

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA



FACOLTÀ DI INGEGNERIA  
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali  
Dipartimento di Ingegneria Industriale  
Tesi di Laurea Magistrale

# **Sviluppo di un target refrattario mesoporoso in carburo di titanio per applicazioni in fisica e medicina nucleare**

*RELATORE: Prof. Paolo Colombo*

*CO-RELATORI: Dott. Alberto Andrighetto*

*Dott. Stefano Corradetti*

*Dott.ssa Sara Carturan*

*LAUREANDO: Davide Mengarelli*

A.A. 2017-2018



# Indice

Introduzione .....	9
I motivi che hanno originato il presente studio .....	9
Descrizione sintetica dei capitoli della tesi.....	9
CAPITOLO 1.....	11
Il progetto SPES e ISOLPHARM .....	11
1.1 Il nucleo .....	11
1.2 Il progetto SPES ai laboratori Nazionali di Legnaro .....	19
1.3 Le facilities per produrre fasci di ioni radioattivi (SPES- $\beta$ ) .....	21
1.4 Applicazioni dei fasci di ioni esotici .....	29
1.5 Progetto ISOLPHARM (SPES- $\gamma$ ) .....	33
1.6 Scandio <sup>43/44/47</sup> Sc .....	37
CAPITOLO 2.....	39
Target per facility ISOL.....	39
2.1 Produzione di isotopi in un target ISOL .....	39
2.2 Il rilascio di isotopi da un target ISOL .....	41
2.2.1 Tempo di dimezzamento .....	42
2.2.2 Tempo di ritardo.....	43
2.3 Le caratteristiche che deve possedere un target ISOL .....	49
2.4 Materiali per target ISOL .....	53
2.4.1 Metalli puri .....	53
2.4.2 Solfuri e boruri.....	53
2.4.3 Ossidi .....	54
2.4.4 Carburi (Corradetti, 2013) .....	54
2.5 Il carburo di titanio .....	57
2.5.1 Struttura cristallina del TiC .....	59
2.5.2 Proprietà termiche .....	61
2.5.3 Proprietà meccaniche.....	62
CAPITOLO 3.....	63
3.1 Apparatı sperimentali.....	63
3.1.1 Forno ad alto vuoto .....	63
3.1.2 Forno a tubo ad atmosfera inerte .....	68
3.1.3 Mulino planetario .....	69
3.1.4 Pressa idraulica e manuale .....	70

3.2 Strumenti sperimentali utilizzati per le caratterizzazioni.....	71
3.2.1 Microscopia elettronica (SEM) .....	71
3.2.2 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS).....	74
3.2.3 X-ray diffraction (XRD).....	77
3.2.4 Analisi di fisisorbimento (BET).....	80
3.2.5 Spettroscopia infrarossa (FTIR).....	86
3.2.6 Picnometria ad elio.....	94
CAPITOLO 4.....	97
Sintesi carburo di Titanio via Sol-Gel.....	97
4.1 Generalità sul processo sol-gel.....	97
4.1.1 Idrolisi .....	98
4.1.2 Condensazione .....	99
4.2 Titanio isopropossido .....	101
4.3 Resina fenolica e sua pirolisi.....	105
4.4 Sintesi via Sol-Gel di titania con chair di carbonio e riduzione carbotermica in Argon (articolo Xie) .	108
4.4.1 Procedimento seguito .....	109
4.5 Caratterizzazione e discussione risultati .....	115
4.5.1 Analisi di fisisorbimento .....	115
4.5.2 Analisi SEM ed EDS .....	119
4.5.3 Analisi XRD.....	123
CAPITOLO 5.....	125
Sintesi e caratterizzazione di TiO <sub>2</sub> mesoporosa nanostrutturata attraverso tecnica sol-gel modificata e sintesi idrotermale.....	125
5.1 Biossido di titanio e sintesi idrotermale.....	125
5.2 Procedimento di sintesi (E.C. Muniz).....	129
5.2.1 Procedimento: .....	130
5.3 Caratterizzazione e discussione risultati .....	133
5.3.1 Analisi di fisisorbimento .....	133
5.3.2 Analisi SEM ed EDS .....	135
5.3.3 Analisi XRD.....	137
5.3.4 Analisi FTIR.....	139
5.3.5 Conclusioni .....	140
CAPITOLO 6.....	141
Riduzione carboterimica della polvere di titania.....	141
6.1 Preparazione dei vari campioni e trattamento termico in forno ad alto vuoto.....	141
6.2 Risultati dei trattamenti di riduzione carbotermica .....	143

6.2.1	Trattamento in forno a tubo a 1450 [°C] in argon, campione (a).....	143
6.2.2	Trattamento in forno ad alto vuoto a 2000 [°C] campioni (a), (b), (c), (d).....	143
6.3	Conclusioni .....	149
CAPITOLO 7.....		151
Ulteriore approfondimento del metodo “Xie” .....		151
7.1	Metodica seguita per approfondire il trattamento termico dei campioni preparati con metodo “Xie” .....	151
7.2	Caratterizzazione dei campioni prodotti e discussione dei risultati.....	153
7.3	Produzione di 3 target partendo da verdi di 30 [mm] di diametro .....	165
Conclusioni .....		167
Appendice.....		171
Bibliografia.....		175
Ringraziamenti.....		179



Con queste parole iniziavo la prima prova del mio esame di maturità scientifica:

*Gli esseri viventi sono continuamente esposti a radiazioni, la cui origine non dipende dall'Uomo. Sorgenti radioattive, sia pure in piccola quantità, sono componenti naturali dei tessuti del nostro organismo. Nel senso comune, le radiazioni sono sempre associate ad eventi negativi quali le esplosioni di bombe nucleari (Nagasaki Hiroshima o Three Mile Island), gli incidenti ai reattori di Chernobyl o Fukushima, a terribili esecuzioni (caso Litvinenko); ma non si può non parlare di tutti i vantaggi sia tecnologici che in termini di conoscenze che l'uomo è riuscito ad ottenere grazie allo studio della struttura e del funzionamento del nucleo.*

Oggi, al termine di un percorso articolato e inconsueto, ma sicuramente stimolante, coronato con uno stage di tesi presso i Laboratori Nazionali di Legnaro, non posso che confermare ciò che sostenevo allora, ovvero di quanto sia affascinante e fondamentale per l'umanità l'impegno e la ricerca nel campo del nucleare e subnucleare.

Questo ambito scientifico in Italia è affidato principalmente all'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN), che è uno dei fondatori del CERN (*Conseil européen pour la recherche nucléaire*), il laboratorio di fisica più grande al mondo. In particolare SPES (*Selective Production of Exotic Species*) è uno dei progetti più importanti portati avanti dall'INFN, presso i LNL (*Laboratori Nazionali di Legnaro*).



Istituto Nazionale di Fisica Nucleare





# Introduzione

## I motivi che hanno originato il presente studio

La finalità di questo lavoro di tesi è lo sviluppo di un target composito, in carburo di titanio, caratterizzato da un'alta efficienza di rilascio di radioisotopi.

Il lavoro si inserisce all'interno di un filone di ricerca già attivo da un paio d'anni all'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (I.N.F.N.), Laboratori Nazionali di Legnaro (L.N.L.). Si era già riusciti a produrre un target in carburo di titanio, ma non con tutte le caratteristiche volute.

I target e le polveri nanostrutturate messe a punto, saranno caratterizzate attraverso analisi S.E.M., E.D.S., X.R.D., misure di I.R.-F.T., di fisioadsorbimento. Non saranno effettuate prove di caratterizzazione meccanica per una ragione di tempistiche; queste saranno portate avanti dal tesista che mi succederà.

Il lavoro di tesi è stato condotto presso i laboratori di chimica presenti all'interno dei LNL, nei quali sono state eseguite le sintesi chimiche, le preparazioni dei verdi, i trattamenti termici e quasi tutte le prove sopra citate per caratterizzare i campioni. L'analisi di diffrazione ai raggi X è stata eseguita presso i laboratori del dipartimento di Ingegneria Industriale a Padova.

## Descrizione sintetica dei capitoli della tesi

1. Viene data una descrizione veloce del nucleo per introdurre poi il progetto SPES ed ISOLPHARM. Viene spiegato il funzionamento della facility ISOL e delle sue parti; si motiva la necessità di produrre il target in carburo di titanio.
2. Si spiega in maniera dettagliata la fisica e la chimica legata al funzionamento del target ISOL; si introducono le problematiche relative a questo e vengono illustrate le ottime proprietà e la compatibilità del carburo di titanio per questo tipo di applicazione

3. In questo capitolo si fa una panoramica degli apparati sperimentali utilizzati per questo lavoro e si descrive brevemente la teoria alla base delle tecniche di caratterizzazione utilizzate.
4. Si descrive il primo processo (Xie.) adottato per produrre il target composito in carburo di titanio e grafite. I campioni ottenuti vengono caratterizzati dal punto di vista chimico e fisico.
5. Si descrive il processo adottato per ottenere polvere nanometrica mesoporosa di diossido di titanio (Muniz.); vengono riportati i risultati in termini di riduzione della porosità e cambiamento di fase al variare della temperatura di trattamento termico di calcinazione.
6. Le polveri di titania vengono miscelate sia manualmente che attraverso un mulino planetario con due tipi di grafite differente, microstrutturata e nanostrutturata; vengono descritti poi i diversi processi di riduzione carbotermica adottati. Vengono discussi i risultati ottenuti.
7. In questo capitolo viene approfondito il primo processo discusso in questo lavoro di tesi, in quanto reputato il più promettente. Vengono fatti dei trattamenti termici a temperature intermedie (700,1000,1200 [°C]) per osservare come evolve durante il trattamento la microstruttura, le fasi presenti e la porosità dei target.

# CAPITOLO 1

## Il progetto SPES e ISOLPHARM

### 1.1 Il nucleo

Il nucleo dell'atomo contiene la maggior parte della massa dell'intero atomo, circa il 99%. È un insieme di neutroni e protoni legati insieme dalla forza nucleare. Le grandezze che li caratterizzano sono:

- la massa, il raggio, lo spin;
- la carica elettrica, il momento di dipolo magnetico, il momento di quadrupolo elettrico, ...

I nuclei sono indicati con il simbolo chimico dell'elemento, X, il numero atomico, Z, ed il peso atomico o numero di massa, A ( $A = N + Z$ , dove N è il numero di neutroni), nel modo seguente:

${}^A X_Z$ , ad es.  ${}^{14}C_6 \rightarrow$  ci sono 14 nucleoni, di cui 6 protoni e 8 neutroni.

Considerando che il nucleo dello stesso elemento chimico può avere un numero diverso di neutroni, si indica generalmente con nuclide ogni particolare combinazione di A e Z. La carica elettrica del nucleo è data dal numero atomico Z moltiplicato per la carica elementare  $e=1.6 \cdot 10^{36}$  Coulomb,  $Q=Z \cdot e$ .

Il numero atomico Z determina le proprietà chimiche di un dato elemento:

- nuclei con lo stesso Z e diverso A sono chiamati isotopi: hanno la stessa posizione nella Tavola di Mendeleev;
- nuclei con lo stesso A e diverso valore di Z sono chiamati isobari: hanno massa approssimativamente uguale;
- nuclei con lo stesso numero di neutroni sono chiamati isotoni.

Il numero atomico Z può essere determinato eccitando in modo opportuno (con elettroni, protoni o utilizzando radiazione di sincrotrone) gli atomi e misurando gli spettri di emissione di raggi X che sono caratteristici dell'atomo in esame.

La massa dei nuclei stabili può essere determinata misurando la traiettoria degli ioni in campi elettrici e magnetici. Il motivo per cui le masse dei nuclidi non sono date semplicemente dalla somma delle masse di tutti i protoni e di tutti i neutroni contenuti nel nuclide, risiede nel fatto che i nuclei sono tenuti insieme da forze attrattive (interazioni nucleari).

È necessario fornire del lavoro per separare un nucleo nei suoi componenti, per cui, sulla base dell'equivalenza tra massa ed energia, la massa del nucleo deve essere minore della massa dei suoi componenti.

Si definisce Energia nucleare:

$$E(Z, A) = [M(Z, A) - (Z \cdot m_p + (A - Z) \cdot m_n) \cdot c^2] \quad (1.1)$$

Con  $m_p$  si intende la massa del protone e  $m_n$  la massa del neutrone.

Di conseguenza, per come è stata definita,  $E(Z, A)$  risulta essere una quantità minore di 0.

Sono le forze nucleari a far sì che alcune configurazioni costituite da un certo numero di protoni e di neutroni siano più stabili di altre (ovvero rimangano tali per più tempo): a parità di  $Z$  il nucleo più stabile è quello con  $E(Z, A)$  minore.

Proseguendo, si definisce l'energia di legame per nucleone:

$$B(Z, A) = -E(Z, A)/A \quad (1.2)$$

Questa è nulla per l'idrogeno, poi cresce rapidamente in funzione di  $A$  fino a circa 7 MeV/nucleone, poi più lentamente fino ad un valore di circa 9 MeV/nucleone per poi diminuire sotto 8 MeV/nucleone per i nuclei più pesanti.

Un modello abbastanza semplice in grado di fittare con buona approssimazione i dati sperimentali, è l'espressione dell'energia di legame per nucleone di Weizsacker (modello nucleare a goccia):

$$B(A, Z) = -\frac{E(A, Z)}{A} = b - c \cdot A^{-\frac{1}{3}} - d \cdot Z \cdot (Z - 1)A^{-\frac{4}{3}} - e \cdot (A - 2 \cdot Z)^2 \cdot A^{-2} - f \cdot A^{-\frac{3}{2}} \cdot \delta(A, Z) \quad (1.3)$$

La curva può essere interpretata come la sovrapposizione di una serie di contributi:

- 1) Il primo è dovuto alla forza di legame nucleare. Trattandosi di una forza a corto range, il contributo dominante sarà tra nucleoni vicini, e quindi proporzionale al numero di nucleoni,  $A$ . Se la forza fosse a lunga distanza, e quindi si esercitasse per ogni coppia di nucleoni, sarebbe proporzionale a  $A^2$ . Questo contributo, essendo  $B = -E(A,Z)/A$ , è quindi costante e uguale a  $b$ .
- 2) Il contributo di volume deve essere corretto per tenere conto che i nucleoni sulla superficie sono meno legati di quelli al centro. Poiché il rapporto tra volume e superficie varia come  $A^{2/3}$ , la correzione di superficie di  $E(A,Z)/A$  è negativa e va come  $A^{-1/3}$ .
- 3) Un altro contributo negativo a  $B$  è dato dalla forza repulsiva di Coulomb, che è proporzionale a  $Z^2/A^{4/3}$ .
- 4) Infine è presente un contributo di natura puramente quantistica, dovuto al Principio di Esclusione di Pauli, per cui il legame tra neutrone e protone è più forte di quello tra n-n o p-p, che a piccolissime distanze devono respingersi. Questo effetto rende dunque più stabili i nuclei con lo stesso numero di neutroni e protoni ( $N = Z$  per  $A$  pari e  $N = Z \pm 1$  per  $A$  dispari) e può essere schematizzato come un contributo negativo a  $B/A$  che cresce con l'asimmetria tra neutroni e protoni, detto quindi "termine di asimmetria", proporzionale a  $(A/2 - Z)^2/A^2$ .

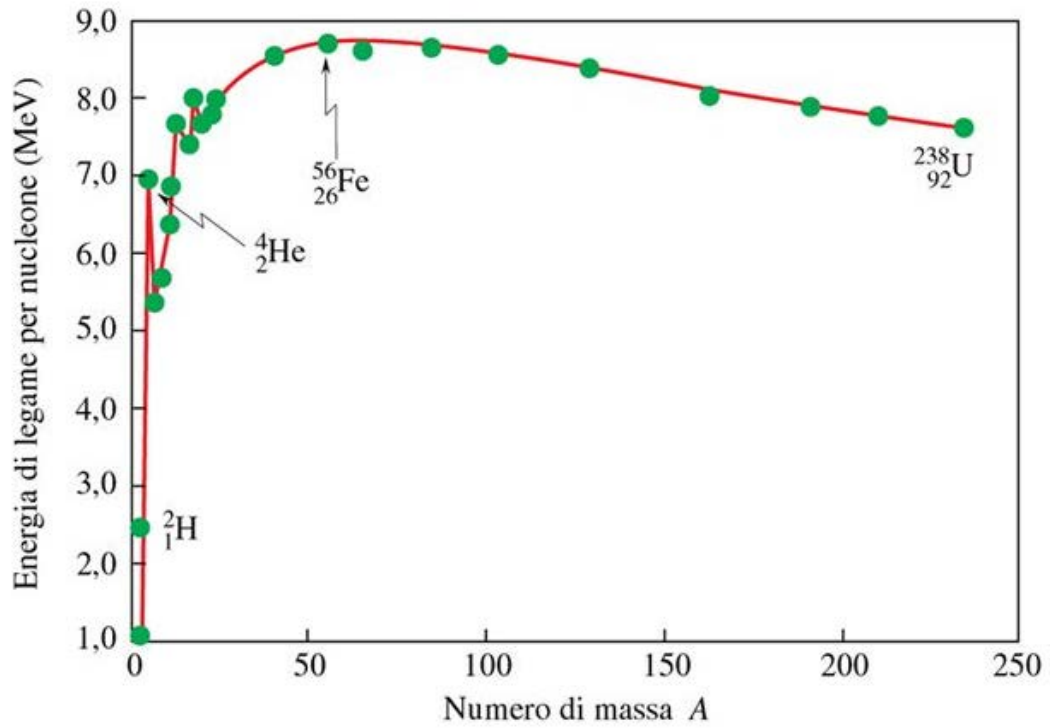


Figura 1.1. Andamento dell'energia di legame per nucleone in funzione del numero di massa  $A$

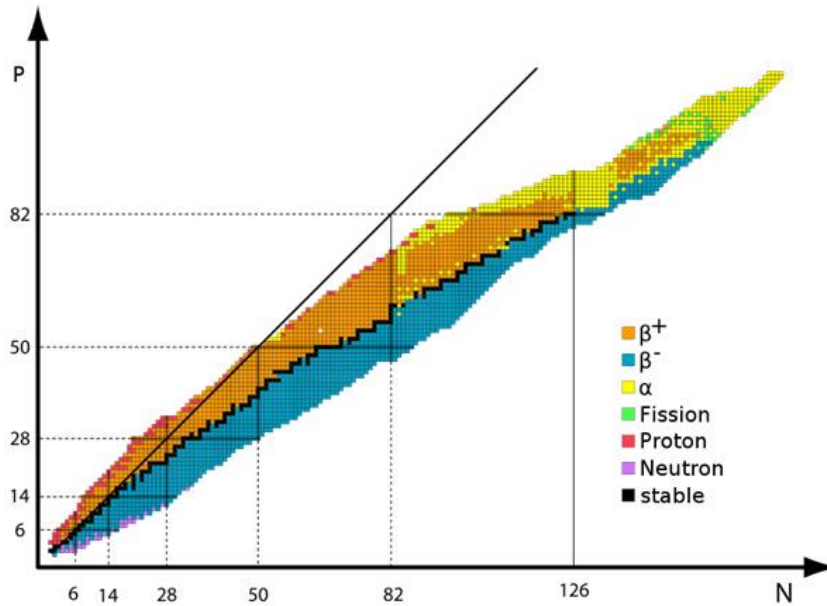


Figura 1.2. Carta di Segrè, dove sono rappresentati tutti i nuclidi come punti nel piano  $N,Z$ . I punti neri appresentano i nuclei stabili, mentre tutti gli altri colorati sono i nuclei instabili.

I nuclei instabili tendono a raggiungere una composizione nucleare stabile attraverso il processo di disintegrazione. Il tipo di decadimento dipende dall'eccesso di protoni o di neutroni nel nucleo e comporta comunque l'emissione di energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche ( $\gamma$ ) e/o corpuscolate ( $\alpha$ ,  $\beta^-$ ,  $\beta^+$ ).

Come detto precedentemente, tra gli elementi a basso numero atomico, protoni e neutroni sono in numero pressoché equivalente, ma con l'aumentare del numero atomico, il rapporto neutroni/protoni (N/P) aumenta. Un rapporto N/P elevato è la causa d'instabilità dei nuclidi più pesanti. Gli elementi che possiedono dei neutroni in eccesso (*neutron-rich*) tendono a raggiungere un valore del rapporto N/P inferiore a quello del radionuclide d'origine. Viceversa gli elementi che possiedono dei protoni in eccesso (*proton-rich*) tendono a raggiungere un valore del rapporto N/P superiore a quello del radionuclide d'origine. Per ciascun radionuclide il tipo di radiazione emessa, l'energia di tale radiazione e l'emivita del processo di decadimento sono costanti fisiche specifiche e quindi caratteristiche. L'emissione di particelle che si verifica durante il processo di decadimento radioattivo, comporta la liberazione di energia e si accompagna ad una condizione di temporanea eccitazione del nucleo, il quale può emettere ancora l'energia in eccesso sotto forma di fotoni gamma.

Gli atomi radioattivi possono decadere quindi in tre modi:

### ***Decadimento $\alpha$***

Si verifica spontaneamente per disintegrazione degli atomi pesanti con un numero atomico superiore a 82 e che contengono un eccesso di nucleoni. Dal decadimento  $\alpha$  si originano radiazioni sotto forma di particelle cariche positivamente e costituite da un nucleo di elio (numero di massa  $A = 4$ , e numero atomico  $Z = 2$ ). L'elemento figlio che si forma nel processo di decadimento  $\alpha$  contiene cioè 4 nucleoni in meno rispetto all'elemento genitore: 2 protoni e 2 neutroni (es.: Uranio-238  $\rightarrow$  Torio-234).

### ***Trasformazione isobarica***

Consiste nell'emissione di particelle della massa di un elettrone, e comporta quindi una variazione del numero atomico ( $Z$ ) e non del numero di massa ( $A$ ). Può avvenire per decadimento  $\beta^-$ ,  $\beta^+$ , e cattura elettronica.

Il decadimento  $\beta^-$  si verifica nei radionuclidi che possiedono un eccesso di neutroni. Un neutrone del nucleo si trasforma in protone e si ha contemporaneamente la liberazione di radiazioni sotto forma di una particella  $\beta^-$  (negatrone), con formazione di un antineutrino. Il decadimento  $\beta^-$  non determina variazione del numero di massa ( $A$ ), ma solo un aumento di un'unità del numero atomico ( $Z$ ) del radionuclide (es.: Iodio-131  $\rightarrow$  Xenon-131).

Il decadimento  $\beta^+$  si verifica nei radionuclidi che possiedono un eccesso di protoni. Un protone del nucleo si trasforma in neutrone e si ha contemporaneamente la liberazione di radiazioni sotto forma di una particella  $\beta^+$  (positrone), con formazione di un neutrino. Non si determina variazione del numero di massa ( $A$ ), ma solo una riduzione di un'unità del numero atomico ( $Z$ ) del radionuclide. (es.: Azoto-12  $\rightarrow$  Carbonio-12).

Tuttavia il positrone va incontro alla reazione di annichilazione con un elettrone e si ha la trasformazione di materia in due fotoni  $\gamma$  di 511 [KeV] ciascuno, che hanno medesima direzione ma verso opposto.

### ***Cattura elettronica***

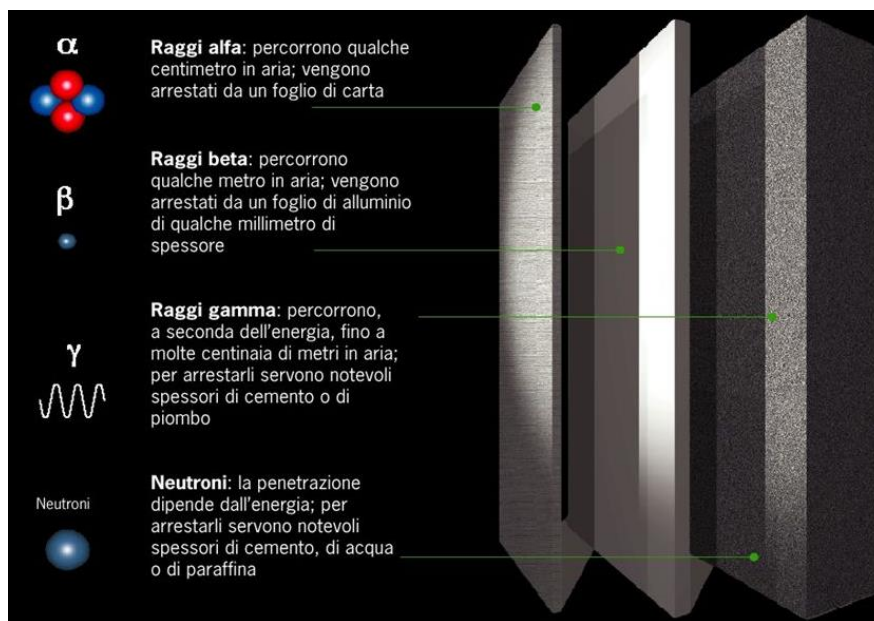
Nei radionuclidi che possiedono un eccesso di protoni si verifica anche il fenomeno della cattura elettronica. Un protone del nucleo si trasforma in neutrone mediante la cattura di



un elettrone degli orbitali periferici ed emissione di un neutrino. Non determina variazione del numero di massa (A) ma solo una riduzione di un'unità del numero atomico (Z) del radionuclide ed un riaggiustamento degli elettroni orbitali con emissione di una radiazione caratteristica X (es.: Germanio-68→Gallio-68).

### ***Emissione di fotoni***

Tutti i processi di decadimento che portano ad una variazione del numero atomico portano alla trasformazione dell'elemento d'origine in un elemento chimico diverso. L'emissione di radiazioni corpuscolate ( $\alpha$ ,  $\beta^-$ ,  $\beta^+$ ) può essere seguita da un'emissione di energia sotto forma di fotoni ( $\gamma$ , X o nel visibile) e/o elettroni, che comporta il raggiungimento di una condizione di maggiore stabilità del nucleo eccitato.



**Figura 1.3.** Immagine rappresentante la diversa capacità di penetrare la materia da parte delle particelle o radiazioni emesse a seguito di decadimento radioattivo.



## 1.2 Il progetto SPES ai laboratori Nazionali di Legnaro

SPES (*Selective Production of Exotic Species*) è un progetto multidisciplinare il cui principale obiettivo è quello di creare un apparato sperimentale in grado di produrre fasci di ioni instabili, quindi radioattivi, per studi di fisica nucleare.

Nonostante gli sforzi e l'impegno di migliaia di ricercatori, ad oggi ancora non si conosce la vera natura del nucleo. Non esiste un modello unificato in grado di rappresentare il funzionamento del nucleo, ma svariati modelli, ciascuno in grado di spiegare solo una piccola frazione della estesa fenomenologia nucleare: c'è il Modello a Goccia, il più semplice (quello su cui si basa la formula di Weizsacker), il Modello Nucleare a Gas di Fermi, il Modello a Schell, il Modello Geometrico, e tanti altri più attuali, più sofisticati e impregnati del formalismo della meccanica quantistica (Modello Standard). In maniera molto semplicistica, per cercare di capirci un po' di più riguardo il funzionamento del nucleo e delle interazioni forti, i fisici non fanno altro che far scontrare tra loro particelle, dividerle in parti ancora più piccole, oppure osservare i meccanismi con cui queste decadono.

Ai laboratori di Legnaro, in particolare, si studieranno i nuclei atomici con un largo eccesso di neutroni, ovvero radioattivi, fuori dalla "valle di stabilità". Si ritiene che producendo e osservando il decadimento di questi radionuclidi sia possibile scoprire nuove proprietà della struttura nucleare.

Sono state previste quattro fasi per il progetto SPES:

- SPES- $\alpha$ : questa fase prevede l'acquisizione, l'installazione e la messa in opera di un ciclotrone ad alte prestazioni con un'elevata corrente di uscita ( $\approx 0.7$  [mA]) e ad alta energia (fino a 70 [MeV]), oltre all'infrastruttura per l'acceleratore e alle aree sperimentali. Il ciclotrone sarà provvisto di due porte di uscita per consentire la realizzazione della doppia missione del laboratorio: la ricerca di base e le applicazioni tecnologiche. Uno dei due fasci sarà dedicato alla *facility* di fisica nucleare per la produzione di ioni ricchi di neutroni per collisione di protoni su un target di UCx (carburo di uranio) o altri materiali, il secondo sarà dedicato a studi di fisica applicata.
- SPES- $\beta$ : prevede l'accelerazione di specie *neutron-rich* verso i target appropriati. Nelle collisioni verranno prodotti nuclei nuovi con eccesso neutroni simili a quelli generati nelle fasi terminali della vita delle stelle e che non sono presenti sulla Terra a causa della loro vita

brevissima. La ricerca in questo ambito rappresenta una nuova frontiera della fisica per estendere la conoscenza dei nuclei in condizioni estreme e per fornire informazioni di base sullo studio dell'evoluzione stellare.

- SPES- $\gamma$ : questa fase riguarda la produzione di radionuclidi di interesse medico mediante l'utilizzo del ciclotrone SPES- $\alpha$ . L'obiettivo è la produzione di radiofarmaci innovativi nell'ambito del progetto LARAMED (Laboratorio per la Produzione di Radionuclidi per la Medicina), come quelli basati su  $^{82}\text{Sr}/^{82}\text{Rb}$  e  $^{68}\text{Ga}/^{68}\text{Ge}$ , e di radionuclidi convenzionali con nuovi approcci basati sull'uso dell'acceleratore. Il progetto LARAMED è complementare al progetto ISOLPHARM, con il quale si produrranno radiofarmaci ad alta attività specifica (come ad esempio  $^{111}\text{Ag}$ ,  $^{64}\text{Cu}$  e  $^{47}\text{Sc}$ ) tramite la tecnologia ISOL.
- SPES- $\delta$ : prevede lo sviluppo di un'intensa sorgente neutronica dal ciclotrone e/o da un acceleratore lineare ad alta intensità basato sulla *radio-frequency quadrupole technology* (RFQ). Le applicazioni della sorgente neutronica si estendono dall'astrofisica nucleare alla caratterizzazione dei rifiuti nucleari o a trattamenti sperimentali di tumori.

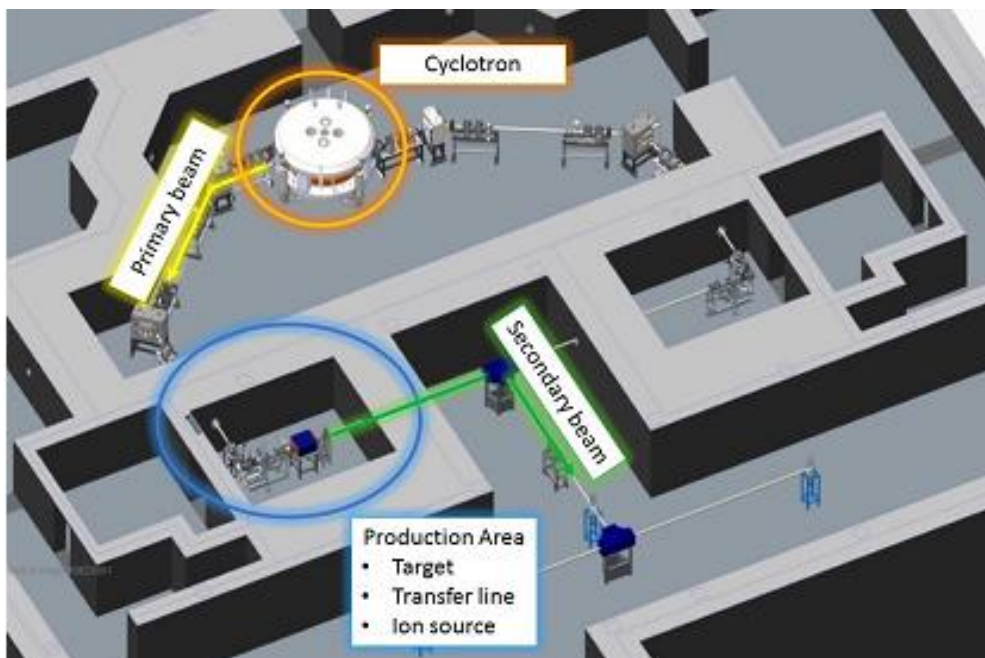


**Figura 1.4.** Stemma del progetto SPES

### 1.3 Le facilities per produrre fasci di ioni radioattivi (SPES- $\beta$ )

Per produrre fasci di ioni radioattivi sono necessari degli apparati, detti *facilities*.

Presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (LNL) è in corso la costruzione di una *facility* ISOL (Isotope Separation On-Line) per la produzione di fasci di ioni esotici nell'ambito del Progetto SPES (*Selective Production of Exotic Species*) (Monetti *et al.*, 2015). Tale progetto è coordinato a livello nazionale da INFN, ENEA (Bologna), Dipartimenti di Fisica e Astronomia, Ingegneria Industriale, Scienze Chimiche e di Scienze del Farmaco dell'Università degli Studi di Padova e a livello internazionale prevede strette collaborazioni con il CERN (Svizzera) ed i Laboratori di Oak Ridge (USA).



**Figura 1.5.** Schema di una *facility* di tipo ISOL.

Una *facility* di tipo ISOL è composta da:

**Acceleratore primario:**

Fornisce un fascio di particelle della voluta energia. È costituito da una sorgente ionica e da un acceleratore. La sorgente ionica inietta protoni oppure atomi ionizzati a bassa energia (alcune decine di [keV]) all'interno dell'acceleratore. Come acceleratore per il progetto SPES è stato scelto un ciclotrone, il *BEST 70p*, sviluppato dalla *Best Cyclotron* e mostrato in Figura 1.6. Il ciclotrone in questione è in grado di fornire due fasci di protoni indipendenti fino a 70 [MeV] di energia ed aventi una corrente massima di 750 [ $\mu$ A].



Figura 1.6. *Best 70p Cyclotron della Best cyclotron system, Inc.*



Figura 1.7. *Fasi di installazione del ciclotrone presso i LNL (Maggio 2015).*



### Complesso target-sistema di estrazione e ionizzazione:

Il fascio di particelle prodotto dall'acceleratore primario viene fatto collidere su un bersaglio (target) di materiale fissile. L'impatto innesca delle reazioni nucleari di vario tipo (fissione, spallazione, frammentazione, ecc.).

Il target è composto da sette dischi coassiali, aventi 40 [mm] di diametro e circa 1 [mm] di spessore ed opportunamente distanziati in direzione assiale al fine di dissipare attraverso radiazione termica la potenza sviluppata dal fascio di protoni.

Essi sono contenuti in una scatola (*box*), un tubo di grafite avente un diametro esterno di 49 [mm] e una lunghezza di 200 [mm] (vedi Figura 1.9). Il Box viene mantenuto in condizioni di vuoto spinto  $10^{-6}$  [mbar], al fine di poter far lavorare il tubo ad una temperatura media di 2000 [°C] in modo da migliorare l'estrazione delle particelle radioattive prodotte. Il volume della camera è delimitato dallo spallamento di una flangia (*plate*) e da un coperchio (*cover*) a forma di pentola, entrambi realizzati in lega di alluminio, mentre la tenuta è garantita da un *O-ring*.

Il fascio di protoni prima di impattare contro i dischi, attraversa una finestra in grafite (*window*) molto sottile che confina gli isotopi prodotti evitando un eccessivo raffreddamento del materiale fissile in corrispondenza dell'ingresso del fascio.

Dopo aver investito la finestra di grafite ed i targets, il fascio primario viene assorbito e quindi arrestato da tre *dumper* posizionati sul fondo della scatola (*box base*).

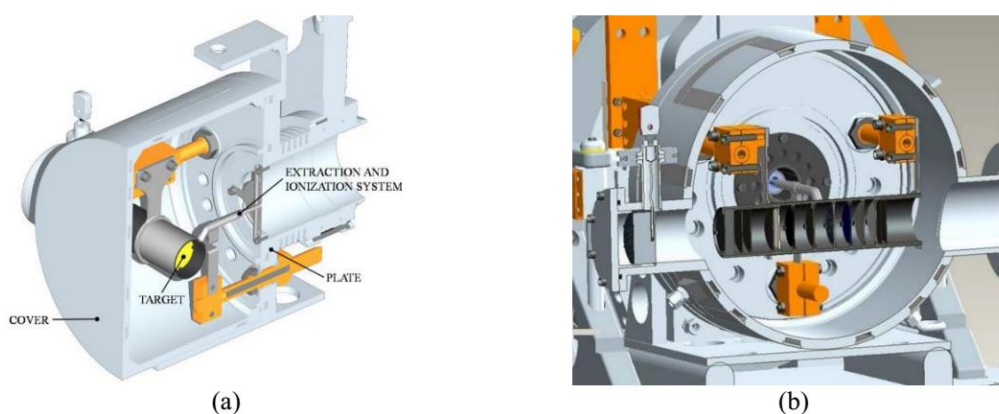


Figura 1.8. Vista di due differenti sezioni della camera target



**Figura 1.9.** Il box cilindrico di grafite, contenente i sette dischi target, la finestra di grafite e tre dumper.

Per mantenere la temperatura della box stabile, è presente un dispositivo indipendente avente le funzioni di scaldare e schermare il target. Inoltre il sistema di riscaldamento supplementare consente di evitare improvvisi sbalzi di temperatura molto pericolosi per l'integrità strutturale dei dischi. Il riscaldatore (*heater*) funziona per effetto joule, è composto da un tubo molto sottile (*tube*) saldato ai bordi da due ali (*wings*) che sono collegate ai generatori di corrente tramite dei morsetti in rame (*clamps*). Il materiale scelto per il riscaldatore è il tantalio, un metallo altamente resistente alla corrosione ed alle temperature elevate ed un ottimo conduttore elettrico e termico.

Il processo di fissione nucleare generato dalla collisione del fascio con i sette target, produce una "nube" di nuclei radioattivi diversi; per la produzione di un fascio di ioni radioattivi (RIB), la specie esotica desiderata deve essere estratta dal target e ionizzata. Tale processo richiede del tempo e non è particolarmente efficiente per isotopi aventi una vita media inferiore a poche decine di millisecondi.



**Figura 1.10.** Rappresentazione di un prototipo di bersaglio diretto del Progetto SPES

Il processo di trasferimento avviene tramite la linea di trasferimento (*transfer line*), attraverso la quale gli isotopi in uscita dal target vengono indirizzati verso la sorgente di ionizzazione (*ion source*) dove sono ionizzati positivamente (ioni +1). Nell'attuale configurazione la linea di trasferimento è un tubo sottile di tantalio saldato al riscaldatore ad un'estremità e connesso meccanicamente alla sorgente di ionizzazione all'estremità opposta. Come

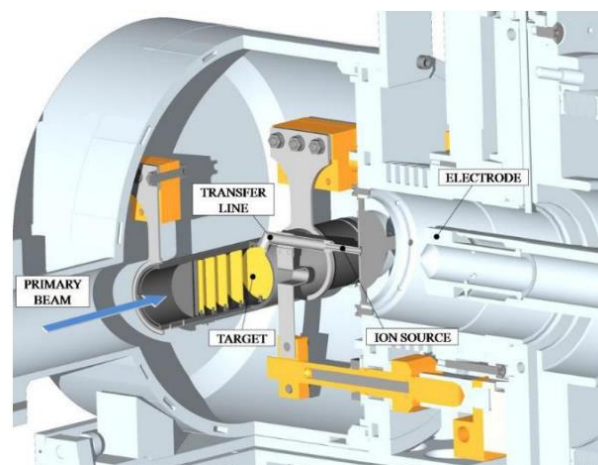


accade per il riscaldatore, anche il sistema linea di trasferimento-sorgente di ionizzazione viene riscaldato a 2200 [°C] mediante effetto Joule.

Il processo di ionizzazione è necessario per accelerare i nuclei radioattivi sfruttando una differenza di potenziale. La scelta della sorgente di ionizzazione è estremamente strategica dato che influenza l'intensità e la qualità del fascio radioattivo prodotto. A seconda del potenziale di ionizzazione dell'elemento possono essere utilizzati diversi metodi di ionizzazione. Il potenziale di ionizzazione corrisponde all'energia necessaria per portare un elettrone dalla sfera di valenza ad una distanza infinita dall'atomo. Metalli alcalini e alcalino-terrosi hanno bassi potenziali di ionizzazione per cui, per la loro ionizzazione è necessaria un'energia relativamente bassa. In questo caso si può optare per l'uso di una sorgente di ionizzazione superficiale (SIS, *Surface Ionization Source*).

Altri tipi di sorgenti utilizzabili nel Front-end SPES sono la sorgente di ionizzazione al plasma (PIS, *Plasma Ion Source*), in grado di ionizzare elementi con alto potenziale di ionizzazione ma senza selettività, e la sorgente di ionizzazione laser (RILIS, *Resonant Ionization Laser Ion Source*) in grado di ionizzare selettivamente elementi con medio potenziale di ionizzazione.

La camera target è collegata al front-end tramite un isolante elettrico (*electrical insulator*), per poter mantenere tra i 2 componenti una differenza di potenziale ( $V_{camera} - V_{front-end}$ ) pari a 40 [kV].



**Figura 1.11.** Rappresentazione del sistema di estrazione e ionizzazione del progetto SPES.

### **Separatori di massa magnetico di tipo *Wien Filter*:**

Il fascio estratto dalla sorgente di ionizzazione (mediante l'elettrodo estrattore) è sottoposto a 2 fasi di purificazione: nella prima, attraverso un separatore di massa (*Wien Filter*), viene intrappolata una grande quantità di contaminanti. La risoluzione di questo dispositivo ( $M/\Delta M$ , dove  $M$  si intende la massa dell'isotopo) è pari a circa 300. La seconda fase di purificazione avviene ad opera di un separatore isobaro, avente una risoluzione pari a 15000 (permette ad esempio di separare gli isotopi isobari  $^{132}\text{Ce}$  e  $^{132}\text{Sn}$ ). A questo punto il fascio radioattivo può essere direttamente convogliato alle sale sperimentali ed utilizzato in esperimenti che richiedono fasci radioattivi di bassissima energia, oppure post accelerato.

### **Post-acceleratore:**

Il fascio è ulteriormente accelerato, sempre con le stesse modalità, fino al livello di energia richiesto dallo specifico esperimento.

L'intensità del fascio radioattivo prodotto grazie alla facility ISOL è generalmente descritta dalla:

$$I = \sigma \cdot \Phi \cdot N \cdot \varepsilon_{d+e}(\lambda) \cdot \varepsilon_2 \cdot \varepsilon_3 \quad (1.5)$$

dove:

- $\sigma$  è la sezione d'urto per le reazioni nucleari, ossia la probabilità che avvenga una certa reazione nucleare;
- $\Phi$  è l'intensità del fascio primario;
- $N$  è lo spessore del target;
- $\varepsilon_{d+e}(\lambda)$  è l'efficienza di rilascio del target (questa grandezza verrà discussa nel prossimo capitolo);
- $\varepsilon_2$  è l'efficienza di ionizzazione;
- $\varepsilon_3$  è l'efficienza del processo di estrazione e trasporto.

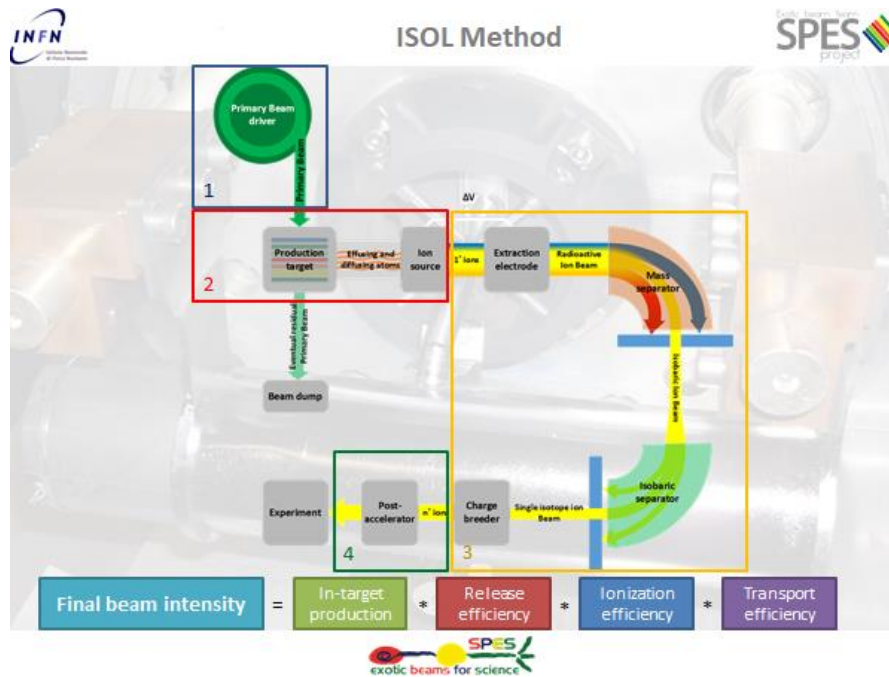


Figura 1.12. Rappresentazione schematica della facility ISOL utilizzato nel progetto SPES.

I principali vantaggi della tecnica ISOL sono:

- Migliore qualità del fascio di ioni radioattivi prodotto;
- Maggiore intensità del fascio di ioni radioattivi prodotto grazie all'utilizzo di un fascio primario intenso e di un target spesso, dotato cioè di una grande sezione d'urto per la collisione.

