



Università degli Studi di Cagliari
Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche Naturali
Dipartimento di Scienze Chimiche

DOTTORATO DI RICERCA IN CHIMICA

XXI Ciclo

Settore scientifico disciplinare CHIM/02

**PREPARAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DI
NANOCOMPOSITI AEROGEL PER APPLICAZIONI
CATALITICHE**

Tesi di dottorato di:
Danilo Loche

Supervisore:
Prof.ssa Anna Corrias

Coordinatore Dottorato:
Prof. Vito Lippolis

2005-2008

A mamma, papà, Matteo e Flavia

INDICE

INTRODUZIONE	1
CAP. 1 PRINCIPI TEORICI RELATIVI AI METODI DI SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NANOCOMPOSITI AEROGEL	
1.1 SINTESI DI NANOCOMPOSITI AEROGEL	9
1.1.1 Principi Generali della Tecnica Sol-Gel	9
1.1.2 Preparazione Sol-Gel della Silice	10
1.1.3 Preparazione di Nanocompositi a Base di Silice	13
1.1.4 Preparazione di Aerogel di Silice Pura e Nanocompositi Aerogel	14
1.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE: PRINCIPI TEORICI	19
1.2.1 Analisi Termica	19
1.2.1.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)	19
1.2.1.2 Analisi Termica Differenziale (DTA)	19
1.2.2 Diffrazione di Raggi X (XRD)	19
1.2.3 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)	25
1.2.3.1 Microscopia Elettronica in Alta Risoluzione (HREM) ed Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)	26
1.2.4 Fisisorbimento di N ₂ a 77 K	27
1.2.5 Spettroscopia di Assorbimento di Raggi X (XAS)	30
1.2.5.1 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)	31
1.2.5.1.1 Analisi dei Dati EXAFS	36
1.2.5.2 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)	37
1.2.5.2.1 Analisi degli Spettri XANES	38

CAP. 2 CONDIZIONI SPERIMENTALI DI SINTESI E TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL $MFe_2O_4-SiO_2$ (M = Co, Mn, Ni) E $FeCo(Ni)-SiO_2$

2.1 SINTESI DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL $MFe_2O_4-SiO_2$ (M = Co, Mn, Ni) E $FeCo(Ni)-SiO_2$	39
2.1.1 Essiccamento Supercritico	46
2.1.2 Trattamenti Termici	47
2.1.2.1 Trattamenti in Aria Statica	48
2.1.2.2 Trattamenti in Flusso di Argon	48
2.1.2.3 Trattamento di Riduzione	48
2.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE: CONDIZIONI SPERIMENTALI	49
2.2.1 Analisi Termica	49
2.2.2 Diffrazione di Raggi X	49
2.2.3 Fisisorbimento di N_2 a 77 K	50
2.2.4 Microscopia Elettronica in Trasmissione	51
2.2.4.1 Microscopia Elettronica in Alta Risoluzione (HREM) ed Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)	51
2.2.5 EXAFS e XANES	52
2.2.5.1 Analisi dei Dati EXAFS e XANES	52

CAP. 3 CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E MORFOLOGICA DI AEROGEL $MFe_2O_4-SiO_2$ (M = Co, Mn, Ni)

3.1 EVOLUZIONE STRUTTURALE DEI CAMPIONI	55
3.1.1 Caratterizzazione Convenzionale	56
3.1.1.1 Caratterizzazione degli Aerogel dopo Essiccamento Supercritico	56
3.1.1.1.1 Analisi Termica	56
3.1.1.1.2 Fisisorbimento di N_2 a 77 K	57
3.1.1.1.3 Diffrazione di Raggi X	60
3.1.1.1.4 Microscopia Elettronica in Trasmissione	61

3.1.1.2 Aerogel Calcinati	63
3.1.1.2.1 Fisisorbimento di N ₂ a 77 K	63
3.1.1.2.2 Diffrazione di Raggi X	65
3.1.1.2.3 Microscopia Elettronica in Trasmissione	66
3.1.2 Caratterizzazione XAS	69
3.1.2.1 Aerogel CoFe ₂ O ₄ -SiO ₂	69
3.1.2.1.1 Aerogel AFeCo10	70
3.1.2.1.1.1 EXAFS	70
3.1.2.1.1.2 XANES	72
3.1.2.1.2 Aerogel AFeCo5	73
3.1.2.1.2.1 EXAFS	73
3.1.2.1.2.2 XANES	74
3.1.2.1.3 Fitting EXAFS	75
3.1.2.1.3.1 Composti di Riferimento	75
3.1.2.1.3.2 Aerogel AFe_450 e ACo_450	77
3.1.2.1.3.3 Aerogel AFeCo10	78
3.1.2.1.3.4 Aerogel AFeCo5	80
3.1.2.2 Aerogel NiFe ₂ O ₄ -SiO ₂	82
3.1.2.2.1 EXAFS	82
3.1.2.2.2 XANES	85
3.1.2.2.3 Fitting EXAFS	86
3.1.2.2.3.1 Composti modello: NiFe ₂ O ₄ standard	86
3.1.2.2.3.2 Composti modello: Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	88
3.1.2.2.3.3 Aerogel AFeNi_de e AFeNi_450	88
3.1.2.2.3.4 Aerogel AFeNi_750_20 e AFeNi_900	89
3.1.2.2.3.5 Aerogel AFeNi_750	90
3.2 STUDIO DEL GRADO DI INVERSIONE DELLE FERRITI	91
3.2.1 Struttura delle Ferriti e Relazione con le Proprietà	91
3.2.1.1 CoFe ₂ O ₄	93
3.2.1.2 NiFe ₂ O ₄	93
3.2.1.3 MnFe ₂ O ₄	94

3.2.2 XAS e Grado di Inversione	94
3.2.2.1 Aerogel CoFe ₂ O ₄ -SiO ₂	95
3.2.2.2 Aerogel NiFe ₂ O ₄ -SiO ₂	96
3.2.2.3 Aerogel MnFe ₂ O ₄ -SiO ₂	96
3.2.2.3.1 XANES	96
3.2.2.3.2 EXAFS: Risultati Sperimentali e Fitting	98
3.3 CONCLUSIONI	101

CAP. 4 CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E MORFOLOGICA DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL FeCo(Ni)-SiO₂

4.1 STRUTTURA DELLA LEGA FeCo	105
4.2 CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E MORFOLOGICA	106
4.2.1 Aerogel FeCo-SiO ₂ con Rapporto Fe:Co Equimolare	107
4.2.2 Risultati XRD su Aerogel a Contenuto Variabile di Ni	110
4.2.3 Risultati XRD su Aerogel a Elevato Contenuto di Co	112

CAP. 5 APPLICAZIONI CATALITICHE: PRINCIPI TEORICI

5.1 NANOTUBI DI CARBONIO (CNT)	115
5.1.1 Struttura	115
5.1.2 Produzione	117
5.1.2.1 CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition)	118
5.1.2.2 Purificazione	122
5.1.3 Meccanismi di Crescita	123
5.1.4 Proprietà Chimico-Fisiche e Possibili Applicazioni	126
5.1.5 Caratterizzazione	128
5.2 DESIGN OF EXPERIMENT (DOE)	128
5.3 SINTESI FISCHER-TROPSCH (FT)	132

CAP. 6 RISULTATI TEST CATALITICI

6.1 SINTESI NANOTUBI DI CARBONIO	139
6.1.1 Ottimizzazione della Resa e Qualità dei Nanotubi	139
6.1.1.1 Ottimizzazione Dati	144
6.1.1.2 Conclusioni	151
6.1.2 Evoluzione Strutturale dei Nanotubi al Variare del Carico del Catalizzatore	152
6.1.2.1 Condizioni Sperimentali	152
6.1.2.2 Risultati	153
6.1.2.2.1 Catalizzatore Aerogel FeCo-SiO ₂ al 10%	153
6.1.2.2.2 Catalizzatore Aerogel FeCo-SiO ₂ al 3%	158
6.1.2.2.3 Catalizzatore Aerogel FeCo-SiO ₂ al 1%	160
6.1.2.3 Conclusioni	162
6.2 SINTESI DI FISCHER-TROPSCH	163
6.2.1 Condizioni Sperimentali	163
6.2.1.1 Schema dell'Impianto	163
6.2.1.2 Analisi degli Idrocarburi Condensati	165
6.2.1.3 Funzionamento dell'Impianto	166
6.2.1.4 Valutazione Test Catalitici	167
6.2.2 Test Catalitici	168
6.2.3 Conclusioni e Prospettive	171
CONCLUSIONI	173
BIBLIOGRAFIA	177
Pubblicazioni	189

INTRODUZIONE

L'attività di ricerca svolta nei tre anni di dottorato è stata incentrata sulla progettazione, sintesi e caratterizzazione di nanocompositi aerogel, ovvero materiali caratterizzati dalla presenza di due fasi, in cui la fase dispersa è nanostrutturata e la matrice è altamente porosa, e sulle loro applicazioni in catalisi.

L'interesse verso la preparazione dei nanocompositi è legato non solo alla possibilità di ottenere prodotti che combinino le proprietà della fase dispersa e quelle della matrice, o che presentino nuove proprietà, ma anzitutto alla possibilità di isolare le nanoparticelle e disperderle all'interno della matrice¹⁻² in modo da impedirne l'agglomerazione, uno dei maggiori problemi che limitano le possibilità di utilizzo dei materiali nanofasici.

I nanocompositi costituiti da particelle disperse in una matrice inerte hanno proprietà uniche, differenti da quelle dei materiali massivi, che dipendono principalmente dalla dimensione e distribuzione delle particelle e dalla morfologia e porosità della matrice. La sintesi sol-gel è risultata essere una tecnica di successo nella sintesi di nanocompositi grazie all'eccellente controllo della composizione, purezza, omogeneità, dimensione e distribuzione delle particelle che è possibile ottenere. La maggior parte dei lavori pubblicati seguono la tradizionale procedura di essiccamento del gel attraverso trattamento termico che dà luogo a materiali, gli xerogel, con una struttura relativamente densa. D'altro canto il processo sol-gel consente anche di ottenere materiali in forma di aerogel impiegando particolari tecniche di essiccamento in cui il liquido presente nei pori del gel umido viene allontanato e sostituito da aria senza danneggiare la struttura porosa originaria.³⁻⁵ Gli aerogel sono materiali che combinano proprietà quali elevata porosità e leggerezza, elevata trasparenza, bassa conducibilità termica ed elettrica.³⁻⁴ Grazie alle loro caratteristiche strutturali gli aerogel mostrano proprietà isolanti, ottiche e catalitiche peculiari direttamente correlate alla alta porosità, bassa densità ed alta area superficiale.³⁻⁴ Gli aerogel costituiscono una classe di

materiali innovativi poiché le loro proprietà possono essere variate controllando i parametri di sintesi che ne influenzano la microstruttura, ad esempio è possibile ottenere densità comprese tra 0.003 e $0.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ variando la diluizione del sol, i precursori, il pH.

Al fine di introdurre ulteriore funzionalità e ampliare il campo delle applicazioni degli aerogel di SiO_2 , sforzi significativi sono stati focalizzati sul loro utilizzo come matrici in cui disperdere una fase nanometrica, con la formazione di nanocompositi aerogel.

In questa tesi sono stati preparati nanocompositi $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e FeCo(Ni)-SiO_2 in forma di aerogel altamente porosi con contenuti variabili di fase dispersa.

CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , NiFe_2O_4 sono ossidi di metalli di transizione aventi struttura a spinello che sono stati oggetto di ricerche per le loro interessanti proprietà ottiche, magnetiche, elettriche e catalitiche. In particolare, le nanoparticelle di ferrite (formula generale MFe_2O_4) hanno avuto un forte interesse⁶⁻⁷ per le loro caratteristiche proprietà magnetiche, differenti dal corrispondente materiale massivo, come il comportamento superparamagnetico, attribuibile alle piccole dimensioni delle particelle.⁸⁻⁹ Questi materiali trovano applicazione nei dispositivi magnetici di immagazzinamento dati,¹⁰⁻¹¹ nei farmaci a rilascio sito-specifico,¹²⁻¹³ nella risonanza magnetica nucleare,¹⁴ nei materiali fotomagnetici¹⁵ e nei fluidi magnetici.¹⁶

Le nanoparticelle di ferrite di cobalto (CoFe_2O_4) hanno attratto una crescente attenzione perché la combinazione delle loro proprietà magnetiche massive (alta coercitività a temperatura ambiente, moderata saturazione di magnetizzazione) con le proprietà tipiche delle nanoparticelle (superparamagnetismo) li rendono materiali ideali nei dispositivi magnetici di immagazzinamento dati ad alta densità.¹⁷ Inoltre, data la loro stabilità in condizioni riducenti od ossidanti, sono stati utilizzati con successo come catalizzatori per reazioni quali l'ossidazione del clorobenzene,¹⁸ la benzoilazione del toluene¹⁹ e la metilazione della piridina.²⁰

Le nanoparticelle di ferrite di nichel (NiFe_2O_4) sono state largamente utilizzate in dispositivi elettronici grazie alla grande permeabilità ad alte frequenze ed alla elevata resistività elettrica.²¹ Più recentemente sono state utilizzate come agenti di contrasto nella risonanza magnetica nucleare,²² come costituenti di anodi di batterie al litio,²³ e come catalizzatori nelle reazioni di accoppiamento di derivati di alogenuri aromatici modificati in superficie con Pd.²⁴

Le nanoparticelle di ferrite di manganese (MnFe_2O_4) presentano notevole interesse applicativo per le loro notevoli proprietà magnetiche, essendo MnFe_2O_4 un materiale magnetico soft (bassa coercitività, moderata saturazione magnetica), combinate con una buona stabilità chimica e durezza meccanica.²⁵

Le ferriti nanocristalline possono essere preparate per sintesi idrotermale,²⁶ macinazione mediante mulini,²⁷ coprecipitazione,²⁸ reazione di combustione²⁹ e tecnica a micelle inverse.³⁰ Uno svantaggio di queste metodiche è che le nanoparticelle di ferrite non supportate possono aggregare e crescere con un effetto negativo sulle proprietà magnetiche e catalitiche desiderate.

La dispersione delle nanoparticelle in una matrice amorfa fornisce una soluzione a questo problema perché permette di distribuirle omogeneamente nella matrice ed evitarne l'agglomerazione.

Nanocompositi aerogel che presentano una dispersione omogenea di nanoparticelle di ossidi metallici, metalli o leghe in una matrice di silice amorfa sono stati ottenuti per co-gelazione dei precursori delle nanoparticelle (solitamente nitrati metallici) e della matrice (solitamente alcossidi di silicio) in condizioni di catalisi acida per evitare la precipitazione degli idrossidi metallici.³¹⁻³⁴ Queste condizioni di preparazione presentano tempi di gelazione estremamente lunghi accompagnati da una significativa riduzione del volume originario del sol dando luogo ad aerogel con densità relativamente alte.

Un nuovo metodo per la sintesi di nanocompositi aerogel altamente porosi è stato di recente proposto per la preparazione di nanocompositi contenenti

nanoparticelle di ferrite di cobalto disperse in una matrice di silice,³⁵ i quali esibiscono interessanti proprietà magnetiche.³⁶

Il metodo sol-gel utilizzato per la preparazione del sol è una estensione del metodo a due stadi, impiegato solitamente per la preparazione di aerogel di silice pura, che prevede un'iniziale idrolisi dell'alcolossido di silicio in condizioni di catalisi acida seguito da gelazione in condizioni basiche. La variante proposta per i nanocompositi sfrutta l'uso dell'urea nel secondo stadio promuovendo una rapida gelazione e nel contempo evitando la precipitazione di idrossidi.

Il metodo impiegato è basato sulla co-idrolisi e co-gelazione di precursori idrolizzabili⁵ che risulta particolarmente vantaggioso grazie alla elevata omogeneità e purezza dei materiali ottenibili, derivante dal miscelamento dei precursori negli stadi iniziali di preparazione del sol. Questo significa che la nanofase può essere formata *in situ* all'interno della matrice e quindi il nanocomposito risultante avrà una omogeneità nella composizione e dispersione della nanofase migliore rispetto a quella ottenibile mediante altre tecniche, quali la impregnazione di matrici porose preformate.

Pertanto la sintesi sol-gel sembra essere particolarmente adatta per la preparazione di nanocompositi aerogel. Infatti nanocompositi costituiti da nanoparticelle di ferrite disperse in una matrice di silice sono stati sintetizzati con successo usando la tecnica sol-gel.³⁷⁻³⁹

In questa tesi il metodo sol-gel a due stadi seguito da essiccazione in condizioni supercritiche è stato utilizzato per la sintesi di nanocompositi aerogel $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ che sono stati confrontati strutturalmente e morfologicamente con gli aerogel $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$.³⁵ Per la caratterizzazione dei campioni è stato utilizzato un approccio multitecnica. L'analisi termogravimetrica e l'analisi termica differenziale, che permettono di individuare le variazioni di peso e di entalpia in funzione della temperatura, hanno consentito di stabilire le temperature di trattamento termico a cui gli aerogel devono essere sottoposti per la formazione dei nanocompositi finali. I campioni trattati termicamente a diverse temperature sono stati studiati mediante diffrazione di raggi X (XRD) per studiarne l'evoluzione strutturale in funzione della temperatura di calcinazione e quindi per determinare

le fasi presenti e la temperatura minima di formazione delle nanoparticelle di ferrite nonché le dimensioni medie delle particelle. L'indagine degli stessi campioni mediante microscopia elettronica in trasmissione (TEM) convenzionale ha permesso di studiare le dimensioni e la distribuzione delle particelle all'interno della matrice, mentre misure di fisisorbimento di azoto sono state usate per la determinazione dell'area superficiale e delle dimensioni dei pori degli aerogel.

Queste tecniche non riescono peraltro a fornire informazioni definitive e complete, soprattutto nel caso dei campioni calcinati a temperature relativamente basse. Per esempio l'utilità dell'XRD è limitata dai simili fattori di scattering di Co, Mn, Ni e Fe e dalle dimensioni nanometriche delle particelle che provocano l'allargamento dei picchi di diffrazione.

Pertanto alle tecniche più convenzionali è stato affiancato uno studio strutturale molto approfondito della formazione delle nanoparticelle di ferrite tramite spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS), sfruttando sia la regione EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) che quella XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). La spettroscopia XAS, essendo una tecnica che permette di esaminare un elemento specifico e studiarne la struttura locale⁴⁰ risulta ideale per lo studio di materiali multicomponenti diluiti e disordinati. L'EXAFS fornisce informazioni sulle distanze di legame e sui numeri di coordinazione delle shell circondanti l'atomo assorbitore; lo XANES fornisce informazioni complementari sulla simmetria e sullo stato di ossidazione dell'atomo assorbitore.

Un altro aspetto molto importante nello studio dei nanocompositi aerogel finali è la determinazione della distribuzione dei cationi nei siti tetraedrici ed ottaedrici nella struttura a spinello delle ferriti, che influenza le proprietà chimico fisiche come ad esempio quelle catalitiche. La distribuzione dei cationi nei siti della struttura a spinello delle nanoparticelle di ferrite è stata determinata tramite il fitting dei dati EXAFS e confrontata con la distribuzione nei campioni di riferimento in forma massiva.

In questa tesi il metodo sol-gel a due stadi seguito da essiccamento in condizioni supercritiche è stato anche utilizzato per la sintesi di nanocompositi aerogel FeCo(Ni)-SiO₂, che sono stati caratterizzati con le tecniche XRD, TEM,

fisisorbimento di N_2 a 77 K e successivamente testati come catalizzatori per la produzione di nanotubi di carbonio (CNT) e per la sintesi di Fisher-Tropsch.

L'uso di nanoparticelle di lega FeCo in catalisi è stata proposta in alternativa alle nanoparticelle dei metalli singoli data la maggiore stabilità verso l'ossidazione. Pertanto, molti sforzi sono stati impiegati per la stabilizzazione delle leghe Fe_xCo_{1-x} nanometriche verso l'ossidazione e per fornire un accurato controllo della forma, dimensione e distribuzione delle nanoparticelle. A questo scopo, materiali nanocompositi costituiti da nanoparticelle di Fe_xCo_{1-x} disperse in matrici di SiO_2 o Al_2O_3 sono stati preparati con procedure sol-gel.^{5, 32, 41-43} Tale metodo dà luogo a nanoparticelle di lega disperse in una matrice isolante che fornisce diversi vantaggi: omogeneità composizionale, protezione contro l'ossidazione, omogeneità nella dispersione della nanofase all'interno della matrice, purezza del materiale.

Nanoparticelle metalliche supportate su matrici di silice o allumina sembrano essere catalizzatori promettenti per la produzione di CNT mediante Catalytic Chemical Vapor Deposition (CCVD), che sfruttando la decomposizione di gas di idrocarburi o alcol rappresenta l'approccio più efficiente per la produzione in larga scala di nanotubi di carbonio a parete multipla (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNT).

La ricerca in questo campo è stata ampiamente focalizzata sullo sviluppo di catalizzatori con adatte caratteristiche (composizione, microstruttura, porosità) e sulle condizioni di deposizione del carbonio (sorgente carboniosa, flusso del gas, temperatura e tempo di deposizione) in modo tale da poter sviluppare un processo di sintesi ad alte rese ed in cui sia possibile modulare la forma e le dimensioni dei nanotubi, fattori necessari per il passaggio ad una produzione a livello industriale.

La sintesi Fischer-Tropsch (FT) è un processo molto promettente a livello industriale che permette di ottenere combustibili liquidi di alta qualità, come conseguenza della bassa aromaticità e assenza di solfuri, a partire da gas naturale o da gas di sintesi impiegando un catalizzatore metallico.

Le potenzialità dei nanocompositi aerogel FeCo(Ni)-SiO₂ quali catalizzatori per la sintesi di nanotubi di carbonio e la sintesi Fischer-Tropsch a livello industriale sono state testate attraverso la collaborazione con l'Applied and Environmental Chemistry Department dell'Università di Szeged (Ungheria), il Dipartimento di Chimica dell'Università La Sapienza di Roma e Dipartimento di Chimica Organica e Industriale dell'Università di Parma.

CAPITOLO 1

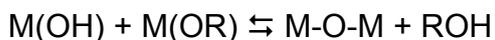
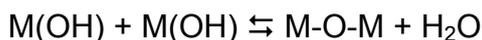
PRINCIPI TEORICI RELATIVI AI METODI DI SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NANOCOMPOSITI AEROGEL

1.1 SINTESI DI NANOCOMPOSITI AEROGEL

1.1.1 Principi Generali della Tecnica Sol-Gel

Il metodo sol-gel è una procedura di sintesi di materiali ceramici che coinvolge la preparazione di un sol, la sua gelazione e l'allontanamento del solvente dal gel.⁵

Il processo sol-gel avviene in soluzione, generalmente alcolica o idroalcolica, a partire da precursori quali sali o alcossidi metallici. Le reazioni coinvolte sono la idrolisi e la condensazione dei precursori, che nel caso degli alcossidi segue lo schema:



Questi processi sono reazioni di sostituzione nucleofila e coinvolgono la sostituzione dei gruppi alcossido OR da parte dei gruppi ossidrilici OH con liberazione di alcool (reazione di idrolisi), e quindi la condensazione tra due gruppi M(OH) o tra un gruppo M(OR) ed uno M(OH) con formazione del ponte a ossigeno M-O-M e liberazione di acqua o alcool. L'idrolisi e la condensazione sono reazioni di equilibrio che non avvengono in sequenza, bensì procedono simultaneamente.

Le reazioni di idrolisi e condensazione sono influenzate da numerosi parametri (pH, natura del precursore, solvente, quantità di acqua, catalizzatore, temperatura, tipo di sali, invecchiamento del gel): questo aspetto rappresenta un vantaggio (in termini di versatilità) ma anche la difficoltà principale della tecnica sol-gel, nell'individuare le condizioni ottimali e riproducibili di sintesi.

La soluzione colloidale che si ottiene in seguito alla iniziale formazione di ponti M-O-M per aggregazione dei monomeri è definita sol. Il progredire delle reazioni porta alla formazione di una rete continua e quindi alla transizione a gel. Il punto di gelazione è il tempo necessario per la transizione dallo stato di sol a gel.

Al momento della gelazione, la rete tridimensionale del gel trattiene al suo interno i sottoprodotti del processo sol-gel, principalmente H_2O ed ROH , che devono essere quindi allontanati per ottenere un gel secco. L'essiccamento del gel può essere effettuato per trattamento termico a pressione ambiente oppure mediante essiccamento supercritico, dando origine rispettivamente a xerogel o aerogel, come verrà discusso successivamente.

1.1.2 Preparazione Sol-Gel della Silice

Il sistema di gran lunga più studiato è la silice, SiO_2 , che viene comunemente preparata a partire da alcossidi di Si (IV), quali $Si(OCH_3)_4$, "TMOS", e $Si(OC_2H_5)_4$, "TEOS".

Data la scarsa reattività degli alcossidi di silicio, sia la reazione di idrolisi che quelle di condensazione sono molto lente a temperatura ambiente e necessitano di catalisi. La velocità di reazione in funzione del pH per le reazioni di idrolisi e condensazione segue l'andamento di figura 1.1.

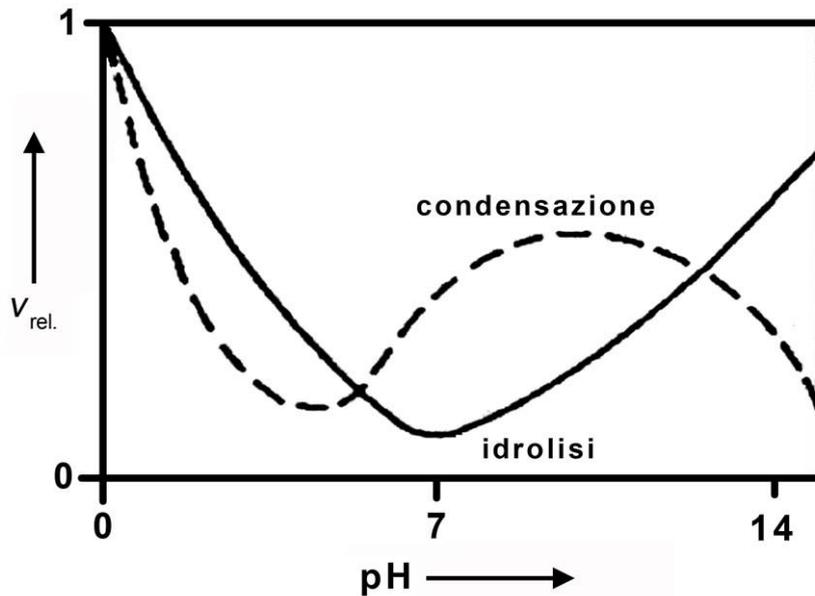


Fig. 1.1 Andamento delle velocità di idrolisi e di condensazione rispetto al pH.

Si può notare che velocità di idrolisi è massima a pH acido, mentre la reazione di condensazione è accelerata da una catalisi basica. Il tipo di catalisi impiegata influisce sulle caratteristiche fisiche e morfologiche del prodotto: in particolare adottando catalisi basica o acida si ottiene rispettivamente un gel con rete a struttura particulata o polimerica, come illustrato in figura 1.2. Dal punto di vista della morfologia questa differenza si traduce nel fatto che mediante catalisi basica si ottengono gel con dimensioni delle particelle e dei pori maggiori rispetto a quelli ottenuti in condizioni acide.⁴⁴

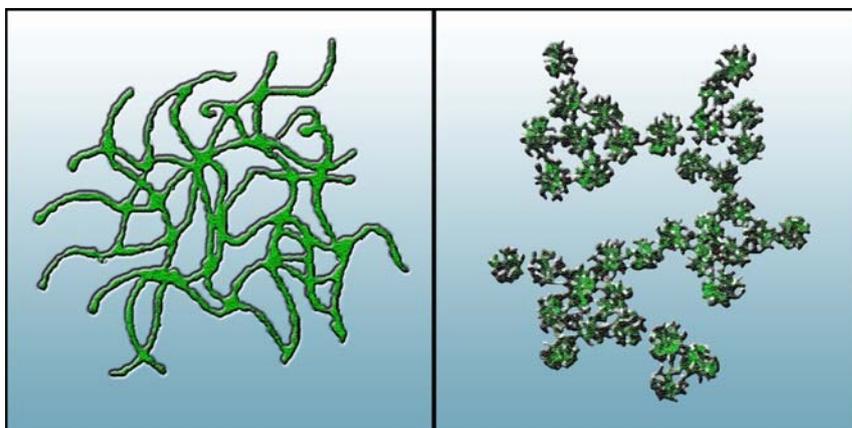
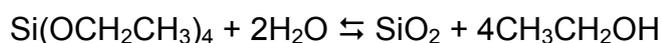


Fig. 1.2 A sinistra: gel con rete a struttura polimerica ottenibile tramite catalisi acida. A destra: gel con rete a struttura particulata ottenibile tramite catalisi basica.

È possibile anche eseguire la reazione sol-gel in due stadi (2 step) adottando diversi catalizzatori: questa procedura permette un controllo più accurato della microstruttura dei gel di SiO_2 .³ La procedura che si è dimostrata più efficace prevede la iniziale idrolisi dell'alcossido di silicio in ambiente acido, e la catalisi basica nella fase successiva. La microstruttura del gel risultante è molto simile a quella dei gel ottenuti per catalisi acida, tuttavia si è riscontrata una maggiore rigidità e resistenza del gel.

Per poter avere una soluzione omogenea il rapporto tra le quantità di TEOS, etanolo assoluto e acqua deve rientrare nella zona di miscibilità del sistema TEOS/EtOH/ H_2O .

La reazione totale di formazione della silice richiede un rapporto molare teorico tra TEOS ed acqua (definito dal parametro $r = \text{moli H}_2\text{O}/\text{moli Si}$) pari a 2, come indicato dalla reazione:



In realtà la quantità di acqua utilizzata può variare notevolmente, e tale parametro ha un notevole effetto sulle caratteristiche del prodotto. Usando valori di r compresi tra 0.03 e 25 è possibile ottenere prodotti estremamente differenti: ad esempio per valori superiori a 10 si ottengono microsfeere di silice. L'effetto dell'acqua è interpretabile considerando che rappresenta un reagente per la reazione di idrolisi (determina la distribuzione e il numero di monomeri idrolizzati ottenibili) ed un prodotto della reazione di condensazione (una elevata quantità inibisce la formazione della rete di silice).

Oltre ai fattori che influenzano la formazione del sol e la gelazione, è necessario considerare l'effetto dell'invecchiamento del gel, ovvero dell'insieme di trasformazioni a cui va incontro la struttura del gel che contiene all'interno dei suoi pori ancora solvente, monomeri che non hanno reagito o sottoprodotti di reazione. Un effetto dell'invecchiamento è quello di rafforzare la struttura del gel mediante processi di sineresi e di Ostwald ripening. Il primo riguarda la condensazione tra due gruppi ossidrilici presenti sulla superficie dei pori con conseguente fuoriuscita

del liquido verso la superficie (figura 1.3), che provoca la formazione di un velo di solvente sulla superficie del campione.

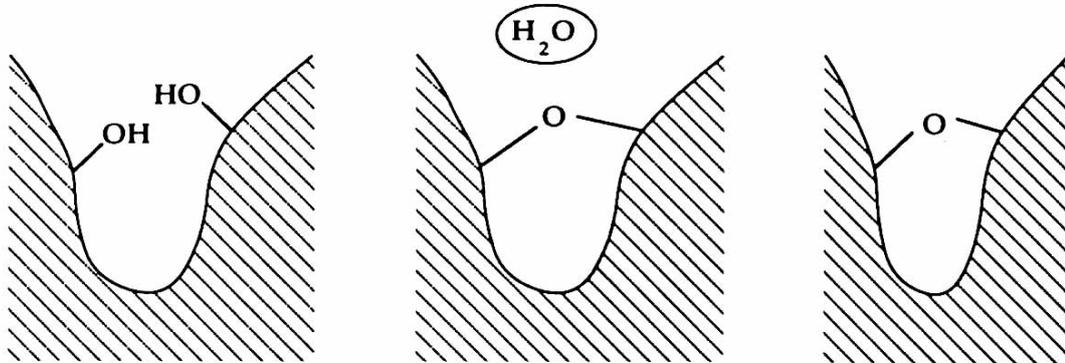


Fig. 1.3 Schema del processo di sineresi.

Il secondo corrisponde alla tendenza dei pori più piccoli ad unirsi per formare pori più grandi. La forza trainante di questo processo è la differente solubilità di soluti aventi superfici con diversa curvatura. In questo modo si ha la distruzione della microporosità a vantaggio della mesoporosità. Per lo stesso principio, l'invecchiamento determina la scomparsa delle particelle più piccole che si dissolvono e poi precipitano a formare particelle più grandi, conseguendo la riduzione del raggio di curvatura.⁵

1.1.3 Preparazione di Nanocompositi a Base di Silice

L'ottenimento di materiali nanocompositi mediante il metodo sol-gel può avvenire mediante due procedure generali: la preparazione della matrice mediante sol-gel e il successivo inserimento nei pori della fase dispersa (ad esempio mediante impregnazione o diffusione e successiva decomposizione di precursori in fase gassosa), oppure mediante co-idrolisi e co-gelazione dei precursori della fase dispersa e della matrice. Quest'ultimo approccio permette sicuramente di ottenere materiali con una maggiore omogeneità composizionale in quanto i vari componenti vengono miscelati a livello molecolare, anche se ovviamente richiede una maggiore difficoltà di preparazione. È importante sottolineare che non sempre la preparazione di un gel multicomponente porterà alla formazione di un

nanocomposito: per fare ciò è necessario che avvenga la separazione di fase. La separazione di fase può essere legata alla natura delle fasi presenti (in particolare alla loro immiscibilità allo stato solido) oppure può essere indotta, ad esempio, mediante l'uso di precursori con notevole differenza di velocità di reazione.⁵

I nanocompositi più studiati sono quelli in cui è presente una fase nanometrica di metallo o di ossido metallico su una matrice di silice.⁴³⁻⁴⁶ Nonostante la conoscenza dell'effetto dei parametri preparativi sulle caratteristiche del gel di silice risultante, la sintesi di nanocompositi a base di silice non è altrettanto razionalizzata e richiede l'accurato controllo dei parametri di preparazione.

In particolare, i precursori della fase dispersa comunemente utilizzati sono sali metallici solubili in acqua, mentre gli alcossidi di silicio come il TEOS sono sostanzialmente insolubili in acqua: per la preparazione del sol è necessario quindi aggiungere un solvente comune, generalmente un alcool. La quantità d'acqua adottata per disciogliere i sali deve inoltre essere controllata per l'effetto sopra discusso sui processi di idrolisi e condensazione.

Anche la scelta del catalizzatore deve essere accuratamente studiata in funzione delle specie metalliche presenti: ad esempio valori di pH elevato possono indurre la precipitazione degli idrossidi metallici.

1.1.4 Preparazione di Aerogel di Silice Pura e Nanocompositi Aerogel

Al momento della gelazione, il gel trattiene all'interno della rete tridimensionale i sottoprodotti del processo sol-gel, principalmente alcool, ed è infatti comunemente definito alcogel. L'ultima fase della preparazione del gel richiede dunque l'allontanamento del solvente presente all'interno dei pori. Quando l'essiccamento del gel viene effettuato lasciando l'alcogel all'aria o in stufa (evaporazione termica), lo xerogel risultante è un materiale prevalentemente microporoso e relativamente denso. Durante l'evaporazione termica all'interno dei pori del gel si ha infatti la formazione di un menisco all'interfaccia liquido/vapore del solvente, che genera forti pressioni capillari sulle pareti dei pori, come illustrato in figura 1.4.

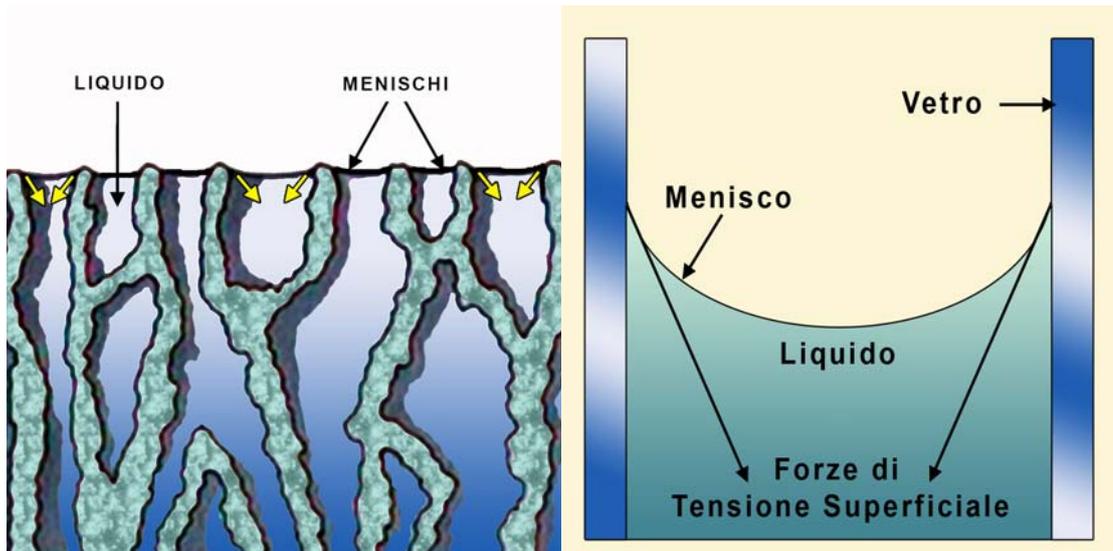


Fig. 1.4 A sinistra: forze capillari che si generano all'interno dei pori dell'alcolgel. A destra: lo stesso fenomeno, come comunemente riscontrato in un liquido all'interno di un capillare.

La presenza di pori di diverso raggio genera pressioni di diversa entità nelle varie parti del gel, con conseguente formazione di pressioni che portano essenzialmente al collasso della struttura porosa originaria: tipicamente l'ottenimento di uno xerogel comporta una riduzione di volume del 90% rispetto all'alcolgel di partenza.

Al fine di preservare la struttura dell'alcolgel, è possibile allontanare il solvente presente nei pori come fluido supercritico, evitando quindi la formazione del menisco di separazione e le conseguenti forze di tensione superficiale.³⁻⁵ Tale processo viene chiamato essiccamento supercritico e viene effettuato inserendo l'alcolgel all'interno di una autoclave ermeticamente chiusa che viene sottoposta a riscaldamento finché i parametri critici di temperatura e di pressione del solvente di riempimento dei pori non vengono superati. Una volta che il solvente si trova allo stato di fluido supercritico l'autoclave viene fatta sfiatare in modo che venga allontanato il solvente a temperatura costante. È indispensabile che durante tutto il processo di estrazione supercritica si eviti la formazione del menisco liquido/vapore, ovvero che non venga mai intersecata la curva di equilibrio liquido/vapore per il solvente di riempimento dei pori. Il tipico processo di estrazione supercritica può essere rappresentato come in figura 1.5.

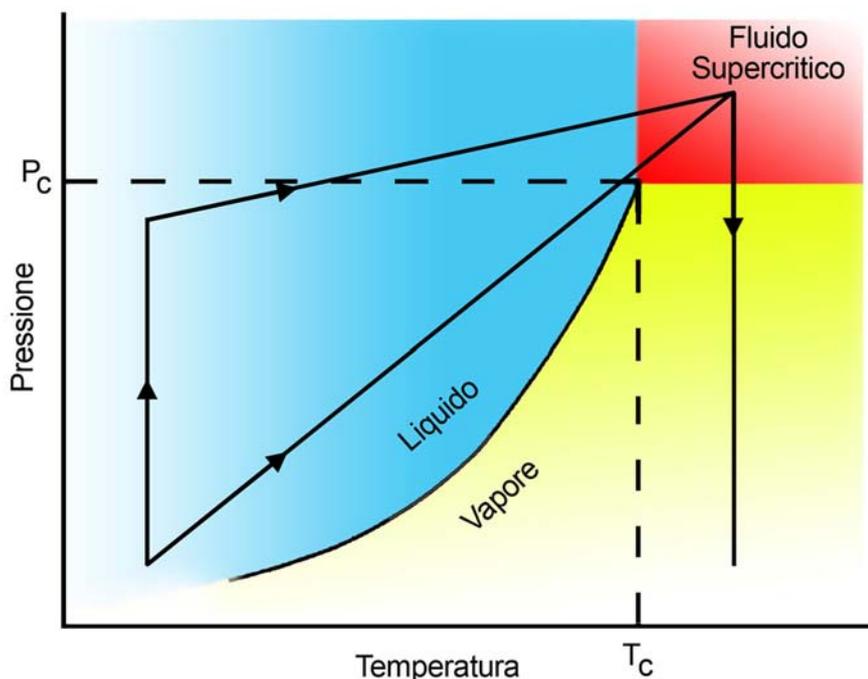


Fig. 1.5 Andamento dell'essiccamento supercritico con la possibilità di due differenti percorsi che portano entrambi all'ottenimento del fluido supercritico.

La procedura di estrazione supercritica permette di sostituire il liquido di riempimento dei pori con aria, e gli aerogel così ottenuti tipicamente mantengono le dimensioni dell'alcolgel iniziale o mostrano una contrazione di volume inferiore al 15%. Pur presentando anche micro e macropori, gli aerogel sono prevalentemente mesoporosi, con una porosità dell'85-99% rispetto al volume totale.

I parametri critici dei solventi più comunemente utilizzati nella sintesi sol-gel sono riportati nella tabella 1.1.

Tab. 1.1 Parametri critici di alcuni solventi comunemente usati nella sintesi sol-gel.

Solvente	T_c (°C)	P_c (atm)
Acqua	374	218
Metanolo	240	78
Etanolo	243	63
Propanolo	264	51

Poiché le temperature necessarie per il superamento dei parametri critici sono elevate, nell'autoclave viene realizzata una atmosfera inerte per evitare la formazione di miscele esplosive tra l'alcool e l'ossigeno. L'aggiunta di un gas inerte può essere anche utilizzata al fine di creare una sovrappressione iniziale che

eviti l'evaporazione del solvente prima del conseguimento dei parametri critici e permetta di superare la pressione critica senza dover spingersi a temperature troppo elevate. Un altro modo per conseguire questo scopo consiste nell'aggiunta di solvente puro all'interno dell'autoclave. Per la preparazione di aerogel di silice l'alcolgel viene immerso nel solvente puro, mentre nel caso dei sistemi nanocompositi è necessario porre il solvente all'esterno del recipiente contenente l'alcolgel per evitare che il solvente estragga gli ioni metallici dalla matrice di silice. Come si osserva dalla tabella 1.1, i parametri critici dell'acqua sono sensibilmente più elevati rispetto a quelli dei comuni alcool. Nella preparazione di aerogel di silice prima dell'estrazione supercritica si sottopone l'alcolgel a lavaggi con alcool puro, al fine di sostituire il più possibile la miscela idroalcolica presente nei pori con alcool. Nel caso di sistemi nanocompositi tale procedura non è attuabile perché, come detto precedentemente, il lavaggio con alcool porterebbe all'estrazione degli ioni metallici dall'alcolgel, e pertanto la quantità d'acqua utilizzata nella preparazione dell'alcolgel deve essere limitata il più possibile.

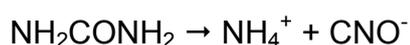
Nonostante venga prevalentemente preservata la struttura porosa originaria, durante l'estrazione supercritica del solvente possono avvenire alcune modifiche. Ad esempio, comunemente avviene la riesterificazione ad alta temperatura della superficie idrossilata da parte dell'alcool presente nell'autoclave, e conseguentemente gli aerogel ottenuti sono idrofobi.⁴⁷ Durante il trattamento in autoclave si possono inoltre osservare altri effetti quali la induzione di cristallizzazione o di separazione di fase e la decomposizione dei precursori della fase dispersa.

È da sottolineare, inoltre, che non sempre il processo di estrazione supercritica del solvente porta alla formazione di aerogel: in particolare se i pori sono molto piccoli (alcolgel di partenza microporoso), la diffusione del fluido è ostacolata. Per la preparazione di aerogel è quindi preferibile ottenere alcolgel mesoporosi. In effetti la preparazione di aerogel di SiO_2 pura viene solitamente effettuata o mediante catalisi basica o mediante un processo a due stadi con preidrolisi dell'alcolossido di Si in ambiente acido, seguita da gelazione in ambiente basico.³⁻⁵ Tuttavia queste condizioni possono rappresentare un problema nella sintesi di nanocompositi aerogel in quanto, come detto precedentemente, la catalisi basica può portare alla precipitazione di idrossidi della fase metallica.

Pertanto finora i nanocompositi aerogel sono stati preparati in condizioni di catalisi acida, peraltro ottenute semplicemente con l'uso di nitrati quali precursori della fase dispersa. In queste condizioni i tempi di gelazione sono piuttosto lunghi e in particolare la gelazione avviene quando una elevata quantità del solvente utilizzato nella preparazione si è allontanato per evaporazione.^{32-34, 48} Di conseguenza gli aerogel ottenuti sono molto più densi di quanto non siano quelli ottenibili con catalisi basica o con processi a due stadi.

Per evitare la precipitazione degli idrossidi della fase metallica è possibile usare un processo a due stadi in cui nel secondo stadio si usa una specie in grado di realizzare condizioni basiche controllate. Tipicamente, il secondo stadio viene effettuato mediante aggiunte graduali di una base debole, quali NH_3 o basi organiche. Tra le basi azotate, l'urea (NH_2CONH_2) è particolarmente promettente. Infatti le sue caratteristiche chimico-fisiche la rendono una base a graduale e lento rilascio di gruppi OH in confronto a basi come l' NH_3 che agendo più bruscamente creano non pochi problemi alla sintesi (come la formazione di gel molto disomogenei o precipitazione di idrossidi).

Infatti, quando una soluzione acquosa di urea⁴⁹⁻⁵⁰ è riscaldata a temperature maggiori di 75°C essa si decompone in CO_3^{2-} e NH_3 con rilascio di ioni idrossido. Le reazioni coinvolte sono, in assenza di acidi:



In acidi di media forza si ha invece la conversione dello ione cianato in ione ammonio:



La velocità di decomposizione dipende dalla temperatura e dalla concentrazione e quindi il pH può essere opportunamente modulato.

Un ultimo fattore importante da tenere in considerazione nella preparazione di nanocompositi aerogel è l'opportunità di effettuare un invecchiamento dell'alcogel. Infatti, questo rafforza la rete del solido e la sua resistenza al trattamento di

estrazione supercritica, ma è accompagnato da ingrossamento e coalescenza delle particelle della fase dispersa.

1.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE: PRINICIPI TEORICI

1.2.1 Analisi Termica

1.2.1.1 Analisi Termogravimetrica (TGA)

La termogravimetria è una tecnica che misura le variazioni di peso di una sostanza in funzione della temperatura o del tempo. I risultati appaiono in un termogramma, ossia una curva costituita da scalini che identificano le variazioni di peso del campione.

La curva derivata è detta DTG ed è caratterizzata da una serie di picchi, le cui aree sono proporzionali alle variazioni di peso del campione. La curva DTG permette di rivelare piccole variazioni di pendenza che potrebbero non essere visibili nella TGA.

1.2.1.2 Analisi Termica Differenziale (DTA)

L'analisi termica differenziale è una tecnica basata sulla registrazione in funzione del tempo, o della temperatura, della differenza di temperatura tra la sostanza in esame ed una di riferimento, mentre i due campioni sono sottoposti ad un identico regime di temperatura in un ambiente riscaldato o raffreddato a velocità controllata.

Si sceglie un riferimento che non subisca trasformazioni chimico-fisiche nell'intervallo di temperature di lavoro, in modo tale che un qualsiasi scostamento dalla linea di base sia attribuibile esclusivamente ad un fenomeno termico nel campione.

Il diagramma che si ottiene è costituito da picchi la cui area è proporzionale alla massa del campione e all'entalpia della trasformazione responsabile del picco.

L'andamento verso il basso o verso l'alto dei picchi dipende dal segno della variazione di entalpia (processi endotermici o esotermici).

Inoltre, l'analisi termica differenziale, contrariamente all'analisi termogravimetrica, permette di individuare le trasformazioni che avvengono senza variazione di peso del campione (come i passaggi di stato).

1.2.2 Diffrazione di Raggi X (XRD)

La diffrazione di raggi X sfrutta l'interferenza tra onde e si fonda sul principio che esista una precisa relazione di fase tra la radiazione X incidente sul campione e quella diffusa elasticamente dal campione.

La radiazione X incidente interagisce con gli atomi (in particolare con gli elettroni) che a loro volta diventano centri di diffusione di onde sferiche aventi la stessa lunghezza d'onda del fascio incidente. Le onde sferiche così prodotte possono interferire in maniera costruttiva o distruttiva in funzione della differenza di cammino ottico, producendo un fascio diffratto solo in talune direzioni corrispondenti alle condizioni di interferenza costruttiva.

La più semplice e nota descrizione del fenomeno della diffrazione è quella fornita dall'equazione di Bragg, che nonostante sia basata su una interpretazione non perfettamente corretta del fenomeno, fornisce in maniera semplice la direzione del fascio diffratto. Il fenomeno viene in questo caso descritto come una riflessione della radiazione X da parte di piani atomici semiriflettenti (vedi figura 1.7).

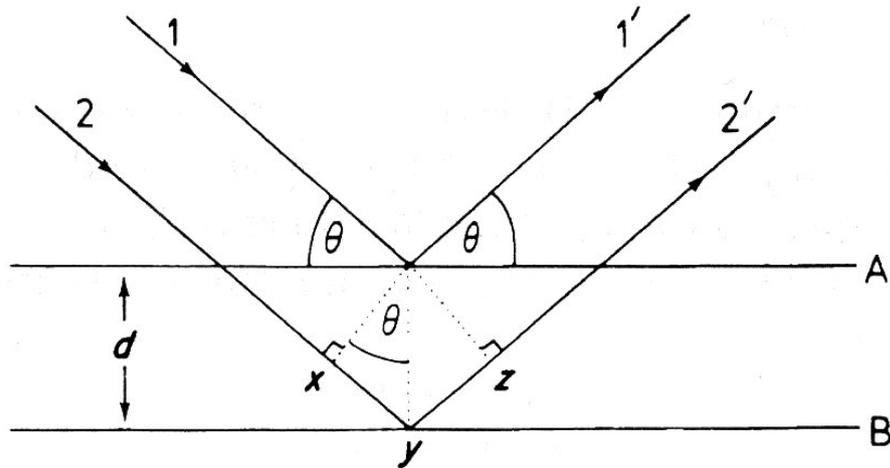


Fig. 1.6 Riflessione della radiazione X da piani atomici semiriflettenti.

