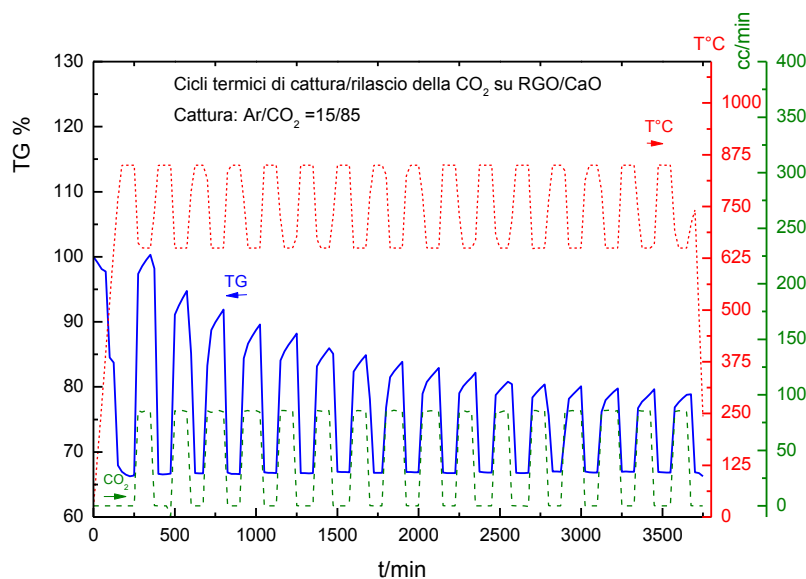


Figura 17. Curve TG: Test di misura di Cattura di CO_2 e Rigenerazione di GO-Ca.

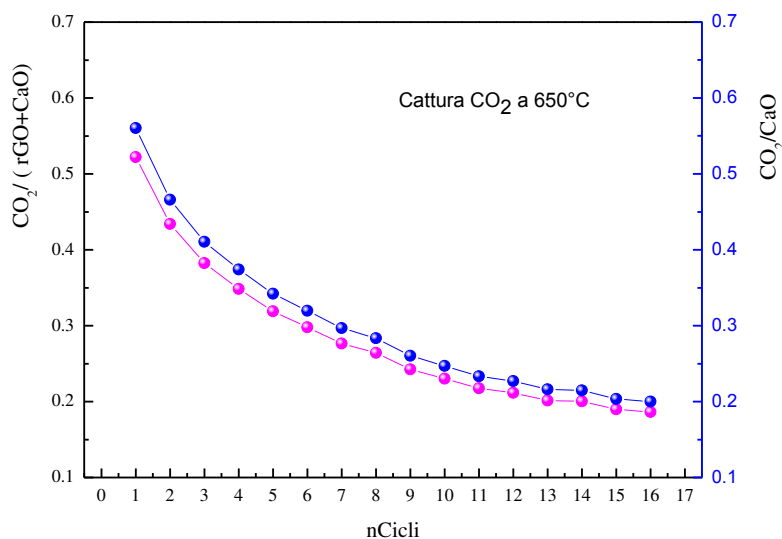
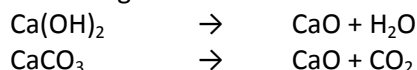


Figura 18. Capacità sorbente della CO_2 riferita ai sorbenti (rGO+CaO) e (CaO).

In Figura 17 è mostrato il test di assorbimento/desorbimento di CO₂ sul GO-Ca ridotto a 850°C in argon. Il test eseguito in termobilancia è stato condotto nelle stesse condizioni di temperatura (650-850°C) e flussi adottati per il test sul GO puro (Ar/CO₂ pari a 15/85).

Inizialmente, prima dei cicli di adsorbimento e desorbimento, nell'intervallo di temperatura tra 25-850°C in argon nel campione oltre alla riduzione dell'eventuale GO ancora non ridotto durante il processo di sintesi, si verificano le seguenti reazioni:



L'analisi del test di assorbimento evidenzia una buona stabilità del materiale, ma una riduzione della capacità di cattura della CO₂ nel tempo. In Figura 18 sono riportati i rapporti calcolati tra le quantità di CO₂ adsorbita e la quantità di sorbente (mg/mg) in funzione del numero di cicli effettuati. La capacità sorbente, inizialmente di circa 0.53, si stabilizza dopo 13 cicli ad un valore prossimo a 0.2. Tale valore è superiore a quello misurato su GO puro ed è in ottimo accordo con le simulazioni teoriche di letteratura sull'assorbimento della CO₂ sull'ossido di grafene funzionalizzato con calcio [10].