La problematica principale di questa tecnica riguarda, come è stato accennato precedentemente, l'elevato tempo di ritardo dovuto alla lentezza dei processi di diffusione, ionizzazione ed estrazione dei nuclidi instabili. In particolare, il metodo perde di efficacia quando il tempo di decadimento dei nuclidi è inferiore alla decina di millisecondi. Di conseguenza, una corretta configurazione del complesso target-sistema di estrazione e ionizzazione è cruciale per un efficiente funzionamento: è necessario minimizzare il tempo di ritardo e massimizzare l'intensità del fascio, senza pregiudicarne la purezza. Per far ciò ad esempio, si agisce sulla temperatura di esercizio della facilities: si mantiene la scatola dei target a 2000 [°C] poiché la separazione dei prodotti radioattivi dal target e l'estrazione dei nuclei esotici sono processi che dipendono in maniera direttamente proporzionale dalla temperatura.

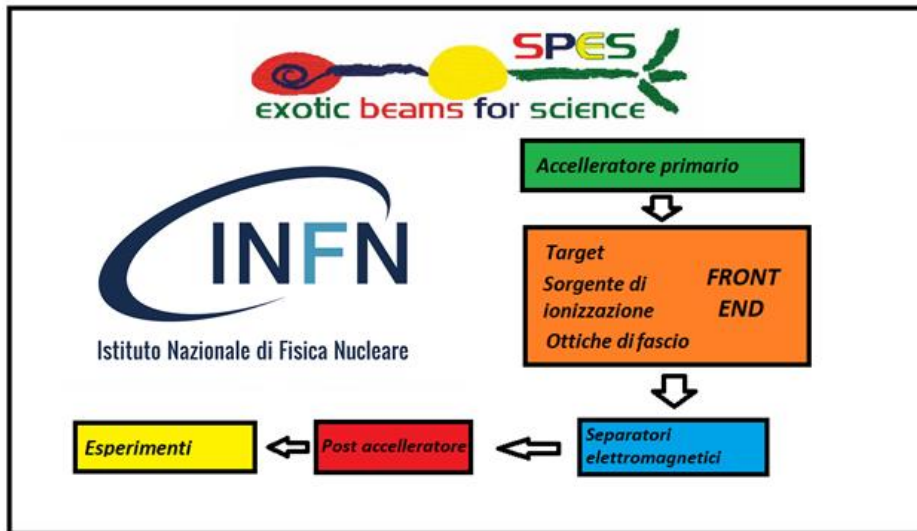


Figura 1.13. Schema riassuntivo funzionamento facility ISOL del progetto SPES.

## 1.4 Applicazioni dei fasci di ioni esotici

Come accennato nella prima parte di questo capitolo, il funzionamento del nucleo non è stato ancora “decifrato” completamente. In realtà, la trattazione precedentemente fatta sul nucleo è molto semplicistica, in quanto finalizzata solo ad introdurre il progetto SPES. Le cose a livello nucleare sono molto più complesse di quanto detto, in quanto i nucleoni sono a loro volta costituiti da subparticelle dette *quark*, che esercitano un’azione fisica che va oltre i nucleoni nei quali esse stesse sono confinate.

Attualmente la fisica nucleare si è posta l’obiettivo di ottenere un modello unitario in grado di rappresentare l’effettiva interazione tra le particelle nucleari, eliminare le incongruenze tra i modelli esistenti ed essere applicabile anche ai nuclei esotici, ossia quelli con rapporto protoni/neutroni estremo.

- I fasci di ioni radioattivi, prodotti appunto grazie al progetto SPES, possono fornire un prezioso contributo nel cercare di decodificare il funzionamento delle interazioni nucleari. Passi avanti nella fisica nucleare ad esempio, potrebbero essere compiuti grazie allo studio dei “nuclei halo”, ovvero dei nuclei lontani dalla stabilità, analizzandone le differenze rispetto ai nuclei stabili. I nuclei halo, avendo energie di legame molto piccole, presentano distribuzioni di nucleoni inconsuete, ad anello: uno o due dei neutroni orbitano intorno al nucleo, rimanendo quindi separati da esso (neutroni di valenza). Di conseguenza per i nuclei *halo* non vale la correlazione tra numero di nucleoni e il raggio del nucleo, valida invece per i nuclei stabili:

$$R = R_0 \frac{A}{3} \tag{1.6}$$

- Un'altra attività resa possibile dalla facility ISOL è la sintesi e lo studio degli elementi "super-pesanti". Gli elementi naturali sono circa 90, dall'idrogeno all'uranio. Grazie alla fusione nucleare, negli ultimi anni, è stato possibile sintetizzare elementi di numero di massa elevato, fino all'elemento 118 della tavola periodica. Questi elementi, noti appunto come "SuperHeavy", si formano intorno all'isola di stabilità: una configurazione composta da 114 protoni e 184 neutroni sembra stabilizzare il nucleo. Con la facility SPES sarebbe possibile creare le condizioni più adatte per studiare accuratamente gli elementi Super-Pesanti, facendo collidere particelle ricche di neutroni con un bersaglio ricco anch'esso di neutroni.
- Ancora, per quanto riguarda la Fisica dello stato solido, grazie a SPES e la sua utility, si potrà far uso della tecnica del *Radio Tracer Diffusion*: consiste nell'impiantare dei nuclei radioattivi nel sistema solido che si vuole studiare. Rilevando le particelle e le radiazioni  $\gamma$  emesse, è possibile seguire l'evoluzione dei processi di diffusione all'interno dei sistemi solidi; oppure si possono studiare le interazioni tra l'atomo sonda e la struttura del reticolo cristallino che lo circonda e di ricavare informazioni riguardanti il campo elettrico e magnetico all'interno del reticolo cristallino. Il sistema ospitante può essere drogato con radioisotopi sonda sia per diffusione mediante reazione nucleare, sia per impianto ionico. La scelta dello specifico isotopo radioattivo da utilizzare nello specifico esperimento viene effettuata in base sia alle caratteristiche chimico-fisiche sia alle proprietà nucleari di quest'ultimo.
- Per poter sviluppare semiconduttori di piccole dimensioni è necessario poter avere il miglior controllo possibile sui difetti che governano tali proprietà, cioè sia sulle caratteristiche intrinseche (vacanze, difetti interstiziali) sia su quelle estrinseche (droganti, impurità atomiche) del reticolo cristallino. Per questo motivo sia la ricerca di base, sia quella applicata stanno concentrando i propri sforzi nello studio dei difetti e dell'attivazione elettrica dei droganti in diversi tipi di semiconduttori.  
Analogamente agli isotopi droganti stabili, anche quelli radioattivi possono alterare le proprietà elettriche ed ottiche dei semiconduttori nei quali vengono inseriti. Queste caratteristiche sono influenzate dalle loro proprietà chimiche, dalle loro dimensioni e dalla posizione in cui vengono inseriti nel reticolo.

Per avere un controllo affidabile delle prestazioni di semiconduttori è indispensabile poter disporre di tecniche sperimentali con elevata sensibilità sia dal punto di vista chimico, sia da quello della concentrazione dei difetti.

Da decenni la tecnica diffusa per la rilevazione delle impurezze è il *channeling*, che consiste nell'indirizzare un fascio di ioni attraverso le righe atomiche dei cristalli o lungo i piani del cristallo (canali). Con questa procedura tuttavia non è possibile determinare concentrazioni di difetti inferiori a  $10^{12}$  [atomi/cm<sup>3</sup>]. La sensibilità subisce un notevole miglioramento se all'interno del reticolo cristallino sono impiantate impurezze radioattive che emettono particelle cariche (*emission channeling*). Misurando l'emissione lungo direzioni diverse è possibile determinare la posizione nel reticolo cristallino dell'atomo emittente con un'accuratezza di pochi decimi di Angstrom [Å].

- Le facility ISOL di nuova generazione vanno in soccorso anche agli astrofisici. Nelle stelle avvengono reazioni nucleari che liberano grandi quantità di energia, che coinvolgono sia nuclei stabili sia nuclei instabili e che permettono alla stella di continuare a brillare per bilioni di anni prima di esaurire il "carburante" nucleare. Nelle differenti fasi della vita di una stella, vengono sintetizzati nuovi elementi chimici, sia attraverso reazioni di nucleo-sintesi lungo la valle di stabilità nucleare, sia attraverso processi non ancora identificati, tra nuclei lontani dalla stabilità. Per sviluppare un modello che descriva il processo di nucleo-sintesi astrofisico, è necessario valutare le rese delle reazioni nucleari dei principali cicli astrofisici e le caratteristiche di decadimento (i tempi di vita, i canali di decadimento, le masse) di nuclei lontani dalla stabilità e quindi sconosciuti. Tutte queste informazioni possono essere misurate unicamente con un fascio radioattivo: per tale motivo si prevede che la nuova generazione di *facilities* risulterà di fondamentale importanza per la comprensione della sintesi elementare nell'Universo.





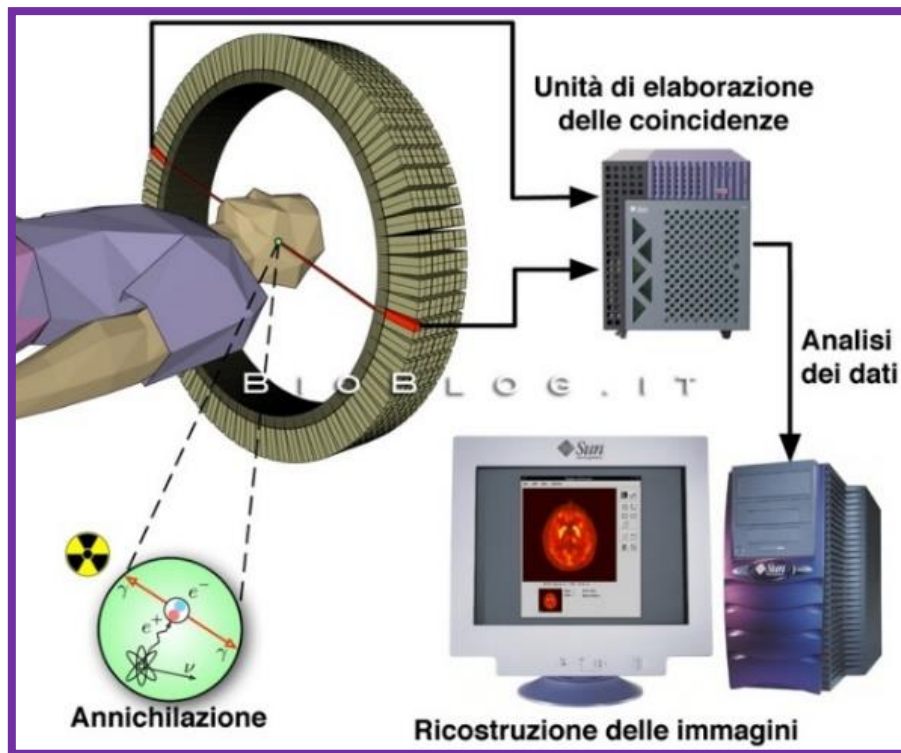
## 1.5 Progetto ISOLPHARM (SPES- $\gamma$ )

Grazie all'elevata purezza dei fasci che si ottengono con la tecnica ISOL, ovvero alla possibilità di selezionare con estrema precisione solo gli isotopi di interesse dell'elemento voluto, i radionuclidi prodotti sono molto adatti alla produzione di radiofarmaci (Todesco, 2016).

Il progetto Isolpharm in particolare si pone come obiettivo la produzione di radionuclidi innovativi altamente puri e per questo chiamati "carrier-free". L'eccezionalità sta nel fatto che, grazie ai radionuclidi "carrier-free", si può ottenere un'ottimizzazione dell'azione del radionuclide quando il numero di celle target disponibile è basso, con enormi vantaggi in campo radiodiagnostico e radioterapico.

Gli atomi presenti nel fascio prodotto con la tecnica ISOL vengono depositati su un substrato solido con un processo di deposizione specifico per ogni elemento. Il substrato viene successivamente trasformato in un radiofarmaco tramite opportune tecniche radiochimiche e radiofarmaceutiche.

I radiofarmaci sono medicinali contenenti al loro interno un radionuclide, e sono usati per procedure mediche di tipo diagnostico e terapeutico. In ambito diagnostico permettono una diagnosi precoce della malattia, lo studio dei processi fisiologici e la rilevazione dello stadio di sviluppo della malattia. I radionuclidi utilizzati in campo diagnostico sono tipicamente i  $\beta^+$ , ovvero gli emettitori di positroni. I positroni, una volta generati, tendono ad annichilirsi, emettendo due raggi gamma di 511 KeV di energia, in direzioni opposte a 180° tra loro. I raggi gamma, sono radiazioni altamente penetranti ma a bassa energia lineare trasferita, di conseguenza sono in grado di lasciare il corpo del paziente ed essere dunque rilevate da apposite apparecchiature. Le principali tecniche di imaging che utilizzano radiofarmaci sono la PET (Tomografia a emissione di positroni), la scintigrafia e la SPECT (Tomografia a emissione di fotone singolo). La scintigrafia e la SPECT permettono studi clinici "morfologici": forniscono un'immagine rispettivamente 2D e 3D, e vengono utilizzate comunemente per lo studio del funzionamento del cuore, della circolazione sanguigna, del polmone o della tiroide, o per il rilevamento di metastasi. La PET invece permette uno studio "fisiologico", in quanto fornisce una rappresentazione quantitativa della distribuzione del radiofarmaco all'interno dell'organismo.



**Figura 1.14.** Schema funzionamento PET.

Nel campo della terapia antitumorale invece, vengono utilizzati i radionuclidi “neutron rich”, che quindi hanno decadimento  $\alpha$  e  $\beta^-$ . I nuclei di elio e gli elettroni infatti, penetrano molto meno la materia rispetto ai raggi gamma, ma localmente trasferiscono una grande quantità di energia, portando alla morte le cellule che incontrano nel loro cammino.

Per raggiungere i tessuti malati da distruggere, i radionuclidi possono essere iniettati da soli o legati ad una molecola organica che permette il loro trasporto verso le cellule target.

I radiofarmaci sono caratterizzati da un “cuore radioattivo” dove è chelato il radionuclide e un “sistema di trasporto”, che va a legarsi ad una delle due proteine maggiormente prodotte dalle cellule tumorali.

## Caratteristiche che deve avere un radiofarmaco:

Le caratteristiche principali che un radiofarmaco deve soddisfare sono (Marta Pellizzola, 2017):

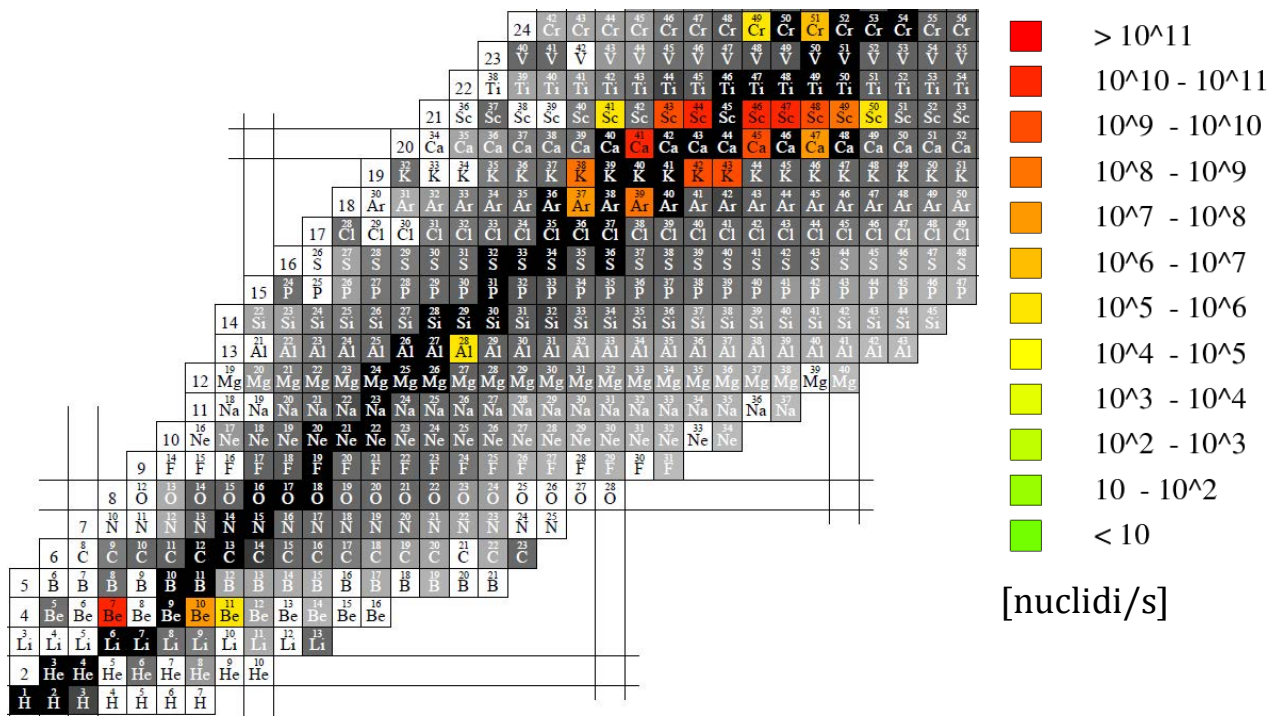
- Proprietà di decadimento: a seconda del decadimento dell'isotopo può essere utilizzato come diagnostica o terapia.
- Emivita ( $\tau_{1/2}$  [s]): è il tempo necessario per una metà dei nuclei atomici di un radioattivo campione a decadimento; il radioisotopo deve essere sufficientemente stabile nel tempo che intercorre tra la produzione, la somministrazione e l'effettivo arrivo nella zona target da trattare, di conseguenza una emivita minima è necessaria. Tuttavia il tempo di dimezzamento non deve essere tanto alto per evitare un'eccessiva esposizione alle radiazioni della PA.
- Proprietà chimiche: per raggiungere la corretta affinità con il tessuto malato è necessario studiare le giuste proprietà chimiche della molecola.
- Produttività: un radiofarmaco deve essere il più facile da produrre possibile al fine di favorire un maggiore accesso alle cure; questo risultato può essere ottenuto impiegando tecnologie di produzione innovative come ad esempio quella proposta dal progetto SPES.

A seconda del target primario utilizzato nella facility ISOL e delle energie del fascio protonico primario, possono essere prodotti vari nucleidi di interesse diagnostico e/ o terapeutico. Ad esempio grazie al carburo in uranio in  $^{238}\text{UC}_x$ , è possibile indurre la fissione degli atomi di uranio producendo isotopi di interesse medico di masse comprese tra il 60 e i 160 [uma] ( $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Y}$ ,  $^{125/131}\text{I}$ ,  $^{111}\text{Ag}$ ). Grazie allo sviluppo di target alternativi non fissili come quello sviluppato in questo lavoro, ovvero in carburo di titanio, potranno essere prodotti i radionucleidi dello scandio ( $^{43/44/47}\text{Sc}$ ).



## 1.6 Scandio <sup>43/44/47</sup>Sc

L'interesse che lo scandio suscita nella ricerca antitumorale mondiale deriva dal fatto che è un radiometallo che ha grandi potenzialità in termini di teradiagnostica, ramo della medicina nucleare che combina la diagnostica con la terapia, in base alle caratteristiche di emissione dei singoli isotopi dello scandio.



**Figura 1.15.** Simulazione Montecarlo (software Fluka) dell'intensità del fascio atteso a seguito del bombardamento di un target in TiC con un fascio di protoni da 40 [MeV], 200 [μA].

La foto fig.1.15 è il risultato di una simulazione Montecarlo eseguita con il software Fluka; come detto precedentemente il target in carburo di titanio permette l'ottenimento dei radioisotopi dello scandio.



## CAPITOLO 2

### Target per facility ISOL

Come detto nel capitolo precedente, è dalla collisione primaria con il target che si genera il fascio secondario costituito dalle specie radioattive di interesse. La sintesi e messa a punto del target rappresenta quindi un aspetto molto importante.

In questo capitolo si descrivono i meccanismi di formazione del fascio secondario, le proprietà chimiche, termiche e microstrutturali che il materiale di cui è costituito il target deve possedere e infine i materiali preferiti in base alle caratteristiche sopra citate.

#### 2.1 Produzione di isotopi in un target ISOL

La produzione degli isotopi in una *facility* di tipo ISOL, avviene attraverso l'impatto del fascio primario con il target, tramite il quale si generano reazioni nucleari. La quantità di specie ottenibili e l'intensità del fascio secondario (Formula 1.5), dipendono dalle caratteristiche del fascio primario e del target. In base al tipo di isotopo che si vuole produrre, attraverso simulazioni Montecarlo si stabilisce il set-up ottimale di fascio e bersaglio.

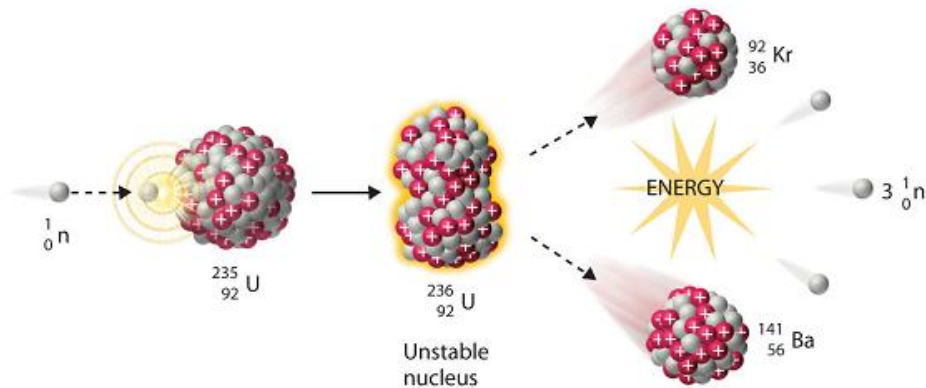
Il fascio primario può essere costituito da:

- protoni e neutroni a bassa energia 30 - 100[MeV];
- protoni ad alta energia 500 - 1500[MeV];
- ioni pesanti 4 - 100[MeV/u];
- neutroni termici < 0.1 [eV];
- elettroni;

Per la produzione degli isotopi dello scandio in particolare, come detto nel paragrafo precedente si utilizzerà un fascio di protoni da 40 [MeV]. Le reazioni che avvengono allo scontro tra fascio e bersaglio e che producono gli isotopi in una facility ISOL sono principalmente di 4 tipologie:

- Fissione: produce specie *neutron-rich* le cui masse possono variare in un ampio range. Principalmente si hanno fenomeni di fissione quando si utilizzano come materiali target  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e altri attinidi con lunga emivita. La reazione produce una scissione dei nuclei

presenti nel target che origina due isotopi con masse tra loro simili, tipicamente comprese tra 90 e 150 [uma], e alcuni neutroni come sottoprodotti. La fase *beta* del Progetto SPES, si basa proprio su questo tipo di reazione per la produzione di ioni radioattivi *neutron-rich*.



**Figura 2.1.** La figura rappresenta schematicamente la fissione dell'atomo di uranio 235 innescata dall'impatto dell'atomo stesso con un neutrone.

- Spallazione: La spallazione nucleare rappresenta l'effetto del bombardamento dei nuclei del target con particelle di energia elevata (oltre 100 [MeV]). La particella non si arresta al primo impatto, ma continua a colpire tutto ciò che incontra sul suo tragitto. È uno dei processi tramite il quale un acceleratore di particelle può essere utilizzato per produrre un fascio di neutroni. I bersagli utilizzati sono il mercurio, il tantalio o un altro metallo pesante e dopo ogni impatto sono espulsi da venti a trenta neutroni. A causa dell'elevato numero di neutroni emessi, la spallazione, oltre a neutroni, produce solitamente isotopi *proton-rich*.
- Frammentazione: può avvenire sia la frammentazione del target, sia degli ioni del fascio primario nel caso in cui si utilizzi un fascio di ioni pesanti contro un target leggero. La frammentazione dà origine ad un'ampia varietà di isotopi.
- Reazioni dirette o reazioni di fusione ed evaporazione di ioni pesanti o leggeri: con reazioni di fusione di ioni leggeri, vengono prodotti isotopi *proton-rich* vicini alla valle di stabilità. Con reazioni di fusione ed evaporazione di ioni pesanti si producono nuclei ricchi di protoni molto lontani dalla linea di stabilità. È importante sottolineare come queste reazioni non coinvolgano materiali fissili, di conseguenza, il numero di isotopi prodotti per ogni tipo di target sarà molto limitato.



## 2.2 Il rilascio di isotopi da un target ISOL

Gli isotopi radioattivi, prodotti con le reazioni nucleari descritte nel precedente paragrafo, iniziano subito a muoversi per *diffusione* all'interno del target con una velocità che dipende dalla temperatura e dalla microstruttura del materiale.

Contemporaneamente però, i nuclidi con *tempo di dimezzamento* ( $t_{1/2}$ ) molto piccolo iniziano a decadere secondo i vari meccanismi descritti nel primo capitolo.

I nuclidi con tempo di dimezzamento più elevato riescono a “scappare” dalla superficie del target, ed iniziano ad *effondere* nello spazio vuoto a disposizione in maniera totalmente casuale. Nel loro vagare i nuclidi collidono contro la superficie del target o con le pareti in grafite del contenitore venendo adsorbiti, ma, dopo un certo tempo denominato *sticking time*, avviene il desorbimento e continuano la loro “fuga” verso la sorgente di ionizzazione.

Anche se risulta poco probabile, possono avvenire reazioni chimiche tra la superficie del target e il nuclide prodotto e la sua ridiffusione all'interno del target. Mantenendo la superficie del target ad elevata temperatura (Corradetti, 2013) generalmente questa eventualità viene scongiurata.

A questo punto si può definire l'efficienza di rilascio  $\varepsilon_{d+e}(\lambda)$ , che rappresenta il rapporto tra i nuclidi dell'elemento di interesse che arrivano alla camera di ionizzazione e i nuclidi totali prodotti a seguito della collisione del fascio con il target:

$$\varepsilon_{d+e}(\lambda) = \int_0^{\infty} p(t)e^{-\lambda t} dt \quad (2.1)$$

Con:

- $t$  è la variabile di integrazione  $\rightarrow$  tempo;
- $p(t)$  è chiamata funzione di ritardo ed è la probabilità che un atomo generato all'istante  $t = 0$ , grazie ad i fenomeni di diffusione ed effusione arrivi alla sorgente di ionizzazione;
- $e^{-\lambda t}$  è il termine che descrive il decadimento degli atomi rilasciati dal target.

In questo paragrafo si spiegheranno dettagliatamente le grandezze alla base dell'efficienza di rilascio degli isotopi:

- Tempo di dimezzamento
- Tempo di ritardo  $\begin{cases} \text{Diffusione} \\ \cdot \\ \text{Effusione} \end{cases}$

### 2.2.1 Tempo di dimezzamento

È una proprietà che non dipende dal materiale del target ma dal tipo di isotopo radioattivo che viene prodotto. Il decadimento ha una dipendenza esponenziale nel tempo, la relazione tra le due grandezze è esplicitata dall'equazione differenziale seguente:

$$dN(t)/dt = -\lambda N \quad (2.2)$$

la cui soluzione è:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.3)$$

dove:

- $N(t)$  è il numero di un certo tipo di nuclide (Z, A) presente al tempo  $t$ , [atomi];
- $N_0$  è il numero di isotopi per  $t = 0$ , [atomi];
- $\lambda$  è la costante di decadimento misurata in  $[s^{-1}]$  e dipende dallo specifico isotopo considerato, ed è legata al tempo di dimezzamento  $\tau_{1/2}$  dall'Equazione seguente:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (2.4)$$

La costante di decadimento equivale all'inverso del tempo necessario a ridurre la quantità di nuclidi presenti del 63.2%. All'aumentare di  $\tau_{1/2}$  il nuclide avrà più tempo a disposizione per uscire dalla camera target senza decadere in una specie diversa, quindi  $\varepsilon_{d+e}(\lambda)$  sarà superiore.

### 2.2.2 Tempo di ritardo

Il tempo di ritardo è definito come il tempo che intercorre tra la produzione dei nuclidi e il loro effettivo utilizzo. Il tempo di ritardo totale è dato principalmente dalla somma dei tempi di diffusione ed effusione (dal momento che sono processi molto più lunghi di quelli di ionizzazione, accelerazione o post-accelerazione).

Il tempo di diffusione è definito come il tempo impiegato dal 70% delle particelle per abbandonare il target, mentre il tempo di effusione è il tempo necessario all'isotopo per arrivare dalla superficie del target alla sorgente di ionizzazione.

Solitamente, la diffusività in un mezzo solido è molto inferiore alla diffusività in un gas, si può quindi supporre, con una buona approssimazione, che il primo meccanismo elencato sia più lento e che per favorire un'efficace migrazione delle particelle, occorra ottimizzare il passaggio attraverso i pori.

#### **Diffusione**

La diffusione è definita come il movimento di alcune specie chimiche all'interno di un materiale, la cui "driving force" è rappresentata dal gradiente di concentrazione della medesima specie chimica. Allo stato solido, la diffusione è governata dalle due leggi di Fick; la prima in particolare, si applica in condizioni stazionarie, cioè quando il gradiente di concentrazione rimane costante nel tempo.

Per uno spazio tridimensionale si può scrivere:

$$J = -D \nabla c \quad (2.5)$$

dove:

- $J$  è il flusso di particelle,  $[\text{mol}/\text{m}^2\text{s}]$ ;
- $\nabla c$  è il gradiente della concentrazione delle particelle,  $[\text{mol}/\text{m}^2]$ ;
- $D$  è il coefficiente di diffusione o diffusività che è essenzialmente funzione delle proprietà chimico-fisiche della sostanza diffondente e del mezzo solido in cui essa diffonde,  $[\text{m}^2/\text{s}]$ .

Il segno negativo della funzione indica che il flusso di particelle ha direzione opposta rispetto al gradiente.

Microscopicamente, la diffusione di un atomo consiste in salti che tale specie compie per cambiare in maniera casuale di posizione; questi salti sono possibili solo qualora intorno ci siano delle “posizioni” occupabili dall’elemento diffondente e qualora l’atomo abbia l’energia sufficiente per risalire la buca di potenziale all’interno della quale si trova. Questa energia necessaria per saltare da una posizione all’altra viene definita soglia di attivazione diffusionale,  $E_d(J)$ . È importante sottolineare il fatto che la direzione dei salti degli atomi della specie diffondente è del tutto casuale, ma per ragioni di meccanica statistica la concentrazione della specie chimica nel tempo tende ad uniformarsi in tutto il materiale, e di conseguenza si avrà un flusso di materia netto in direzione opposta al gradiente di concentrazione. La diffusività può essere espressa con una legge di tipo Arrhenius e il suo valore nel tempo dipende principalmente dalla temperatura del sistema:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{k_b T}} \quad (2.6)$$

dove:

- $D_0$  è il coefficiente di diffusione per temperatura tendente ad infinito  $D_0 = \lim_{T \rightarrow \infty} D(T)$  dipende dal tipo di cella cristallina e dai difetti presenti;
- $T$  è la temperatura espressa in [K];
- $k_b$  è la costante di Boltzmann.

Con questa espressione si conferma quanto detto nel primo capitolo riguardo la diffusione, ovvero che il suo valore cresce all’aumentare della temperatura del sistema.

La prima legge di Fick è insufficiente per descrivere dei fenomeni reali nei quali il gradiente di concentrazione non è mai costante al variare del tempo a causa del flusso di materia. Con la seconda legge di Fick, con l’ipotesi di coefficiente di diffusione indipendente dal tempo, si superano i limiti della prima legge.

$$\frac{dc}{dt} = D \nabla^2 c \quad (2.7)$$

Si tratta di un’equazione differenziale parziale, del secondo ordine rispetto allo spazio e del primo ordine rispetto al tempo. Fisicamente, questa formula indica che nelle regioni del solido in cui è presente un gradiente di concentrazione descrivibile con una funzione concava, la concentrazione

delle particelle diminuisce nel tempo; viceversa dove il gradiente ha un andamento convesso la concentrazione aumenta nel tempo.

Se assumiamo che il target sia costituito da grani sferici di uguali dimensioni, si può definire la funzione di ritardo di diffusione,  $p_d(t)$  nel modo seguente (Portillo *et al.*, 2002):

$$P_d(t) = \frac{6\mu}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n^2\mu t} \quad (2.8)$$

- dove:  $r$  è il raggio dei grani, [m];
- $\mu$  è chiamato parametro di diffusione, [ $m^{-1}$ ];

Il parametro  $\mu$  è direttamente proporzionale alla velocità di diffusione, tramite la seguente equazione:

$$\mu = \pi^2 \frac{D}{r^2} \quad (2.9)$$

La formula 2.9, mostra che per massimizzare la diffusione è necessario ridurre al minimo la dimensione dei grani cristallini del target. Inoltre, a causa del disordine reticolare che determina uno spazio più ampio per gli spostamenti degli atomi, insieme ad un più elevato contenuto energetico in corrispondenza dei bordi grano, il coefficiente di diffusione in queste zone è maggiore rispetto al centro dei grani. Dalla funzione di ritardo si calcola l'efficienza di diffusione nello stesso modo in cui è stata calcolata l'efficienza di rilascio, ovvero integrando rispetto al tempo la funzione di ritardo moltiplicata per il termine esponenziale rappresentante il decadimento radioattivo. L'efficienza di diffusione è:

$$\epsilon_d(\lambda) = \frac{6\mu}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-(\lambda+n^2\mu)t}}{\lambda+n^2\mu} \quad (2.10)$$

## Effusione

Una volta che i radioisotopi hanno raggiunto la superficie del target, si muovono in un regime di flusso molecolare prima attraverso i micropori e mesopori e poi all'interno della camera target fino a che non arrivano alla camera di ionizzazione.

Varie modellizzazioni fatte a partire dagli anni 70' ipotizzano per la facility ISOL come SPES un regime di effusione dei radioisotopi sia attraverso le porosità del materiale sia all'interno della camera target fino allo ionizzatore. Si ha effusione quando le particelle si spostano con moto casuale, in

assenza di un gradiente di pressione all'interno di un contenitore e la probabilità di urto reciproco è molto inferiore rispetto alla probabilità di urto con le pareti. Questo perché il libero cammino medio delle particelle, ovvero lo spazio che percorrono prima di scontrarsi tra loro è superiore rispetto alla dimensione dei pori o della camera attraverso cui le particelle passano (Knudsen, 1934). A queste condizioni, la fuoriuscita degli isotopi dalla camera target è regolata solamente dalla probabilità che la particella percorra il tragitto corretto nel minor tempo possibile.

Il tempo medio di effusione, ovvero il tempo necessario alla particella per effondere ed arrivare allo ionizzatore è (Biasetto, 2009):

$$\tau_e = \frac{1}{\omega} = \omega(\tau_s + \tau_f) \quad (2.11)$$

Con:

- $\omega$  il numero medio di urti con la parete del contenitore o la superficie del target;
- $\tau_s$  [s] il tempo medio di arresto per collisione o *sticking time*;
- $\tau_f$  [s] il tempo medio di volo o *flight time*, che intercorre tra due collisioni;
- $+v$  [ $s^{-1}$ ] frequenza di effusione, inverso del tempo medio di effusione

Il tempo medio di arresto è calcolabile con l'equazione di Frenkel:

$$\tau_s = \tau_0 e^{-\frac{H_a}{k_b T}} \quad (2.12)$$

dove:

- $T$  è la temperatura assoluta, [K];
- $\tau_0$  è il periodo di vibrazione reticolare, [s];
- $H_a$  è l'entalpia di adsorbimento [J], una proprietà intrinseca del sistema atomo effondente e materiale circostante.

Una volta definite queste grandezze alla base dell'effusione, come abbiamo già fatto per la diffusione possiamo definire  $p_e(t)$  come:

$$p_e(t) = v \cdot e^{-vt} \quad (2.13)$$

Quindi l'efficienza di diffusione:

$$\epsilon_e(\lambda) = \frac{v}{v + \lambda} \quad (2.14)$$

Al crescere del valore di  $v$  l'efficienza cresce fino a tendere all'unità.

## Effetto combinato diffusione-effusione

Generalmente, si verifica  $v < \mu$ , cioè la velocità di effusione è maggiore di quella di diffusione.

A questo punto è possibile scrivere una relazione che leghi a  $p_{d+e}(t)$ , la funzione di rilascio dei radioisotopi totale, ai parametri fondamentali appena introdotti della diffusione ed effusione.

Per fare ciò occorre fare un assunto molto forte, ma già adottato in letteratura, ovvero che il processo effusivo sia consecutivo alla diffusione, cioè sia nulla la probabilità che le particelle ridiffondano all'interno del target.

La funzione di ritardo totale può essere espressa come convoluzione delle due singole funzioni riferite alla diffusione ed alla effusione (Portillo *et al.*, 2002):

$$p_{d+e}(t) = \int_0^t p_d(t) p_e(t - \tau) d\tau \quad (2.15)$$

Si osserva come la diffusione avvenga in un intervallo di tempo compreso tra 0 e  $\tau$ , mentre la effusione si verifichi tra  $\tau$  e il tempo  $t$ . Sostituendo alla formula 2.1 la 2.8 e 2.13 si ottiene:

$$p(t) = \frac{6v\mu}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-vt} - e^{-n^2\mu t}}{n^2\mu + v} \quad (2.16)$$

Da questa equazione si ricava l'efficienza complessiva ricordando la formula 2.2:

$$\epsilon_{d+e}(\lambda) = \frac{3v}{v+\lambda} \left( \frac{W \coth(W) - 1}{W^2} \right) \quad (2.17)$$

Con:

$$\bullet \quad W = \pi \sqrt{\frac{\lambda}{\mu}} \left[ \frac{m^2}{s^2} \right]$$

Se l'effusione come detto è un fenomeno molto più rapido della diffusione, nel caso in cui l'isotopo prodotto abbia un coefficiente di decadimento piccolo, quindi lungo tempo di dimezzamento la formula 2.17 può essere semplificata e si ottiene:

$$\epsilon(\lambda) = \frac{3}{r} \left( \frac{D}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.18)$$

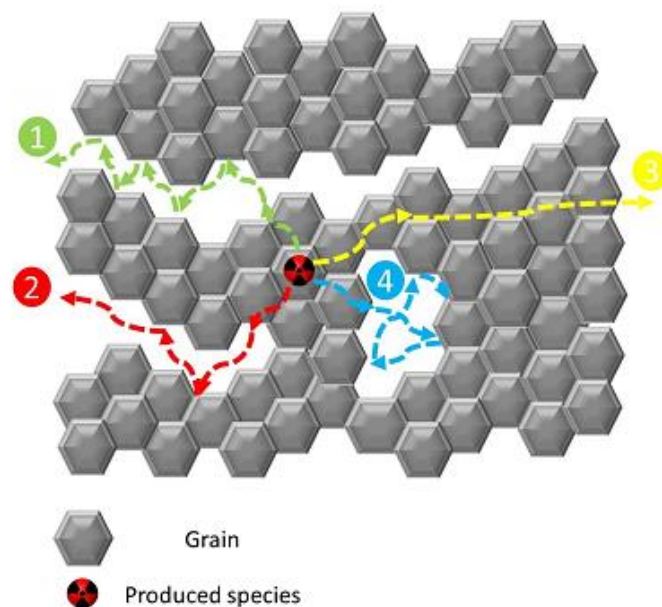




## 2.3 Le caratteristiche che deve possedere un target ISOL

Le formule 2.18 e 2.19 o comunque quanto già detto bastano a far capire quali siano le principali caratteristiche e proprietà che deve avere il materiale target affinché l'efficienza di rilascio sia ottimale:

- Il materiale target deve avere una granulometria la più fine possibile ed un'alta superficie specifica e quindi porosità aperta. Con micropori si intendono pori con un diametro massimo di 2 [nm] mentre con mesopori quelli compresi tra 2-50 [nm]; come si può capire dall'immagine 2.2 è la micro e mesoporosità aperta e non chiusa a favorire i processi di effusione e quindi l'efficienza totale di rilascio. La granulometria finale del target è strettamente legata al processo di sinterizzazione, e se il processo non è studiato correttamente, si può avere crescita del grano e riduzione delle dimensioni dei pori nel materiale bersaglio. Questi due fenomeni hanno l'effetto di diminuire la velocità di diffusione, rallentando l'intero processo.



**Figura 2.2.** Rappresentazione del processo di rilascio di radioisotopi da parte del target.

- Bisogna lavorare alla temperatura più alta possibile per favorire la diffusione. Di conseguenza il composto che contiene l'elemento di interesse deve essere stabile ad alte temperature. Deve avere ovvero elevato punto di fusione e bassa tensione di vapore alla "working temperature". È necessario ricordare infatti che i target lavorano in vuoto, ed un'eccessiva evaporazione dell'elemento causerebbe problemi al sistema di ionizzazione.
- Il materiale target deve essere caratterizzato da una bassa entalpia di adsorbimento per quanto riguarda l'interazione particella superficie.
- Progettare nel migliore modo possibile il sistema in modo da ridurre il numero di collisioni tra nuclide e target o nuclide e target box.
- Scegliere un materiale con una densità di nuclei di interesse sufficientemente elevata.
- Scegliere un materiale i cui nuclei abbiano un'alta sezione d'urto per la reazione desiderata.
- Evitare che nel target ci siano impurità con masse simili o superiori rispetto a quella del nucleo bersaglio, perché possono avere un alto potere di arrestare il fascio senza contribuire alla creazione del nuclide voluto.
- Prendere in particolare considerazione l'emissività e la conduttività termica, che sono importanti per determinare la capacità del bersaglio di dissipare la potenza depositata in esso sia dal fascio primario sia dal sistema di riscaldamento utilizzato per tenerlo ad alta temperatura. La conduttività termica  $k$  [W/mk], in particolare, misura il calore che è dissipato dal materiale del target allo stato stazionario.

L'emissività invece è la capacità del materiale di restituire il calore assorbito mediante irradiazione. Il principale meccanismo di trasmissione del calore alle condizioni di lavoro target ISOL è rappresentato dall'irradiazione che può essere descritta dalla legge di Stefan-Boltzaman:

$$q(T) = \epsilon \sigma_{SF} T^4 \quad (2.19)$$

Con:

$q$  [W/m<sup>2</sup>] = flusso di calore;

$e$  = emissività;

$\sigma_{SF}$  = costante Stefan-Boltzmann.

- Anche le proprietà meccaniche sono importanti: anche se la facility ISOL presenta dei sistemi di sicurezza sovrabbondanti che bloccano il fascio nel caso in cui si verificassero rotture dei target, comunque per non pregiudicare la produzione di radioisotopi è opportuno che questi non si rompano. I target, per via dei gradienti termici presenti, sono sottoposti a stress termomeccanici notevoli.

Conoscendo il coefficiente di espansione termica  $\alpha$  [°C<sup>-1</sup>] e il modulo elastico  $E$  [GPa], è possibile calcolare le sollecitazioni termiche  $\sigma$  [N] usando la seguente equazione:

$$\sigma = |q| \Delta X E \alpha \quad (2.20)$$

Con:

$q$  [W/m<sup>2</sup>] = flusso di calore;

$\Delta X$  = spessore del target;



## 2.4 Materiali per target ISOL

Per le *facility* di tipo ISOL esistenti sono già stati studiati e impiegati tantissimi tipi diversi di target, sia per quanto riguarda il materiale e la sua fase, sia per la geometria e la struttura del sistema. In questo paragrafo si presenteranno velocemente i vari materiali utilizzati, soffermandosi principalmente sui carburi.

### **2.4.1 Metalli puri**

Bersagli metallici puri sono stati utilizzati in forma di polveri sinterizzate o lamine sottili. I metalli più adatti allo scopo sono quelli appartenenti ai gruppi 4 e 5 della tavola periodica poiché presentano elevate temperature limite (Zhang, 2004) e quindi una resa di rilascio degli isotopi sufficientemente alta (Corradetti, 2013). Generalmente la reazione predominante che avviene in questi target è quella di spallazione.

Un esempio di target costituito in metallo puro, è il target RIST sviluppato e collaudato per la *facility* ISOLDE del CERN. IL RIST è costituito da un cilindro di tantalio contenente 3600 dischi forati al centro, anch'essi in tantalio, di spessore pari a 25 [ $\mu\text{m}$ ]. Grazie al design descritto si ha un'elevata diffusività, riuscendo a produrre isotopi con emivita molto breve (Mustapha, 2003). Un'altra possibilità è rappresentata dall'utilizzo di metalli liquidi (ad esempio germanio o arsenico), con il vantaggio di avere un aumento della resa di diffusione. Per contro, l'impiego di metalli liquidi implica una notevole quantità di accorgimenti in fase di progettazione e di utilizzo, per evitare le probabili interazioni chimiche con il materiale di supporto.

### **2.4.2 Solfuri e boruri**

Solo una piccola parte dei solfuri hanno proprietà sufficientemente refrattarie per questa applicazione. Di certo forse l'unico rilevante è il solfuro di cerio, CeS, impiegato per la produzione di isotopi *proton-rich* quali  $^{33}\text{Cl}$ ,  $^{34}\text{Cl}$ ,  $^{29}\text{P}$  e  $^{30}\text{P}$ , necessari per esperimenti di astrofisica (Stracener *et al.*, 2004) (Zhang, 2004). Per quanto riguarda la sperimentazione dei target di boruri metallici, c'è da dire che hanno mostrato tempi di rilascio estremamente dilatati e generalmente sono affetti da impurità.