Si ha interferenza costruttiva solo se la differenza di cammino tra i raggi riflessi da piani successivi è uguale ad un numero intero n di lunghezze d'onda.

La condizione è espressa dalla legge di Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (1.1)$$

dove d_{hkl} è uguale alla distanza tra i piani reticolari; h, k, l , sono gli indici di Miller dei piani considerati e θ è l'angolo di incidenza.

L'intensità di un raggio diffratto è determinata dalla densità elettronica sul piano reticolare, la quale a sua volta dipende dal potere di diffusione e dalla distribuzione degli atomi nella cella elementare.

Un esperimento di diffrazione è concettualmente semplice e necessita di una sorgente di radiazione, di un campione e di un rivelatore dell'intensità diffratta.

I raggi X sono prodotti di solito bombardando un bersaglio metallico (anodo) con un fascio elettronico emesso da un filamento incandescente (catodo), normalmente tungsteno, in un cosiddetto tubo a raggi X. Gli elettroni, accelerati dalla differenza di potenziale V tra catodo e anodo, collidendo sul bersaglio perdono energia e danno luogo a due fenomeni:

- Gli elettroni vengono rallentati e fermati per collisione e parte dell'energia che perdono viene convertita in radiazione elettromagnetica. Questo

processo di frenamento fornisce “radiazione bianca” ovvero raggi X con un ampio range di lunghezza d’onda a partire da un certo valore limite, che dipende dal voltaggio applicato: $\lambda_{\min} (\text{Å}) = 12400/V$.

- Quando gli elettroni incidenti hanno energia sufficiente a ionizzare elettroni delle shell più interne vengono prodotti raggi X monocromatici, in seguito all’emissione di radiazione caratteristica. Infatti, la buca che viene a crearsi può essere riempita da un elettrone di uno dei livelli più esterni. L’emissione di radiazione caratteristica viene simboleggiata con le sigle K_{α} e K_{β} (K è il livello energetico in cui si è formata la buca, α e β indicano il salto energetico rispettivamente a partire dal livello L o M). Solitamente gli esperimenti di diffrazione sono effettuati utilizzando raggi X monocromatici e in particolare la radiazione K_{α} che è più intensa.

Le lunghezze d’onda dei raggi X prodotti dipendono dal numero atomico del metallo utilizzato come bersaglio (legge di Moseley).⁵¹ Per separare la radiazione K_{α} dalla radiazione K_{β} e dalla radiazione bianca si ricorre all’uso di filtri o di cristalli monocromatori.

Il “metodo delle polveri” prevede l’utilizzo di materiali policristallini contenenti un numero molto elevato di cristalliti aventi orientazione statistica, con dimensioni $<10 \mu\text{m}$.

Nel caso di tali campioni le intensità diffratte (conteggi di fotoni X per unità di tempo) in funzione dell’angolo di incidenza θ vengono usualmente presentate nella forma grafica di un diffrattogramma.

Da un profilo di diffrazione si ottengono quattro gruppi di osservabili:

1. Posizione del picco di diffrazione: le posizioni dei picchi dipendono solo dalle dimensioni e forma della cella elementare del materiale in esame. L’analisi diagnostica, che è una delle principali applicazioni della diffrazione a raggi X su campioni policristallini, è principalmente basata sulle posizioni dei picchi di diffrazione.
2. Funzioni di profilo dei picchi: l’allargamento del profilo è quantificato attraverso la larghezza a metà altezza del picco (spesso indicata con

FWHM), oppure con l'allargamento integrale (che equivale all'area di un rettangolo avente stessa area totale ed altezza del picco considerato, vedi figura 1.7). Le cause di allargamento del picco di diffrazione sono dovute principalmente a:

- Effetti strumentali.
- Caratteristiche micro-strutturali del campione. Infatti, il picco di diffrazione si allarga al diminuire della dimensione dei domini di diffrazione coerente all'interno dei singoli grani e all'aumentare delle deformazioni e/o dei difetti. In assenza di microstrain (legati a deformazioni del reticolo, indotte da sforzi esterni, difetti reticolari, fluitazioni locali di composizione) le dimensioni medie dei cristalliti possono essere determinate approssimativamente tramite l'equazione di Scherrer:

$$\langle d \rangle = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (1.2)$$

dove $\langle d \rangle$ è la dimensione media dei cristalliti (in Å); λ è la lunghezza d'onda dei raggi X; K è una costante uguale a 0.9; B è la larghezza a metà altezza (FWHM) del picco considerato (in radianti) e θ è l'angolo a cui cade il picco.

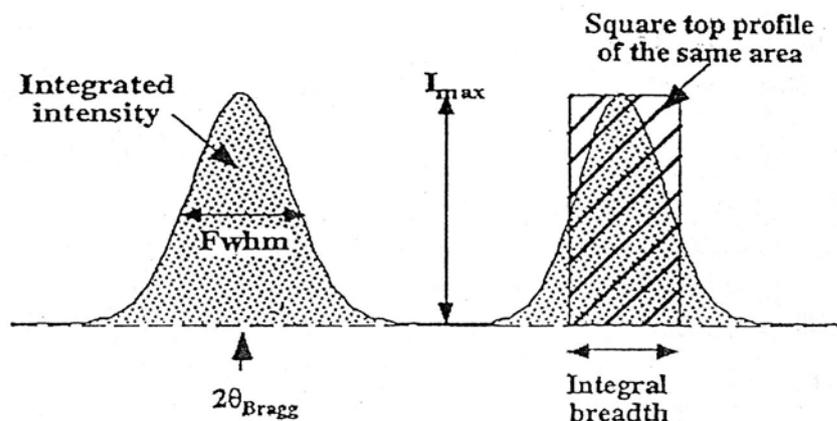


Fig. 1.7 Larghezza a metà altezza e allargamento integrale del picco di diffrazione.

3. Intensità dei picchi: in linea di principio dall'intensità dei picchi si può determinare la posizione degli atomi all'interno della cella elementare (analisi strutturale).
4. Intensità del fondo: non fornisce informazioni. Si possono comunque distinguere due contributi:
 - Fondo strumentale, che deriva da radiazioni spurie causate dal portacampione, dal rumore elettronico del rivelatore ecc.
 - Fondo del campione, che deriva dagli altri processi coinvolti nell'interazione dei raggi X con la materia o con l'aria o da particolari caratteristiche del campione.

Gli spettri possono essere effettuati utilizzando diffrattometri aventi geometria θ - θ o θ - 2θ . Gli strumenti del primo tipo consistono di due bracci su cui sono montati rispettivamente la sorgente di raggi X ed il sistema di rivelazione. Essi si muovono in modo sincrono formando un angolo θ rispetto al campione che invece è fisso e disposto in posizione orizzontale. Negli strumenti del secondo tipo è la sorgente ad essere fissa mentre sono il campione ed il rivelatore a muoversi (il campione si muove di θ e conseguentemente il rivelatore di 2θ).

La maggior parte dei diffrattometri utilizza la geometria focalizzante di Bragg – Brentano (vedi figura 1.8).

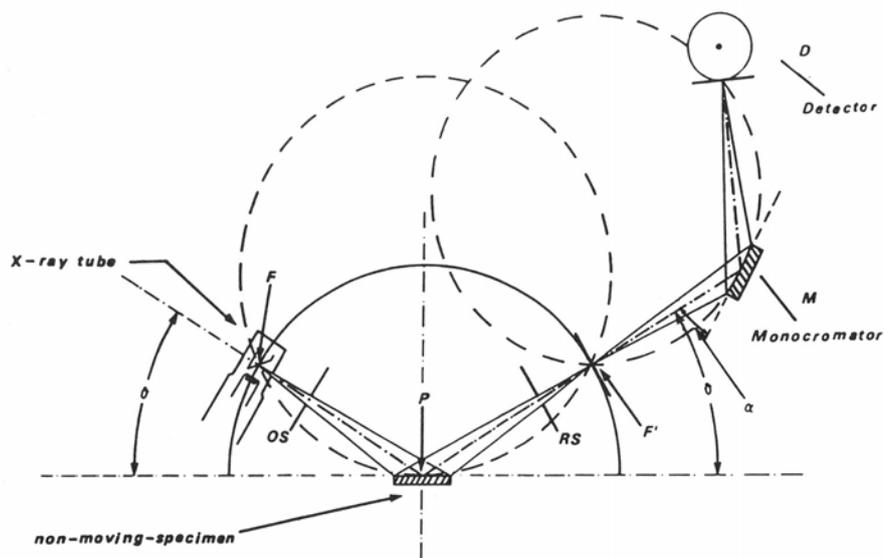


Fig. 1.8 Schema di un diffrattometro θ - θ con monocromatore sul fascio diffratto.

I rivelatori più comunemente utilizzati sono a contatore (per esempio a scintillazione, proporzionale o Geiger), cioè sono in grado di contare un certo numero di impulsi che è proporzionale all'intensità della radiazione.

1.2.3 Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM)

La Microscopia Elettronica in Trasmissione (TEM) fornisce informazioni sulla struttura del campione utilizzando il diagramma di diffrazione elettronica e sulla sua morfologia attraverso la diretta visualizzazione dell'immagine ingrandita.

Un microscopio elettronico, analogamente alla controparte ottica, è costituito da un sistema di illuminazione, un alloggiamento per il campione ed un sistema di ingrandimento. Nel microscopio elettronico, tuttavia, il sistema di illuminazione è costituito da un fascio focalizzato di elettroni al posto di un fascio luminoso.

Il fascio trasmesso viene osservato o su uno schermo fluorescente o su un sistema di registrazione fotografica.

L'intensità del fascio trasmesso dipende principalmente dalla composizione chimica e dallo spessore del campione che deve in ogni caso essere inferiore ad un valore limite, intorno ai 200 nm.

In un campione a cristallo singolo l'immagine di diffrazione elettronica è costituita da macchie isolate distribuite in modo ordinato intorno alla macchia centrale del fascio diretto, mentre per un campione policristallino l'immagine è costituita da anelli concentrici netti. Un campione amorfo, invece, dà luogo ad aloni sfumati.

Per l'analisi morfologica il fascio trasmesso dal campione può essere separato da quelli diffratti per mezzo di un diaframma. La posizione di quest'ultimo caratterizza due modalità di osservazione differenti, fra loro complementari:

- Modalità in campo chiaro ("Bright Field", BF) dove il diaframma è centrato intorno alla macchia centrale del diagramma di diffrazione, che corrisponde alla componente del fascio trasmessa. In questo caso il contrasto dell'immagine è dovuto ai soli effetti di trasmissione.
- Modalità in campo scuro ("Dark Field", DF) dove il diaframma è centrato intorno ad una macchia di diffrazione: i cristalliti che contribuiscono a tale macchia appaiono chiari e quelli che trasmettono sono scuri.

Appare evidente che la modalità BF non consente di distinguere un aggregato di piccoli cristalli da un monocristallo di uguali dimensioni, mentre la modalità DF risolve questo problema, anche se la risoluzione rispetto al metodo precedente è minore a causa dei fenomeni di aberrazione sferica causati dall'inclinazione del fascio rispetto al campione.

Nel caso di una particella amorfa, entrambe le modalità non forniscono informazioni; infatti, non vi è nessun contrasto in quanto tutta la particella diffrange in modo omogeneo.

1.2.3.1 Microscopia Elettronica in Alta Risoluzione (HREM) ed Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)

Un'ulteriore evoluzione della microscopia TEM è quella detta ad alta risoluzione, HRTEM, che, senza entrare nel dettaglio del meccanismo di formazione delle immagini, consente, sotto certe condizioni, di ottenere una visione diretta dell'eventuale struttura cristallina del campione esaminato. Essa si basa sull'interferenza di fase delle onde elettroniche del fascio trasmesso con quelle degli elettroni che hanno interagito coi potenziali atomici periodici propri del cristallo, ossia degli elettroni che sono stati diffratti dai piani cristallini corrispondenti.

Un'ulteriore capacità dei moderni TEM è la formazione di sonde elettroniche che possono avere diametri compresi tra 1 e 100 nm, attraverso un sistema di lenti condensatrici a tre stadi. La principale applicazione di queste nano-sonde elettroniche è quella di poter svolgere analisi spettroscopiche dei campioni irradiati su zone di larghezza comparabile con quella delle sonde utilizzate.

Stesso genere di determinazione può essere realizzato anche mediante osservazione HREM, ma in quest'ultimo caso, poiché la tecnica fornisce un'immagine diretta della struttura cristallina (se è tale) dei campioni osservati, è possibile determinare direttamente la distanza tra i piani atomici (nel caso del cristallo) del film e/o del substrato e eventuali fenomeni di distorsione e di formazione di difetti all'interfaccia tra i due. In taluni casi è inoltre possibile, entro il limite di risoluzione puntuale proprio del microscopio utilizzato, osservare una

proiezione della struttura del cristallo osservato, ossia un'immagine dei filari di atomi sovrapposti.⁵²⁻⁵³

Nei microscopi TEM e HREM si possono inoltre ottenere informazioni sulla composizione chimica del campione mediante Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX). Infatti, tra i vari fenomeni di interazione fascio elettronico-campione può avvenire la produzione di radiazione X per ionizzazione delle shell interne degli atomi del campione, con analogo meccanismo a quanto visto nei tubi per la produzione dei raggi X (paragrafo 1.2.2). In questo caso si ha la "discesa" degli elettroni delle shell più esterne per coprire la vacanza che si è creata, con conseguente emissione di un quanto X, la cui energia è pari alla differenza di energia tra le shell tra cui avviene la transizione, e che è caratteristica dell'elemento che è stato ionizzato. Attraverso lo studio delle radiazioni X emesse dagli atomi ionizzati si cerca di capire quali sono gli elementi che compongono il campione.

Come già riportato nel paragrafo 1.2.2, i raggi X emessi in seguito ad una transizione con generazione di radiazione sono detti caratteristici in quanto le loro energie (o lunghezze d'onda) sono caratteristiche del particolare elemento che è stato eccitato. La λ della radiazione X caratteristica emessa è inversamente proporzionale al numero atomico Z dell'elemento che emette (relazione di Moseley).

1.2.4 Fisisorbimento di N₂ a 77 K

L'indagine della struttura porosa è di fondamentale importanza per il completamento della caratterizzazione di materiali con una superficie interna molto sviluppata come gli aerogel, in cui la rete porosa può arrivare a costituire fino al 95% del volume e per la razionalizzazione di molti processi chimici superficiali.

Uno dei metodi più utilizzati per studiare la struttura porosa è basato sull'adsorbimento fisico di un gas su un solido.

A temperatura costante, l'isoterma di adsorbimento gas - solido è definita come:

$$n = f \left(\frac{P}{P_0} \right)_{T, \text{ gas, solido}} \quad (1.3)$$

dove n è proporzionale alla quantità di gas adsorbito e P e P_0 sono rispettivamente la pressione e la pressione di saturazione del gas.

Dal punto di vista termodinamico il fisisorbimento è reversibile, anche se a causa di fattori quali l'interazione adsorbente – adsorbato e le dimensioni dei pori può essere presente un ciclo di isteresi (compreso tra il ramo di desorbimento e quello di adsorbimento).

I metodi utilizzati per misurare l'isoterma possono essere di tipo gravimetrico o volumetrico; in questo lavoro di tesi è stata utilizzata la tecnica volumetrica che è senza dubbio la più utilizzata.

Brunauer, Deming e Teller⁵⁴ furono i primi ad individuare sei tipi differenti di isoterme, riclassificate in un secondo tempo dalla IUPAC⁵⁵, come illustrato in figura 1.9.

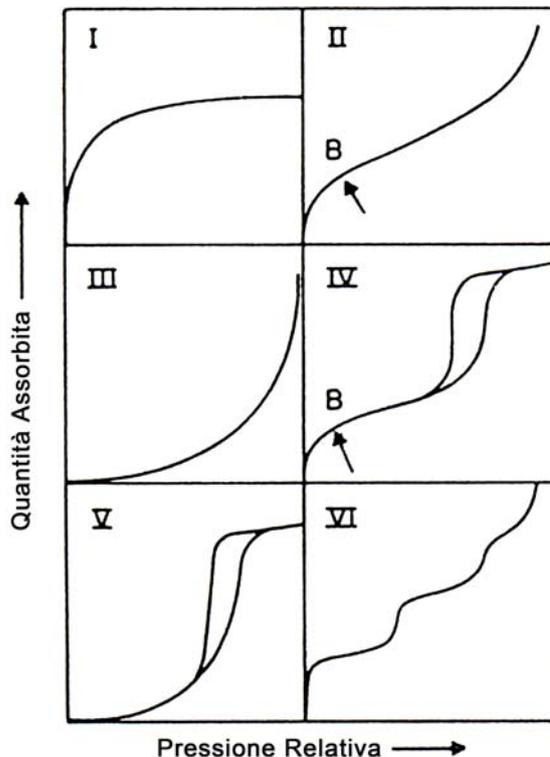


Fig. 1.9 Classificazione IUPAC delle isoterme.

Dalle isoterme sperimentali si può calcolare la distribuzione delle dimensioni dei pori ed il valore dell'area superficiale del solido esaminato.

Secondo la classificazione IUPAC, i pori sono distinti in:

- Micropori $r < 20 \text{ \AA}$
- Mesopori $20 \text{ \AA} < r < 500 \text{ \AA}$
- Macropori $r > 500 \text{ \AA}$

De Boer⁵⁶ prima e Sing ed altri⁵⁷ dopo classificarono i cicli di isteresi secondo quattro diversi tipi, rivisti in seguito dalla IUPAC⁵⁴, come mostrato in figura 1.10, la cui forma può essere correlata con la geometria dei pori.

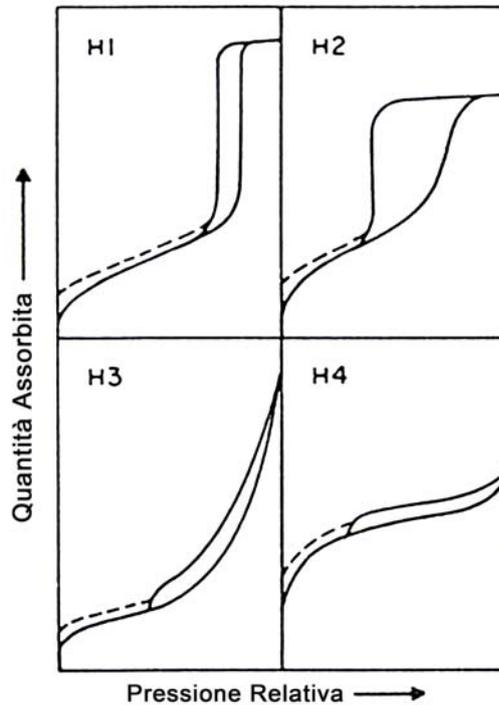


Fig. 1.10 Classificazione IUPAC dei cicli di isteresi.

Una volta individuata la natura del processo di adsorbimento si adotta un opportuno metodo di analisi dell'isoterma sperimentale per ottenere il valore dell'area superficiale.

1.2.5 Spettroscopia di Assorbimento di Raggi X (XAS)

La spettroscopia XAS⁴⁰ è una tecnica di caratterizzazione strutturale che consente di ottenere informazioni riguardanti le prime shell di coordinazione di una particolare specie atomica in un sistema complesso, separatamente ed indipendentemente dalle altre specie atomiche presenti.

Lo spettro di assorbimento viene generalmente ottenuto attraverso misure in trasmissione misurando le intensità I_0 e I_T dei raggi incidente e trasmesso (figura 1.11) in funzione dell'energia del fotone incidente:

$$I_T = I_0 e^{(-\mu t)} \quad (1.4)$$

e determinando il coefficiente di assorbimento lineare μ , essendo t lo spessore del campione.

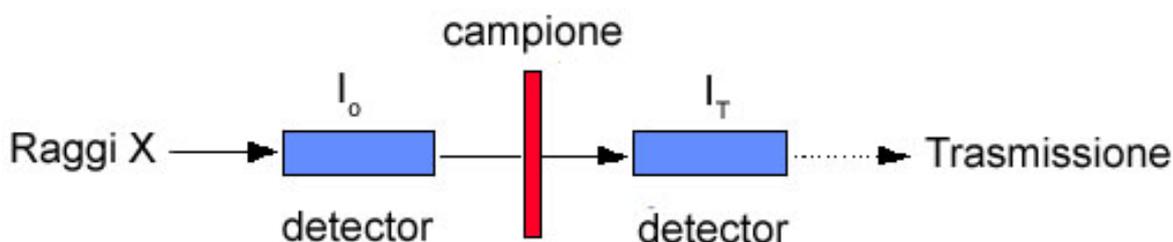


Fig. 1.11 Schema relativo alla misura in trasmissione in un esperimento XAS.

Il coefficiente di assorbimento rappresenta quindi l'attenuazione del fascio di raggi X in seguito all'attraversamento del campione. Il coefficiente di assorbimento dipende dalle specie atomiche che costituiscono il campione (aumenta con il numero atomico Z) e dall'energia dei raggi X incidenti.

In particolare, se t è costante μ diminuisce con l'aumentare dell'energia, o con il diminuire della lunghezza d'onda, dei raggi X (raggi X più penetranti).

Poiché i fotoni X possono essere assorbiti attraverso l'eccitazione di elettroni delle shell più interne, l'andamento monotono di μ è interrotto da nette discontinuità positive chiamate soglie di assorbimento; il coefficiente di assorbimento aumenta bruscamente quando l'energia dei raggi X diventa sufficiente ad estrarre un elettrone dai livelli elettronici più interni. Quindi le soglie di assorbimento si

verificano per ogni livello energetico di core quando l'energia dei raggi X è uguale a quella di legame dell'elettrone. Le energie delle soglie di assorbimento dei raggi X, essendo in relazione con i livelli energetici atomici, sono diverse per le diverse specie atomiche e sono ben conosciute e tabulate.

Inoltre, per energie dei fotoni vicine e maggiori delle energie di soglia, compaiono strutture fini dovute a transizioni elettroniche dal livello atomico di core a stati non occupati e a effetti di scattering (diffusione) elastico del fotoelettrone prodotto dall'eccitazione.

Le soglie di assorbimento sono etichettate a seconda dell'elettrone di core interessato (figura 1.12):

K: $1s_{1/2}$; L₁: $2s_{1/2}$, L₂: $2p_{1/2}$, L₃: $2p_{3/2}$ (notazione n_l)

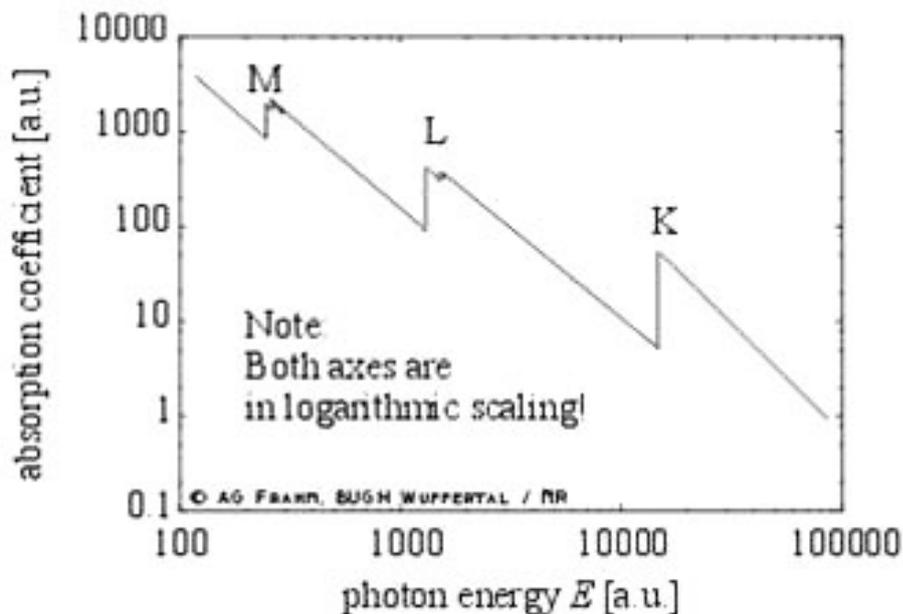


Fig. 1.12 Denominazione delle soglie di assorbimento in funzione del livello energetico dell'elettrone interessato.

Poiché l'energia corrispondente alla soglia, E_0 , è unica per ogni elemento, la spettroscopia XAS è una tecnica specifica per ciascun elemento.

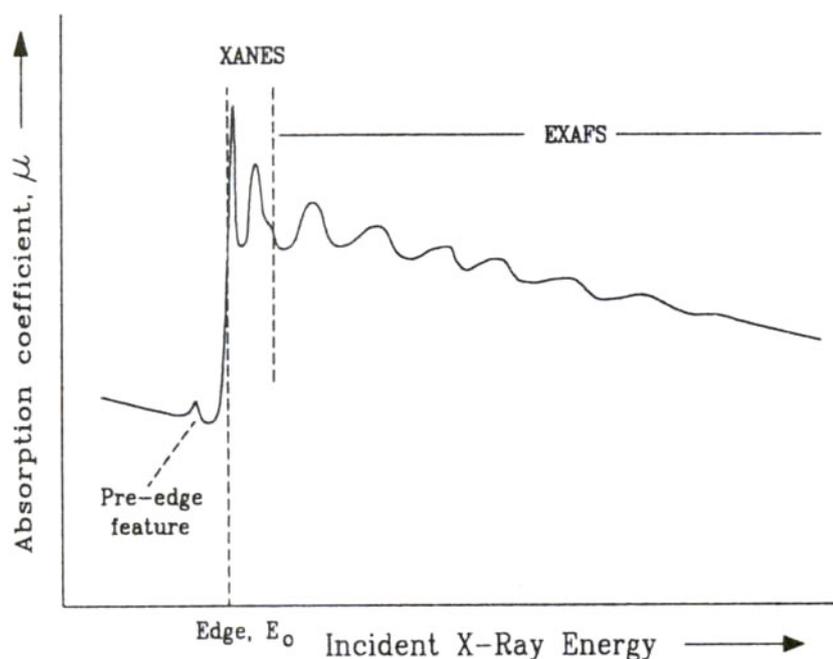


Fig. 1.13 Regioni dello spettro di assorbimento di raggi X.

Un tipico spettro XAS (figura 1.13) può essere diviso in tre regioni: la regione pre-soglia che non contiene informazioni, la regione intorno alla soglia di assorbimento, detta XANES, che permette di ottenere informazioni sullo stato di ossidazione e sulla geometria dell'atomo assorbitore e la regione chiamata EXAFS che fornisce informazioni quantitative su distanze e numeri di coordinazione.

1.2.5.1 Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

La regione EXAFS si estende da circa 30 eV fino a circa 1 keV oltre la soglia di assorbimento ed è dominata dagli effetti di scattering singolo. Questa regione fornisce informazioni quantitative sulle distanze di legame e sui numeri di coordinazione delle shell circondanti l'atomo assorbitore.

Per capire l'origine delle oscillazioni EXAFS, dobbiamo considerare più da vicino quello che succede quando un atomo assorbe un fotone X (figura 1.14). Quello che si verifica è un'interferenza tra l'onda fotoelettronica uscente dall'atomo assorbitore e le onde retrodiffuse dagli atomi circostanti.

L'energia del fotone assorbito è utilizzata per estrarre un elettrone da un livello di core dell'atomo A (centrale); se l'energia del fotone è maggiore di quella di legame dell'elettrone quest'ultimo verrà espulso dall'atomo, portando con se l'energia in

eccesso. L'elettrone viene espulso dall'atomo come fotoelettrone ed è convenientemente descritto da un'onda sferica la cui lunghezza d'onda è inversamente proporzionale al momento lineare del fotoelettrone: maggiore è l'energia del fotone di raggi X assorbito, più veloce sarà il fotoelettrone sfuggente, e più corta sarà la sua lunghezza d'onda. Il fotoelettrone può essere retrodiffuso dall'atomo B generando una nuova onda sferica che interferisce con quella originale.

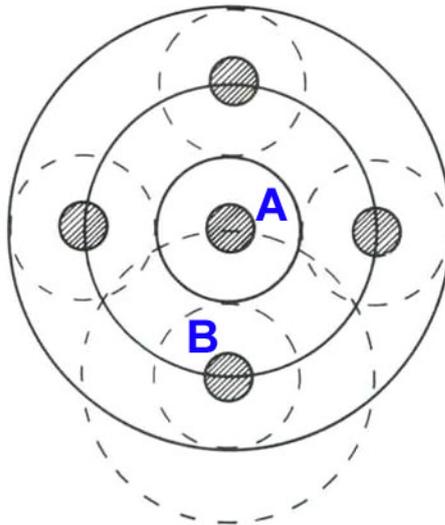


Fig.1.14 Schema dell'interferenza tra il fotoelettrone e le onde scatterate dagli atomi vicini.

Se la distanza tra l'atomo assorbitore e quelli retrodiffusori è fissa, l'interferenza tra le due onde dipende dalla lunghezza d'onda del fotoelettrone, che a sua volta è funzione dell'energia dei raggi X incidenti. Se l'energia del fotoelettrone aumenta in modo continuo, le condizioni di interferenza costruttiva e distruttiva si alternano. Quando l'interferenza è costruttiva il coefficiente di assorbimento cresce, mentre se è distruttiva diminuisce. Quindi l'interferenza può essere costruttiva o distruttiva a seconda della distanza tra atomo assorbitore e atomi diffusori e della lunghezza d'onda del fotoelettrone.

La frequenza delle oscillazioni dipende dalla distanza tra l'atomo centrale (atomo assorbitore) e i suoi vicini (atomi retrodiffusori). Maggiore è la distanza, maggiore è la frequenza delle oscillazioni. L'ampiezza delle oscillazioni dipende dal tipo di atomi retrodiffusori e dal loro numero.

Il momento lineare del fotoelettrone è descritto dal vettore d'onda:

$$k=2\pi/\lambda \quad (1.5)$$

e le oscillazioni EXAFS sono espresse dalla funzione interferenza EXAFS:⁵⁸

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} |f_i(k,R)| \sin(2kR_i + 2\delta(k) + \varphi_i(k,R)) \exp(-2\sigma_i^2 k^2) \exp(-2R_i/\lambda(k)) \quad (1.6)$$

dove:

$k = [(2m/\hbar^2) (E-E_0)]^{1/2}$ (m = massa dell'elettrone, \hbar = costante di Planck/ 2π)

N_i = numero di atomi nella shell i

R_i = distanza dall'atomo centrale degli atomi della shell i

σ_i = fattore di Debye-Waller⁴⁰ (tiene conto del disordine termico e strutturale)

$f_i(k,R)$ = fattore di backscattering

$\delta(k) + \varphi_i(k,R)$ = shift di fase dell'onda fotoelettronica

λ = cammino libero medio del fotoelettrone

S_0 = fattore (<1) che tiene conto di eccitazioni multiple

Gli atomi alla stessa distanza dall'atomo assorbitore contribuiranno all'EXAFS in modo additivo, per cui l'ampiezza del segnale EXAFS di una data shell di coordinazione è proporzionale al suo numero di coordinazione.

Gli errori associati a questa tecnica sono tipicamente di ± 0.01 Å sulle distanze e del 10-20% sui numeri di coordinazione.

Per distinguere il contributo delle diverse shell di coordinazione dell'atomo assorbitore è consuetudine sottoporre il segnale EXAFS ad una trasformata di Fourier. In questo modo le diverse frequenze del segnale EXAFS, corrispondenti a diverse shell di coordinazione, sono rappresentate da diversi picchi. Quindi l'interferenza che fornisce una oscillazione in funzione del vettore d'onda k è convertita dalla trasformata di Fourier in un picco in funzione della distanza R .

Diversamente dai metodi diffrattometrici, l'EXAFS fornisce informazioni selettive sull'intorno di un particolare atomo, non dipende dall'ordine a lungo raggio e

consente di studiare campioni con basse concentrazioni di atomo assorbitore. La natura spettroscopica dell'EXAFS implica la selettività verso diverse specie atomiche: si può studiare l'intorno di un dato atomo in un composto selezionando l'energia dei raggi X ad un valore di energia corrispondente ad una delle sue soglie di assorbimento.

Per registrare uno spettro EXAFS sono necessari una sorgente di raggi X ad alta intensità e con spettro di emissione continuo, un monocromatore ed un set di detector.

La sorgente di raggi X ideale per l'EXAFS è la radiazione di sincrotrone generata da anelli di accumulazione di elettroni (o positroni). Il termine luce di sincrotrone identifica la radiazione elettromagnetica emessa da particelle cariche che si muovono con velocità relativistiche lungo una traiettoria curva. Rispetto alle classiche sorgenti utilizzate in diffrazione permette la produzione di raggi X molto più intensi in un largo range di energie. Lo svantaggio principale risiede nell'alto costo.

Il tipico schema di un esperimento EXAFS è rappresentato in figura 1.15.

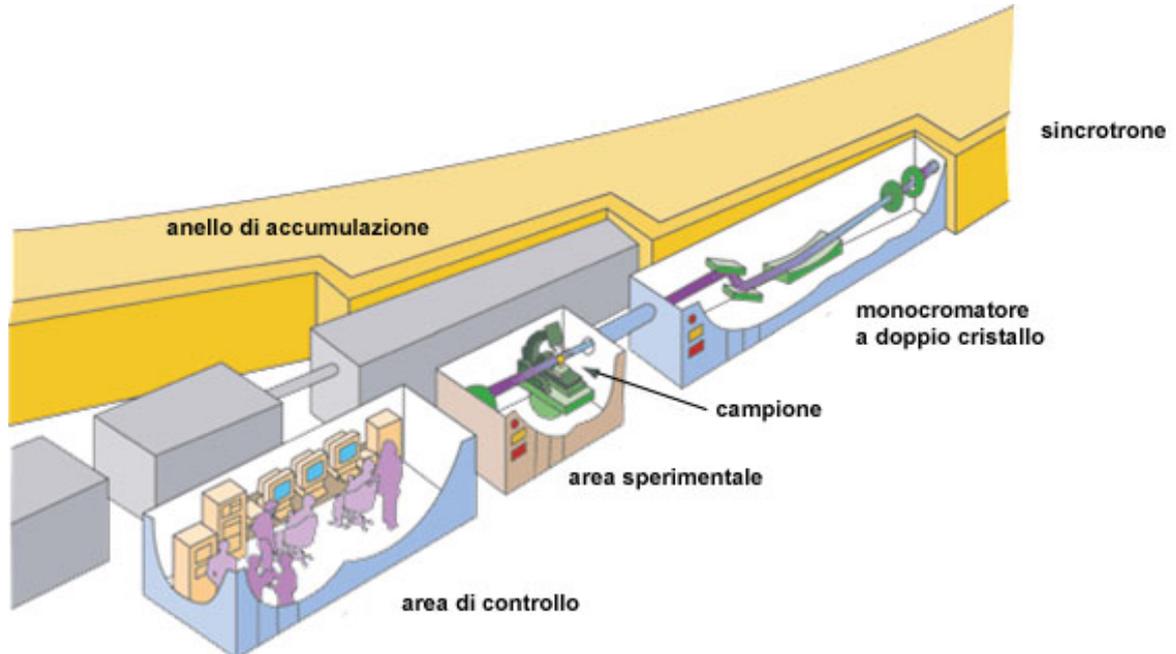


Fig. 1.15 Schema di un esperimento EXAFS.

Il sincrotrone produce raggi X in un ampio range di energie. La singola energia (o λ) è selezionata usando un monocromatore che funziona sfruttando i principi della

diffrazione di Bragg, ossia λ varia al variare dall'angolo di incidenza θ dei raggi X sul monocromatore. Lo spettro è quindi ottenuto ruotando il monocromatore e contemporaneamente misurando l'intensità I_0 e I_T dei raggi incidente e trasmesso. Il monocromatore è un monocristallo, di solito di silicio, tagliato lungo una ben precisa famiglia di piani (111) o (311). Due successive riflessioni di Bragg da cristalli paralleli permette di mantenere la direzione dei raggi X inalterata.

I detector più utilizzati sono le camere a ionizzazione costituite da un tubo riempito di un gas (o una miscela di gas) che viene ionizzato dai raggi X, per cui quando viene applicato un voltaggio gli elettroni e gli ioni si dirigono agli elettrodi e di conseguenza viene emesso un impulso.

Il campione da analizzare deve essere preparato in modo tale da risultare di spessore il più omogeneo ed uniforme possibile, in quanto la presenza di disomogeneità, o peggio di buchi, diminuisce le ampiezze delle oscillazioni EXAFS. Inoltre lo spessore deve essere ben determinato in modo tale che la differenza tra il coefficiente di assorbimento prima e dopo soglia risulti superiore a un certo valore.

Il modo più semplice di effettuare una misura EXAFS è in trasmissione, misure in fluorescenza si effettuano solamente nel caso di campioni molto diluiti.

1.2.5.1.1 Analisi dei Dati EXAFS

Il primo passo dell'elaborazione del segnale EXAFS consiste nella sottrazione del fondo pre-soglia, che proviene da soglie dello stesso atomo assorbitore ad energia più bassa o da soglie di altri atomi, e nella sottrazione del fondo post-soglia.

Quest'ultimo termine costituisce l'assorbimento che l'atomo avrebbe se fosse isolato, μ_0 . In assenza di vicini, l'onda fotoelettronica uscente dall'atomo assorbitore si propaga imperturbata e il coefficiente di assorbimento $\mu = \mu_0$ varia monotonicamente in funzione della lunghezza d'onda del fascio incidente. Viceversa, quando l'assorbitore è circondato da altri atomi, l'onda fotoelettronica, come descritto prima, viene retrodiffusa dagli atomi circostanti e quindi si può verificare un'interferenza con conseguente variazione di μ rispetto all'andamento monotono di μ_0 .

A questo punto si procede con il calcolo della $\chi(k) = (\mu - \mu_0)/\mu_0$, che rappresenta la funzione interferenza EXAFS contenente le oscillazioni caratteristiche della struttura. Poiché le oscillazioni della $\chi(k)$ decadono velocemente con k , la $\chi(k)$ è spesso moltiplicata per una potenza di k (di solito k^2 o k^3). Successivamente si esegue la trasformata di Fourier complessa che fornisce picchi corrispondenti alle distanze che producono le oscillazioni EXAFS:

$$F(R) = \sqrt{\frac{1}{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) W(k) e^{2kR} dk \quad (1.7)$$

dove $W(k)$ è una funzione finestra, utilizzata per minimizzare gli effetti di troncamento, che vale 0 agli estremi di integrazione e raggiunge l'unità nella zona centrale dei dati.

Il passo finale dell'elaborazione consente di estrarre le informazioni strutturali eseguendo il fit della funzione $\chi(k)$ sperimentale con il modello strutturale, dove ovviamente i parametri affinabili sono N_i , R_i , σ_i^2 . A tale fine le ampiezze di back-scattering e gli shift di fase di ogni shell di coordinazione devono essere conosciute a priori tramite calcoli ab-initio.

Tutto il procedimento è svolto con l'ausilio di appropriati software.

1.2.5.2 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

La regione XANES è la parte a bassa energia dello spettro che si estende da alcune decine di eV prima fino ad alcune decine di eV oltre la soglia di assorbimento. In questa regione l'elettrone espulso dall'atomo assorbitore possiede una bassa energia cinetica e pertanto interagisce fortemente con gli atomi vicini subendo processi di scattering multiplo.

Sebbene un'interpretazione quantitativa sia piuttosto complessa (non c'è una semplice descrizione analitica o fisica) si possono ottenere informazioni sulla struttura elettronica, sullo stato di ossidazione, e sulla geometria di coordinazione locale dell'atomo assorbitore per confronto con composti modello.

L'effetto dello stato di ossidazione si trasmette sui valori di energia della soglia di assorbimento: uno stato di ossidazione più elevato corrisponde a un maggior

valore di energia della soglia (maggior carica positiva sull'atomo eccitato e quindi elettrone in uno stato più fortemente legato); generalmente un aumento dello stato di ossidazione pari a +1 corrisponde ad +3 eV nel valore di energia della soglia.

Poiché lo XANES fornisce un segnale molto più intenso dell'EXAFS, possono essere ottenuti risultati soddisfacenti anche su campioni con concentrazioni più basse di atomo assorbitore o comunque in condizioni meno ideali. Per contro, in questa regione i dati necessitano di una calibrazione precisa delle energie.

1.2.5.2.1 Analisi degli Spettri XANES

Il metodo più semplice e più comune di interpretare gli spettri XANES è l'approccio "fingerprint", che consiste nel confronto qualitativo con spettri XANES di campioni di riferimento con quelli dei campioni in studio, basata sul fatto che se campione e riferimento presentano la stessa struttura i loro spettri XANES saranno estremamente simili.

La presenza di un picco nella regione subito prima della soglia fornisce informazioni molto utili sulla geometria di coordinazione. Infatti, nel caso delle soglie K dei metalli di transizione appare un ben definito picco prima della soglia di assorbimento esclusivamente quando l'atomo centrale si trova in un sito asimmetrico in quanto si possono formare orbitali ibridi pd e diventano possibili transizioni elettroniche dall'orbitale $1s$ a livelli nd non occupati.

Il confronto quantitativo degli spettri del campione con spettri XANES simulati può essere effettuato usando la struttura a bande o calcoli di scattering multiplo. Tuttavia, questo approccio risulta molto più complicato e quindi molto meno frequentemente utilizzato.

CAPITOLO 2

CONDIZIONI SPERIMENTALI DI SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL MFe₂O₄-SiO₂ (M = Co, Mn, Ni) E FeCo(Ni)-SiO₂

2.1 SINTESI DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL MFe₂O₄-SiO₂ (M = Co, Mn, Ni) E FeCo(Ni)-SiO₂

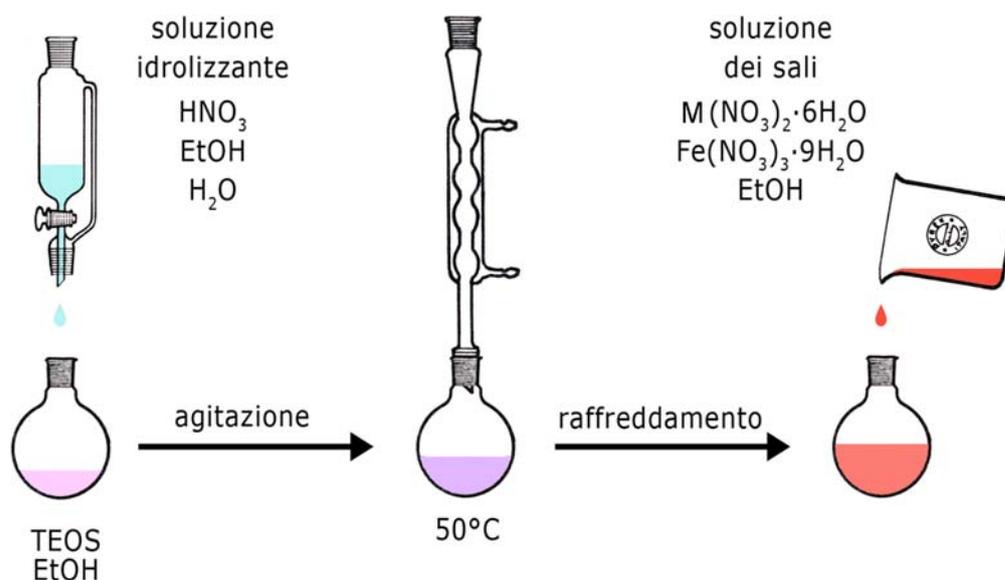
I nanocompositi sono stati preparati utilizzando una sintesi sol-gel a due stadi seguita da essiccamento supercritico ad alta temperatura, estendendo una metodica precedentemente sviluppata con successo per la preparazione di nanocompositi CoFe₂O₄-SiO₂, con un contenuto di ferrite di cobalto pari al 10% in peso.³⁵

La velocità ottimale di gelazione richiede un compromesso tra la formazione di un gel multicomponente omogeneo ed una limitata evaporazione di solvente durante la formazione dell'alcogel. Tale sintesi fornisce aerogel a bassa densità e l'urea svolge un ruolo chiave nell'ottenimento di nanocompositi aerogel: la sua decomposizione può essere infatti modulata controllando sia la temperatura che la concentrazione permettendo quindi un graduale aumento del pH (paragrafo 1.1.4). La metodica è stata estesa a nanocompositi CoFe₂O₄-SiO₂ con differente contenuto di ferrite di cobalto, a nanocompositi MnFe₂O₄-SiO₂ e NiFe₂O₄-SiO₂ con contenuto di ferrite del 10% in peso e a nanocompositi FeCo(Ni)-SiO₂ con contenuto variabile di Fe, Co e Ni.

In figura 2.1 è illustrato lo schema della preparazione. La procedura di sintesi adottata prevede la preidrolisi del TEOS, precursore della matrice di silice, in condizioni di catalisi acida seguita dall'aggiunta al sol di una soluzione basica di urea che agisce da promotore della gelazione. Come anticipato nel capitolo 1, la sintesi a due stadi permette da un lato di ottenere una rete di silice con particelle

piccole ed allo stesso tempo di rafforzare la struttura del gel e di accelerare la gelazione favorendo l'ottenimento di aerogel ad elevata porosità.

STEP 1



STEP 2

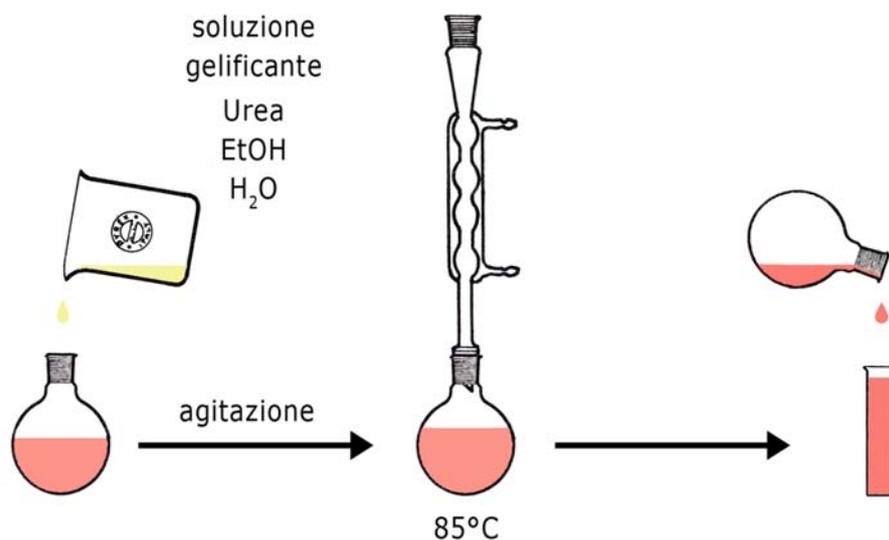


Fig. 2.1 Schema della sintesi sol-gel adottata per la preparazione dei nanocompositi.

In tabella 2.1 vengono riportati i rapporti molari tra i reagenti utilizzati per l'ottenimento della matrice di silice.

Tab. 2.1 Rapporti molari dei reagenti.

Stadio 1				
TEOS	H ₂ O	Etanolo	HNO ₃	
1	4.09	6.24	0.017	
Stadio 2				
Urea	Etanolo	H ₂ O		
1	2.64	4.67		
Totale				
TEOS	H ₂ O	Etanolo	HNO ₃	Urea
1	12.4	10.9	0.017	1.78

Nella figura 2.2 è indicato il punto del diagramma ternario TEOS/EtOH/H₂O corrispondente alle quantità di reagenti utilizzate: $\chi_{TEOS} = 0.041$, $\chi_{H_2O} = 0.516$, $\chi_{EtOH} = 0.443$ (le frazioni molari sono state calcolate includendo il contributo dell'acqua di idratazione dei sali).

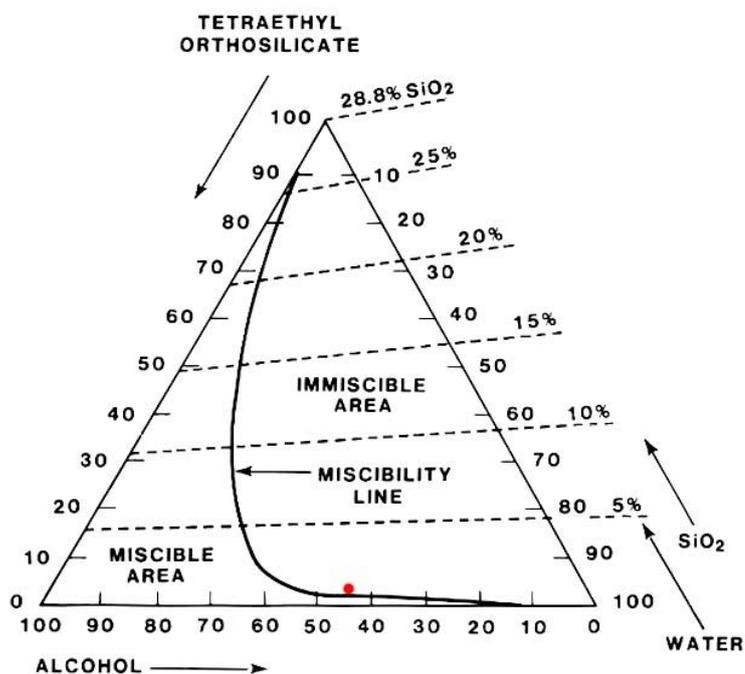


Fig. 2.2 Diagramma ternario TEOS/EtOH/H₂O. In rosso è indicato il punto corrispondente alle frazioni molari utilizzate.