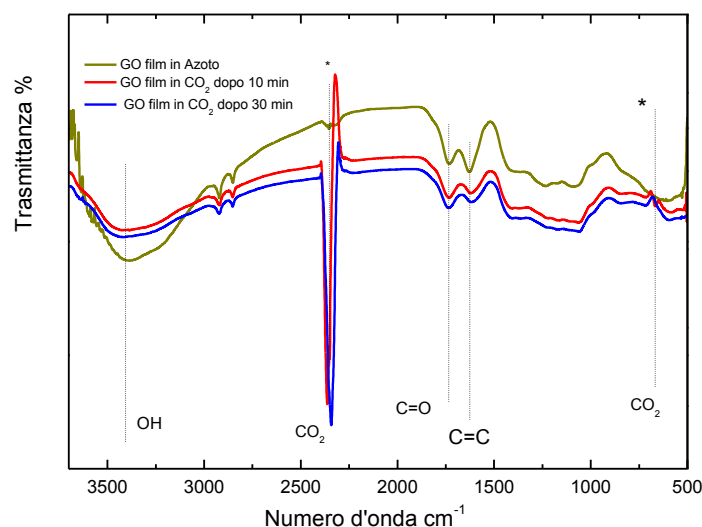


Figura 19. Spettri FT-IR di GO in atmosfera di CO₂ e N₂.

L'assorbimento di CO₂ sui campioni di GO e GO-Ca è stato anche studiato a temperatura ambiente mediante FT-IR. Le analisi sono state eseguite in flusso di CO₂ utilizzando uno spettrometro Perkin-Elmer Spectrum GX 2000 equipaggiato con una camera per le misure in flusso ed in temperatura. I campioni sono stati analizzati sia sotto forma di film sia di polvere miscelata con potassio bromuro (KBr). Le misure sono state condotte nell'intervallo 4000-3700 cm⁻¹ con risoluzione di 2 cm⁻¹ effettuando 64 scansioni in flusso di azoto e CO₂, e a diversi tempi di esposizione alla CO₂. In Figura 19 sono riportati come esempio gli spettri ottenuti dopo 10 e 30 minuti, poiché a tempi più lunghi essi non presentano né picchi aggiuntivi né variazioni d'intensità. Dopo l'esposizione del campione alla CO₂ si registra la comparsa dei picchi di assorbimento a circa 2340 e 660 cm⁻¹ associabili all'assorbimento [1] della CO₂ sul GO. Con l'aumentare del tempo di esposizione i due picchi si spostano leggermente a numeri d'onda più bassi.

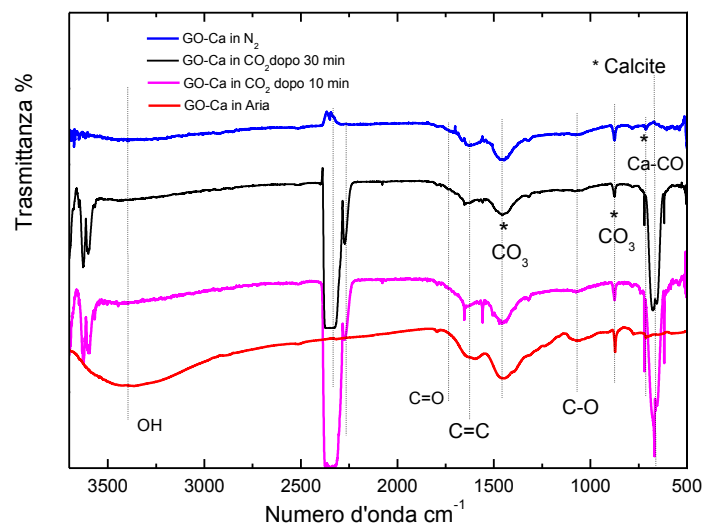


Figura 20. Spettri FT IR ottenuti su polvere di GO-Ca e KBr in atmosfera di aria, CO₂ e N₂.

In Figura 20 sono riportati gli spettri di trasmittanza FT-IR ottenuti su polvere di GO-Ca in KBr in azoto e in CO₂. Anche in questo caso si osserva la presenza di CO₂ assorbita sul GO-Ca.

3 Conclusioni

In quest'anno le attività di ricerca sono state concentrate sulla sintesi dell'ossido di grafene con l'obiettivo di funzionalizzarlo con il calcio (GO-Ca). Per tale obiettivo, sono state effettuate due sintesi distinte: una utilizza come precursore il cloruro di calcio esaidrato (CaCl₂·6H₂O) ed è basata su dati di letteratura, l'altra prevede l'impiego come reagente funzionalizzante del calcio, l'idrossido di calcio Ca(OH)₂. Questa nuova strategia di sintesi da noi proposta ha il vantaggio di essere semplice e di non richiede reagenti aggiuntivi che poi dovranno essere eliminati durante il processo di purificazione del materiale. I precursori e i materiali ottenuti sono stati caratterizzati dal punto di vista delle proprietà chimiche, ottiche, morfologiche e strutturali sia in forma di polvere sia di film.