### **2.4.3 Ossidi**

I target costituiti da ossidi possono essere composti da polveri sinterizzate, fibre oppure da film sottili depositati su substrati altamente permeabili (Zhang, 2004). Il limite principale all'impiego di targe in ossido, è l'elevata reattività di questi materiali con quelli presenti all'interno della camera target come il tantalio e la grafite. Un'altra problematica riscontrata riguarda la tendenza di questi ossidi a sinterizzare alle temperature di esercizio portando ad una riduzione delle prestazioni nel tempo. Gli ossidi più comunemente impiegati in *facility* di tipo ISOL sono:  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO e MgO (Stracener *et al.*, 2004).

Tra i principali vantaggi degli ossidi rispetto ai carburi, ci sono la maggiore purezza e l'alta resa dovuta a brevi tempi di ritardo.

### **2.4.4 Carburi (Corradetti, 2013)**

Per carburo si intende un composto binario formato da carbonio e da un atomo, generalmente un metallo, con elettronegatività simile o minore. La maggior parte di questi composti sono classificati come ceramici per la presenza di legami forti covalenti. In genere sono materiali estremamente duri, resistenti, con una notevole stabilità termica e chimica anche ad elevate temperature, con buona conducibilità elettrica e termica e generalmente con una buona velocità di sinterizzazione. I carburi possono essere suddivisi in quattro categorie diverse in base al tipo di struttura e di legami chimici che li caratterizzano:

- **Carburi ionici:**

Hanno cationi elettropositivi appartenenti ai gruppi della tavola periodica 1, 2 e 3, dell'alluminio e molti dei lantanidi e attinidi. Questi carburi si distinguono per la forma dell'anione carbonico che può essere di tipo  $\text{C}_4^-$ ,  $\text{C}_2^-$  e  $\text{C}_3^{4-}$ .

- **Carburi covalenti:**

Sono formati dalla combinazione del carbonio con atomi di elettronegatività e dimensioni confrontabili. Solo il carburo di silicio (SiC, con la struttura del diamante) e il carburo di boro ( $\text{B}_4\text{C}$ ) sono prevalentemente covalenti. Entrambi sono materiali estremamente duri e chimicamente inerti ed estremamente refrattari.

- **Carburi interstiziali:**

Sono quei composti costituiti da carbonio e un metallo di transizione molto differente per elettronegatività e dimensioni. Questo fa sì che il carbonio occupi i siti ottaedrici interstiziali della cella metallica senza che quest'ultima sia affetta da distorsioni eccessive ed i legami tra gli atomi è in parte ionico e in parte covalente. La struttura cristallina appena descritta è molto stabile dal punto di vista chimico, e, rispetto al metallo puro, il materiale è di maggiore durezza e ed ha una temperatura di fusione più elevata. La conducibilità elettrica e termica di questi composti è sicuramente compromessa dalla presenza del carbonio, ma elevata rispetto ai comuni ceramici e se il raggio atomico del metallo di partenza è sufficientemente grande, come nel caso dei metalli della prima serie (tra cui spicca il titanio, oggetto di questo lavoro di tesi), si possono formare monocarburi metallici del tipo MC. Generalmente un metallo può formare più di un carburo a seconda dei numeri di ossidazione possibili.

- **Carburi intermedi:**

Sono formati da alcuni atomi del gruppo 6, 7, 8 e 9 come manganese, nichel, ferro, cobalto e cromo. Il raggio atomico di questi elementi non è sufficientemente grande per avere la struttura cristallina tipica dei carburi interstiziali. Questi carburi hanno una struttura più complessa, con atomi di carbonio più vicini tra loro e che quindi riescono a formare dei legami carbonio-carbonio. Le proprietà di questi carburi sono intermedie tra i più reattivi carburi ionici e quelli interstiziali inerti.

I carburi quindi, in particolare i covalenti e gli interstiziali, sono la tipologia di materiali più diffusa e utilizzata per i target delle facility ISOL, sia per le loro proprietà termiche e chimiche appena presentate, sia perché con questi materiali si ha una resa di rilascio di isotopi maggiore rispetto agli altri materiali. I problemi principali nell'utilizzo dei carburi come target sono però rappresentati dalla loro estrema reattività con l'ossigeno, l'acqua (umidità) ed il tantalio. Per evitare la contaminazione da ossigeno, la sintesi di questi materiali deve sempre avvenire rigorosamente in alto vuoto, oppure in atmosfera inerte (la temperatura di sintesi si aggira generalmente intorno ai 1800-2000 [°C], e varia da carburo a carburo, e il livello di vuoto deve essere dell'ordine di  $10^{-6}$  [mbar]). Il problema della reattività con il tantalio viene superato tramite l'utilizzo di rivestimenti e crogioli in grafite o allumina.

I carburi più utilizzati sono quelli degli attinidi ( $89 \leq Z \leq 103$ ) come ad esempio il carburo di torio e il carburo di uranio; sono molto sperimentati anche i carburi di terre rare, come ad esempio il carburo di lantanio, nonostante presentino delle problematiche legate alla modalità di preparazione. Ultimamente, come in questo lavoro, si tende a realizzare target compositi di carburo in una matrice grafite: in questo modo si ottiene un materiale con efficienza di rilascio di isotopi e proprietà termiche superiori. Il carbonio amorfo o grafite infatti, è un buon conduttore elettrico e termico per via dell'ibridazione  $sp^2$  del carbonio e della conseguente libertà di movimento degli elettroni degli orbitali  $\pi$  lungo i piani grafenici.



## 2.5 Il carburo di titanio

Tra tutti i carburi di interesse per la *facility* del Progetto SPES, questo lavoro di tesi si occupa della produzione e caratterizzazione di un target composito costituito da grafite e carburo di titanio.

Il target viene prodotto percorrendo 2 strade diverse:

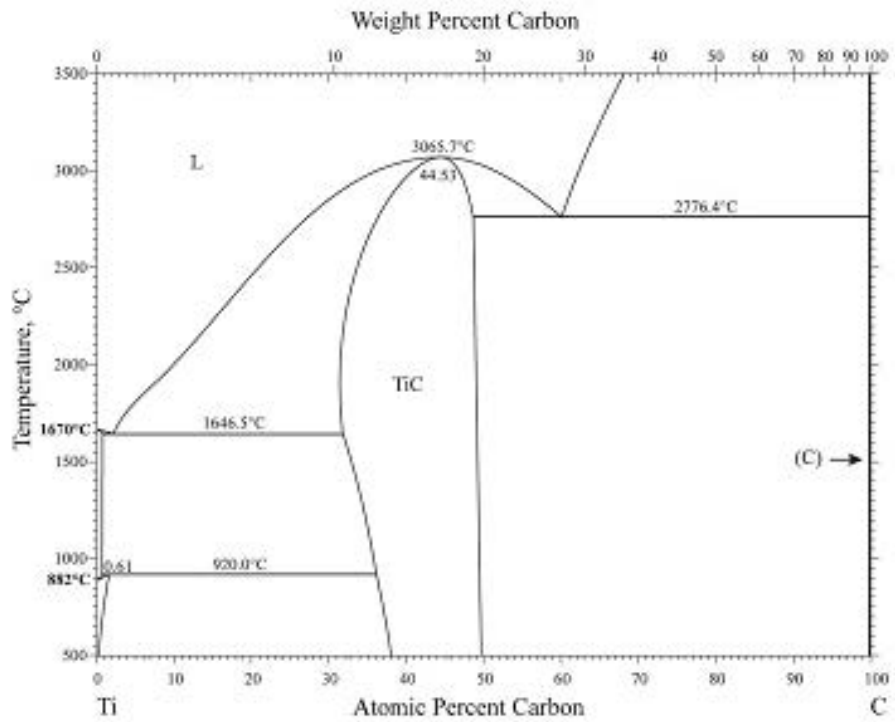
1. Si produce un gel polimerico con sintesi Sol-Gel partendo da Titanio Isopropossido e miscelando il gel prima del trattamento termico con resina fenolica.
2. Si produce, sempre con tecnica sol-gel e successiva calcinazione a 300 [°C], della titania mesoporosa (TiO<sub>2</sub>); la polvere prodotta è miscelata con polveri di carbonio di varia natura (micrometrica prima e poi nanometrica) ed una piccola quantità di soluzione in etanolo di resina fenolica al 30% che agisce da legante. Pressando e riscaldando ad una temperatura di 2000 [°C] in condizioni di alto vuoto, avviene la diretta trasformazione dell'ossido in carburo.

La reazione carbotermica, come vedremo in seguito, è la reazione che causa la trasformazione dell'ossido di titanio in carburo di titanio. Prevede l'uso di carbonio come agente riducente e solitamente porta alla formazione di monossido di carbonio e di anidride carbonica come prodotti di reazione oltre al carburo di interesse.



La reazione può avvenire generalmente in vuoto o in atmosfere riducenti e a temperature di almeno 1100 [°C]

Al fine di produrre un materiale che rispetti le caratteristiche richieste per il target del Progetto SPES, la reazione chimica è di tipo iper-stechiometrica, avviene cioè in presenza di un surplus di carbonio che, a reazione terminata, rimane disperso in modo più o meno uniforme all'interno della matrice di TiC.



**Figura 2.3.** *Diagramma di fase Ti-C*

Analizzando il diagramma di fase Ti-C nella figura 2.3, l'unica composizione stabile nel range 25-2100 [°C] (range di lavoro target ISOL) con una stechiometria  $Ti+2C$ , è il monocarburo di titanio con grafite dispersa.



Di seguito si riportano le principali proprietà del carburo di titanio:

**Tabella 2.1.** *Proprietà del carburo di titanio.*

<b>Proprietà</b>	<b>Valore</b>
<i>Massa molare [g/mol]</i>	59,91
<i>Densità teorica [g/cm<sup>3</sup>]</i>	4,91
<i>Durezza HV [GPa]</i>	28-35
<i>Modulo elastico [GPa]</i>	410-510
<i>Resistenza a rottura trasversale [MPa]</i>	240-390
<i>Calore specifico [J/molK]</i>	33,8
<i>Conduttività termica [W/mK] a 20 [°C]</i>	21
<i>Temperatura di fusione [°C]</i>	3067
<i>Coefficiente di espansione termica [1/°C]</i>	$7,4 \cdot 10^{-6}$

## 2.5.2 Proprietà termiche

La temperatura di fusione, come negli altri carburi interstiziali, è molto maggiore rispetto al corrispondente metallo per via della maggiore energia del legame M-C rispetto al legame M-M.

La conduttività termica  $k$  dei carburi interstiziali è diversa da quella della maggior parte degli altri Materiali: infatti  $k$  aumenta con la temperatura come mostrato nella figura 2.4. La conduttività termica può essere considerata come costituita dalla somma di due diversi contributi: la conduttività termica elettronica  $k_e$ , e la conduttività fononica  $k_p$ .

Per i carburi interstiziali, l'aumento della conducibilità con la temperatura si crede sia il risultato dello "scattering" tra elettroni e dei fononi dovuti alle vacanze di carbonio presenti nel reticolo cristallino.

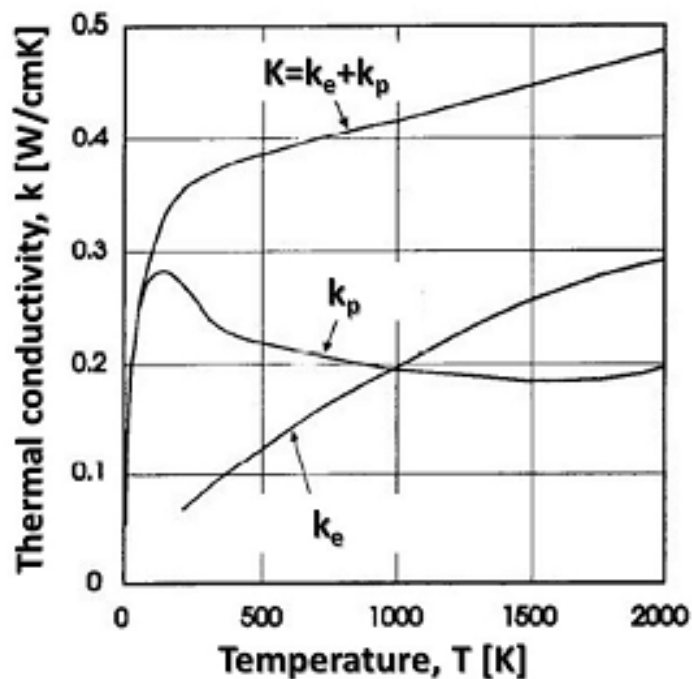


Figura 2.4. Andamento della conducibilità termica elettronica e fononica.

### **2.5.3 Proprietà meccaniche**

Le proprietà meccaniche del carburo di titanio sono soggette ad un'elevata variabilità a causa dei seguenti fattori:

- stechiometria;
- presenza di impurità, in particolare ossigeno e azoto;
- dimensione dei grani e morfologia;
- orientazione dei grani;
- difetti strutturali (vacanze, dislocazioni);
- presenza di fasi differenti.

I meccanismi di rottura dei carburi interstiziali variano al variare della temperatura del sistema:

a basse temperature questi materiali si comportano in maniera fragile, ovvero mostrano deformazione quasi nulla prima di arrivare a rottura catastrofica. La resistenza teorica del materiale è molto più elevata rispetto a quella misurata sperimentalmente a causa dell'inevitabile presenza di difetti nei componenti (vuoti, impurità all'interfaccia dei grani). I carburi interstiziali inoltre mostrano una temperatura di transizione duttile-fragile all'incirca ad 800 [°C] (Pierson, 1996), ovvero sopra data temperatura il materiale non mostra più fragilità.

# CAPITOLO 3

## 3.1 Apparati sperimentali

### 3.1.1 Forno ad alto vuoto

Il componente principale del forno di reazione (Fig3.1, a) è un cilindro di acciaio inossidabile raffreddato ad acqua, contenente al suo interno un riscaldatore a sua volta cilindrico in tantalio puro. Nella camera che contiene il riscaldatore viene fatto il vuoto (vuoto minimo garantito  $10^{-4}$  [mbar]; vuoto massimo raggiungibile con l'apparato  $10^{-6}$  [mbar]) per mezzo di una pompa rotativa e di una pompa turbomolecolare messa in serie. Il Riscaldatore (Fig3.1, b) al tantalio posto all'interno della camera è riscaldato per effetto Joule per mezzo di un sistema di alimentazione in grado di fornire correnti fino a 1300 [A], con un massimo di differenza potenziale di 10 [V]. All'interno del riscaldatore (Fig3.1, c) è presente un rivestimento in grafite (costituito da un cilindro che aderisce alle pareti del riscaldatore e due dischi massivi alle estremità), necessario per non far interagire i campioni da trattare con il tantalio metallico e per consentire una buona omogeneità di temperatura all'interno della scatola. Esternamente invece, il riscaldatore è schermato per mezzo di un sistema complesso fatto di lamine di tantalio curvate, studiato per poter raggiungere con l'apparato temperature di trattamento di circa 2100 [°C].

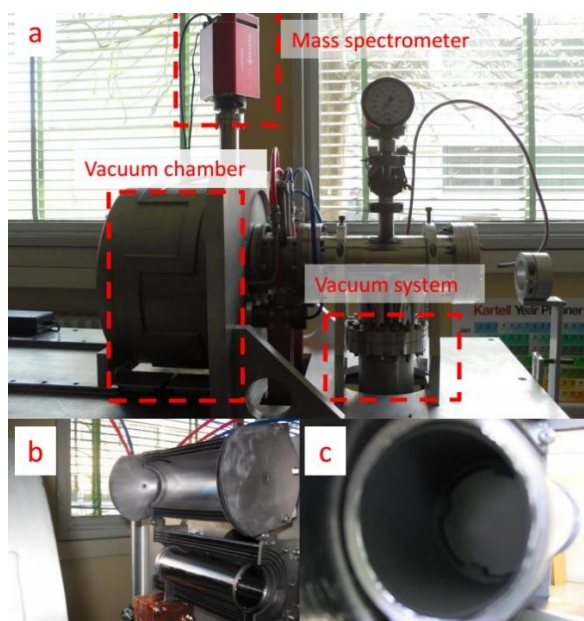
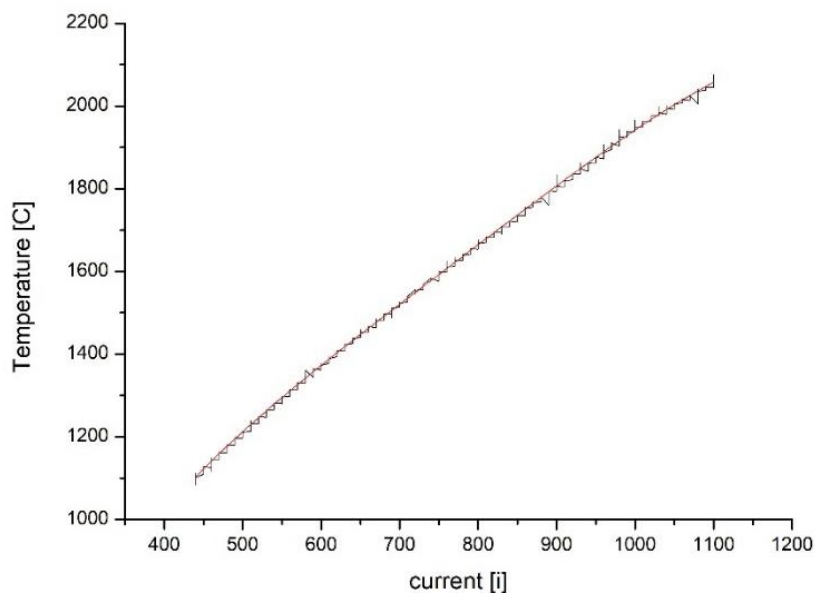


Figura 3.1. Forno ad alto vuoto.

### Calibrazione forno alto vuoto

La temperatura massima nel forno ad alto vuoto utilizzato viene controllata impostando la corrente massima che deve erogare il generatore alla fine della rampa di riscaldamento; la differenza di potenziale viene gestita e adattata dai generatori per far sì che la corrente passante per il riscaldatore sia quella stabilita dall'operatore.

La resistenza al passaggio della corrente del riscaldatore non è costante con la temperatura, di conseguenza è stato necessario eseguire una calibrazione del forno, ovvero tracciare la curva temperatura-corrente. Questa operazione è stata eseguita posizionando un disco di grafite all'interno del riscaldatore ed utilizzando un trasduttore (il pirometro "MODLINE 5 SERIES" della IRCON) per convertire il segnale di radiazione infrarossa emesso dal disco incandescente in segnale elettrico.



**Figura 3.2.** Grafico rappresentante la curva temperatura-corrente prodotta utilizzando il pirometro "MODLINE 5 SERIES" della IRCON (giugno 2017/ luglio 2018).

Espressione di quarto grado che lega la corrente che fluisce nel riscaldatore alla temperatura:

(3.1)

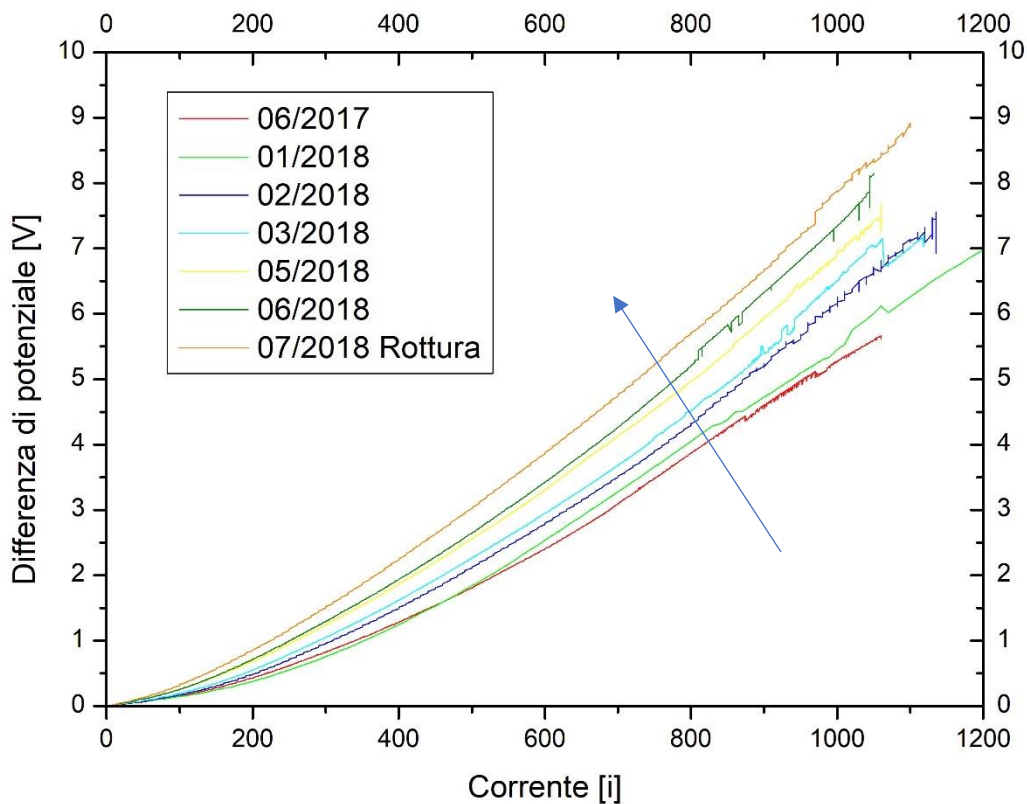
$$T = -614,97378 + 7,18683 * i - 0,01102 * i^2 + 9,42197 * 10^{-6} * i^3 - 3,03498 * 10^{-9} * i^4$$





### Andamento progressivo danneggiamento riscaldatore forno ad alto vuoto e conseguente rottura

Ogni trattamento termico effettuato con il forno ad alto vuoto si notava un progressivo incremento di potenza dissipata (o differenza di potenziale) a parità di corrente circolante nel riscaldatore (Figura). Purtroppo il riscaldatore è giunto a rottura ad attività sperimentale in corso, e questo evento, assieme ai dati raccolti poco promettenti, ci ha fatto propendere per seguire la strada della carburizzazione della miscela TIP-Fenolica nel forno a tubo in argon.



**Figura 3.4.** Grafico rappresentante le curve tensione-corrente dei trattamenti termici effettuati nell'ultimo anno (giugno 2017/ luglio 2018).

L'aumento, nel tempo, della potenza dissipata dal riscaldatore a parità di corrente passante, è indice del progressivo danneggiamento e riduzione della conducibilità elettrica del cilindro di tungsteno utilizzato come riscaldatore. Probabilmente sono i trattamenti termici effettuati nel periodo gennaio-marzo 2017 ad aver danneggiato in maniera irreversibile il riscaldatore con la conseguente rottura avvenuta il 20/07/2018.



**Figura 3.5.** Foto raffigurante il riscaldatore del forno ad alto vuoto dopo rottura.

### **3.1.2 Forno a tubo ad atmosfera inerte**

Per effettuare i trattamenti termici in argon è stato utilizzato il forno a tubo della LINDBERG\BLUE M, il 54434. La fornace è in grado di erogare una potenza massima di 5000 [W], garantendo una temperatura massima di trattamento di 1700 [°C]. È costituito da un box (fig.3.6, A) contenente all'interno gli elementi riscaldanti e da un tubo di allumina (Fig.3.6, B) passante al suo interno e removibile ad inizio e fine trattamento. I campioni da analizzare vengono posti all'interno del tubo di allumina sopra dei crogioli generalmente anch'essi di allumina. Il tubo ad un'estremità termina con una forma a calotta sferica mentre l'estremità aperta viene serrata con una giunzione di acciaio e delle guarnizioni alla "trappola fredda" (fig.3.6, C).

La trappola fredda è un apparato raffreddato ad acqua in cui i volatili prodotti dal campione in trattamento condensano e si fermano, non andando ad intasare e rovinare gli altri apparati ai quali è connesso il forno. In basso a destra è possibile notare il flussimetro (fig.3.6, D) con cui è possibile regolare il flusso di argon per minuto che viene immesso nel tubo di allumina durante il trattamento. Al forno è connessa anche una pompa rotativa da vuoto, che serve prima del trattamento termico per fare cicli vuoto-argon-vuoto-argon in modo da eliminare il più possibile la quantità di ossigeno presente all'interno.



**Figura 3.6.** Forno a tubo.

### **3.1.3 Mulino planetario**

E' stato utilizzato il mulino della Retsch "PM 100". Il mulino planetario PM 100 è uno strumento da banco con una stazione di macinazione. Questo strumento viene utilizzato ogni qual volta sia richiesto un elevato grado di finezza delle polveri. Le elevatissime forze centrifughe dei mulini planetari a sfere consentono di ottenere un'alta polverizzazione in tempi brevi. Nel PM 100 le giare di macinazione ruotano lungo la loro ascissa e, nella direzione opposta, attorno all'asse principale della ruota del mulino. La forza centrifuga agente sulle pareti della giara di macinazione trasporta le sfere nella stessa direzione di rotazione della giara. Vi sono delle differenze di velocità tra le giare e le sfere, e questo provoca una forte frizione agente sul campione. All'aumentare del movimento rotazionale, le forze di Coriolis agiscono sulle sfere sparpagliandole sulle pareti della giara. Le sfere si spostano all'interno della giara attraversandola e impattando contro il campione e le pareti. Questo rilascia una notevole quantità di energia; la combinazione delle forze di frizione e di impatto è causa dell'elevato grado di riduzione del mulino planetario.

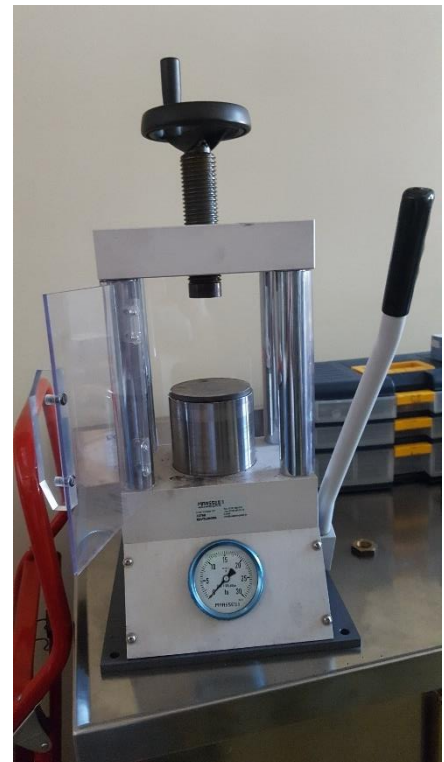


**Figura 3.7.** *Mulino planetario.*

### **3.1.4 Pressa idraulica e manuale**

E' stata utilizzata la pressa idraulica per pressare i verdi da 30 [mm] di diametro mentre quella manuale per i verdi da 13 [mm]. Questo per riuscire ad avere all'incirca la medesima pressione durante il processo (rispettivamente 690 [MPa] e 740 [Mpa]). La pressa idraulica utilizzata è una MP 210 della Mario di Maio, con tonnellaggio massimo di 210 [ton] e potenza massima erogabile di 4 [kW]. Questa pressa idraulica dispone di un corpo monolitico in acciaio fucinato e trattato, con cilindro incorporato, il tutto è assemblato in una robusta struttura in carpenteria metallica che include la centralina idraulica e i dispositivi di comando e controllo.

La tavola porta stampi esegue un movimento di lavoro ascendente grazie ad un circuito idraulico di comando, che è composto da: una pompa per alta pressione, due cilindri idraulici a doppio effetto (avvicinamento e ritorno della tavola) ed un cilindro idraulico per il raggiungimento della spinta di lavoro.



**Figura 3.8.** A sinistra è raffigurata la pressa idraulica "MMP 210", mentre a destra la pressa manuale "72768 REUTINGLEN".

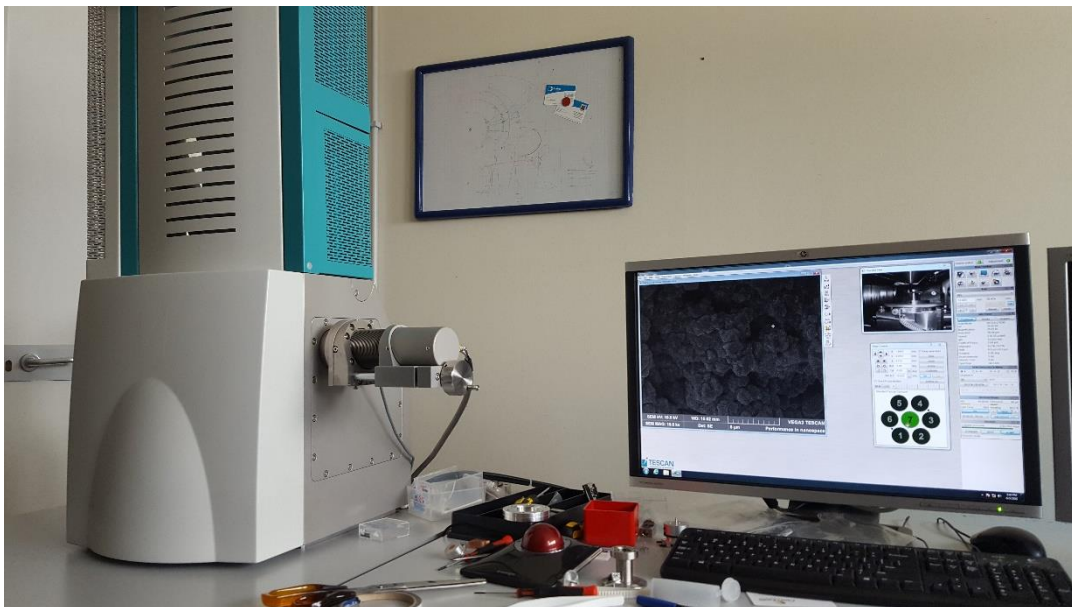


## 3.2 Strumenti sperimentali utilizzati per le caratterizzazioni

In questo paragrafo si descrivono le tecniche e gli strumenti di caratterizzazione utilizzati per analizzare le soluzioni o i materiali di partenza utilizzati per la sintesi, i prodotti intermedi, ed i prodotti finali, ovvero i target in carburo di titanio prodotti.

### **3.2.1 Microscopia elettronica (SEM)**

Tutti i campioni prodotti, sia di  $\text{TiO}_2$  che di  $\text{TiC}$ , sono stati analizzati con il microscopio a scansione elettronica, SEM, riportato in figura 3.9, ovvero il “Tescan Vega 3xmh”. Il microscopio elettronico permette di ottenere un'immagine ingrandita e “3D” della superficie del campione, con ingrandimenti molto maggiori (fino a 1000 volte superiori) rispetto a quelli possibili con un microscopio ottico: si riesce ad arrivare a separare i dettagli nell'ordine dei 10-100 [nm]. Il fatto di poter vedere in modo tridimensionale la superficie, risulta molto utile quando si indagano sia delle superfici con delle rime di frattura sia le superfici di polveri sinterizzate. L'immagine ingrandita del campione in analisi è riprodotta nel monitor del computer principale di controllo; i dettagli mostrati sul monitor, per motivi che verranno spiegati più avanti, appaiono in diverse tonalità di grigio.



**Figura 3.9:** Microscopio elettronico a scansione (SEM) disponibile presso i Laboratori Nazionali di Legnaro (Tescan Vega 3xmh).

## Teoria del funzionamento del microscopio elettronico

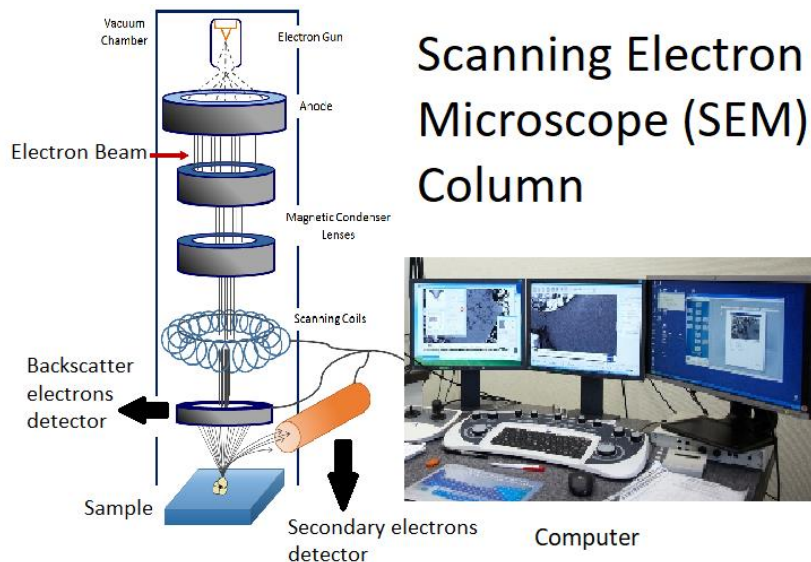
Il microscopio elettronico, grazie ad un emettitore termoionico, genera un fascio elettronico ad alta energia nel vuoto. Nel SEM Telescan Vega 3 utilizzato, in particolare, viene riscaldato per effetto joule un cristallo di esaboruro di lantanio ( $\text{LaB}_6$ ): in questo modo gli elettroni del cristallo guadagnano l'energia sufficiente a superare l'energia di estrazione dal materiale.

Un cannone elettronico è caratterizzato a alcuni parametri fondamentali riportati di seguito:

- Corrente di emissione,  $i_e$ ;
- Brillanza,  $\beta$ : definita come la corrente del fascio per unità di area e di angolo solido;
- Tempo di vita della sorgente: periodo dopo il quale il cristallo di esaboruro di lantanio deve essere sostituito;
- Dimensione della sorgente;
- *Spread* energetico,  $\Delta E$ : rappresenta la dispersione energetica degli elettroni emessi (per le sorgenti di  $\text{LaB}_6$  è di 1.5 [eV]);
- Stabilità: è la misura di quanto è costante l'emissione di elettroni in determinati periodi di tempo. Gli emettitori termoionici hanno una buona stabilità;

Una volta che gli elettroni sono fuoriusciti dal cristallo vengono accelerati dal campo elettrico presente. In questa attività di ricerca la differenza di potenziale con la quale si accelerano gli elettroni prodotti dal cannone elettronico è stata impostata a 10 [KV] e l'intensità di fascio utilizzata generalmente a 10 [mA]. Il vuoto con cui lavora lo strumento risulta essere nell'ordine dei  $10^{-4}$  [mbar] ed è permesso da una pompa turbomolecolare in serie ad una pompa rotativa. Il vuoto risulta essere necessario per far sì che il fascio elettronico non interagisca con le specie presenti in aria. Il fascio viene poi condensato lungo la colonna tramite un sistema di lenti magnetiche e infine deflesso per scansionare un'area del campione. L'interazione fascio-campione, genera vari segnali che vengono acquisiti da opportuni *detectors* ed elaborati dal software dello strumento fino a formare un'immagine a livelli di grigio.





**Figura 3.10.** Schema della struttura di un S.E.M.

I rivelatori di elettroni prodotti dall'interazione fascio-campione di cui dispone il S.E.M. presente ai L.N.L. sono di due tipi:

- Rivelatori per elettroni secondari (*Secondary Electron, SE*): hanno energia inferiore a 50 [eV] e provengono da una profondità di pochi nanometri. Analizzandoli si ricavano informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi elettrici e magnetici. I rivelatori per gli elettroni secondari, sono costituiti da una griglia chiamata *faraday cage* che attrae gli *SE* e li convoglia fino ad uno scintillatore che li trasforma in fotoni; tramite una guida ottica, la radiazione luminosa viene trasportata fino al fotomoltiplicatore che la trasforma in un segnale elettrico
- rivelatori per elettroni retrodiffusi (*Back-Scattered Electron (B.S.E.)*): hanno un'energia maggiore di 50 [eV] e derivano principalmente dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Le immagini da elettroni retrodiffusi consentono di ottenere il cosiddetto contrasto di fase, cioè la distribuzione spaziale delle varie fasi presenti nel campione. Questo fatto viene impiegato soprattutto nell'analisi di materiali compositi, dove la diversità di numero atomico viene visualizzata con diverse tonalità di grigio: i campioni e le regioni dei campioni emettono tanto maggiormente elettroni retrodiffusi quanto maggiore è il loro numero atomico medio e perciò appaiono più chiare nelle immagini. Ad esempio come vedremo, le scaglie di grafite appariranno più scure rispetto ai grani di TiC

### **3.2.2 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)**

Come è stato appena detto, con il detector per gli elettroni BSE, lo strumento è in grado di generare delle immagini dalle quali è possibile distinguere velocemente le fasi chimicamente diverse presenti in un campione. Tuttavia, non si hanno informazioni su quali siano esattamente queste fasi e da che elementi siano costituite.

A tale scopo entra in soccorso l'E.D.S., *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, che è una tecnica per la caratterizzazione chimica di un campione e che si basa sull'acquisizione delle radiazioni X caratteristiche.

Quando un campione viene investito da un fascio elettronico, si generano dei raggi X che hanno energie specifiche che dipendono dagli elementi di cui è costituito il provino, chiamati raggi X caratteristici, e altri raggi X, chiamati di frenamento, che non sono relazionati con il materiale del campione e vanno quindi a costituire il fondo continuo dello spettro energetico.



**Figura 3.11.** Spettrometro E.D.S. disponibile presso i Laboratori Nazionali di Legnaro.

#### **Raggi X di frenamento:**

Gli elettroni del fascio primario subiscono una decelerazione nel campo Coulombiano degli atomi del mezzo perdendo energia cinetica di una quantità  $\Delta E$ . L'energia persa dagli elettroni viene emessa sotto forma di radiazione elettromagnetica detta radiazione di frenamento. Gli eventi di interazione tra elettroni e campo elettrico sono del tutto casuali, ovvero l'energia persa a seguito di una collisione può variare tra 0 e l'energia massima posseduta dall'elettrone  $E_0$ .

Lo spettro elettromagnetico della radiazione di frenamento è pertanto uno spettro continuo, bianco, ovvero non caratteristico del campione in esame, che si estende da 0 a  $E_0$ . L'intensità della radiazione di frenamento aumenta all'aumentare della corrente e dell'energia del fascio e al crescere del numero atomico degli atomi presenti nel campione.

### **Raggi X caratteristici:**

Nel momento in cui l'elettrone impatta contro un atomo del campione in esame, perde parte della sua energia lasciando l'atomo bersagliato in uno stato eccitato. Quest'ultimo si riporta allo stato fondamentale in tempi dell'ordine dei pico secondi ( $10^{-12}$ ) attraverso una serie di transizioni degli elettroni delle *shell* elettroniche più esterne che ritornano nelle *shell* più interne lasciate vuote dopo la precedente eccitazione. Il diseccitamento comporta un'emissione di energia, caratteristica dell'orbitale dell'elettrone che è stato eccitato in precedenza, principalmente attraverso 2 processi:

- Processo *Auger*: l'energia è ceduta ad un elettrone delle *shell* più esterne, che è emesso dall'atomo con una ben definita energia;
- Emissione dei raggi X caratteristici: questo processo domina per i campioni con atomi ad alto numero atomico e consiste nell'emissione di energia sotto forma di onde elettromagnetiche nel range dei raggi X. Con le tipiche energie del fascio elettronico SEM utilizzate per osservare i vari campioni sperimentali, generalmente i raggi X caratteristici sono sempre presenti e quindi rilevabili. Come si è già detto un'onda elettromagnetica prodotta può riferirsi all'orbitale "K", "L" o "M" dell'atomo nel quale è stata prodotta.

Gli elementi leggeri emettono solamente raggi X della serie K ovvero la vacanza da riempire viene formata nella shell più interna cioè la K. Gli elementi intermedi sono caratterizzati da raggi X delle serie K e L, mentre elementi pesanti generano raggi X delle serie K, L ed M.

Bisogna evidenziare come, negli atomi pesanti, nei quali sono presenti varie shell, una volta fornita sufficiente energia per produrre raggi X della serie K, siano presenti anche tutti gli altri raggi X caratteristici di energia inferiore.

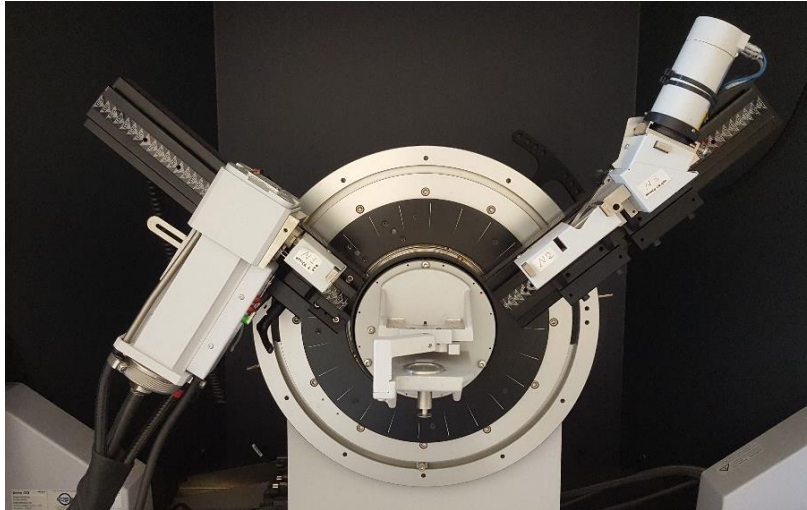
L'apparato EDS, come è stato già detto, misura appunto i raggi X caratteristici. Il rivelatore dei raggi X è costituito da un cristallo di silicio drogato con litio, all'interno di una finestra di Berillio. Il fotone produce nel cristallo coppie elettrone-lacuna in numero proporzionale alla sua energia. Agli estremi del cristallo è applicato un campo elettrico in modo tale da poter misurare la variazione di corrente prodotta dalla creazione delle coppie elettrone-lacuna la cui quantità è proporzionale al fotone incidente. Il segnale viene poi amplificato e inviato ad un sistema elettronico che permette di ottenere uno spettro. Al fine di ridurre il rumore dovuto all'agitazione termica, il rivelatore è mantenuto ad una temperatura di circa 77 [K] mediante l'utilizzo di azoto liquido. Anche se, sotto opportune condizioni di preparazione dei campioni, l'EDS può consentire di ottenere analisi chimiche quantitative con errori fino al 4%, in questo lavoro di tesi è stato utilizzato solo per effettuare indagini qualitative, mentre per le quantitative è stata utilizzata la tecnica XRD che verrà trattata nel prossimo paragrafo.

### **3.2.3 X-ray diffraction (XRD)**

Per completare la caratterizzazione dal punto di vista chimico-fisico, è stato possibile utilizzare la macchina diffrazione a raggi X (*X-ray diffraction*) "D8 Advance" della "Bruker" presente presso il dipartimento di ingegneria industriale a Padova. Questa è una tecnica non distruttiva, versatile e relativamente veloce che consente di identificare le varie fasi, i vari composti di cui è costituito il campione analizzato.

L'analisi si articola nelle seguenti fasi:

- Il campione viene ridotto tramite macinazione manuale a polvere fine e distribuito in maniera omogenea su dei supporti specifici con al centro una cavità cilindrica;
- Il supporto metallico preparato con la polvere da analizzare viene fissato all'interno della macchina di analisi.
- Vengono scelti i parametri di analisi ed inseriti tramite interfaccia software dal computer di comando e viene avviata l'analisi. Il campione diffrange i raggi X secondo angoli caratteristici della sostanza stessa, cioè secondo angoli legati alle dimensioni del reticolo cristallino che trova nel suo cammino;
- Il rivelatore misura l'intensità dei raggi X che collimano con esso al variare dell'angolo di rifrazione dei raggi;
- L'identificazione della fase e della sostanza presente nella polvere analizzata è ottenuta per confronto tra lo spettro misurato e spettri standard presenti in archivio. Il match viene effettuato tramite un software di analisi, "Match", che restituisce un report indicante la natura chimica e la quantità percentuali in massa dei composti presenti nel campione analizzato; riporta inoltre la struttura cristallina, ed in alcuni casi la descrizione delle proprietà dei composti presenti.



**Figura 3.12.** Foto raffigurante l'apparato interno della macchina XRD "D8 Advance" presente presso i laboratori del dipartimento di ingegneria industriale di Padova.

### **Teoria del funzionamento dello strumento XRD:**

La macchina è costituita da un tubo per produrre il fascio di raggi X monocromatici che può ruotare da 0 a 90° in senso orario rispetto al punto dove è posizionato il campione, grazie ad una slitta (figura 3.12).

Il fascio, durante la rotazione del tubo, collide con angolo  $\theta$  crescente contro la superficie del campione, dove avvengono fenomeni di diffrazione. In generale, la diffrazione è un fenomeno caratteristico della propagazione delle onde, che si verifica quando incontrano un ostacolo che abbia dimensioni paragonabili alla lunghezza d'onda e che comporta la distorsione della radiazione stessa. Le onde diffuse da atomi appartenenti ad una stessa famiglia di piani reticolari paralleli alla superficie del campione, interferiscono tra loro creando uno spettro di diffrazione. L'interazione può essere di due tipi:

- Interferenza costruttiva: se tutte le onde sono in fase ( $n\lambda$ ), interferiranno l'una con l'altra generando un'onda risultante che avrà un'ampiezza somma di tutte le ampiezze delle onde;
- Interferenza distruttiva: se le onde non sono in fase, l'onda risultante avrà un'ampiezza ridotta od addirittura nulla nel caso di onde fuori fase di  $1/2\lambda$ .