Il punto cade leggermente all'interno della zona di immiscibilità ma bisogna tenere conto che il diagramma ternario non considera altri fattori che possono modificare la posizione del punto nel diagramma (come la presenza dei sali precursori della fase metallica o l'effetto della temperatura). Sperimentalmente la soluzione è risultata perfettamente omogenea.

Le quantità dei reagenti indicate nella seguente preparazione permettono di ottenere circa 30 mL di sol (equivalenti al volume dell'alcolgel che si forma senza variazione apprezzabile di volume) che producono 1.5-1.9 g di aerogel.

Reagenti utilizzati durante la sintesi:

- Tetraetilossilano ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) in sigla TEOS, Aldrich (98%)
- Urea (NH_2CONH_2), Sigma-Aldrich (99.0-100.5%)
- Etanolo assoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), Fluka
- Nitrato di ferro (III) nonaidrato ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Aldrich (98+%)
- Nitrato di cobalto (II) esaidrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Aldrich (98+%)
- Nitrato di nichel (II) esaidrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Aldrich (100%)
- Nitrato di manganese (II) esaidrato ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Aldrich (98%)
- Acido nitrico (HNO_3), Carlo Erba (65%)
- Acqua distillata

Come illustrato in figura 2.1, la sintesi si articola in due stadi.

Stadio 1:

1. Prelievo di 3.965 mL di soluzione idrolizzante (200 mL di tale soluzione si preparano con: 2 mL di HNO_3 + 129.52 mL di acqua distillata + 80 mL di etanolo assoluto).
2. Preparazione della soluzione di TEOS: 3 mL di etanolo assoluto + 7.90 mL di TEOS (0.0330 mol) in un pallone da 100 mL.
3. Aggiunta per mezzo di un imbuto gocciolatore della soluzione idrolizzante a quella di TEOS, goccia a goccia sotto agitazione per 30 minuti.

4. Riscaldamento a bagnomaria a 50°C per 30 minuti sotto agitazione con refrigerante.
5. Raffreddamento sino a temperatura ambiente.
6. Preparazione della soluzione dei sali: quantità variabili a seconda della composizione del campione (tabelle 2.2 e 2.3) vengono sciolte in 7.5 mL di etanolo assoluto.
7. Aggiunta della soluzione dei sali alla soluzione ottenuta al punto 5.
8. Agitazione per 10 minuti (il pH del sol risultante è riportato nelle tabelle 2.2 e 2.3).

Stadio 2:

1. Preparazione della soluzione gelificante: 3.513 g di urea (0.0579 mol) + 4.92 mL di acqua distillata + 9 mL di etanolo assoluto (la concentrazione della soluzione è 4.2 molare).
2. Aggiunta della soluzione gelificante alla soluzione preidrolizzata ottenuta dallo stadio 1 (il pH del sol a questo punto della sintesi è riportato nelle tabelle 2.2 e 2.3).
3. Agitazione per circa 10 minuti.
4. Riscaldamento a bagnomaria a 85°C sotto agitazione con refrigerante fino ad evidente aumento della viscosità della soluzione. Questo si verifica dopo un tempo t_{TT85} (riportato nelle tabelle 2.2 e 2.3) a partire dall'inizio del trattamento.
5. Trasferimento del sol in due provette di vetro del diametro di 1.7 cm chiuse con parafilm e poste in stufa alla temperatura di circa 40°C.

Il sol così ottenuto è trasparente e presenta una colorazione riportata nelle tabelle 2.2 e 2.3. Dopo un tempo t_{gel} (riportato nelle tabelle 2.2 e 2.3) il campione gelifica senza riduzione di volume rispetto al sol e senza formazione di crepe nella superficie o formazione di menischi. Al fine di evitare la crescita delle particelle, si procede subito all'essiccamento supercritico del solvente senza far invecchiare il gel.

Nella tabella 2.2 vengono riportati i parametri di sintesi e gli acronimi relativi ai nanocompositi aerogel $MFe_2O_4-SiO_2$ ($M = Co, Mn, Ni$) e nella tabella 2.3 sono riportati i parametri di sintesi relativi ai nanocompositi $FeCo(Ni)-SiO_2$. Con lo stesso procedimento sono stati anche preparati campioni di riferimento contenenti solo Fe, solo Co o solo Ni.

Tab. 2.2 Parametri di sintesi dei nanocompositi aerogel $MFe_2O_4-SiO_2$.

Campione	nitrato Fe (g)	nitrato Co/Mn/Ni (g)	pH stadio 1	pH stadio 2	Acronimo
CoFe₂O₄ 10%	0.7854	0.2838	0.60	2.50	AFeCo10
CoFe₂O₄ 5%	0.3857	0.1389	n.d.	2.22	AFeCo5
MnFe₂O₄ 10%	0.8904	0.3162	0.69	2.30	AFeMn
NiFe₂O₄ 10%	0.8151	0.2875	0.73	2.20	AFeNi

Campione	t_{TT85} (min)	t_{gel} (h)	Colore Gel	Colore Aerogel	Acronimo
CoFe₂O₄ 10%	118-127	40	giallo	marrone	AFeCo10
CoFe₂O₄ 5%	110	18	giallo	violetto - marrone	AFeCo5
MnFe₂O₄ 10%	125-140	17	giallo	ambra	AFeMn
NiFe₂O₄ 10%	125	19	verde	marrone	AFeNi

n.d. = dato non determinato

Tab. 2.3 Parametri di sintesi dei nanocompositi aerogel $FeCo(Ni)-SiO_2$.

Catalizz. n°	Fe+Co %	Fe:Co	Ni %	nitrate Fe (g)	nitrate Co (g)	nitrate Ni (g)
1	1.0	9:1	0.25	0.1392	0.0111	0.0052
2	10.0	9:1	0.25	1.5310	0.1225	0.0052
3	1.0	1:9	0.25	0.0148	0.0960	0.0052
4	10.0	1:9	0.25	0.1629	1.0564	0.0052
5	5.5	9:1	0.00	0.8019	0.0642	0
6	5.5	1:9	0.00	0.0854	0.5534	0
7	5.5	9:1	0.50	0.8019	0.0642	0.0104
8	5.5	1:9	0.50	0.0854	0.5534	0.0104
9	5.5	1:1	0.00	0.4359	0.3140	0
10	5.5	1:1	0.50	0.4359	0.3140	0.0104
11	1.0	1:1	0.25	0.0757	0.0545	0.0052
12	10.0	1:1	0.25	0.8323	0.5995	0.0052
13	5.5	9:1	0.25	0.8019	0.0642	0.0052
14	5.5	1:9	0.25	0.0854	0.5534	0.0052
15	1.0	1:1	0.00	0.0757	0.0545	0
16	10.0	1:1	0.00	0.8323	0.5995	0
17	1.0	1:1	0.50	0.0757	0.0545	0.0104
18	10.0	1:1	0.50	0.8323	0.5995	0.0104
19	5.5	1:1	0.25	0.4359	0.3140	0.0052
20	3.0	1:1	0.00	0.2317	0.1669	0

Catalizz. n°	pH step 1	pH step 2	t_{TT85} (min)	t_{gel} (h)	Colore Gel	Colore Aerogel
1	n.d.	n.d.	36	45	incolore	bianco
2	n.d.	n.d.	66	90	arancione	marrone
3	n.d.	n.d.	61	17	incolore	bianco
4	n.d.	n.d.	82	20	fucsia	rosa
5	n.d.	n.d.	36	18	giallo	marrone
6	n.d.	n.d.	117	21	viola	bianco
7	n.d.	n.d.	102	39	giallo	marrone
8	n.d.	n.d.	44	22	viola	bianco
9	n.d.	2.17	110-133	42	rosso	beige
10	n.d.	n.d.	110	43	rosso	beige
11	n.d.	n.d.	48	20	incolore	bianco
12	n.d.	1.56	64-77	39	rosso	marrone
13	n.d.	1.65	120	38	giallo	marrone
14	n.d.	2.36	78	18	viola	bianco
15	n.d.	n.d.	63	18	incolore	bianco
16	n.d.	2.17	115-124	42	rosso	marrone
17	n.d.	n.d.	87	20	incolore	bianco
18	n.d.	n.d.	105	19	rosso	marrone
19	n.d.	n.d.	64	43	rosso	beige
20	n.d.	n.d.	102	19	fucsia	blu

n.d. = dato non determinato

2.1.1 Essiccamento Supercritico

Al fine di ottenere il corrispondente aerogel, tutti gli alcogel sono stati sottoposti ad essiccamento supercritico ad alta temperatura in autoclave. L'autoclave utilizzata per l'essiccamento supercritico (Parr Instruments), che possiede una capacità di 300 mL, è schematicamente illustrata in figura 2.3.

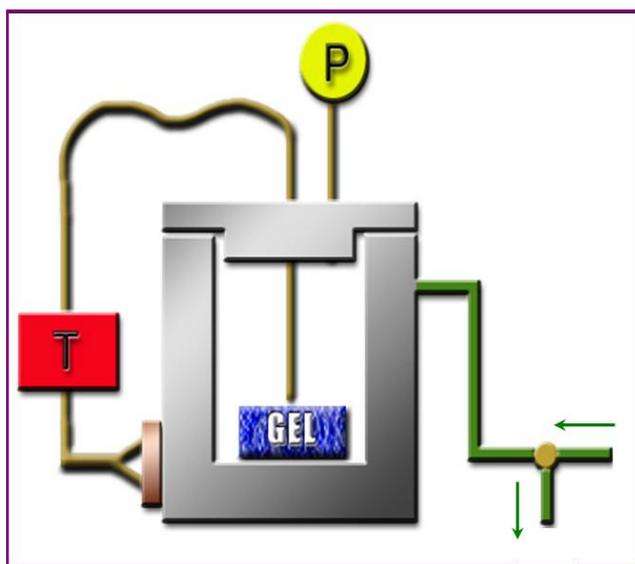


Fig. 2.3 Schema dell'autoclave.

È costituita principalmente da un contenitore a tenuta provvisto di un rubinetto per l'ingresso del gas inerte (N_2), una termocoppia, un rubinetto per lo sfiato ed un manometro. Il tutto va inserito in un apposito mantello riscaldante collegato ad un programmatore di temperatura.

L'alcogel è posto nell'autoclave con 70 mL di etanolo assoluto e si fa fluire per qualche minuto una corrente di N_2 prima di chiudere i rubinetti di ingresso e di sfiato. Il raggiungimento delle condizioni supercritiche del solvente avviene per mezzo di due rampe a diversa velocità di riscaldamento:

- Prima rampa: velocità di riscaldamento di $5^{\circ}C/min$ fino a $250^{\circ}C$
- Seconda rampa: velocità di riscaldamento di $1^{\circ}C/min$ fino a $330^{\circ}C$, si mantiene questa temperatura per circa 5 minuti

Il riscaldamento fino a 330°C permette di raggiungere una pressione di circa 70 atm, e quindi di superare i parametri critici dell'etanolo ($T_c = 243^\circ\text{C}$, $P_c = 63 \text{ atm}$). Al fine di allontanare il solvente in condizioni supercritiche si evacua l'autoclave mantenendo la temperatura al di sopra del valore critico dell'etanolo. Infine si fa fluire una corrente di N₂ per eliminare i rimanenti vapori di etanolo o residui volatili.

Il peso dell'alcolgel contenuto in ciascuna provetta varia tra 11 e 13 g a seconda della composizione del nanocomposito preparato mentre il peso dell'aerogel ottenuto dopo essiccamento supercritico è risultato essere sempre meno di un grammo. L'aerogel si presenta in forma praticamente monolitica, mantenendo forma e volume dell'alcolgel di partenza, con il tipico aspetto leggero e spugnoso degli aerogel di silice, con colore diverso a seconda del nanocomposito (tabelle 2.2 e 2.3). La perdita in peso del campione dopo estrazione del solvente è di circa il 93% che, accompagnato dalla limitata variazione di volume, dà luogo a una densità apparente molto bassa di circa 0.07 g/cm³ per tutti i campioni.

2.1.2 Trattamenti Termici

Dopo l'essiccamento supercritico i campioni aerogel sono stati macinati e sottoposti ad opportuni trattamenti termici per promuovere la formazione della fase desiderata e studiare l'evoluzione strutturale e morfologica fino alla formazione del nanocomposito finale.

A seconda del sistema sono stati necessari trattamenti termici a differenti temperature e utilizzando differenti atmosfere di reazione al fine di ottenere il nanocomposito desiderato.

Per indicare i campioni, all'acronimo riportato in tabella 2.2 per ciascun aerogel contenente nanoparticelle di ferrite verrà aggiunto un suffisso per indicare la temperatura di calcinazione (YYY) e la durata del trattamento (Z) quando questo è diverso dal valore usuale. Pertanto l'acronimo utilizzato risulta AFeM_YYY_Z; ad esempio, AFeNi_750_20 indicherà l'aerogel NiFe₂O₄-SiO₂ calcinato a 750°C per 20 h.

2.1.2.1 Trattamenti in Aria Statica

I trattamenti termici in atmosfera di aria statica sono stati fatti utilizzando un forno Lenton Furnaces modello UAF 17/4E.

La rampa di riscaldamento utilizzata fino al raggiungimento della temperatura desiderata è stata di 10°C/min mentre la durata della permanenza alla temperatura finale è stata variabile.

Per tutti i campioni, tranne AFeMn, l'aerogel è stato sottoposto ad una prima calcinazione a 450°C in aria statica per 1 h allo scopo di eliminare i residui organici presenti sulla superficie dell'aerogel dopo l'essiccamento supercritico. Questo trattamento non è stato eseguito nel caso del campione AFeMn al fine di evitare l'ossidazione del Mn^{2+} a Mn^{3+} che porta alla formazione della fase non desiderata di bixbyite ($MnFeO_3$).

I campioni AFeCo e AFeNi sono stati sottoposti a trattamenti termici a più alta temperatura dopo la prima calcinazione a 450°C. In particolare tali campioni sono stati successivamente calcinati a 750°C per tempi differenti e a 900°C per 1 h.

I campioni sono stati tolti dal forno, durante la fase di raffreddamento, ad una temperatura di circa 250°C e posti in essiccatore per evitare che assorbissero umidità.

2.1.2.2 Trattamenti in Flusso di Argon

Nel caso dei campioni AFeMn tutti i trattamenti termici sono stati fatti effettuati in flusso di Ar utilizzando un reattore di quarzo ed un fornello collegato ad un programmatore "Eurotherm". Tutti i trattamenti sono stati eseguiti ad una velocità di riscaldamento di 2°C/min con un flusso di Ar di 56 mL/min.

Il campione dopo essiccamento supercritico è stato sottoposto ai seguenti trattamenti termici: 450°C per 1 h, 750°C per tempi differenti e a 900°C per 1 h.

2.1.2.3 Trattamento di Riduzione

Al fine di ottenere i nanocompositi $FeCo-SiO_2$ e $FeCo(Ni)-SiO_2$, gli aerogel dopo il trattamento di calcinazione a 450°C sono stati sottoposti a trattamento termico di

riduzione in flusso di H₂ a 800°C, utilizzando reattore e forno descritti per i trattamenti in Ar, per promuovere la formazione di nanoparticelle di lega. In questo caso la velocità di riscaldamento è stata di 10°C/min, la permanenza alla temperatura di 800°C è stata di 2 ore e il flusso di H₂ è stato di 80 mL/min. Prima e dopo il trattamento di riduzione, nel reattore viene fatto fluire Ar al fine di rimuovere l'aria all'interno del reattore evitando la formazione di miscele esplosive, e al fine di rimuovere i residui gassosi e l'idrogeno in eccesso.

2.2 TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE: CONDIZIONI SPERIMENTALI

2.2.1 Analisi Termica

Le misure di analisi termica sono state effettuate tramite la termobilancia TGA/SDTA 851 della Mettler Toledo che permette di ottenere simultaneamente le curve TGA e DTA.

Si è utilizzato Ar come gas carrier, o gas protettivo, in quanto consente di allontanare i gas prodotti durante il trattamento termico, e O₂ come gas reattivo. Le misure sono state condotte riscaldando i campioni da 25 a 1000°C con una velocità di 10°C/min ed un flusso di gas reattivo di 50 mL/min. È stato utilizzato un portacampione in allumina sinterizzata.

2.2.2 Diffrazione di Raggi X

I pattern di diffrazione sono stati registrati con un diffrattometro di raggi X per polveri con geometria θ - θ della Seifert modello X3000. Questo strumento è a geometria focalizzante Bragg-Brentano, utilizza come sorgente un tubo a raggi X al Cu (radiazione K α , $\lambda = 1.5426 \text{ \AA}$), ed è dotato di un monocromatore in grafite e di un rivelatore a scintillazione. Le condizioni operative del generatore di raggi X sono state di 40 kV e 30 mA.

I dati ottenuti sono stati confrontati con la banca dati Powder Diffraction File (PDF) compilato e mantenuto dall'ICDD (International Centre for Diffraction Data).⁵⁹

Vista la bassa densità degli aerogel ottenuti, al fine utilizzare una quantità sufficiente di polvere, i campioni sono stati pressati e successivamente rimacinati. I campioni sono stati misurati utilizzando un portacampione "0-background". In tabella 2.4 sono indicate le condizioni di registrazione dei pattern.

Tab. 2.4 Condizioni di registrazione dei pattern XRD.

2θ iniziale	10°
2θ finale	80-90°
Step	0.05°
Tempo di acquisizione	variabile

La dimensione media dei cristalliti è stata calcolata usando la formula di Scherrer dopo avere valutato l'allargamento strumentale su un campione di Si standard.⁶⁰

2.2.3 Fisisorbimento di N₂ a 77 K

Le misure di fisisorbimento di N₂ a 77 K sono state eseguite utilizzando lo strumento Sorptomatic 1990 della Fisons Instruments.

Prima di ogni misura, i campioni sono stati sottoposti ad un trattamento di attivazione consistente in un riscaldamento sotto vuoto con velocità di 1°C/min sino a 200°C e permanenza alla temperatura finale per 10 ore.

L'area superficiale è stata stimata dal fit Brunauer-Emmett-Teller (BET)⁶¹ e la distribuzione della dimensione dei pori è stata ottenuta dall'analisi del ramo di desorbimento attraverso il metodo Barret-Joyner-Halenda (BJH).⁶²

Una valutazione del contributo della macroporosità può essere effettuata dal confronto della porosità ottenuta dai dati di adsorbimento fisico di azoto e dalla densità apparente del campione.

La porosità determinata da i dati di fisisorbimento è data da:

$$P = \frac{V_P}{V_{TOT}} \quad (2.1)$$

dove V_P è il volume dei pori e V_{TOT} è il volume totale.

La porosità determinata dalla densità apparente del campione è data da:

$$P = \frac{\rho'}{\rho_s} \quad (2.2)$$

dove ρ' è la densità apparente e ρ_s è la densità scheletale, Il valore di ρ_s è stato assunto uguale alla densità della silice amorfa ($2.19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

2.2.4 Microscopia Elettronica in Trasmissione

Lo strumento utilizzato per ottenere le immagini di microscopia elettronica in trasmissione (TEM) è un microscopio della Jeol modello CX200, avente come sorgente di elettroni un filamento di W e operante a 200 kV corrispondenti ad una lunghezza d'onda $\lambda = 2.51 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$.

I campioni in polvere sono stati depositati sul portacampione, consistente in una griglietta in rame su cui è depositato un film di carbonio amorfo (carbon-coated), senza essere dispersi in solvente.

2.2.4.1 Microscopia Elettronica in Alta Risoluzione (HREM) ed Energy Dispersive X-Ray Analysis (EDX)

Il microscopio impiegato per l'acquisizione delle immagini di microscopia in alta risoluzione e per l'analisi EDX è un microscopio a trasmissione della Jeol modello 2010 operante a 200 kV, equipaggiato con una sorgente ad emissione di campo ed una lente elettromagnetica ad alta risoluzione. Il microscopio può lavorare anche in modalità STEM (Scanning TEM), modalità che è stata usata per raccogliere gli spettri EDX (senza diaframma obiettivo). Il detector per l'EDX è un rivelatore a stato solido Si(Li) Camberra con finestra ultrafine.

2.2.5 EXAFS e XANES

Gli spettri EXAFS e XANES sono stati registrati in trasmissione nella Beamline 11.1 (XAFS) del sincrotrone ELETTRA (Trieste, Italia). Gli spettri alle soglie K del Fe (7112 eV), Co (7709 eV), Ni (8333 eV) e Mn (6539 eV) sono stati acquisiti a temperatura ambiente usando un monocromatore di Si (111).

I campioni sono stati preparati utilizzando i campioni in polvere in modo tale da avere uno spessore appropriato ed altamente uniforme. Nel caso dei campioni di riferimento la polvere è stata dispersa in un solvente inerte (etanolo) e poi filtrata su membrane di polietilene. Data la bassissima densità apparente, i campioni aerogel sono stati pressati all'interno di una cornice di cartone munita di finestre di mylar (pellicola di poliestere trasparente) senza la necessità di usare alcun diluente.

2.2.5.1 Analisi dei Dati EXAFS e XANES

Il programma Viper è stato usato per sommare i dati e ottenere la funzione di interferenza $\chi(k)$. Ciò implica identificare l'inizio dell'edge di assorbimento, E_0 , e effettuare il fit del fondo pre- e post-soglia, $\mu_{t_{pre}}$ e $\mu_{t_{post}}$ rispettivamente, al fine di ottenere la funzione interferenza EXAFS:

$$\chi = (\mu_t - \mu_{t_{post}}) / (\mu_{t_{post}} - \mu_{t_{pre}}) \quad (2.3)$$

in funzione del modulo del vettore d'onda del fotoelettrone k^{63} (vedi capitolo 1).

Il programma DL_EXCURV,⁶⁴ basato sul codice EXCURV98, è stato usato nella parte finale dell'elaborazione dati per fittare la $\chi(k)$ sperimentale tramite la teoria delle onde curve allo scopo di estrarre le informazioni strutturali.⁶⁵ Il fitting è stato eseguito nello spazio k usando il range 2.5-12 \AA^{-1} . Bisogna notare che poiché la soglia K del Fe segue quella del Mn e quella del Co segue quella del Fe, il range di k disponibile per il Mn nella ferrite di manganese e per il Fe nella ferrite di cobalto è limitato ad un valore massimo di $k = 12 \text{\AA}^{-1}$ per la presenza della soglia K dell'altro metallo. Lo stesso range di k è stato usato sugli altre soglie allo scopo di

avere una risoluzione simile. Gli errori sui parametri associati ai fit sono stati ottenuti dal livello di confidenza del 95%, come calcolato in EXCURV98.

I parametri teorici $|f_i(k, R_i)|$, $\varphi_i(k, R_i)$, $\delta(k)$ e $\lambda(k)$ sono stati calcolati ab initio.⁶⁶⁻⁶⁷ In DL_EXCURV, il parametro indipendente da k AFAC (fattore di riduzione dell'ampiezza dovuto a processi a multi elettroni) prende il posto di $S_0(k)^2$ nell'equazione 1.6. AFAC è stato determinato essere 0.9 dal fitting dei campioni di riferimento. Il parametro EF, che è una correzione di E_0 era libero di variare in tutti i fitting. I parametri strutturali sono stati ottenuti con un fitting non-lineare nello spazio k con peso k^3 , basato sui minimi quadrati.

La qualità del fit è stata giudicata dalla somma normalizzata dei residui:

$$\text{fattore R} = \frac{\sum_n k_n^3 |\chi_{\text{expt}}(k_n) - \chi_{\text{fit}}(k_n)|}{\sum_n k_n^3 |\chi_{\text{expt}}(k_n)|} \cdot 100 \quad (2.4)$$

Fit EXAFS ragionevoli delle singole shell hanno valori tipici intorno al 20%; tuttavia, quando il fit viene eseguito sulla funzione interferenza EXAFS totale, valori maggiori del fattore R possono ancora corrispondere a fit buoni specialmente se il fit non viene esteso ai picchi ad alto R. Per questo motivo quando le trasformate di Fourier mostravano picchi intensi oltre le regioni fittate, i fattori R sono stati calcolati sia per le $k^3\chi(k)$ sperimentali che per le $k^3\chi(k)$ ottenute mediante trasformata di Fourier inversa nel range corrispondente alle shell che sono state effettivamente fittate (R^*). Il fattore R^* è più significativo nello stabilire la bontà del fit perché le trasformate inverse non contengono i contributi a basso R dovuti alla rimozione non perfetta del fondo e ai contributi ad alto R che non sono introdotti nel fit.

Gli spettri XANES sono stati elaborati nel modo usuale per ottenere l'assorbimento normalizzato.⁶⁸⁻⁶⁹

CAPITOLO 3

**CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E MORFOLOGICA
DI AEROGEL $MFe_2O_4-SiO_2$ (M = Co, Mn, Ni)****3.1 EVOLUZIONE STRUTTURALE DEI CAMPIONI**

Al fine di investigare dettagliatamente l'evoluzione strutturale delle nanoparticelle di fase dispersa negli aerogel fino alla formazione dei nanocompositi finali $CoFe_2O_4-SiO_2$, $MnFe_2O_4-SiO_2$ e $NiFe_2O_4-SiO_2$ è stata effettuata una dettagliata indagine strutturale in funzione della temperatura di calcinazione.

Alle tecniche di caratterizzazione convenzionali (XRD, TEM, analisi termica, fisisorbimento di N_2) sono state affiancate tecniche di caratterizzazione strutturale avanzate quali EXAFS e XANES al fine di studiare l'intorno di Fe, Co, Mn e Ni al variare della temperatura di calcinazione e, nel caso dei sistemi $CoFe_2O_4-SiO_2$, anche in funzione del carico della fase dispersa.

In particolare, la natura delle fasi intermedie formate durante il trattamento termico non può essere completamente investigata usando tecniche di caratterizzazione convenzionale. Ad esempio, il limite nell'uso dell'XRD è principalmente dovuto alla bassa percentuale di nanofase rispetto alla matrice di silice, alla natura disordinata della nanofase, specialmente a basse temperature di calcinazione, alle dimensioni nanometriche delle particelle, che provocano allargamenti dei picchi, e ai fattori di scattering simili di Fe, Co e Ni.

EXAFS e XANES si sono dimostrati potenti strumenti per lo studio strutturale di nanoparticelle di ossidi metallici, leghe e nanocompositi preparati per sol-gel.⁷⁰⁻⁷⁹

Inoltre, l'EXAFS si è recentemente rivelato come utile strumento per determinare la distribuzione cationica in ferrosipinelli MFe_2O_4 ⁸⁰⁻⁸¹ data la possibilità di studiare separatamente e indipendentemente lo stato di ossidazione e l'intorno strutturale del Fe^{3+} e del catione bivalente M^{2+} , fornendo informazioni anche sul grado di inversione.

3.1.1 Caratterizzazione Convenzionale

In questo paragrafo vengono riportati i risultati della caratterizzazione dei nanocompositi aerogel contenenti nanoparticelle di ferrite di Co, Mn e Ni al 10% in peso di fase dispersa effettuata con le tecniche più convenzionali.

3.1.1.1 Caratterizzazione degli Aerogel dopo Essiccamento Supercritico

3.1.1.1.1 Analisi Termica

Le curve relative alla analisi termogravimetrica (TGA) ed alla analisi termica differenziale (DTA) di AFeMn_{de} e AFeNi_{de} (cioè dopo essiccamento supercritico) sono risultate estremamente simili a quelle di AFeCo10_{de} che vengono riportate in figura 3.1.³⁵ La curva TGA mostra, una debole perdita in peso (circa 2-3%) al di sotto di 150°C, accompagnata nella DTA da un effetto endotermico, presumibilmente dovuta alla perdita di acqua adsorbita sulla superficie dell'aerogel. Nell'intervallo 280-500°C si osserva una perdita in peso di circa 5-6% e nella corrispondente curva DTA si osserva la presenza di alcuni picchi esotermici nello stesso intervallo di temperatura. Infine, si osserva una ulteriore perdita di circa il 2% nell'intervallo tra 500-1000°C.

Questi risultati dimostrano anzitutto che l'essiccamento supercritico è efficace per rimuovere il solvente, in accordo con la riduzione in peso osservata a seguito dell'essiccamento supercritico. In particolare, la perdita in peso fino a 200°C è estremamente limitata.

La perdita in peso e i corrispondenti picchi esotermici presenti nella DTA nell'intervallo 280-500°C possono essere attribuiti alla combustione di residui organici presenti sulla superficie dell'aerogel. Infatti, come accennato nel capitolo 1, durante il processo ad alta temperatura e pressione avviene una parziale esterificazione dei silanoli superficiali da parte dell'etanolo presente nell'autoclave.⁴⁷

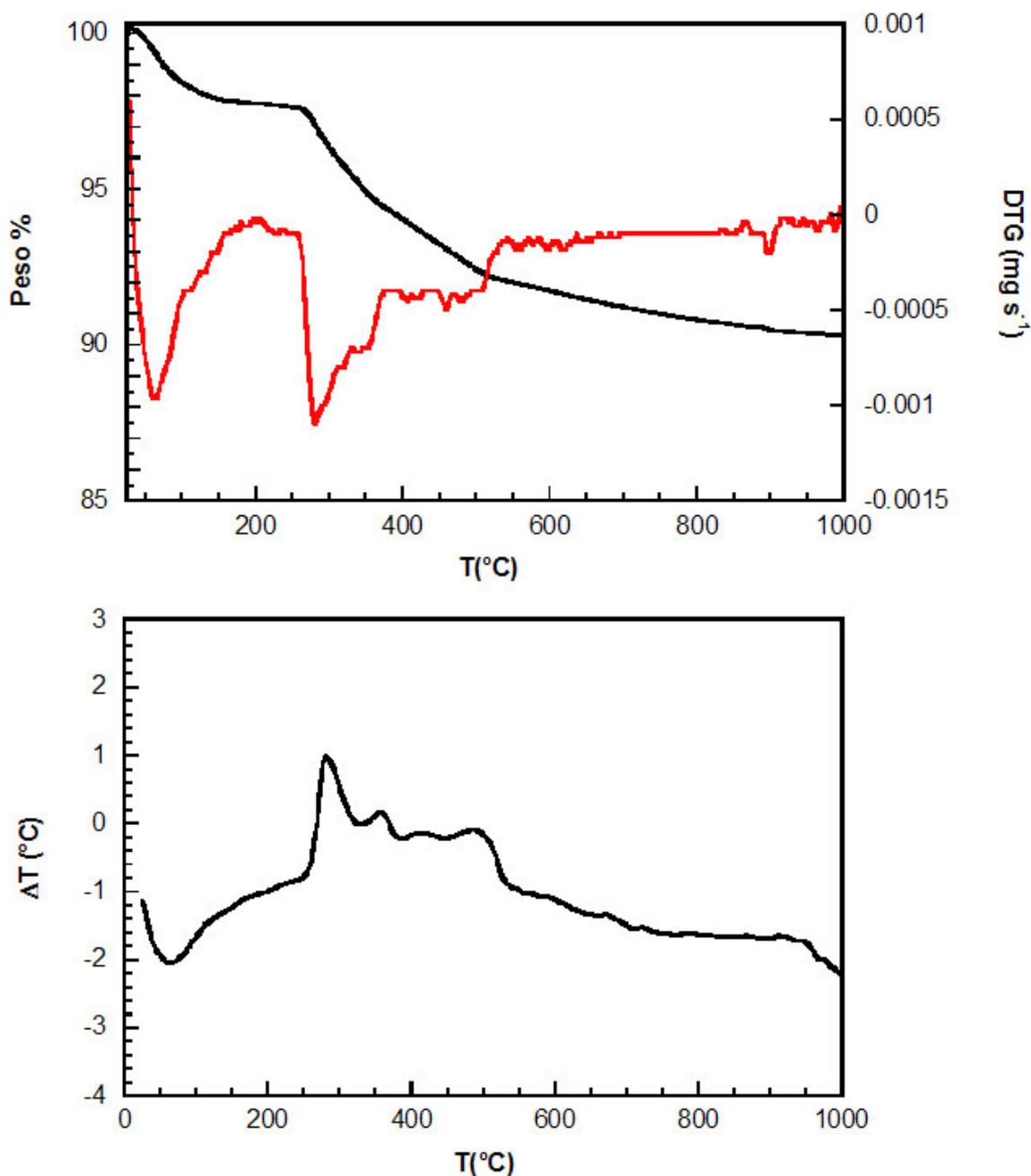


Fig. 3.1 In alto, curve TGA (nero) e DTG (rosso) e, in basso, corrispondente DTA di AFeCo10_de.

3.1.1.1.2 Fisorbimento di N_2 a 77 K

La figura 3.2 riporta le curve di adsorbimento fisico di N_2 a 77 K di AFeMn_de e AFeNi_de confrontate con quella di AFeCo10_de.³⁵ Le curve possono essere classificate come isoterme di tipo IV, tipiche di sistemi mesoporosi, e presentano inoltre un ciclo di isteresi. Il ciclo di isteresi può essere classificato di tipo H1, attribuito alla presenza di pori cilindrici che si formano tra particelle sferiche di

dimensioni regolari.^{55, 82} La tabella 3.1 mostra l'area superficiale, determinata dal metodo BET,⁶¹ ed il volume totale dei pori V_P degli aerogel dopo essiccamento supercritico.

Tab. 3.1 Area superficiale, volume dei pori e dimensione dei pori ottenuti dalle misure di fisisorbimento di N_2 per i campioni aerogel dopo essiccamento supercritico. Le differenze tra diverse misure di uno stesso campione sono state inferiori al 5%.

Campione	Area superficiale ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume pori ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Dimensione pori (nm)
AFeCo10_de	350	3.39	20-40
AFeMn_de	430	3.52	20-40
AFeNi_de	405	2.09	15-30

Si può inoltre notare che il ciclo di isteresi cade ad elevate pressioni relative, ad indicare la presenza di pori con dimensioni nell'intervallo superiore della mesoporosità. Questo è confermato dalla distribuzione delle dimensioni dei pori riportata nell'insero di figura 3.2, ottenuta dal metodo Barret-Joyner-Halenda (BJH)⁶², utilizzando il ramo di desorbimento.

La porosità degli aerogel ottenuta sulla base del volume dei pori determinato dall'analisi di fisisorbimento risulta essere compresa tra l'82 e l'88%, mentre la porosità calcolata sulla base dalla densità apparente dell'aerogel risulta essere del 97%. Questo disaccordo è da imputare al fatto che l'adsorbimento fisico di N_2 non permette di determinare la presenza di macropori che in questi campioni è significativa.⁸³⁻⁸⁴ Per mettere in evidenza la struttura macroporosa viene comunemente adottata la tecnica di intrusione di mercurio, che però non può essere adottata per lo studio degli aerogel perché la pressione esercitata durante la misura porta al collasso della struttura porosa. Sono state inoltre proposte in alternativa tecniche di scattering di radiazione X, neutroni e UV-Visibile per determinare il contributo macroporoso. La presenza di macropori può essere peraltro visualizzata mediante tecniche di microscopia elettronica, come verrà mostrato successivamente.

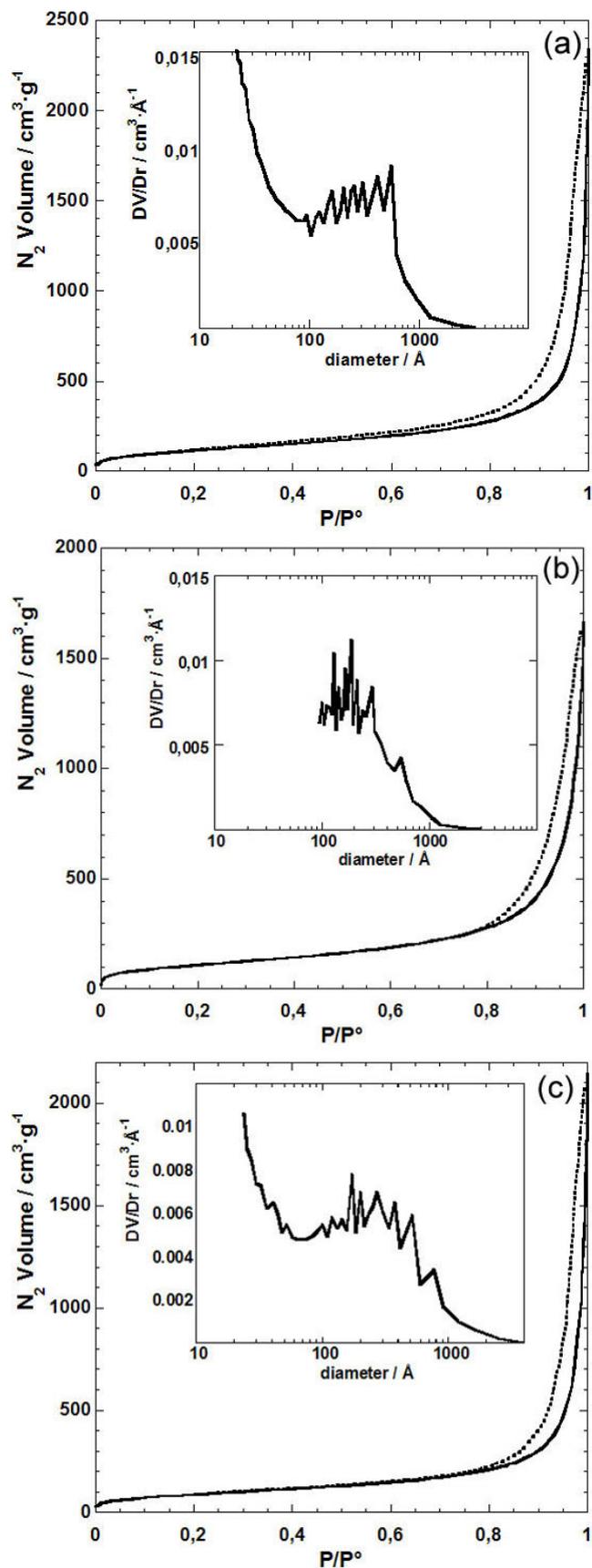


Fig. 3.2 Isotherme di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) di AFemn (a) AFENi (b) e AFeco10 (c) dopo essiccamento e distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento (riquadro).

3.1.1.1.3 Diffrazione di Raggi X

I pattern di diffrazione degli aerogel dopo essiccamento sono riportati in figura 3.3.

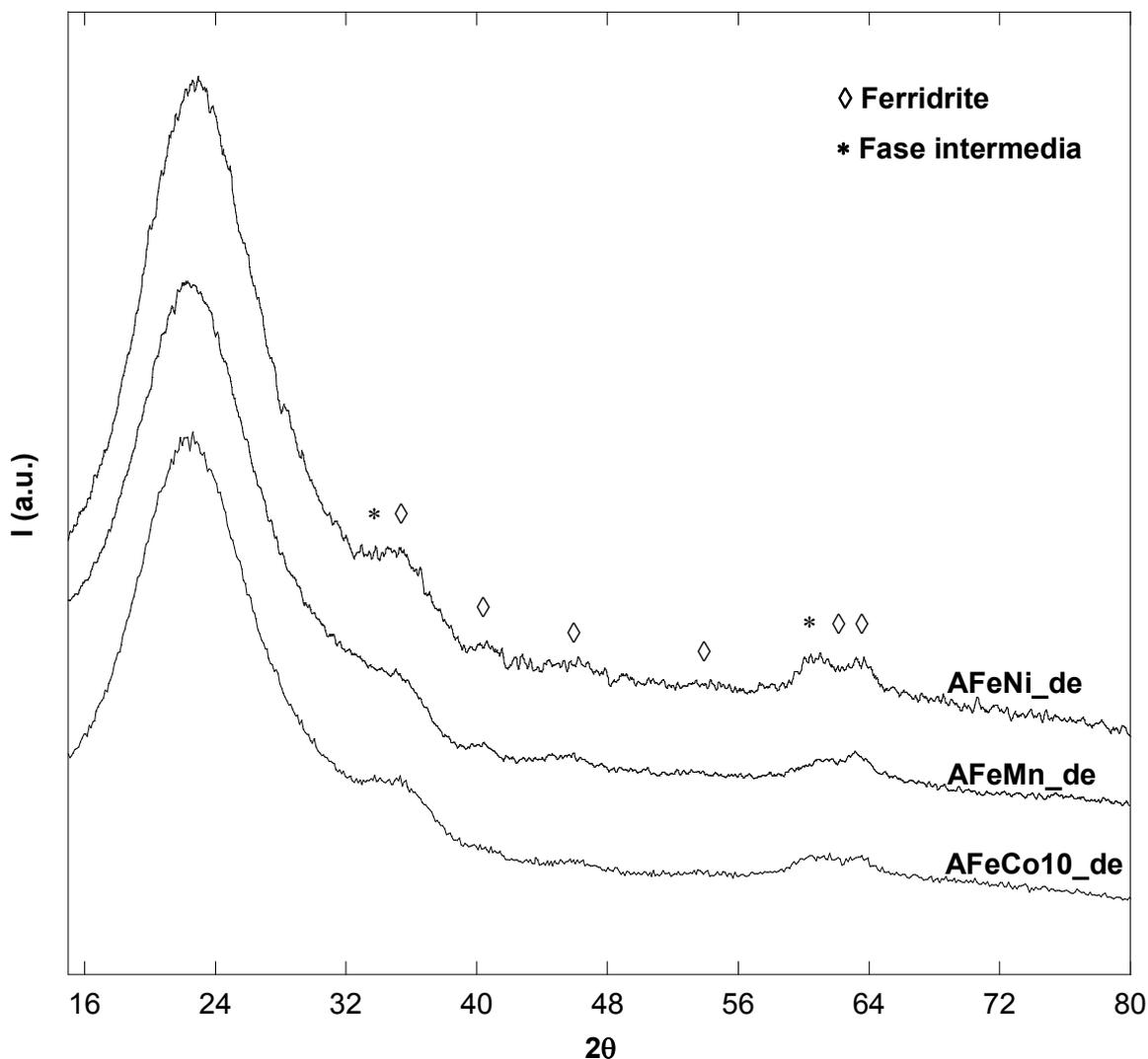


Fig. 3.3 Pattern XRD degli aerogel dopo essiccamento.

Oltre alla presenza di due aloni, centrati a valori angolari di 22 e 70° circa, dovuti alla silice amorfa, si possono osservare deboli picchi molto allargati che suggeriscono la presenza di nanofasi di non facile attribuzione. Nel caso di AFeCo10_de e AFeNi_de, il confronto con i pattern di diffrazione di nanocompositi aerogel contenenti solo Fe, solo Co o solo Ni preparati appositamente,^{35, 79, 85} suggeriscono che questi picchi larghi siano dovuti a due fasi distinte, una contenente ferro e l'altra contenente o cobalto o nichel rispettivamente. Come verrà mostrato successivamente in questo capitolo la spettroscopia di

assorbimento di raggi X ha confermato in modo chiaro questa indicazione. Anche nel caso di AFeMn_de sembrano essere presenti due fasi distinte, una contenente Fe e una contenente Mn.

3.1.1.1.4 Microscopia Elettronica in Trasmissione

La morfologia degli aerogel AFeMn_de e AFeNi_de è stata investigata tramite osservazioni TEM e confrontata con quella di AFeCo10_de.³⁵ La figura 3.4 mostra le immagini TEM in modalità BF e campo scuro DF e i corrispondenti pattern di diffrazione elettronica. Le immagini BF, riportate in figura 3.4a, c ed e, mostrano la struttura altamente porosa, con pori di dimensioni tra i 40-50 nm, ed evidenzia la presenza dei macropori che non possono essere individuati con le misure di fisisorbimento. Inoltre, le immagini permettono di osservare la morfologia altamente ramificata della matrice aerogel che risulta costituita da particelle sferiche collegate mediante 'colli' (questa struttura degli aerogel è stata chiamata a filo di perle). Le particelle sferiche hanno diametro di circa 6-7 nm; si osserva inoltre in AFeCo10_de e AFeNi_de la presenza di particelle di morfologia aghiforme, come mostrato nel riquadro di figura 3.4c ed e, di larghezza 2 nm e lunghezza di circa 25 nm che invece non sembrano essere presenti in AFeMn_de (figura 3.4a). Per chiarire la natura di queste particelle aghiformi è in corso uno studio dettagliato; le indicazioni preliminari suggeriscono che le particelle aghiformi siano dovute alla fase contenente solo Co o solo Ni rispettivamente, visto che tali particelle non sono state osservate in campioni aerogel di riferimento contenenti solo Fe. Le immagini in modalità DF, riportate in figura 3.4b, d ed f, mostrano la presenza di piccolissimi nanocristalli sferici, di dimensioni 2-3 nm. La diffrazione elettronica mostra solo 2 deboli anelli attribuibili alla silice amorfa, indicando un sistema poco ordinato.

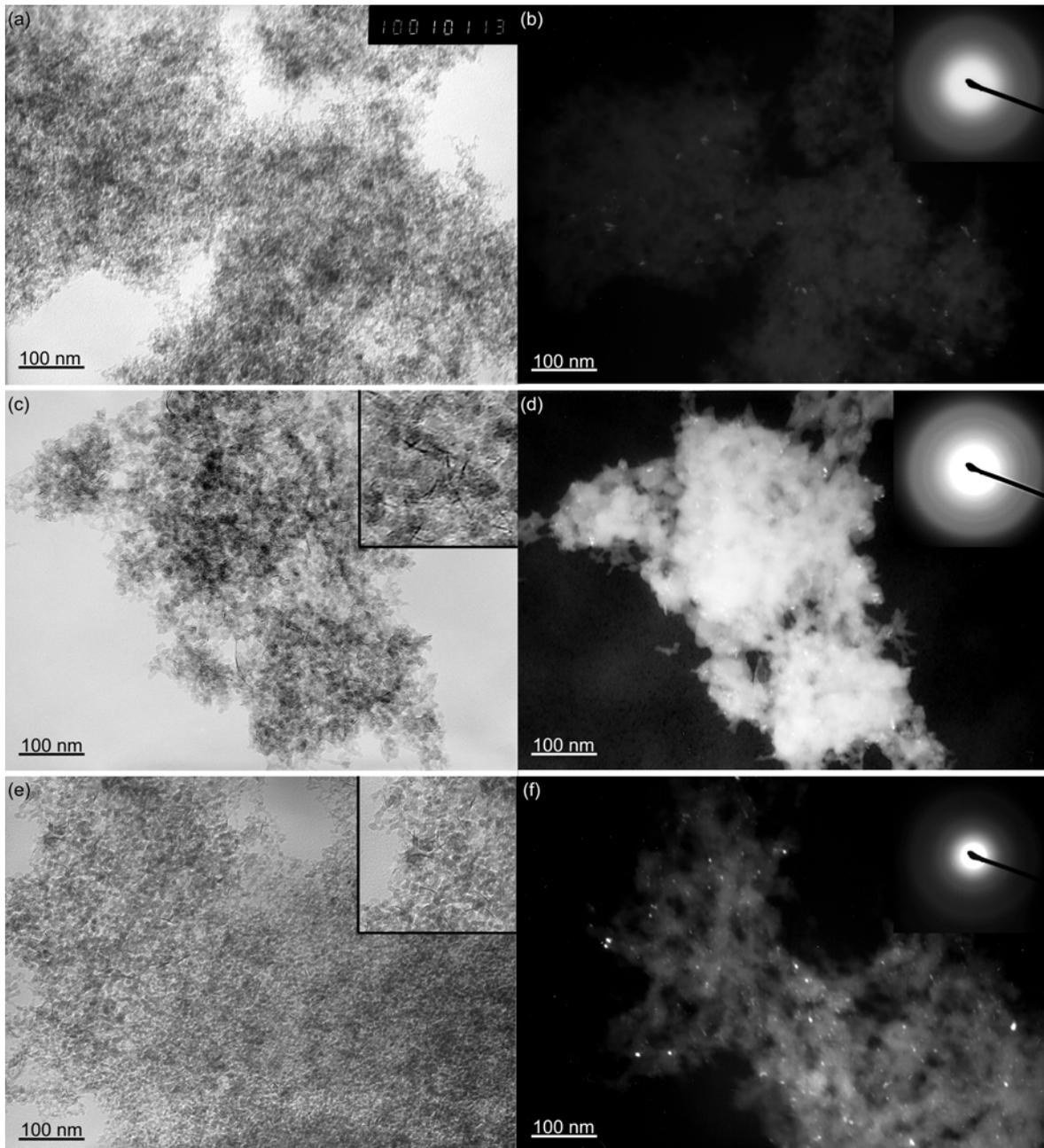


Fig. 3.4 Immagini TEM in modalità BF di AFeMn_de (a), AFeNi_de (c) e AFeCo10_de (e) ed il corrispondente DF e diffrazione elettronica (b, d, f).

3.1.1.2 Aerogel Calcinati

3.1.1.2.1 Fisisorbimento di N₂ a 77 K

Gli aerogel sottoposti a trattamenti termici a temperature crescenti sono stati investigati con il fisisorbimento di N₂ a 77 K. In tutti i casi le isoterme di fisisorbimento dei campioni trattati sino a 900°C possono essere classificate come isoterme di tipo IV, con isteresi di tipo H1 che si manifesta ad alti valori di pressioni relative,⁵⁵ come mostrato in figura 3.5 per AFeMn_900, AFeNi_900 e AFeCo10_900.³⁵ L'analisi della isoterma mediante t-plot⁸⁶ mostra che il contributo microporoso è trascurabile⁵⁷ in tutti i campioni. Questi dati suggeriscono che la struttura è abbastanza simile a quella dell'aerogel non calcinato e la mesoporosità è mantenuta fino a 900°C.

La tabella 3.2 riassume l'evoluzione dell'area superficiale e del volume dei pori degli aerogel in funzione del trattamento termico. Nel caso di AFeCo10 si può osservare che il campione trattato termicamente a 450°C presenta sia una maggiore area superficiale sia un maggiore volume totale dei pori rispetto all'aerogel dopo essiccamento. L'aumento di porosità e di area superficiale a seguito della calcinazione a 450°C può essere imputato alla rimozione di residui organici sulla superficie dell'aerogel, come rilevato dall'analisi termica. Per trattamenti superiori a 450°C si osserva in tutti i campioni una progressiva diminuzione dell'area superficiale e del volume dei pori all'aumentare della temperatura. L'abbattimento della porosità è comunque molto graduale, e la struttura porosa degli aerogel ha elevata stabilità termica.