Dai risultati ottenuti dalla caratterizzazione del GO-Ca è emerso che la funzionalizzazione del GO con il calcio effettuata sia con il cloruro di Ca, ed in particolar modo con l'idrossido di calcio, promuove la riduzione del GO a rGO. I materiali prodotti (GO e GO-Ca) sono stati testati in termobilancia (TG/DTA) per valutarne la loro stabilità termica in atmosfera di aria e argon. Non si nota nel campione funzionalizzato una variazione di stabilità nelle diverse atmosfere rispetto al GO puro.

La capacità di cattura/ rilascio della CO₂ ad alta temperatura da parte del GO e GO-Ca sono state studiate mediante prove di assorbimento/desorbimento in termobilancia. I campioni sono stati inizialmente riscaldati a 850°C in ambiente non ossidante (argon) e successivamente ciclati tra 650°C e 850°C in flusso di CO₂ e Ar, rispettivamente. Il GO ha mostrato una capacità sorbente di 0.12 mg CO₂/mg GO, inferiore a quella misurata sul GO-Ca, che dopo vari cicli di assorbimento/desorbimento si è attestata intorno ad un valore pari a circa 0.2 mg CO₂/mg (GO-Ca), in accordo con studi teorici di letteratura.

Sono state condotte anche prove preliminari di assorbimento a temperatura ambiente mediante misure di spettroscopia infrarossa i cui risultati promettenti hanno bisogno di ulteriori approfondimenti.

4 Riferimenti bibliografici

1. S.Y. Lee and S. J. Park, Comprehensive review on synthesis and adsorption behaviors of graphene-based materials, Carbon Letters Vol. 13 N.2 (2012), 73-87.
2. S. Gadipelli, Z.X. Guo, Graphene-based materials: synthesis and gas sorption, storage and separation, Progress in Materials Science, 69 (2015), pp. 1-60.
3. A. P. Terzyk, S. Furmaniak, P. A. Gauden and P. Kowalczyk, Fullerene-intercalated Graphene Nanocontainers — Mechanism of Argon Adsorption and High-pressure CH₄ and CO₂ Storage Capacities, Adsorb. Sci. Technol. 27 (2009), 281-296.
4. B. C. Wood, S. Y. Bhide, D. Dutta, V. S. Kandagal, A. D. Pathak, S. N. Punathanam, K. G. Ayappa, S. Narasimhan, Methane and carbon dioxide adsorption on edge-functionalized graphene: A comparative DFT study, J. Chem. Phys. 137 (2012), 054702.
5. T. Ohba and H. Kanoh, Intensive Edge Effects of Nanographenes in Molecular Adsorptions, J. Phys. Chem. Lett. 3 (4) (2012), pp 511–516.
6. I. Carrillo, E. Rangel, L.F. Magana, Adsorption of carbon dioxide and methane on graphene with a high titanium coverage, Carbon 47 (2009) 2752-2760.
7. T. C. dos Santos, C. M. Ronconi, Self-assembled 3D mesoporous graphene oxides (MEGOs) as adsorbents and recyclable solids for CO₂ and CH₄ capture, Journal of CO₂ Utilization 20 (2017), 292-300.
8. H. Lee, J. Ihm, M. L. Cohen and S. G. Louie, Calcium-Decorated Graphene-Based Nanostructures for Hydrogen Storage, Nanoletters 10, 3 (2010), 793-798.
9. H. Li, Ultrathin graphene oxide membrane/coatings for separation, Master's Thesis, University of Carolina, 2014.
10. C. Cazorla, S. A. Shevlin, and Z. X. Guo, Calcium-Based Functionalization of Carbon Materials for CO₂ Capture: A First-Principles Computational Study, J. Phys. Chem. C 115 (22) (2011), 10990-10995.
11. R. Maiti, S. Manna, A. Midya, and S.K. Ray, Broadband photoresponse and rectification of novel graphene oxide/n-Si heterojunctions, Optics Express, Vol. 21, Issue 22, (2013), 26034-26043.
- [12] Q. Lai, S. Zhu, X. Luo, M. Zou, and S. Huang, Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides, AIP Advances 2 (2012), 032146.
- [13] L. Stobinska, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 195 (2014), 145-154.

5 Abbreviazioni ed acronimi

DSC	Calorimetria a scansione differenziale (Differential Scanning Calorimetry)
SEM	Microscopio elettronico a scansione (Scanning Electron Microscope)
FT-IR	Spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
GO	Ossido di grafene (Graphene Oxide)
GO-Ca	Ossido di grafene funzionalizzato con Ca
rGO	Ossido di grafene ridotto (reduced graphene oxide)
SB12 3	(N,N-dimetil dodecilammonio) propanosulfonato
TG	Termogravimetria (Thermogravimetric)
TGA	Analisi termica differenziale (Thermogravimetric Analysis)
UV-Vis	Ultravioletto-visibile XPS
XPPS	Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (X Ray Photoemission Spectroscopy)
XRD	Diffrazione dei raggi X (X Ray Diffraction)