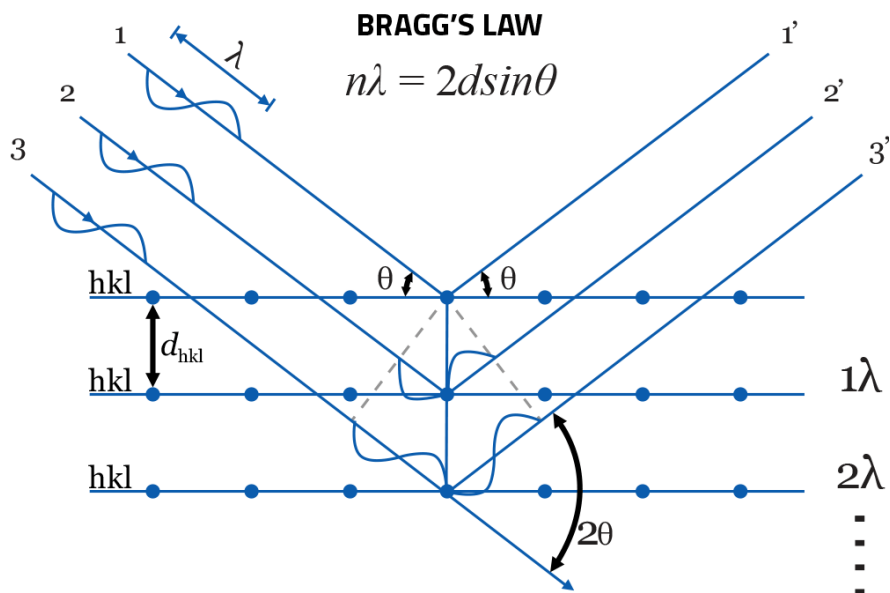
In un altro modo, si può dire che si ha l'interferenza costruttiva solo se è rispettata la legge di Bragg riportata di seguito:

$$n\lambda = 2d\sin\vartheta \quad (3.1)$$

Un rivelatore di raggi X quindi, che ruota anch'esso da 0 a 90° attorno al campione ma in senso opposto (antiorario) rispetto al tubo radiografo, troverà in corrispondenza dell'angolo  $\vartheta$  il massimo dell'intensità. Noti quindi  $\lambda$  e  $\vartheta$ , è possibile calcolare la distanza interplanare  $d$ :

$$d = n\lambda / 2\sin\vartheta \quad (3.2)$$

In un materiale, delle migliaia di grani che hanno orientazione casuale, ce ne saranno sicuramente alcuni che hanno i piani cristallini paralleli alla superficie del campione. Scansionando quindi con l'angolo  $\vartheta$  di incidenza del fascio da 0 a 90° in senso orario, si otterrà uno spettro intensità- $2\vartheta$  ( $2\theta$  per via del contemporaneo movimento antiorario del detector) nel quale gli angoli che soddisfano la condizione di diffrazione avranno ordinata maggiore.



**Figura 3.13.** Schema del fenomeno di diffrazione in un diffrattometro a raggi X.

Lo spettro così ottenuto, se il materiale in esame è cristallino o parzialmente cristallino permette:

- di determinare le distanze interplanari e quindi i parametri reticolari del materiale dall'angolo corrispondente al picco;
- di condurre un'analisi strutturale (posizione degli atomi nella cella elementare) e quantitativa (con degli standard di riferimento) dall'altezza dei picchi;
- di ricavare informazioni sulla dimensione dei cristalliti e sulla loro eventuale deformazione dalla larghezza dei picchi.

### **3.2.4 Analisi di fisisorbimento (BET)**

Come è stato più volte ripetuto, affinché il rilascio dei radioisotopi da parte del target sia ottimale, il materiale deve avere un'alta superficie specifica, quindi micro e mesoporosità aperte. Quindi, in questo lavoro, l'analisi di adsorbimento fisico, o fisisorbimento, riveste un ruolo estremamente basilare, in quanto consente di verificare se, di che tipologia, e quanta porosità aperta presenta il target o comunque il materiale in analisi.

L'adsorbimento fisico si verifica nel momento in cui tra un materiale solido detto "adsorbente" e un gas detto "adsorbato" si creano interazioni deboli, di Van der Waals. Proprio per via della natura dell'interazione, il fisisorbimento prevale principalmente alle basse temperature ed aumenta con la pressione.

Questo fenomeno può essere utilizzato per studiare la micro e mesoporosità di un materiale tramite un analizzatore di fisisorbimento. Il funzionamento dell'apparato si basa sulla misura dell'isoterma di adsorbimento e desorbimento di un gas alla temperatura di equilibrio liquido-vapore da parte di un solido poroso. L'isoterma di adsorbimento è la curva corrispondente alla quantità di gas adsorbita in funzione della pressione relativa,  $p/p_0$ , con  $p_0$  indicante la pressione di saturazione del gas a quella temperatura (La pressione di saturazione è la pressione parziale massima di un vapore all'interno di una miscela gassosa. Quando la pressione parziale del vapore all'interno di questo sistema corrisponde alla tensione di vapore del liquido da cui proviene a quella temperatura, si dice che il vapore ha raggiunto il valore di saturazione). L'isoterma di adsorbimento viene costruita misurando la quantità di gas adsorbito, generalmente azoto alla temperatura liquido-vapore (77 [K]), facendo variare la pressione relativa da 0 ad 1, secondo incrementi e modalità stabilite prima dell'analisi.

L'adsorbimento procede secondo varie fasi:

- All'inizio si ha un aumento di pressione relativa e di massa adsorbita che coincide con la formazione di un monostrato di molecole di gas sulla superficie del campione.
- Successivamente arrivano altre molecole di gas che vanno a collocarsi formando dei multistrati superficiali; l'isoterma di adsorbimento in questa fase mostra un andamento convesso.
- La pressione relativa continua ad aumentare fino a che non si verificano dei fenomeni di condensazione capillare all'interno dei pori. Questo processo porta al riempimento dei micro e mesopori per condensazione dell'azoto con un conseguente incremento della quantità di

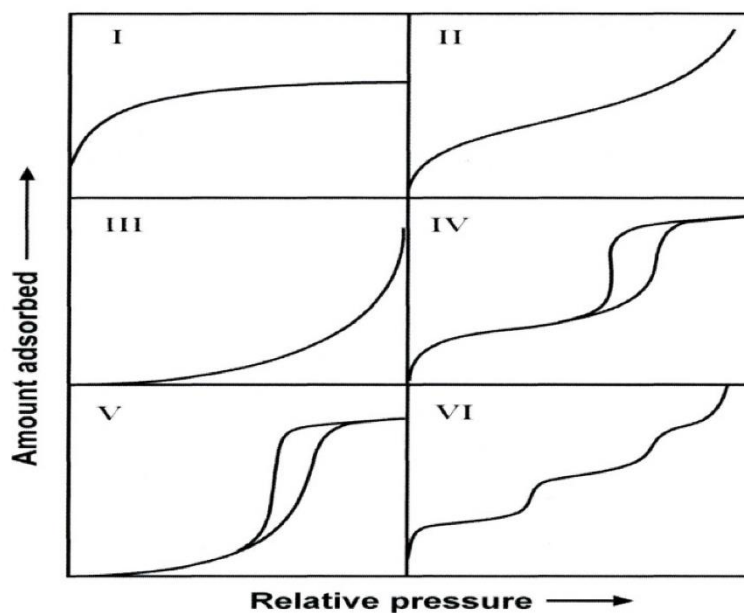


gas introdotto nel campione. Le forze di interazioni con le pareti dei pori fanno sì che all'interno di quest'ultimi le molecole adsorbite condensino prima (ad una pressione relativa inferiore) che nel caso di un solido non poroso.

- Quando tutti i pori sono riempiti completamente, la curva tende ad un valore di *plateau* e l'isoterma è completa, in quanto si è raggiunta la pressione di saturazione.

Nel momento in cui viene fatta ridiminuire la pressione relativa dell'azoto, si ha il desorbimento, ovvero per via del fatto che non si sono creati legami chimici tra gas adsorbito e solido adsorbente, le molecole di azoto riescono a scappare dalla superficie. Anche la costruzione della curva di desorbimento riveste molta importanza, poiché a volte questa curva può non sovrapporsi alla curva di desorbimento, ovvero si può avere il così detto fenomeno dell'isteresi. Ed è proprio da questo fenomeno che si riescono ad avere informazioni molto preziose per quanto concerne la caratterizzazione dei mesopori: infatti in base al tipo di geometria, all'omogeneità o alla disomogeneità dei pori, la curva di isteresi mostrerà una conformazione diversa.

Di seguito sono riportati i differenti tipi di isoterme e curve di isteresi che si possono ottenere e verrà introdotta la Notazione IUPAC che collega al tipo di grafico la caratteristica conformazione del materiale al quale si riferisce.



**Figura 3.14.** Modelli secondo la notazione IUPAC di isoterme di adsorbimento e desorbimento (Corradetti et al., 2013).

La curva di tipo (I) rappresenta solidi prevalentemente microporosi e con diametro dei pori leggermente superiore al diametro della molecola adsorbita. L'isoterma infatti a pressioni relative molto basse presenta un plateau, ovvero il sistema raggiunge la saturazione molto presto.

La curva (II) si riferisce ad un solido non poroso o che presenta macropori.

La (III) è tipica dei materiali più o meno porosi, in cui l'interazione tra adsorbato ed adsorbente è debole, e perciò l'interazione reciproca tra le molecole di adsorbato ha un ruolo predominante.

L'isoterma (IV), è simile alla (II), ma presenta il ciclo di isteresi.

La curva (V) ha una convessità simile alla (III) ma in aggiunta presenta isteresi, individua di nuovo materiali con debole interazione tra adsorbente ed adsorbato.

Infine la curva (VI) è la meno comune ed è tipica di solidi non porosi e con superficie particolarmente uniforme: la contemporanea presenza di più *plateau* corrisponde ai diversi stadi di formazione dei singoli strati monomolecolari (Corradetti et al., 2013).

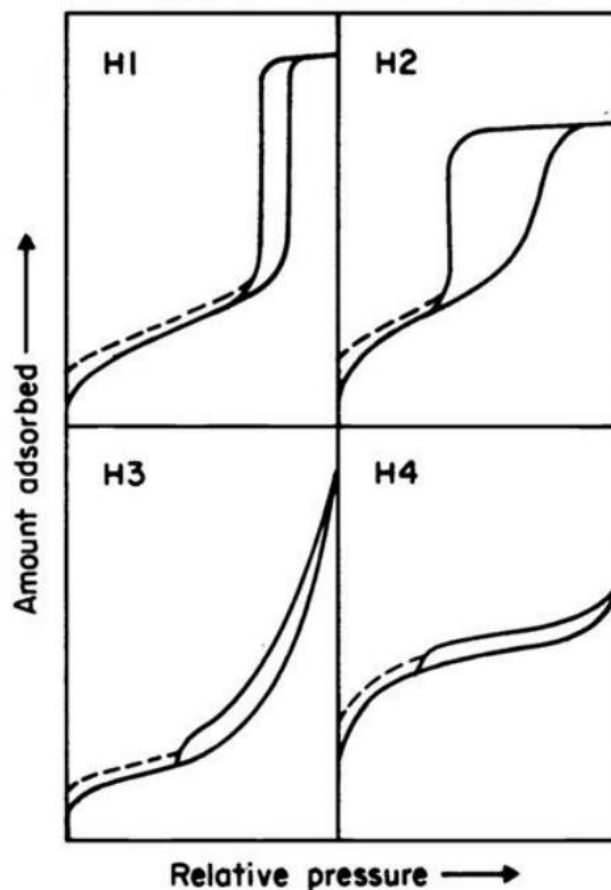


Figura 3.15. Modelli secondo la notazione IUPAC di cicli di isteresi (Corradetti *et al.*, 2013).

Per quanto riguarda i cicli di isteresi, le tipologie principali sono mostrate in Figura 3.15. La prima (H1), riguarda materiali porosi prodotti dalla compattazione di particelle di forma sferica, quasi regolare, e che perciò presentano una distribuzione di porosità molto stretta.

Il tipo (H2) riguarda sistemi in cui la forma e la distribuzione dei pori non è uniforme.

L' (H3) è stato osservato per solidi formati dall'aggregazione di particelle di forma schiacciata che producono dei pori allungati con una distribuzione ampia e irregolare di mesopori.

Infine, la curva (H4) è tipica di materiali con pori allungati e molto stretti (Corradetti *et al.*, 2013).

Una volta ottenuta l'isoterma, attraverso alcuni modelli matematici, è possibile determinare le caratteristiche quantitative della struttura del materiale in esame. In questo lavoro in particolare è stato utilizzato il metodo BET, l'algoritmo BJH ed infine l'HK.

- BET: metodo Brunauer, Emmett e Teller. Consente di calcolare la superficie totale (SSA [ $m^2/g$ ]) dell'intero campione.
- BJH: metodo Barrett, Joyner e Halenda. Permette di determinare la distribuzione dimensionale di micro e mesopori. In particolare, questo lavoro si è utilizzata la variante dell'algoritmo riferito al desorbimento, "BJH desorption", per calcolare la distribuzione dimensionale dei mesopori.
- HK: metodo Horvath-Kawazoe. Questo algoritmo è molto utile nel calcolare l'effettiva distribuzione dimensionale dei micropori.

## Procedimento di misura

I campioni vengono ridotti in piccoli pezzi e inseriti in un'ampolla porta campioni specifica. Si misura il peso dapprima dell'ampolla vuota e poi dell'ampolla con all'interno il campione per calcolare esattamente la quantità in peso del materiale in analisi. La prima fase è costituita da un processo di degassaggio della durata di circa 24 ore, necessaria per eliminare eventuali contaminanti dalla superficie del campione che modificherebbero l'interazione tra il solido e il gas.

Per il degassaggio, il campione viene riscaldato attraverso una "camicia riscaldante" ad una temperatura impostata dall'utente, generalmente 300 [°C], in presenza di un flusso di gas inerte.

Dopo circa 24 ore il degas è completo e si procede nello spostare l'ampolla dalla stazione di degassaggio a quella di analisi e contemporaneamente viene riempito un vaso Dewar con azoto liquido, per mantenere la temperatura il più costante possibile durante l'analisi e poter quindi osservare l'isoterma.

Avviata l'analisi, dal filtro dell'ampolla inizia ad essere introdotto azoto gassoso in piccoli quantitativi alla volta, ed a seguito di ogni immissione di gas, raggiunto l'equilibrio, lo strumento registra la quantità di gas adsorbito. La durata della misura generalmente è di circa 24 ore, ma varia in base all'adsorbanza del campione.

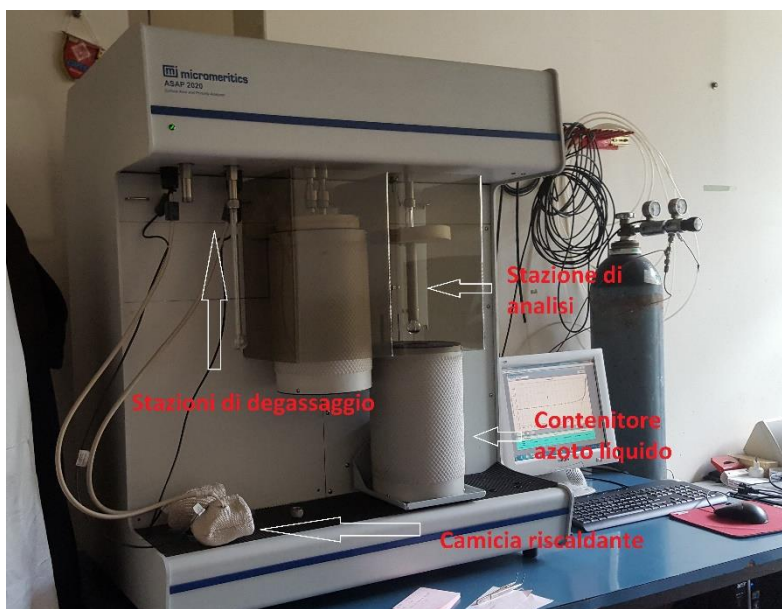


Figura 3.16. Lo strumento a disposizione presso i Laboratori Nazionali di Legnaro.

### **3.2.5 Spettroscopia infrarossa (FTIR)**

La spettroscopia IR è una tecnica analitica che si basa sull'interazione fra una radiazione elettromagnetica nel campo dell'infrarosso e la materia. La radiazione infrarossa è quella parte dello spettro elettromagnetico che si trova tra le regioni del visibile e delle microonde, o meglio la lunghezza d'onda è compresa tra quella del rosso, 13000 [cm<sup>-1</sup>], e delle microonde 200 [cm<sup>-1</sup>].

Per quanto riguarda la spettroscopia IR, il range di spettro generalmente esplorato, come vedremo, è quello compresa fra 4.000 e 400 [cm<sup>-1</sup>].

Una molecola organica, assorbe l'energia di una radiazione infrarossa che la colpisce, solo e solo se essa corrisponde esattamente all'energia necessaria per far variare il momento dipolare della molecola, che è una quantità discreta, e quindi far vibrare i vari legami che costituiscono la molecola.

Viceversa, nel momento in cui un legame vibra, si produce un campo elettrico oscillante, quindi un momento di dipolo variabile: ciò rende possibile lo scambio di energia con le onde elettromagnetiche della corrispondente energia.

Ricordiamo che il momento dipolare è dato dalla relazione:

$$\mu = q * \vec{d} \tag{3.3}$$

Con:

- $\mu$  = momento dipolare;
- $q$  = carica elettrica;
- $\vec{d}$  = distanza vettoriale.

Sono due i modi fondamentali in cui la molecola può vibrare:

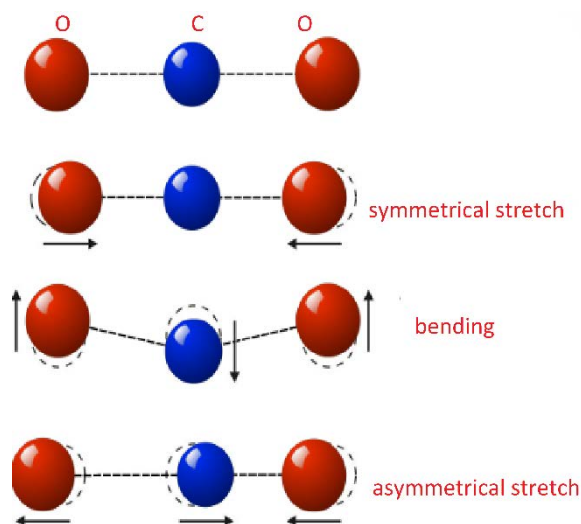
- VIBRAZIONE DI STRETCHING (stiramento):

Una vibrazione di stretching è il movimento periodico lungo l'asse di legame di aumento e diminuzione della distanza interatomica.

- VIBRAZIONE DI BENDING (piegamento):

Una vibrazione di bending invece è dovuta ad una variazione dell'angolo tra i legami di un atomo della molecola, oppure ad un movimento di un gruppo di atomi rispetto al resto della molecola senza che si muovano tra loro gli atomi del gruppo.

Ora, per capire perché alcuni tipi di vibrazioni possono interagire con la radiazione elettromagnetica e altri no si può fare l'esempio della molecola di CO<sub>2</sub>:



**Figura 3.17.** Struttura molecolare della CO<sub>2</sub> sopra, e sotto i vari modi vibrazionali.

La molecola di CO<sub>2</sub> possiede un momento dipolare nullo per via della sua simmetria; lo stiramento simmetrico dei legami carbonilici non porta ad assorbimento nell'IR perché ogni momento dipolare associato ad un legame C=O è annullato dall'altro (la vibrazione simmetrica non distrugge il centro di simmetria del sistema). Invece lo stiramento asimmetrico comporta la comparsa di un momento dipolare variabile nel tempo, e cioè assorbimento per una precisa lunghezza d'onda. Maggiore è la variazione del momento dipolare, maggiore è l'assorbimento. Diagrammando l'intensità dell'assorbimento della radiazione elettromagnetica da parte di un materiale in funzione della

lunghezza d'onda, si ottiene un grafico chiamato spettro IR, che è caratterizzato da dei picchi riferibili a gruppi funzionali specifici, facenti parte della struttura del materiale in esame. È proprio grazie alla riproducibilità di questi picchi, e soprattutto dei valori caratteristici di assorbimento, che noi siamo in grado, attraverso uno studio di adsorbanza (o trasmittanza) di risalire alla struttura alla base del materiale in esame.

### **Teoria dell'assorbimento nell'IR**

Per spiegare in maniera analitica il perché e il funzionamento delle bande energetiche riferite ai modi vibrazionali molecolari, avremmo bisogno della meccanica quantistica e della teoria perturbativa, la trattazione risulterebbe troppo laboriosa e lunga. Possiamo però dare un'idea del perché un certo gruppo presente nella molecola assorbirà e quindi vibrerà ad una certa frequenza attraverso la meccanica classica e in particolare la Legge di Hooke.

Ovvero possiamo considerare due atomi legati tra loro come un semplice oscillatore armonico, costituito da due masse legate tra loro da una molla. Il periodo di un oscillatore armonico, utilizzando il concetto di massa ridotta è:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m_r}{k}} \quad (3.4)$$

Con:  $m_r$  massa ridotta del sistema =  $\frac{M_1 * M_2}{M_1 + M_2}$ ;

Ciò significa che, in una molecola organica:

- oscillatori costituiti da masse piccole ( $m_r$  piccolo) oscillano a frequenze più alte;
- atomi uniti da un legame singolo ( $k$  piccolo) vibrano a frequenze più basse rispetto a quelli uniti da legami doppi o tripli;  $k$  inoltre dipende dall'elettronegatività relativa degli atomi coinvolti nel legame.

L'aumento della costante di forza  $k$  (che aumenta spostandosi da sinistra a destra lungo le prime due righe della tavola periodica) ha un effetto maggiore rispetto all'incremento della massa: è per questo ad esempio, che il gruppo F–H assorbe a una frequenza più alta rispetto al gruppo C–H.



I parametri che caratterizzano una banda di assorbimento IR sono:

- POSIZIONE: la posizione di una banda viene indicata con il suo numero d'onda  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]
- INTENSITÀ: L'intensità di una banda (cioè l'altezza del picco) esprime la probabilità che avvenga la transizione energetica dallo stato fondamentale a quello eccitato (da parte del gruppo funzionale) che provoca l'assorbimento.
- FORMA: La forma delle bande IR possono essere di due tipi: stretta (*sharp*) o larga (*broad*)

Dividiamo lo spettro in zone:

- ZONA A (3650 – 2500 [ $\text{cm}^{-1}$ ]) → frequenze di *stretching* del legame X–H (X è un atomo generico)
- ZONA B (2300 – 2100 [ $\text{cm}^{-1}$ ]) → frequenze di *stretching* dei tripli legami
- ZONA C (1800 – 1500 [ $\text{cm}^{-1}$ ]) → frequenze di *stretching* dei doppi legami
- ZONA D (1650 – 1300 [ $\text{cm}^{-1}$ ]) → frequenze di *bending* nel piano X–H)
- ZONA E (1300 – 900 [ $\text{cm}^{-1}$ ]) → *stretching* dei legami singoli X – Y zona dell'impronta digitale: non corrisponde a una specifica vibrazione della molecola ma deriva dal fatto che le varie deformazioni, interagendo fra di loro, si combinano dando luogo ad una serie di bande che determinano appunto l'impronta digitale della molecola
- ZONA F (<1000 [ $\text{cm}^{-1}$ ]) → *bending* fuori dal piano H – X

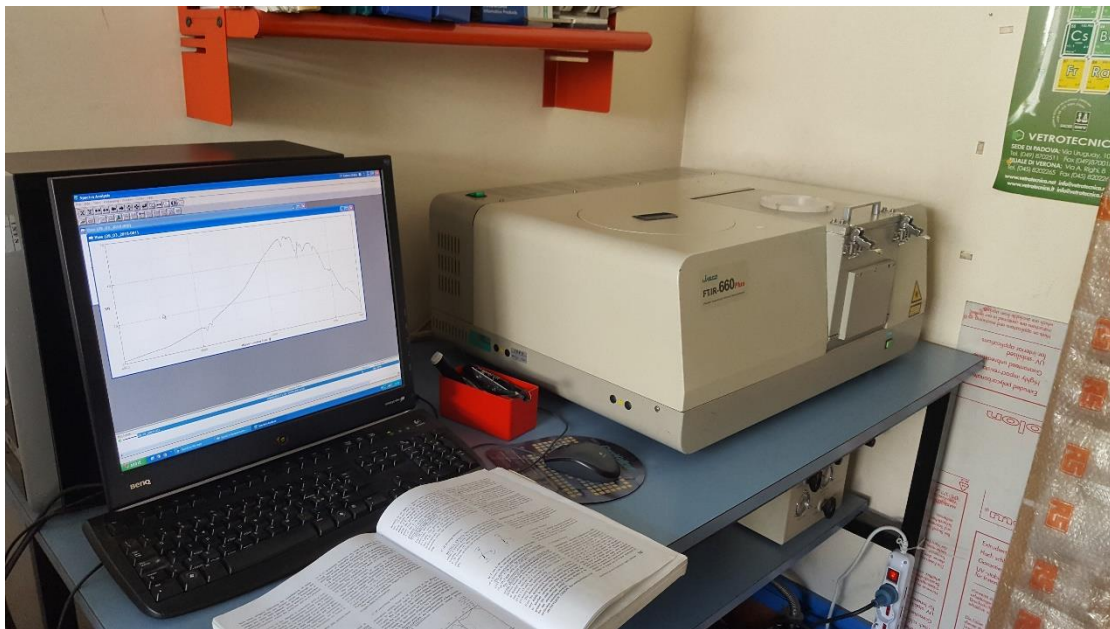
Generalmente lo spettro IR indagato va da 4000 a 400 [ $\text{cm}^{-1}$ ] di numero d'onda, tuttavia la regione dell'infrarosso si estende anche oltre. Questo perché le bande osservabili al di sopra dei 4000 [ $\text{cm}^{-1}$ ] sono dette bande di *overtone*, ovvero sono relative a  $\Delta\nu$  superiori ad uno, non permesse dalla prima regola di selezione. Si chiamano *overtone* proprio perché risuonano al di fuori del campo specifico dell'infrarosso e saranno sempre dei multipli di altre bande caratteristiche che rispettano la regola di selezione (ad esempio se si trova una banda a 6000 [ $\text{cm}^{-1}$ ] relativa ad una transizione  $\Delta\nu = 2$  è molto probabile che esista una banda analoga a 3000 [ $\text{cm}^{-1}$ ]).

## Apparati di analisi

I dispositivi strumentali oggi a nostra disposizione per ottenere spettri nel medio e lontano IR (lo studio e le applicazioni del vicino infrarosso sono relativamente recenti) sono sostanzialmente di due tipi:

- SPETTROFOTOMETRI A DISPERSIONE
- SPETTROFOTOMETRI A INTERFERENZA

Fa parte della seconda categoria la macchina presente presso i LNL: in particolare è uno strumento della Jasco ed il modello è "Ftir 660 plus". Di conseguenza si parlerà solamente della seconda classe di spettrometri.



**Figura 3.18.** Foto raffigurante la Ftir 660 plus della Jasco; in basso a sinistra è possibile notare l'apparato per fare il vuoto nella camera di analisi e in quella dove si trova l'interferometro; a destra invece è presente il pc di controllo con il software di analisi in esecuzione.

### Spettrofotometro ad interferenza o in trasformata di fourier (FT-IR)

L'intervallo di lunghezze d'onda coperto dallo strumento è compreso tra 4000 e 400 [cm<sup>-1</sup>], corrispondente al medio IR. Il suo principio di base è rappresentato dalla possibilità di cogliere contemporaneamente tutte le frequenze dello spettro IR nel rivelatore, il che rende superflua la scansione della lunghezza d'onda.

Una sorgente luminosa ad incandescenza (fig.3.19) emette un raggio luminoso nel campo dell'IR; l'onda elettromagnetica giunge ad uno specchio semiriflettente (*beamsplitter*, un cristallo di KBr) ed attraverso i fenomeni di riflessione-trasmissione viene splittato in 2 fasci luminosi di pari intensità, uno diretto verso ad uno specchio fisso ed uno verso lo specchio mobile.

I raggi riflessi da questi specchi sono inviati un'altra volta allo specchio semiriflettente il quale ricongiunge i due raggi con la dinamica inversa con la quale erano stati separati e li invia al rivelatore. Anche se i due raggi hanno raggiunto il rivelatore congiunti essi hanno compiuto un diverso cammino ottico: a seconda della differenza del cammino ottico dei due raggi (determinato dalla diversa posizione dello specchio mobile) si creano delle interferenze costruttive o distruttive che creano un segnale al rivelatore proporzionale alla differenza di cammino ottico dei due raggi e quindi dalla posizione dello specchio mobile in quell'istante.

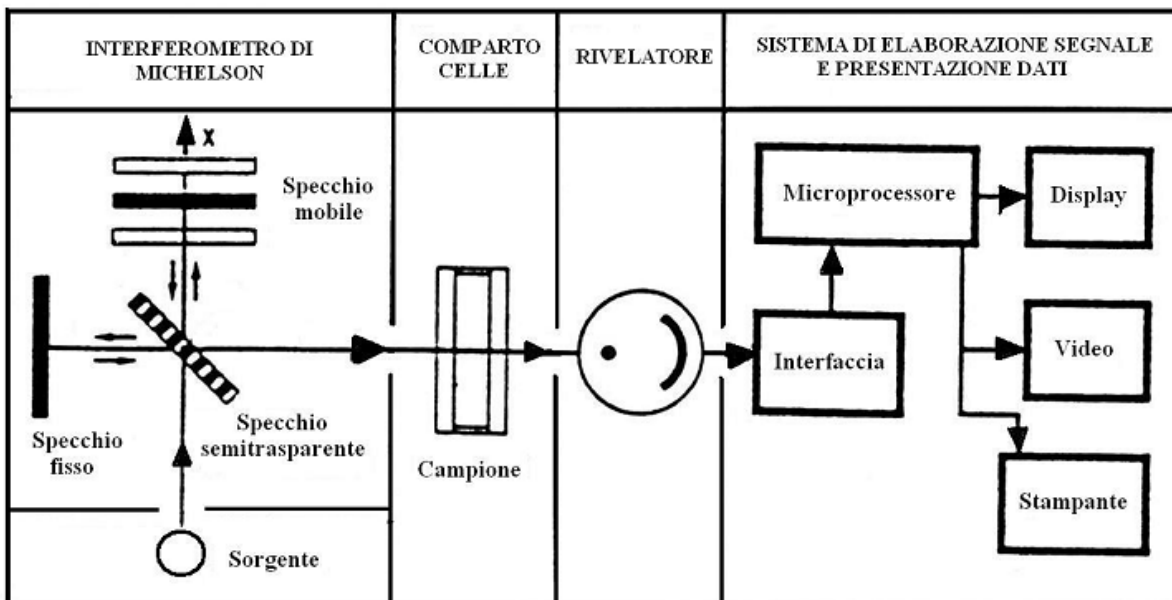


Figura 3.19. Schema rappresentante il funzionamento di uno spettrometro FT-IR.

In base al movimento del suddetto specchio tutte le radiazioni monocromatiche contenute nella luce emessa dalla lampada danno luogo ad un segnale complessivo di interferenza (interferogramma) che contiene in sé le informazioni riguardanti la frequenza e l'intensità della radiazione emessa.

La trasformata di Fourier, effettuata dal calcolatore dello strumento una volta che il raggio è passato attraverso il campione ed è arrivato al detector, mostra sullo schermo un tradizionale spettro infrarosso, trasformando il segnale di intensità luminosa in funzione del tempo (spostamento dello specchio) in segnale di intensità in funzione del numero d'onda.

Un requisito fondamentale del FT-IR è quello di ottenere un buon interferogramma, dal quale dipende la precisione dello spettro ottenuto: in altre parole lo specchio mobile deve avere una velocità costante e la sua posizione deve essere nota in maniera esatta in ogni istante. Lo specchio deve inoltre mantenere una planarità costante durante tutto il suo spostamento.

### **Preparazione di un campione**

Per registrare uno spettro IR è necessario posizionare il campione, un wafer cilindrico di 13 [mm] di diametro, su di una slitta in una camera specifica che si trova tra l'interferometro e il detector. La slitta ha appunto la funzione di permettere il giusto allineamento del campione con la linea della radiazione luminosa uscente dall'interferometro.

Il materiale solido che si vuole analizzare, o meglio una piccola quantità di esso, viene macinato e quindi aggiunto ad un sale (KBr) anidro in un mortaio di agata ed infine viene pressato in uno stampo da 13 [mm] di diametro con una pressa manuale da 10 [ton], fino ad ottenere una pastiglia omogenea. Si usa il KBr poiché è un sale trasparente all'IR. Prima di procedere alla vera misura però è necessario eseguire il "background", ovvero fare raccogliere lo spettro IR del disco di KBr puro, non contaminato da altri materiali. Lo spettro background viene poi utilizzato dal software di analisi come riferimento per lo spettro del materiale da indagare.

## **Vantaggi interferometro FT-IR**

Rispetto alla tecnica convenzionale la spettroscopia FT-IR offre tre vantaggi:

- 1) Un notevole risparmio di tempo: siccome la radiazione di tutte le lunghezze d'onda viene registrata contemporaneamente dal rivelatore, il tempo di misura si riduce a pochi secondi rispetto ai 10 minuti circa degli strumenti tradizionali
- 2) Un miglior rapporto segnale-rumore: rispetto alla tecnica a scansione, dove è registrata sempre una sola lunghezza d'onda (mentre tutto il resto va perso in intensità), la potenza complessiva della sorgente di radiazione rimane costantemente disponibile. Al rivelatore arriva dunque una maggiore potenza rispetto agli strumenti a dispersione
- 3) Nessun effetto di riscaldamento del campione: la sorgente è infatti sufficientemente lontana dal campione
- 4) Assenza di luce diffusa

### 3.2.6 Picnometria ad elio

Il picnometro è uno strumento che serve a misurare la densità reale di un solido poroso, ovvero la densità delle parti del campione non contenenti porosità aperta.



**Figura 3.20.** Immagine rappresentante il Picnometro ad elio “Micromeritics AccuPyc 1340” utilizzato.

Il picnometro è composto da due camere, una delle quali contenente il campione da analizzare. L’elio, grazie alle sue dimensioni atomiche estremamente ridotte, riesce a penetrare facilmente all’interno dei pori del campione. Il funzionamento dello strumento è semplice, si fa entrare una certa quantità di elio nella camera porta campione e si misura la pressione raggiunta; tanto minore sarà la pressione misurata, tanto più poroso sarà il campione avendo il gas più spazio a disposizione nella camera. Una volta raggiunto l’equilibrio, viene aperta la valvola collegante la prima alla seconda camera, facendo diffondere parte del gas in essa. Appena si raggiunge l’equilibrio il sistema calcola la pressione nella seconda camera. Dai volumi noti delle due camere e da quelli di pressione misurati si ricava il volume del campione secondo l’equazione 3.5 e quindi la densità reale (se è noto il peso del campione in esame).

$$V_s = V_1 + \frac{V_2}{1 - \frac{P_1}{P_2}} \quad (3.5)$$

Con:

- $V_s$  [m<sup>3</sup>] è il volume del campione;
- $V_1$  [m<sup>3</sup>] e  $V_2$  [m<sup>3</sup>] rispettivamente i volumi delle due camere;
- $P_1$  [Pa] e  $P_2$  [Pa] le pressioni in esse misurate ( $P_1$  è sempre maggiore di  $P_2$ , per cui il secondo addendo è sempre negativo).

Una volta ottenuta la densità reale, si può calcolare la frazione di porosità chiusa,  $P_c$  (%), con la formula 3.6, e quindi la porosità aperta con la 3.7.

$$P_c = \left(1 - \frac{\rho_{picnometro}}{\rho_{teorico}}\right) \cdot 100 \quad (3.6)$$

$$P_a = P - P_c \quad (3.7)$$

*Con:*

- $P = \left(1 - \frac{\rho_c}{\rho_{teorico}}\right) \cdot 100$  (porosità totale);  $\rho_c$  rappresenta la densità ottenuta da misure della massa e del volume del campione (diversamente da quella reale, comprende tutto il volume occupato dal campione considerandone sia i pori chiusi che aperti).

In conclusione, la misura di picnometria consente di completare il quadro di conoscenza per quanto riguarda il grado di porosità aperta e chiusa e quindi avere una migliore previsione su quelle che saranno le proprietà di rilascio del disco in esame. Come già evidenziato nel precedente capitolo, i pori aperti contribuiscono in maniera positiva all'efficienza di rilascio dei radioisotopi, mentre la porosità chiusa no. Se un isotopo diffonde fino ad entrare in un poro chiuso, dopo aver percorso un tratto in vuoto deve per forza di cose ridiffondere all'interno della matrice per uscire dal target, con un tempo molto più lungo.





# CAPITOLO 4

## Sintesi carburo di Titanio via Sol-Gel

### 4.1 Generalità sul processo sol-gel

La tecnica “sol-gel” è molto in voga nel campo di materiali ceramici avanzati poiché permette un facile controllo della nanoarchitettura durante la sintesi, garantendo l’ottenimento di materiali con morfologie e proprietà particolari o comunque migliorate.

Con questa tecnica, si possono ottenere materiali sotto forma di fibre, pellicole, polveri fini e monoliti.

Il processo sol-gel include generalmente tre fasi chiave, ma sono possibili delle procedure aggiuntive per migliorare le proprietà e le caratteristiche meccaniche del gel.

1) Preparazione di soluzioni colloidali utilizzando gli adatti precursori.

Queste sospensioni colloidali possono essere utilizzate per generare polimeri o particelle da cui vengono prodotti materiali ceramici

- polimerico: sospensione di macromolecole lineari debolmente ramificate, la fase solida non contiene particelle di ossido denso  $> 1 \text{ Nm}$
- particolato: Sol in cui la fase dispersa consiste in ammassi discreti altamente ramificati che si comportano come particelle solide.

2) Trasformazione del “sol” e formazione di un “gel” (idrolisi e condensazione)

3) Trattamento termico del gel (calcinazione) per ottenere il materiale desiderato.

Parallelamente alla crescita di interesse per questo metodo di preparazione, sono aumentati i modi in cui viene applicato: si possono fare distinzioni in base al tipo di precursore utilizzato, e al tipo di catalisi per l’idrolisi (basica o acida).

In questo lavoro di tesi in particolare, seppur con qualche modifica, è stato adottato un processo sol-gel di un alcossido del Titanio (metallo con valenza 4 ), il Titanioisopropossido (TIP), in catalisi acida. Il processo sol-gel di alcossidi metallici è ben noto e studiato sin dalla fine degli anni '70, soprattutto nel caso del silicio (Brinker).

Il processo prevede due reazioni chimiche fondamentali:

- idrolisi
- condensazione (acqua e alcol).

#### **4.1.1 Idrolisi**

Una delle caratteristiche fondamentali degli alcossidi è che reagiscono con l'acqua. Acqua e alcossidi sono immiscibili, di conseguenza per farli reagire si utilizza una soluzione alcolica. La reazione di idrolisi ha inizio prima della reazione di condensazione, e può essere schematizzata con la reazione chimica riportata qui di seguito:



Con:

- R= sostituente alchilico (metile, etile, propile, isopropile, etc.);
- M=metallo (Silicio, Titanio, etc.).

In base alla quantità di acqua presente nell'ambiente di reazione e della presenza o meno di catalizzatori, la reazione può procedere più o meno velocemente fino a idrolisi completa di tutti i gruppi -OR.



Dove:

- ROH = l'alcol derivato dal gruppo alchilico.

Molti fattori, oltre alla configurazione elettronica, influiscono sulla velocità della reazione di idrolisi:

- l'elettronegatività del metallo;
- la natura chimica dei sostituenti alchilici –R dell'alcoossido, che a loro volta modificano la polarità intrinseca del legame M-O attraverso donazione o sottrazione di carica elettronica;
- l'ingombro sterico dei sostituenti può inibire l'avvicinamento della molecola d'acqua e quindi l'interazione tra i doppietti solitari dell'ossigeno e gli orbitali elettronici vuoti del metallo;
- pH della soluzione.

#### **4.1.2 Condensazione**

Una volta avvenuta l'idrolisi totale o parziale (nel caso dei metalli con valenza IV l'idrolisi parziale genera  $M(OR)_{4-x}(OH)_x$ ), può avvenire la successiva o contemporanea reazione di condensazione:



La reazione procede fino a formare lunghe e ramificate catene attraverso la polimerizzazione.

A seconda della velocità con cui procedono idrolisi e condensazione, si ha la possibilità di formare polimeri "inorganici" in cui lo scheletro portante è fatto di atomi metallici quali Si, Ti, Zr, Al, con catene lineari e a bassa ramificazione, oppure catene molto ramificate con pochi gruppi –OR non idrolizzati.

Dal punto di vista delle proprietà reologiche, la soluzione di alcoossido metallico in alcol è un sol, a bassa viscosità. Ma quando l'acqua e il catalizzatore vengono aggiunti cominciano a formarsi catene più o meno lunghe e ramificate, con evaporazione di acqua e alcol come sottoprodotti. La viscosità aumenta fino a formare un gel, ovvero una macromolecola ad alto peso molecolare con intrappolata ancora una fase liquida, la cui frazione in volume però continua a diminuire man mano che idrolisi e condensazione procedono.

Dopo tempi, che possono variare molto a seconda delle condizioni di reazione, si può formare uno xerogel, ovvero un gel secco, con elevata porosità e densità minore di quella teorica per il corrispondente ossido compatto. L'ossido si ottiene dopo trattamento termico dello xerogel, utile alla sinterizzazione e alla parziale chiusura dei pori, fino ad ottenere un materiale ceramico denso.

Partendo dallo stesso precursore, con un controllo delle condizioni di processo (acqua, solvente, catalizzatore, temperatura, evaporazione dei prodotti) si può arrivare ad avere prodotti molto diversi tra loro, per dimensione dei cristalli, per morfologia, per densità, per proprietà varie. Nel grafico di seguito si riporta uno schema generale che può far intuire la versatilità e le enormi possibilità applicative del processo sol-gel (da Brinker, sol-gel science).

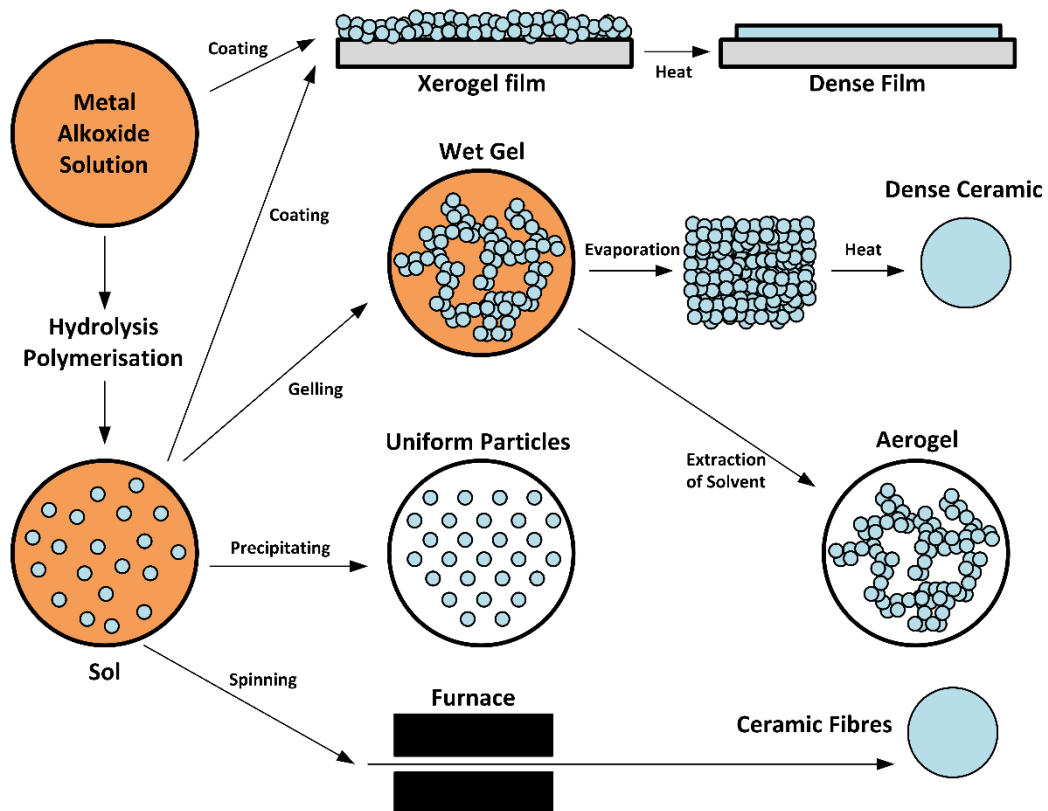
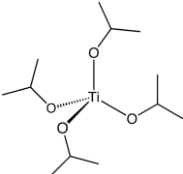


Figura 4.1. Schema processo Sol-Gel (S. Doeuff, 1986)

## 4.2 Titanio isopropossido

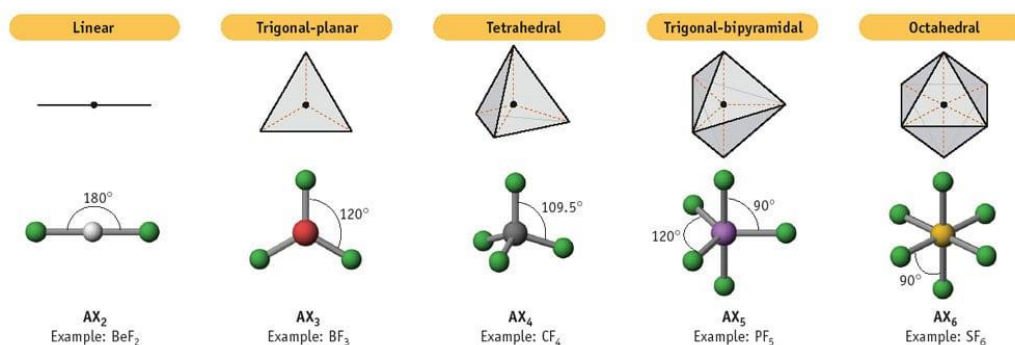
**Tabella 4.1.** Tabella riportante la formula chimica e di struttura del precursore Sol-Gel utilizzato in questo lavoro di tesi

Composto chimico	Formula chimica	Formula di struttura
Titanio isopropossido	$\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$	

Il Titanio fa parte del blocco “d”, e presenta una configurazione elettronica: “4s<sup>2</sup>-3d<sup>2</sup>”.