Solo dopo calcinazione a temperature di circa 1200°C si osserva l'abbattimento dell'area superficiale come conseguenza della condensazione della matrice.³⁵

Tab. 3.2 Area superficiale e volume dei pori ottenuti dalle misure di fisisorbimento di N₂ per i campioni aerogel trattati termicamente a temperature crescenti. Le differenze tra misure ripetute su uno stesso campione sono state inferiori al 5%.

Trattamento Termico	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)			V _p (cm ³ ·g ⁻¹)		
	AFeCo10	AFeMn	AFeNi	AFeCo10	AFeMn	AFeNi
de	350	430	405	3.39	3.52	2.09
450°C	600	342	396	5.64	4.01	2.39
750°C	405	423	440	5.19	2.25	2.45
900°C	397	223	350	3.11	1.16	1.67

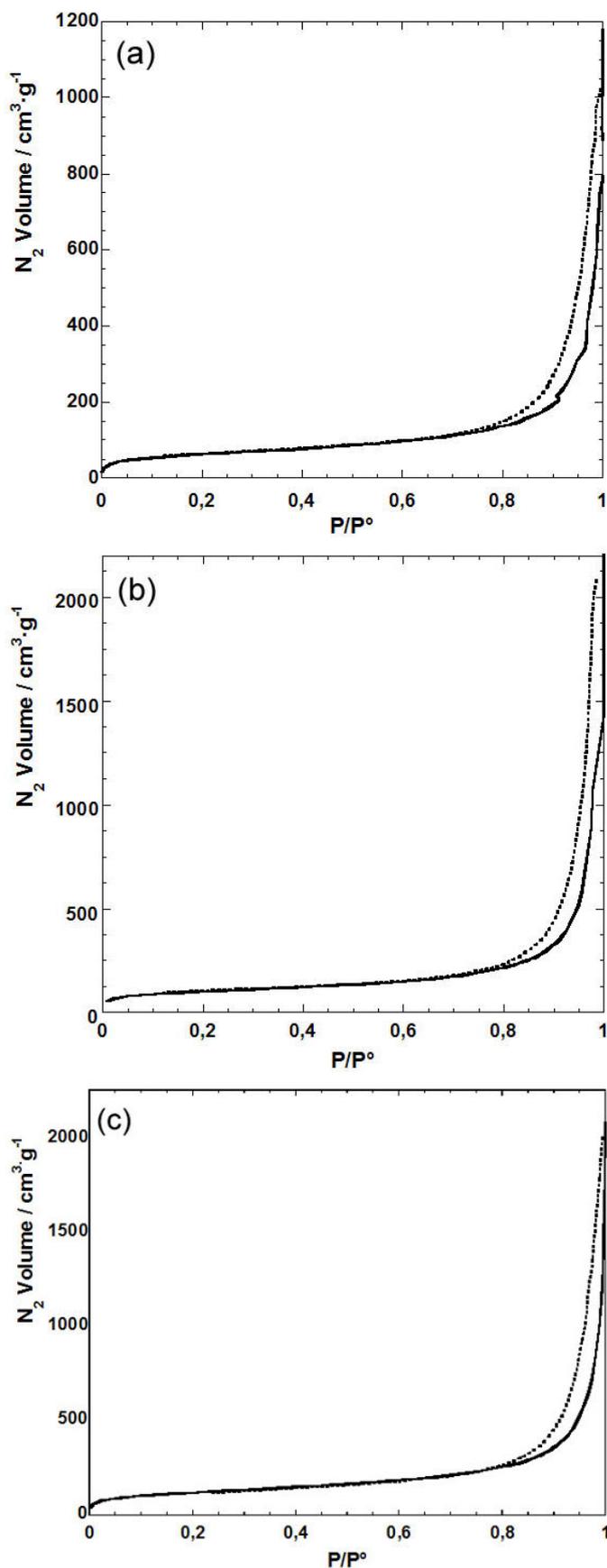


Fig. 3.5 Confronto tra le isoterme di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) di AFeMn₉₀₀ (a), AFeNi₉₀₀ (b) and AFeCo_{10_900} (c).

3.1.1.2.2 Diffrazione di Raggi X

In figura 3.6 vengono riportati i pattern di diffrazione di AFeMn e AFeNi sottoposti a diversi trattamenti termici a temperatura crescente confrontati con i pattern di AFeCo10.³⁵

Per tutti i campioni trattati a 450°C il pattern si presenta molto simile all'aerogel dopo estrazione, con picchi poco intensi e larghi sovrapposti all'alone della silice amorfa.

A 750°C compaiono picchi allargati caratteristici della fase del corrispondente spinello MFe_2O_4 ,⁸⁷⁻⁸⁸ che sono accompagnati da una spalla a $2\theta \sim 60^\circ$ dovuta alla fase preesistente a più bassa temperatura.

I pattern dei campioni trattati per un tempo prolungato a 750°C e quelli trattati a 900°C mostrano la totale scomparsa della spalla dovuta alla fase presente a più bassa temperatura e l'unica fase presente è la corrispondente ferrite nanocristallina. La calcinazione a 900°C è quindi il trattamento termico più favorevole allo scopo di ottenere un nanocomposito aerogel di $MFe_2O_4-SiO_2$, con dimensioni medie dei cristalliti di ferrite di circa 6-9 nm, come determinato dall'allargamento dei picchi di diffrazione. È da notare che i pattern XRD dei campioni calcinati a 900°C presentano come unica fase nanocristallina la ferrite MFe_2O_4 e non c'è alcuna tendenza di cristallizzazione della matrice, indicando, in accordo con i dati di fisisorbimento, che la matrice rimane amorfa e porosa fino a 900°C.

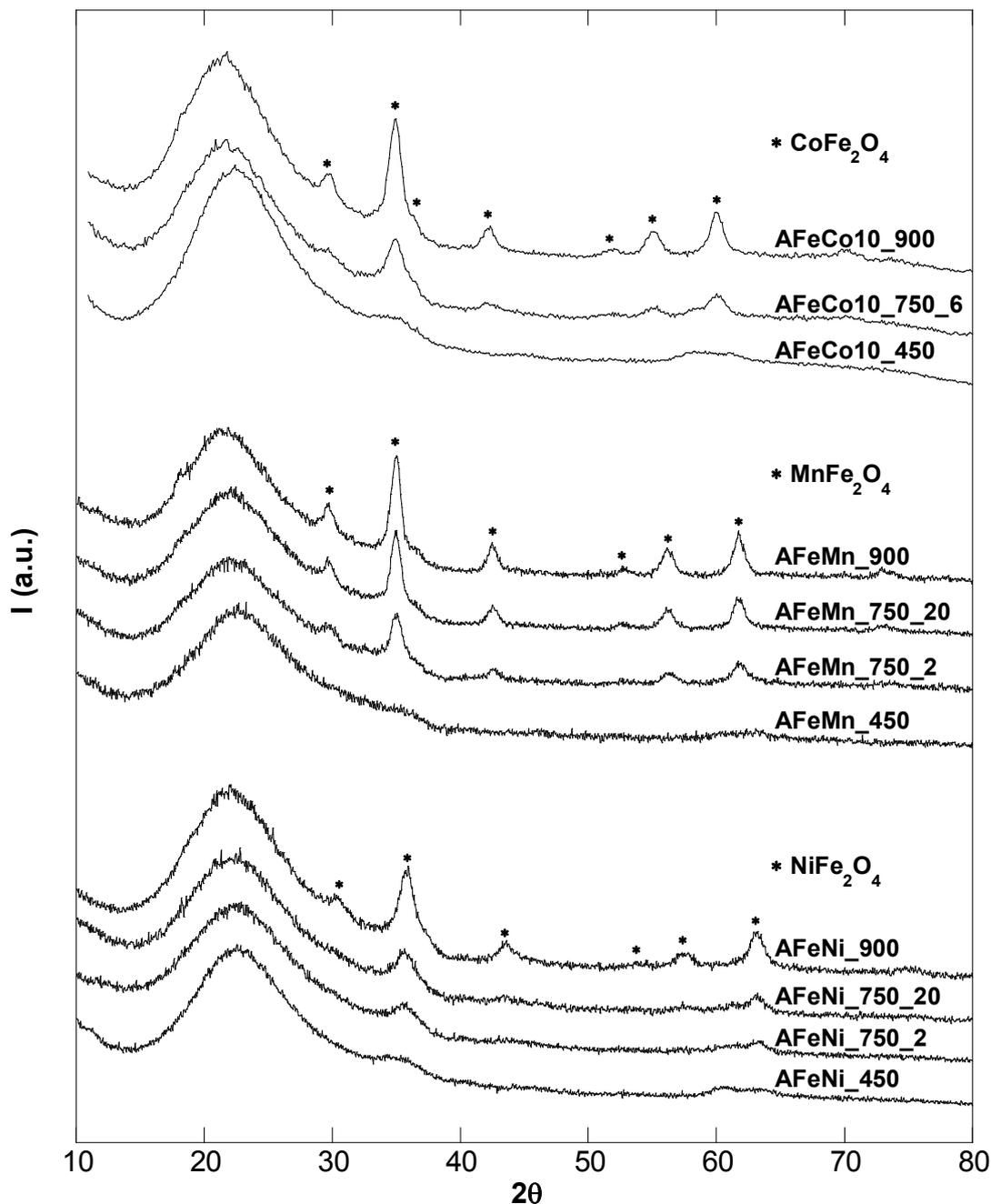


Fig. 3.6 Pattern XRD dei campioni aerogel calcinati a temperature crescenti.

3.1.1.2.3 Microscopia Elettronica in Trasmissione

L'analisi TEM ha fornito ulteriori informazioni sull'evoluzione strutturale degli aerogel dopo calcinazione.

La figura 3.7 riporta l'immagine TEM BF relativa all'aerogel AFeNi_450 confrontata con quelle di AFeCo10_450,¹⁰ che mostra come in entrambi i campioni non siano avvenute significative variazioni rispetto ai campioni non calcinati. La morfologia

dei campioni osservabile dalle immagini BF è molto simile a quella degli aerogel dopo essiccamento (figura 3.4c ed e) e mostra una estesa porosità. Inoltre, si possono osservare particelle aghiformi di dimensioni simili a quelle osservate nei campioni dopo essiccamento, che invece non sono presenti in AFeMn_450 come anche riscontrato nel corrispondente campione dopo essiccamento (figura 3.4a).

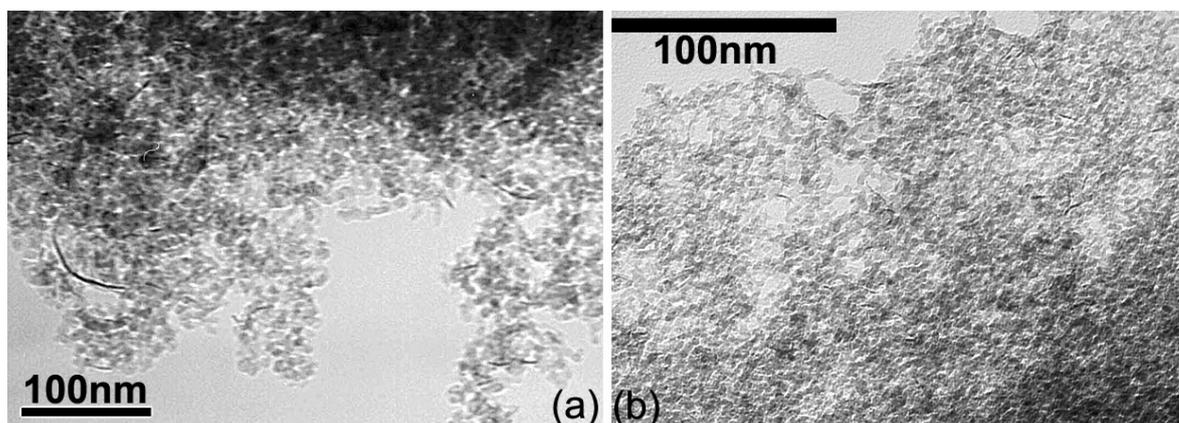


Fig. 3.7 Immagini TEM in modalità BF di AFeNi_450 (a) e AFeCo10_450 (b).

Al fine di avvalorare la tesi menzionata nel paragrafo 3.1.1.1.3 che le particelle aghiformi siano dovute alla fase contenente solo Co o solo Ni, nella figura 3.8 si riportano le immagini BF dei campioni aerogel trattati a 450°C contenenti solo Co (ACo_450) e solo Ni (ANi_450) che mostrano la presenza di un elevato numero di queste strutture.

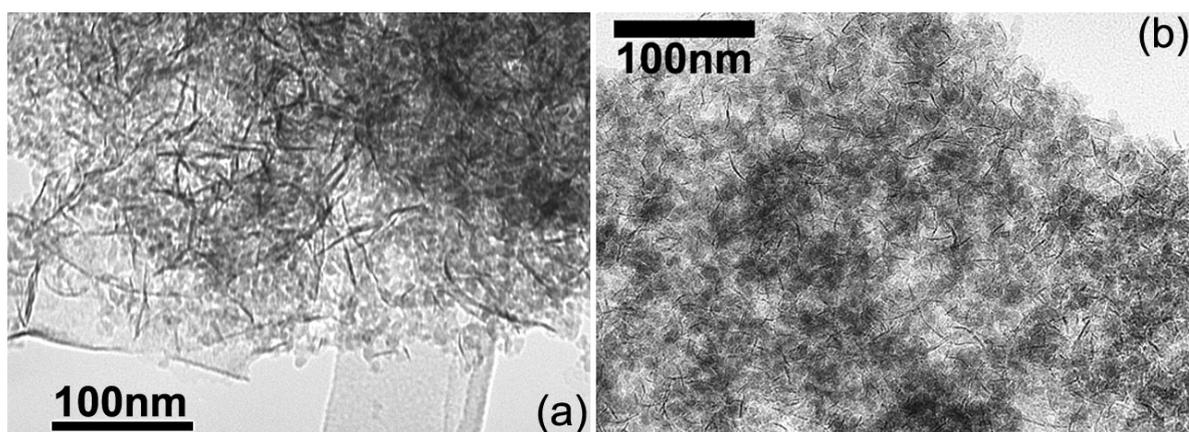


Fig. 3.8 Immagini TEM in modalità BF di ANi_450 (a) e ACo_450 (b).

In figura 3.9a e b si riporta il confronto delle immagini TEM BF degli aerogel dopo calcinazione a 900°C, AFeMn_900 e AFeCo10_900, che mostra solo una leggera

coalescenza delle particelle, mentre la porosità è ancora estesa, in accordo con i risultati di fisisorbimento.

Nelle immagini DF si osserva la dispersione omogenea di nanoparticelle di diametro medio intorno a 10 nm. Il pattern di diffrazione elettronica mostra chiaramente la presenza di anelli attribuibili alla fase della rispettiva ferrite.

La tabella 3.3 riporta le dimensioni medie dei nanocristalli di fase dispersa ricavate dalle immagini TEM e quelle calcolate dai pattern XRD mediante la formula di Scherrer.

I dati riportati in tabella 3.3 mostrano un progressivo ma lento aumento delle dimensioni medie delle nanoparticelle di fase dispersa.

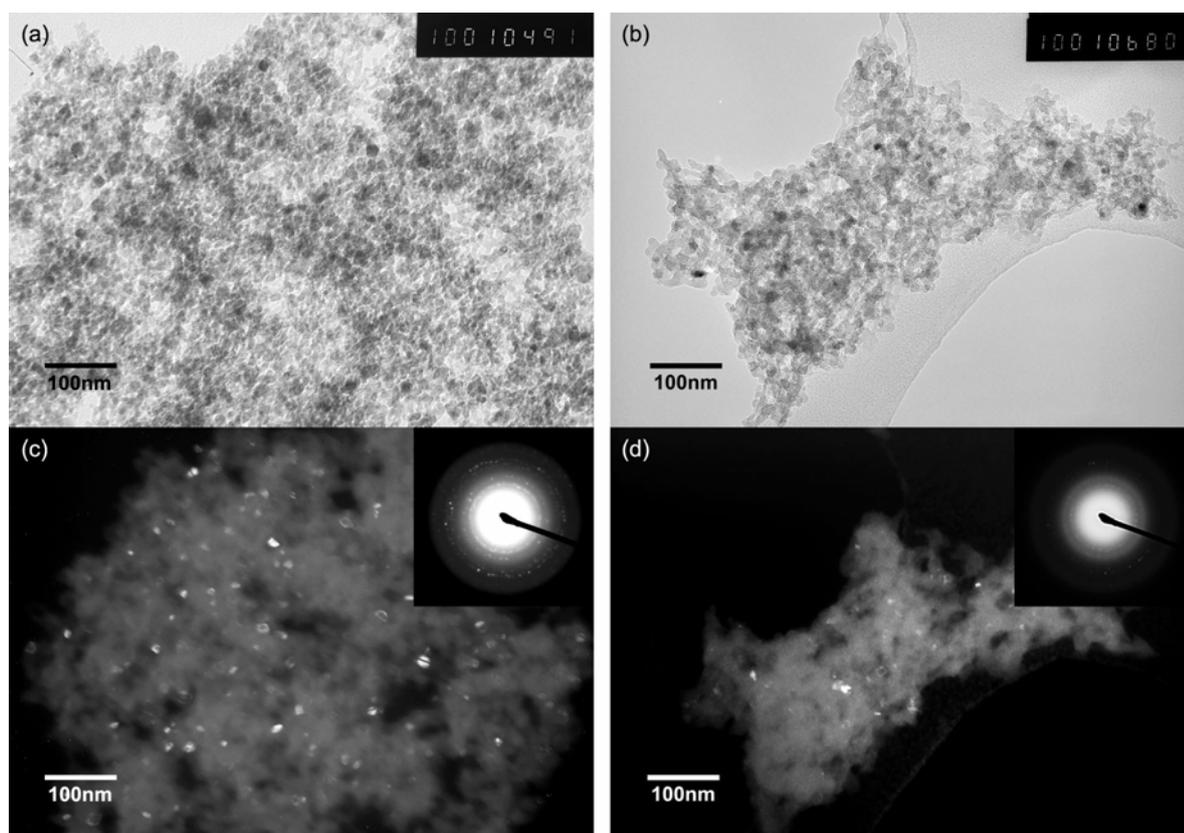


Fig. 3.9 Immagini TEM in modalità BF, DF e corrispondente diffrazione elettronica di AFeMn_900 (a, c) e AFeCo10_900 (b, d).

Tab. 3.3 Dimensioni medie dei nanocristalli in funzione del trattamento termico ricavate da osservazioni TEM e dai pattern XRD.

Campione	Dimensioni medie dei nanocristalli (nm)	
	TEM	XRD
AFeCo10_de	2-3	-
AFeCo10_450	2	-
AFeCo10_750_6	5	5
AFeCo10_900	4-7	6
AFeMn_de	2-3	-
AFeMn_450	n.d.	-
AFeMn_750_2	7	8
AFeMn_900	10-11	9
AFeNi_de	2-4	-
AFeNi_450	5	-
AFeNi_750_2	n.d.	5
AFeNi_900	9-10	6

n.d. = dato non determinato

3.1.2 Caratterizzazione XAS

3.1.2.1 Aerogel $CoFe_2O_4-SiO_2$ ⁷⁹

Per la caratterizzazione EXAFS e XANES dei campioni aerogel $CoFe_2O_4-SiO_2$ sono stati raccolti dati sui seguenti campioni:

- 5 e 10% in peso, trattati termicamente a 450°C, 750°C e 900°C (1h)
- 10% in peso contenenti solo Fe o solo Co, trattati termicamente a 450°C (1h)

e anche su campioni di riferimento:

- ferridrite a due linee commerciale (Aldrich 98%)
- ferrite di cobalto pura, preparata secondo il riferimento [89]

3.1.2.1.1 Aerogel AFeCo10

3.1.2.1.1.1 EXAFS

In figura 3.10A sono mostrati gli spettri EXAFS sulla soglia K del Fe per i campioni AFeCo10 a diverse temperature di calcinazione confrontati con quelli di AFe_450 e dei campioni di riferimento.

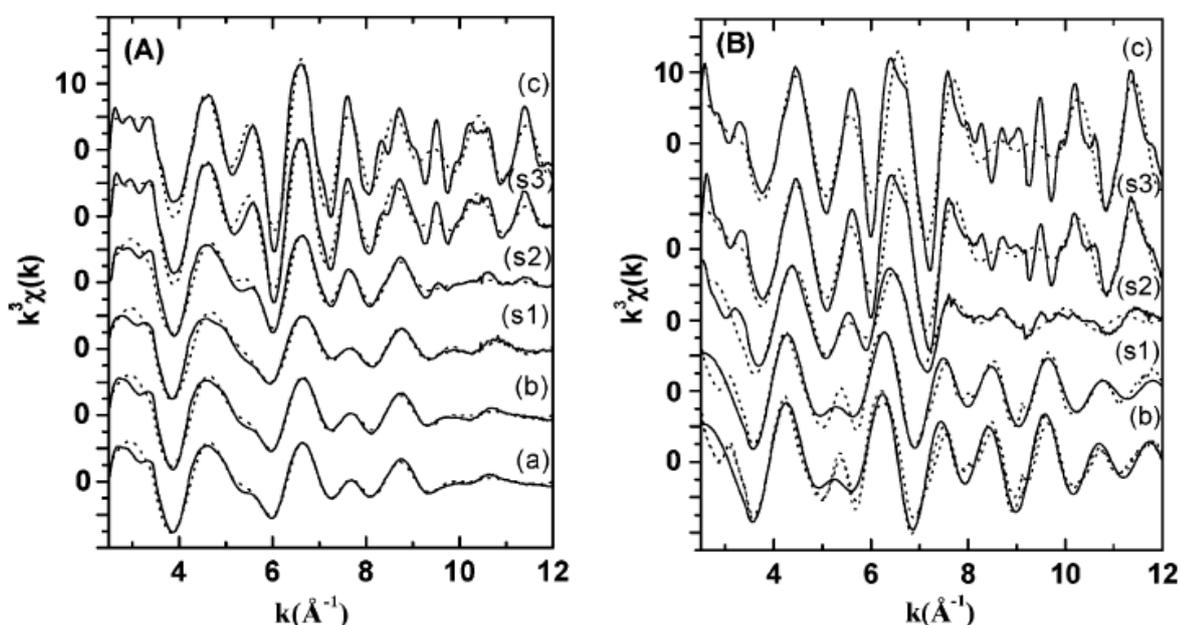


Fig. 3.10 $k^3\chi(k)$ sulla soglia K del Fe (A) e del Co (B) per i campioni AFeCo10, dati sperimentali (—) e risultato dei fit (···). (A): (a) ferridrite, (b) AFe_450, (s1) AFeCo10_450, (s2) AFeCo10_750 (s3) AFeCo10_900, (c) CoFe_2O_4 . (B): (b) ACo_450, (s1) AFeCo10_450, (s2) AFeCo10_750, (s3) AFeCo10_900, (c) CoFe_2O_4 .

Le oscillazioni della ferridrite (una fase altamente disordinata di ossidrossido di Fe(III)), AFe_450 e AFeCo10_450 sono abbastanza deboli e non appaiono ad alti k come nel caso di AFeCo10_900 e CoFe_2O_4 . Questo indica che AFe_450 e AFeCo10_450 sono sistemi poco cristallini come la ferridrite, inoltre le oscillazioni e le ampiezze sono molto simili tra i tre campioni suggerendo che il Fe sia presente come ferridrite sia in AFe_450 che in AFeCo10_450. All'aumentare della temperatura di calcinazione, le oscillazioni diventano progressivamente più simili a quelle della ferrite di cobalto. In particolare, le oscillazioni dopo trattamento intermedio a 750°C sembrano essere dovute alla combinazione delle fasi presenti in AFeCo10_450 e in AFeCo10_900. Quest'ultimo campione mostra oscillazioni

tipiche di un composto ben cristallino (fino ad alti k), molto simili a quelle della ferrite pura.

In figura 3.10B sono mostrate le funzioni interferenza EXAFS sulla soglia K del Co per i campioni AFeCo10 confrontati con quelli di ACo_450 e della ferrite pura. Le oscillazioni di AFeCo10_450 sembrano essere molto simili a quelle di ACo_450, indicando che il cobalto a questa temperatura di calcinazione è presente come una fase separata, che peraltro non corrisponde ne a CoO ne a Co_3O_4 .^{75, 90} Anche in questo caso, all'aumentare della temperatura di calcinazione le oscillazioni diventano sempre più simili a quelle della ferrite pura. Per AFeCo10_750 e AFeCo10_900 sono valide le stesse considerazioni fatte sulla soglia del Fe.

Questi risultati sono confermati dall'analisi delle trasformate di Fourier sulle soglie K del Fe e Co (figura 3.11A e B rispettivamente), che mostrano picchi oltre la prima shell su entrambi le soglie.

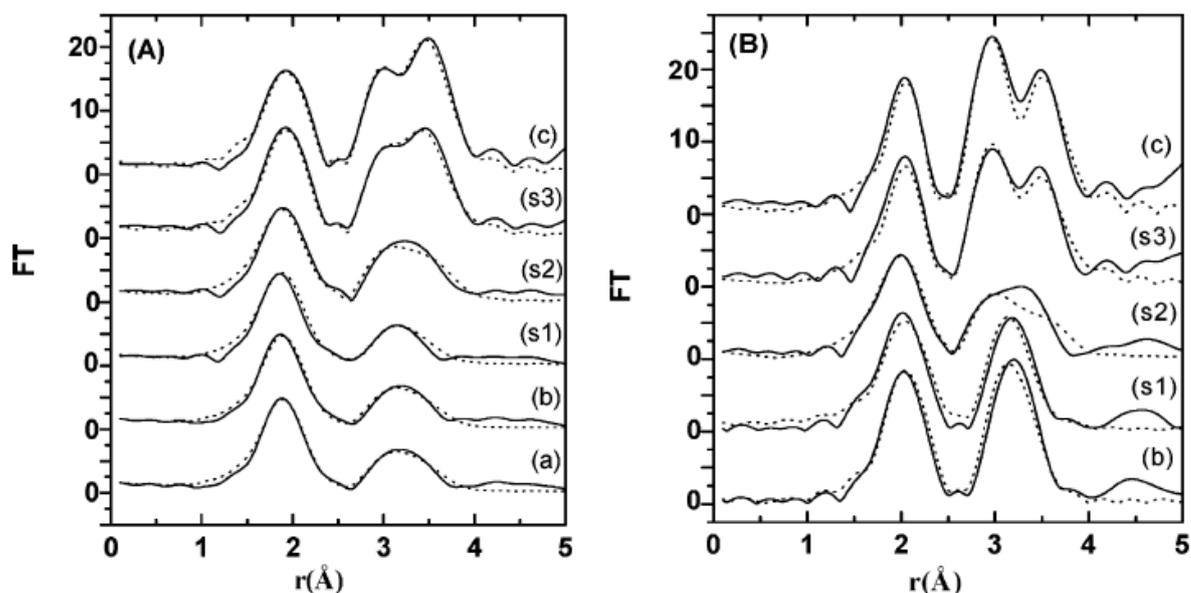


Fig. 3.11 Trasformate di Fourier di $k^3\chi(k)$ sulla soglia K del Fe (A) e del Co (B) per i campioni AFeCo10, dati sperimentali (—) e risultati dei fit (---). (A): (a) ferridrite, (b) AFe_450, (s1) AFeCo10_450, (s2) AFeCo10_750 (s3) AFeCo10_900, (c) $CoFe_2O_4$. (B): (b) ACo_450, (s1) AFeCo10_450, (s2) AFeCo10_750, (s3) AFeCo10_900, (c) $CoFe_2O_4$.

Anche l'analisi delle trasformate di Fourier conferma la presenza di ferridrite nei campioni trattati a 450°C. Il picco largo e poco intenso oltre la prima shell conferma la bassa cristallinità della ferridrite. All'aumentare della temperatura di calcinazione il secondo picco diventa sempre più pronunciato fino a 900°C dove la trasformata diventa estremamente simile a quella della ferrite di cobalto.

Le trasformate di Fourier sulla soglia K del Co di ACo_450 e AFeCo10_450 mostrano un secondo picco ben definito ed intenso, corrispondente ad una singola correlazione Co-Co in un intorno abbastanza simmetrico. Questo esclude la formazione di una fase spinello (Co_3O_4 o CoFe_2O_4) poiché in tale caso il reticolo presenta una seconda shell con una doppia componente. Anche nel caso della soglia del Co si conferma la formazione della ferrite nel campione calcinato a 750°C , indicata dalla presenza di una doppia componente nella seconda shell, e la presenza della sola ferrite di cobalto nel campione a 900°C .

Riassumendo, il nanocomposito evolve da un sistema contenente due fasi separate di Co e Fe a 450°C ad una fase pura di ferrite di cobalto a 900°C , passando per una fase intermedia a 750°C .

3.1.2.1.1.2 XANES

I risultati EXAFS sono confermati dagli spettri XANES (figure 3.12A e B): il trattamento termico modifica lo spettro rendendolo sempre più simile a quello della ferrite.

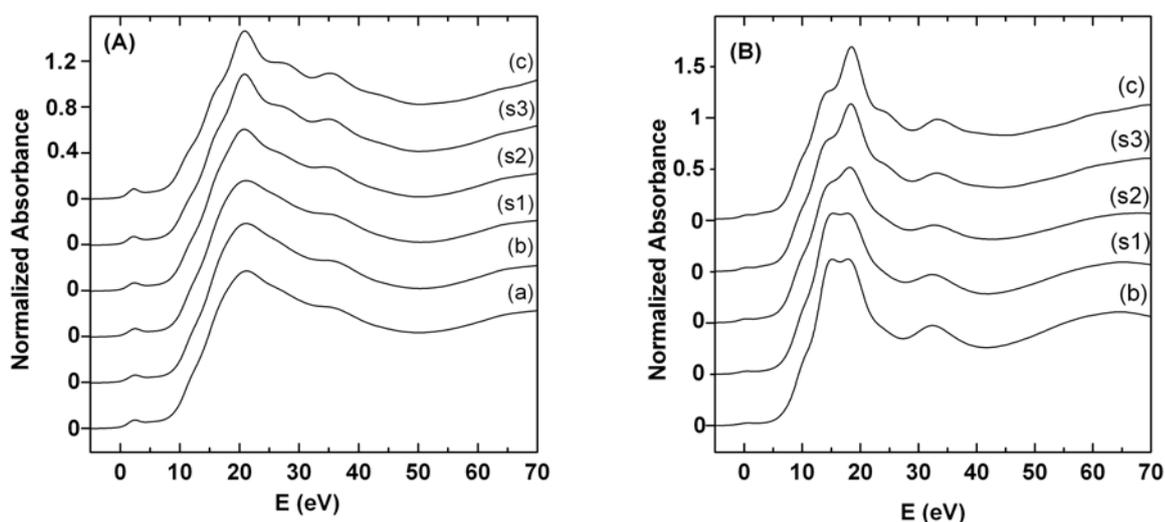


Fig. 3.12 Spettri XANES sulla soglia K del Fe (A) e del Co (B) per i campioni AFeCo10. (A): (a) ferridrite, (b) AFe_450, (s1) AFeCo10_450, (s2) AFeCo10_750 (s3) AFeCo10_900, (c) CoFe_2O_4 . (B): (b) ACo_450, (s1) AFeCo10_450, (s2) AFeCo10_750, (s3) AFeCo10_900, (c) CoFe_2O_4 .

Sull'edge del Fe la posizione della soglia in tutti i campioni è tipica del ferro nello stato di ossidazione +3, mentre sull'edge del Co la posizione della soglia è tipica del Co nello stato di ossidazione +2.

Si può aggiungere che il picco principale di assorbimento sulla soglia del Co in ACo_450 e AFeCo10_450 è splittato in due picchi molto vicini, andamento non osservato negli ossidi di cobalto standard.

3.1.2.1.2 Aerogel AFeCo5

3.1.2.1.2.1 EXAFS

Nelle figure 3.13A e B vengono mostrati gli spettri EXAFS, sulla soglia K del Fe e Co rispettivamente, dei campioni AFeCo5 confrontati con quello della ferrite pura.

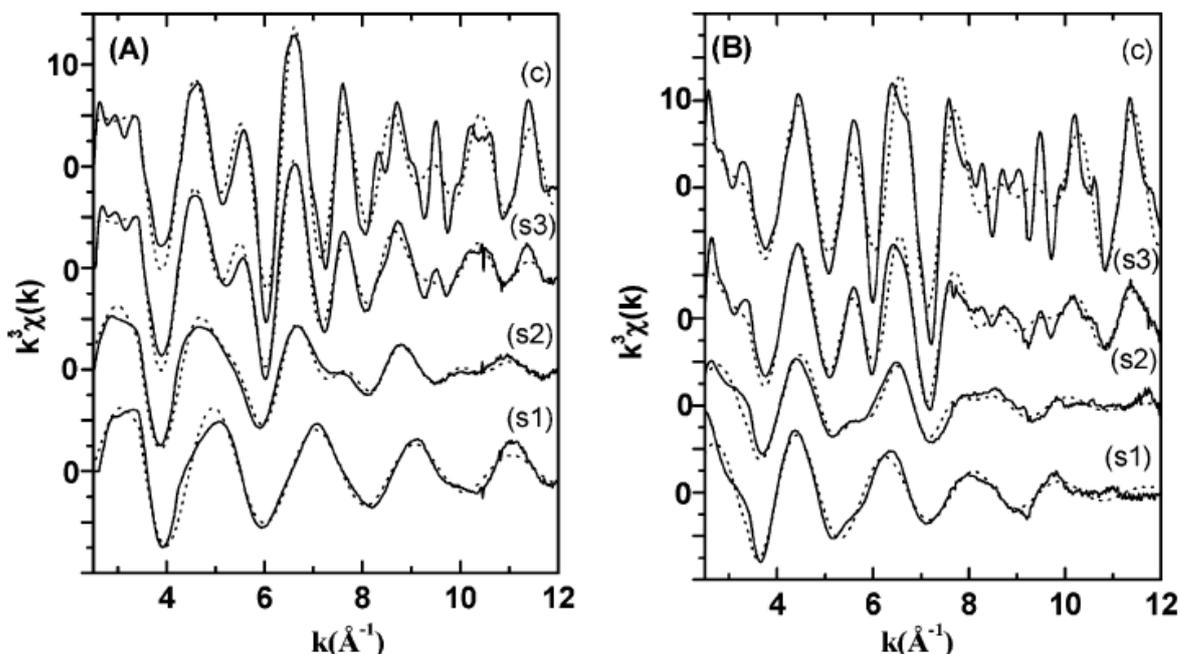


Fig. 3.13 Spettri $k^3\chi(k)$ sulla soglia K del Fe (A) e del Co (B) per i campioni AFeCo5, dati sperimentali (—) e risultati dei fit (···): (s1) AFeCo5_450, (s2) AFeCo5_750, (s3) AFeCo5_900, (c) CoFe₂O₄.

Sebbene gli spettri dei campioni calcinati a 900°C risultino molto simili a quello della ferrite pura, anche se con ampiezze più basse, si riscontrano differenze per quelli trattati a temperature più basse. Alla soglia K del Fe, AFeCo5_450 presenta oscillazioni ben diverse da quelle della ferridrite e di AFeCo10_450 (figura 3.10A), mentre lo spettro di AFeCo5_750 è molto simile a quello della ferridrite. Anche alla soglia K del Co, le oscillazioni di AFeCo5_450 sono differenti da quelle di ACo_450 e AFeCo10_450 (figura 3.10B) e non corrispondenti con quelle dei

comuni ossidi di cobalto. Anche le oscillazioni di AFeCo5_750 non somigliano a quelle del corrispondente AFeCo10.

Queste indicazioni suggeriscono che il campione AFeCo5 evolve in modo differente in funzione della temperatura di calcinazione rispetto al campione AFeCo10, e sono confermate anche dalle trasformate di Fourier (figure 3.14A e B sulla soglia K del Fe e del Co rispettivamente).

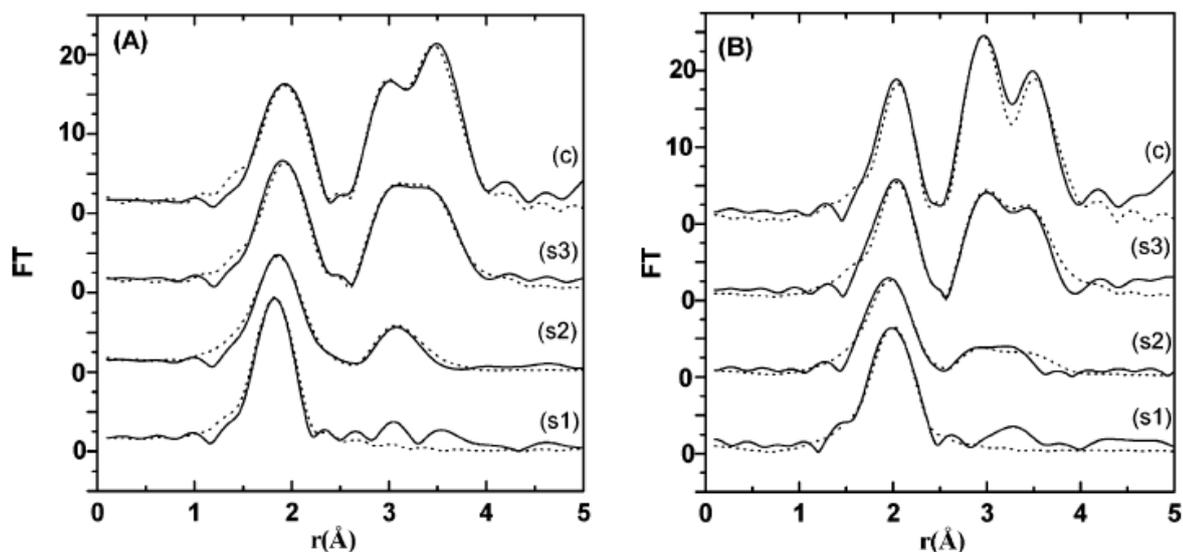


Fig. 3.14 Trasformate di Fourier sulla soglia K del Fe (A) e del Co (B) per i campioni AFeCo5, dati sperimentali (—) e risultati dei fit (···): (s1) AFeCo5_450, (s2) AFeCo5_750 (s3) AFeCo5_900, (c) CoFe₂O₄.

Su entrambe le soglie, AFeCo5_450 appare altamente disordinato, dato che è osservabile solo una shell di coordinazione ben definita. A 750°C non ci sono cambiamenti significativi anche se si nota un leggero aumento dell'altezza del picco della seconda shell.

3.1.2.1.2.2 XANES

Nelle figure 3.15A e B vengono mostrati gli spettri XANES dei campioni AFeCo5 rispettivamente sulle soglie K del Fe e Co.

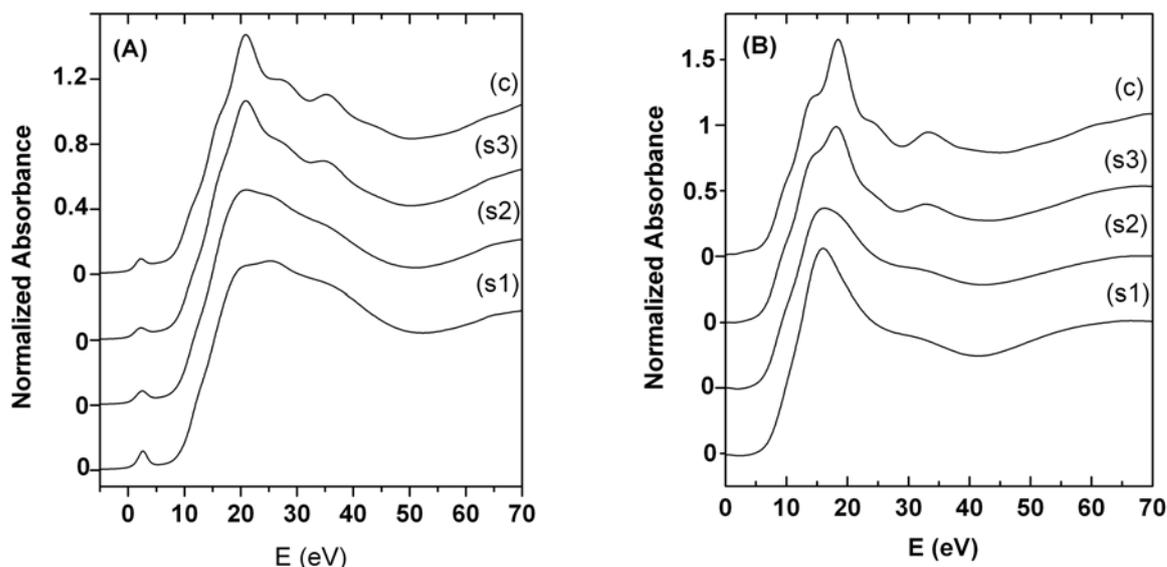


Fig. 3.15 Spettri XANES sperimentali sulla soglia K del Fe (A) e del Co (B) per i campioni AFeCo5: (s1) AFeCo5_450, (s2) AFeCo5_750 (s3) AFeCo5_900, (c) $CoFe_2O_4$.

Gli stati di ossidazione del Fe e Co riscontrati nei campioni AFeCo10 sono confermati nei campioni AFeCo5.

È invece interessante osservare la differenza sostanziale degli spettri di AFeCo5_450 con quello degli altri. Sulla soglia K del Fe il picco principale è formato da due picchi larghi e presenta anche una spalla a energie maggiori. Inoltre, la presenza, sulla soglia K del Fe, di un picco pre-soglia molto più intenso di quello degli altri campioni o composti di riferimento suggerisce la presenza del Fe in un sito fortemente non-centrosimmetrico, come un sito tetraedrico.

Anche sulla soglia K del Co il picco principale è ben diverso da quello degli altri campioni: è singolo, asimmetrico e presenta una spalla più larga.

3.1.2.1.3 Fitting EXAFS

3.1.2.1.3.1 Composti di Riferimento

La struttura della ferridrite non è ben conosciuta a causa della sua bassa cristallinità, perciò i valori iniziali di N_i e R_i usati per il fitting sono stati presi dalla letteratura⁹¹ e lasciati liberi di variare con $2\sigma_i^2$ e EF. I risultati del fitting per la ferridrite sono riportati in figura 3.10A e 3.11A. I migliori parametri di fitting sono

riportati in tabella 3.4, dove il basso valore del fattore R (19%) è indice della buona qualità del fitting.

Tab. 3.4 Distanze interatomiche (R), numeri di coordinazione (N), fattori di Debye – Waller (σ) ottenuti dal fitting delle curve EXAFS sperimentali della ferridrite, AFe_450 e ACo_450 sulla soglia K del Fe e del Co.

Fe K-edge							Co K-edge			
Ferridrite			AFe_450				ACo_450			
Atomo	R(Å)	N	$2\sigma^2$	R(Å)	N	$2\sigma^2$	Atomo	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	1.96	5.1	0.023	1.96	5.1	0.023	O	2.10	6.0	0.016
Fe	2.87	0.8	0.020	2.87	0.8	0.020	Co	3.12	6.0	0.014
Fe	3.03	2.4	0.019	3.03	2.4	0.019				
Fe	3.45	1.5	0.018	3.45	1.5	0.018				
R-factor = 19%			R-factor = 21%				R-factor = 29%			
							R*-factor = 21%			

Anche per il campione CoFe_2O_4 i valori dei parametri iniziali sono stati presi dalla letteratura.⁹² Data la struttura a spinello parzialmente invertita, il fitting sulle soglie K del Fe e Co sono stati fatti considerando due cluster di atomi, uno avente l'atomo assorbitore in un sito tetraedrico (chiamati Fe_A e Co_A) e l'altro avente l'atomo assorbitore in un sito ottaedrico (Fe_B e Co_B). Poiché Fe e Co hanno ampiezze di back-scattering simili, sono stati presi in considerazione solamente atomi di Fe come retrodiffusori sulla soglia K del Fe e solo atomi di Co sulla soglia K del Co, allo scopo di semplificare il fitting. Il fitting è stato eseguito mantenendo N_i fissi e permettendo piccole variazioni di R_i (all'interno l'errore sperimentale), mentre $2\sigma_i^2$ e EF sono stati lasciati liberi di variare. La distribuzione di Co^{2+} e Fe^{3+} tra siti tetraedrici (A) e ottaedrici (B) è stata lasciata libera di variare.

I risultati dei fitting sono riportati in figura 3.10, 3.11, 3.13 e 3.14. I migliori parametri di fitting sono riportati in tabella 3.5.

Il doppio picco nella regione 2.5-4 Å è la sovrapposizione del contributo $\text{Fe}_B\text{-Fe}_B$ (2.97 Å) ed una serie di altri contributi a valori di R maggiori (~3.5 Å) dati da $\text{Fe}_A\text{-Fe}_A$, $\text{Fe}_A\text{-Fe}_B$, $\text{Fe}_B\text{-O}$, $\text{Fe}_A\text{-O}$. Le stesse osservazioni possono essere fatte sulla soglia del Co.

I risultati dei fitting su entrambe le soglie del Fe e Co forniscono un grado di inversione del 70%.

Tab. 3.5 Distanze interatomiche (R), numeri di coordinazione (N), fattori di Debye – Waller (σ) ottenuti dal fitting delle curve EXAFS sperimentali della $CoFe_2O_4$ pura sulla soglia K del Fe e del Co.

Fe K-edge				Co K-edge			
CoFe ₂ O ₄							
Siti A 35 %	R(Å)	N	2 σ^2	Siti A 30 %	R(Å)	N	2 σ^2
O	1.84	4.0	0.020	O	1.89	4.0	0.023
Fe	3.48	12.0	0.014	Co	3.47	12.0	0.014
O	3.50	12.0	0.014	O	3.50	12.0	0.015
Fe	3.54	4.0	0.024	Co	3.54	4.0	0.026
Siti B 65 %	R(Å)	N	2 σ^2	Siti B 70 %	R(Å)	N	2 σ^2
O	1.98	6.0	0.013	O	2.06	6.0	0.009
Fe	2.97	6.0	0.014	Co	2.95	6.0	0.008
Fe	3.48	6.0	0.014	Co	3.47	6.0	0.014
O	3.56	2.0	0.015	O	3.56	2.0	0.015
O	3.66	6.0	0.015	O	3.66	6.0	0.015
R-factor = 33%				R-factor = 43%			
R*-factor = 15%				R*-factor = 21%			

3.1.2.1.3.2 Aerogel AFe_450 e ACo_450

I risultati dei fitting di AFe_450 e ACo_450 sono riportati in figura 3.10 e 3.11 e i migliori parametri di fit sono riportati in tabella 3.4.

In AFe_450 le oscillazioni EXAFS sono molto simili a quelle della ferridrite e gli stessi parametri sono stati usati per il fitting, cioè una shell di O e tre di Fe. Inoltre i $2\sigma^2$ sono risultati identici indicando un grado di cristallinità molto simile.

In ACo_450 i due picchi corrispondono ad una prima shell di 6 atomi di O a 2.10 Å ed una seconda contenente 6 atomi di Co a 3.12 Å.

3.1.2.1.3.3 Aerogel AFeCo10

I risultati dei fitting per i campioni AFeCo10 sulla soglia del Fe e Co sono riportati in figura 3.10 e 3.11 ed i migliori parametri fittati sono riportati in tabella 3.6 e 3.7.

Tab. 3.6 Distanze interatomiche (R), numeri di coordinazione (N), fattori di Debye – Waller (σ) ottenuti dal fitting delle curve EXAFS sperimentali di AFeCo10_450 e AFeCo10_750 sulla soglia K del Fe e del Co.

Fe K-edge						
AFeCo10_450				AFeCo10_750		
Atomo	R(Å)	N	$2\sigma^2$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	1.95	5.1	0.024	1.94	5.2	0.025
Fe	2.87	0.8	0.020	3.01	3.9	0.026
Fe	3.04	2.4	0.019	3.47	4.5	0.026
Fe	3.42	1.5	0.020			
R-factor = 24%				R-factor = 26%		
				R*-factor = 22%		
Co K-edge						
AFeCo10_450				AFeCo10_750		
Atomo	R(Å)	N	$2\sigma^2$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	2.09	6.0	0.019	2.06	5.4	0.025
Co	3.10	6.0	0.018	3.01	4.1	0.025
Co				3.52	4.0	0.032
R-factor = 31%				R-factor = 40%		
R*-factor = 19%				R*-factor = 36%		

Per quanto riguarda il campione AFeCo10_450 sulla soglia K del Fe sono stati utilizzati gli stessi parametri strutturali della ferridrite, data la sua somiglianza con questo campione. Stesse considerazioni possono essere fatte per lo stesso campione sulla soglia K del Co in confronto con il campione ACo_450.

Nel caso di AFeCo10_900 sono stati usati gli stessi parametri della ferrite di cobalto pura, ma si riscontra che i fattori di Debye-Waller, $2\sigma^2$, per gli aerogel sono maggiori di quelli della ferrite pura, mentre le distanze e il grado di inversione sono gli stessi.

Tab. 3.7 Distanze interatomiche (R), numeri di coordinazione (N), fattori di Debye – Waller (σ) ottenuti dal fitting delle curve EXAFS sperimentali di AFeCo10_900 e AFeCo5_900 sulle soglie K del Fe e del Co.

Fe-K-edge						
AFeCo10_900				AFeCo5_900		
Siti A 35%	R(Å)	N	$2\sigma^2$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	1.84	4.0	0.017	1.84	4.0	0.023
Fe	3.48	12.0	0.019	3.48	12.0	0.024
O	3.50	12.0	0.014	3.50	12.0	0.018
Fe	3.54	4.0	0.024	3.54	4.0	0.025
Siti B 65%	R(Å)	N	$2\sigma^2$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	1.98	6.0	0.012	1.98	6.0	0.014
Fe	2.98	6.0	0.018	2.98	6.0	0.020
Fe	3.48	6.0	0.019	3.48	6.0	0.024
O	3.56	2.0	0.015	3.56	2.0	0.018
O	3.66	6.0	0.015	3.66	6.0	0.015
R-factor = 27%			R-factor = 24%			
R*-factor = 15%			R*-factor = 15%			
Co-K-edge						
AFeCo10_900				AFeCo5_900		
Siti A 30%	R(Å)	N	$2\sigma^2$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	1.89	4.0	0.020	1.89	4.0	0.023
Co	3.47	12.0	0.018	3.47	12.0	0.023
O	3.50	12.0	0.018	3.50	12.0	0.023
Co	3.54	4.0	0.026	3.54	4.0	0.026
Siti B 70%	R(Å)	N	$2\sigma^2$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	2.06	6.0	0.010	2.06	6.0	0.012
Co	2.95	6.0	0.012	2.95	6.0	0.018
Co	3.47	6.0	0.018	3.47	6.0	0.023
O	3.56	2.0	0.018	3.56	2.0	0.023
O	3.66	6.0	0.018	3.66	6.0	0.023
R-factor = 37%			R-factor = 33%			
R*-factor = 22%			R*-factor = 24%			

Per AFeCo10_750 non è stato possibile ottenere un fit soddisfacente usando DL_EXCURV, in particolare sulla soglia del Co, come si può vedere dai valori dei fattori R (tabella 3.6). Pertanto si è adottato un approccio differente, data la sua caratteristica intermedia tra i campioni trattati a 450°C e quelli trattati a 900°C. In particolare, AFeCo10_750 è stato simulato con una combinazione lineare degli spettri di AFeCo10_450 e AFeCo10_900 su entrambe le soglie del Fe e del Co. A questo scopo è stato utilizzato il programma LINCOS nel range 2-11.9 Å⁻¹, che

minimizza la differenza tra uno spettro EXAFS e la combinazione di altri spettri (fino a nove). I risultati della combinazione lineare sono riportati in figura 3.16 ed in tabella 3.8 e appaiono soddisfacenti.

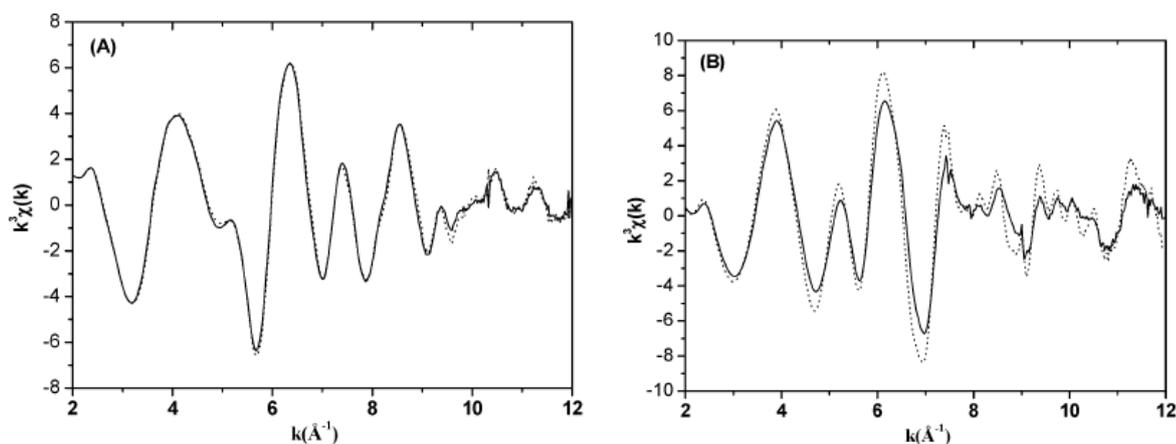


Fig. 3.16 Spettri $k^3\chi(k)$ sulla soglia K del Fe (A) e del Co (B) per il campione AFeCo10_750, dati sperimentali (—) e combinazione lineare (···) degli spettri di AFeCo10_450 e AFeCo10_900.

Tab. 3.8 Risultati del fitting per l'aerogel AFeCo10_750 alla soglia K del Fe e del Co usando una combinazione lineare degli spettri di AFeCo10_450 e AFeCo10_900.

	Fe K-edge	Co K-edge
AFeCo10_450	67 %	51 %
AFeCo10_900	33 %	49 %
R-factor	1 %	15 %

I risultati indicano sulla soglia del Fe un campione contenente circa il 67% di AFeCo10_450 (ferridrite) e il 33% di AFeCo10_900 (CoFe_2O_4), sulla soglia del Co un campione contenente circa il 51% di AFeCo10_450 e il 49% di AFeCo10_900 (CoFe_2O_4), con errori del 10%.

3.1.2.1.3.4 Aerogel AFeCo5

I risultati dei fitting per i campioni AFeCo5 sulla soglia del Fe e Co sono mostrati in figura 3.13 e 3.14 ed i migliori parametri del fitting sono riportati in tabella 3.7 e 3.9.

Tab. 3.9 Distanze interatomiche (R), numeri di coordinazione (N), fattori di Debye – Waller (σ) ottenuti dal fitting delle curve EXAFS sperimentali di AFeCo5_450 e AFeCo5_750 sulla soglia K del Fe e del Co.

Fe K-edge						
AFeCo5_450				AFeCo5_750		
Atomo	R(Å)	N	2σ^2	R(Å)	N	2σ^2
O	1.87	4.0	0.012	1.93	5.1	0.025
Fe				2.87	0.8	0.023
Fe				3.03	2.4	0.020
Fe				3.45	1.5	0.050
R-factor = 22%				R-factor = 24%		
Co K-edge						
AFeCo5_450				AFeCo5_750		
Atomo	R(Å)	N	2σ^2	R(Å)	N	2σ^2
O	2.06	6.0	0.019	2.03	4.5	0.021
Co				2.99	2.6	0.033
Co				3.48	3.3	0.041
R-factor = 29%				R-factor = 32%		
				R*-factor = 27%		

Sulla soglia del Fe, AFeCo5_450 è stato fittato usando una sola distanza Fe – O a 1.87 Å, consistente con la trasformata di Fourier che mostra un singolo picco. Questa distanza è tipica del Fe³⁺ in coordinazione tetraedrica. Questo è confermato dal buon fit (fattore R = 22%) ottenuto con quattro ossigeni circondanti l'atomo di Fe centrale e dalla presenza di un intenso picco pre-soglia osservato nello XANES.

AFeCo5_900, come AFeCo10_900, è stato fittato usando parametri strutturali molto simili a quelli della ferrite, con la sola differenza che AFeCo5_900 ha fattori di Debye-Waller, $2\sigma^2$, maggiori di AFeCo10_900.

Come per gli aerogel AFeCo10, il campione AFeCo5_750 è risultato il più difficile da interpretare. Sulla soglia del Fe è stato fittato con gli stessi parametri strutturali della ferridrite, data la somiglianza tra i relativi spettri, ma i valori più alti di $2\sigma^2$ indicano un grado di disordine maggiore. Sulla soglia del Co la diminuzione della distanza Co – O e del numero di coordinazione è consistente con la formazione di una fase contenente Co in una coordinazione tetraedrica, che potrebbe essere ferrite di cobalto. Il fitting usando una combinazione lineare di AFeCo5_450 e AFeCo5_900 usando LINCOS non ha dato buoni risultati su entrambe le soglie.

3.1.2.2 Aerogel NiFe₂O₄-SiO₂⁸⁵

Per i campioni aerogel NiFe₂O₄-SiO₂ al 10% in peso sono stati raccolti dati sui seguenti campioni:

- dopo estrazione e trattati termicamente a 450°C (1h), 750°C (1h e 20h) e 900°C (1h)
- campione contenente solo Ni e trattato termicamente a 450°C (1h)

e anche su campioni di riferimento:

- NiFe₂O₄ commerciale (Aldrich >98%)
- silicato idrossido di Ni (Ni₃Si₂O₅(OH)₄), preparato secondo il riferimento [93]

3.1.2.2.1 EXAFS

In figura 3.17A e B sono mostrate le curve EXAFS sulla soglia K del Fe e del Ni per i campioni dopo estrazione (de), dopo trattamento termico a 450°C, 750°C (1h e 20h) e 900°C, insieme a quelle del campione contenente solo nichel e dei composti di riferimento Ni₃Si₂O₅(OH)₄ e ferrite commerciale NiFe₂O₄.

Le oscillazioni di AFeNi_de e AFeNi_450 sono alquanto deboli e non si estendono ad alto k, a differenza di quelle osservate per i campioni trattati a temperatura più alta e per NiFe₂O₄. Le oscillazioni sono molto simili a quelle della ferridrite, riportate nel paragrafo 3.1.2.1.1. Di conseguenza, si può dedurre che anche in questo caso il ferro è presente in forma di ferridrite in entrambi i campioni. Con l'aumentare della temperatura di calcinazione da 450 a 900°C, le frequenze delle oscillazioni diventano progressivamente simili a quelle della ferrite di nichel commerciale. In particolare, le oscillazioni di AFeNi_750_1h sembrano essere originate da una combinazione delle fasi presenti in AFeNi_450 e in AFeNi_750_20. Infine, AFeNi_900 mostra oscillazioni tipiche di un composto ben cristallizzato (fino ad alto k) e molto simili a quelle del NiFe₂O₄ commerciale, anche se l'ampiezza delle oscillazioni è inferiore.

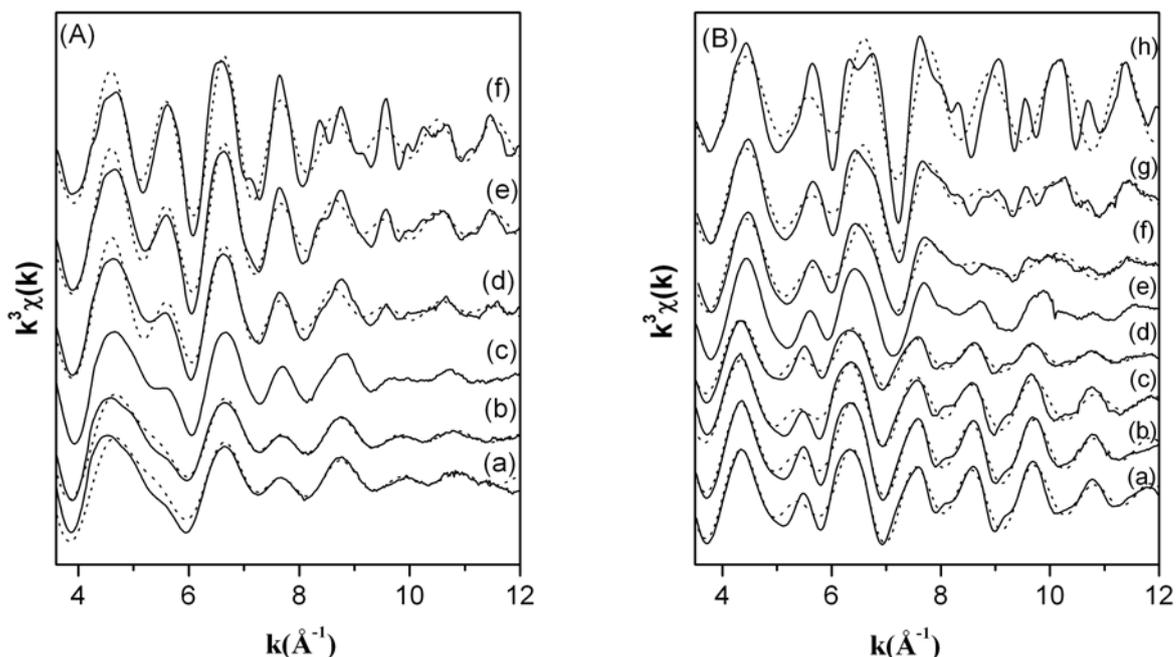


Fig. 3.17 Spettri $k^3\chi(k)$ sulla soglia K del Fe (A) e del Ni (B), dati sperimentali (—) e risultati dei fit (···). (A): (a) AFeNi_de, (b) AFeNi_450, (c) AFeNi_750, (d) AFeNi_750_20 (e) AFeNi_900, (f) $NiFe_2O_4$. (B): (a) $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$, (b) ANi_450, (c) AFeNi_de, (d) AFeNi_450, (e) AFeNi_750, (f) AFeNi_750_20, (g) AFeNi_900, (h) $NiFe_2O_4$.

Le oscillazioni di AFeNi_de e AFeNi_450 sulla soglia del Ni sembrano essere molto simili a quelle di ANi_450 e del campione di riferimento $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$. Questa è una valida indicazione che il Ni sia presente in una fase separata in forma di silicato idrossido di nichel nell'aerogel prima di effettuare i trattamenti termici ad alta temperatura. Comunque le oscillazioni in AFeNi_450 hanno un'ampiezza meno elevata di quelle di ANi_450 suggerendo la presenza di una fase di nichel silicato idrossido più disordinata. Con l'aumentare della temperatura di calcinazione, le oscillazioni dei nanocompositi divengono progressivamente molto simili a quelle del $NiFe_2O_4$, come osservato nel caso sulla soglia K del Fe. In particolare, AFeNi_900 mostra oscillazioni molto simili a quelle di $NiFe_2O_4$ ma con ampiezze inferiori, mentre il AFeNi_750 pare avere una struttura intermedia tra il AFeNi_450 e il AFeNi_750_20.

Le FT sulle soglie K del Fe e del Ni per gli stessi campioni sono riportate rispettivamente nelle figure 3.18A e B.. L'evoluzione dei campioni con la temperatura osservata nelle curve $k^3\chi(k)$ viene confermata dalle analisi delle corrispondenti trasformate di Fourier. Su entrambe le soglie sono rilevabili picchi oltre la prima shell di coordinazione.

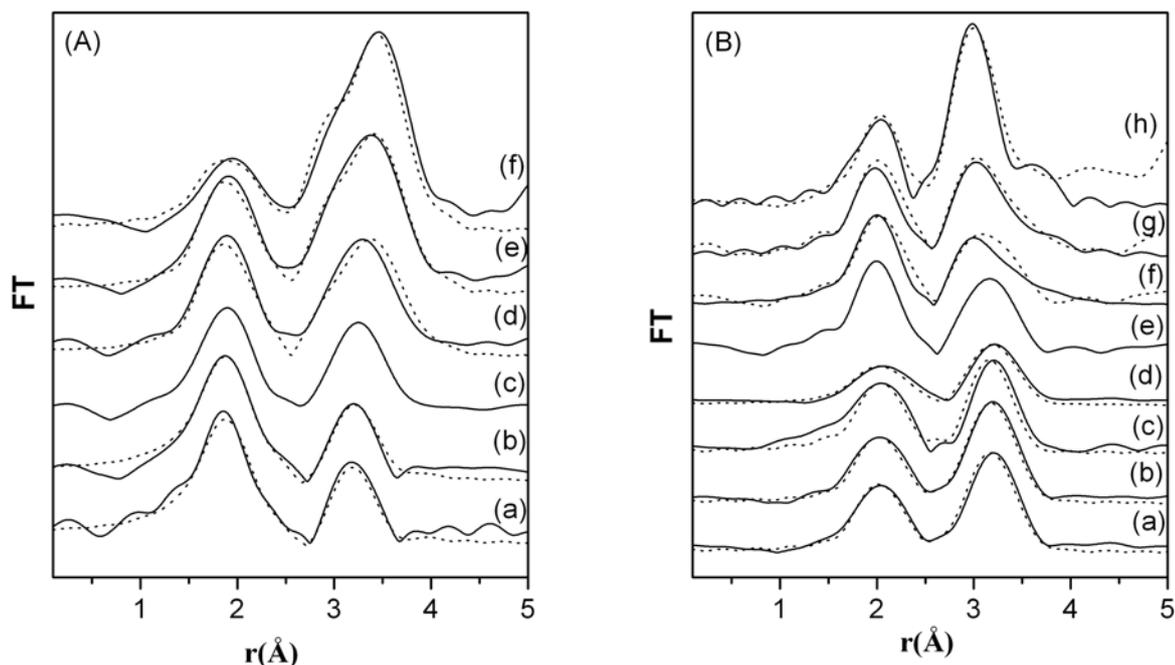


Fig. 3.18 Trasformate di Fourier degli spettri $k^3\chi(k)$ sulla soglia K del Fe (A) e del Ni (B), dati sperimentali (—) e risultati dei fit (---). (A): (a) AFeNi_de, (b) AFeNi_450, (c) AFeNi_750, (d) AFeNi_750_20 (e) AFeNi_900, (f) NiFe₂O₄. (B): (a) Ni₃Si₂O₅(OH)₄, (b) ANi_450, (c) AFeNi_de, (d) AFeNi_450, (e) AFeNi_750, (f) AFeNi_750_20, (g) AFeNi_900, (h) NiFe₂O₄.

Sulla soglia K del Fe, le FT di AFeNi_de e AFeNi_450 sono molto simili alle FT della ferridrite (vedi paragrafo 3.1.2.1.1.1), confermando la presenza della ferridrite negli aerogel dopo estrazione e dopo trattamento a 450°C. Il secondo picco diventa sempre più pronunciato all'aumentare della temperatura di calcinazione, indicando la formazione di una fase con una struttura ben definita. Sulla soglia K del Ni, le FT del AFeNi_de e del AFeNi_450 sono molto simili alle FT del Ni₃Si₂O₅(OH)₄. Esse mostrano, in aggiunta ad una prima shell, una seconda shell intensa e ben definita, corrispondente a legami Ni – Ni in un intorno abbastanza simmetrico. Ciò conferma la presenza della fase silicato idrossido di nichel nei campioni dopo estrazione e dopo trattamento a 450°C. Tuttavia, i picchi della FT del AFeNi_de appaiono più bassi e larghi di quelli presenti nel AFeNi_450, indicando una struttura più disordinata nell'aerogel dopo estrazione, in accordo con le ampiezze meno intense delle oscillazioni EXAFS. Dopo il trattamento termico a 750°C per 20 ore, la seconda shell si sposta a valori di R più bassi, in accordo con la formazione di una certa quantità di NiFe₂O₄. Il campione AFeNi_750 pare avere una struttura intermedia tra il AFeNi_450, che contiene una fase separata di silicato idrossido, e il AFeNi_750_20, che contiene NiFe₂O₄.

Quindi all'aumentare della temperatura di trattamento termico, le FT su entrambe le soglie K del Fe e del Ni divengono progressivamente più simili a quelle della ferrite commerciale $NiFe_2O_4$. Nonostante ciò, è stato notato che le FT su entrambe le soglie dell'aerogel trattato a $900^\circ C$ mostrano alcune differenze in confronto a quelle del $NiFe_2O_4$. Ciò può essere attribuito alla presenza di alcune impurezze nella ferrite commerciale $NiFe_2O_4$ evidenziate dallo spettro XRD.⁸⁵

Riassumendo, i risultati EXAFS sulle soglie K del Fe e del Ni indicano che gli aerogel dopo estrazione e dopo trattamento a $450^\circ C$ sono costituiti da due fasi distinte, ferridrite e silicato idrossido di nichel. Il trattamento termico determina la formazione di particelle di $NiFe_2O_4$, la cui formazione inizia a $750^\circ C$ e si sviluppa completamente a $900^\circ C$.

3.1.2.2.2 XANES

Gli spettri XANES sono mostrati in figura 3.19A e B sulla soglia K del Fe e del Ni rispettivamente.

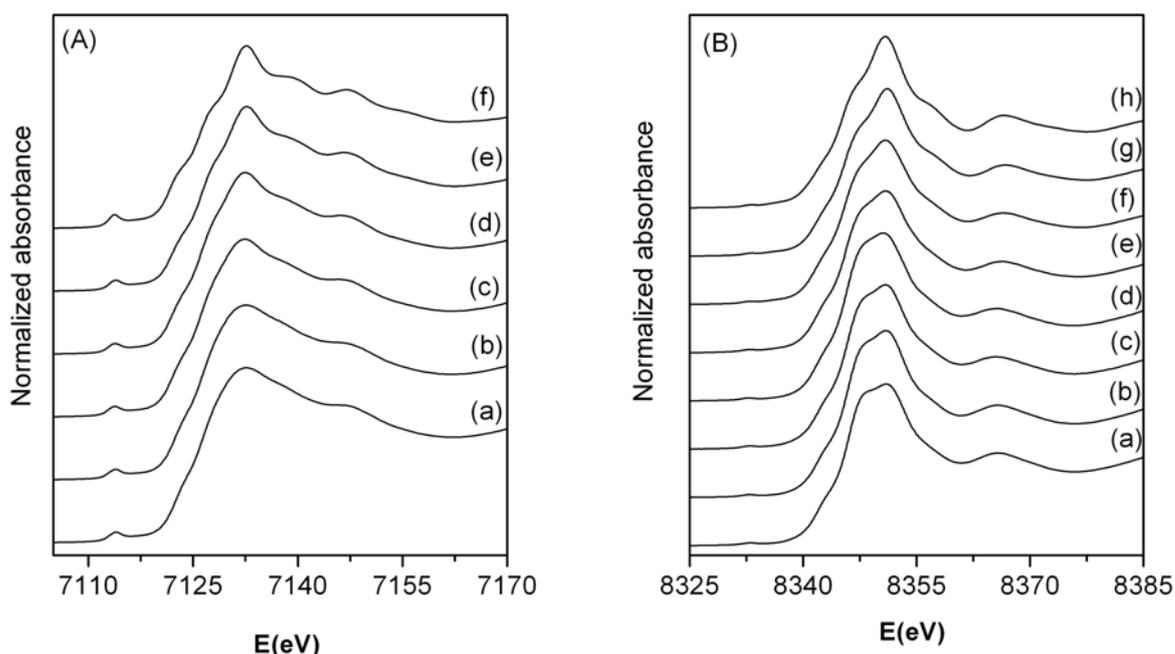


Fig. 3.19 Spettri XANES sperimentali sulla soglia K del Fe (A) e del Ni (B). (A): (a) AFeNi_de, (b) AFeNi_450, (c) AFeNi_750, (d) AFeNi_750_20 (e) AFeNi_900, (f) $NiFe_2O_4$. (B): (a) $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$, (b) ANi_450, (c) AFeNi_de, (d) AFeNi_450, (e) AFeNi_750, (f) AFeNi_750_20, (g) AFeNi_900, (h) $NiFe_2O_4$.

Per tutti i campioni, la posizione della soglia di assorbimento sulla soglia K del Fe è tipica del ferro nello stato di ossidazione +3 mentre sulla soglia del Ni la posizione della soglia è tipica del Ni nello stato di ossidazione +2. Sulla soglia del Fe i profili XANES di AFeNi_de e AFeNi_450 sono molto simili a quelli della ferridrite (paragrafo 3.1.2.1.1.2). Sulla soglia del Ni i profili XANES di AFeNi_de, AFeNi_450 e ANi_450 sono molto simili a quelli di $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Questo conferma che AFeNi_de e AFeNi_450 contengono fasi separate di ferro (ferridrite) e nichel (nichel silicato idrossido). Bisogna comunque notare che AFeNi_450 presenta un pre-picco e un picco principale leggermente diversi rispetto al silicato idrossido.

Su entrambe le soglie il trattamento di calcinazione rende lo spettro gradualmente più simile a quello di NiFe_2O_4 . AFeNi_750_20 è simile sia a AFeNi_900 che a NiFe_2O_4 , mentre AFeNi_750 sembra essere in uno stadio intermedio, in accordo con quanto visto con i risultati EXAFS.

3.1.2.2.3 Fitting EXAFS

3.1.2.2.3.1 Composti modello: NiFe_2O_4 standard

Il fitting delle oscillazioni EXAFS del NiFe_2O_4 commerciale è stato fatto utilizzando come parametri strutturali di partenza (distanze e i numeri di coordinazione) quelli riportati in letteratura.⁹⁴ In particolare, il valore iniziale del grado di inversione è stato fissato a 1 essendo la ferrite di nichel uno spinello totalmente invertito.

Come per i campioni AFeCo, il fitting della ferrite di nichel è stato effettuato considerando due gruppi (clusters) di atomi, uno in cui l'atomo assorbitore (Fe o Ni) occupa i siti tetraedrici (chiamati in seguito Fe_A e Ni_A) e l'altro in cui l'atomo assorbitore occupa i siti ottaedrici (chiamati in seguito Fe_B e Ni_B). La frazione dei cationi Ni^{2+} nei siti ottaedrici x_B corrisponde al parametro di inversione i . Data la somiglianza dei fattori di scattering di Ni e Fe, tutti gli atomi retrodiffusori sono considerati essere atomi di Fe nell'analisi sulla soglia K del Fe e tutti gli atomi retrodiffusori sono considerati essere atomi di Ni nell'analisi della soglia K del Ni allo scopo di semplificare il fitting. Il fitting è stato effettuato mantenendo N_i fisso per tutte le shell attorno all'atomo eccitato, permettendo piccole variazioni di R_i

(entro l'errore sperimentale), mentre $2\sigma_i^2$, EF e l'occupazione dei siti B in x_B (Ni^{2+}), ossia il parametro di inversione i , sono stati fatti variare.

I risultati del fitting della ferrite commerciale $NiFe_2O_4$ sono riportati nelle figure 3.17A/B e 3.18A/B sulla soglia K del Fe e del Ni rispettivamente. I parametri strutturali ricavati dal fitting sono riportati in tabella 3.10.

Tab. 3.10 Distanze interatomiche (R), numeri di coordinazione (N), fattori di Debye – Waller (σ) e frazioni dei cationi nei siti A (x_A) e B (x_B) ottenuti dal fitting delle curve EXAFS sperimentali dello standard $NiFe_2O_4$ sulla soglia K del Fe e del Ni.

Fe K-edge				Ni K-edge			
$x_B = 0.50(3)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$	$x_B = 1.00(2)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	2.04(1)	6.0	0.025(1)	O	2.04(1)	6.0	0.016(4)
Fe	2.95(1)	6.0	0.018(2)	Ni	2.94(1)	6.0	0.006(1)
Fe	3.46(1)	6.0	0.017(2)	Ni	3.46(1)	6.0	0.019(3)
O	3.52(5)	2.0	0.032(5)	O	3.52(5)	2.0	0.020(4)
O	3.64(5)	6.0	0.031(5)	O	3.64(3)	6.0	0.018(8)
$x_A = 0.50(3)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$				
O	1.89(1)	4.0	0.022(2)				
Fe	3.46(1)	12.0	0.018(1)				
O	3.47(3)	12.0	0.031(5)				
Fe	3.61(3)	4.0	0.019(1)				
R-factor = 39%				R-factor = 54%			
R*-factor = 22%				R*-factor = 35%			

Sulla soglia K del Fe, il picco intorno a 2 Å è dovuto alla sovrapposizione dei contributi delle distanze $Fe_A - O$ (1.89 Å) e $Fe_B - O$ (2.04 Å). Il picco largo nella regione 3-4 Å è dovuto alla serie di contributi $Fe_A - Fe_A$, $Fe_A - Fe_B$, $Fe_B - Fe_B$, $Fe_A - O$, $Fe_B - O$.

Sulla soglia K del Ni, il primo picco rappresenta la distanza $Ni_B - O$ (2.04 Å), del Ni coordinato ottaedricamente, mentre il secondo picco, intorno ai 3-4 Å, corrisponde ai contributi $Ni_B - Ni_B$, $Ni_B - O$. Il risultato del fitting del grado di inversione su entrambe le soglie K del Fe e del Ni conferma una struttura spinello completamente invertita.

I valori relativamente alti del parametro R possono essere attribuiti alla presenza di impurità che possono influenzare la qualità del fitting.⁸⁵

3.1.2.2.3.2 Composti modello: Ni₃Si₂O₅(OH)₄

La curva EXAFS, la trasformata di Fourier e le corrispondenti curve di fitting sulla soglia K del Ni per il composto di riferimento Ni₃Si₂O₅(OH)₄ sono riportati nelle figure 3.17B e 3.18B. I parametri risultanti dal fitting sono riportati in tabella 3.11.

Tab. 3.11 Distanze interatomiche (R), numeri di coordinazione (N), fattori di Debye – Waller (σ) ottenuti dal fitting delle curve EXAFS sperimentali per Ni₃Si₂O₅(OH)₄, ANi_450, AFeNi_de e AFeNi_450 sulla soglia K del Ni.

Ni K-edge						
Ni ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄				ANi_450		
Atom	R(Å)	N	2 σ^2	R(Å)	N	2 σ^2
O	2.07(1)	6	0.017(1)	2.07(1)	6	0.018(1)
Ni	3.07(1)	6	0.017(1)	3.07(1)	6	0.018(1)
Si	3.26(1)	4	0.014(3)	3.26(2)	4	0.012(2)
R-factor = 24%				R-factor = 23%		
R*-factor = 18%				R*-factor = 15 %		
AFeNi_de				AFeNi_450		
Atom	R(Å)	N	2 σ^2	R(Å)	N	2 σ^2
O	2.08(1)	6	0.019(2)	2.08(1)	6	0.030(1)
Ni	3.07(1)	6	0.018(1)	3.07(1)	6	0.033(1)
Si	3.26(2)	4	0.026(5)	3.26(1)	4	0.013(3)
R-factor = 33%				R-factor = 28%		
R*-factor = 26%				R*-factor = 20%		

Il primo picco corrisponde alla shell Ni – O ad una distanza di 2.07 Å, dove il nichel è coordinato con 6 ossigeni. Il secondo picco è dovuto alla sovrapposizione di due contributi, una shell di 6 atomi di nichel alla distanza Ni – Ni di 3.07 Å e una shell di 4 atomi di silicio alla distanza Ni – Si di 3.26 Å. Distanze e numeri di coordinazione determinati dal fitting sulla soglia K del Ni sono tipici del sistema Ni₃Si₂O₅(OH)₄.⁹⁵

3.1.2.2.3.3 Aerogel AFeNi_de e AFeNi_450

I risultati del fitting sulla soglia K del Fe per i campioni AFeNi_de e AFeNi_450 sono riportati nelle figure 3.17A e 3.18A. I parametri di fitting sono riportati nella tabella 3.12.

Tab. 3.12 Distanze interatomiche (R), numeri di coordinazione (N), fattori di Debye – Waller (σ) ottenuti dal fitting delle curve EXAFS sperimentali per AFeNi_de e AFeNi_450 sulla soglia K del Fe.

Fe K-edge						
	AFeNi_de			AFeNi_450		
Atomo	R(Å)	N	2σ^2	R(Å)	N	2σ^2
O	1.95(1)	5.1	0.033(2)	1.95(1)	5.1	0.028(2)
Fe	2.87(2)	0.8	0.016(2)	2.87(1)	0.8	0.016(3)
Fe	3.04(1)	2.4	0.018(1)	3.04(1)	2.4	0.019(2)
Fe	3.42(4)	1.5	0.032(2)	3.42(2)	1.5	0.024(1)
	R-factor = 39%			R-factor = 22%		

Le oscillazioni EXAFS di entrambi i campioni sono molto simili a quelli della ferridrite (vedi paragrafo 3.1.2.1.1.1). Di conseguenza, i parametri strutturali della ferridrite sono stati utilizzati come parametri di partenza per il fitting dei campioni.

I risultati del fitting sulla soglia K del Ni per i campioni AFeNi_de e AFeNi_450 sono riportati nelle figure 3.17B e 3.18B. I parametri di fitting sono riportati in tabella 3.11. Le oscillazioni EXAFS dei due campioni sono molto simili a quelle del Ni₃Si₂O₅(OH)₄. Di conseguenza, per il fitting sono stati utilizzati gli stessi parametri, cioè una shell di atomi di O, una shell di atomi di Ni e una shell di atomi di Si.

I fattori $2\sigma^2$ ottenuti per il fitting di ANi_450 sono simili a quelli di Ni₃Si₂O₅(OH)₄ indicanti una struttura abbastanza ordinata per l'aerogel contenente solo Ni. I fattori $2\sigma^2$ per le distanze Ni – O e Ni – Ni di AFeNi_450 sono maggiori di quelli di AFeNi_de indicando una struttura più disordinata.

3.1.2.2.3.4 Aerogel AFeNi_750_20 e AFeNi_900

I risultati del fitting delle oscillazioni EXAFS di entrambi le soglie del Fe e del Ni per i campioni AFeNi_750_20 e AFeNi_900 e le corrispondenti FT sono riportate nelle figure 3.17 e 3.18. I parametri fittati sono riportati nella tabella 3.13.

Il fitting per questi campioni è stato ottenuto utilizzando gli stessi valori di R e di N usati per la ferrite commerciale NiFe₂O₄. I soli parametri variati sono stati i fattori di Debye-Waller e l'occupazione dei siti (B) $x_B(\text{Ni}^{2+})$, cioè il parametro di inversione *i*. I fattori di Debye-Waller del AFeNi_900 sono leggermente più bassi di quelli del AFeNi_750_20, in accordo con la più alta cristallinità degli aerogel trattati a 900°C rispetto a quelli trattati a 750°C per 20 ore.

Tab. 3.13 Distanze interatomiche (R), numeri di coordinazione (N), fattori di Debye – Waller (σ) e frazioni dei cationi nei siti A (x_A) e B (x_B) ottenuti dal fitting delle curve sperimentali EXAFS del AFeNi_750_20 e del AFeNi_900 sulla soglia K del Fe e del Ni.

Fe K-edge						
AFeNi_750_20h				AFeNi_900		
$X_B = 0.50(3)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	2.04(1)	6.0	0.016(2)	2.04(1)	6.0	0.015(1)
Fe	2.95(1)	6.0	0.034(3)	2.95(1)	6.0	0.023(1)
Fe	3.46(1)	6.0	0.028(4)	3.46(1)	6.0	0.021(1)
O	3.52(6)	2.0	0.042(3)	3.52(5)	2.0	0.036(2)
O	3.64(2)	6.0	0.030(8)	3.64(2)	6.0	0.031(1)
$X_A = 0.50(3)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	1.89(1)	4.0	0.010(1)	1.89(1)	4.0	0.010(1)
Fe	3.46(1)	12.0	0.028(1)	3.46(1)	12.0	0.021(5)
O	3.47(2)	12.0	0.040(6)	3.47(2)	12.0	0.040(2)
Fe	3.61(2)	4.0	0.031(6)	3.61(3)	4.0	0.021(4)
R-factor = 36%			R-factor = 33%			
R*-factor = 32%			R*-factor = 25%			
Ni K-edge						
AFeNi_750_20h				AFeNi_900		
$X_B = 1.00(2)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	2.04(1)	6.0	0.014(1)	2.04(1)	6.0	0.014(1)
Ni	2.94(1)	6.0	0.024(1)	2.94(1)	6.0	0.018(2)
Ni	3.46(1)	6.0	0.024(1)	3.46(1)	6.0	0.018(2)
O	3.52(4)	2.0	0.014(1)	3.52(4)	2.0	0.020(2)
O	3.64(2)	6.0	0.030(5)	3.64(2)	6.0	0.018(4)
R-factor = 30%			R-factor = 34%			
R*-factor = 27%			R*-factor = 25%			

3.1.2.2.3.5 Aerogel AFeNi_750

Come nel caso dell'aerogel AFeCo10_750, l'analisi del campione AFeNi_750 ha richiesto una procedura di elaborazione leggermente diversa rispetto a quella usata nell'elaborazione dei campioni AFeNi_750_20 e AFeNi_900. L'analisi qualitativa delle oscillazioni EXAFS suggerisce che il AFeNi_750 ha una struttura intermedia tra il AFeNi_450 e il AFeNi_750_20. Di conseguenza, le oscillazioni EXAFS del AFeNi_750 sono state simulate usando una combinazione lineare delle curve EXAFS dei campioni aerogel AFeNi_450 e AFeNi_750_20, su entrambe le soglie K del Fe e del Ni. La simulazione è stata effettuata utilizzando il programma LINCOM,⁹⁶ nel range di valori di k pari a 2.5-12 Å. I risultati della combinazione lineare sono mostrati nella figura 3.20, per le soglie del Fe e del Ni. Dai risultati del fitting il campione risulta costituito da 35% di AFeNi_450 (ferridrite)

e 65% di AFeNi_750_20h (ferrite di nichel) sulla soglia del Fe, e da 31% di AFeNi_450 e 69% di AFeNi_750_20 sulla soglia del Ni, con un errore del 10%.

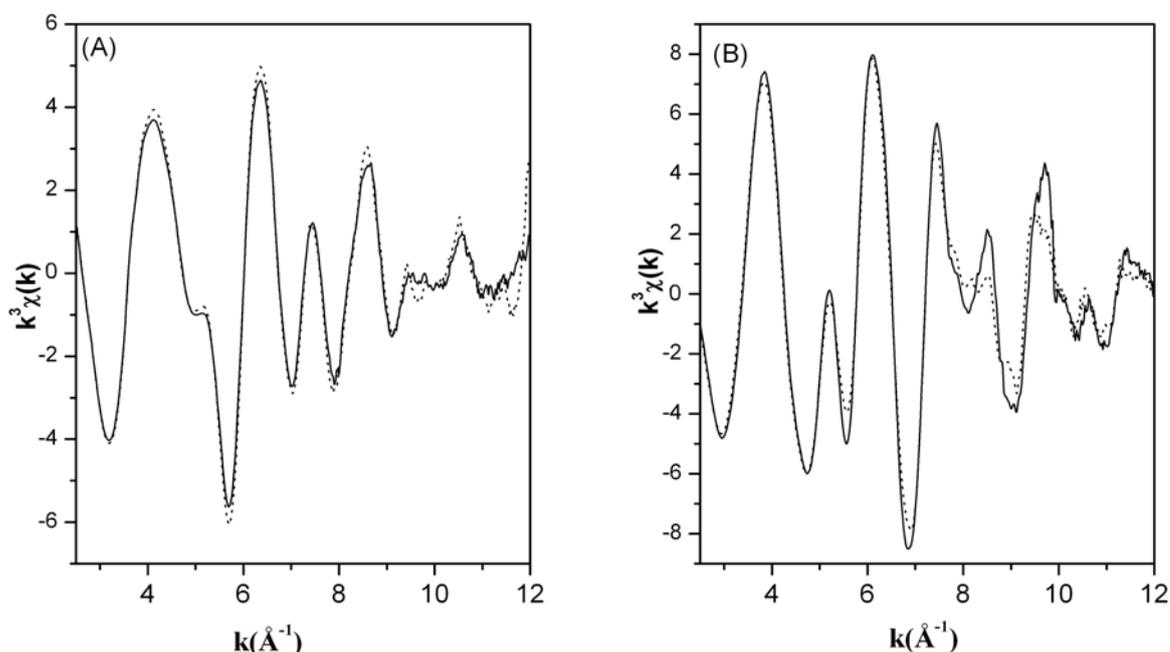


Fig. 3.20 Spettri $k^3\chi(k)$ sulla soglia K del Fe (A) e del Ni (B) per il campione AFeNi_750, dati sperimentali (—) e combinazione lineare (···) degli spettri di AFeNi_450 e AFeNi_750_20.

3.2 STUDIO DEL GRADO DI INVERSIONE NELLE FERRITI

3.2.1 Struttura delle Ferriti e Relazione con le Proprietà

La struttura a spinello appartiene al gruppo spaziale $Fd3m$. Questa struttura è tipica della classe di composti AB_2O_4 , dove A è uno ione bivalente (Mn, Co, Ni, Zn, Mg) e B è uno ione trivalente (nel caso specifico delle ferriti Fe^{3+}).

Negli spinelli, i cationi bivalenti e trivalenti sono distribuiti in siti interstiziali tetraedrici e ottaedrici disponibili nell'impaccamento cubico denso di anioni ossigeno. La distribuzione dei cationi viene definita attraverso il parametro di inversione i , che indica la frazione dei cationi bivalenti presente nei siti ottaedrici.

La cella cubica unitaria è formata da 56 atomi, 32 anioni ossigeno sono distribuiti in una struttura ad impaccamento cubico compatto a facce centrate (fcc) e 24 cationi occupano 1/8 (8 su 64) dei siti tetraedrici disponibili (siti A) e metà (16 su 32) dei siti ottaedrici disponibili (siti B)⁹⁷⁻⁹⁸ (figura 3.21).

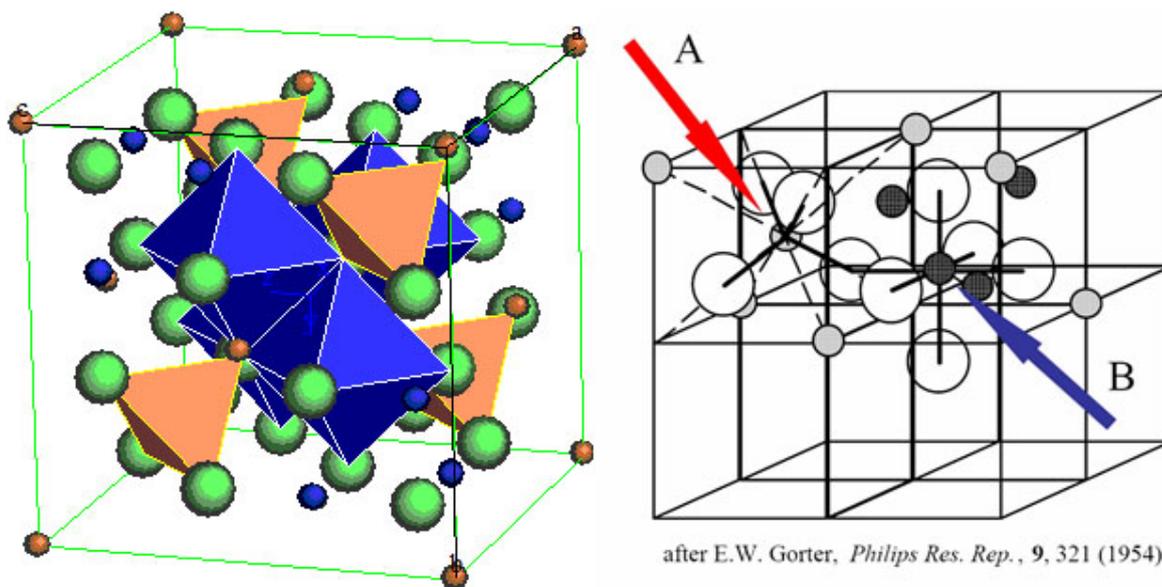


Fig. 3.21 Struttura di uno spinello.

A seconda della distribuzione cationica, uno spinello può essere normale, inverso o parzialmente invertito. In una struttura a spinello normale, gli 8 cationi bivalenti sono tutti disposti in siti tetraedrici ed i 16 cationi trivalenti sono tutti disposti in siti ottaedrici, mentre in uno spinello inverso il catione bivalente e metà dei cationi trivalenti occupano i siti ottaedrici, e l'altra metà dei cationi trivalenti occupa i siti tetraedrici.^{80-81, 99}

La distribuzione cationica tra siti ottaedrici e tetraedrici influenza in modo cruciale le proprietà catalitiche, magnetiche ed elettriche. Alcuni studi mostrano che anche le dimensioni delle particelle possono influenzare il grado di inversione, in particolare su scala nanometrica.

La formula strutturale per un generico composto a struttura a spinello può essere scritta:^{98, 100}



dove le quantità tra parentesi quadre rappresentano l'occupazione media dei siti tetraedrici (A) e siti ottaedrici (B) ed i è il grado di inversione. Per uno spinello normale $i = 0$ mentre per uno spinello totalmente invertito $i = 1$.

$CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$ e $MnFe_2O_4$ bulk hanno tutte struttura a spinello ma differiscono tra loro per la distribuzione dei cationi tra i siti ottaedrici e tetraedrici.

3.2.1.1 $CoFe_2O_4$

La ferrite di cobalto ha una struttura a spinello parzialmente invertita con un alto grado di inversione.^{92, 101-103} I dati disponibili circa il grado di inversione della ferrite di cobalto danno valori di $i = 0.80$, da un lavoro datato,⁹² e di $i = 0.74$, impiegando l'analisi EXAFS combinata con intensità calcolate teoricamente di raggi X,¹⁰² su campioni in bulk preparati con metodi standard.¹⁰³ Comunque il diverso grado di inversione è stato associato ai differenti metodi di sintesi.¹⁰⁴

Come detto prima, è stato riscontrato che la conoscenza della distribuzione dei cationi nei siti nella ferrite di cobalto è particolarmente importante per applicazioni catalitiche. È stato mostrato che l'attività catalitica è dovuta principalmente ai cationi ottaedrici poiché i siti ottaedrici sono più esposti nella struttura a spinello di quelli tetraedrici.¹⁰⁵

3.2.1.2 $NiFe_2O_4$

La ferrite di nichel bulk ha una struttura a spinello totalmente invertita.¹⁰⁶ In letteratura sono stati riportati studi che mostrano una distribuzione cationica differente tra ferriti bulk e nanometriche. Sulla base di risultati di spettroscopia Mössbauer e EXAFS è stata suggerita una struttura a spinello mista nella quale parte degli Ni^{2+} occupano siti tetraedrici per nanoparticelle di ferrite di nichel di 10 nm preparate per high-energy ball milling.²⁷ In uno studio simile su nanoparticelle leggermente più piccole preparate per idrolisi in polioli¹⁰⁷ è stato stimato che il 10% di Ni^{2+} occupa i siti tetraedrici. Comunque, Nielsen et al. riportano che la struttura a spinello totalmente invertita di $NiFe_2O_4$ bulk è preservata in scala nanometrica su nanoparticelle (~ 40 nm) sintetizzate per crescita idrotermale

vicino alle condizioni critiche o supercritiche dell'acqua.¹⁰⁸ Pertanto la questione della distribuzione cationica nella ferrite di nichel nanometrica e dei diversi metodi di sintesi che ne possono influenzare il grado di inversione è controversa e ancora oggetto di dibattito.

3.2.1.3 MnFe₂O₄

MnFe₂O₄ bulk stechiometrica, preparata con le tecniche convenzionali,¹⁰⁹ ha una struttura a spinello parzialmente invertita con basso grado di inversione¹¹⁰ di circa 0.20.¹¹¹⁻¹¹³

È documentato che le ferriti di manganese preparate con metodi chimici in soluzione hanno un grado di inversione differente da quelle preparate con metodi a stato solido di ceramiche. La differente distribuzione cationica nelle ferriti di manganese è stata associata ai differenti metodi di sintesi¹⁰⁴ anche se il fattore che influenza i differenti processi è ancora controverso.

Questo è probabilmente in relazione con le diverse dimensioni delle particelle ottenute con le diverse sintesi, il parametro di inversione aumenta al diminuire delle dimensioni delle particelle,¹¹⁴⁻¹¹⁵; anche se altri lavori riportano differenti gradi di inversione per sistemi aventi particelle con le stesse dimensioni.¹¹⁶

Alcuni lavori precedenti suggeriscono che il differente grado di inversione osservato per sistemi preparati usando condizioni differenti può essere correlato allo stato di ossidazione dei cationi. È stato mostrato che condizioni di preparazione differenti di ferriti di manganese possono portare ad una parziale ossidazione degli ioni di Mn che determina una differente distribuzione dei cationi di Mn e Fe nella struttura cristallina.¹⁰⁰

3.2.2 XAS e Grado di Inversione

Una determinazione quantitativa della distribuzione dei cationi trivalenti e bivalenti nei siti ottaedrici e tetraedrici tramite misure XAS permette di ottenere il grado di inversione (i) della struttura a spinello delle ferriti.

Ciò è possibile poiché il programma di fitting, consente di separare il contributo dovuto all'atomo assorbitore presente nei siti ottaedrici da quello dovuto allo stesso atomo presente nei siti tetraedrici e di fittare l'occupazione di ciascun sito.

Un esame delle trasformate di Fourier delle ferriti fornisce importanti informazioni. In particolare la regione tra 2.5 e 4 Å, dove i contributi più importanti sono le distanze M – M, può dare informazioni qualitative molto utili sul grado di inversione dello spinello. Nelle ferriti le distanze $M_B - M_B$ tra due siti ottaedrici sono approssimativamente di 3 Å, mentre le distanze $M_A - M_A$, e $M_A - M_B$ tra siti tetraedrici sono di circa 3.5 Å. Pertanto, il contributo intorno a 3 Å nella trasformata di Fourier sulla soglia K del M^{2+} dovrebbe diminuire andando dallo spinello normale a quello inverso, per il quale il contributo dovrebbe essere zero. L'andamento opposto si osserverebbe invece per il contributo a circa 3.5 Å, il quale dovrebbe diminuire andando dallo spinello normale a quello inverso. Le variazioni del grado di inversione influenzano la stessa regione della trasformata di Fourier sulla soglia K del Fe ma l'effetto è meno pronunciato poiché sia nello spinello normale che nello spinello inverso gli ioni Fe^{3+} occupano siti ottaedrici, e la proporzione varia da 100% negli spinelli normali al 50% in quelli invertiti.

3.2.2.1 Aerogel $CoFe_2O_4-SiO_2$

Come riportato nel paragrafo 3.1.2.1 l'analisi quantitativa del grado di inversione nella ferrite di cobalto pura e dei nanocompositi aerogel $CoFe_2O_4-SiO_2$ è stata effettuata fittando i dati EXAFS sulla soglia K del Fe e del Co.

Durante il fitting il parametro di inversione è stato lasciato libero di variare permettendo un'accurata determinazione della percentuale di occupazione dei siti tetraedrici (A) e ottaedrici (B) da parte del Fe^{3+} e Co^{2+} .

I fitting di $CoFe_2O_4$ pura, AFeCo10_900 e AFeCo5_900 hanno fornito lo stesso grado di inversione, 0.70. Ciò significa che, in accordo con l'equazione 3.1, il 30% degli ioni Co^{2+} occupano i siti tetraedrici ed il 70% quelli ottaedrici, mentre il 35% degli ioni Fe^{3+} occupano i siti tetraedrici ed il 65% quelli ottaedrici.

3.2.2.2 Aerogel NiFe₂O₄-SiO₂

Anche in questo caso il parametro di inversione è stato lasciato libero di variare nel fitting dei dati EXAFS della ferrite di nichel commerciale e degli aerogel contenenti nanoparticelle di ferrite di nichel (AFeNi_750_20 e AFeNi_900).