Il Ti tetravalente (configurazione “d<sup>0</sup>”) presente nell’alcolossido  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  è molto reattivo e suscettibile di rapida idrolisi e condensazione. All’apertura di una bottiglia di Ti (OiPr)<sub>4</sub> infatti, è possibile notare sull’imboccatura del recipiente, un’immediata formazione di una polvere fine bianca, formata da particelle molto piccole di  $\text{TiO}_2$

L’elevata velocità di idrolisi degli alcolossidi di titanio tetravalente deriva proprio dalla presenza di orbitali d vuoti, in grado di accettare molto facilmente elettroni dai doppietti solitari sull’ossigeno dell’acqua, subendo quindi una sostituzione nucleofila. Il Titanio può espandere la sua sfera di coordinazione fino a 6 sostituenti, dunque rispetto al Silicio, che coordina al più 4 sostituenti ed assume una geometria tetraedrica con 4 orbitali ibridi “sp<sup>3</sup>”, il Titanio può realizzare anche ibridi “sp<sup>3</sup>d”, con geometria a bipiramide trigonale o “sp<sup>3</sup>d<sup>2</sup>” a geometria ottaedrica, dunque rendendo molto facile e veloce l’entrata dell’acqua e l’uscita del gruppo –OR (Brinker, Guglielmi, Doeuff, Livage).



**Figura 4.2.** Ibridazioni e loro configurazione spaziale (Guglielmi).

Come è stato già detto, nel processo sol-gel, l'avanzamento dell'idrolisi e della condensazione sono contemporanee.

Mentre negli alcossidi di silicio quindi, reazione di idrolisi è di facile controllo, in quanto è necessaria la catalisi, per i metalli di transizione come il titanio non è così.

Per il Titanio bisogna adottare varie strategie per riuscire ad avere uno stretto controllo del processo, che si esercita usando diversi approcci, tenendo conto del fatto cruciale che la reazione di idrolisi è una sostituzione nucleofila bimolecolare (SN<sub>2</sub>) (Brinker).

Tra le varie possibilità ci sono:

- l'uso di alcossidi precursori elettron-donatori (catene lunghe e ramificate di C), in modo da diminuire la elettrofilicità sul Ti centrale che facilita l'idrolisi;
- uso di alcossidi con struttura stericamente ingombrata, così da rendere più difficile l'ingresso del nucleofilo H<sub>2</sub>O e l'attacco al Titanio centrale;
- utilizzare una bassa concentrazione di acqua, minore del rapporto stechiometrico richiesto (ovvero 1 mole Ti: 4 moli di H<sub>2</sub>O),
- uso di soluzioni alcoliche diluite;
- usare un acido con capacità chelanti, come l'acido acetico. L'acido acetico viene aggiunto alla soluzione alcolica di alcossido di Titanio, formando un acetato/alcolato misto, che risulta poi meno suscettibile di attacco nucleofilo.

La funzione dell'acido acetico nel controllo della reazione è stata studiata da Doeuff, 1986.

L'autore ha seguito le reazioni di idrolisi e condensazione del Titanio butossido Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> in soluzione con acido acetico e ovviamente acqua.

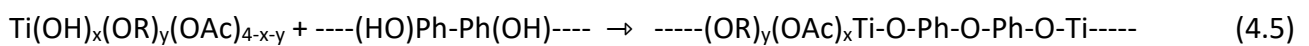
L'autore ha evidenziato che, in prima battuta, si formano acetati – alcolati misti di formula generale Ti(OR)<sub>4-x</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>x</sub>, e che tali composti sono meno suscettibili di idrolisi; anche la reazione di gelazione è più lenta e regolare, originando xerogel monolitici e trasparenti, piuttosto che precipitati di colloidali di piccole dimensioni. Il gruppo acetato è presente comunque anche dopo lungo tempo e la sua rimozione definitiva avviene solo con trattamenti termici a T > 300 [°C].

## Reazione tra titanio isopropossido e resina fenolica

Partendo dal lavoro di Zhen Xie (2017), riguardante la sintesi di carburo di titanio mesoporoso, si è ottenuto un controllo della reazione di idrolisi e condensazione iniziale utilizzando come precursore il TIP (Titanio isopropossido  $Ti(OiPr)_4$ ), che ha un gruppo alchilico elettron-donatore ed ingombrante stericamente, e disperdendo acido acetico nell'ambiente di reazione prima di aggiungere l'acqua.

In questo modo è possibile produrre un sol a base di Titanio opalescente e stabile, senza evidenti precipitazioni di ossidi/idrossidi di Titanio.

Aggiungendo successivamente resina fenolica, si produce un gel molto viscoso, nel quale sono possibili le seguenti reazioni:



Può avvenire la condensazione tra i gruppi  $-OH$  del Ti alcossido/acetato parzialmente idrolizzato, oppure la condensazione tra i gruppi  $-OR$  dell'alcossido/acetato e gli  $-OH$  della resina, con formazione di gruppi a ponte  $Ti-O-Ti$  e alcol isopropilico.

Questa policondensazione avviene in concomitanza e in competizione con la condensazione a formare  $TiO_y(OH)_x$



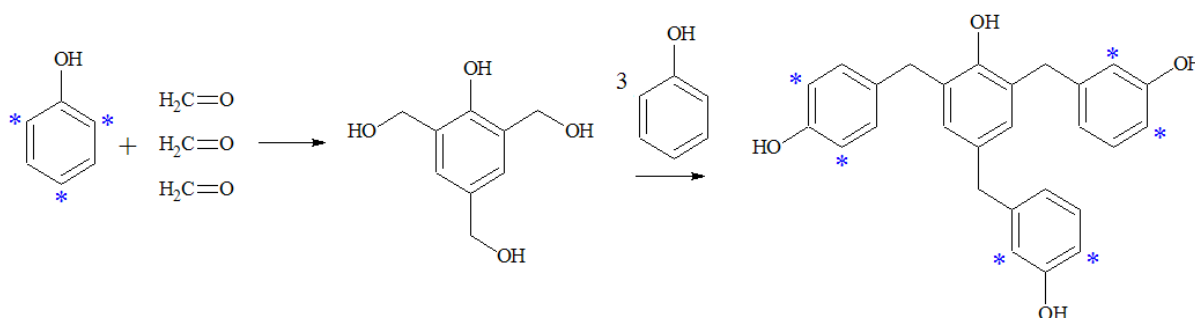


## 4.3 Resina fenolica e sua pirolisi

Le resine fenoliche sono una classe di polimeri ottenuti per reazione di condensazione tra fenolo e formaldeide.

In funzione del rapporto tra i due reagenti (moli formaldeide/moli fenolo) si dividono a loro volta in *novolacche* (rapporto 1) e *resoli* (rapporto >1).

I resoli, utilizzati in questo lavoro di ricerca, sono polimeri *termoindurenti*, ovvero non possono essere ulteriormente fusi, perché possiedono una struttura reticolare.



**Figura 4.3.** schema della reazione di sostituzione elettrofila attraverso cui una molecola di formaldeide si sostituisce agli atomi di idrogeno nelle posizioni *orto* e *para* del fenolo.

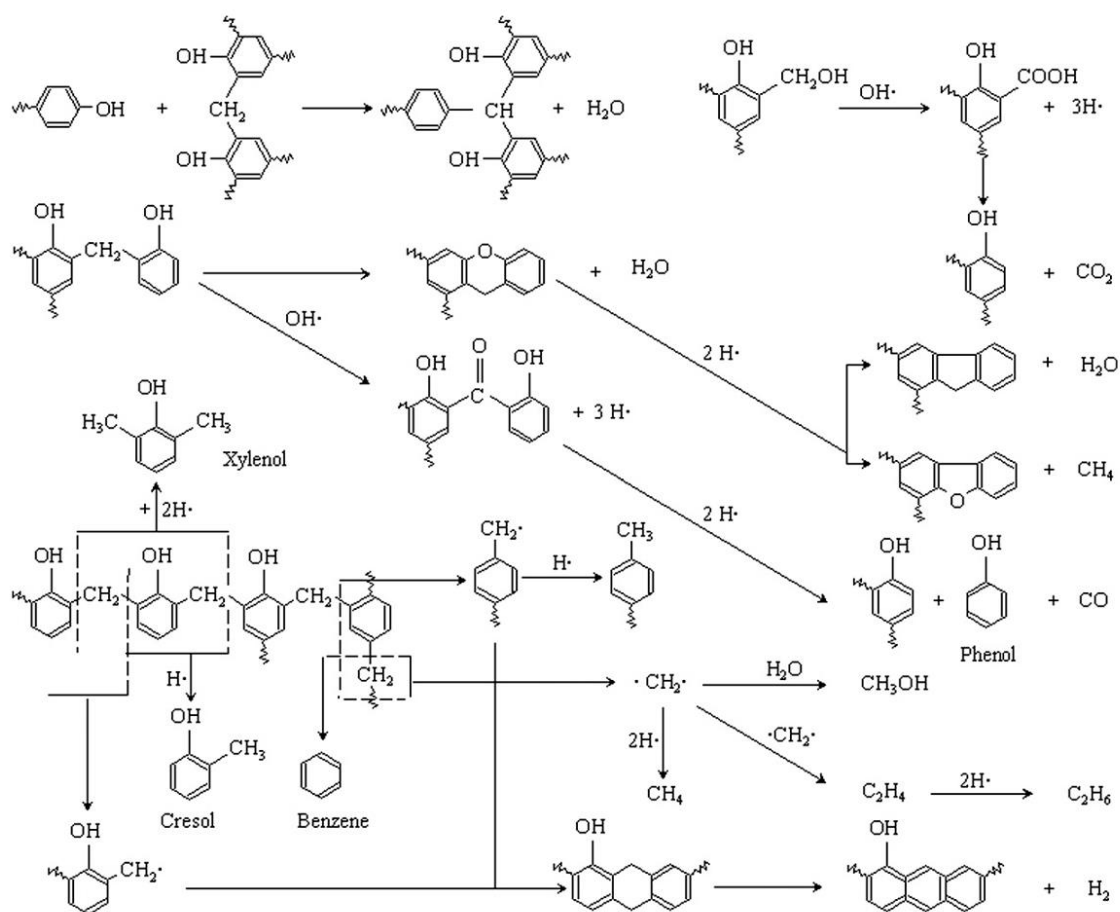
Le resine fenoliche termoindurenti (resoli) in particolare sono costituite da molecole di fenolo unite tra loro da ponti -CH<sub>2</sub>- .

### Pirolisi

La pirolisi della resina fenolica è la sua decomposizione in atmosfera inerte per effetto della temperatura; le catene si rompono, si ha emissione di composti volatili e il prodotto è un “chair” di carbonio amorfo.

La pirolisi della resina fenolo formaldeide (PF) è uno dei processi più critici nella manifattura di compositi in carbonio o affini. Durante questo processo, gli stress meccanici causati dall’emissione dei molti composti volatili e gli stress termomeccanici possono danneggiare in maniera pesante il manufatto da trattare. Dunque in bibliografia si possono trovare numerosi studi a riguardo (Haiyun Jiang; Kimberly A.), visto l’importanza dell’ottimizzare le variabili di processo al fine di ottenere un manufatto finale con le caratteristiche volute. In questo lavoro di tesi si è utilizzata la pirolisi della

fenolica in atmosfera inerte (Argon), per ottenere durante il processo termico, una distribuzione omogenea di carbonio (Chair) attorno ai cristalli di titania mesoporosa, favorendo così il successivo processo di carburizzazione e sinterizzazione. In questo paragrafo verranno analizzate brevemente le principali fasi della pirolisi della fenolica, anche se probabilmente, nel momento in cui si miscela insieme al precursore sol gel, come fatto da Zhen Xie, avvengono reazioni chimiche che modificano la struttura della fenolica, e di conseguenza la pirolisi del composto chimico potrebbe differire dalla pirolisi della resina fenolica pura.



**Figura 4.4.** Schema delle principali reazioni che avvengono durante la pirolisi della resina fenolica (Haiyun Jiang, 2012)

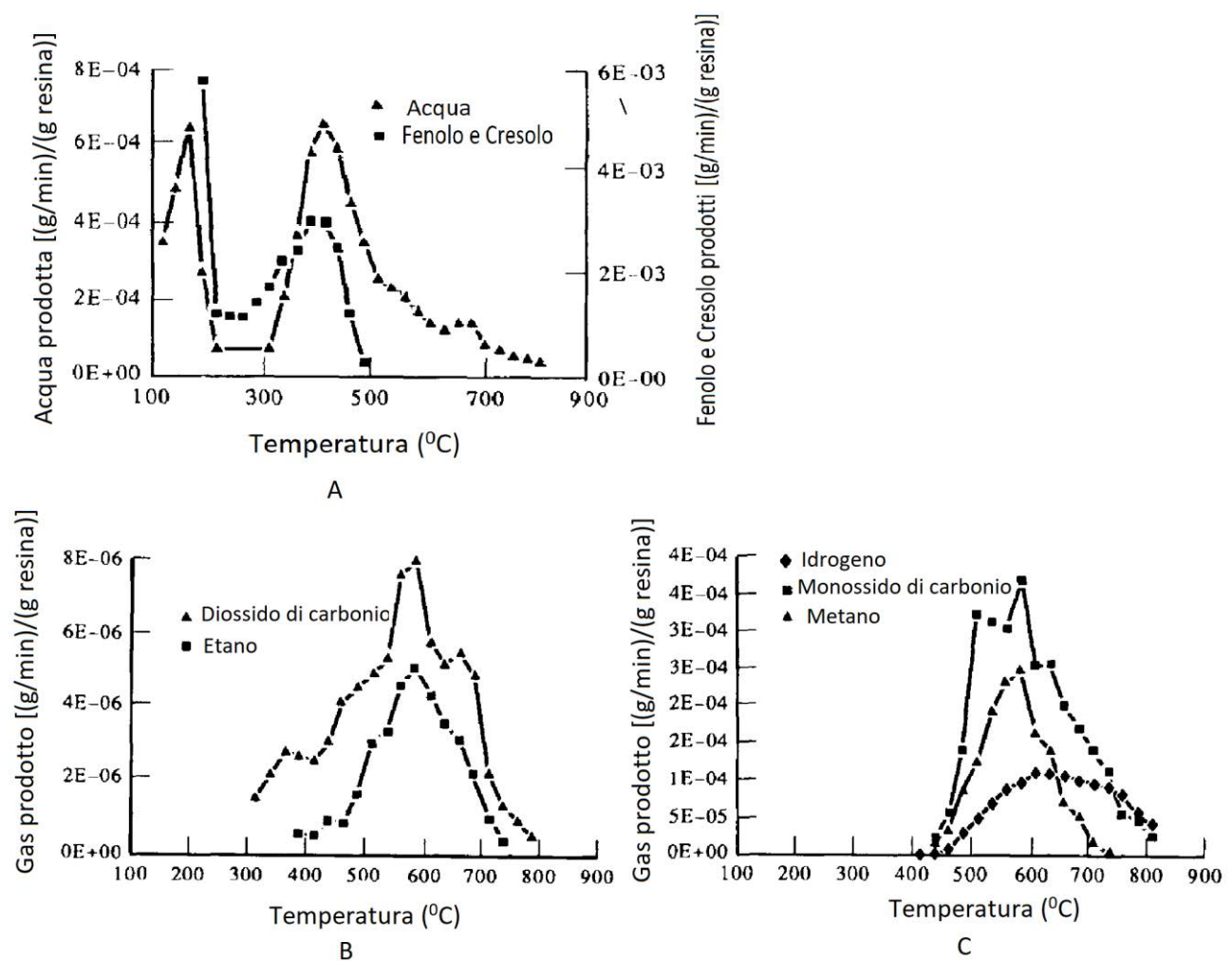
In un primo tempo, a temperature inferiori ai 450 [°C] si ha un'ulteriore reticolazione della resina per via della reazione di condensazione tra il metilene e l'ossidril del fenolo, con rilascio di acqua.

Dopo di che, salendo di temperatura, i ponti metilenici si rompono, generando così alcuni composti volatili come ad esempio molecole di fenolo o dei suoi derivati metilici.

I radicali dei gruppi ossidrilici che si formano forniscono un'atmosfera ossidante per metilene, la cui l'ossidazione provoca la formazione di monossido di carbonio e diossido di carbonio.

Da circa 500 [°C] inizia a formarsi idrogeno per via della rottura dei legami C-H dei ponti metilenici precedentemente formati e della resina originale; i gruppi ossidrilici reagiscono per condensazione tra loro, formando ponti C-O-C tra i fenoli e liberando metano.

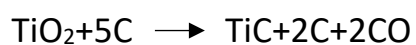
Con l'andare avanti della reazione, in quella che potremmo definire la terza fase della pirolisi, a circa 600-800 [°C] si rompono i legami dell'idrogeno con gli anelli benzenici, si libera idrogeno e tende a formarsi un "chair" di carbonio amorfo.



**Figura 4.5.** Grafici estrapolati dall'articolo di Kimberly A. Trick and Tony E. Saliba, rappresentanti i picchi di emissione al crescere della temperatura delle varie specie emesse durante la pirolisi della resina fenolica.

## 4.4 Sintesi via Sol-Gel di titanio con chair di carbonio e riduzione carbotermica in Argon (articolo Xie)

Reazione:



Rapporto molare dei reagenti:

**Tabella 4.2.** Tabella riportante i composti chimici utilizzati e il rapporto stechiometrico adottato.

Composto chimico	Formula chimica	Numero moli
Titanio Isopropossido	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	1
Etanolo	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	20
Acido Acetico	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	4
Acqua distillata	$\text{H}_2\text{O}$	6

Si preparano 3 soluzioni:

- 1) Si dissolve titanio isopropossido in etanolo; dopo di che si aggiunge acido acetico.
- 2) Si prepara una miscela di acqua distillata ed etanolo con valore di ph intorno a 3. Per far ciò si sono utilizzate sia le cartine tornasole che il pH-metro.
- 3) Si dissolve della resina fenolica in etanolo.



**Figura 4.6.** Le foto mostrano i 2 metodi adottati per il controllo del pH: a sinistra le cartine tornasole, mentre a destra il pH-metro elettronico.

#### 4.4.1 Procedimento seguito

- Si mescolano le soluzioni per circa 60 minuti.
- Successivamente si aggiunge la seconda soluzione alla prima, goccia a goccia. Il pH va mantenuto tra 3-3,5 servendosi di  $\text{HNO}_3$ .
- Si introduce la soluzione contenente resina fenolo formaldeide.
- Si agita il tutto a temperatura ambiente.
- Si versa la soluzione finale in un crogiolo di allumina si fa essiccare il tutto a 120 gradi per circa 1 ora in vuoto da pompa rotativa. ( $10^{-1}$  [mbar]).
- Si macina il materiale così ottenuto manualmente.
- Si preparano 5 wafer di diametro di 13 [mm] utilizzando la pressa manuale da 10 [ton] (740 [MPa]). Lo stampo viene mantenuto sotto pressione per 5 minuti.
- Quest'ultimi vengono allocati in un crogiolo di allumina e messi in fornace a 1450 gradi con una velocità massima di riscaldamento di 3,5 gradi al minuto, mantenendo il forno alla temperatura massima per 2 ore in atmosfera inerte (argon).

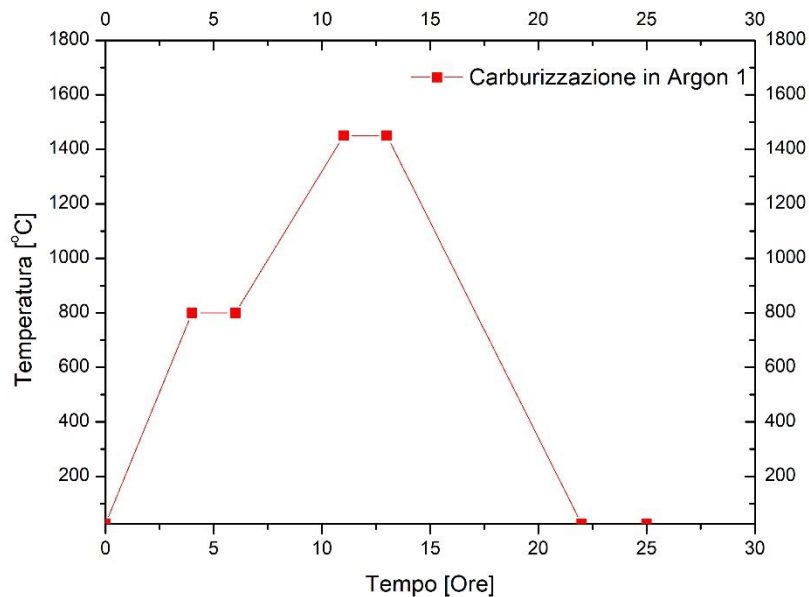
Per esser sicuri di aver evacuato completamente tutto l'ossigeno presente all'interno del forno, prima di partire con il trattamento termico, sono stati eseguiti dei cicli di vuoto (pompa rotativa  $10^{-1}$  [mbar]) seguiti da immissione di Argon. Dopodiché, mediante l'utilizzo di un flussimetro, il flusso di Argon è stato stabilizzato a 100 [ml] al minuto ed è stato avviato il trattamento termico.



**Figura 4.7.** Le foto mostrano il processo di stirring a sinistra e drying a destra.



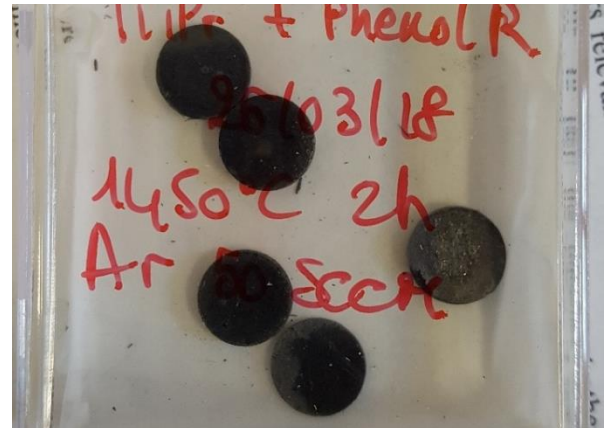
**Figura 4.8.** La foto a sinistra mostra il mortaio e pestello con cui è stata eseguita la macinazione, a destra è mostrato lo stampo da 13 [mm] utilizzato.



**Figura 4.9.** Andamento della temperatura di trattamento di carburizzazione effettuata in Argon.

Come si può notare dal grafico, durante la fase di riscaldamento, è stata fatta una sosta termica di 2 ore a 800 [°C]: questo per permettere la completa degradazione della resina fenolica. Da articoli in bibliografia o studi già condotti presso i L.N.L. (Laboratori Nazionali di Legnaro), si prevedeva la completa pirolisi della resina fenolica entro gli 800 [°C].





**Figura 4.10.** La foto a sinistra mostra il crogiolo contenente i verdi, prima del trattamento termico; nella foto di destra sono visibili 5 campioni che hanno subito il trattamento termico.

Ad una prima analisi i campioni sembrano avere buona consistenza, non si rompono maneggiandoli. La superficie appare ruvida, non perfettamente planare, di colore nero ma con delle sfumature grigiastre ai bordi (dovute ad il contatto con la piastra di grafite durante il trattamento termico, e quindi a disomogeneità chimica). Ad occhio nudo non sono evidenti cricche o grossi difetti.

Di seguito viene riportata la tabella contenente le misure dei campioni prima e dopo il trattamento termico:

**Tabella 4.3.** Caratteristiche del verde pressato e dei campioni dopo il trattamento termico.

Campione	Verde		Post trattamento termico			
	Peso [g]	Diametro [mm]	Peso[g]	Diametro [mm]	Spessore [mm]	Volume campione [cm <sup>3</sup> ]
001	0,52	13	0,215	10,21±0,03	2,60±0,06	0,213±0,006
002	0,4	13	0,167	10,41±0,05	1,94±0,03	0,165±0,004
003	0,375	13	0,156	10,26±0,03	1,95±0,02	0,161±0,003
004	0,375	13	0,156	10,31±0,04	1,93±0,01	0,160±0,002
005	0,18	13	0,073	10,31±0,03	0,95±0,04	0,079±0,003

Purtroppo non sono state effettuate le misure di diametro e spessore dei verdi, ma tali misurazioni sono state eseguite per il trattamento termico successivo con i verdi da 30 mm di diametro della stessa miscela. Nella tabella è stato omissso l'errore sperimentale sulla misura del peso ( $\pm 0,001$  g) dovuto alla sensibilità della bilancia adottata "Sartorius extend".

**Tabella 4.4.** Porosità percentuale campioni TiC (carburo di titanio).

Campioni	Perdita in peso relativa percentuale	Densità calcolata [g/cm <sup>3</sup> ]	Densità teorica TiC+2C [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosità percentuale
001	58,6 %	1,01 $\pm$ 0,03	3,396	70,2 $\pm$ 0,5%
002	58,25%	1,01 $\pm$ 0,02	3,396	70,25 $\pm$ 0,5%
003	58,4%	0,96 $\pm$ 0,02	3,396	71,6 $\pm$ 0,5%
004	58,4%	0,97 $\pm$ 0,01	3,396	71,4 $\pm$ 0,5%
005	59,4%	0,92 $\pm$ 0,04	3,396	72,9 $\pm$ 0,5%

La densità teorica del TiC è di 4,93 [g/cm<sup>3</sup>] mentre quella del C (grafite) è di 1,9 [g/cm<sup>3</sup>]. Ricordando la reazione chimica base,  $TiO_2+5C \rightarrow TiC+2C+2CO_{(g)}$ , partendo da una mole di ossido di titanio e una quantità di fenolica tale per poter ottenere, dopo pirolisi, 5 [moli] di carbonio, si ottiene 1 [mole] di carburo di titanio e 2 di carbonio. Di conseguenza la densità teorica del materiale finale (materiale composito costituito da carburo di titanio e grafite) può essere calcolata:

$$\rho_{TiC+2C} = f_1 \cdot \rho_1 + f_2 \cdot \rho_2 \quad (4.6)$$

Con:

- $f_1$ = frazione volumetrica TiC [cm<sup>3</sup>/moli]
- $\rho_1$ =densità teorica TiC [g/cm<sup>3</sup>]
- $f_2$ =frazione volumetrico 2C [cm<sup>3</sup>/moli]
- $\rho_2$ =densità teorica 2C [g/cm<sup>3</sup>]

Assumendo che venga prodotto una quantità di carbonio in peso pari al 45% del peso iniziale della resina fenolica, è stato calcolato il rendimento in peso dell'intero processo. Questo risulta essere circa del 105%: il peso stimato del composto finale risulta essere leggermente minore di quello realmente ottenuto.

Le motivazioni potrebbero essere varie e verranno verificate successivamente con le analisi di DTA-TGA e di XRD.



- 1) la quantità di carbonio ottenuta dalla decomposizione della fenolica, è stata superiore del 45% del peso iniziale della fenolica.
- 2) La reazione di carburizzazione non è arrivata a compimento, ed è rimasto del  $\text{TiO}_2$  o del  $\text{TiO}_x\text{C}$ ; questa ipotesi verrà successivamente verificata da un'analisi di DTA-TGA.
- 3) Il tubo di allumina utilizzato per il trattamento termico era molto sporco per via dei trattamenti effettuati da altri utenti precedentemente, di conseguenza potrebbero essersi depositati dei contaminanti sui campioni.
- 4) Dalla decomposizione della resina fenolica, poiché il trattamento è stato fatto in Argon e non in vuoto, potrebbero essere rimasti residui di carbonio idrogenato e composti di carbonio, ossigeno o idrogeno.

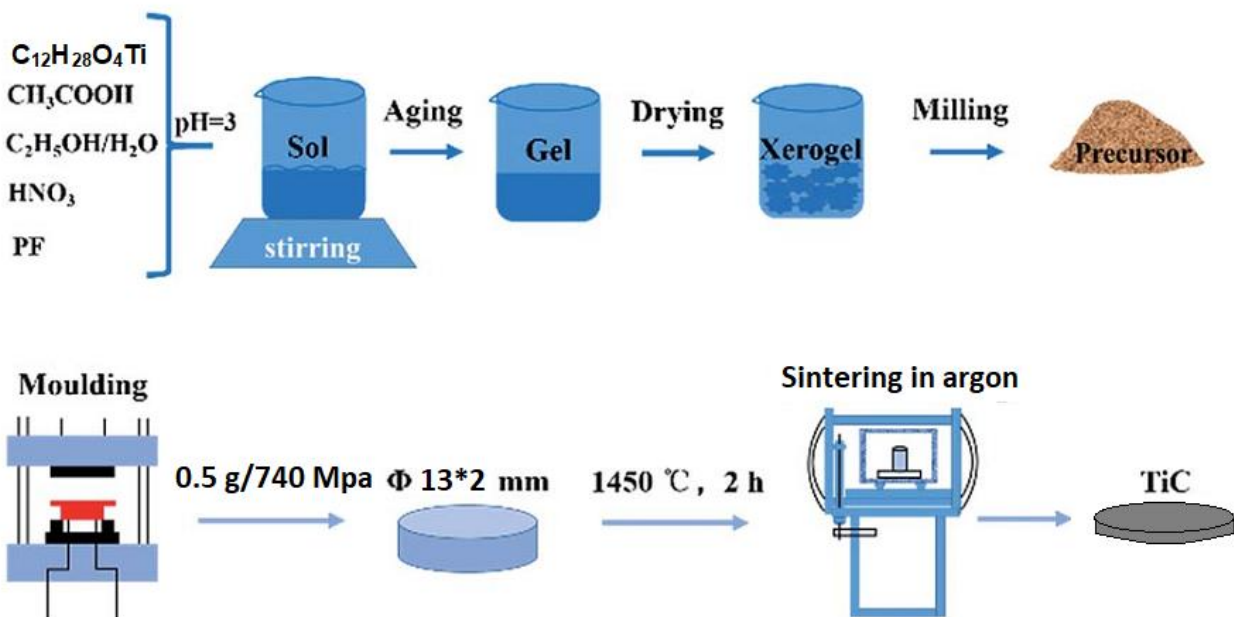


Figura 4.12. Schema riassuntivo del processo di sintesi adottato



## 4.5 Caratterizzazione e discussione risultati

### 4.5.1 Analisi di fisorbimento

Come prima cosa è stata calcolata l'Isoterma BET attraverso il Micrometrics ASAP 2020 "Surface area and porosity analyzer".

L'analisi di fisorbimento è stata svolta utilizzando due campioni da 13 [mm] "spezzati", ridotti in parti più piccole per poter entrare all'interno del tubo di analisi.

La massa complessiva del materiale analizzato è stata pari a 0,3396 [g].

La misura del peso è stata eseguita con una bilancia con incertezza sulla quinta cifra decimale.

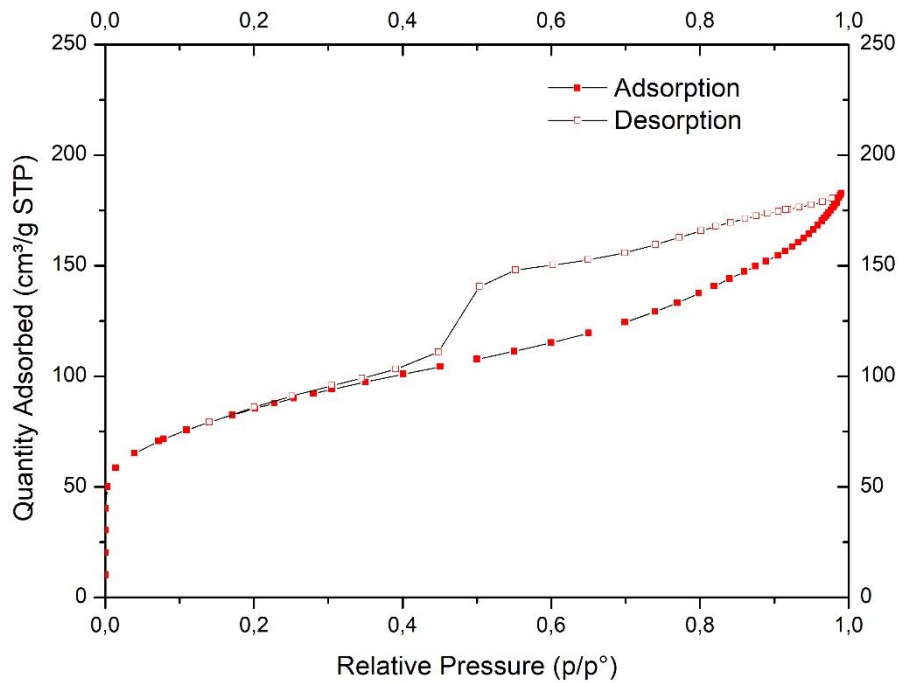
Data l'elevata quantità di micropori e mesopori presenti nel campione, è stato necessario ripetere l'analisi tre volte, per riuscire a mappare con precisione l'intera isoterma. La prima analisi è stata focalizzata solo sulla parte iniziale dell'isoterma, "il gradino"; la seconda è stata avviata da una pressione parziale di azoto di 0,0483 ( $p/p_0$ ), con l'intento di mappare l'isteresi in modo appropriato; l'ultima analisi è stata eseguita aumentando la dose di azoto (10 [cm<sup>3</sup>]) immessa nel sistema tra una rilevazione e l'altra, in modo da poter mappare per intero, seppur con meno sensibilità, isoterma.

Le curve di adsorbimento e di desorbimento sono riportate in fig. 4.13. La presenza di uno scalino iniziale molto marcato nell'isoterma BET, indica che la quantità di micropori è molto elevata.

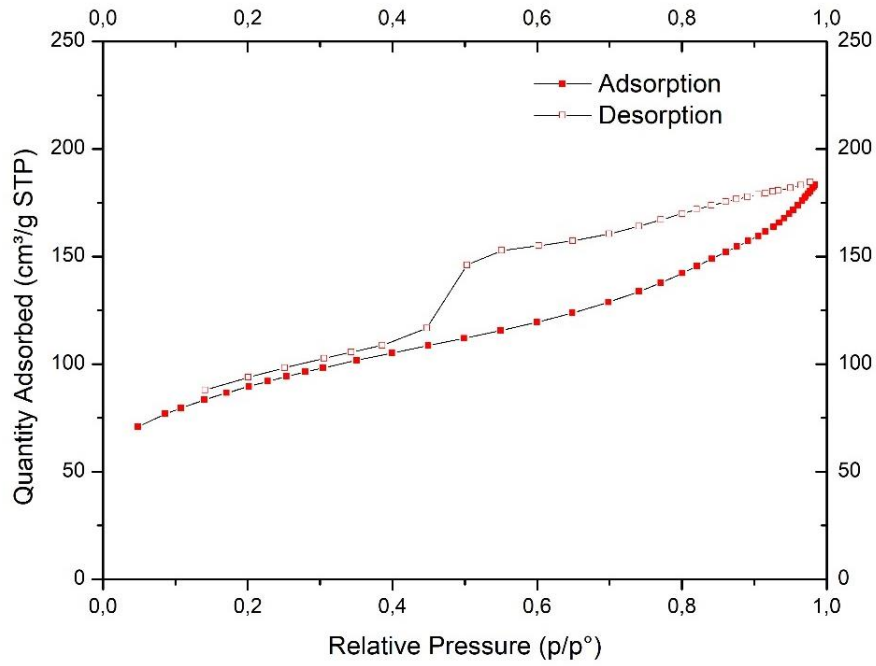
Nell'intervallo di pressione relativa tra 0,45 e 1 si può notare una isteresi marcata. Una isteresi di questo tipo solitamente sta a significare solidi formati dall'aggregazione di particelle di forma schiacciata che producono dei pori allungati con una distribuzione stretta di mesopori, come si può vedere dal 4.16. Ulteriori informazioni utili si ottengono dal grafico rappresentante la distribuzione dimensionale dei micropori riportato in fig. 4.17.

Le curve di distribuzione statistica della dimensione dei pori mostrano per i mesopori un picco per la dimensione di 3,87 [nm], mentre per i micropori un picco a 0,56 [nm]; tutto questo risulta concorde rispetto a quanto visto con l'*Isotherm linear plot*.

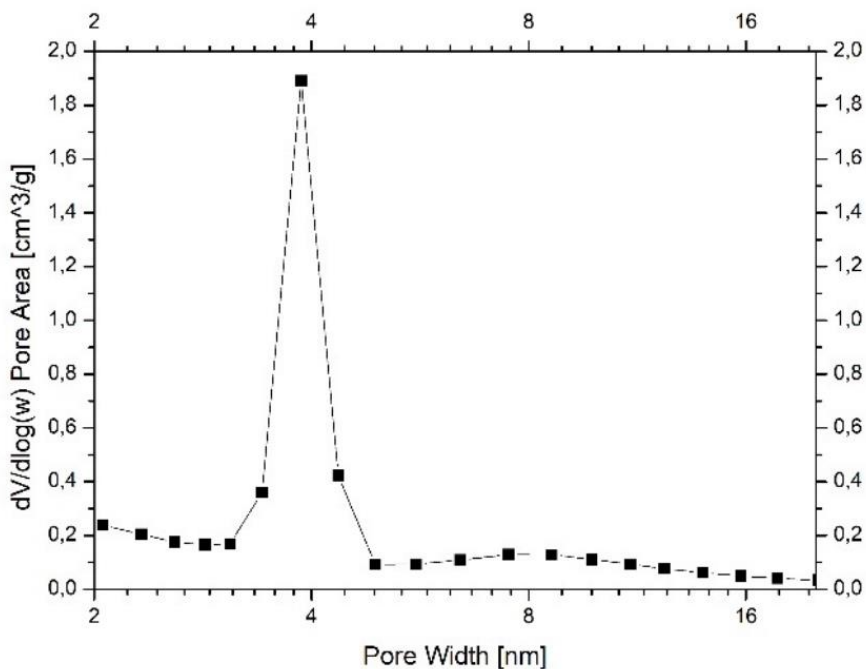
La “BJH Desorption cumulative surface area of pores between 1.7000 [nm] and 300.0000 [nm]” risulta uguale a  $246 \pm 2$  [m<sup>2</sup>/g] mentre il “t-Plot Micropore Area”, l’algoritmo che stima la superficie di micropori, risulta pari a  $79 \pm 2$  [m<sup>2</sup>/g].



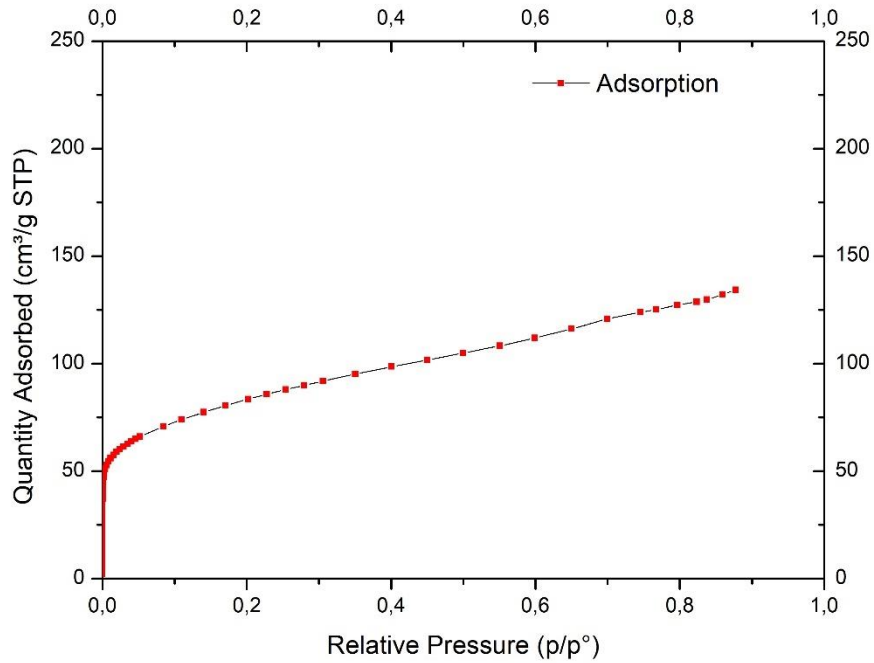
**Figura 4.13.** Isotherm linear plot per i campioni analizzati. Come già anticipato si può notare sia lo scalino iniziale, causato dalla presenza di micropori, sia l’isteresi, determinata dalla tipologia di mesopori presenti.



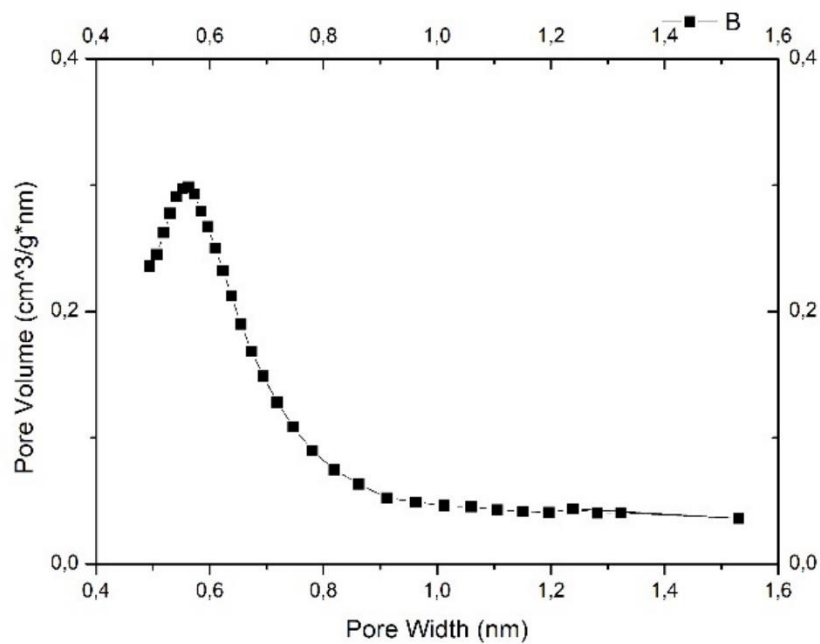
**Figura 4.14.** Isotherm linear plot per i campioni analizzati a partire da una pressione parziale di 0,0483 ( $p/p_0$ ), per focalizzare l'attenzione sull'isteresi dell'isoterma.



**Figura 4.15.** Distribuzione dimensionale dei mesopori.

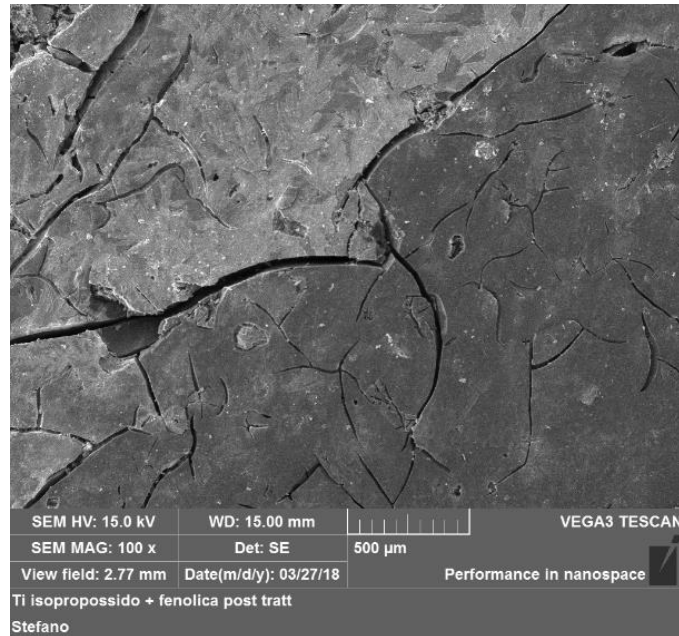


**Figura 4.16:** Parte iniziale dell'isotherm linear plot per i campioni analizzati, fino ad una pressione parziale di circa 0,9 ( $p/p_0$ ), per focalizzare l'attenzione sul "gradino iniziale" dell'isoterma, dovuto alla presenza di una grande quantità di micropori.