Dal fitting su entrambe le soglie del Fe e del Ni è stato ottenuto per tutti i campioni un grado di inversione pari a 1 corrispondente alla struttura di uno spinello totalmente invertito.

In accordo con l'equazione 3.1, il valore di $i = 1$ indica che il 100% degli ioni Ni²⁺ occupano i siti ottaedrici, mentre il 50% degli ioni Fe³⁺ occupano i siti tetraedrici e l'altro 50% occupano i siti ottaedrici.

3.2.2.3 Aerogel MnFe₂O₄-SiO₂

Lo studio XAS del campione aerogel MnFe₂O₄-SiO₂ è stato eseguito sul campione al 10% in peso trattato termicamente a 900°C (1h) e sul campione di riferimento:

- MnFe₂O₄, preparato seguendo la metodica del riferimento [113], denominata Mn Ferrite

al fine di studiare il grado di inversione dei campioni sopra riportati.

3.2.2.3.1 XANES

Lo spettro XANES del campione AFeMn_900 e della ferrite di Mn pura sono mostrati in figura 3.22.

Sulla soglia del Mn la posizione della soglia nella ferrite pura è spostata ad energie maggiori rispetto a AFeMn_900. In particolare, per confronto con la posizione delle soglie degli ossidi di manganese con differente stato di ossidazione¹¹⁷ è possibile concludere che tutti gli atomi di manganese sono presenti come Mn²⁺ in AFeMn_900 mentre la posizione della soglia è intermedia tra quelle di Mn²⁺ e Mn³⁺ nel campione di ferrite. Inoltre il picco pre-soglia di AFeMn_900 è più grande di quello della ferrite pura, indicando che la percentuale

di manganese in siti non-simmetrici (cioè siti tetraedrici) è maggiore in AFeMn_900 che nella ferrite di Mn. È anche da notare che la posizione del picco pre-soglia per la ferrite di Mn è spostato ad energie maggiori rispetto a AFeMn_900, effetto dovuto all'aumento dello stato di ossidazione del Mn.

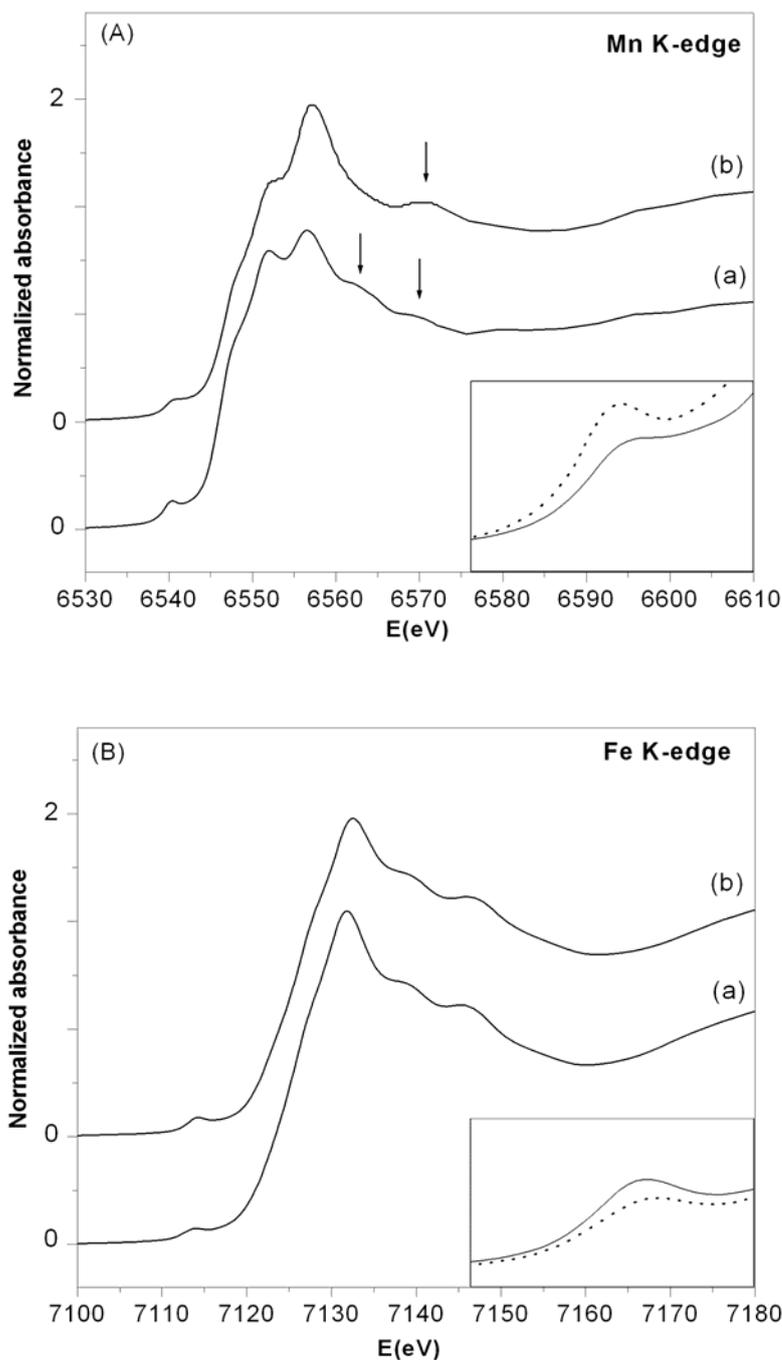


Fig.3.22 Spettri XANES sulla soglia K del Mn (A) e del Fe (B) per AFeMn_900 (a) e ferrite di Mn (b). Riquadro: AFeMn_900 (···), ferrite di Mn (—).

Sulla soglia del Fe la posizione della soglia è tipica del Fe^{+3} sia per AFeMn_900 che per la ferrite di Mn, come dedotto dal confronto con gli spettri XANES di differenti ossidi di ferro.¹¹⁸⁻¹¹⁹ Lo XANES di AFeMn_900 assomiglia molto a quello della ferrite di Mn ma il picco pre-soglia è meno pronunciato, indicando una maggiore percentuale di ferro in siti tetraedrici nella ferrite bulk rispetto a AFeMn_900.

3.2.2.3.2 EXAFS: Risultati Sperimentali e Fitting

Gli spettri EXAFS e le corrispondenti trasformate di Fourier per il nanocomposito e la ferrite pura sono riportati in figura 3.23.

Il fitting è stato effettuato in modo analogo a quello dei campioni AFeCo10 e AFeNi. I parametri ottenuti dal fit sono riportati nella tabella 3.14.

Come atteso, i fattori di Debye-Waller aumentano dalla ferrite di Mn al nanocomposito, in accordo con la diminuzione delle dimensioni delle particelle. Come per AFeCo10_900 e AFeNi_900, sulla soglia del Fe il primo picco vicino a 2 Å è dovuto a due distanze di legame Fe – O, Fe_A – O e Fe_B – O. Il doppio picco nella regione 2.5 - 4 Å è dovuto alla sovrapposizione del contributo di Fe_B – Fe_B ed una serie di altri contributi ad alti valori di R, i più importanti dei quali sono Fe_A – Fe_A e Fe_A – Fe_B . Simili osservazioni possono essere fatte per la soglia del Mn. Come per AFeCo10_900 e AFeNi_900, il primo picco è dovuto alle due distanze Mn_A – O e Mn_B – O, mentre la prima componente del doppio picco corrisponde alle distanze Mn_B – Mn_B e la seconda componente a diversi contributi, i più importanti dei quali sono Mn_A – Mn_A e Mn_A – Mn_B . È stato notato che la distanza della prima shell Mn_A – O in AFeMn_900 e nella ferrite di Mn bulk è maggiore delle distanze Mn_A – O in AFeCo10_900 e AFeNi_900. Questo risultato è in accordo con il maggiore raggio ionico di Mn^{2+} rispetto a quello di Co^{2+} e Ni^{2+} .¹¹²

Nel campione di riferimento è stata evidenziata la presenza di una frazione di Mn^{3+} , che lo rende quindi una fase di ferrite non stechiometrica, mentre il nanocomposito contiene solamente Mn^{2+} . I risultati indicano che la struttura spinello è comunque preservata, come succede nella maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con la presenza di vacanze,⁷⁴ anche se il Mn^{2+} viene parzialmente ossidato a Mn^{3+} .

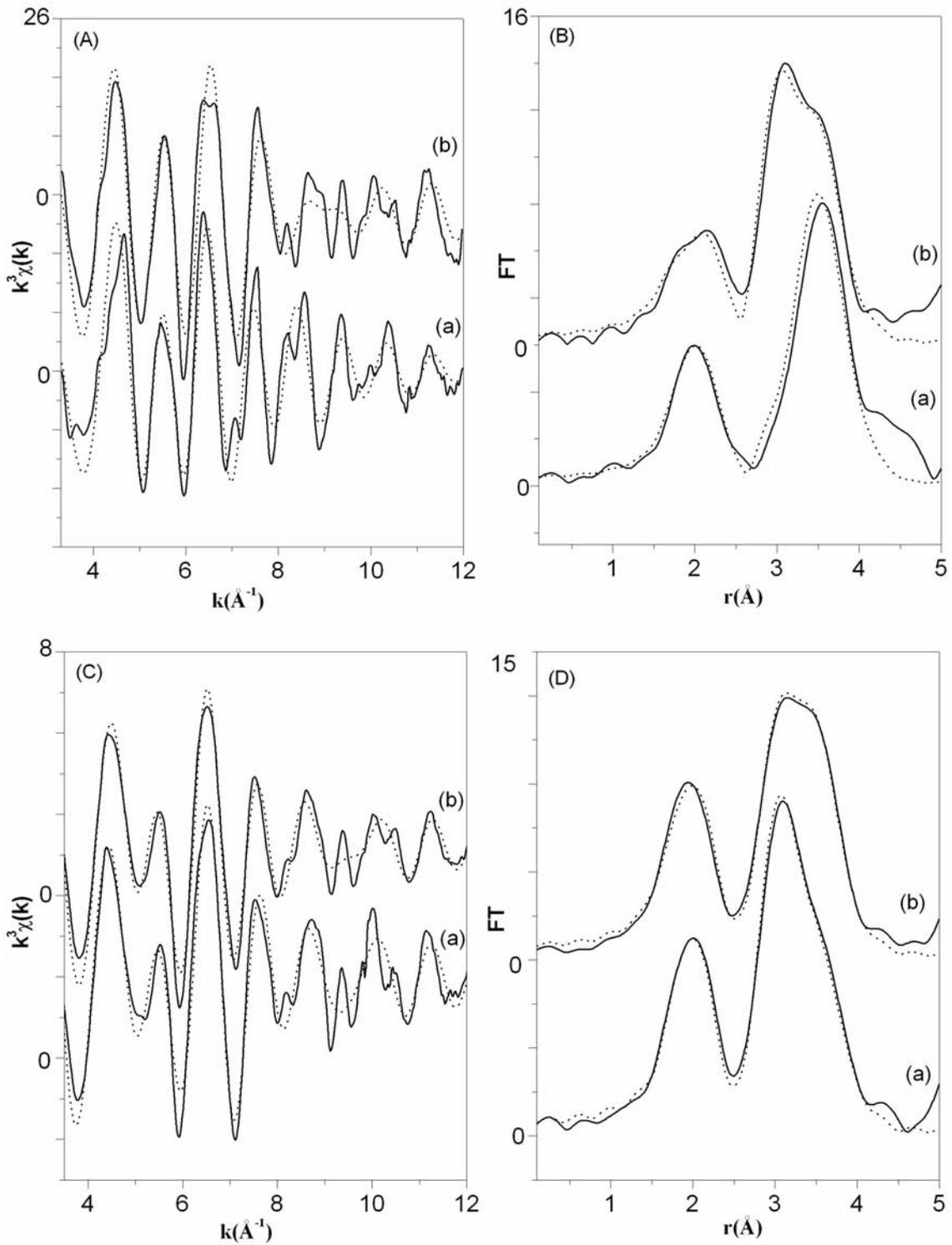


Fig. 3.23 Spettri $k^3\chi(k)$ e corrispondenti trasformate di Fourier alla soglia K del Mn (A, B) e del Fe (C, D) per AFeMn_900 (a) e per la ferrite di Mn pura (b), dati sperimentali (—) e risultati dei fit (···).

Poiché il numero di vacanze è piccolo e non esattamente conosciuto, il fitting dei dati EXAFS è stato eseguito usando i numeri di coordinazione per la ferrite di manganese stechiometrica $MnFe_2O_4$. In accordo con l'equazione 3.1, il valore di $i = 0.68$ che è stato trovato nel campione di ferrite di Mn pura indica che il 32% degli

ioni Mn^{2+} occupano siti tetraedrici ed il 68% quelli ottaedrici, mentre il 34% dei Fe^{3+} occupano i siti tetraedrici ed il 66% quelli ottaedrici. In accordo con la stessa equazione, in AFeMn_900 che presenta $i = 0.20$, l'80% dei Mn^{2+} occupano siti tetraedrici ed il 20% quelli ottaedrici mentre il 10% dei Fe^{3+} occupano siti tetraedrici ed il 90% quelli ottaedrici.

Tab. 3.14 Distanze interatomiche (R), numeri di coordinazione (N), fattori di Debye – Waller (σ) e frazioni dei cationi nei siti A (x_A) e B (x_B) ottenuti dal fitting delle curve sperimentali EXAFS del AFeMn e ferrite di Mn sulla soglia K del Fe e del Mn.

Fe K-edge							
AFeMn				Mn Ferrite			
$x_B = 0.90(3)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$	$x_B = 0.66(2)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	2.04(1)	6.0	0.025(2)	O	2.04(1)	6.0	0.019(1)
Fe	3.01(1)	6.0	0.018(1)	Fe	3.01(1)	6.0	0.018(1)
Fe	3.52(1)	6.0	0.021(2)	Fe	3.52(1)	6.0	0.022(2)
O	3.65(1)	2.0	0.021(2)	O	3.65(6)	2.0	0.021(2)
O	3.69(1)	6.0	0.030(1)	O	3.69(3)	6.0	0.027(1)
$x_A = 0.10(3)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$	$x_A = 0.34(2)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	1.89(1)	4.0	0.028(1)	O	1.89(1)	4.0	0.018(3)
Fe	3.52(3)	12.0	0.021(8)	Fe	3.52(1)	12.0	0.022(2)
O	3.53(1)	12.0	0.022(3)	O	3.53(3)	12.0	0.030(5)
Fe	3.68(8)	4.0	0.030(2)	Fe	3.68(4)	4.0	0.030(1)
R-factor = 31%				R-factor = 28%			
R*-factor = 16%				R*-factor = 13%			
Mn K-edge							
AFeMn				Mn Ferrite			
$x_B = 0.20(2)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$	$x_B = 0.68(3)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	2.11(4)	6.0	0.030(3)	O	2.11(1)	6.0	0.030(4)
Mn	3.00(4)	6.0	0.030(4)	Mn	3.00(1)	6.0	0.020(2)
Mn	3.53(3)	6.0	0.025(5)	Mn	3.52(1)	6.0	0.024(2)
O	3.66(5)	2.0	0.030(3)	O	3.65(7)	2.0	0.030(6)
O	3.69(8)	6.0	0.040(1)	O	3.69(3)	6.0	0.030(1)
$x_A = 0.80(2)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$	$x_A = 0.32(3)$	R(Å)	N	$2\sigma^2$
O	2.05(1)	4.0	0.030(3)	O	1.92(2)	4.0	0.023(2)
Mn	3.53(4)	12.0	0.025(1)	Mn	3.52(1)	12.0	0.024(3)
Mn	3.62(2)	12.0	0.040(2)	Mn	3.53(4)	12.0	0.030(1)
O	3.67(2)	4.0	0.030(6)	O	3.68(5)	4.0	0.030(1)
R-factor = 46%				R-factor = 39%			
R*-factor = 24%				R*-factor = 25%			

3.3 CONCLUSIONI

La caratterizzazione con tecniche convenzionali e XAS ha dimostrato che l'evoluzione della nanofase con la temperatura di calcinazione segue lo stesso andamento per tutti i nanocompositi studiati. In tutti e tre i nanocompositi è evidente che dopo estrazione e a basse temperature di calcinazione sono presenti due fasi ben separate: una contenente Fe (ferridrite) e l'altra contenente il metallo M che poi convergono gradualmente ad un'unica fase di ferrite quando la temperatura di calcinazione è di almeno di 750°C . La formazione dei nanocristalli di MFe_2O_4 inizia con un trattamento a 750°C ed è completa dopo un trattamento a 900°C .

Le dimensioni dei nanocristalli aumentano in funzione della temperatura di trattamento molto gradualmente: ciò può essere attribuito alla elevata porosità degli aerogel che permette di disperdere e quindi limitare la crescita e la coalescenza tra le nanoparticelle durante i trattamenti di calcinazione ad alte temperature.

Le dimensioni medie dei cristalli ottenuti mediante analisi TEM ed analisi XRD sui campioni trattati a 900°C variano tra 6-9 nm e 7-11 nm rispettivamente, valori ragionevolmente in accordo tenendo conto degli errori sperimentali. In accordo con la caratterizzazione porosimetrica, i campioni mostrano una estesa meso- e macroporosità sino ad alta temperatura.

Nel caso dell'aerogel $CoFe_2O_4-SiO_2$ si è visto che l'evoluzione strutturale cambia con la composizione.

Nel campione aerogel $CoFe_2O_4-SiO_2$ contenente 10% in peso di nanofase i risultati indicano che i nanocristalli di ferrite di cobalto si formano dopo calcinazione a 750°C , mentre nel campione contenente 5% in peso di nanofase la ferrite si forma solo dopo calcinazione a 900°C .

Gli spettri EXAFS del campione al 10%, sia sulla soglia del Fe che del Co, indicano che dopo calcinazione a 450°C sono presenti ferridrite e una fase contenente Co di difficile attribuzione. Parametri strutturali simili a quelli trovati sono stati osservati in composti del cobalto caratterizzati da strati di ottaedri Co –

O impilati gli uni sugli altri, come in silicati idrossidi ricchi in cobalto.¹²⁰ Tenendo in conto la composizione degli aerogel, e le indicazioni fornite dal pattern XRD di ACo_450 e A10_450,¹¹ la fase dovrebbe essere un silicato idrossido di cobalto a struttura lamellare. Dati EXAFS e XANES recenti confermano questa attribuzione.

I campioni al 5% calcinati a 450°C presentano un minor grado di ordine strutturale rispetto a quelli al 10%. EXAFS e XANES indicano la presenza di Fe³⁺ in coordinazione tetraedrica, presente anche in FePO₄ e in compositi di ferro in silice mesoporosa^{119, 121-122} con cui condividono lo stesso tipo di picco pre-soglia. Anche le oscillazioni XANES post-soglia sono molto simili a quelle di campioni di ferro in silice mesoporosa, mentre sulla soglia del Co il profilo XANES mostra una somiglianza a quello dei silicati di cobalto.¹²³

La calcinazione a 750°C dei campioni al 10% promuove la formazione della ferrite di cobalto che però coesiste con le fasi presenti a 450°C, mentre nei campioni al 5% la formazione della ferrite prima di 900°C non è completamente evidente. A 750°C i campioni al 5% sono ancora abbastanza disordinati: sulla soglia del Fe il fitting corrisponde ad una ferridrite molto disordinata mentre sulla soglia del Co solamente la prima shell Co – O è ben definita.

Questi risultati indicano una differente evoluzione strutturale con la temperatura di calcinazione per i campioni aerogel al 10% e al 5% fino a 750°C, convergendo poi entrambe alla stessa fase finale di ferrite di cobalto a 900°C. Le oscillazioni EXAFS dei campioni calcinati a 900°C sia al 10% che al 5% sono più piccole in ampiezza di quelle della ferrite di cobalto pura. Questo può esser dovuto o ad una diminuzione del numero di coordinazione delle shell più esterne o ad un aumento dei fattori di Debye-Waller. Infatti nei materiali nanofasici una riduzione dei numeri di coordinazione delle shell più esterne è atteso in conseguenza della grande frazione di atomi presenti nei siti vicini alla superficie, cioè con sfere di coordinazione incomplete.¹²⁴ Anche i fattori di Debye-Waller aumentano a causa del maggior disordine dei siti superficiali e questo effetto è ancora più evidente al diminuire delle dimensioni delle particelle, come si può notare confrontando i risultati della ferrite pura e dei campioni al 10% e al 5%.³⁶

Inoltre i risultati EXAFS hanno mostrato che la ferrite di cobalto preparata con il metodo sol-gel presenta una struttura a spinello parzialmente invertita con un grado di inversione di circa 0.70.

La differenza tra $Fe_A - O$ (1.84 Å) e $Co_A - O$ (1.89 Å) e $Fe_B - O$ (1.98 Å) e $Co_B - O$ (2.06 Å) è in accordo con la differenza nei raggi atomici tra Fe^{3+} e Co^{2+} . Questo prova la selettività dell'EXAFS rispetto alla diffrazione, la quale fornisce solamente le distanze medie M – O nei siti tetraedrici ed ottaedrici.

I risultati EXAFS sulla soglia K del Fe e del Ni hanno mostrato che nei campioni aerogel dopo estrazione e dopo trattamento termico a 450°C sono presenti due fasi distinte disperse nella matrice amorfa di silice, la fase $Ni_3Si_2O_5(OH)_4$ e la fase ferridrite. Dopo il trattamento termico a 750°C per 1 ora, le due fasi separate di nichel e ferro sono parzialmente convertite in ferrite di nichel nanocristallina. Una completa conversione è ottenuta quando il trattamento termico a 750°C viene prolungato a 20 ore o quando la temperatura di trattamento viene aumentata a 900°C.

È stato infine trovato che la ferrite di nichel preparata per sol-gel ha la classica struttura a spinello invertita riscontrata nei materiali bulk.

Nel caso del campione $MnFe_2O_4-SiO_2$, diversamente dai corrispondenti campioni contenenti ferriti di cobalto e nichel, il grado di inversione è risultato essere differente tra nanocomposito e ferrite pura, $i = 0.20$ contro $i = 0.68$ rispettivamente. Bisogna notare che il parametro di inversione del nanocomposito è quello più comunemente trovato nelle ferriti di manganese sintetizzate usando i metodi convenzionali a stato solido per materiali ceramici.

La caratterizzazione dei campioni nanocompositi aerogel $MnFe_2O_4-SiO_2$ in confronto con la ferrite pura sembra indicare che il fattore più importante che influenza il parametro di inversione è la possibile ossidazione del catione M^{2+} . Perciò, quando viene trovato un grado di inversione differente dai valori comunemente riportati in letteratura, un controllo della possibile presenza di M^{3+} dovrebbe essere effettuata usando una tecnica potente come lo XANES.

Infatti, poiché l'analisi XRD indica chiaramente che le particelle di ferrite di Mn pura sono più grandi di quelle del nanocomposito la differenza nel grado di inversione sembra non essere in relazione con le dimensioni delle particelle ma bensì dovuta alla parziale ossidazione di Mn^{2+} a Mn^{3+} . Poiché la sintesi del campione di ferrite di Mn è stata fatta in soluzione di NaOH, è probabile che parte

del Mn^{2+} sia stato ossidato parzialmente a Mn^{3+} , poiché questo avviene facilmente in soluzioni molto basiche.¹⁰⁰ Dato che il Mn^{3+} mostra una preferenza per i siti ottaedrici, a causa alla maggior energia di stabilizzazione del campo cristallino per la coordinazione ottaedrica,¹²⁵ è previsto un alto grado di inversione, come osservato in questo caso. D'altro canto la calcinazione del nanocomposito, che è stata attuata sotto flusso di argon allo scopo di evitare l'ossidazione di Mn^{2+} , permette di ottenere nanoparticelle di MnFe_2O_4 stechiometrica, come confermato dallo XANES.

CAPITOLO 4

**CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E MORFOLOGICA
DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL FeCo(Ni)-SiO₂**
4.1 STRUTTURA DELLA LEGA FeCo

Le leghe sono fasi intermetalliche o soluzioni solide e, come nel caso dei metalli puri, possono essere considerati come strutture ad impaccamento compatto.⁵¹

Nella sua forma massiva, la lega Fe_xCo_{1-x} cristallizza in un ampio range di composizione (da ferro puro a circa Fe_{0.25}Co_{0.75} a temperatura ambiente) nella fase cubica a corpo centrato (bcc)¹²⁶ (figura 4.1).

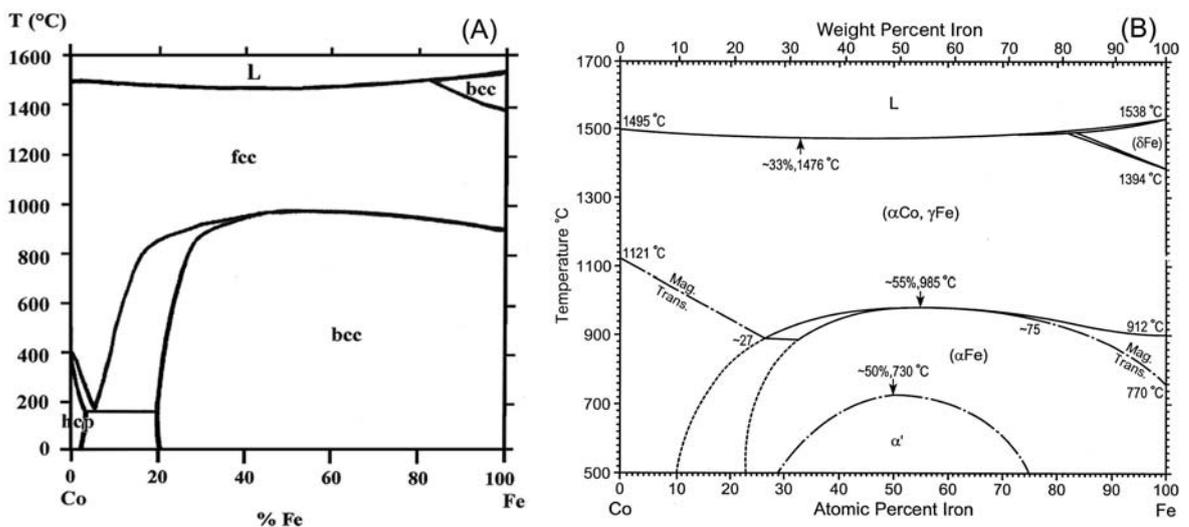


Fig. 4.1 Diagramma di fase della lega FeCo completo (A) e parte del diagramma ad alta temperatura (B) che evidenzia le zone di formazione delle fasi α e α' .

Durante la formazione della lega FeCo può avere origine una lega di tipo disordinato, chiamata α , in cui si ha la stessa probabilità di avere ai vertici o al centro della cella un atomo di ferro o un atomo di cobalto. Esiste inoltre, una fase ordinata, detta forma α' , che possiede struttura di tipo CsCl⁵¹ con atomi di Fe ai vertici e atomi di Co al centro delle celle (figura 4.2).

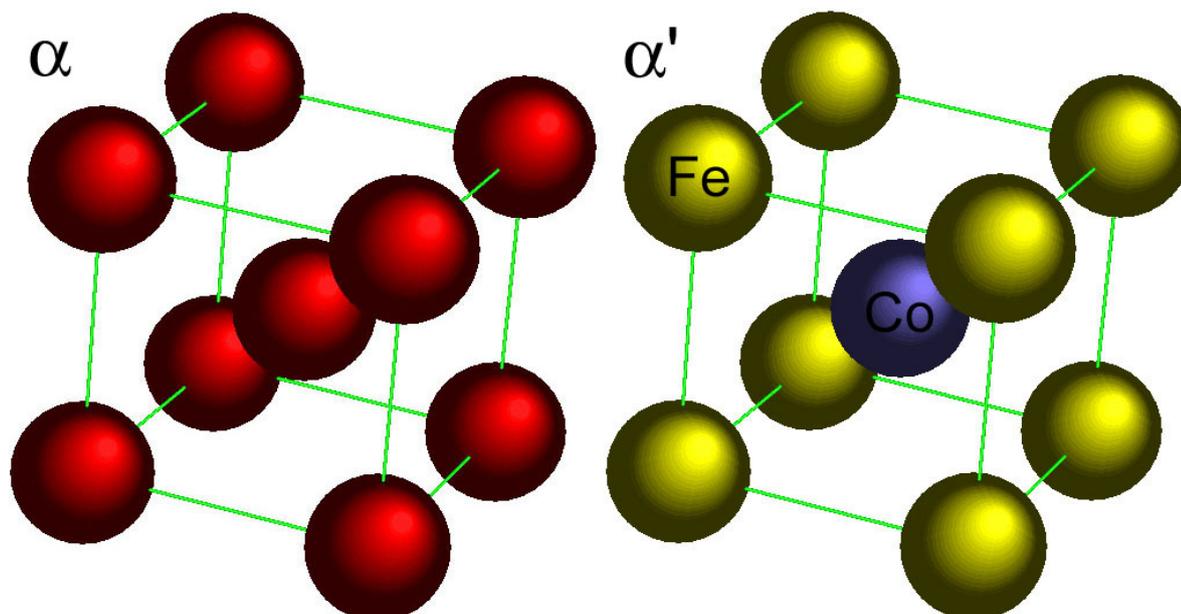


Fig. 4.2 Rappresentazione della struttura della lega FeCo: a sinistra la fase α disordinata e a destra la fase α' ordinata (polimorfismo ordine-disordine)⁵¹.

4.2 CARATTERIZZAZIONE STRUTTURALE E MORFOLOGICA

In questo paragrafo si riportano i risultati della caratterizzazione strutturale e morfologica dei nanocompositi aerogel FeCo-SiO₂ e FeCo(Ni)-SiO₂ più significativi, elencati in tabella 2.3. L'obiettivo della caratterizzazione è prevalentemente l'identificazione e la determinazione delle dimensioni delle particelle della fase presente nel nanocomposito finale che, come anticipato nel capitolo 2, viene ottenuto mediante trattamento di riduzione in flusso di H₂.

Per tutti i campioni riportati in tabella 2.3 è stata riscontrata una isoterma di tipo IV con ciclo di isteresi a alte pressioni relative, che indica la presenza di larghi mesopori. In particolare, per tutti i campioni le aree superficiali ed il volume dei pori sono compresi rispettivamente nel range 270-470 m²·g⁻¹ e 2.14-3.32 cm³·g⁻¹. La distribuzione delle dimensioni dei pori ottenuta dal ramo di desorbimento è nel range 20-40 nm.

In figura 4.3 è mostrata a titolo di esempio la curva di fisisorbimento del campione FeCo-SiO₂ con rapporto stechiometrico Fe:Co di 1:1 e 10% in peso.

I dati indicano che anche dopo il trattamento di riduzione a 800°C i campioni sono altamente mesoporosi, caratteristica desiderata per le applicazioni catalitiche.

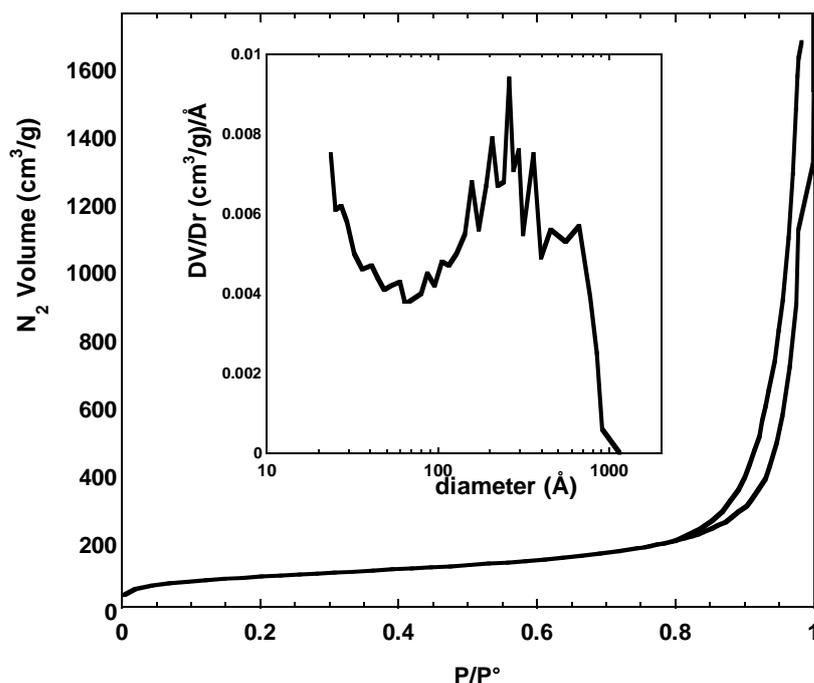


Fig. 4.3 Isotherma di fisisorbimento di N₂ a 77 K del campione FeCo-SiO₂, 10% in peso, Fe:Co = 1:1.

4.2.1 Aerogel FeCo-SiO₂ con Rapporto Fe:Co Equimolare

La figura 4.4 mostra i pattern di diffrazione dei nanocompositi aerogel aventi un contenuto pari al 1, 3, 5.5 e 10% in peso di lega FeCo con rapporto stechiometrico equimolare tra Fe e Co.

I pattern dei campioni al 1 e 3% in peso mostrano solo la presenza di un picco largo e poco intenso che può essere attribuito alla formazione di nanoparticelle di lega bcc FeCo di pochi nanometri,¹²⁷ sovrapposto all'alone della silice amorfa. All'aumentare del contenuto di lega oltre al picco principale diventano visibili anche ulteriori picchi attribuibili alla fase bcc FeCo, inoltre l'intensità dei picchi aumenta e la loro larghezza a metà altezza diminuisce, indicando la formazione di particelle più grandi. La dimensione media dei cristalliti determinata dall'allargamento dei picchi è di 2.7, 4.2, e 9.1 nm per i campioni al 3, 5.5 e 10% rispettivamente (la stima per il campione all'1% non è possibile poiché il picco principale delle lega FeCo è appena visibile). La formazione della lega bcc FeCo è stata confermata anche dall'analisi di dati EXAFS raccolti sulle soglie K del Fe e del Co.⁷⁸

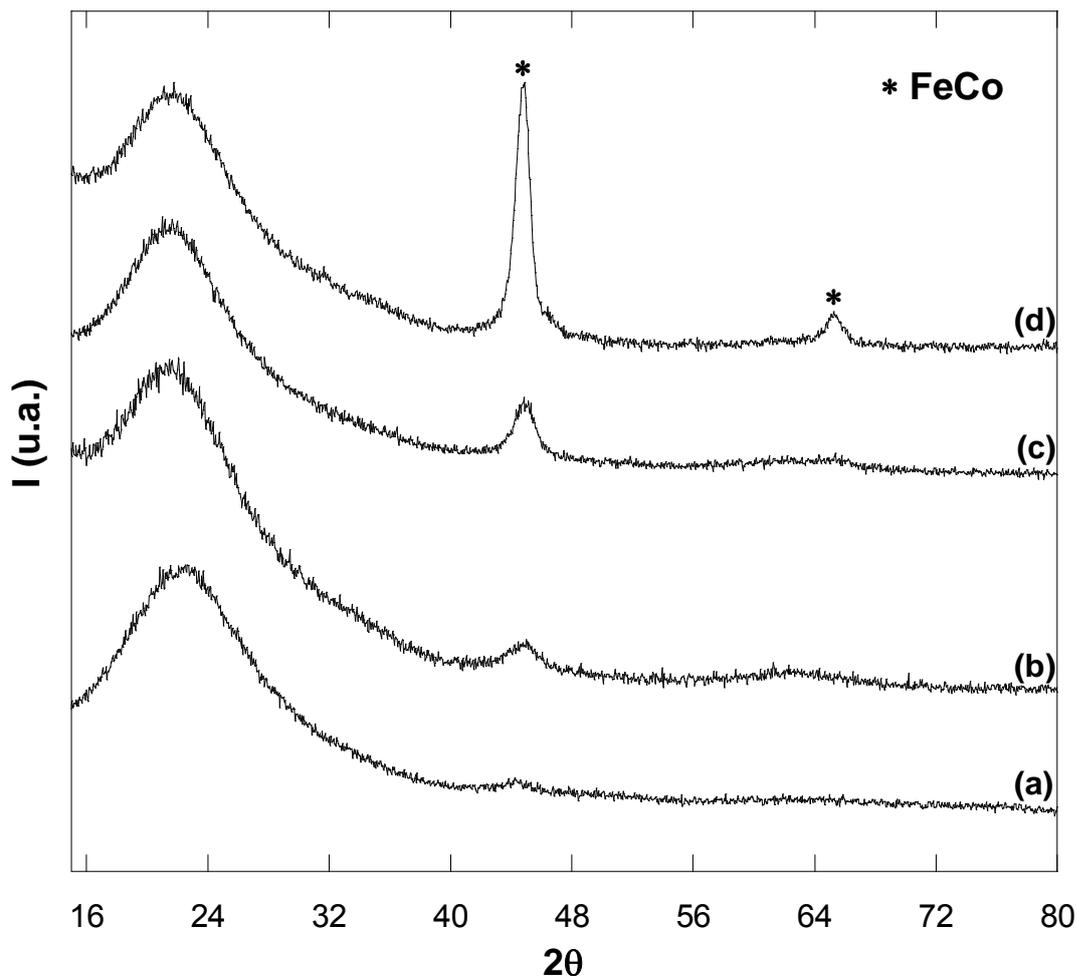


Fig. 4.4 Pattern XRD di FeCo-SiO₂ contenenti 1% (a), 3% (b), 5.5% (c) e 10% (d) in peso di lega FeCo equimolare.

In figura 4.5 si riportano le immagini TEM BF dei quattro campioni. Le micrografie mostrano che l'elevata porosità della matrice, costituita da meso e macropori, è mantenuta nonostante l'alta temperatura (800°C) necessaria per la riduzione, in accordo con i dati di fisisorbimento. Inoltre si possono notare nanoparticelle di lega sferiche di dimensioni uniformi disperse in modo omogeneo all'interno della matrice, anche se per i campioni con basso carico di lega i nanocristalli sono difficilmente visibili. Nel campione all'1% appaiono alcune nanoparticelle più grandi.

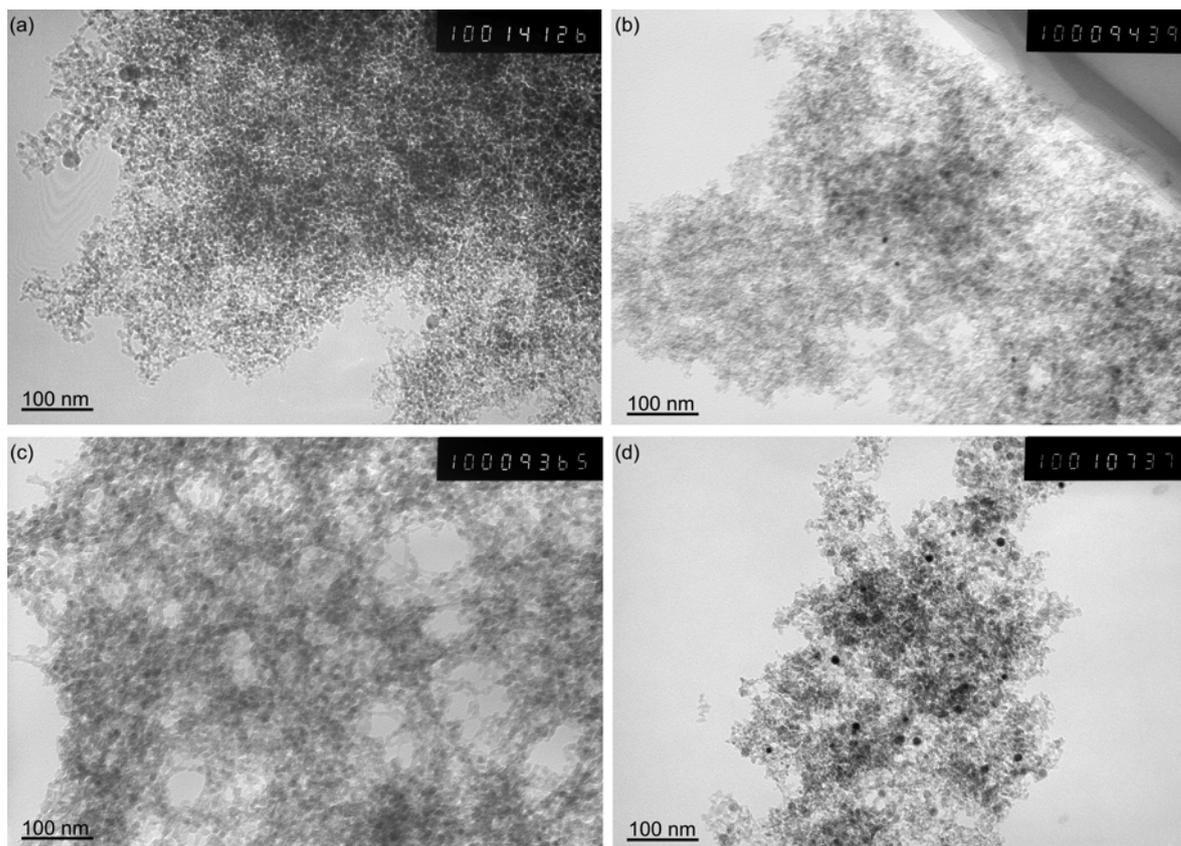


Fig. 4.5 Immagini TEM in BF dei campioni FeCo-SiO₂ contenenti 1% (a), 3% (b), 5.5% (c) e 10% (d) in peso di lega FeCo equimolare.

Anche le immagini DF dei quattro campioni confermano l'omogeneità della dispersione dei nanocristalli (figura 4.6). Le immagini BF e DF indicano che il diametro medio dei nanocristalli aumenta progressivamente con l'aumentare del carico di lega come riscontrato dall'analisi XRD. Anche la distribuzione delle dimensioni dipende dal carico; in particolare, nel campione all' 1% la distribuzione delle dimensioni dei nanocristalli è più disomogenea, infatti la maggior parte delle particelle ha dimensioni al limite della rivelabilità ma si osservano alcune particelle decisamente più grandi (10 nm), nel campione al 3% la maggior parte delle particelle hanno dimensioni intorno a 2 nm ma sono anche visibili alcune particelle con diametro intorno a 5 nm, e infine i campioni al 5.5% e 10% in peso presentano una distribuzione delle dimensioni delle particelle più omogenea centrata rispettivamente intorno a 4 e 10 nm circa rispettivamente.

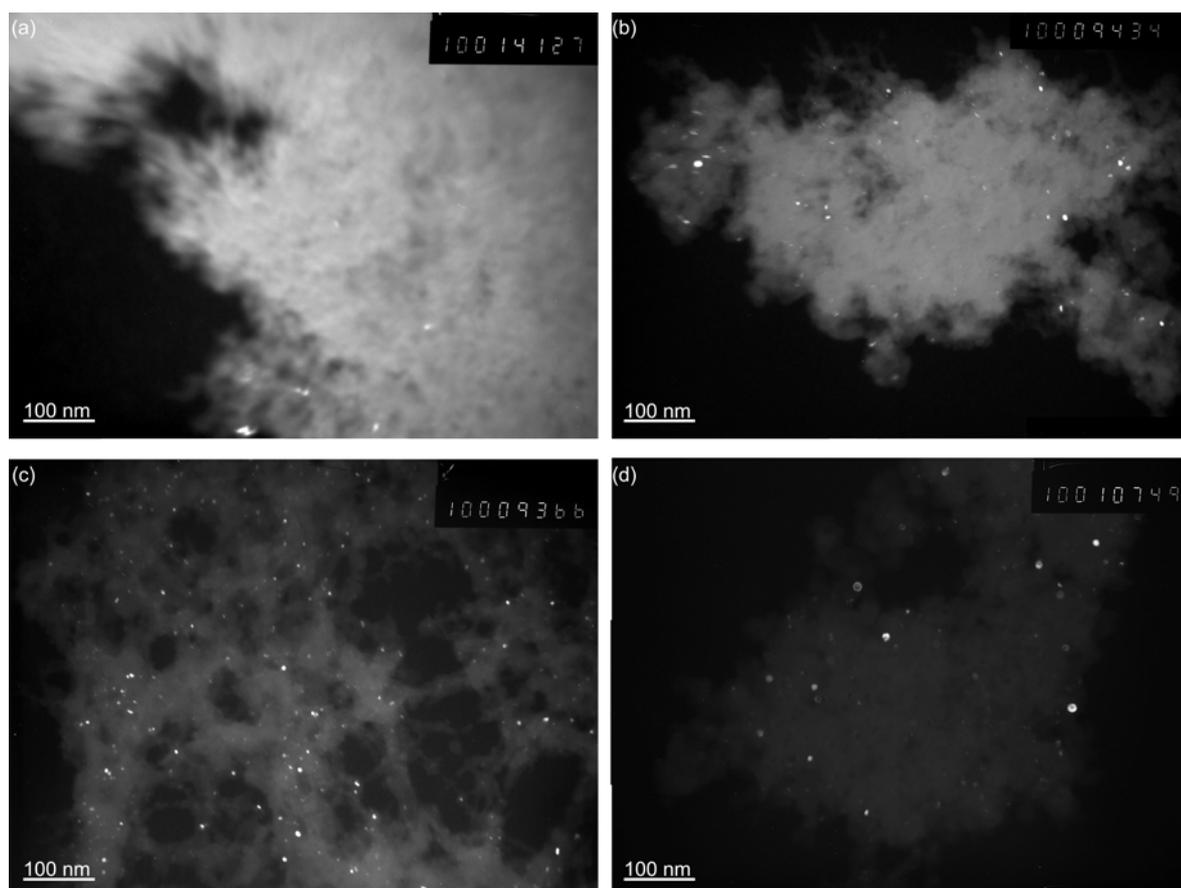


Fig. 4.6 Immagini TEM in DF dei campioni FeCo-SiO₂ contenenti 1% (a), 3% (b), 5.5% (c) e 10% (d) in peso di lega FeCo equimolare.

4.2.2 Risultati XRD su Aerogel a Contenuto Variabile di Ni

In figura 4.7 si mettono a confronto i pattern di diffrazione dei campioni FeCo(Ni)-SiO₂ al 10% in peso con rapporto stechiometrico Fe:Co 1:1 aventi un differente contenuto di Ni. Si può notare che all'aumentare del contenuto di Ni si osserva una diminuzione dell'intensità dei picchi dovuti alla lega bcc FeCo e il loro allargamento.

Il crescente contenuto di Ni ha lo stesso effetto anche sui campioni al 5.5% in peso con rapporto stechiometrico Fe:Co pari a 9:1, figura 4.8, anche se in misura minore rispetto ai campioni precedenti.

Non essendo rilevabili altre nanofasi oltre alla lega FeCo, si può ipotizzare che tale effetto sia attribuibile ad una possibile sostituzione del Ni nella lega che ne aumenti il disordine strutturale o alla parziale formazione di leghe amorfe tra Ni e Fe e/o Co. Va sottolineato che non è stata possibile un'indagine XAS sulla soglia del Ni data la bassa concentrazione di questa specie.

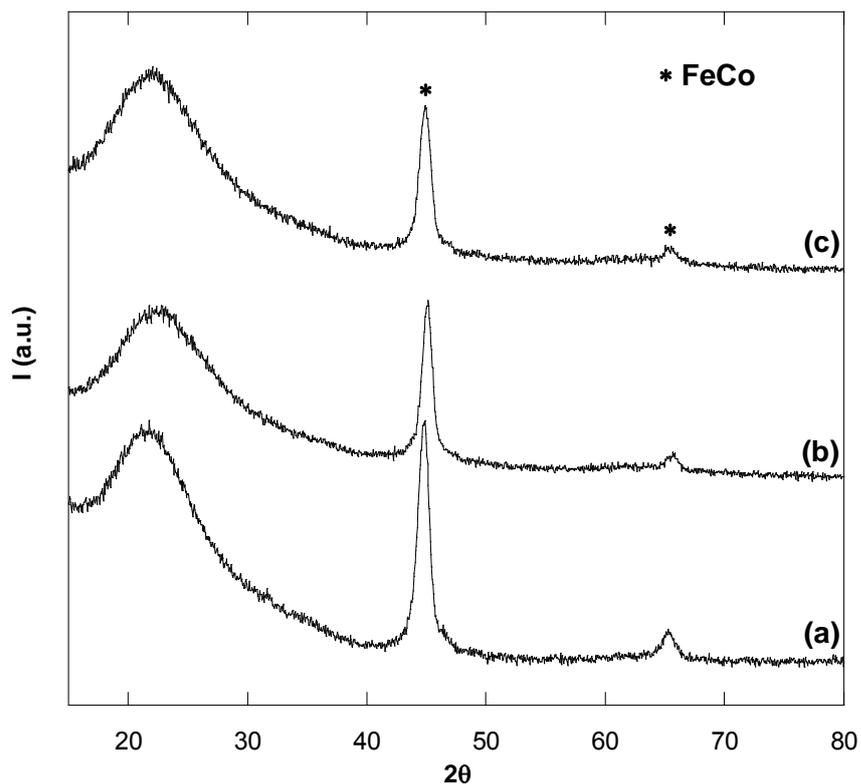


Fig. 4.7 Pattern XRD degli aerogel FeCo(Ni)-SiO₂ al 10% in peso con rapporto stechiometrico Fe:Co di 1:1 senza Ni (a), con 0.25% (b) e con 0.5% (c) in peso di Ni.

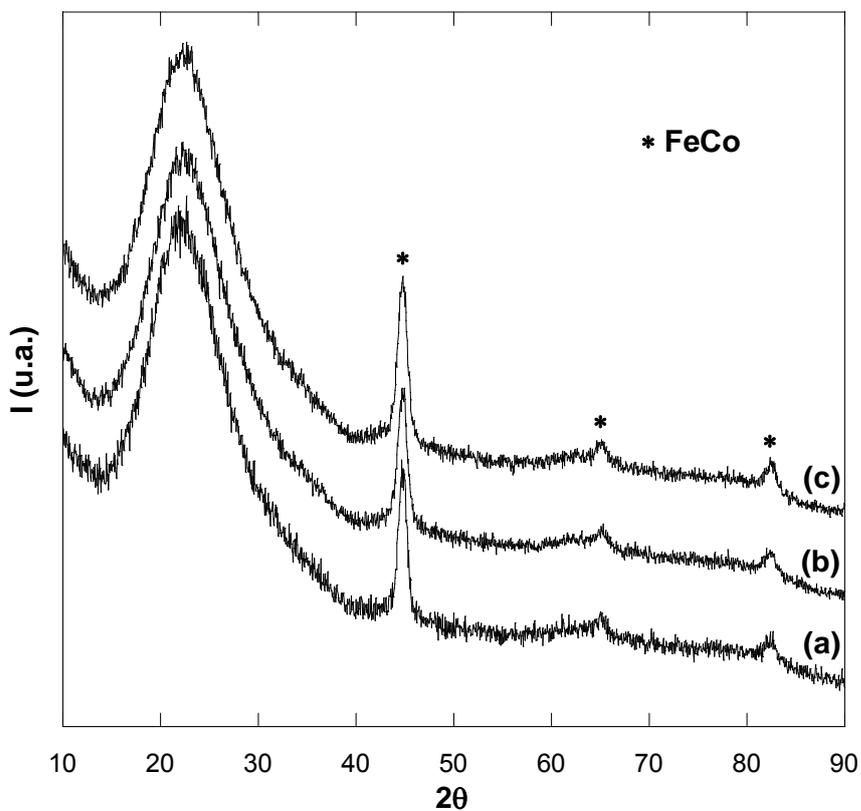


Fig. 4.8 Pattern XRD degli aerogel FeCo(Ni)-SiO₂ al 5.5% in peso con rapporto stechiometrico Fe:Co di 9:1 senza Ni (a), con 0.25% (b) e con 0.5% (c) in peso di Ni.

4.2.3 Risultati XRD su Aerogel a Elevato Contenuto di Co

Mentre i pattern XRD di tutti i campioni contenenti Fe e Co in rapporto stechiometrico 1:1 o 9:1 presentano inequivocabilmente la presenza di picchi attribuibili alla fase bcc FeCo, i pattern XRD dei campioni con rapporto stechiometrico Fe:Co di 1:9 sono significativamente diversi.

In figura 4.9 sono riportati i pattern di diffrazione dei campioni con rapporto stechiometrico Fe:Co pari a 1:9, a diverso carico di fase dispersa e con contenuto di Ni del 0.25% in peso che mostrano picchi deboli e larghi di difficile identificazione sovrapposti all'alone della silice amorfa.

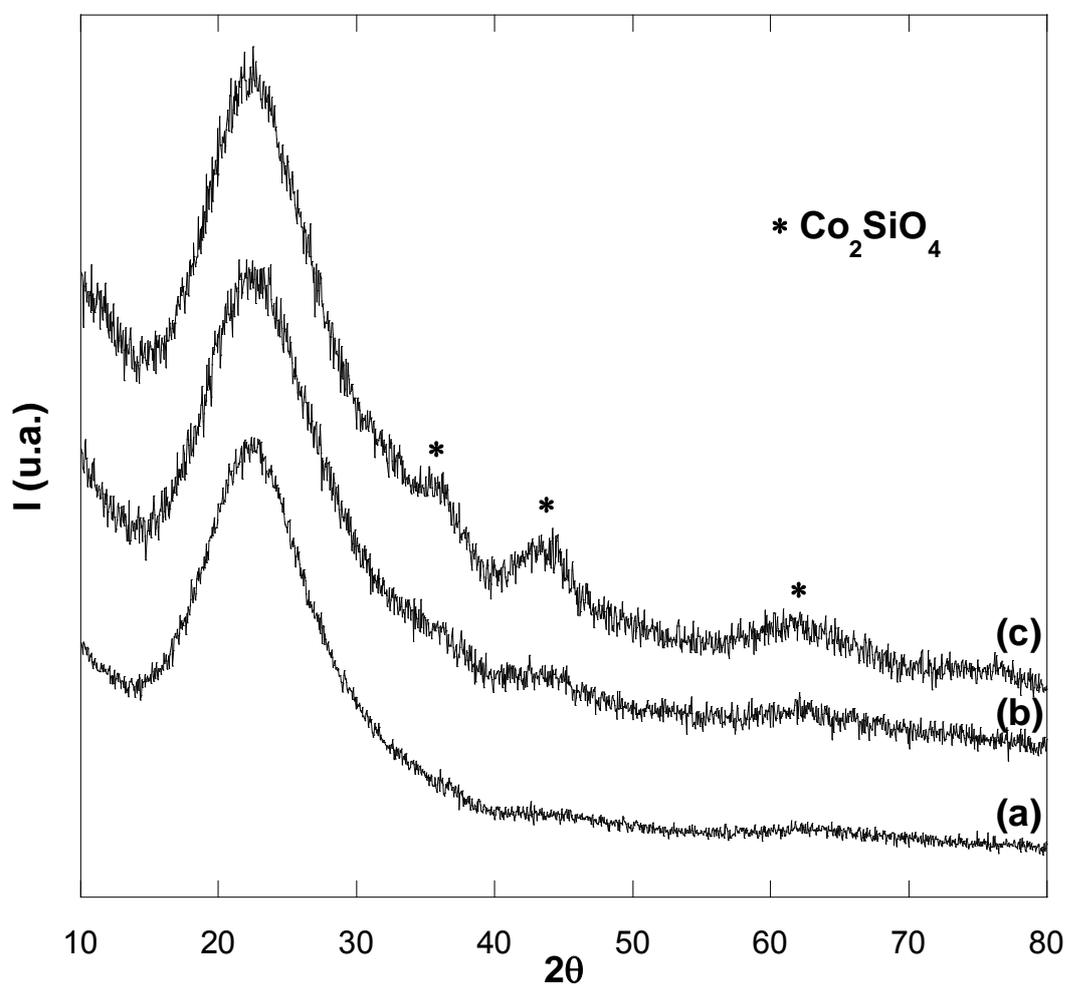


Fig. 4.9 Pattern XRD di FeCo(Ni)-SiO₂ all' 1% (a), 5.5% (b) e 10% (c) in peso con rapporto stechiometrico Fe:Co di 1:9 e contenuto di Ni del 0.25% in peso.

Si può comunque asserire con certezza che in questo caso non si osserva la formazione della lega FeCo e ci sono forti indizi che la fase presente sia costituita

principalmente da silicato di cobalto.¹²⁸ Infatti, è riportato in letteratura che tale silicato di cobalto si forma come intermedio in campioni contenenti cobalto disperso su silice ottenuti mediante impregnazione di silice altamente porosa e che solo a temperature di riduzione superiori a 900°C (contro gli 800°C utilizzati nel trattamento in H₂ dei nostri nanocompositi) il silicato di cobalto viene ridotto con formazioni di nanoparticelle di cobalto metallico. Come conseguenza, nel caso di campioni preparati in condizioni basiche sono necessarie temperature di riduzione maggiori.¹²⁹⁻¹³²

CAPITOLO 5

APPLICAZIONI CATALITICHE: PRINCIPI TEORICI**5.1 NANOTUBI DI CARBONIO (CNT)****5.1.1 Struttura**

I nanotubi di carbonio vengono comunemente suddivisi in due grandi famiglie: i nanotubi di carbonio a parete singola (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNT) e i nanotubi di carbonio a parete multipla (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNT).

Un SWCNT ideale può essere descritto come un tubo in carbonio formato da uno strato di grafite (grafene) arrotolato su se stesso a formare un cilindro, chiuso alle due estremità da due calotte emisferiche (figura 5.1).

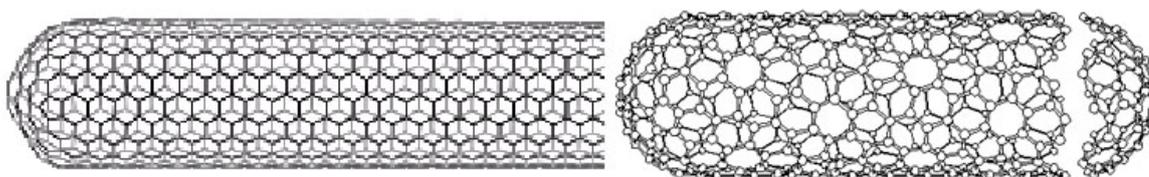


Fig. 5.1 Struttura di un SWCNT.

Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (emisfere) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni. Nella realtà i nanotubi presentano spesso difetti strutturali o imperfezioni nella struttura geometrica (ad esempio la presenza di strutture pentagonali o ottagonali nel corpo del tubo) che deformano il cilindro. Il diametro di un SWCNT è compreso tra un minimo di 0.7 nm (corrispondente al doppio della distanza interplanare della grafite) e un massimo di 10 nm, ma nella stragrande maggioranza dei casi il diametro è inferiore ai 2 nm.

Ogni SWCNT è caratterizzato dal suo diametro e dal suo "vettore chirale" (n,m) o "elicità", cioè dalla direzione di arrotolamento del foglio di grafene in rapporto all'asse del tubo (figura 5.2); i SWCNT (n,n) e $(n,0)$ prendono rispettivamente i nomi di "armchair" e "zig-zag".

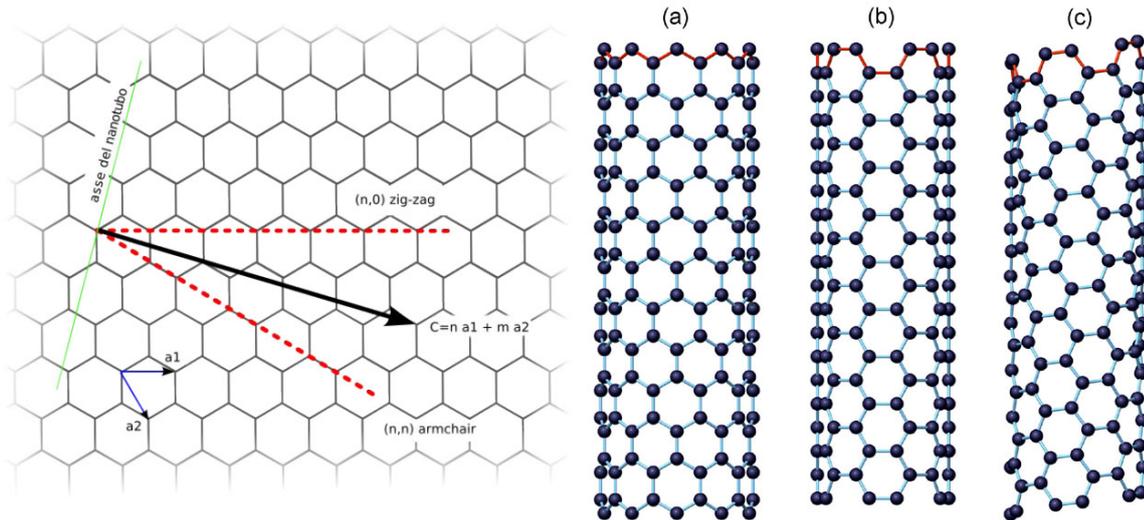


Fig. 5.2 Strato di grafite con le possibili direzioni di arrotolamento (n,m) . Nanotubo "zig-zag" (a) "armchair" (b) e con vettore chirale intermedio (c).

I MWCNT sono nanotubi formati da più SWCNT concentrici, e vengono perciò chiamati nanotubi "a parete multipla". Possono essere presenti legami tra le varie pareti (lip-lip interactions) che si ritiene stabilizzino la crescita di questi nanotubi (figura 5.3).¹³³ Il diametro dei MWCNT è di norma maggiore di quello dei SWCNT, e cresce con il numero di pareti, potendo arrivare fino a qualche decina di nanometri. I MWCNT hanno spesso un grande numero di imperfezioni nella loro struttura, e mostrano un'estrema varietà di forme nella loro zona terminale.

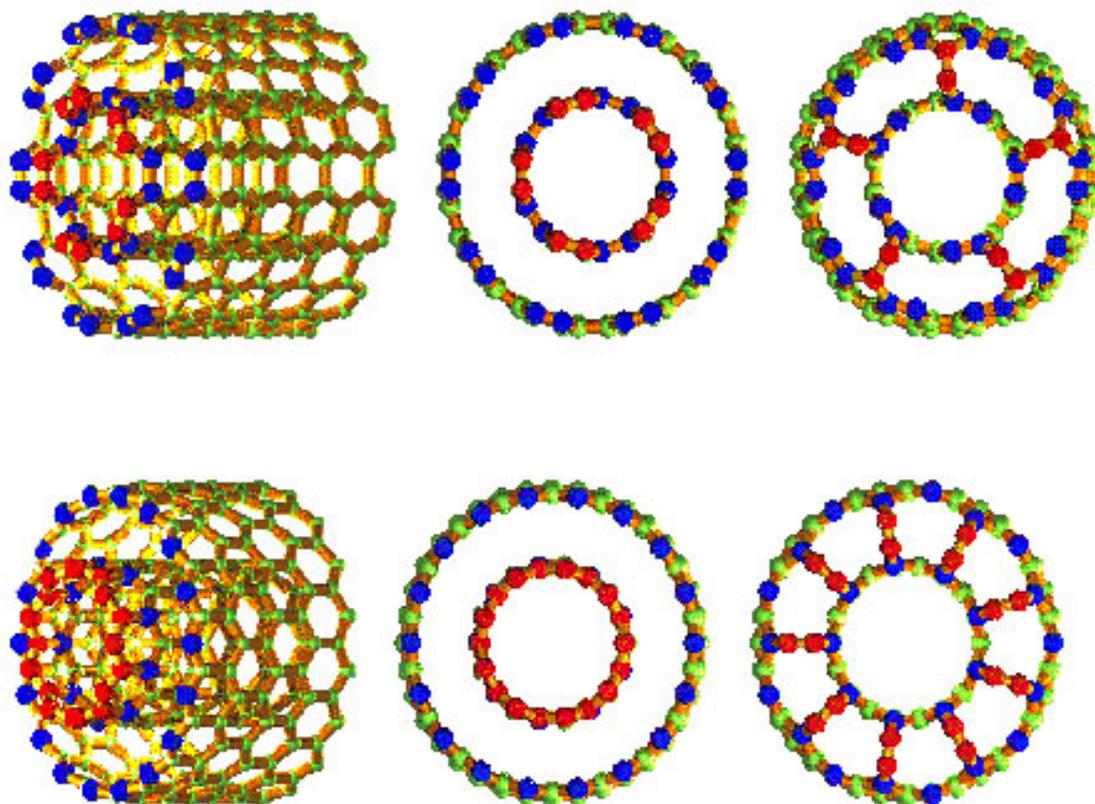


Fig. 5.3 Modelli di DWCNT (Double Wall Carbon Nanotube) con e senza interazioni tra pareti.

5.1.2 Produzione

I nanotubi possono essere prodotti principalmente utilizzando quattro diverse tecniche: arco elettrico, vaporizzazione laser, forno solare e CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition).

Le prime tre si basano sulla vaporizzazione di un blocco di grafite (e quindi lavorano ad altissima temperatura) in presenza di un catalizzatore metallico. Il metodo a scarica ad arco ha lo svantaggio di produrre solamente piccole quantità di nanotubi accompagnate da una grande quantità di svariate altre forme di carbonio, come grafite, fullereni e "sporco di carbonio" (carbon soot). Il metodo a vaporizzazione laser dà risultati migliori mentre la sintesi mediante forno solare è ancora in fase di sviluppo.

L'ultima tecnica, la CCVD, ritenuta la più promettente, è stata utilizzata in questo lavoro di tesi.

5.1.2.1 CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition)

Il metodo CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition, deposizione chimica catalitica da fase vapore) è il solo metodo continuo (o semi-continuo) per la produzione di nanotubi, quindi il più interessante per le possibili applicazioni a livello industriale¹³⁴⁻¹³⁶ anche per le temperature relativamente basse richieste per la sintesi (600-1200°C contro i 4000°C dell'arco). Si basa sulla decomposizione di una sorgente di carbonio (un gas ad alto contenuto di carbonio come idrocarburi leggeri o CO) in un reattore riscaldato e la sua deposizione su un catalizzatore finemente disperso. Se le condizioni sono favorevoli la sorgente di carbonio si decompone, rilasciando il carbonio che viene adsorbito dalle particelle di catalizzatore e trasformato in nanotubi.

Il catalizzatore può essere preparato prima dell'inizio della reazione e fissato su un supporto inerte (di solito silice, grafite o zeoliti) oppure essere formato direttamente all'interno del reattore dalla decomposizione di un precursore organo-metallico (metalloceni di Fe, Co o Ni, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ecc.).

La CCVD con catalizzatore non supportato ha l'indubbio pregio di permettere la produzione di nanotubi in continuo, ma fino ad oggi le numerose difficoltà tecniche nel controllo del processo hanno impedito di avere risultati soddisfacenti. Un sistema di questo tipo impedisce infatti di poter controllare rigorosamente le condizioni di formazione del catalizzatore metallico e di poter stabilire con certezza i meccanismi di reazione che portano alla formazione dei nanotubi. L'ottimizzazione di questo processo è pertanto estremamente difficoltosa. Un altro grave difetto è la tendenza del deposito a rimanere all'interno del reattore, impedendo così la realizzazione di un vero sistema in continuo.

La CCVD con catalizzatore supportato è la tecnica maggiormente utilizzata per la produzione di nanotubi perché permette di controllare le caratteristiche del catalizzatore prima di effettuare la deposizione. Il carbonio si deposita sul catalizzatore in polvere e può essere estratto dal reattore solo una volta terminata la deposizione. È quindi impossibile utilizzare questo metodo in continuo.

Le sintesi sono eseguite ad alta temperatura impiegando un flusso costituito da una sorgente di carbonio diluita in un gas inerte come azoto, argon, ecc.. Il set-up sperimentale consiste di un forno ad alta temperatura all'interno del quale il

catalizzatore, posto su una navicella di quarzo o metallo, è inserito dentro un reattore tubolare di quarzo in cui vengono fatti fluire i gas (figura 5.4).

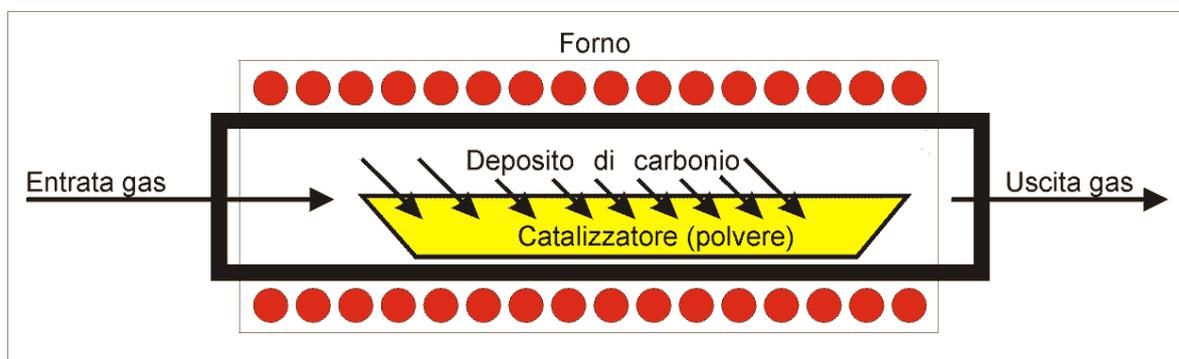


Fig. 5.4 Schema del processo CCVD.

La natura e la resa del deposito ottenuto nella reazione sono controllate variando differenti parametri quali la natura dei metalli e del supporto, la sorgente di idrocarburi, il flusso dei gas, la temperatura di reazione, il tempo di reazione, ecc.. Selezionando opportune condizioni è possibile programmare in anticipo sia le proprietà fisiche (per esempio lunghezza, forma, diametro) che chimiche (per esempio numero di difetti, grafittizzazione) dei nanotubi.

La selettività, la qualità dei nanotubi prodotti e la resa di questo metodo sono significativamente maggiori rispetto agli altri metodi, con l'unico svantaggio di dover attuare un trattamento di purificazione al fine di separare i nanotubi dal catalizzatore (supporto e metallo/i dispersi) e da altre forme di carbonio indesiderate (polveri, fibre).

Sono stati effettuati numerosi studi comparativi tra differenti catalizzatori, ma i risultati ottenuti sono poco chiari e spesso contraddittori. Pare che il fattore chiave nella produzione dei nanotubi non sia tanto la natura chimica del catalizzatore, ma piuttosto il diametro delle particelle e che quindi le differenze notate tra differenti catalizzatori siano dovute essenzialmente alla presenza di particelle di diametro più o meno elevato. È probabilmente per questa ragione che il comportamento catalitico di uno stesso metallo cambia notevolmente a seconda del modo di preparazione.

Per la preparazione dei catalizzatori supportati sono stati applicati vari metodi, come l'impregnazione,¹³⁷⁻¹³⁹ lo scambio ionico e la macinazione meccanica dei componenti del supporto e della fase metallica. L'attività dei catalizzatori mostra

una dipendenza dalla natura del supporto (silice con differente diametro dei pori, zeoliti di varia struttura) e dal pH della soluzione durante la sintesi del catalizzatore. I catalizzatori di Co,¹⁴⁰ Ni,¹⁴¹ Fe¹⁴² e le loro leghe in forma supportata si sono dimostrati essere i più attivi nella CCVD, anche il Mo ha dato buoni risultati,¹⁴³ mentre altri elementi (per esempio Cu, Cr, Mn) portano a una quantità trascurabile di nanotubi.

Quali sorgenti di carbonio, gli idrocarburi usati più di frequente sono l'acetilene, l'etilene ed il benzene dato il loro alto contenuto di carbonio. La quantità di carbonio depositato è proporzionale alla reattività del composto usato (acetilene>etilene>benzene>metano>CO) e alla temperatura alla quale viene effettuata la deposizione, ma la tipologia del deposito cambia a seconda delle condizioni alle quali viene effettuato l'esperimento. È stato mostrato che, generalmente, l'aumento del tempo di reazione da luogo alla formazione di grandi quantità di carbonio amorfo a causa della deattivazione dei siti catalitici. Determinare la temperatura di reazione ottimale è un compito molto complicato poiché diversi requisiti vanno in conflitto: mentre un'alta temperatura favorisce la corretta grafittizzazione, la pirolisi dell'idrocarburo diventa eccessiva al di sopra una certa temperatura che dipende dalla sorgente di carbonio utilizzata.

Nanotubi di forma elicoidale sono stati prodotti usando catalizzatori preparati con una metodica particolare,¹⁴⁴ basata sulla decomposizione dell'acetilene a 700°C su catalizzatori di Co supportati su silice. In accordo con i risultati ottenuti su catalizzatori preparati per impregnazione, la qualità dei nanotubi dipende fortemente dal pH della soluzione iniziale e dal pretrattamento durante la preparazione del catalizzatore. I campioni che contengono centri acidi sulla superficie mostrano bassa attività, e in particolare la formazione di nanotubi di carbonio è osservata su catalizzatori prodotti da soluzioni con $\text{pH} \geq 7$. Benché l'attività del catalizzatore aumenti con la basicità della soluzione, la selettività verso nanotubi di carbonio elicoidali aumenta improvvisamente quando la superficie del catalizzatore ha carattere neutro. La presenza di gruppi acidi nel supporto di silice probabilmente ostacola la formazione dei nanotubi di carbonio, e reazioni secondarie che non coinvolgono deposizione di carbonio diventano dominanti. Con un aumento ulteriore di pH, la quantità di nanotubi a spirale diventa significativamente maggiore. Una possibile spiegazione di questo

fenomeno risiede nella buona solubilità dell'acetato di cobalto generalmente usato nella preparazione, che porta alla formazione di particelle simmetriche sulla superficie della silice. Conseguentemente i centri catalitici sono anch'essi simmetrici. Quando il pH aumenta inizia la precipitazione di $\text{Co}(\text{OH})_2$ e alcune particelle passano sulla superficie del supporto del catalizzatore probabilmente in forma asimmetrica. È plausibile che queste particelle asimmetriche inducano regioni di differente attività catalitica, che possono favorire la formazione di nanotubi di carbonio di forma elicoidale. È da notare che la formazione di nanotubi di carbonio a spirale è stata osservata solo in processi catalitici.

È infine da constatare che particelle di ferro disperse su silice mesoporosa sono state usate per la sintesi su larga scala di MWCNT allineati.¹⁴⁵

Modificando il processo CCVD in modo appropriato (simile set up dell'apparato ma diversa composizione di catalizzatore, supporto e sorgente di carbonio) è possibile ottenere anche nanotubi di carbonio a parete singola.^{143, 146-147} Fe, Mo, Co e Ni sono le particelle cataliticamente più attive in modo particolare quando sono supportate su silice o allumina in un range di temperatura tra 800 e 1200°C. I risultati suggeriscono che la piccola dimensione delle particelle di catalizzatore metallico sono cruciali per la crescita di SWCNT.¹⁴⁸ Anche catalizzatori costituiti da ossidi di metalli di transizione danno luogo a SWCNT di alta qualità,¹⁴⁹ in modo particolare Fe_2O_3 . Inoltre il metano è l'idrocarburo più utilizzato data la alta stabilità cinetica alle alte temperature. Poiché non c'è decomposizione pirolitica, gli atomi di carbonio necessari per la crescita di nanotubi vengono prodotti dalla reazione catalitica del metano sulla superficie metallica. Inoltre l'acetilene sembra essere migliore del benzene probabilmente per il suo minor ingombro sterico.

Altri studi dimostrano che l'efficienza del catalizzatore è migliorata quando è in forma di lega, suggerendo la lega FeCo come la migliore in termini di resa del processo.¹⁵⁰ Colomer et al.¹⁵¹ hanno ottenuto risultati molto interessanti nella produzione di SWCNT. La sintesi di SWCNT è stata effettuata per decomposizione dell'etilene su catalizzatori metallici supportati preparati per impregnazione di vari supporti. Co, Fe e Ni e loro miscele binarie e ternarie sono stati usati come componenti metallici e silice e allumina come supporti, a una

temperatura di reazione di 1080°C. La miglior resa è stata ottenuta usando la miscela binaria Fe-Co supportata su allumina.

L'esame della letteratura sulla produzione dei nanotubi indica in conclusione che ci sono varie tecniche sperimentali per la produzione di SWCNT e MWCNT, ma al momento nessun metodo è disponibile per la produzione su larga scala di nanotubi per scopi industriali. Complessivamente la CCVD sembra essere la tecnica più promettente.

5.1.2.2 Purificazione

Quando si utilizza un processo CCVD per la produzione dei nanotubi sono necessari due o più trattamenti di purificazione al fine di rimuovere il catalizzatore e le altre forme di carbonio.

La separazione dei nanotubi dal catalizzatore viene effettuata sciogliendo il supporto in un appropriato acido o base, seguito da filtrazione ed essiccazione.¹³⁷

Per zeoliti o silice è comunemente usato l'acido fluoridrico concentrato per eliminare sia il supporto che il metallo, mentre per supporti di allumina si utilizza l'idrossido di sodio. Se la componente metallica del catalizzatore non viene rimossa è necessario un ulteriore trattamento con soluzioni acide diluite. Dovrebbe essere menzionato che le particelle metalliche incapsulate dentro il nanotubo di carbonio rimangono intatte anche dopo questo trattamento. Per la loro rimozione è necessario aprire il nanotubo (di solito si presentano con le estremità chiuse) attraverso un trattamento ossidativo o riduttivo. È ben noto che la grafite viene ossidata soprattutto in corrispondenza dei difetti del reticolo esagonale creando delle aperture, in quanto le strutture pentagonali sono meno stabili di quelle esagonali. Le strutture pentagonali sono presenti nelle parti terminali chiuse dei nanotubi e quindi diventano il centro preferenziale dell'attacco, dando così origine a nanotubi aperti.

Dopo la separazione dal catalizzatore, il campione può ancora contenere carbonio non grafítico (polveri, fibre, fullereni, carbonio amorfo) e la rimozione può avvenire per riduzione o ossidazione selettiva (sfruttando in fatto che i nanotubi sono meno

reattivi del carbonio amorfo e dei fullereni) o tramite filtrazione, centrifugazione, microfiltrazione di soluzioni trattate agli ultrasuoni e mediante cromatografia.

Tutti questi trattamenti distruggono e danneggiano anche una parte dei nanotubi, ma comunque producono, se la purificazione non è spinta, nanotubi di carbonio altamente purificati con rese del 40-70%. Ovviamente occorre trovare un compromesso tra quantità e purezza dei nanotubi prodotti.

5.1.3 Meccanismi di Crescita

Tutte le forme di carbonio generate cataliticamente danno luogo a strutture in cui il carbonio è ibridizzato sp^2 .

I veri meccanismi di crescita dei nanotubi sono per il momento sconosciuti e vi sono con tutta probabilità grandi differenze tra la formazione di SWCNT o di MWCNT, tra nanotubi prodotti mediante le varie tecniche, e addirittura tra nanotubi prodotti via CCVD in condizioni operative differenti. L'unico dato che pare essere sicuro è che la formazione dei nanotubi sia strettamente legata alla presenza di particelle metalliche di taglia nanometrica, che agiscono da promotori del processo di crescita.

Sono stati proposti tre meccanismi di base per la crescita di MWCNT: crescita strato per strato (modello shell-by-shell),¹⁵²⁻¹⁵³ arrotolamento di strati di grafene¹⁵⁴ e crescita simultanea di tutti gli strati.¹⁵⁵

Nel modello shell-by-shell ogni strato concentrico risulta dall'adsorbimento del carbonio sulla superficie dello strato esterno precedente. Tuttavia, come discusso in diversi lavori¹⁵⁶⁻¹⁵⁷ questo tipo di adsorbimento non può avvenire nelle normali condizioni di sintesi dei CNT. D'altro canto anche l'altro meccanismo di formazione di nanotubi mediante arrotolamento di larghi strati di grafene lungo la linea di difetti sp^3 è quasi impossibile. Il terzo meccanismo, cioè la simultanea crescita di tutte le pareti, rimane il solo possibile per la formazione di MWCNT.

Comunque, attualmente non esiste una corretta e completa spiegazione del meccanismo di crescita dei MWCNT, ma solo concetti generali non supportati da sufficienti evidenze sperimentali.

È probabile che tutti i meccanismi proposti possano verificarsi in condizioni diverse. In generale tutte le teorie sono concordi sull'aspetto di base del meccanismo: il carbonio (proveniente dalla decomposizione dell'idrocarburo nel caso della CCVD) è adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore e diffonde all'interno della particella per alimentare la crescita del tubo. Gli atomi di carbonio sono estremamente mobili e capaci di muoversi facilmente su ed attraverso il metallo. A partire da questo schema vi sono innumerevoli possibili varianti: la particella può restare al suo posto ed avere la funzione di "base" per la crescita del tubo (meccanismo "base-growth") oppure allontanarsi dal supporto, al quale resta collegata tramite il tubo (meccanismo "tip-growth") (figura 5.5).

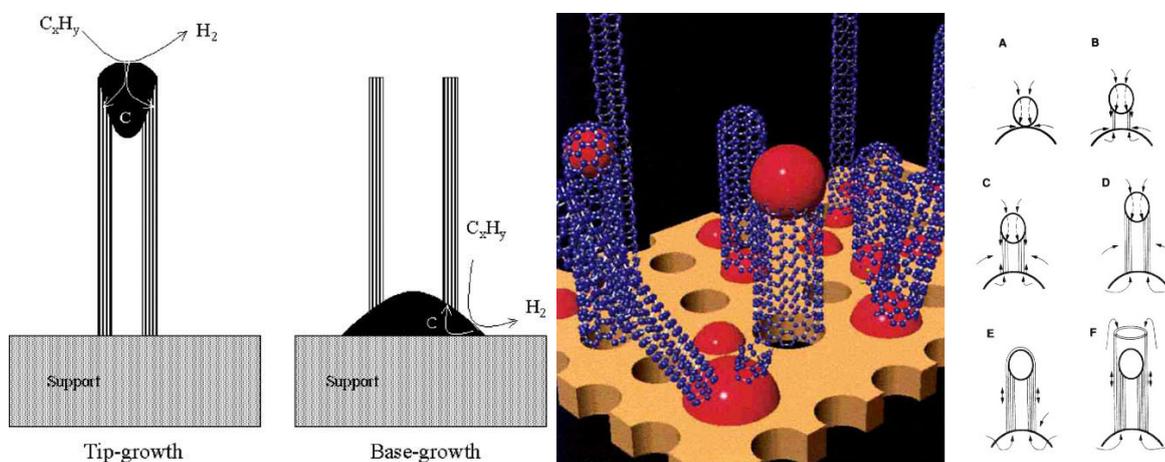


Fig. 5.5 A sinistra e al centro: schema del meccanismo di crescita tip-growth e base-growth. A destra: schema di crescita di MWCNT a partire da una piccola particella di catalizzatore e da una più grande (A, B, C e D). Il carbonio che costituisce il tubo può giungere sia dalla particella più piccola (meccanismo "tip-growth") sia da quella più grande ("base-growth"). L'eventuale formazione di una calotta di carbonio sulla superficie della particella più piccola (E) causa la sua disattivazione e la crescita può continuare solamente mediante il meccanismo "base growth" (F).

Nel primo caso il risultato finale sarà un tubo chiuso da una calotta in carbonio, nel secondo caso sarà invece chiuso dalla particella di catalizzatore (lei stessa spesso ricoperta di carbonio).

È ovvio che la forma del carbonio grafite prodotto dipende dalle proprietà chimiche e dalle dimensioni fisiche delle particelle metalliche. I metalli più efficienti, come detto prima, sono Fe, Co, Ni, Mo. L'abilità dei metalli menzionati di formare strati di carbonio grafite è attribuita alla combinazione di differenti fattori. Questi includono la loro attività catalitica verso la decomposizione di composti di carbonio,

la possibilità di formare carburi instabili e la velocità di diffusione nella particella metallica, che deve essere estremamente rapida.

È da notare che quando la dimensione delle particelle di metallo è del range dei micron il carbonio è prodotto in forma di filamenti.

Uno studio dettagliato¹⁵⁸ riporta l'influenza del supporto e dei metalli sulla qualità e quantità dei nanotubi di carbonio prodotti per decomposizione catalitica dell'acetilene. Gli autori attribuiscono un ruolo eccezionalmente importante alla dimensione e natura delle particelle metalliche e alla fase di lega che si genera durante la reazione. In opposizione al caso di particelle di un singolo metallo, il carbonio dissolve facilmente della lega, portando a un aumento di un ordine di grandezza nella resa dei nanotubi.

Per i SWCNT prodotti mediante CVD la teoria più accreditata è quella conosciuta sotto il nome di "meccanismo yarmulke", proposta da Smalley.¹⁴⁶ Secondo questa teoria la prima tappa della crescita del tubo è la formazione di uno strato emisferico di carbone sulla superficie del catalizzatore. Il carbone adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore diffonde nel volume della particella, la attraversa, e una volta arrivato dall'altro lato "spinge" la calotta ad allontanarsi dalla particella metallica, formando le pareti del nanotubo. Se, al contrario, le condizioni operative sono sfavorevoli alla crescita del tubo, la particella viene coperta da una serie di strati concentrici di carbone che danno luogo alla tipica struttura "a cipolla" che viene spesso ritrovata mescolata ai nanotubi.

Una ipotesi accreditata ritiene che la formazione di SWCNT piuttosto che di MWCNT dipenda dalla tappa cineticamente determinante nel processo di crescita. Se la tappa determinante (cioè la più lenta) è quella della diffusione del carbonio all'interno della particella si avrà crescita preferenziale di MWCNT, mentre se la tappa più lenta è l'alimentazione di carbonio alla particella di catalizzatore si ha formazione preferenziale di SWCNT.¹⁴³ Quindi nel caso della produzione di SWCNT è molto importante scegliere una fonte di carbonio che non sia troppo reattiva (CH_4 o CO) per avere una cinetica di reazione controllata dalla decomposizione della sorgente di carbonio piuttosto che dalla diffusione del carbonio all'interno della particella.

5.1.4 Proprietà Chimico-Fisiche e Possibili Applicazioni

Le applicazioni dei nanotubi di carbonio possono essere divise principalmente in due grandi campi: sensori nanometrici e materiali compositi.

Per l'integrazione dei CNT in compositi o dispositivi è necessario valutarne le caratteristiche superficiali.

È molto complicato sapere quali gruppi funzionali si trovino sulla superficie dei nanotubi: la cosa certa è che possono esserci difetti nei quali si possono inserire gruppi funzionali (C-O-C, C=O, C-OH, probabilmente COOH) spontaneamente, in tracce, dopo il processo di purificazione o sfruttando reazioni della chimica dei fullereni. Dopo l'inserzione di gruppi attivi, che ne aumentano la reattività chimica¹⁵⁹ i nanotubi possono essere attaccati facilmente da altri composti formando materiali compositi innovativi.

Le possibili applicazioni e proprietà dei CNT sono legate alla peculiare struttura atomica e morfologica. Per portare a rottura un nanotubo privo di difetti occorre spezzare tutti i legami covalenti carbonio – carbonio che lo compongono. Dato che questi legami sono i più forti conosciuti in natura, ne consegue che i nanotubi dovrebbero avere una resistenza meccanica elevatissima. Una fibra costituita da nanotubi di carbonio sarebbe quindi non solamente la più resistente mai fatta, ma addirittura la più resistente realizzabile.¹⁶⁰ I nanotubi non sono solo estremamente resistenti alla rottura per trazione, ma anche molto flessibili, e possono essere piegati ripetutamente fino a circa 90° senza rompersi o danneggiarsi. Quindi, grazie alla loro resistenza meccanica e flessibilità estremamente alte, i nanotubi sono promettenti come agenti di rinforzo in materiali compositi ad alte prestazioni. Ad esempio un composito polimero-nanotubo potrebbe combinare le proprietà dei nanotubi e dei polimeri in una forma più stabile e conveniente, visto anche che i nanotubi, diversamente dai polimeri, hanno alta stabilità e conducibilità termica ed elettrica. Queste enormi potenzialità sono contrastate dal problema tecnologico della costruzione di tali fibre, dato che al momento non è possibile costruire fibre macroscopiche costituite da nanotubi.

Grazie alle piccole dimensioni e alle proprietà di resistenza meccanica i nanotubi possono essere utilizzati anche per applicazioni quali sonde per microscopi a

effetto tunnel (scanning tunnelling), consentendo di visualizzare oggetti nanometrici.

Grazie alla loro forma tubolare, i nanotubi possono essere riempiti con metalli, cambiandone le proprietà catalitiche e permettendo la produzione di nanoelettrodi, o ancora possono servire come reattori nanometrici in cui eseguire reazioni chimiche.¹⁶¹

I nanotubi hanno mostrato delle sorprendenti proprietà di conduttività che cambiano a seconda del diametro e della geometria: i SWCNT "armchair" mostrano un comportamento metallico,¹⁶² gli altri un comportamento o da metallo o da semiconduttore a seconda dei casi.¹⁶³ È stato anche notato che, in determinate condizioni, gli elettroni possono passare all'interno di un nanotubo senza scaldarlo.¹⁶⁴ Queste proprietà rendono i nanotubi molto interessanti per lo sviluppo di "nanocavi" o "cavi quantici", che potrebbero sostituire il silicio nel campo dei materiali per l'elettronica, e consentire il passaggio dalla microelettronica alla nanoelettronica. Arrangiamenti di MWCNT allineati sono stati sintetizzati allo scopo di utilizzarli in display al plasma ad altissima definizione, sfruttando la loro proprietà di conduzione funzionerebbero come cannoni elettronici. Per fare ciò occorrerebbe però sviluppare una tecnica di produzione di nanotubi di forme e dimensioni diverse e strettamente controllabile, cosa che al momento è ancora impossibile.

A causa della loro forma tubolare, i nanotubi mostrano delle forti proprietà di capillarità,¹⁶⁵⁻¹⁶⁶ e il loro grande rapporto superficie/peso li rende teoricamente ideali per l'adsorbimento dei gas. In ogni caso è necessario aprire le estremità dei tubi (vedi paragrafo 5.1.2.2) per permettere al liquido o al gas di entrare. Grazie a questa proprietà, ed al fatto che la grafite e i suoi derivati adsorbono idrogeno in grande quantità, i nanotubi sono studiati come serbatoi nello stoccaggio dell'idrogeno. Quindi un grande sforzo nella ricerca è focalizzato all'investigazione dell'adsorbimento dell'idrogeno in SWCNT (ed anche in MWCNT), in vista di un loro possibile uso nelle "celle a combustibile" (a differenza degli altri sistemi fino ad oggi utilizzati non sarebbe necessario lavorare ad alta pressione e bassa

temperatura). Gli studi sulla capacità di adsorbimento di idrogeno da parte dei nanotubi hanno dato risultati diversi e talvolta addirittura contraddittori.

Va sottolineato che attualmente è conosciuto solo un numero limitato di applicazioni nella pratica, ma è atteso un gran boom nel prossimo futuro.

5.1.5 Caratterizzazione

La microscopia elettronica è la principale tecnica per caratterizzare campioni di MWCNT. Con TEM a bassa e alta risoluzione è possibile osservare le proprietà dei nanotubi come diametro, lunghezza, forma, struttura e purezza. Misure TEM in alta risoluzione permettono la determinazione del diametro dei nanotubi e del numero di pareti nel caso dei MWCNT.

Usando tecniche di caratterizzazione differenti (FT-Raman, XRD, NMR, AFM) si possono ottenere altre informazioni interessanti.

5.2 STATISTICAL DESIGN OF EXPERIMENTS (DOE)

Il metodo DOE (statistical Design Of Experiments) è uno strumento statistico per la progettazione di esperimenti e di elaborazione dati di un processo o di un sistema. In questo metodo l'approccio statistico avviene prima delle fasi di raccolta dati. Infatti, con "The Design Of Experiments" Fisher¹⁶⁷ introdusse la regola che gli esperimenti devono essere programmati (disegnati) prima di essere effettuati, affinché i test statistici possano avere una loro validità. Questa metodologia risulta efficace per realizzare miglioramenti nella qualità di un prodotto e nell'efficienza di un processo.

Il DOE è ancora uno strumento poco usato perché richiede progettazione e uso della statistica ma, come metodologia statistica industriale, è in continua evoluzione grazie soprattutto alla rivoluzione informatica degli ultimi anni, diventando una delle tecniche statistiche per la progettazione di esperimenti più rinomate a partire da gli anni '90.

Incorporando considerazioni statistiche nella progettazione degli esperimenti, si possono raggiungere i seguenti risultati:

- riduzione dei tempi di sviluppo dei processi
- uso più efficiente delle risorse
- maggiore affidabilità dei processi

Un esperimento programmato consiste in una prova o una serie di prove in cui vengono fatte variare deliberatamente le variabili di ingresso di un processo (fattori), in modo da poter osservare e identificare le corrispondenti variazioni della risposta in uscita. Pertanto le variabili di processo includono gli input e gli output, ovvero i fattori e le risposte.

Spesso nell'ambiente industriale la complessità dei fenomeni impedisce il pieno controllo dei fattori sotto indagine e una conoscenza teorica completa: ciò significa che non sempre è nota a priori la relazione causa-effetto tra i fattori che influiscono sul processo in esame e le variabili da ottimizzare (es. consumo di risorse).

Il metodo DOE consta di due fasi principali:

1. Fase di screening: identificazione dei fattori significativi e loro correlazione
2. Fase di ottimizzazione: identificazione della risposta

Durante la prima fase occorre effettuare una serie di prove sistematiche per individuare i fattori significativi e la correlazione tra questi. Si procede nel modo seguente:

- identificare la risposta (ossia una o più determinate prestazioni) che qualifica il processo
- identificare i fattori (ossia determinati parametri del processo in studio) che potrebbero influire sulla risposta. È necessaria l'indipendenza tra i fattori

- stimare per ogni fattore il campo di variabilità ragionevole in relazione al processo di interesse: individuare il valore (o livello) più alto e il valore più basso per ogni fattore
- predisporre il piano di prove
- eseguire le prove
- analizzare i risultati per valutare quali siano i fattori che, singolarmente, influenzano il processo

Se si vuole valutare l'influenza della temperatura sul risultato di una reazione chimica, il fattore sotto esame, la temperatura, viene fissata a tre livelli: per esempio 100, 200 e 300°C. La caratteristica di uscita è il risultato della reazione chimica, misurato per esempio dal peso del composto ottenuto.

La fase iniziale si basa quindi più su considerazioni dettate dall'esperienza o dalla conoscenza pregressa del sistema.

Nella seconda fase, si è in grado di estrapolare una formulazione matematica della risposta del sistema in funzione delle variabili del processo al fine di individuare le condizioni ottimali e valutarne la stabilità, ad esempio rappresentandole con l'utilizzo di superfici di risposta.¹⁶⁸

Nella progettazione sperimentale DOE tutte le variabili che descrivono il sistema sono variate contemporaneamente, in modo sistematico. In questo modo non solo è possibile studiare il singolo effetto di ogni variabile, ma anche le interazioni tra le stesse. Questo approccio sperimentale si differenzia dal classico metodo COST (Change One Separate factor over Time), che prevede di variare una variabile per volta, mantenendo le altre invariate. Quindi il DOE ha il vantaggio non da poco, rispetto al metodo COST, di ridurre notevolmente il numero di prove sperimentali, ma ha lo svantaggio, come detto prima, di richiedere una progettazione molto accurata. Bisogna inoltre notare che variare un fattore alla volta (analisi monovariata) in alcuni casi non è un approccio esaustivo perché molti fenomeni presentano variabili in grado di interagire reciprocamente: un fattore può diventare inefficace a causa del valore raggiunto da un altro. Al fine di studiare le interazioni

tra i fattori il DOE utilizza un approccio di tipo multivariato (l'analisi multivariata è lo studio di variabili casuali multidimensionali) ovvero prevede opportune variazioni simultanee dei fattori in esame.

La ottimizzazione della sintesi CCVD dei nanotubi di carbonio è un tipico esempio di problema multivariato definito in uno spazio multidimensionale non-ortogonale che richiede 3^N esperimenti per l'ottimizzazione di N parametri anche quando si assume una semplice funzione quadratica come superficie di risposta. A causa del numero di esperimenti che aumenta molto rapidamente con N è poco comune effettuare la sperimentazione fattoriale completa (full factorial optimization). Piuttosto, i ricercatori tendono a fissare k parametri sperimentali basandosi sulle loro esperienze precedenti e ad ottimizzare solamente un sottoinsieme (subset) N-k dimensionale delle variabili originali. L'approccio COST è ancora meno vantaggioso dal punto di vista degli esperimenti richiesti, in quanto tutte le variabili tranne una sono fissate a determinati valori e la risposta del sistema è studiata come funzione della variabile rimanente.

In conclusione il DOE è un metodo scientifico per ottenere la maggior quantità possibile di informazioni su un sistema con il minor numero di esperimenti¹⁶⁹ attraverso la ricerca del miglior compromesso tra la quantità di informazioni e il numero di prove richieste per raccoglierle.

Ad esempio se si vogliono ottimizzare 6 variabili la progettazione fattoriale completa richiederebbe un numero di prove, $3^6 = 729$, piuttosto impraticabile. Con l'approccio DOE si può usare la progettazione Box-Behnken¹⁶⁸ in cui si scelgono combinazioni di parametri che risultano al centro e agli estremi dello spazio del processo permettendo di mappare la superficie di risposta con un numero di prove sperimentali molto inferiore.

Bisogna sottolineare che il successo dell'ottimizzazione dipende molto dall'adeguata definizione delle variabili di risposta.

5.3 SINTESI DI FISCHER-TROPSCH (FT)

Nel processo Fischer-Tropsch (FT), il cosiddetto “gas di sintesi” (syngas), costituito principalmente da CO e H₂, ottenuto da carbonio, biomassa o gas naturale è convertito in combustibili liquidi. In particolare, Franz Fischer e Hans Tropsch negli anni '20 dimostrarono che il gas di sintesi, ottenuto dalla gassificazione del carbone, dava luogo alla formazione di una miscela di idrocarburi lineari per effetto dell'idrogenazione del CO su catalizzatori metallici ad elevate temperature e pressione atmosferica.¹⁷⁰ In passato il processo FT ha svolto un ruolo centrale nel soddisfare il fabbisogno energetico, come nella Germania della seconda guerra mondiale e nella Repubblica Sudafricana a seguito dell'embargo petrolifero durante il periodo dell'apartheid, fornendo energia tramite gassificazione del carbone e quindi evitando la necessità di fare ricorso alle scorte estere di petrolio.

In particolare, in Sudafrica nacque negli anni 1950 la compagnia Sasol (originariamente *Suid Afrikaanse Steenkool en Olie* - Sud Africana Carbone e Petrolio), ancora attualmente attiva nell'ambito della ricerca e dell'applicazione di questa tecnologia, con lo scopo di sfruttare la gassificazione delle grandi riserve interne di carbone per produrre combustibili che potessero soddisfare il fabbisogno nazionale tramite il processo FT.

Questo processo è tornato prepotentemente in voga nell'ambito della ricerca di fonti energetiche “pulite” e svincolate dall'uso del greggio.¹⁷¹

I carburanti prodotti con il processo FT sono di alta qualità come conseguenza della bassa aromaticità e assenza di solfuri.

La figura 5.6 sotto riportata mostra uno schema a blocchi che riassume la configurazione del processo FT nella sua interezza, utilizzando come materia prima combustibili solidi (carbone, catrame, pet-coke) oppure gas naturale. Indipendentemente dalle diverse tecnologie adottate, viene evidenziato in figura che il processo è diviso in tre macroaree ognuna delle quali con una propria individualità.