**Figura 4.17.** Distribuzione dimensionale dei micropori.

## 4.5.2 Analisi SEM ed EDS



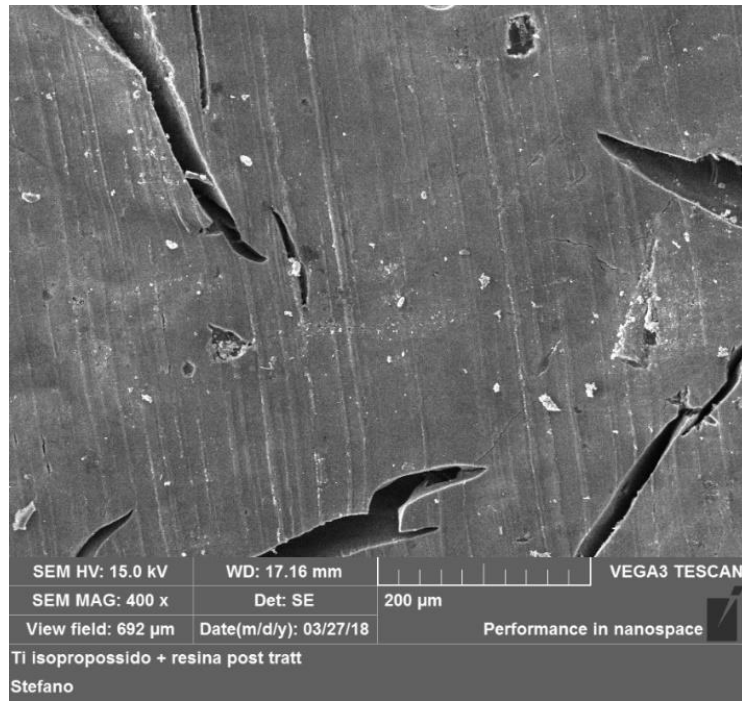
**Figura 4.18.** Foto SEM della superficie del campione dopo il trattamento a 1450 gradi, ingrandimento 100x.

La foto mette in evidenza delle regioni a differente contrasto sulla superficie del wafer (per semplicità soprannominate “regioni scure” e “regioni chiare”). Questo differente contrasto, dovrebbe essere causato da alcuni elettroni secondari, presenti nella parte che vediamo più chiara. Sono visibili facilmente inoltre, delle cricche non lineari e interconnesse tra loro.

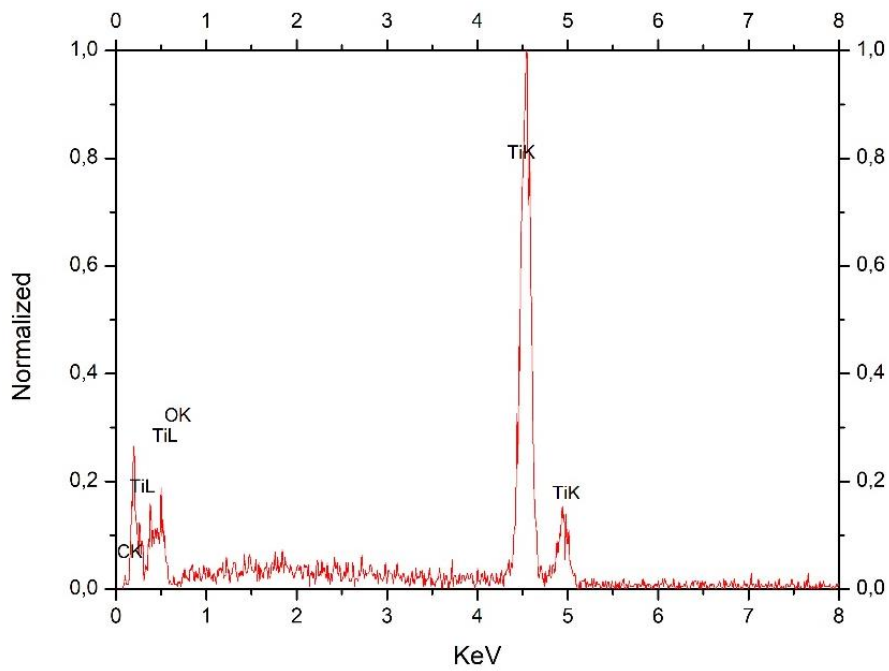
Per cercare di capire il perché della differente tonalità di grigio con cui vediamo le due parti, è stata fatta un’ analisi EDS su ciascuna di esse.

**Regione scura:**

La parte scura dovrebbe essere composta da carburo di titanio, visto la predominanza dei picchi caratteristici degli orbitali del titanio e del carbonio.



**Figura 4.19.** Foto SEM superficie, ingrandimento 100x

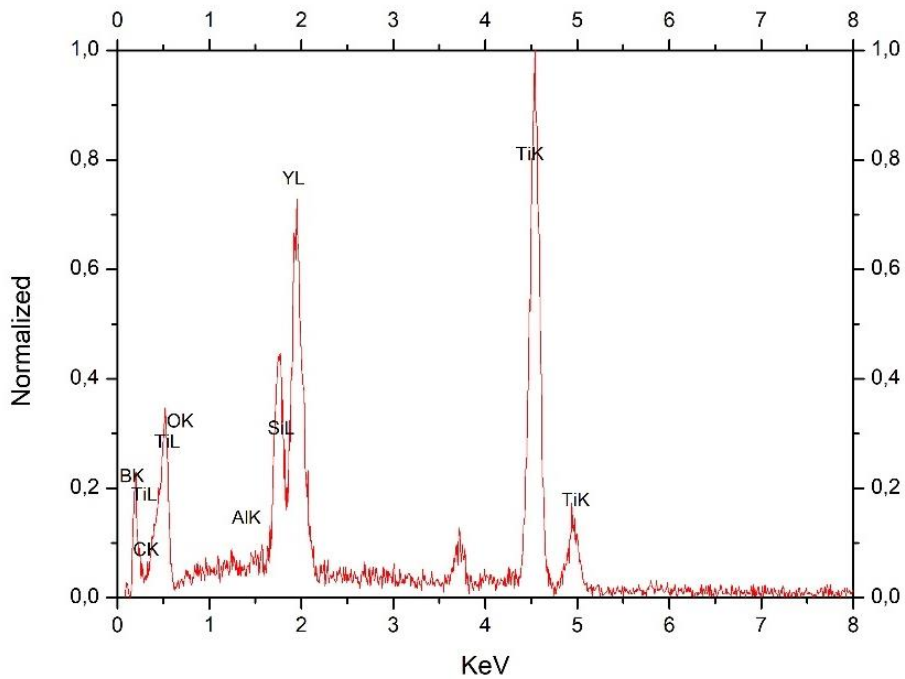


**Figura 4.20.** Spettro EDS regione scura.



**Regione chiara:**

La parte a maggiore contrasto potrebbe essere più isolante, infatti presenta elementi estranei, da contaminazione: una rilevante quantità di ossigeno, che suggerisce con molta probabilità la presenza di ossidi di superficie di lantanio e silicio.



**Figura 4.21.** Spettro EDS regione chiara.

### Sezione campione:

Si notano porosità chiuse e canali di interconnessione paralleli tra loro e alla superficie del wafer.

Nella parte centrale della sezione del wafer è maggiore la concentrazione di carbonio.

Si può notare come la parte superficiale del dischetto sia ricoperto da uno strato più chiaro:

questo potrebbe derivare dalla presenza di ossidi di contaminazione.

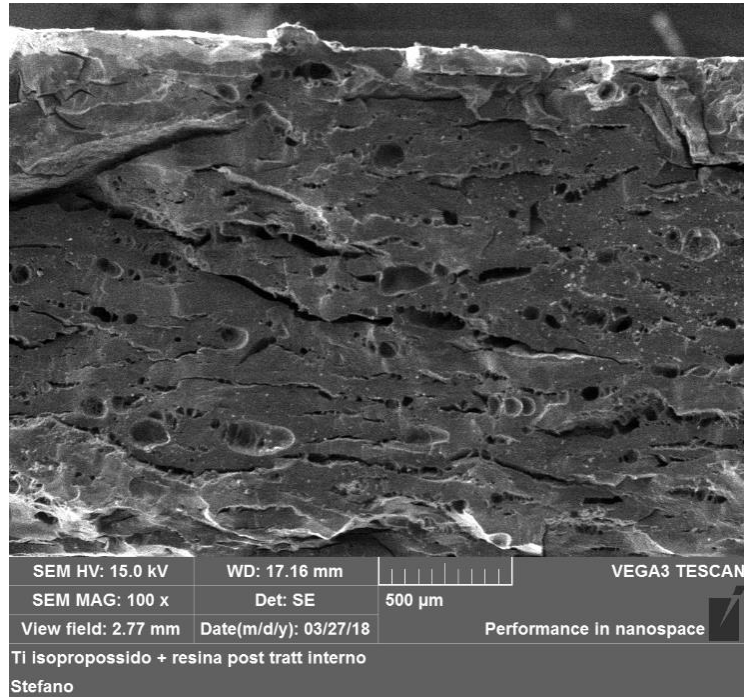


Figura 4.22. Foto SEM sezione, ingrandimento 100x.

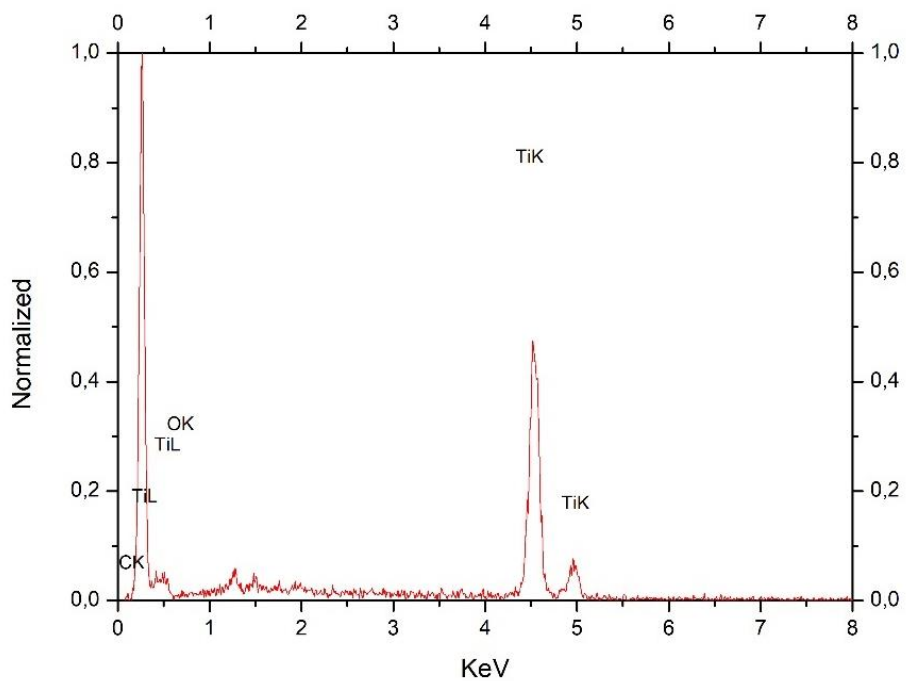
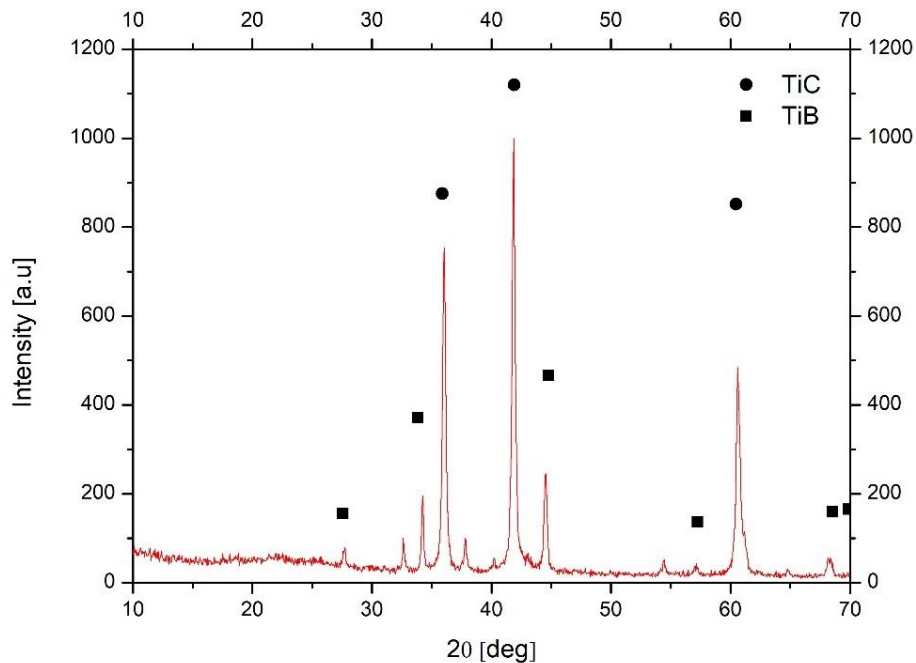


Figura 4.23. Spettro EDS sezione.

### 4.5.3 Analisi XRD



**Figura 4.24.** Spettro X.R.D. campione ridotto in polvere.

Come si evince dal grafico la carburizzazione è avvenuta ed è giunta a compimento in quanto non si riesce ad apprezzare ossido di titanio residuo. C'è da dire però che infime quantità potrebbero essere presenti ma non rilevabili dallo strumento poiché sotto la soglia di sensibilità dello stesso (< 4% in peso).

L'analisi di diffrazione ci informa anche della presenza di una discreta quantità di boruro di titanio (circa 15 % in peso); ciò dovrebbe essere dovuto alla presenza di residui dei precedenti trattamenti termici all'interno del tubo di allumina utilizzato per il trattamento termico. La parziale borurazione potrebbe aver fatto sì che il carbonio amorfo, e quindi non rilevabile con la tecnica dell'X.R.D., sia maggiore del quantitativo previsto, e questo dovrebbe spiegare il perché si è avuta una perdita in peso del 5% inferiore rispetto al valore aspettato dai calcoli stechiometrici.

Da subito, i risultati del processo descritto in questo capitolo sono risultati promettenti, ma prima di giungere a conclusioni affrettate, sono stati saggiati anche altri percorsi possibili; essi sono trattati nel prossimo capitolo. Si può però anticipare che è risultato vincente il procedimento di cui si è parlato in questo capitolo, e pertanto sarà oggetto di approfondimento le capitolo terminale della tesi.



## CAPITOLO 5

# Sintesi e caratterizzazione di TiO<sub>2</sub> mesoporosa nanostrutturata attraverso tecnica sol-gel modificata e sintesi idrotermale

Questo capitolo è incentrato sulla produzione di polvere di titania mesoporosa. E' stata messa a punto della polvere nanometrica mesoporosa di biossido di titanio, con l'obbiettivo di verificare sperimentalmente se miscelandola con grafite nanometrica mesoporosa o grafite micrometrica si ottenesse un risultato migliore di quello ottenuto nel precedente lavoro di tesi eseguito da Paolo Todesco nel 2017 presso i L.N.L. Quest'ultimo, infatti, aveva ottenuto un target con buone proprietà meccaniche ed una superficie specifica di circa 37 [m<sup>2</sup>/g] miscelando polvere commerciale di biossido di titanio micrometrica non mesoporosa con grafene.

### 5.1 Biossido di titanio e sintesi idrotermale

Il biossido di titanio è un composto chimico presente in natura con formula TiO<sub>2</sub>, che possiede 5 polimorfismi: rutilo, anatasio e la brookite sono i più diffusi, mentre la Akaogiite e il Biossido di titanio (B) sono più difficili da trovare o ottenere (Banfield & Veblen, 1992).

L'Anatasio e il Rutilo sono tetragonali, mentre la brookite è ortorombico. In tutti i polimorfismi citati, il titanio coordina otto atomi di ossigeno, ma la posizione degli ottaedri differisce da fase a fase.

- La struttura del rutilo è la più densa e stabile, e la sua cellula unitaria è la più piccola; una cella elementare di rutilo è costituita da due unità di formula ed i suoi parametri reticolari sono:  $a = 0,459$  [nm] e  $c = 0,296$  [nm]; la densità ideale è di 4,13 [g/cm<sup>3</sup>]
- L'Anatasio ha quattro unità di formula per cella elementare, con  $a = 0,379$  [nm] e  $c = 0,951$  [nm]; la densità ideale è di 3,79 [g/cm<sup>3</sup>]
- La Brookite infine ha otto unità di formula per cella con  $a = 0,917$  [nm],  $b = 0,546$  [nm] e  $c = 0,514$  [nm]; la densità ideale è di 3,99 [g/cm<sup>3</sup>]

La forma cristallina più stabile, anche a temperatura ambiente è il Rutilo, mentre Anatasio e Brookite sono metastabili.

Generalmente però, tramite sintesi Sol-Gel si ottiene Anatasio, e solo calcinando a temperature superiori ai 700 [°C], ai bordi dell'Anatasio si ha nucleazione del Rutilo contemporaneamente all'accrescimento degli stessi grani di Anatasio.

Come si è appena detto, Anatasio e Rutilo sono costruiti da ottaedri coordinati da un atomo centrale di titanio; questi ottaedri sono disposti in catene e condividono alcuni bordi tra loro.

Mentre però gli ottaedri di Anatasio condividono quattro spigoli e formano catene a zig-zag parallele al piano cristallografico [221], gli ottaedri di Rutilio condividono solo due spigoli e formano catene parallele al piano [001]. La transizione irreversibile da Anatasio (fase metastabile) a Rutilio (fase stabile), avviene quindi attraverso la rotazione della metà degli ottaedri (R. Lee Penn,1999) solo se il cambiamento di fase sia permesso termodinamicamente, ovvero il  $\Delta G$  a seguito della nucleazione della nuova fase deve risultare minore di zero.

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 g_v + 4\pi r^2 g_s + \frac{4}{3}\pi r^3 g_e \quad (5.1)$$

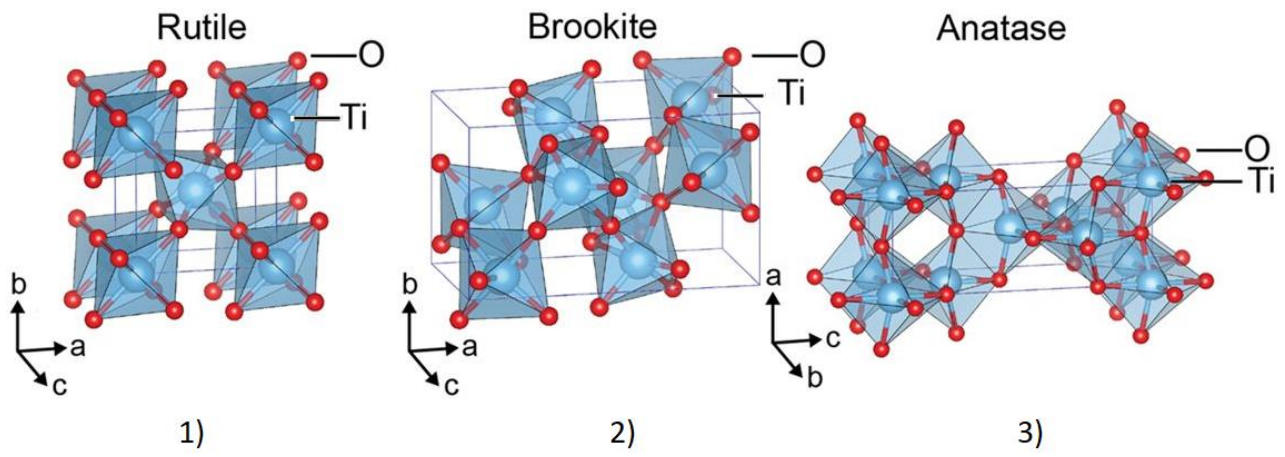
Con:

- $r$  è il raggio del nucleo embrione;
- $g_v$  è la differenza dell'energia libera di volume (per unità di volume) e generalmente è una quantità negativa (energia rilasciata durante la trasformazione);
- $g_s$  è l'energia di superficie (per unità d'aria) necessaria per creare una nuova superficie ed è una quantità positiva;
- $g_e$  è un'altra energia di volume che tiene in conto gli effetti sia della microstruttura che delle tensioni alle quali sono sottoposti i nuclei in formazione.

Dalla formula 5.4 si può dunque ricavare l'espressione per il raggio critico,  $r_c$ , oltre il quale la  $\Delta G$  risulta minore di 0 e quindi la transizione di fase risulta possibile:

$$r_c = -2 \frac{g_s}{g_v + g_e} \quad (5.2)$$

Come è evidente in letteratura (Krishnankutty-Nair P. Kumar,1995), l'Anatasio ha un'energia superficiale minore e quindi un minore raggio critico del Rutilo; proprio per questa motivazione quando si sintetizzano delle cristalliti nanometriche attraverso metodo Sol Gel, non si ottiene Rutilo ma Anatasio.



**Figura 5.1.** Rappresentazione spaziale degli ottaedri coordinati dal Titanio a formare le celle elementari del Rutile (1), Brookite (2), Anatasio (3).





## 5.2 Procedimento di sintesi (E.C. Muniz)

Per produrre polvere nanometrica di titanio si è preso spunto dal procedimento seguito da E.C. Muniz, ovvero si è utilizzata una tecnica Sol-Gel leggermente diversa da quella descritta nel capitolo 4 di questo lavoro. Si è utilizzato sempre come precursore il Titanio Isopropossido, ma al posto dell'etanolo si è utilizzato il 2-propanolo come solvente, ed è stata aggiunta acqua con un rapporto moli acqua/moli  $Ti(OiPr)_4$  inferiore rispetto al procedimento Xie, pari a 2; inoltre è stato utilizzato un surfattante non ionico per stabilizzare e controllare ulteriormente la reazione di condensazione e gelificazione e rendere possibile la formazione di una polvere nanometrica mesoporosa. Una volta ottenuto il Gel, si è proceduto con il processo di sintesi idrotermale.

Il termine "idrotermale" deriva dalle Scienze della Terra, e indica un processo in regime di alte pressioni e temperature in presenza di acqua. Con questa metodologia possono essere prodotte polveri ceramiche attraverso reazioni chimiche in soluzioni acquose mediante la simultanea applicazione di calore e pressione, in presenza di un catalizzatore acido o alcalino (SHIGEYUKI SO – MIYA\* and RUSTUM ROY,2000). Il dispositivo utilizzato generalmente quando si effettua una sintesi idrotermale è chiamato autoclave o bomba. Questo è un recipiente in acciaio inox AISI 316 a chiusura ermetica, che è in grado di resistere a pressioni interne molto elevate. Posto all'interno di un forno, viene riscaldata la soluzione acquosa presente al suo interno, e per la legge di Van der Waal la pressione interna aumenta.

La particolarità di questo processo sta nel fatto che in condizioni idrotermali l'acqua può essere considerata come un solvente ancora più efficace, che può dissolvere anche entità non polari. Questa particolare caratteristica abbassa l'energia di attivazione necessaria alla formazione delle fasi finali, che altrimenti si formerebbero soltanto se trattate ad elevate temperature nel caso di reazioni convenzionali allo stato solido.

### 5.2.1 Procedimento:

- Vengono preparate due soluzioni:
  - 1) 1 mole di titanio Isopropossido con aggiunta di 1 [mole] di acido acetico anidro; questo viene fatto per rallentare le reazioni di condensazione e gelificazione. Viene poi utilizzato 0,01 [mole] di NIS, TRITON X-100, un surfattante della Aldrich di formula  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{-O-CH}_2\text{CH}_2)_n\text{-OH}$ , con  $n=9-10$  e PM medio 647.
  - 2) 2 moli di  $\text{H}_2\text{O}$  in 2-propanolo.
- Le due soluzioni, dopo 60 minuti di agitazione, vengono mescolate insieme; in questo modo si ottiene un gel opalescente.
- Viene mescolato il tutto per circa 24 ore per far in modo che la condensazione del precursore modificato sia massima.
- Dopo di che, il gel viene messo a peptizzare a  $80\text{ [}^\circ\text{C]}$  e viene aggiunta acqua per compensare la perdita per evaporazione di alcool.
- La dispersione viene trasferita in un crogiolo di acciaio per poter eseguire il trattamento isoterma a  $200\text{ [}^\circ\text{C]}$  e  $15\text{ [bar]}$  per circa 15 ore. In questo modo si ottiene una dispersione concentrata di Anatasio.



**Figura 5.2.** Foto raffigurante l'autoclave in acciaio utilizzata per poter effettuare il trattamento idrotermale a  $200\text{ [}^\circ\text{C]}$  e  $15\text{ bar}$  di pressione.

- Attraverso una centrifuga viene separato per sedimentazione l'Anatasio dalla parte liquida meno densa; vengono fatti dei cicli di pulizia dell'anatasio ottenuto con etanolo.



**Figura 5.3.** Foto raffigurante la centrifuga ROTOFIX 32 utilizzata per sedimentare l'Anatasio.

- A questo punto il corpo di fondo contenente Anatasio viene messo in un crogiolo di allumina ed asciugato a circa 100 [°C] in una stufa da vuoto per 2 ore.
- Infine la polvere ottenuta è stata divisa in parti uguali per poter effettuare una serie di trattamenti termici in aria a temperature diverse e per poter caratterizzare chimicamente e fisicamente i vari campioni ottenuti. In particolare sono stati preparati per la successiva fase di caratterizzazione cinque campioni:
  - a) TiO<sub>2</sub> essiccata in vuoto a 100 [°C] ma non calcinata ("TiO<sub>2</sub> Muniz 100");
  - b) TiO<sub>2</sub> calcinata a 300 [°C] ("TiO<sub>2</sub> Muniz 300");
  - c) TiO<sub>2</sub> calcinata a 500 [°C] ("TiO<sub>2</sub> Muniz 500");
  - d) TiO<sub>2</sub> calcinata a 700 [°C] ("TiO<sub>2</sub> Muniz 700");
  - e) TiO<sub>2</sub> calcinata a 900 [°C] ("TiO<sub>2</sub> Muniz 900");



## 5.3 Caratterizzazione e discussione risultati

### 5.3.1 Analisi di fisorbimento

L'analisi di fisorbimento della polvere di biossido di titanio prodotta con sintesi idrotermale ha evidenziato un'alta superficie specifica, di circa  $180 \text{ [m}^2/\text{g]}$ , che va calando fino ad annullarsi, all'aumentare della temperatura del successivo trattamento di calcinazione fig.5.5. Nel grafico mostrato in fig. 5.4 sono riportate tutte le isoterme dei vari campioni analizzati:

Le prime tre isoterme dall'alto (rispettivamente appartenenti ad i campioni a, b, c) mostrano il fenomeno dell'isteresi di tipo H2, significante una struttura mesoporosa omogenea e con pori di diametro all'interno di un range ristretto, mentre le altre due isoterme sono schiacciate e quasi coincidenti all'asse delle ascisse indicando un'assenza quasi totale di mesoporosità. Nell'intervallo tra i  $500\text{-}700 \text{ [}^\circ\text{C]}$  si assiste ad un collasso quasi completo della struttura porosa, in parte legato all'accrescimento dei grani di Anatasio ed in parte legato alla nucleazione del Rutilio che inizia ad avvenire in questo range di temperatura (ricordiamo che la transizione Anatasio-Rutilo è una transizione da fase metastabile a fase stabile, e quindi non avviene ad una precisa temperatura).

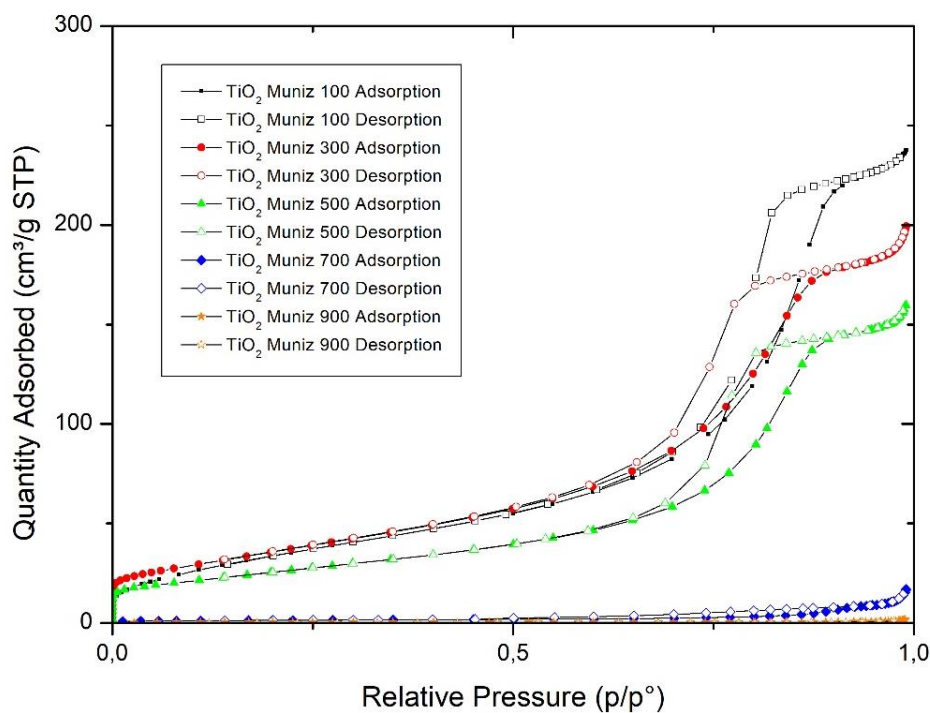
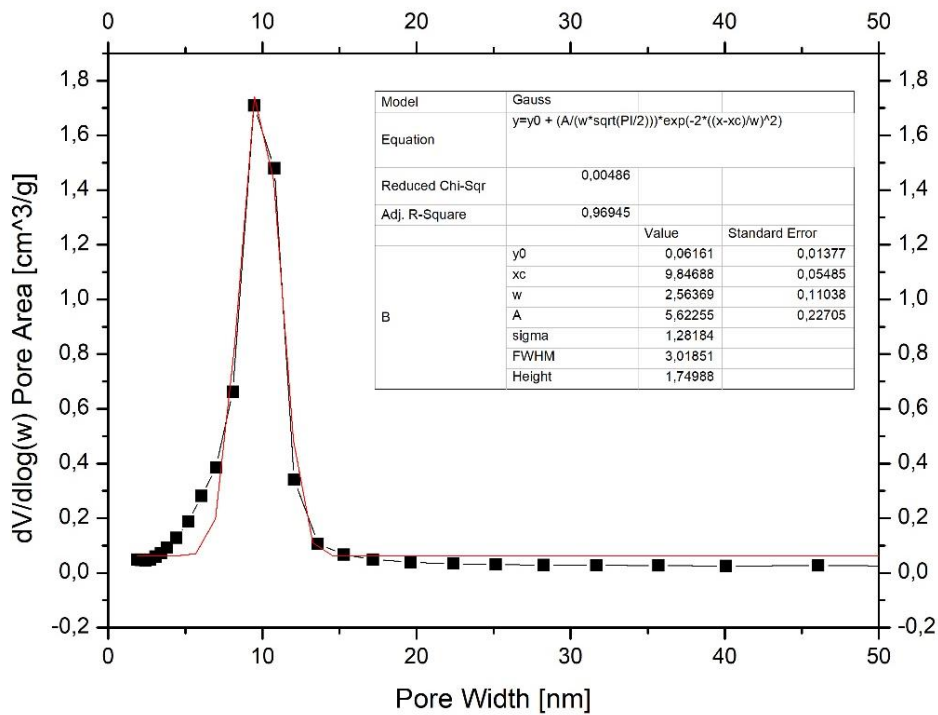
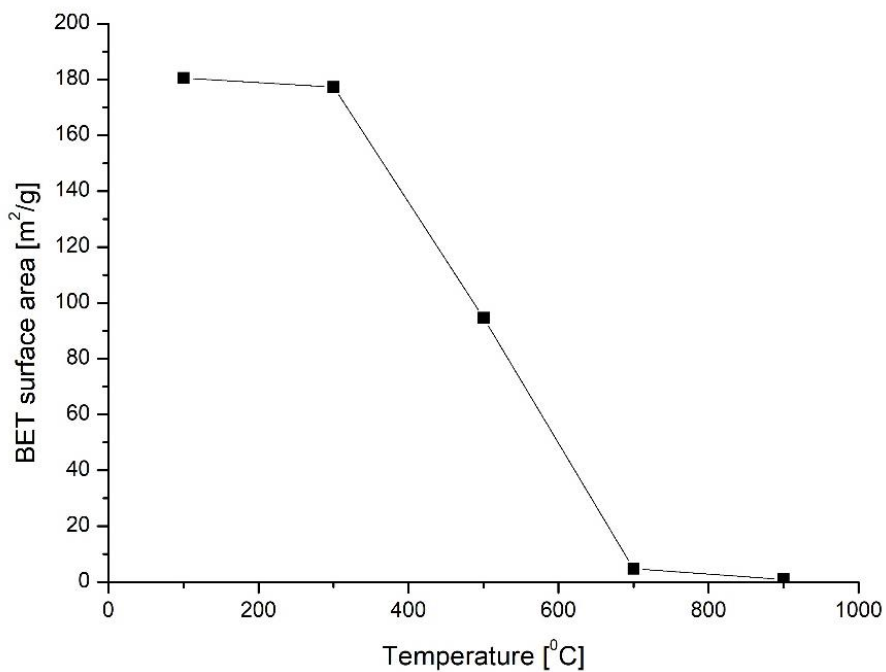


Figura 5.4. Grafico delle isoterme dei campioni calcinati a temperature differenti.



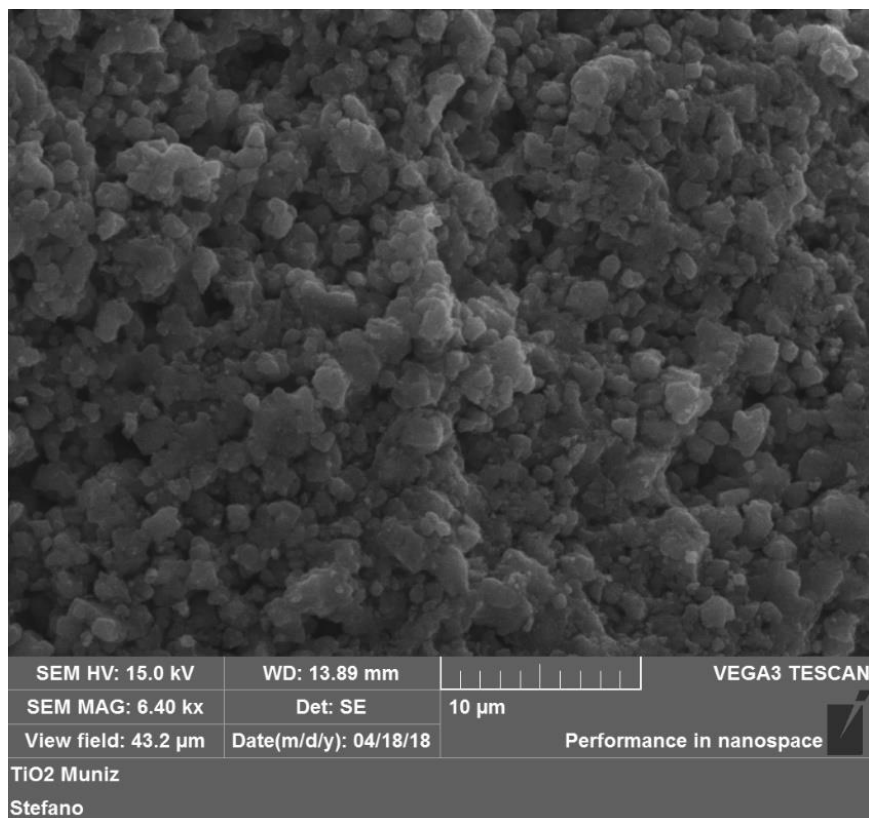
**Figura 5.4.** Grafico prodotto dall' algoritmo BJH Desorption raffigurante la distribuzione media del diametro dei pori riferito al campione prodotto per sintesi idrotermale ed essicato a 100 [°C].



**Figura 5.5.** Grafico riportante la BET surface area dei campioni trattati a temperature diverse.

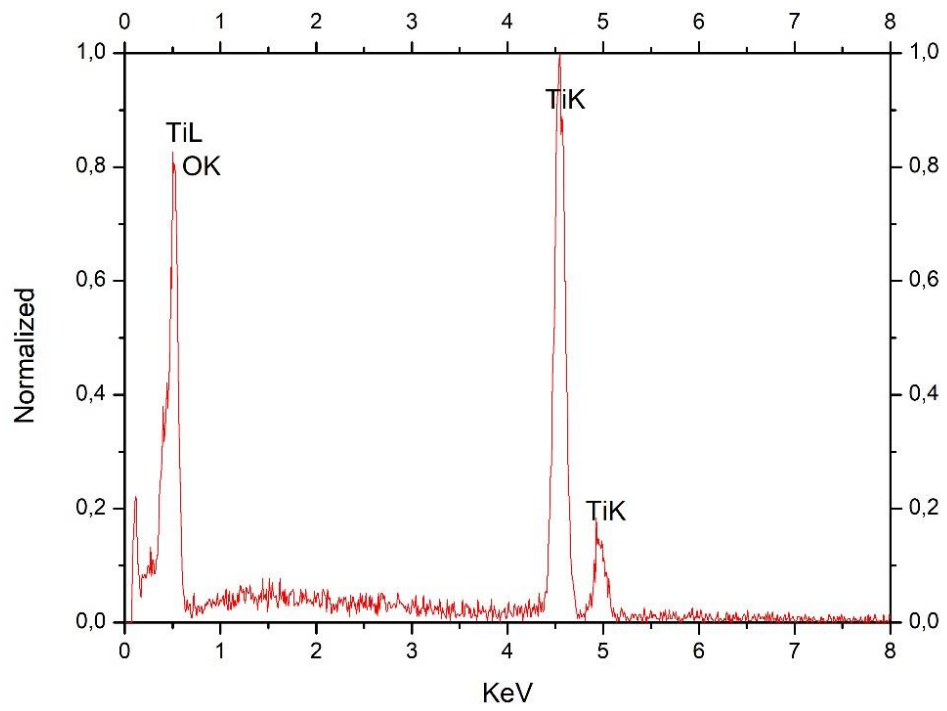
### 5.3.2 Analisi SEM ed EDS

Dalla foto scattata con il microscopio elettronico e mostrata in fig. 5.6 è possibile osservare degli aggregati omogenei di particelle con conformazione regolare. Ciò è sintomo del fatto che la nucleazione è avvenuta in maniera controllata e regolare a seguito del processo idrotermale.



**Figura 5.6.** Foto SEM polvere di biossido di titanio dopo trattamento idrotermale ed essiccazione a 100 [°C] in vuoto, ingrandimento 6400x

È stata eseguita anche un'indagine EDS, il cui grafico (fig. 5.7) mostra in maniera evidente i picchi relativi alle transizioni energetiche degli atomi di ossigeno e di titanio, mentre sono assenti quelli relativi all'atomo di carbonio. Questo suggerisce che si siano formati i cristalliti di Anatasio e che le molecole organiche provenienti dal precursore, dai solventi utilizzati e dai surfattanti siano state eliminate quasi del tutto; ciò verrà poi confermato dall'analisi XRD e FTIR.

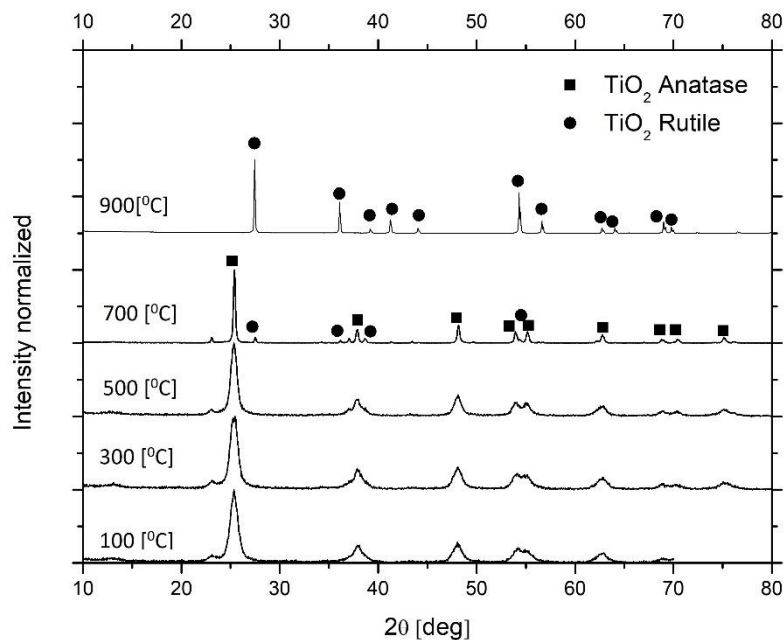


**Figura 5.7.** Grafico E.D.S. relativo alla foto S.E.M fig. 5.6



### 5.3.3 Analisi XRD

Nel grafico riportato in fig. 5.8 sono riportati gli spettri dei vari campioni analizzati. Il primo spettro partendo dal basso, ovvero quello relativo alla polvere successiva al trattamento idrotermale ma non calcinata, indica già la presenza di cristalliti di Anatasio e di una fase amorfa. Con l'aumentare della temperatura di calcinazione, l'altezza del background dello spettro diminuisce ed i picchi caratteristici dell'Anatasio diventano più pronunciati e stretti; questo sta ad indicare che diminuisce la fase amorfa, probabilmente si ha la volatilizzazione di alcuni residui dei precursori Sol-Gel utilizzati, e le cristalliti di Anatasio si accrescono. Nello spettro (il penultimo dall'alto) relativo al campione calcinato a 700 [°C], si possono osservare anche alcuni picchi caratteristici del Rutilo, quindi tra 500-700 [°C] parallelamente all'accrescimento dei grani di Anatasio è avvenuta la nucleazione della nuova fase.



**Figura 5.8.** Grafico XRD riportante gli spettri dei campioni calcinati a temperature diverse (non trattato (100[°C]), 300 [°C], 500 [°C], 700 [°C], 900 [°C]).

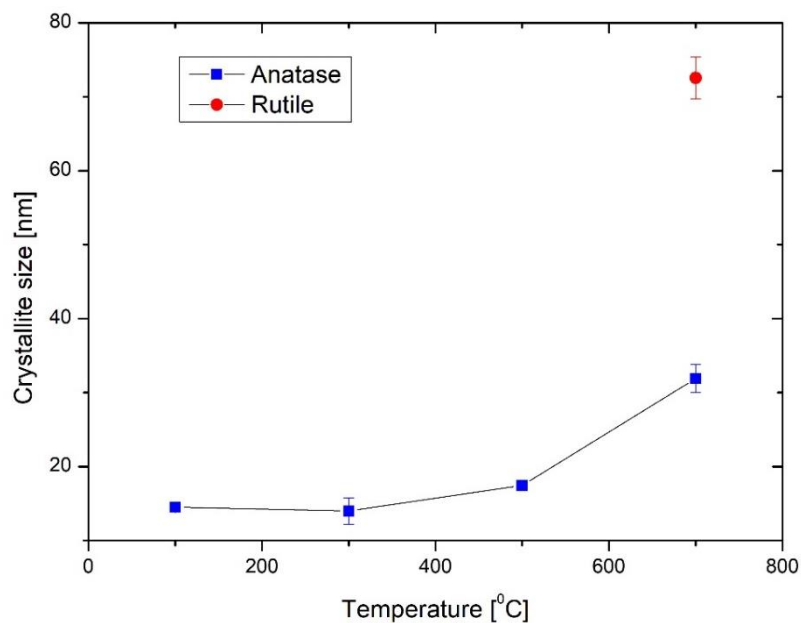
Le dimensioni dei cristalliti sono state calcolate usando l'equazione di Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad (5.3)$$

Con:

- $B_{hkl}$  è la larghezza a metà altezza (FWHM) del picco dello spettro XRD rappresentante il piano cristallografico [h,k,l]. Grazie ad una funzione del software "OriginPro", i dati sono stati acquisiti in maniera semiautomatico per tutti i picchi presenti nello spettro.
- $\theta$  è l'angolo di rifrazione, espresso in radianti, che si riferisce al picco di cui si è calcolato il  $D_{hkl}$
- $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica emessa dalla macchina radiografa in uso, ed è pari alla lunghezza d'onda caratteristica dell'orbitale K del rame (Cu K).
- K è una variabile che può variare tra 0,9 e 1,4 e dipende da vari fattori inclusa la forma dei cristalliti primari. Per calcolare l'evoluzione del diametro delle particelle di diossido di titanio prodotte con metodo Sol-Gel, è stata assunta uguale a 1.38 (Krishnankutty-Nair P. Kumar, 1995).

Dallo spettro XRD, per estrapolare la dimensione dei cristalliti, si è rilevata la  $B_{hkl}$  di ogni picco caratteristico dell'anatase o rutile, quindi si è proceduto al calcolo dei rispettivi  $D_{hkl}$  ed infine si è fatta una media tra tutti i valori ottenuti.



**Figura 5.9.** Grafico rappresentante la dimensione media delle cristalliti dei campioni trattati a temperature diverse (non trattato (100[°C]), 300 [°C], 500 [°C], 700 [°C]).

### 5.3.4 Analisi FTIR

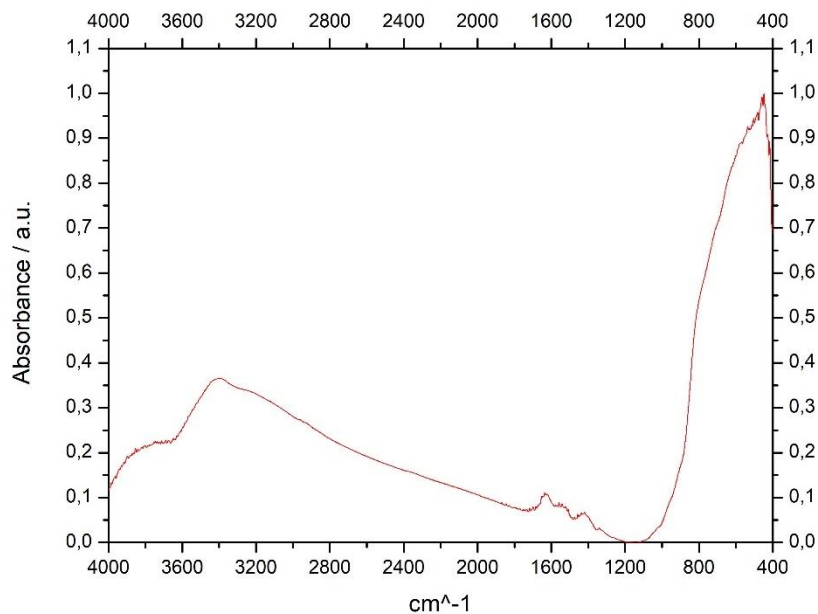


Figura 5.19. Spettro FT-IR della polvere dopo trattamento idrotermale ed essiccazione in vuoto a 100 [°C].

Dall'analisi dello spettro e un confronto con la bibliografia (J M Gómez de Salazar *et al*, 2016) risulta:

- Banda larga di assorbimento nel range 3400-3200 [cm<sup>-1</sup>] – assegnata allo *stretching* degli OH chemiassorbiti nella superficie del campione.
- Picco al numero d'onda 1625 [cm<sup>-1</sup>] – dovuto al H-O-H *bending* delle molecole d'acqua adsorbite.
- Picco intorno a 1400 [cm<sup>-1</sup>] – *bending* del gruppo O-H, associato allo stretching visto sopra.
- Banda molto intensa e larga tra 500 e 750 [cm<sup>-1</sup>] – relativa alla vibrazione del legame O-Ti-O o Ti-O (quest'ultimo più propriamente a 600 [cm<sup>-1</sup>]) (McDavitt 1964).

### **5.3.5 Conclusioni**

Una volta caratterizzati i vari campioni, si è optato per scegliere come polvere da miscelare con carbonio per la successiva riduzione carbotermica la “Muniz 300”, ovvero la polvere calcinata a 300 [°C]. E’ vero che la polvere non calcinata presentava una mesoporosità leggermente maggiore, ma come abbiamo visto nel paragrafo precedente, presentava ancora dei residui organici e dei gruppi -OH adsorbiti fisicamente o chimicamente. Calcinare la polvere a 300 [°C] sembrava quindi un buon compromesso tra l’eliminare i residui organici rimasti e il preservare la struttura mesoporosa ottenuta grazie alla sintesi idrotermale.

**Tabella 5.1.** *Tabella riassuntiva caratteristiche di interesse polvere di biossido di titanio sintetizzata*

#### ***TiO<sub>2</sub> “Muniz 300”***

<i>Materiali</i>	<i>Fase</i>	<i>Dimensione cristalliti</i>	<i>BET surface area</i>
<i>TiO<sub>2</sub></i>	Anatasio	14±1,8 [nm]	177±2 [m <sup>2</sup> /g]

## CAPITOLO 6

### Riduzione carboterimica della polvere di titania

In questo capitolo si descrivono le varie metodologie adottate per preparare i campioni e il processo di riduzione carbotermica adottato.

#### 6.1 Preparazione dei vari campioni e trattamento termico in forno ad alto vuoto.

La reazione di riduzione carbotermica utilizzata è la stessa utilizzata precedentemente e descritta nel Cap. 4, ovvero  $\text{TiO}_2 + 5\text{C} \leftrightarrow \text{TiC} + 2\text{C} + 2\text{CO}$ ; l'obiettivo era sempre quello di produrre un target mesoporoso composito (TiC+2C) ma invece di utilizzare come fonte di carbonio la resina fenolica si sono utilizzate due tipi diversi di polveri commerciali di carbonio, una microstrutturata ( $d < 45 \text{ [\mu]}$ ) ed una nanostrutturata ( $d < 500 \text{ [nm]}$ ). Per preparare i campioni sono state utilizzati due tipi diversi di polveri di biossido di titania, la polvere "Muniz 300", messa a punto precedentemente, ed una polvere commerciale sempre nanostrutturata ma non mesoporosa.

I primi campioni prodotti sono stati ottenuti miscelando manualmente le due polveri reagenti con alcune gocce di resina fenolica in soluzione di acetone al 30% in peso e pressando il tutto con lo stampo da 13 [mm] di diametro con 740 [MPa] di pressione per circa 60 [min]; visto però l'enorme difficoltà nel riuscire ad ottenere un verde con una consistenza minima per poter essere manipolato e trattato termicamente, i campioni successivi sono stati preparati utilizzando il mulino planetario ed adottando una strategia per mantenere lo stampo caldo durante il processo di pressatura.

In particolare veniva scaldata sia la polvere che l'intero stampo a circa 150 [°C], veniva riempito lo stampo e rimesso tutto in forno per altri 20 minuti alla medesima temperatura; dopo di che lo stampo veniva caricato e tenuto in pressione per circa 60 minuti. In questo modo i verdi prodotti risultavano leggermente più consistenti.

Nel computo del carbonio totale non si è sempre tenuto conto della quantità di soluzione di fenolica aggiunta come legante, per via della necessità a volte di dover aggiungere più legante del previsto per poter ottenere un verde con un minimo di consistenza.

Di seguito viene riportato l'elenco dei 4 campioni prodotti e sottoposti ai trattamenti di riduzione carbotermica.

Per comodità, con:

(a) si indica il campione costituito da  $\text{TiO}_2$  "Muniz 300" miscelata manualmente con polvere di grafite micrometrica in rapporto stechiometrico  $\text{TiO}_2:\text{C}=1:5$ ;

(b) si indica il campione costituito da  $\text{TiO}_2$  commerciale *Aldrich* miscelata manualmente con polvere di grafite micrometrica, con rapporto stechiometrico  $\text{TiO}_2:\text{C}=1:5$ ;

(c) si indica il campione costituito da  $\text{TiO}_2$  commerciale *Aldrich* miscelata manualmente con polvere di grafite nanometrica *Aldrich*, con rapporto stechiometrico  $\text{TiO}_2:\text{C}=1:5$ ;

(d) si indica il campione costituito da  $\text{TiO}_2$  commerciale *Aldrich* miscelata tramite l'utilizzo del mulino planetario con polvere di grafite micrometrica, con rapporto stechiometrico  $\text{TiO}_2:\text{C}=1:5$ .

Si era pensato di provare altre combinazioni di polveri, ma non sono stati prodotti altri campioni a causa sia degli scarsi risultati ottenuti a seguito del processo termico in termini di consistenza del verde sia per via della rottura del forno ad alto vuoto, con conseguente fermo macchina necessario per la sostituzione del riscaldatore in tantalio.

## 6.2 Risultati dei trattamenti di riduzione carbotermica

### **6.2.1 Trattamento in forno a tubo a 1450 [°C] in argon, campione (a)**

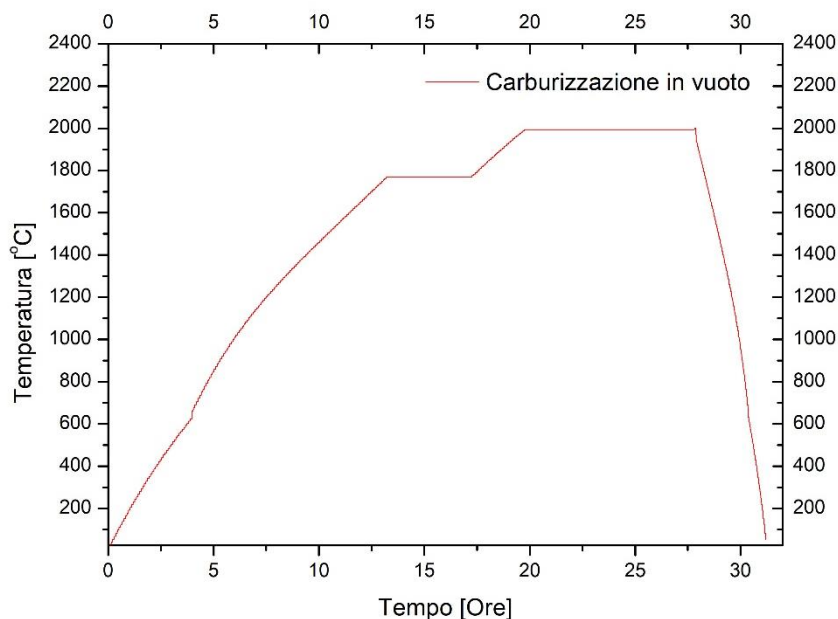
Dapprima si è provato ad eseguire lo stesso tipo di trattamento termico eseguito nel caso del precursore sol gel miscelato con resina fenolica (Xie, 2017), ovvero quello rappresentato in fig 4.9 per la carboriduzione e la sinterizzazione del campione (a).

Come è evidente in letteratura, la riduzione carbotermica in flusso di argon ha un avanzamento molto più lento rispetto ad una eseguita in atmosfera riducente (argon o elio miscelati con idrogeno) (Mohammad A.R. Dewan, Guangqing Zhang, and Oleg Ostrovski, 2009) o in vuoto. Nel nostro caso infatti, il campione (a) a seguito del trattamento termico effettuato non ha riportato una perdita in peso compatibile con una riduzione carbotermica completa, e non è stato neanche possibile acquisire le dimensioni del wafer trattato, per via della sua inconsistenza.

Il fallimento del processo tentato è da imputare alla bassa temperatura di trattamento e ad un contatto non intimo tra il carbonio e le cristalliti di biossido di titanio. Generalmente, infatti, se si ha un buon contatto tra il  $TiO_2$  e il carbonio, dapprima si ha la riduzione a  $Ti_3O_5$  e poi a  $TiC_xO_y$ , con emissione di  $CO$ ; in caso contrario invece, prima di formarsi  $TiC_xO_y$  si forma  $Ti_2O_3$ , con un conseguente aumento dei tempi della reazione. Inoltre, con un contatto intimo tra  $TiO_2$  e il carbonio, a partire da 800 [°C], secondo R. Koc, J. S. Folmer, 1997, con l'avvio della riduzione dell'ossido, si ha una produzione continua di  $(CO)_g$  che rende possibile la riduzione tramite fase gassosa del  $TiO_2$ . Evidentemente, in questo caso, non essendoci stata una buona miscelazione e quindi un buon contatto tra le diverse polveri, ciò non è avvenuto. Visto il fallimento con il campione (a), i campioni (b), (c), (d) non sono stati sottoposti a questo tipo di trattamento termico.

### **6.2.2 Trattamento in forno ad alto vuoto a 2000 [°C] campioni (a), (b), (c), (d)**

Per cercare di aiutare la cinetica della reazione del processo di carburizzazione, si è deciso di utilizzare un altro tipo di trattamento termico. È stato utilizzato il forno da vuoto illustrato nel paragrafo 3.1.1, con una rampa di riscaldamento rappresentata in fig.6.1 con temperatura massima 2000 [°C].

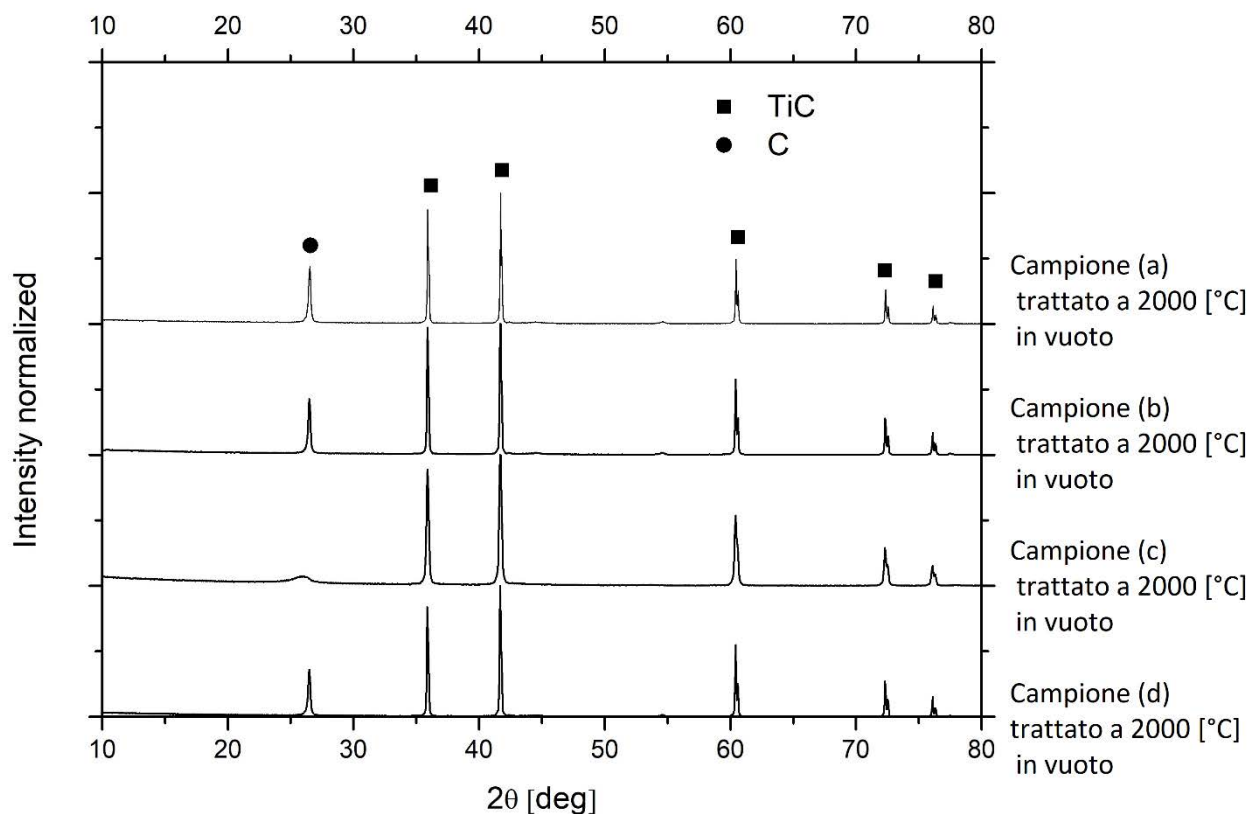


**Figura 6.1.** Andamento della temperatura di trattamento di carburizzazione effettuata nel forno ad alto vuoto,  $10^{-6}$  [mbar].

In questo caso, per tutti e 4 i diversi tipi di campioni preparati, descritti nel paragrafo 6.1, a seguito del trattamento termico si è avuta una perdita in peso di circa il 40,5 %, quindi conforme con la perdita in peso stimata. Si è avuta una riduzione del diametro dei wafer in tutti i casi, ma il volume dei campioni a seguito dei trattamenti è variato solo di pochi punti percentuale. Purtroppo però non è avvenuto in nessun caso la sinterizzazione: tutti i campioni non presentavano delle caratteristiche meccaniche di coesione minime per poter proseguire con gli studi. Comunque, per confermare l'ipotesi dell'avvenuta carburizzazione, sono state eseguite delle analisi XRD sulle polveri ottenute per macinazione dei vari campioni prodotti. Come è possibile notare dai grafici XRD fig.6.2 relativi ai campioni (a), (b), (c) e (d) trattati a 2000 [°C], è avvenuta una carburizzazione completa, non c'è traccia nello spettro dei picchi relativi ai vari tipi di ossidi di titanio.

Nello spettro XRD relativo al campione (c) si può osservare un picco relativo al carbonio molto più basso rispetto a quelli trovati negli spettri (a), (b) e (d) per via del fatto che il carbonio utilizzato era nanometrico.





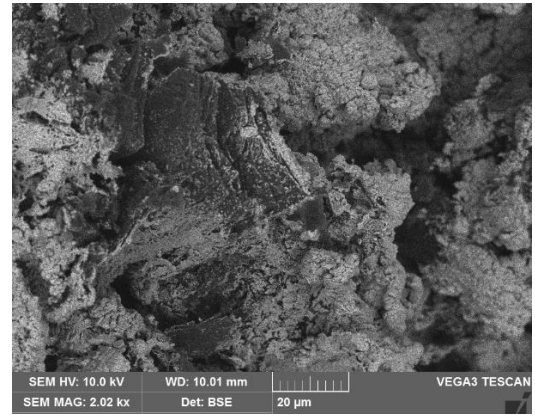
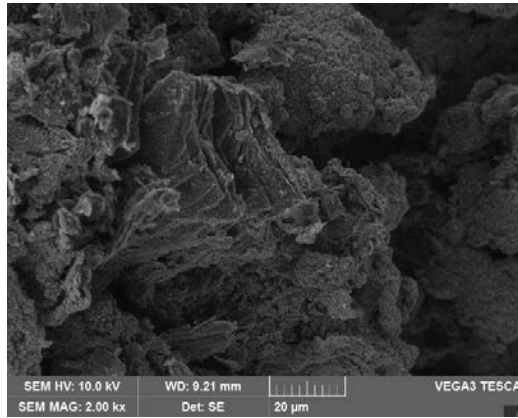
**Figura 6.2.** Grafici XRD dei quattro campioni ((a), (b), (c), (d)) trattati a 2000 [°C] in vuoto ( $10^{-6}$  [mbar]). Si ricorda che: il campione (a) era costituito da  $TiO_2$  "Muniz 300" miscelata manualmente con polvere di grafite micrometrica in rapporto stechiometrico  $TiO_2:C=1:5$ ; il campione (b) era costituito da  $TiO_2$  commerciale "Aldrich" miscelata manualmente con polvere di grafite micrometrica, con rapporto stechiometrico  $TiO_2:C=1:5$ ; il campione (c) era costituito da  $TiO_2$  commerciale "Aldrich" miscelata manualmente con polvere di grafite nanometrica "Aldrich", con rapporto stechiometrico  $TiO_2:C=1:5$ ; il campione (d) era costituito da  $TiO_2$  commerciale Aldrich miscelata tramite l'utilizzo del mulino planetario con polvere di grafite micrometrica, con rapporto stechiometrico  $TiO_2:C=1:5$ .

Purtroppo la sonda EDS ha subito la rottura della finestra di berillio durante l'attività sperimentale, di conseguenza non è stato possibile utilizzarla per la caratterizzazione dei wafer compositi prodotti. Previa una modifica della macchina è stato comunque possibile eseguire delle foto SEM con sonde SE e BSE dei campioni, ed è stato interessante osservare le differenze morfologiche delle superfici dei wafer al variare del tipo di miscelazione (manuale o automatica) o della polvere utilizzata. Ricordiamo inoltre che attraverso la sonda BSE è possibile distinguere le regioni con elementi ad alto Z (elevata emissione di "e<sup>-</sup> backscatterati", alto contrasto) da quelle costituite da atomi con basso Z (bassa emissione di BSE, zone scure).

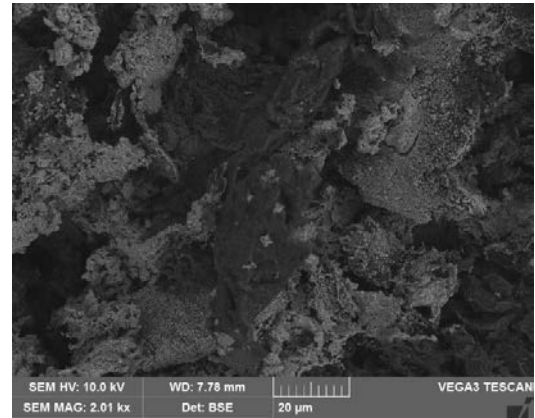
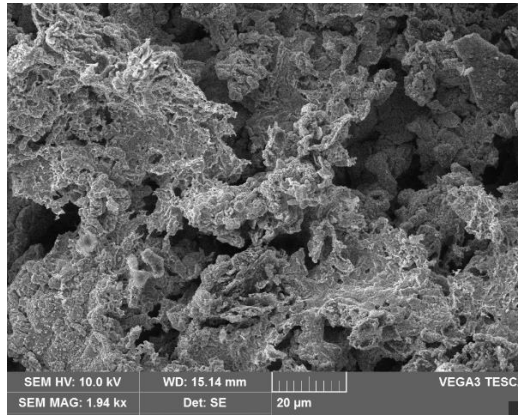
SE

BSE

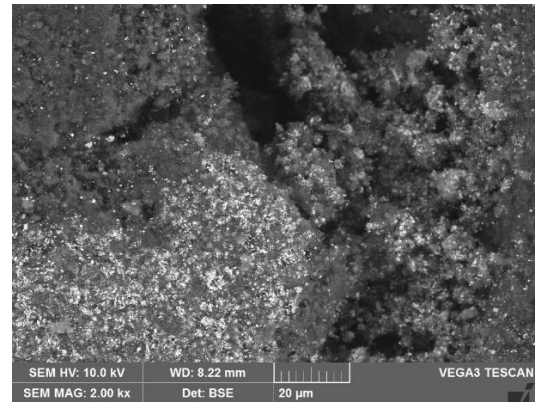
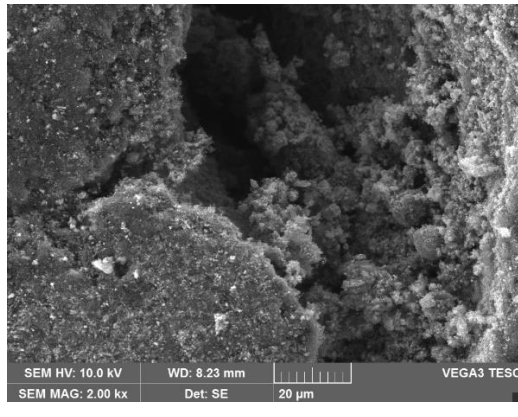
Campione (a)  
trattato a 2000  
[°C] in vuoto



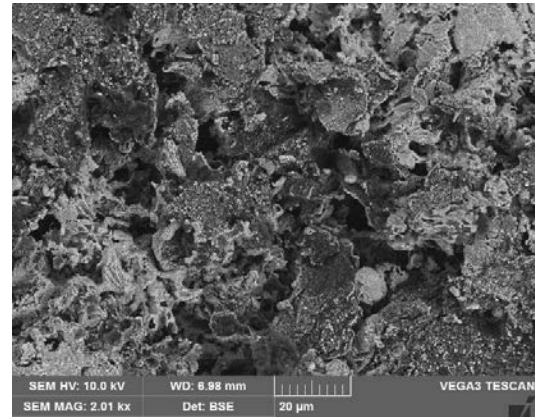
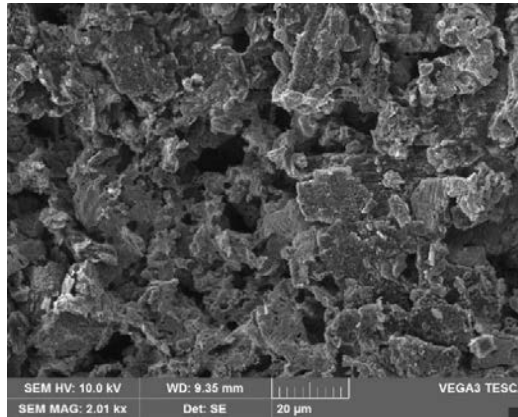
Campione (b)  
trattato a 2000  
[°C] in vuoto



Campione (c)  
trattato a 2000  
[°C] in vuoto



Campione (d)  
trattato a 2000  
[°C] in vuoto



**Figura 6.3.** Foto SEM con 2000x di ingrandimento rispettivamente con sonda S.E (colonna foto di sinistra) e B.S.E (colonne foto di destra) della superficie dei quattro tipi diversi di campioni prodotti ((a), (b), (c), (d)).

I campioni (a) e (b) dopo il trattamento, presentano una morfologia superficiale piuttosto simile: sono presenti delle scaglie di grafite (parti in nero nell'immagine BSE) di dimensione dell'ordine della decina di micron ricoperte da cristalli (zone bianche nell'immagine BSE) di carburo di titanio. La superficie appare molto porosa e irregolare.

È evidente la differenza tra i campioni le cui polveri prima del trattamento termico sono state miscelate manualmente (a), (b) e il campione (d), per la cui preparazione è stato utilizzato il mulino planetario. Il (d) infatti presenta una distribuzione più omogenea di cristalliti di carburo di titanio e grafite, non ci sono lamelle come nel caso (a) e (b), o per lo meno sono molto più piccole.

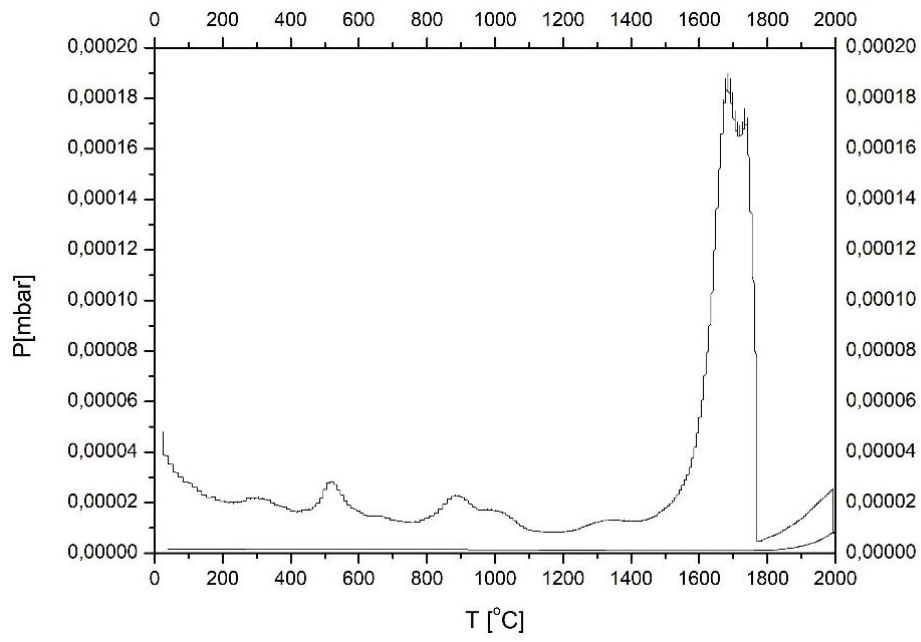
Per quanto riguarda il (c), dalle foto emerge una distribuzione ancora più omogenea di grafite e carburo di titanio, e la superficie sembra essere leggermente meno porosa. Effettivamente i campioni (c) presentavano una consistenza leggermente superiore agli altri campioni, ma comunque non soddisfacente.

Con questo tipo di trattamento termico, in tutti i campioni il processo di riduzione carbotermica è arrivato al completamento ma non si è riusciti ad avere sinterizzazione.

Probabilmente anche in questo caso, nonostante sia stato utilizzato per preparare alcuni campioni il mulino planetario, il contatto tra  $TiO_2$  e grafite non risultava ottimale e ciò ha comportato, come è evidenziato nel lavoro di R. Koc, 1997, un rilascio massivo di CO concentrato in un intervallo di temperatura più ristretto, provocando cricche ed una espansione del wafer.

A conferma di questo fatto viene riportato il grafico P-T del trattamento termico dei campioni (b) (fig 6.4), dove si può notare un picco molto pronunciato e con base molto stretta (1600-1800 [°C]) indicante una produzione massiva di CO. I picchi a 300 e 500 [°C] si riferiscono all'emissione dei prodotti della degradazione termica della fenolica utilizzata in piccola quantità come legante; i picchi a 900 e 1300 [°C] dovrebbero essere determinati dall'emissione di CO a seguito di una prima riduzione della  $TiO_2$  rispettivamente in  $Ti_3O_5$  e  $Ti_2O_3$ .

Non vengono riportati i grafici P-T relativi agli altri tre trattamenti effettuati poiché presentano un andamento piuttosto simile a quello mostrato e quindi il confronto non aggiungerebbe nulla di rilevante alla trattazione fatta.



**Figura 6.4.** Grafico rappresentante l'andamento della pressione all'interno del forno ad alto vuoto durante il trattamento dei campioni (b).

## 6.3 Conclusioni

Per una serie di ragioni legate sia alle proprietà intrinseche del materiale in oggetto, quali l'alto punto di fusione il basso coefficiente di diffusione del carburo di titanio, sia per la evoluzione di notevoli quantità di sottoprodotti gassosi (CO) a seguito della riduzione carbotermica, non è stato possibile ottenere la sinterizzazione dei wafer nonostante si sia raggiunta una elevata temperatura finale di trattamento (2000 [°C]). Nel caso dell'utilizzo della grafite micrometrica si è ottenuto un solido inconsistente, costituito da scaglie di grafite sulle quali hanno nucleato dei cristalli di TiC; probabilmente i cristalli di TiC hanno nucleato sulle superfici grafitiche a partire dal loro piano cristallografico (1,1,1). I composti, anch'essi inconsistenti dal punto di vista meccanico, ottenuti a partire da biossido di titanio e polvere nanometrica di carbonio, dovrebbero invece essere costituiti da grani molto più piccoli di carburo di titanio, dispersi in una matrice polverosa di carbonio.

Per ottenere dei risultati migliori, si sarebbe potuto modificare il trattamento termico adottato, ad esempio effettuando delle soste termiche in corrispondenza dei picchi osservati nel grafico P-T mostrato, oppure si sarebbe potuto aumentare il tempo di miscelazione con il mulino planetario delle polveri di partenza, ma il proseguimento nell'attività non è stato possibile per via della già menzionata rottura del forno ad alto vuoto presente presso il laboratorio di preparativa target dei L.N.L.

Si è deciso quindi di approfondire il procedimento per la realizzazione del target già visto nel Capitolo 4.



## CAPITOLO 7

### Ulteriore approfondimento del metodo “Xie”

In luce dei risultati fin qui ottenuti, si è deciso di approfondire il processo descritto nel Capitolo 4, in quanto ritenuto il più promettente. In questo capitolo quindi si vuole approfondire tramite indagini SEM, XRD, FTIR, BET e Picnometria ad elio, il processo di carburizzazione e sinterizzazione della miscela di partenza utilizzata da Xie Zhen nel suo lavoro del 2017.

#### 7.1 Metodica seguita per approfondire il trattamento termico dei campioni preparati con metodo “Xie”

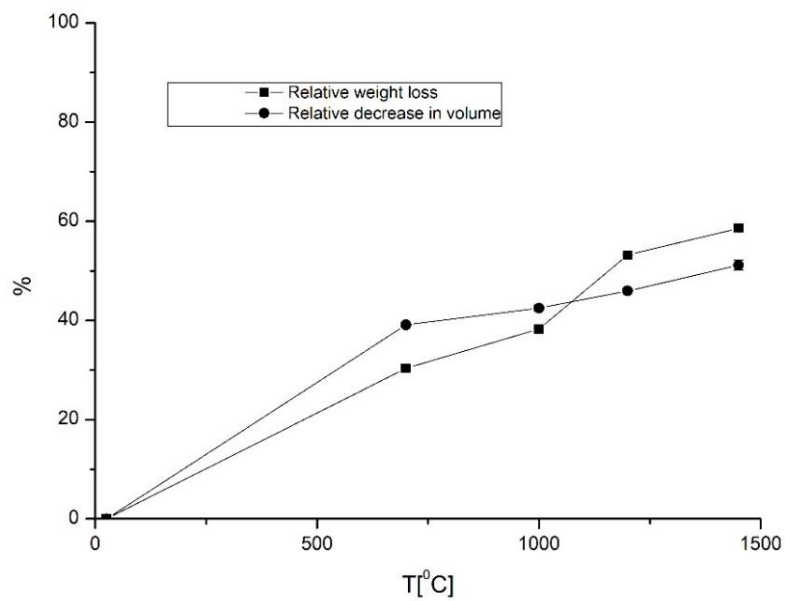
Sono stati preparati in totale 9 wafers di 13 [mm] di diametro, con le modalità già descritte nel Capitolo 4, ovvero con le modalità utilizzate da Xie Zhen. Dopo di che sono stati preparati 3 crogioli di allumina, ciascuno contenente 3 wafers, in modo tale da poter effettuare tre trattamenti diversi: il primo con temperatura massima 700 [°C], il secondo 1000 [°C] ed infine il terzo 1200 [°C]. Si è deciso di procedere in questo modo proprio per mappare le fasi, i composti e l'evoluzione morfologica dei campioni durante l'intero trattamento. In totale sono stati preparati circa 4,5 [g] di miscela “Xie”, ed ogni campione quindi, prima del trattamento termico, presentava un peso di circa 0,5 [g]. Per ogni campione è stato misurato il peso, il diametro e lo spessore, prima e dopo il trattamento, in modo da poter osservare come varia con la temperatura il volume e il peso. Per tutti e tre i diversi tipi di campioni prodotti sono stati eseguite le stesse analisi, ovvero foto con il SEM, analisi BET, XRD, FTIR, e infine con picnometro ad elio.

**Tabella 7.1.** *Tabella riportante le misure dei campioni preparati per trattamenti termici stabiliti.*

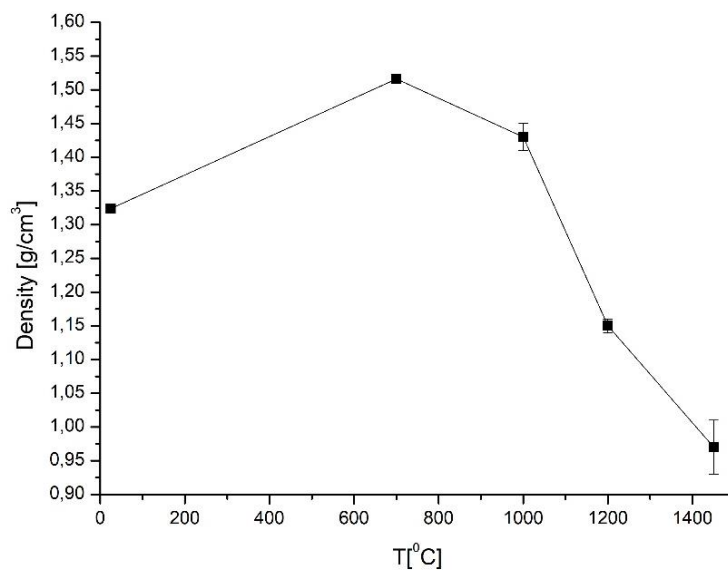
	<b>Campione</b>	<b>Diametro [mm]</b>	<b>Spessore [mm]</b>	<b>Massa [g]</b>
Campione per trattamento 700 [°C]	1	13	2,85±0,01	0,500±0,001
	2	13	2,83±0,01	0,498±0,001
	3	13	2,83±0,01	0,498±0,001
Campione per trattamento 1000 [°C]	1	13	2,85±0,01	0,500±0,001
	2	13	2,86±0,01	0,510±0,001
	3	13	2,81±0,01	0,496±0,001
Campione per trattamento 1200 [°C]	1	13	2,81±0,01	0,495±0,001
	2	13	2,78±0,01	0,493±0,001
	3	13	2,85±0,01	0,505±0,001



## 7.2 Caratterizzazione dei campioni prodotti e discussione dei risultati



**Figura 7.1.** Grafico rappresentante la perdita in peso relativa percentuale e la contrazione in volume percentuale dei campioni prodotti a seguito dei 4 trattamenti termici effettuati.

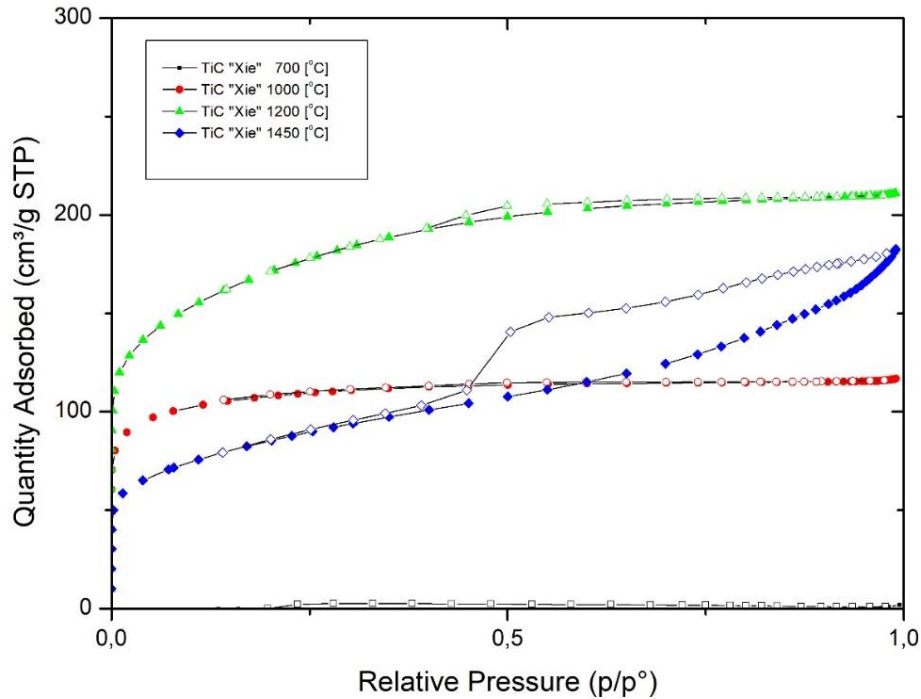


**Figura 7.2.** Grafico rappresentante la densità iniziale e post-trattamento dei vari set di campioni.

**Tabella 7.2.** Tabella riportante i dati della perdita in peso relativa percentuale, della contrazione in volume percentuale e della densità dei campioni prodotti a seguito dei 4 trattamenti termici effettuati.

<b>T</b>	<b>Perdita in peso relativa percentuale</b>	<b>Contrazione volume percentuale</b>	<b>in Densità [g/cm<sup>3</sup>]</b>
25 [°C]	0	0	1,324±0,005
700 [°C]	30,35±0,05%	39,10±0,05%	1,516±0,005
1000 [°C]	38,20±0,15%	42,50±0,50%	1,430±0,020
1200 [°C]	53,20±0,10%	45,95±0,40%	1,150±0,010
1450 [°C]	58,60±0,60%	51,00±1,00%	0,970±0,040

Per alleggerire la lettura viene omessa la tabella relativa alle misurazioni effettuate sui campioni a seguito dei trattamenti termici e si riporta il grafico (fig. 7.1 e fig. 7.2) e la tabella (tabella 7.2) relativi alla perdita in peso relativa percentuale, la contrazione in volume percentuale, e la densità dei campioni. Per avere un quadro generale, vengono inseriti anche i dati relativi al trattamento a 1450 [°C] già discusso nel Capitolo 4. Da questi primi dati illustrati si può già dire che a circa 700 gradi la pirolisi della fenolica è quasi arrivata al completamento (assumendo infatti che venga prodotto una quantità di carbonio in peso pari al 45% del peso iniziale della fenolica e che l'ossido di titanio non si sia ancora ridotto, si dovrebbe avere una perdita in peso complessiva del 34,4 %). Probabilmente la riduzione e carboriduzione del TiO<sub>2</sub> inizia poco prima dei 1000 [°C] ed avviene per la maggior parte entro i 1200 [°C], temperatura molto più bassa rispetto a quella necessaria per la riduzione carbotermica del processo illustrato nel Capitolo 6.



**Figura 7.3.** Grafico rappresentante le isoterme dei campioni trattati a 700,1000,1200,1450 [°C]. Con i simboli pieni si rappresenta la parte della curva relativa all'adsorbimento, mentre con i simboli vuoti al centro si rappresenta la parte relativa al desorbimento.

**Tabella 7.3.** Andamento della mesoporosità specifica, della microporosità specifica e della superficie specifica totale dei campioni trattati a 700,1000,1200 e 1450 [°C].

<b>Temperatura di trattamento del campione</b>	<b>BET surface area [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>t-Plot Micropore Area [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>t-Plot External Surface Area [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>t-Plot micropore volume [cm<sup>3</sup>/g]</b>	<b>BJH Desorption cumulative volume of mesopores [cm<sup>3</sup>/g]</b>
700 [°C]	Non rilevata	Non rilevata	Non rilevata	Non rilevata	Non rilevata
1000 [°C]	401±2	355±2	45±2	0,148	0,037
1200 [°C]	603±2	410±2	193±2	0,186	0,172
1450 [°C]	297±2	137±2	160±2	0,064	0,267

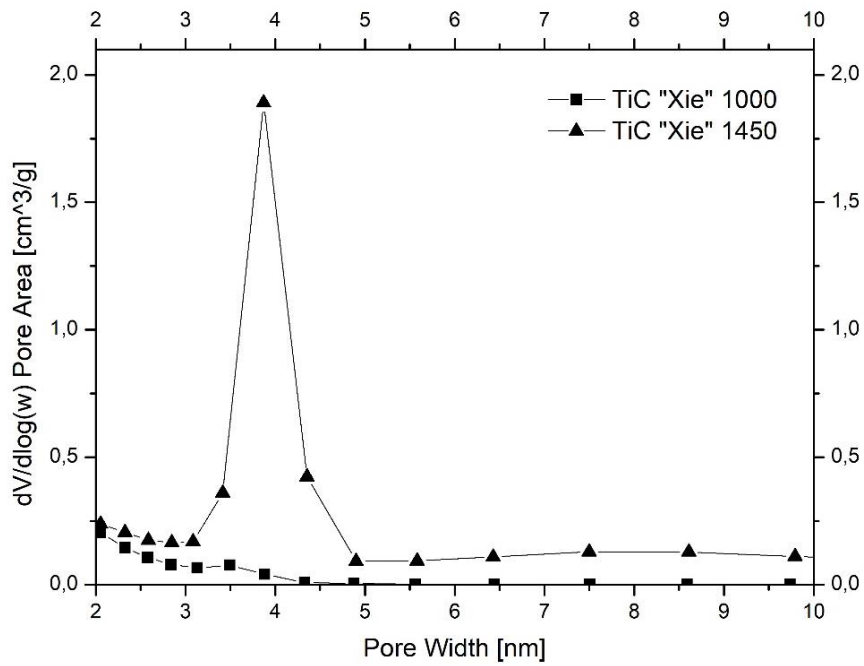


Figura 7.4. Grafico P.S.D. ottenuto con il modello B.J.H. relativo ai campioni trattati a 1000 e 1450 [°C].

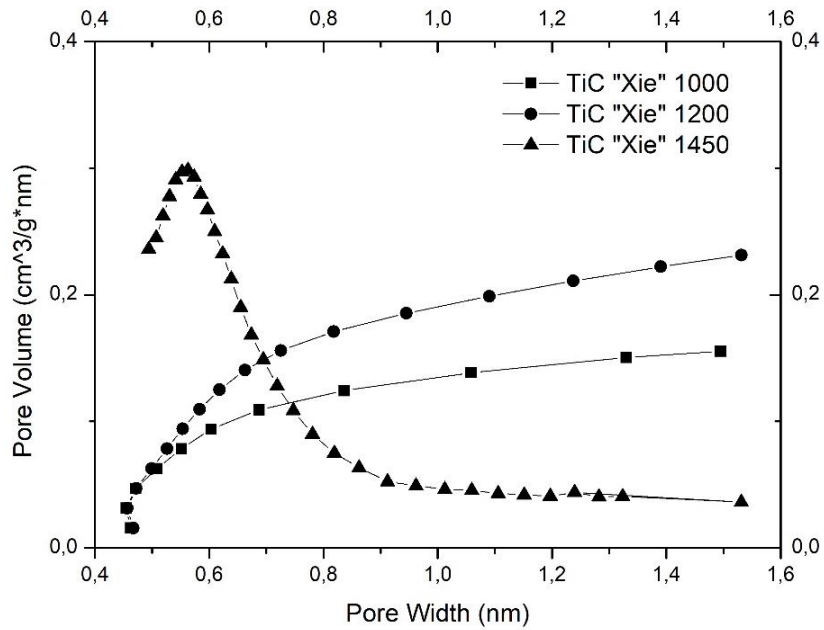
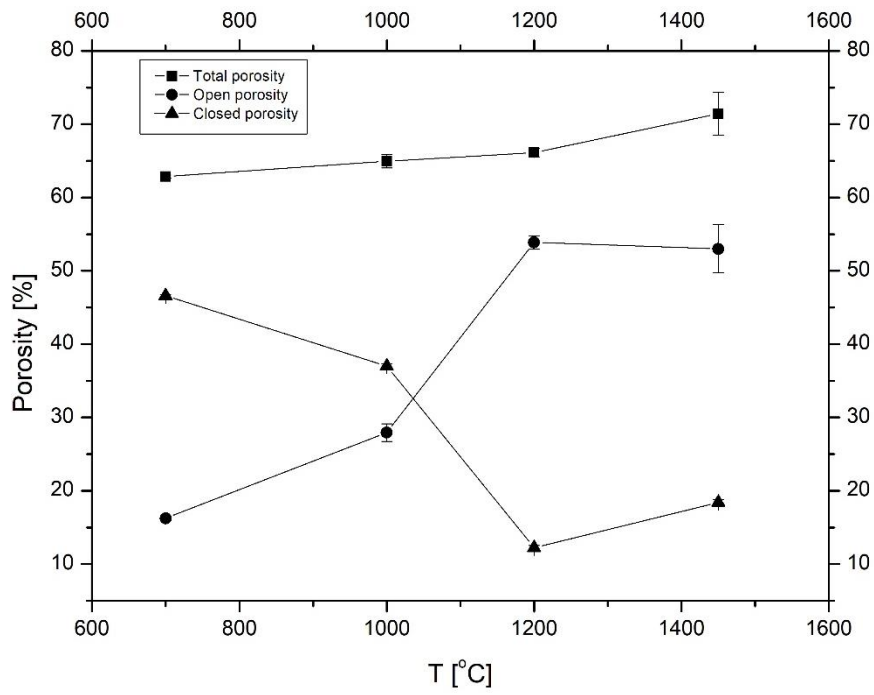


Figura 7.5. Grafico P.S.D. ottenuto con il modello Horwath Kavazoe relativo ai campioni trattati a 1000, 1200 e 1450 [°C].

**Tabella 7.4.** Riporta le misure di densità eseguite con il picnometro ad elio dei campioni trattati a 700,1000,1200 e 1450 [°C].

<b>Temperatura di trattamento del campione</b>	<b>Densità misurata con il picnometro [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Densità teorica [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Densità da misure di massa e volume dei wafer [g/cm<sup>3</sup>]</b>
700 [°C]	2,179±0,006	4,080	1,516±0,005
1000 [°C]	2,570±0,020	4,080	1,430±0,020
1200 [°C]	2,980±0,070	3,396	1,150±0,010
1450 [°C]	2,770±0,050	3,396	0,970±0,040

Nella tabella 7.4 si possono osservare i valori di densità dei vari campioni ottenuti con il picnometro ad elio. Queste misure sono servite per calcolare la porosità totale, aperta e chiusa con le formule esplicitate nel Capitolo 3. I valori di densità teorica sono stati stimati assumendo per ipotesi che i due campioni trattati alle temperature più basse abbiano la stessa stechiometria,  $TiO_2+5C$ , mentre gli altri due siano  $TiC+2C$ . In realtà, come si può osservare dagli spettri XRD in fig 7.8 non è proprio così, in quanto come si vedrà già a 1000 [°C] sono osservabili dei picchi relativi a cristalli di carburo di titanio. Di conseguenza i valori relativi alla porosità chiusa e aperta dei campioni trattati a 1000 e 1200 [°C] rappresentati nel grafico in fig 7.6 sono affetti dalla forte assunzione fatta. Hanno validità reale invece i valori di porosità relativi ai campioni trattati a 700 e 1450 [°C]. È interessante osservare come per via del trattamento termico e della sinterizzazione diminuisca la porosità chiusa mentre aumenti quella aperta per via dell'emissione di CO dovuta alla riduzione carbotermica.

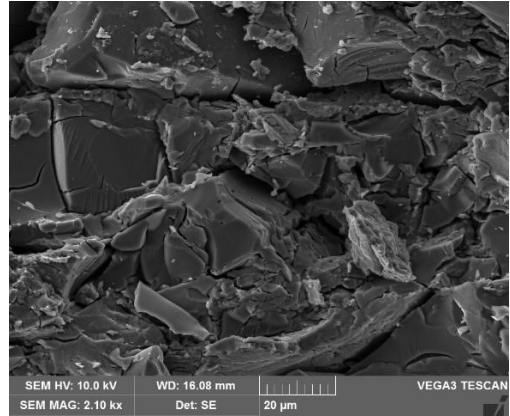
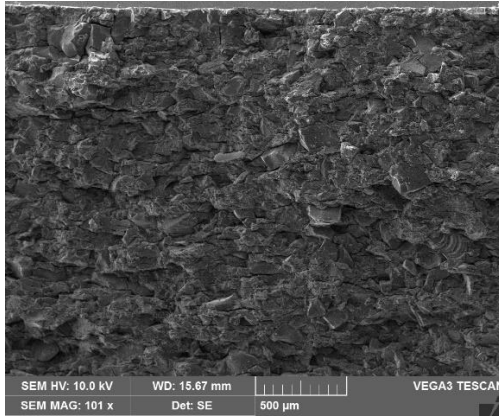


**Figura 7.6.** Grafico relativo all'andamento della porosità totale, aperta e chiusa, ottenuto attraverso misure di densità con il picnometro ad elio relative ai campioni trattati a 700, 1000, 1200 e 1450 [°C].

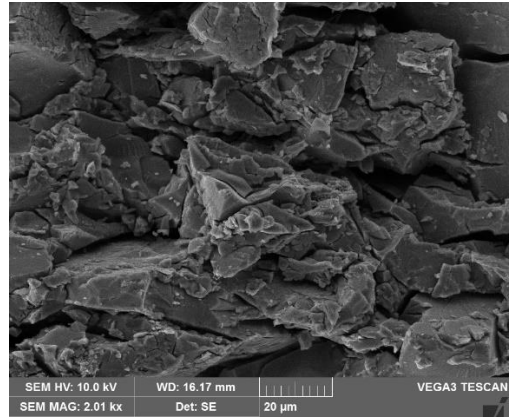
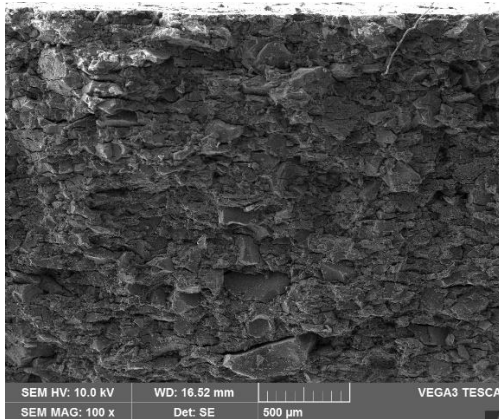
100x

2000x

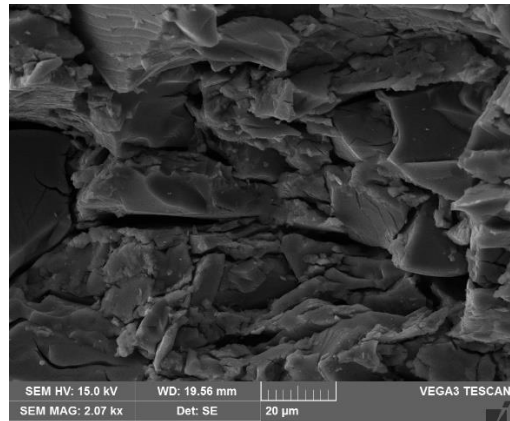
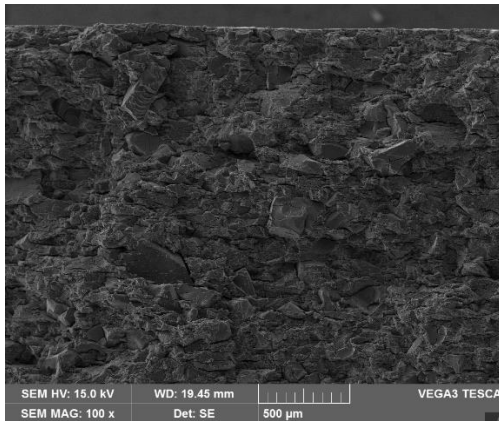
700 [°C]



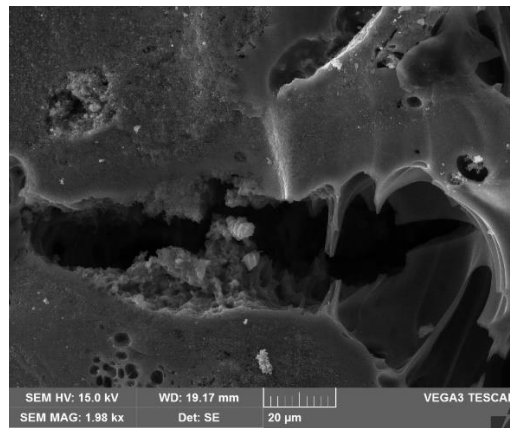
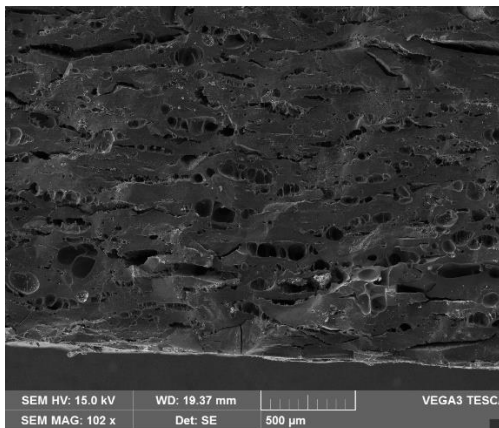
1000 [°C]



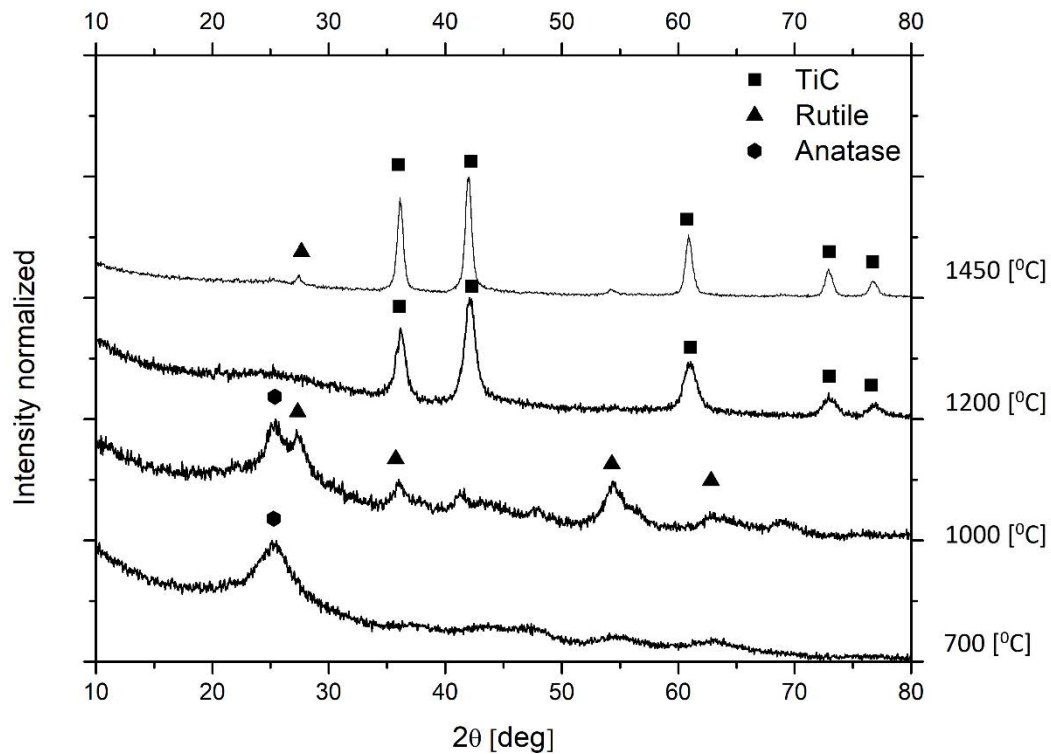
1200 [°C]



1450 [°C]



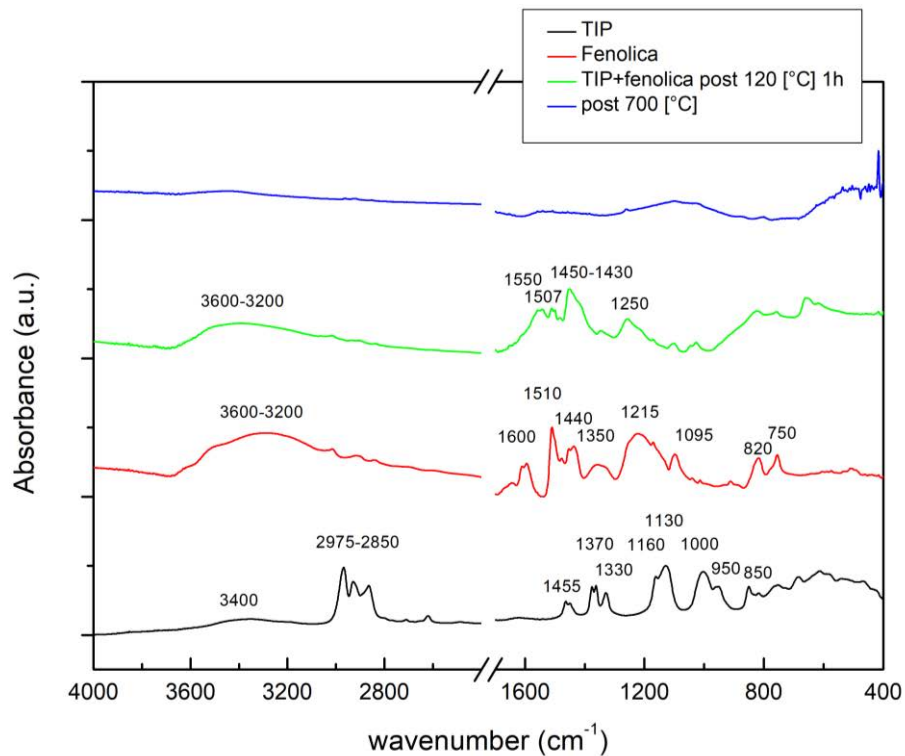
**Figura 7.7.** Foto SEM a due ingrandimenti differenti (100x colonna di sinistra e 2000x di destra) relative ai campioni trattati a 700, 1000, 1200 e 1450 [°C].



**Figura 7.8.** Grafico degli spettri X.R.D. relativi ai campioni trattati a 700, 1000, 1200 e 1450 [°C].

Come si può osservare dal Grafico in Fig. 7.7, il campione trattato a 700 [°C] presenta uno spettro di un materiale in prevalenza amorfo, con dei picchi con FWHM grande corrispondenti al cristallo di anatase: nelle condizioni in cui abbiamo operato quindi, in atmosfera flussata di Argon e senza pressione, si è avuta una parziale nucleazione di grani molto piccoli di TiO<sub>2</sub>. Probabilmente quindi, la presenza della fenolica ha determinato un incremento del  $\Delta G$  relativo al cambiamento di fase. Nello spettro relativo al campione trattato a 1000 [°C] invece, sono apprezzabili i picchi relativi ai piani cristallografici del rutile, mentre a 1200 [°C] lasciano il posto a quelli del TiC, indicando che in questo range di temperatura (1000-1200 [°C]) sia avvenuta la carboriduzione e la nucleazione dei cristalli di carburo. A 1450 [°C] i picchi relativi al carburo di Titanio sono più stretti che a 1200 [°C], indicando una dimensione media dei cristalliti maggiore, inoltre rimane come residuo un picco relativo al rutile molto piccolo, sintomo che la riduzione carbotermica è arrivata pressoché a completamento.



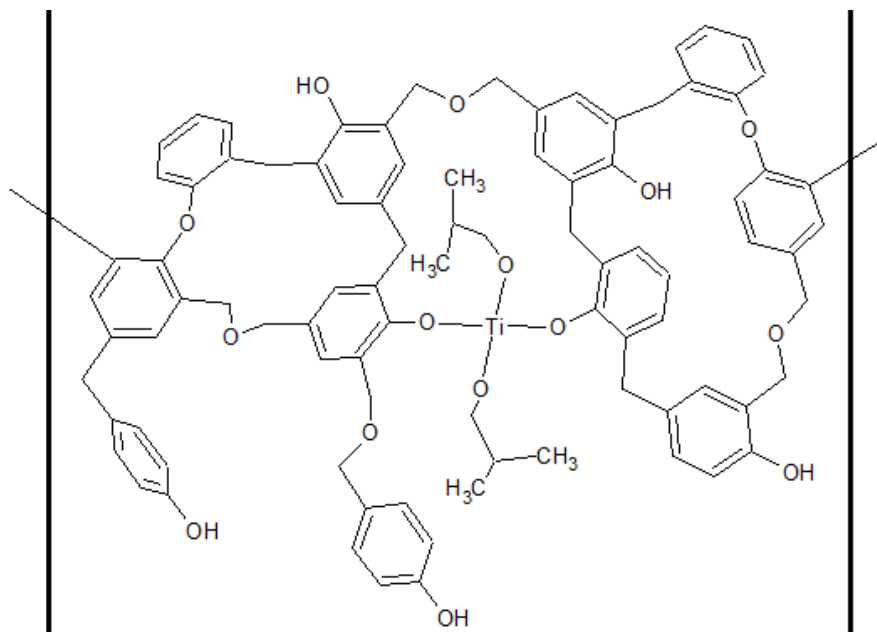


**Figura 7.9.** Grafico degli spettri FT-IR relativi ai campioni trattati a 700, 1000, 1200 e 1450 [°C].

Lo spettro FTIR del precursore sol-gel Titanio isopropossido mostra i tipici segnali dei legami M-OR di alcossidi:

- 3400 [cm<sup>-1</sup>] *stretching* O-H in gruppi parzialmente idrolizzati in aria di Ti-OR; nonostante la breve esposizione l'umidità è sufficiente a idrolizzare il TIP
- 2975-2850 [cm<sup>-1</sup>], *stretching* C-H nel gruppo isopropile -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 1455 [cm<sup>-1</sup>], *bending* asimmetrico C-H nel gruppo isopropile
- 1370-1330 [cm<sup>-1</sup>], *bending* simmetrico C-H nel gruppo isopropile
- 1160-1130 [cm<sup>-1</sup>], *stretching* asimmetrico e simmetrico legame Ti-O
- 1000-950 [cm<sup>-1</sup>] *stretching* legame C-O nel gruppo Ti-O-C





**Figura 7.11.** Possibile struttura del composto formatosi da condensazione tra resina fenolica e Titanio isopropossido.

Anche la diminuzione drastica dei segnali del C-H del gruppo isopropile è prova dell'avvenuta idrolisi del precursore di Titanio e sua condensazione con altri Ti-OH o con fenoli della resina. Nello spettro dell'ibrido trattato ad alta temperatura praticamente tutti i segnali si abbassano fino a scomparire del tutto per trattamenti a temperatura di 1000 [°C] o superiore.

Tenendo conto del complesso dei risultati delle tecniche analitiche adottate, SEM, XRD, FTIR e misure di porosità, si può ipotizzare che sia avvenuta una parziale sinterizzazione tra i grani di TiC che si sono formati a seguito della riduzione carbotermica. Infatti, anche se non sono qui riportate misure meccaniche, i target sono manipolabili facilmente e presentano una resistenza meccanica alla frattura manuale molto maggiore rispetto ai target prodotti partendo da TiO<sub>2</sub> e grafite. In letteratura si trova descritto un processo simile a quello seguito in questo lavoro di tesi, che si differenzia per il fatto che il "sol" altamente viscoso, formato da Titanio alcossido e furfuril alcol, viene nebulizzato (*spray drying*) prima della riduzione carbotermica, in modo da creare delle microsfele (Jie Zhong, 2012). Anche in quel caso si origina un composito mesoporoso a base di TiC e carbonio residuo, in cui i grani cristallini di TiC, di dimensioni intorno ai 50 [nm], sono circondati da *multilayer* di carbonio di dimensioni nanometriche, come dimostrato nel lavoro di Jie Zhong da analisi TEM. Nel nostro caso si può ipotizzare un meccanismo simile, con la microporosità che fino a 1200 [°C] cresce con la temperatura di trattamento, e poi diminuisce drasticamente a seguito del trattamento a 1450 [°C] lasciando invece presente una rilevante componente di mesopori.

Lo scenario che possiamo immaginare è il seguente: fino a circa 400 [°C] procedono le reazioni di condensazione tra gruppi –OH e –O(iPropile) dell'alcoossido di Titanio idrolizzato con se stesso o con gruppi –OH della resina fenolica, con rilascio di sottoprodotti come acqua e alcol isopropilico; si ha quindi un consolidamento del reticolo del “polimero”.

Nel range di temperatura tra i 400 [°C] e i 700 [°C], avviene la decomposizione della resina fenolica con rilascio di composti volatili tipo idrocarburi, idrogeno, composti carboniosi ossigenati come eteri e chetoni, con aumento della porosità totale, che a 700 [°C] risulta essere maggiore del 60%; la superficie specifica risulta trascurabile, quindi si forma quasi esclusivamente macroporosità. In questo stadio il composito è costituito da una struttura amorfa in cui si sono già formati piccoli cristalli di anatasio, come dimostrato dallo spettro ottenuto con tecnica XRD. Per temperature superiori inizia una transizione di fase verso il rutilio e diminuisce la fase amorfa.

A 1000 [°C] coesistono entrambe le fasi del TiO<sub>2</sub> (anatasio e rutilio). La microporosità aumenta molto, probabilmente a causa del rilascio dei residui di fenolica attraverso canali che rimangono interconnessi. Anche l'area superficiale aumenta fino a circa 400 [m<sup>2</sup>/g].

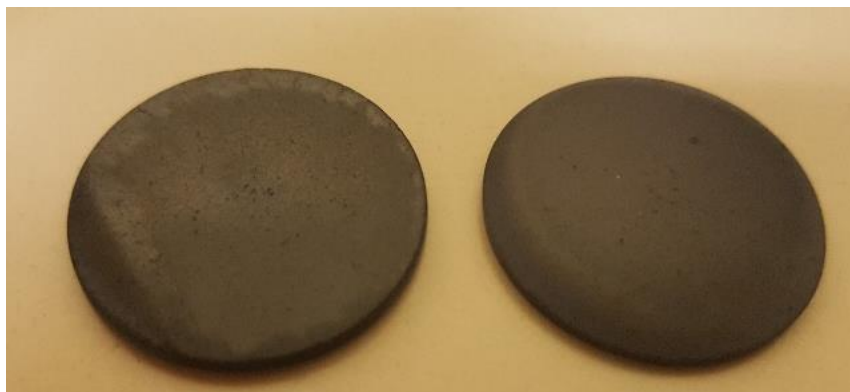
Sopra i 1000 [°C] inizia la reazione di riduzione carbotemica con massiccio rilascio di CO. L'area specifica, la microporosità aumentano moltissimo, fino a raggiungere una SSA > 600 [m<sup>2</sup>/g] a 1200 [°C]. L'analisi XRD dei campioni, mostra la presenza di cristalliti molto piccoli di TiC a 1200 [°C], che aumentano di dimensioni salendo a 1450 [°C]; Il materiale, in questo ultimo range di temperatura di trattamento, passa da microporoso a principalmente mesoporoso. Questo fenomeno di crescita di cristalliti di maggiori dimensioni, con un rapporto minore superficie/volume, a spese dei piccoli è ben noto in letteratura ed è attribuito al fenomeno di *Ostwald ripening* (W. Ostwald, 1896.) e viene spesso osservato nel corso di riduzioni carbotermiche (X. Chen, 2007; Huang JACS, 2012). Il processo consiste nella crescita di un grano a spese di un altro ad esso adiacente di dimensioni nanometriche a formare cristalli più grandi e la *driving force* è la diminuzione dell'energia del sistema dovuta ad una minore energia di superficie, riducendosi il rapporto superficie/volume. Dunque, nel nostro caso possiamo supporre un buon livello di sinterizzazione dei grani grandi di TiC, contornati da strati di carbonio amorfo, come evidenziato qualitativamente dalle immagini SEM e dalla maggiore resistenza meccanica.

### 7.3 Produzione di 3 target partendo da verdi di 30 [mm] di diametro

In conclusione di questo lavoro di ricerca, si voleva produrre un target con le dimensioni standard per la facility ISOL . Ovvero 40 [mm] di diametro circa 1 [mm] di spessore. Purtroppo ciò non è stato possibile per via della rottura dello stampo per target da 40 [mm]. Si è voluto comunque realizzarne uno di dimensioni minori per via della disponibilità di uno stampo da 30 [mm]; un disco da 30 [mm] infatti potrebbe essere comunque utile per testare le proprietà termomeccaniche del materiale prodotto attraverso “set-up” messo a punto da precedenti tesisti e presenti presso i L.N.L. di S.P.E.S. Per produrli è stato utilizzato il metodo descritto nel Cap. 4, ovvero quello relativo al trattamento in Argon a 1450 [°C] di verdi costituiti dalla miscela “Xie”. L’unica differenza metodologica è stata quella di dover utilizzare la pressa idraulica “MP 210” della Mario di Maio con un tonnellaggio di circa 50 [Ton], in modo da avere una pressione di compressione di circa 690 [MPa], quindi non molto diversa da quella esercitata sui campioni di diametro di 13 [mm] mediante l’utilizzo della pressa manuale. I target ottenuti sono stati caratterizzati, e i risultati in termini di BET sono stati gli stessi ottenuti nel caso dei wafer da 13 [mm] (Cap. 4). Sono stati prodotti tre target, le cui misure finali sono riportate nella tabella sottostante (tabella 7.5).

**Tabella 7.5.** Riporta le misure relative ai tre target prodotti a partire dai verdi di 30 [mm] di diametro.

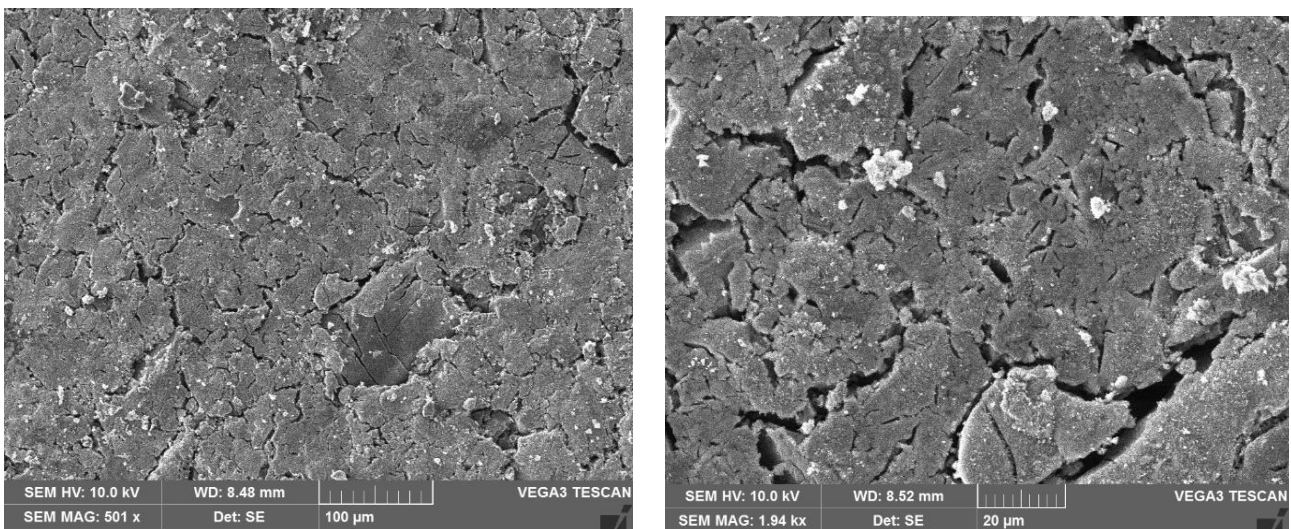
	<b>diámetro [mm]</b>	<b>spessore medio [mm]</b>	<b>peso [g]</b>
<i>Target 1</i>	24,5±0,1	0,8±0,1	0,473±0,001
<i>Target 2</i>	24,3±0,1	1,3±0,1	0,778±0,001
<i>Target 3</i>	24,2±0,1	1,3±0,1	0,783±0,001



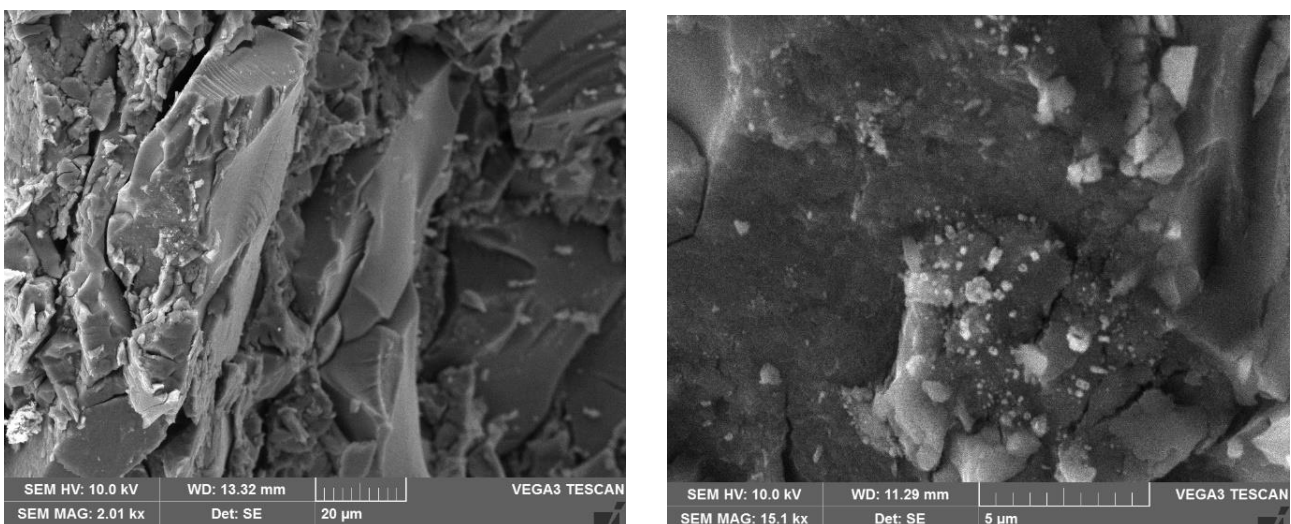
**Figura 7.9.** Foto dei 2 target con spessore maggiore prodotti.

Il ritiro dimensionale in termini di diametro è rilevante, ma si può ovviare utilizzando uno stampo di partenza con diametro maggiore rispetto a quello del target che si vuole produrre.

I target prodotti inoltre mostrano una leggera distorsione a doppia sella; essendo di piccola entità non dovrebbe creare problemi nell'allocazione e nel fissaggio dei target all'interno del box di grafite della facility ISOL, ma bisognerà valutare un suo eventuale peggioramento nel caso di target finali più grandi (di 40 [mm] di diametro).



**Figura 7.10.** Due foto S.E.M. della superficie di un target prodotto, con ingrandimento 500x (foto sinistra) e 2000x (foto destra).



**Figura 7.11.** Due foto SEM della sezione di un target prodotto, con ingrandimento 2000x (foto sinistra) e 15000x (foto destra).

## Conclusioni

L'obiettivo del presente lavoro di tesi era quello di ottenere un prototipo di target composito mesoporoso con composizione chimica  $2C+TiC$ . L'applicazione finale pensata per questo target si colloca nell'ambito del progetto SPES (Selective Production of Exotic Species) in fase di realizzazione presso i Laboratori Nazionali di Legnaro dell'INFN. Dal bombardamento con fasci di protoni ad alta energia di targets contenenti Titanio si possono ottenere specie di grande interesse sia per studi di fisica nucleare di base sia per applicazioni in medicina nucleare ( $^{43/44/47}Sc$ ). Al fine di ottimizzare la resa di produzione e di estrazione dal target delle specie di interesse, si possono seguire diverse strategie, che sono state illustrate nel Capitolo 2. Di grande importanza in ogni caso è il mantenimento del target ad alte temperature, in modo da agire sulla velocità di diffusione delle specie prodotte all'interno del target. Questo restringe molto il campo dei composti utilizzabili, e certamente tra i refrattari per eccellenza vi sono i carburi. L'altra proprietà sfruttabile per migliorare l'effusione dal target delle specie di interesse è la presenza di porosità interconnessa, che offre il vantaggio di aumentare l'effusione delle specie prodotte per interazione con il fascio incidente.

Per sintetizzare carburi di Titanio con eccesso di carbonio residuo, utile a migliorare la conducibilità termica, e con buone caratteristiche di porosità interconnessa si sono perseguite in questo lavoro di tesi due strade diverse.

Una delle strade, descritta estesamente nel capitolo 6, prevedeva l'uso dei classici reagenti usati per la reazione carbotermica ad alta temperatura di riduzione e formazione di carburi, ovvero biossido di Titanio e grafite. Nell'ambito di questo schema di reazione si sono variate le dimensioni medie delle particelle di reagenti, utilizzando sia polveri con dimensioni "standard" dell'ordine delle decine di micron sia polveri di dimensioni nanometriche. Le nanoparticelle di  $TiO_2$  sono state prodotte per sintesi idrotermale in autoclave (Cap. 5), mentre polveri nanometriche di grafite sono state reperite in commercio. A prescindere dall'approccio utilizzato, i targets ottenuti in questo modo, non hanno dato risultati soddisfacenti in termini di resistenza meccanica e di porosità, nonostante il fatto che l'analisi XRD abbia chiaramente dimostrato l'effettivo ottenimento di  $TiC$  con elevato grado di cristallinità.

L'altro approccio di sintesi seguito, che è risultato vincente, è di natura "bottom-up", nel senso che non si è partiti da reagenti standard, ma dai precursori dei reagenti stessi.

Si è effettuata come primo step una reazione sol-gel, nella quale un alcossido di Titanio (Titanio isopropossido) viene idrolizzato in condizioni di catalisi acida, in presenza di una resina fenolica, precursore carbonioso. Questo processo, chiamato in questo lavoro "Xie", dal nome del primo autore dell'articolo di letteratura che ha ispirato questo metodo, è descritto estesamente nel capitolo 4. Si tratta di una serie di reazioni chimiche che avvengono anche contemporaneamente: nel primo step avviene l'idrolisi del Titanio isopropossido in presenza di acido acetico, che catalizza la reazione di idrolisi ma al tempo stesso ne rallenta la velocità, agendo come chelante del Titanio. Normalmente l'idrolisi è accompagnata anche dalla condensazione tra gruppi -OH e gruppi -OR del precursore metallico; nel caso presente nella miscela di partenza c'è anche la resina fenolica, che può partecipare alla condensazione, mediante i gruppi -OH fenilici.

In effetti, la spettrometria FTIR ha dimostrato che dopo un riscaldamento a 120 [°C], i gruppi -OH sia del fenolo che del Ti-OH si sono molto ridotti. Trattando poi le pastiglie pressate in forno fino a 1450 [°C] e in flusso di Argon, si ottiene un composito meccanicamente stabile e manipolabile, con elevata porosità aperta, come evidenziato da misure di picnometria, elevata area specifica superficiale (analisi BET), buon livello di sinterizzazione (SEM) e composto da carburo di Titanio cristallino contornato da carbonio amorfo (XRD).

La presenza rilevante di porosità aperta e di elevata superficie specifica fa presagire che il target così prodotto potrà soddisfare le richieste quanto a capacità di rilascio di specie prodotte nel target stesso via diffusione ed effusione, come descritto nel Capitolo 2. Di contro, a causa del fatto che si utilizza resina fenolica come fonte di carbonio per la carburizzazione, si ha un forte ritiro volumetrico che porta ad avere una leggera ma evidente distorsione a doppia sella del target finale.

I risultati fino ad ora raggiunti sono molto promettenti e, mettendo a punto le condizioni di sinterizzazione, possono portare alla produzione con tecniche semplici e poco costose di target con le proprietà ricercate. In particolare, è utile sottolineare che non si utilizzano nanopolveri, dunque si evitano problemi di sicurezza per l'operatore che deve realizzare la miscela di reazione di partenza. Inoltre, si evita l'utilizzo di un costoso impianto da vuoto ed è sufficiente raggiungere temperature inferiori a quelle normalmente usate per la carburizzazione a partire da ossidi e grafite (superiori ai 1700 [°C]), con evidenti vantaggi economici.



Complessivamente, il metodo utilizzato si basa su una reazione sol-gel in cui il gel a viscosità elevata è composto da un ibrido organico/inorganico, formato da catene di resina fenolica in parte reticolata con sé stessa, in parte con titanio idrossido. In questa struttura di partenza il contatto intimo tra il biossido di titanio in formazione ed i residui carboniosi da pirolisi della fenolica favorisce fortemente la reazione di carburizzazione, che risulta completa già a 1200 [°C], come dimostrato da analisi XRD.

Per quanto riguarda la caratterizzazione meccanica e termica, che sarà oggetto di lavoro successivo a quello presentato in questa tesi, si analizzerà il target mediante un apparato presente presso i L.N.L in grado di misurare emissività e conducibilità termica. Verrà valutata la resistenza del target alle tensioni termiche, ovvero indotte da gradienti di temperatura. Tutto ciò al fine di validare l'utilizzo del disco prodotto come target per l'apparato ISOL e per trovare la finestra operativa ideale affinché l'efficienza di produzione dei radioisotopi sia la maggiore possibile per questo tipo di target.



# Appendice

**SIGMA-ALDRICH®**

[sigma-aldrich.com](http://sigma-aldrich.com)

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)

Email USA: [techserv@sial.com](mailto:techserv@sial.com)

Outside USA: [eurtechserv@sial.com](mailto:eurtechserv@sial.com)

## Product Specification

Product Name:

CARBON, NANOPOWDER, MESOPOROUS, < 500 NM&

Product Number: **699632**

CAS Number: 1333-86-4

Formula: C

Formula Weight: 12.01 g/mol

C

### TEST

### Specification

Appearance (Color)	Black
Appearance (Form)	Powder
Size	≤ 0.500
Particle Size, micron	
Surface Area	150 - 250 m <sup>2</sup> /g
Absolute Density	1.700 - 2.100
(g/cc)	
Trace Metal Analysis	≤ 500 ppm
Purity	Meets Requirements
> = 99.95% Based On Trace Metals Analysis	
Aluminum (Al)	
Copper (Cu)	
Iron (Fe)	
Nickel (Ni)	
Titanium (Ti)	
Zinc (Zn)	

Specification: PRD.1.ZQ5.10000038604

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at [Sigma-Aldrich.com](http://Sigma-Aldrich.com). For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

## Product Specification

Product Name:

Titanium(IV) oxide - nanopowder, 21 nm primary particle size (TEM), ≥99.5% trace metals basis

Product Number:

**718467**

CAS Number:

13463-67-7



Formula:

O<sub>2</sub>Ti

Formula Weight:

79.87 g/mol

### TEST

### Specification

Appearance (Color)	White
Appearance (Form)	Powder
Surface Area	35 - 65 m <sup>2</sup> /g
pH	3.5 - 4.5
HCl Content	≤ 0.30 %
Loss on Drying	
Specification: Report Only	
ICP Major Analysis	Confirmed
Confirms Ti Component	
Purity	Meets Requirements
> = 99.5% Based On Trace Metals Analysis	
Trace Metal Analysis	≤ 5000.0 ppm

Specification: PRD.4.ZQ5.10000017835

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at [Sigma-Aldrich.com](http://Sigma-Aldrich.com). For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)Email USA: [techserv@sial.com](mailto:techserv@sial.com)Outside USA: [eurtechserv@sial.com](mailto:eurtechserv@sial.com)

## Product Specification

Product Name:

Graphite - powder, &lt;45 µm, ≥99.99% trace metals basis

**Product Number:** 496596  
**CAS Number:** 7782-42-5  
**MDL:** MFCD00144065  
**Formula:** C  
**Formula Weight:** 12.01 g/mol

**C****TEST****Specification**

Appearance (Color)	Black
Appearance (Form)	Powder
Average Particle Size	≤ 45.00 micron
Purity	Meets Requirements
> = 99.99% Based on Trace Metals Analysis	
Trace Metal Analysis	≤ 100.0 ppm

Specification: PRD.1.ZQ5.10000004385

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at [Sigma-Aldrich.com](http://Sigma-Aldrich.com). For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

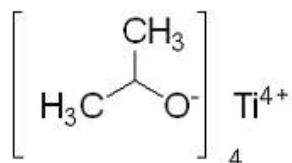
3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)Email USA: [techserv@sial.com](mailto:techserv@sial.com)Outside USA: [eurtechserv@sial.com](mailto:eurtechserv@sial.com)

## Product Specification

Product Name:  
Titanium(IV) isopropoxide - 97%

**Product Number:** 205273  
**CAS Number:** 546-68-9  
**MDL:** MFCD00008871  
**Formula:** C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti  
**Formula Weight:** 284.22 g/mol



### TEST

### Specification

Infrared spectrum	Conforms to Structure
Specific Gravity @ 25/25 C	0.950 - 0.960
Titanium as TiO <sub>2</sub>	27.5 - 28.3 %
Chloride (Cl)	≤ 65 ppm
Freezing point At Time of Manufacturing	17.5 - 19.5 °C
Color Test At Time of Manufacturing	≤ 25 APHA
Product of Supplier Dorf Ketal	Confirmed

Specification: PRD.0.ZQ5.10000025531

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at [Sigma-Aldrich.com](http://Sigma-Aldrich.com). For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

# Bibliografia

Ballan M., 2014, Progettazione e test di componenti e sistemi per l'operazione e la sicurezza del sistema target-sorgente del Progetto SPES, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Padova.

Banfield, J.F. and Veblen, 1992, Conversion of perovskite to anatase and  $\text{TiO}_2$  (B): A TEM study and the use of fundamental building blocks for understanding relationships among the  $\text{TiO}_2$  minerals, American Mineralogist.

Carraz L.C., S. Sundell S., Ravn H.L., Skarestad M., Westgaard L., 1979, Nuclear Instruments and Methods

Cecchin D., Appunti di Medicina Nucleare 1

Chen X., Qiao M., Xie S., Fan K., Zhou W., and He H., 2007, "Self-Construction of Core-Shell and Hollow Zeolite Analcime Icositetrahedra: A Reversed Crystal Growth Process Via Oriented Aggregation of Nanocrystallites and Recrystallization from Surface to Core,"

Corradetti S, 2013, Study and development of high release refractory materials for the SPES project, Tesi di Dottorato, Università degli Studi di Padova.

Dewan Mohammad A.R., Zhang Guangqing, and Ostrovski Oleg, 2009, Carbothermal Reduction of Titania in Different Gas Atmospheres

Guglielmi M. and Carturan G., 1988, Precursors for sol-gel preparations

Haiyun Jiang, 2012, The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin, Elsevier publication

Kimberly A. Trick and Tony E. Saliba, 1995, mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite, Chemical and Materials Engineering, University of Dayton, Dayton, OH 45469-0246, U.S.A

KOC R., FOLMER J. S., 1997, Carbothermal synthesis of titanium carbide using ultrafine titania powders, Department of Mechanical Engineering and Energy Processes, Southern Illinois University Carbondale, IL 62902, USA

Krishnankutty-Nair P. Kumar, 1995, Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites, Institute of mineral industry, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark.

Muniz E.C., M.S. Go ´es, J.J. Silva, J.A. Varela, E. Joanni, R. Parra, P.R. Bueno, 2011, Synthesis and characterization of mesoporous TiO<sub>2</sub> nanostructured films prepared by a modified sol–gel method for application in dye solar cells, Elsevier

*Ostwald W., 1896, Lehrbruck der Allgemeinen Chemie, vol. 2, part 1. Nabu, Leipzig, Germany*

Paul A. Webb and Clyde Orr, 1997, Analytical Methods in Fine Particle Technology

Pellizzola Marta, 2017, Ricerca di un metodo di purificazione dello <sup>89</sup>Sr dal suo contaminante <sup>89</sup>Y per lo sviluppo tecnologico di un radiofarmaco e ionizzazione dello <sup>45</sup>Sc con la tecnologia isotope separation on-line (ISOL), Tesi di Laurea, Università degli studi di Padova

Pierson H, 1996, Handbook of refractory carbides and nitrides, properties, characteristics, processing and applications, Noyes Publications.

Poljanšek Ida and Krajnc Matjaž, 2005, Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy, University of Ljubljana, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Ljubljana, Slovenia

Portillo M., Nolen J., Gomes I., Pantaleev V. N., Fedorov D. V., Barzakh A. E., Beznosjuk V. I., Moroz F. V., Orlov S. Y., Volkov Y. M. et al., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 204, 286 - 292. 2002, Production of neutron-rich isotopes by one and two-step processes in ISOL targets, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 194, 193 - 206.

Prete Francesca, 2010, Sintesi e caratterizzazione di nanopolveri composite allumina-zirconia, Tesi di Dottorato in Ingegneria dei Materiali, ALMA MATER STUDIORUM Università di Bologna



SHIGEYUKI SO –MIYA\* and RUSTUM ROY, 2000, Hydrothermal synthesis of fine oxide powders, Tokyo Institute of Technology, and Teikyo University of Science and Technology, 3-7-19 Seijo, Setagaya, Tokyo 157-0066, Japan Materials Research Laboratory, University Park, PA 16802, USA

S. Doeuff, M. Henry, C. Sanchez and J. Livage, 1986, Hydrolysis of titanium alkoxides: modification of the molecular precursor by acetic acid, Laboratoire Spectrochimie du Solide, Université Paris VI, France.

Spettroscopia infrarossa, dispensa corso “Misure ambientali 2”, Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”

Todesco P, Sviluppo di un set-up sperimentale per la misura della conducibilità termica di carburi di titanio per applicazioni in fisica e medicina nucleare, Tesi di Laurea, Università degli Studi di Padova.

Xie Zhen, Deng Yi, Yang Yuanyi, Su Hua, Zhou Dali, Liua Can and Yang Weizhong, 2017 Preparation of nano-sized titanium carbide particles via a vacuum carbothermal reduction approach coupled with purification under hydrogen/argon mixed gas

Zhong Jie a,b, Liang Shuquan a, Zhao Juan b, Duo Wu Winston c, Liu Wenjie c, Wang Huanting c, Dong Chen Xiao c, Cheng Yi-Bing b, 2012, Formation of novel mesoporous TiC microspheres through a sol-gel and carbothermal reduction process, School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, PR China



## Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutti coloro che mi hanno assistito e supportato nella realizzazione di questo lavoro di tesi. Per iniziare, ringrazio il Professor Paolo Colombo per avermi dato l'opportunità di svolgere la tesi presso i Laboratori Nazionali di Legnaro. Ringrazio i Co-relatori, il Dott. Ing. Stefano Corradetti e la Dott.ssa Sara Carturan per avermi seguito assiduamente e con grande professionalità durante l'intero periodo di tesi presso l'INFN. Ringrazio inoltre tutto il team SPES dei LNL, per avermi accolto all'interno della "loro famiglia" dal primo giorno di stage. Ringrazio il Professor Manuele Dabalà, per avermi aiutato nell'immatricolazione al corso, nella scelta degli esami di integrazione e nella redazione del piano di studi. Ringrazio la mia famiglia, per avermi dato la possibilità di studiare e per avermi aiutato nei momenti di difficoltà.