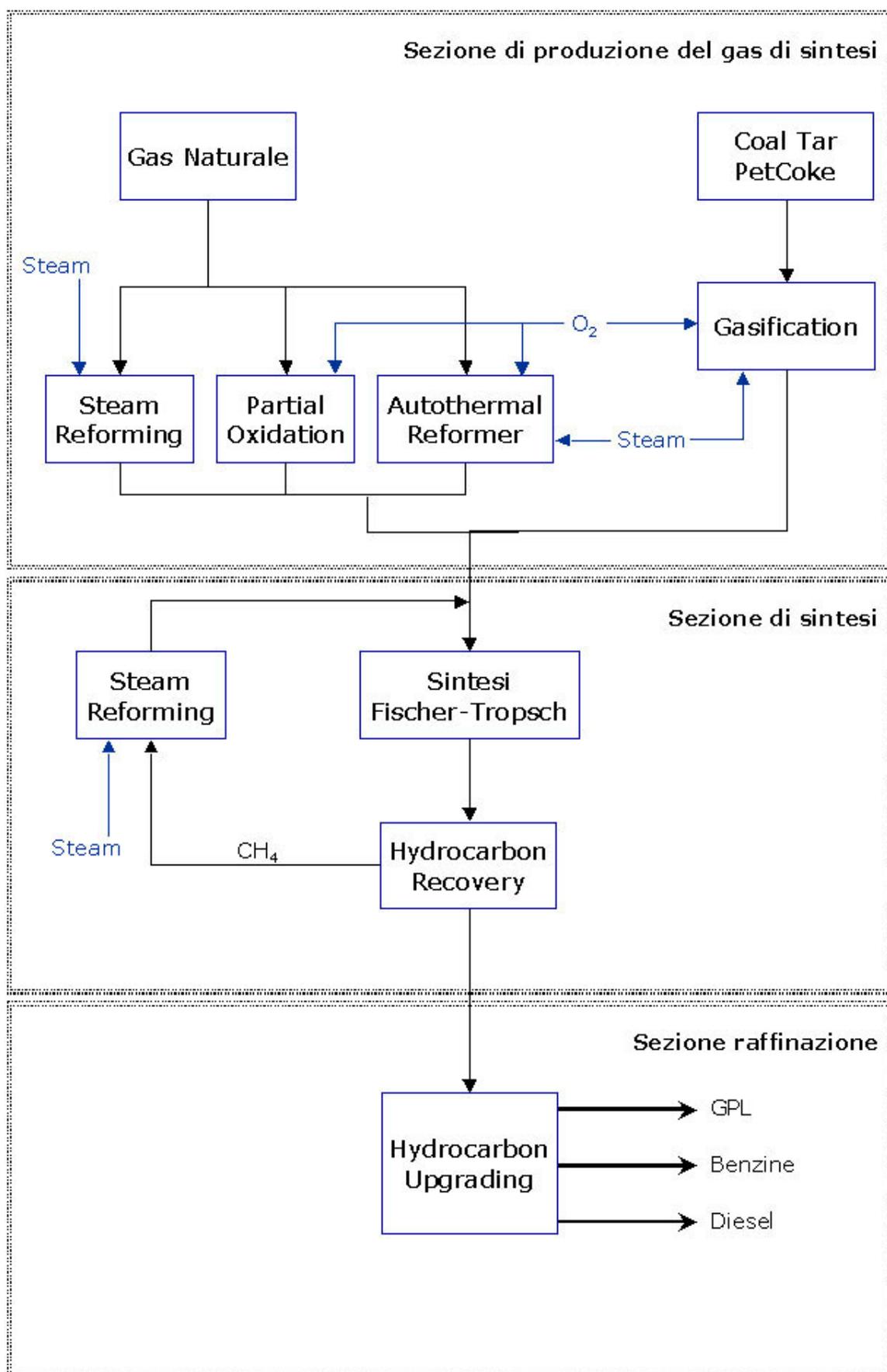
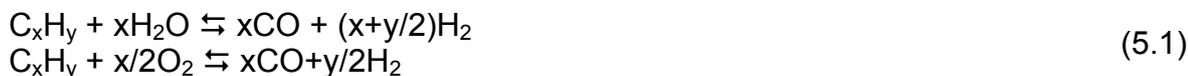


Fig. 5.6 Schema a blocchi del processo Fischer-Tropsch.

Nella sezione di formazione del syngas la materia prima (carbone, gas naturale, pet-coke, residuo di raffineria) reagisce dando luogo al gas di sintesi (composto da CO e H₂):



Nella sezione di sintesi il syngas prodotto nella prima sezione è "sintetizzato" (attraverso il processo FT) mediante l'uso di catalizzatori metallici dando luogo ad idrocarburi liquidi. La reazione base può essere scritta:



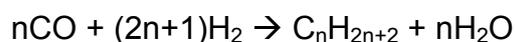
Nella sezione di raffinazione i prodotti grezzi provenienti dalla sezione di sintesi vengono trattati e portati a specifica commerciale per dare benzine, diesel, solventi ecc. (tabella 5.1).

Tab 5.1 Nomi convenzionali dei carburanti e composizione.¹⁷²

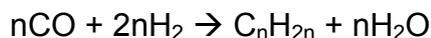
Nome	Componenti
Gas combustibile	C ₁ – C ₂
GPL	C ₃ – C ₄
Benzina	C ₅ – C ₁₂
Nafta	C ₈ – C ₁₂
Cherosene	C ₁₁ – C ₁₃
Gasolio	C ₁₃ – C ₁₇
Distillati medi	C ₁₀ – C ₂₀
Cere	> C ₁₉

Le reazioni chimiche che governano la sezione di sintesi, che costituisce il cuore del processo, sono schematicamente riconducibili a tre tipologie principali:

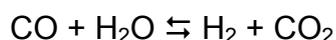
- Reazione di sintesi tra idrogeno ed ossido di carbonio con formazione di paraffine:



- Reazione di sintesi tra idrogeno ed ossido di carbonio con formazione di olefine:



- Reazione di spostamento del gas d'acqua (WGSR) per bilanciare il rapporto idrogeno/ossidi di carbonio in funzione della richiesta di un particolare prodotto di sintesi (l'equilibrio dipende fortemente dal catalizzatore e dalle condizioni di operazione):



L'esatto meccanismo di reazione (che può essere vista come una reazione di polimerizzazione alla superficie del catalizzatore) è molto complesso (anche per l'elevato numero di specie coinvolte), non ben definito e ancora molto dibattuto.

I frammenti ad un solo atomo di carbonio che possono essere presenti sulla superficie metallica nella reazione di FT sono: il carburo (C), il metino (CH), il metilene (CH₂) ed il metile (CH₃).

Più precisamente, i reagenti, CO e H₂, sono adsorbiti e dissociati sulla superficie del catalizzatore e successivamente reagiscono per formare l'iniziatore di catena (CH₃), e, inoltre, metileni monomeri (CH₂) e acqua. Gli idrocarburi sono formati dall'inserzione di gruppi CH₂ nei legami metallo-alchili e conseguente deidrogenazione o idrogenazione per dare rispettivamente una α -olefina o una paraffina.

Nella realtà, accanto alle reazioni principali, avvengono altre reazioni secondarie che danno al fenomeno un quadro molto complesso dove la natura del catalizzatore gioca un ruolo fondamentale, benché ancora non chiarito dal punto di vista teorico.

Come conseguenza di tutte le reazioni coinvolte nel processo FT i prodotti ottenibili sono:

- Idrocarburi saturi (principalmente paraffine a catena lineare)
- Idrocarburi insaturi (principalmente olefine a catena lineare)
- Alcoli (principalmente primari)
- Aldeidi
- Acidi

La distribuzione dei prodotti subisce ampie oscillazioni in funzione della tecnologia adottata, privilegiando la produzione di benzine rispetto a gasolio o viceversa. La linea di tendenza attuale privilegia i processi a bassa temperatura con reattori a letto fluido che favoriscono la formazione di idrocarburi a catena lunga. La successiva sezione di raffinazione porta ad una distribuzione di prodotti tra i quali spicca un gasolio di qualità superiore al gasolio convenzionale sia dal punto di vista motoristico (alto numero di cetano) che ambientale (bassissimi livelli di aromatici e di zolfo).

È da notare che attraverso la sintesi di Fischer-Tropsch si può anche ottenere il Green diesel a partire dal biosyngas. Il biosyngas è l'analogo del gas di sintesi, ma prodotto per gassificazione delle biomasse (processo BTL, Biomass to Liquid). Tale tecnologia è tuttavia ancora troppo costosa per competere con i classici combustibili fossili (petrolio).

I tre fattori principali che influenzano fortemente la composizione del prodotto, quindi le variabili che si prendono in considerazione per l'ottimizzazione del processo catalitico FT, sono:

- Composizione del catalizzatore
- Configurazione del reattore
- Condizioni di reazione (temperatura, pressione, rapporto H_2/CO)

Per quanto riguarda il primo punto, Fe, Co, Ni e Ru sono i metalli maggiormente usati nei catalizzatori, con Fe e Co i più attivi ed utilizzati.¹⁷³⁻¹⁷⁴ I prodotti ottenuti utilizzando cobalto come catalizzatore hanno composizioni alte in paraffine mentre utilizzando ferro i prodotti hanno composizioni alte in olefine e prodotti ossigenati. L'attività della reazione di spostamento del gas d'acqua è elevata utilizzando ferro come catalizzatore mentre risulta trascurabile con cobalto e rutenio. Anche specie ossido quali ossido di ferro¹⁷⁵ o ossidi misti di cobalto-ferro e ferro-manganese¹⁷⁶ sono state proposte come catalizzatori.

Nell'ambito del processo FT, gli studi hanno riguardato la parte attiva del catalizzatore per migliorarne la selettività, mentre è stata invece rivolta poca attenzione al supporto utilizzato. Tra i supporti più studiati ci sono SiO₂, TiO₂ e Al₂O₃ in forma di aerogel o xerogel. Particolarmente interessanti sono i catalizzatori supportati su aerogel di silice (capitolo 1) data l'alta superficie attiva ed la struttura porosa tridimensionale che rende possibile il passaggio di una frazione più elevata di reagenti e di conseguenza l'ottenimento di una frazione più alta di prodotti.¹⁷⁷

Leghe FeCo (e loro ossidi precursori) sono state utilizzate nella reazione FT e studi preliminari hanno mostrato che la selettività relativa allo spettro di prodotti ottenibili può essere migliorata rispetto all'utilizzo del singolo metallo. È stato notato, infatti, che combinare Fe e Co, considerati i metalli più attivi, migliora l'attività e la selettività del catalizzatore portando alla formazione di prodotti ricchi in olefine.¹⁷⁸

CAPITOLO 6

RISULTATI TEST CATALITICI

6.1 SINTESI NANOTUBI DI CARBONIO

6.1.1 Ottimizzazione della Resa e Qualità dei Nanotubi¹⁷⁹

La sintesi di CNT svolta in collaborazione con l'Applied and Environmental Chemistry Department dell'Università di Szeged (Ungheria) ha lo scopo di trovare le migliori condizioni, in termini di resa e qualità dei nanotubi di carbonio prodotti, utilizzando come catalizzatori i nanocompositi aerogel FeCo(Ni)-SiO₂ e l'etilene (C₂H₄) come sorgente di atomi di carbonio.

Dato l'alto numero di variabili di cui si dovrebbe tenere conto per ottimizzare la produzione dei CNT, è stato deciso di adottare un approccio statistico utilizzando il metodo DOE (statistical Design Of Experiments, paragrafo 5.2).¹⁸⁰ Questo approccio consente infatti di ridurre notevolmente il numero di esperimenti richiesti per investigare tutte le variabili, in confronto con i metodi di ottimizzazione convenzionali, come l'approccio COST (Change One Separate factor over Time).

Come detto nel capitolo 5, l'ottimizzazione del catalizzatore gioca un ruolo chiave nel successo della produzione di CNT, influenzando la resa, la selettività (tipo di deposito carbonioso, numero di pareti, ecc.), la lunghezza e il diametro dei nanotubi.¹⁸¹

Inoltre, per poter impiegare l'approccio di tipo DOE è necessario un metodo di preparazione dei catalizzatori molto versatile e ben controllato. La sintesi sviluppata ed utilizzata in questo lavoro di tesi³⁵ essersi è dimostrata un metodo di preparazione di nanocompositi aerogel molto versatile. In particolare, come dimostra la caratterizzazione di questi catalizzatori (capitolo 4), a differenza dei metodi di impregnazione o scambio ionico, la distribuzione della fase dispersa all'interno della matrice è altamente omogenea, il carico può essere facilmente

regolato e le condizioni di post-trattamento possono essere usate per modulare l'intorno locale dei metalli di transizione.¹⁸²

Quali catalizzatori per la produzione di CNT sono stati utilizzati i nanocompositi aerogel FeCo(Ni)-SiO₂ in quanto, a differenza dei catalizzatori in cui la fase attiva di metallo o di lega si forma in situ nel reattore in conseguenza dell'ambiente riducente,¹⁸³⁻¹⁸⁶ si conosce l'esatta natura della specie attiva coinvolta nel processo.

I catalizzatori sono stati preparati come descritto nel paragrafo 2.1 e la corrispondente caratterizzazione è ampiamente illustrata nel paragrafo 4.2. Le loro caratteristiche morfologiche e di stabilità alle condizioni di sintesi dei nanotubi li rendono interessanti catalizzatori per la produzione dei CNT a livello industriale.

Il DOE ha rapidamente guadagnato popolarità nella catalisi eterogenea e nella scienza dei materiali¹⁸⁷⁻¹⁸⁹ e recentemente in alcuni lavori si è adottato questo tipo di approccio per l'ottimizzazione delle caratteristiche morfologiche di CNT prodotti tramite CVD.¹⁹⁰⁻¹⁹² Mentre questi precedenti lavori sono stati focalizzati solamente sull'ottimizzazione delle condizioni del processo CVD, nel presente studio si sono volute ottimizzare tre variabili relative al catalizzatore (quantità totale di ferro e cobalto, rapporto stechiometrico tra ferro e cobalto e contenuto di nichel) e tre relative al processo di sintesi (temperatura di reazione CVD, flusso di C₂H₄ e durata della reazione). Questo compito è possibile solo con un preciso controllo della composizione del catalizzatore, conseguibile con il metodo di sintesi sviluppato in questa tesi. La progettazione fattoriale completa richiederebbe un numero di prove, $3^{(3+3)} = 729$, piuttosto impraticabile per completare questo lavoro. Con l'approccio DOE associato alla progettazione Box-Behnken è stato possibile mappare la superficie di risposta con 49 prove in cui le combinazioni dei 6 parametri vengono scelte al centro e agli estremi dello spazio del processo. Come menzionato nel paragrafo 5.2, il successo dell'ottimizzazione dipende molto dall'adeguata definizione delle variabili di risposta. Nella sintesi dei nanotubi di carbonio le due più plausibili sono la resa totale in carbonio e la qualità del prodotto, che sono state variate su larga scala come pianificato nella DOE.

La resa in carbonio di ogni reazione catalitica è stata determinata calcolando la quantità di carbonio depositato in accordo con l'equazione:

$$C\% = \frac{m_{\text{after}}^{\text{cat}} - m_{\text{before}}^{\text{cat}}}{m_{\text{before}}^{\text{cat}}} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

dove $m_{\text{after}}^{\text{cat}}$ è la massa del catalizzatore dopo la reazione (cioè catalizzatore + carbonio depositato) e $m_{\text{before}}^{\text{cat}}$ è la massa del catalizzatore introdotto nel reattore. La resa in carbonio, C%, definita in questo modo, è un indicatore affidabile della performance di un catalizzatore nella CCVD purché i risultati ottenuti sullo stesso banco sperimentale siano confrontabili.¹⁵⁸

Nonostante in passato sia stato fatto un considerevole sforzo¹⁹³⁻¹⁹⁴ non esiste una misura standard della purezza o della qualità dei nanotubi definita in letteratura. Nel caso dei SWCNT è possibile quantificare la qualità basandosi su spettri Raman o su misure in fluorescenza, ma per i MWCNT è più comune procedere ad una valutazione soggettiva delle immagini TEM. Nel presente caso, per ogni campione sono state analizzate almeno 7 immagini TEM prese in diverse zone usando una scala da 0 a 3 (0 corrisponde a “assenza di nanotubi” e 3 significa “solo MWCNT di buona qualità senza contaminazioni significative”) e definendo la “qualità” del campione come media dei punteggi attribuiti alle immagini TEM individuali. In figura 6.1 viene dato un esempio per ogni livello di punteggio TEM. Per realizzare i 49 esperimenti necessari per la progettazione Box-Behnken è stato necessario utilizzare 19 catalizzatori diversi come dettagliato nella tabella 6.1, la cui preparazione è descritta nel paragrafo 2.1.

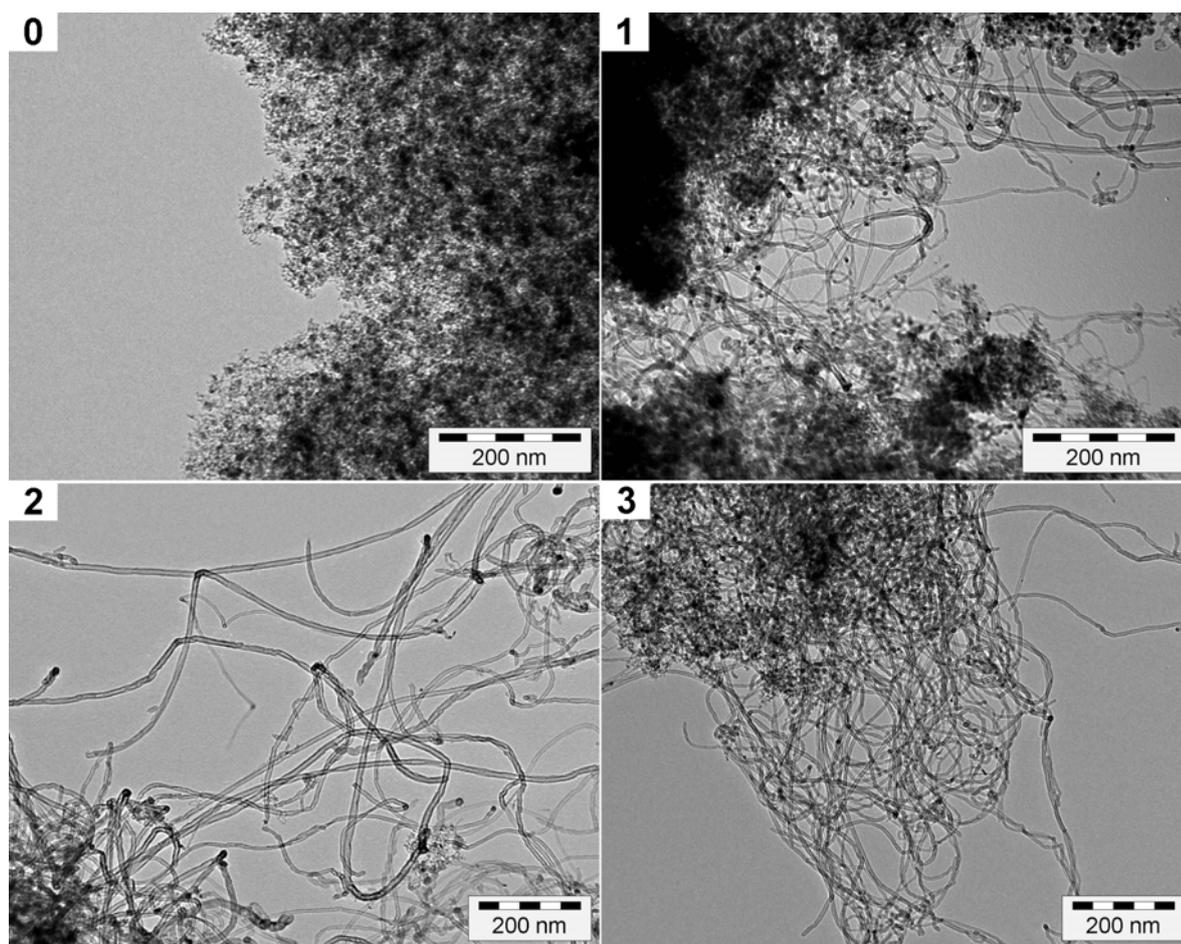


Fig. 6.1 Immagini TEM rappresentative di campioni di nanotubi di carbonio valutati attraverso il punteggio TEM (riportato in alto a sinistra di ogni immagine).

In una tipica reazione CVD 100 mg di catalizzatore sono stati posti in una navicella di quarzo ed inseriti all'interno di un reattore di quarzo tubolare orizzontale, il tutto collocato in un forno tubolare. Il tubo è stato preriscaldato alla temperatura di reazione desiderata e flussato con N_2 prima della reazione. Un flusso di N_2 costante a 150 mL/min è stato mantenuto durante la reazione. Dopo aver determinato la massa del prodotto dopo la sintesi questo è stato sottoposto ad ultrasonificazione in HF al fine di rimuovere il supporto di silice e le particelle di catalizzatore accessibili al trattamento. Questo metodo di purificazione non ossidativo ha il vantaggio di non introdurre artefatti nell'ottimizzazione perché lascia inalterato il rapporto originale MWCNT/carbonio amorfo e non genera gruppi funzionali idrofilici sulla superficie del nanotubo.¹⁹⁵

Tab. 6.1 Lista dei 49 esperimenti eseguiti durante l'ottimizzazione della produzione di CNT usando il design Box-Behnken. I valori riportati nelle colonne C% e punteggio TEM forniscono i risultati sperimentali di ogni esperimento.

Prova	Cat. n°	Fe+Co %	Fe:Co	Ni %	T _{CVD} (°C)	Flusso _{C₂H₄} (mL/min)	t _{CVD} (min)	C%	TEM
1	1	1.0	9:1	0.25	650	20	60	0.0	0
2	2	10.0	9:1	0.25	650	20	60	0.0	0
3	3	1.0	1:9	0.25	650	20	60	1.5	2
4	4	10.0	1:9	0.25	650	20	60	73.6	2
5	1	1.0	9:1	0.25	750	20	60	12.0	1
6	2	10.0	9:1	0.25	750	20	60	242.2	2
7	3	1.0	1:9	0.25	750	20	60	4.7	1
8	4	10.0	1:9	0.25	750	20	60	45.6	1
9	5	5.5	9:1	0.00	700	10	60	0.0	0
10	6	5.5	1:9	0.00	700	10	60	12.2	1
11	7	5.5	9:1	0.50	700	10	60	55.7	2
12	8	5.5	1:9	0.50	700	10	60	0.0	1
13	5	5.5	9:1	0.00	700	30	60	0.0	0
14	6	5.5	1:9	0.00	700	30	60	49.4	1
15	7	5.5	9:1	0.50	700	30	60	85.0	2
16	8	5.5	1:9	0.50	700	30	60	55.2	1
17	9	5.5	1:1	0.00	650	20	20	63.5	1
18	10	5.5	1:1	0.50	650	20	20	0.0	0
19	9	5.5	1:1	0.00	750	20	20	42.6	1
20	10	5.5	1:1	0.50	750	20	20	35.9	1
21	9	5.5	1:1	0.00	650	20	100	5.2	0
22	10	5.5	1:1	0.50	650	20	100	0.0	0
23	9	5.5	1:1	0.00	750	20	100	116.9	1
24	10	5.5	1:1	0.50	750	20	100	125.1	1
25	11	1.0	1:1	0.25	650	10	60	3.8	0
26	12	10.0	1:1	0.25	650	10	60	0.0	0
27	11	1.0	1:1	0.25	750	10	60	14.3	0
28	12	10.0	1:1	0.25	750	10	60	79.9	1
29	11	1.0	1:1	0.25	650	30	60	0.0	0
30	12	10.0	1:1	0.25	650	30	60	535.3	3
31	11	1.0	1:1	0.25	750	30	60	44.8	0
32	12	10.0	1:1	0.25	750	30	60	254.4	2
33	13	5.5	9:1	0.25	700	10	20	0.0	0
34	14	5.5	1:9	0.25	700	10	20	30.9	2
35	13	5.5	9:1	0.25	700	30	20	0.0	0
36	14	5.5	1:9	0.25	700	30	20	43.5	1
37	13	5.5	9:1	0.25	700	10	100	17.1	0
38	14	5.5	1:9	0.25	700	10	100	20.7	1
39	13	5.5	9:1	0.25	700	30	100	53.2	0
40	14	5.5	1:9	0.25	700	30	100	76.1	1
41	15	1.0	1:1	0.00	700	20	20	0.0	1
42	16	10.0	1:1	0.00	700	20	20	189.3	3
43	17	1.0	1:1	0.50	700	20	20	5.3	0
44	18	10.0	1:1	0.50	700	20	20	197.1	3

continua a pag. 144

Tab. 6.1 continua da pag. 143

Prova	Cat. n°	Fe+Co %	Fe:Co	Ni %	T _{CVD} (°C)	Flusso _{C₂H₄} (mL/min)	t _{CVD} (min)	C%	TEM
45	15	1.0	1:1	0.00	700	20	100	16.0	0
46	16	10.0	1:1	0.00	700	20	100	652.8	1
47	17	1.0	1:1	0.50	700	20	100	6.7	1
48	18	10.0	1:1	0.50	700	20	100	338.0	1
49	19	5.5	1:1	0.25	700	20	60	79.7	1

6.1.1.1 Ottimizzazione Dati

Sia la qualità che la quantità del deposito di carbonio hanno subito una notevole variazione durante i 49 esperimenti. Può essere notato in tabella 6.1 che mentre alcuni catalizzatori hanno fornito costantemente scarse (n° 5) o buone (n° 16) performance, la prestazione di altri catalizzatori (n° 12) sono dipese molto dalle condizioni di reazione. Allo scopo di valutare correttamente l'effetto di ogni parametro ottimizzato sulla resa in carbonio (C%) e sulla qualità dei nanotubi (punteggio TEM) in figura 6.2 sono mostrati i grafici che mostrano gli effetti principali per entrambi i fattori obiettivo.

Aumentando il carico di Fe+Co aumentano significativamente sia la qualità che la quantità del prodotto. D'altro canto, un tempo di sintesi più lungo ha come risultato una maggiore quantità di deposito di carbonio ma di qualità inferiore. Riguardo la temperatura di sintesi, mentre 650°C è risultata nella maggior parte dei casi una temperatura troppo bassa per dare luogo a rese in carbonio e punteggi TEM soddisfacenti, non è stata riscontrata una differenza significativa tra 700°C e 750°C. La quantità di deposito di carbonio aumenta con la velocità del flusso di C₂H₄, aumenta inizialmente e poi diminuisce in funzione del rapporto Fe/Co e non è influenzata significativamente dal contenuto di Ni nel catalizzatore. Mentre l'effetto del contenuto di Ni è simile anche sul punteggio TEM, nel caso degli altri due parametri può essere osservato un comportamento inverso: la qualità dei nanotubi aumenta con il rapporto Fe/Co mentre raggiunge un massimo per poi diminuire all'aumentare del flusso di C₂H₄.

Una visione migliore del comportamento del sistema può essere ottenuta studiando i grafici di interazione di coppia delle variabili sulla resa di carbonio depositato, C%, e sulla qualità dei nanotubi, punteggio TEM (figura 6.3).

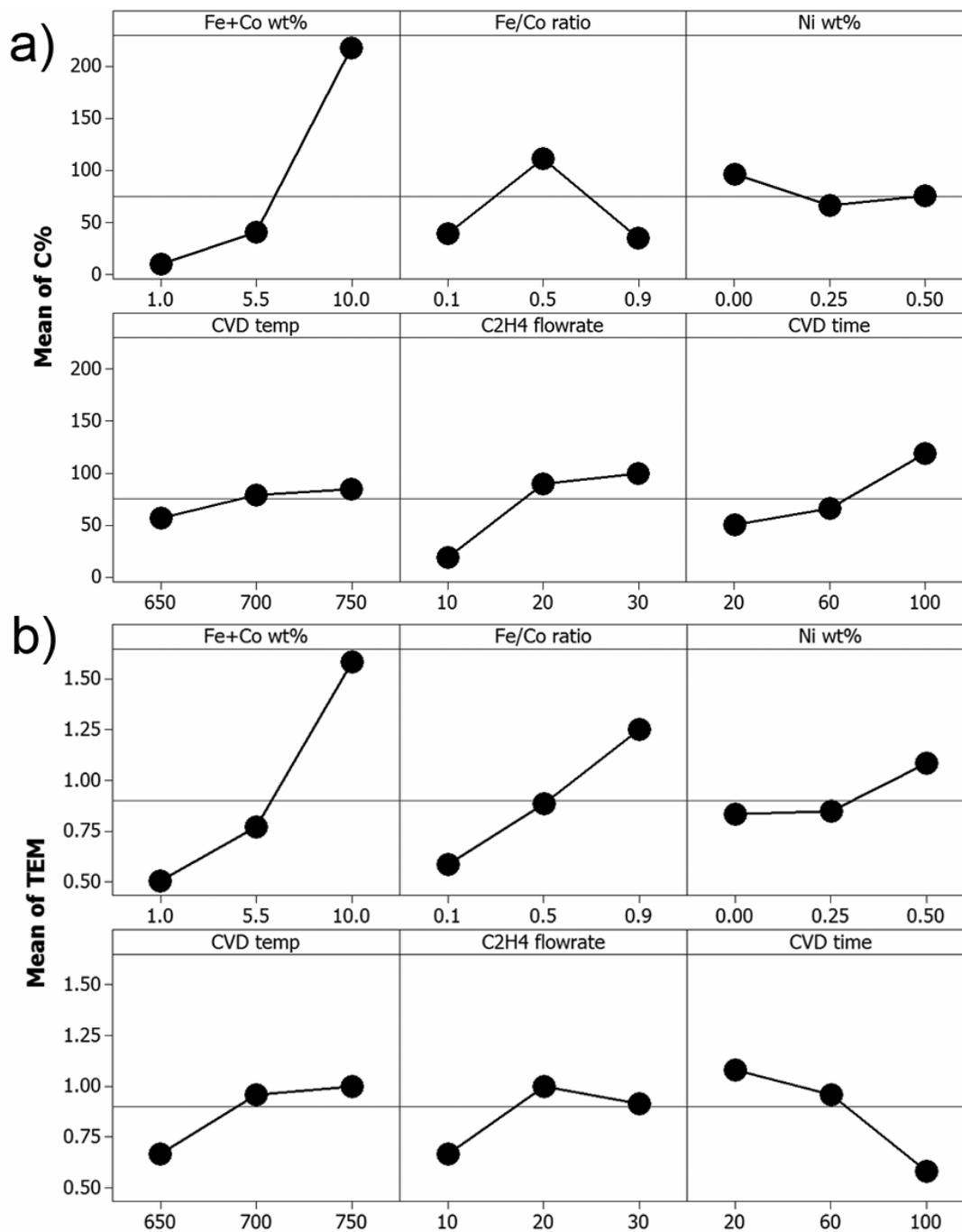


Fig. 6.2 Grafici da cui si possono desumere gli effetti principali dei parametri di processo sulla resa in carbonio, C% (a), e sulla qualità, punteggio TEM (b). (N.b.: il valore del rapporto Fe/Co riportato in questi grafici e nei successivi è in realtà la frazione molare di Co x ($Fe_{1-x}Co_x$))

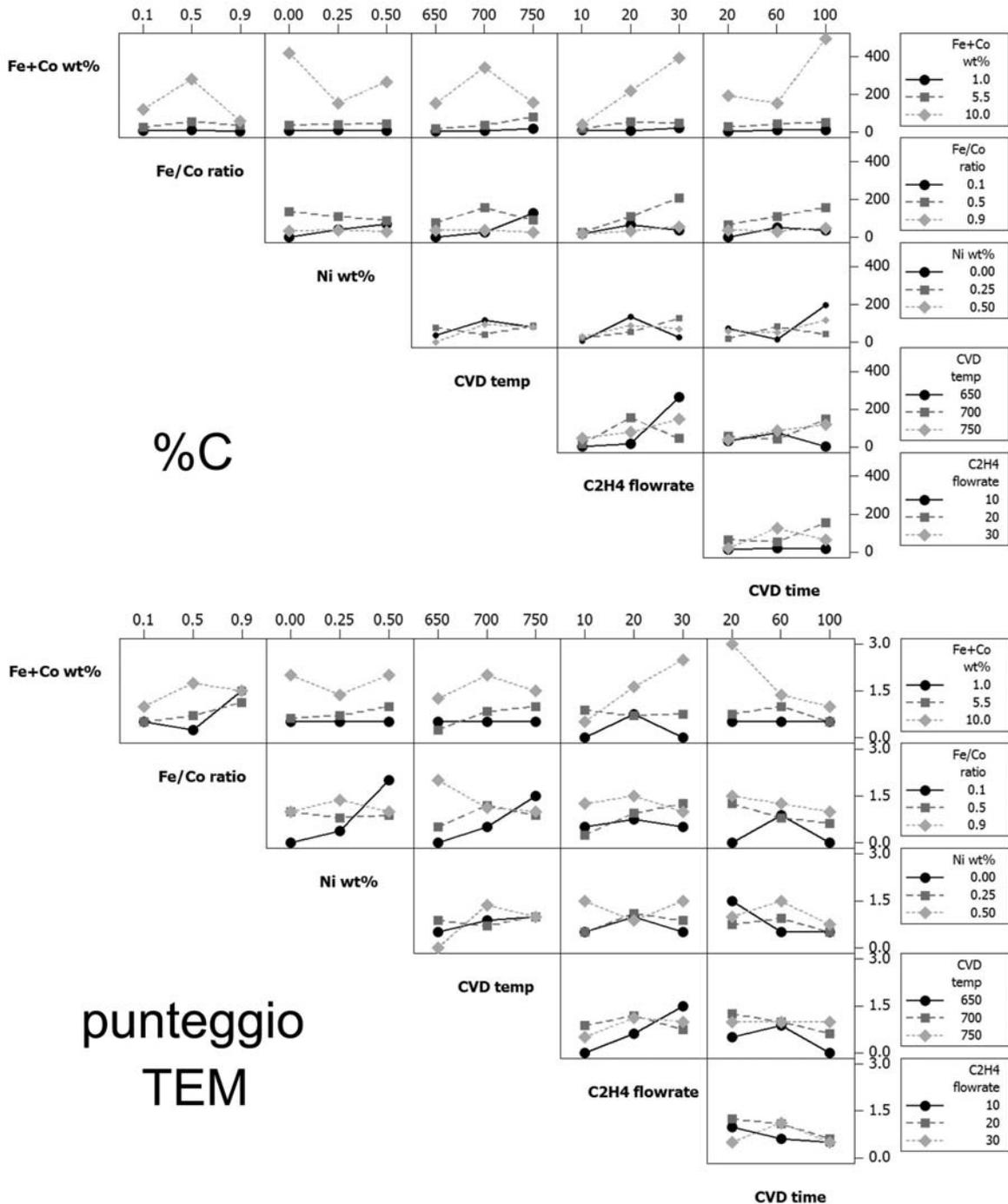


Fig. 6.3 Grafici di interazione che mostrano l'influenza combinata per ogni coppia di parametri di processo sulla resa in carbonio (C%) e sulla qualità (punteggio TEM).

In questa rappresentazione è particolarmente interessante notare che gli effetti dei parametri sulla resa in carbonio (C%) e sulla qualità (punteggio TEM) possono essere contrastanti. Per esempio, confrontando le curve relative ai campioni con contenuto variabile di Fe+Co si nota che al variare del rapporto Fe/Co il punteggio TEM prima aumenta e poi diminuisce per il campione contenente il 10% in peso di Fe+Co mentre per il campione all'1% prima diminuisce e poi aumenta, ed infine

per il 5.5% aumenta progressivamente. Esaminando invece il solo campione contenente il 10% in peso di Fe+Co si nota che all'aumentare del tempo di reazione la resa (C%) diminuisce inizialmente per poi aumentare mentre il punteggio TEM diminuisce progressivamente. Inoltre, se si confrontano gli effetti sul punteggio TEM della coppia di parametri rapporto molare Fe/Co e temperatura CVD si nota che l'aumento della temperatura di reazione ha un effetto benefico sulla qualità del prodotto quando il rapporto molare Fe/Co è basso mentre ha un effetto sfavorevole quando il rapporto molare Fe/Co è alto.

Allo scopo di trovare il valore ottimale di tutte e sei le variabili studiate i valori di %C e di punteggio TEM, riportati nella tabella 6.1, sono stati fittati con funzioni quadratiche. I risultati seguono lo schema generale definito dalle equazioni:

$$C\% = -10554.7 + \sum_{i=1}^6 \alpha_i^{C\%} a_i + \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \beta_{ij}^{C\%} a_i \cdot a_j \quad (6.2)$$

$$TEM = -79.97 + \sum_{i=1}^6 \alpha_i^{TEM} a_i + \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^6 \beta_{ij}^{TEM} a_i \cdot a_j \quad (6.3)$$

dove a_1 - a_6 sono i parametri studiati, percentuale in peso Fe+Co, rapporto molare Fe/Co, contenuto percentuale Ni, temperatura CVD ($^{\circ}$ C), flusso di C_2H_4 (mL/min) e tempo CVD (minuti) rispettivamente, mentre $\alpha_i^{C\%}$, $\beta_{ij}^{C\%}$, α_i^{TEM} e β_{ij}^{TEM} sono i coefficienti lineari e quadratici della rispettiva superficie di risposta fittata. I risultati, cioè i valori numerici di questi coefficienti, sono riportati nelle tabelle 6.2, 6.3 e 6.4.

Tab. 6.2 Coefficienti lineari delle superfici di risposta fittate per C% e per il punteggio TEM, utilizzando le equazioni 6.2 e 6.3.

i	1	2	3	4	5	6
$\alpha_i^{C\%}$	-58.5	1692.9	-279.4	28.8	45.5	-11.5
α_i^{TEM}	-0.2684	24.4271	-6.3472	0.1923	0.396	-0.0251

Tab 6.3 Coefficienti quadratici della superficie di risposta fittata per C% utilizzando l' equazione 6.2.

$\beta^{C\%}_{ij}$	j					
	1	2	3	4	5	6
1	3.9	-8.1	-33.1	0.0	1.9	0.4
2		-394.2	-183.9	-1.7	1.5	-0.4
3			152.3	0.7	2.4	-1.6
4				0.0	-0.1	0.0
5					0.1	0.0
6						0.0

Tab. 6.4 Coefficienti quadratici della superficie di risposta fittata per il punteggio TEM utilizzando l' equazione 6.3.

β^{TEM}_{ij}	j					
	1	2	3	4	5	6
1	0.0158	-0.0694	0.0000	0.0003	0.0111	-0.0028
2		0.6944	-5.0000	-0.0313	-0.0156	-0.0078
3			2.4444	0.0100	0.0000	0.0188
4				-0.0001	-0.0005	0.0001
5					-0.0026	0.0003
6						-0.0001

Le superfici di risposta a sei dimensioni fittate per C% e per punteggio TEM, utilizzando le equazioni 6.2 e 6.3 rispettivamente, sono mostrate in una proiezione a due dimensioni in figura 6.4.

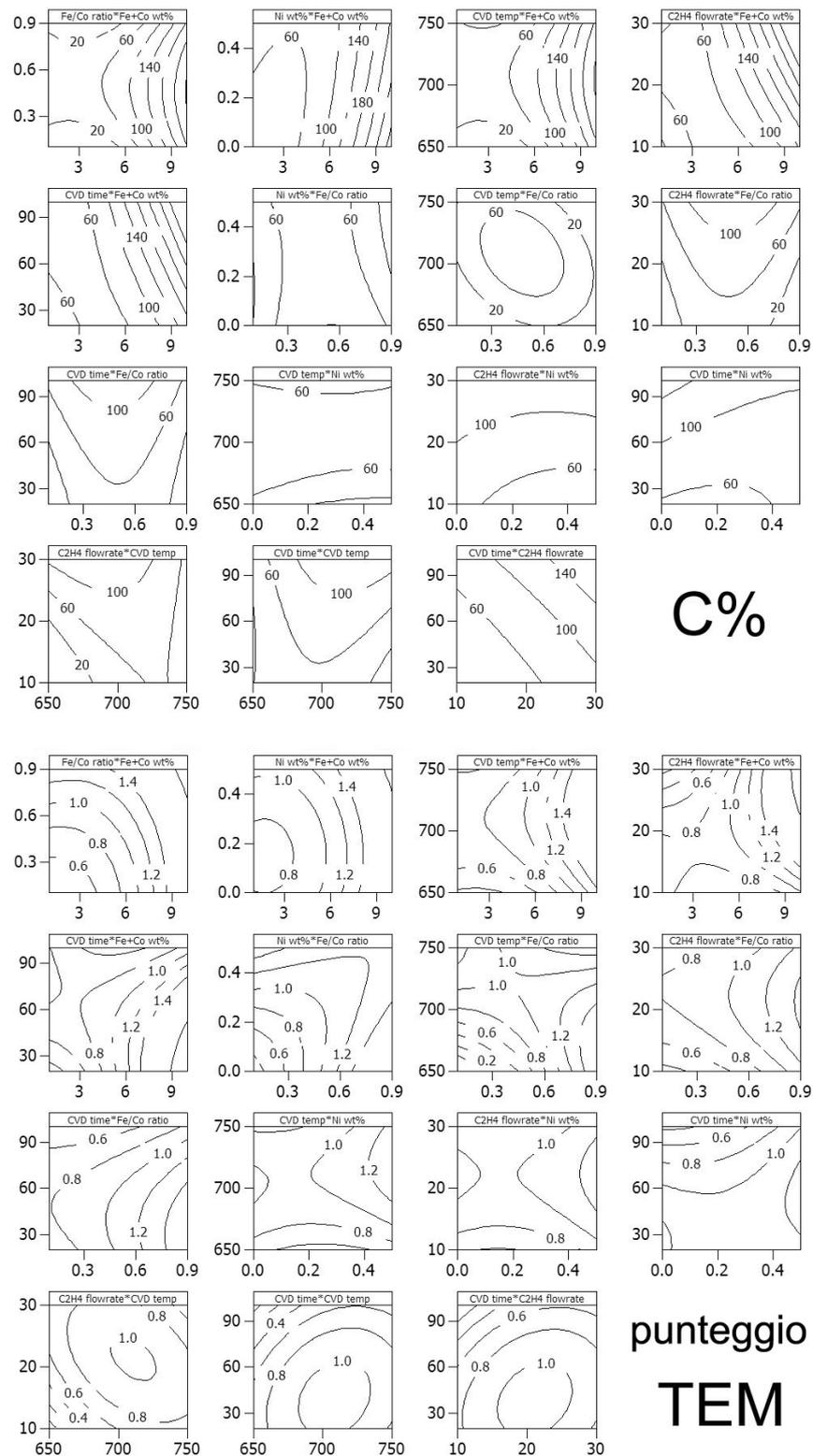


Fig. 6.4 Curve di livello delle superfici di risposta fittate per C% e punteggio TEM. Ogni grafico mostra il comportamento del sistema in funzione di due variabili, con le altre quattro impostate ai loro valori medi: contenuto percentuale di Fe+Co pari a 5.5%, rapporto molare Fe/Co 1:1, contenuto percentuale di Ni pari a 0.25, temperatura CVD pari a 700°C, flusso C_2H_4 pari a 20 mL/min, tempo CVD pari a 60 min.

Un set di parametri capace di massimizzare o il C% od il punteggio TEM dovrebbe essere ottenuto analiticamente dalle equazioni 6.2 e 6.3. Poiché il nostro scopo è di ottimizzare la produzione dei MWCNT è necessario massimizzare simultaneamente entrambe le risposte, ossia la resa in carbonio e la qualità dei nanotubi. Tale obiettivo è stato raggiunto mappando linearmente entrambi i regimi $0 < C\% < 700$ e $0 < TEM < 3$ riscalandolo nell'intervallo $0 \dots 1$. Il valore riscaldato è stato denotato come la "desiderabilità" (D) di un certo set di parametri rispetto alla risposta studiata, e la desiderabilità composita (D_{comp}) di un set di parametri è stata definita come la combinazione lineare dei valori D individuali. Questo è un approccio di tipo generale per ridurre la dimensionalità di un problema di ottimizzazione simultanea ad una sola dimensione, ovvero trovare il set di parametri che massimizzano D_{comp} .

Nel nostro caso il valore ottimale è stato trovato corrispondere a Fe+Co = 10%, rapporto in moli Fe/Co = 0.8922, Ni = 0%, $T_{CVD} = 654^\circ\text{C}$, flusso $\text{C}_2\text{H}_4 = 30 \text{ mL/min}$ e $t_{CVD} = 85.6 \text{ min}$. Questo set di dati ha dato un valore massimo di D_{comp} di 0.765 e prevedeva come risultato C% = 488.1 e punteggio TEM = 2.66 per le risposte ottimizzate. Sia i parametri che i valori previsti di C% e punteggio TEM sono simili a quelli usati nella prova 30 che può quindi essere considerata come la convalida sperimentale dei parametri ottimizzati.

I risultati ottenuti indicano che i catalizzatori aerogel FeCo(Ni)-SiO₂ consentono di ottenere nanotubi con alte rese e qualità, anche se un confronto quantitativo con le performance riportate in letteratura per catalizzatori di composizione simile non è semplice, in quanto sono diverse le condizioni di sintesi e di crescita. In particolare, una resa massima del 200% è stata ottenuta per leghe FeCo supportate su zeoliti con un carico di lega del 5%,¹⁸⁴ e una resa del 60% è stata raggiunta con catalizzatori costituiti da leghe FeCo su silice templata mesoporosa con un carico di metallo del 2.5%.¹⁸³ CNT a parete doppia (DWCNT) sono stati ottenuti selettivamente da Ramesh et al.¹⁸³ mentre nel nostro studio sono stati ottenuti MWCNT, come atteso in base alle dimensioni delle particelle dei catalizzatori e alla temperatura relativamente bassa impiegata nel processo CVD. SWCNT (con rese dell'80%) sono stati ottenuti su nanocompositi aerogel preparati per co-gelazione¹⁹⁶ costituiti da Fe e Mo dispersi su allumina. È da notare che nei

campioni studiati si sono osservati solo nanotubi di carbonio con grado di uniformità ed omogeneità dipendente dalla composizione del catalizzatore e dalle condizioni di deposizione; le analisi TEM e XRD non hanno evidenziato la presenza di depositi carboniosi o grafitici significativi. Questo risultato conferma l'efficacia dei catalizzatori studiati ed in particolare può essere imputato alla estesa porosità e all'elevata area superficiale degli aerogel che viene mantenuta anche ad alta temperatura. Il collasso della struttura porosa della silice è infatti spesso responsabile della grafitizzazione.¹⁸³

6.1.1.2 Conclusioni

Riassumendo i risultati dei test catalitici, si è riscontrato che un buon catalizzatore costituito da metalli di transizione dispersi in SiO₂ aerogel per la crescita CVD di MWCNT dovrebbe contenere un alto carico (10% in peso) di ferro e cobalto in rapporti pressoché equimolecolari, non contenere nichel e operare a temperature relativamente basse (650-700°C) ed ad alti flussi di sorgente di carbonio per un rendimento ottimale. L'unicità di questo lavoro è che dimostra come le variabili connesse con il catalizzatore e quelle connesse con il processo CVD possono essere simultaneamente ottimizzate mediante DOE.

Infatti, il principale risultato di questo lavoro è stato quello di aver dimostrato che combinando il DOE con un controllo preciso della struttura di catalizzatori costituiti da metalli di transizione supportati su aerogel è possibile portare a termine ottimizzazioni complesse nelle quali tutte le variabili sono ottimizzate simultaneamente. È possibile anticipare che l'attuale espansione del campo della catalisi eterogenea basata su nanoparticelle preformate¹⁹⁷⁻¹⁹⁹ aprirà numerose opportunità per lo sfruttamento di questo concetto.

6.1.2 Evoluzione Strutturale dei Nanotubi al Variare del Carico del Catalizzatore

La sintesi di CNT svolta in collaborazione con il Dipartimento di Chimica dell'Università La Sapienza di Roma è stata principalmente finalizzata allo studio della correlazione tra morfologia dei nanotubi prodotti e caratteristiche del catalizzatore impiegato, che può fornire anche informazioni sui meccanismi di nucleazione e crescita dei CNT. A tale scopo si è fatto uso soprattutto della microscopia elettronica in trasmissione ed in particolare di quella in alta risoluzione. Anche in questo caso sono stati utilizzati come catalizzatori i nanocompositi aerogel FeCo-SiO₂ utilizzando il metodo CVD per la sintesi dei CNT. I catalizzatori impiegati presentavano differente carico di fase dispersa e quindi, come mostrato nel capitolo 4, diverse dimensioni delle nanoparticelle di lega disperse nella matrice di silice. In questo modo è stato possibile studiare l'influenza delle dimensioni delle particelle di catalizzatore sulle caratteristiche dei nanotubi prodotti. In particolare, si è cercato di trovare condizioni ottimali per l'ottenimento, oltre che di MWCNT, anche di SWCNT che sono in genere favoriti dalla presenza di particelle di catalizzatore di pochi nanometri.

6.1.2.1 Condizioni Sperimentali

I test catalitici sono stati effettuati conducendo la reazione CVD alla temperatura di 600°C, utilizzando metano (CH₄) come sorgente di carbonio. Il flusso di CH₄ utilizzato è stato di 5 mL/min ed è stato impiegato uno spettrometro di massa al fine di seguire la variazione del segnale di CH₄ e H₂ in uscita dal reattore.

Sono stati sperimentati in successione catalizzatori aerogel con carico di fase dispersa del 10%, 3% e 1% in peso, tutti aventi rapporto stechiometrico Fe:Co di 1:1, in cui le dimensioni medie delle nanoparticelle di lega FeCo risultano, dalle analisi XRD e TEM, di circa 9-10 e 2-3 nm per i campioni al 10% e 3% rispettivamente, mentre sono al limite della rivelabilità per il campione all' 1% (capitolo 4).

6.1.2.2 Risultati

6.1.2.2.1 Catalizzatore Aerogel FeCo-SiO₂ al 10%

Il test di decomposizione catalitica del metano sull'aerogel FeCo-SiO₂ al 10% mostra che questo catalizzatore è attivo a 600°C (figura 6.5). I grafici in figura 6.5A e B riportano rispettivamente la conversione come $(\text{CH}_4 \text{ abbattuto} / \text{CH}_4 \text{ in ingresso}) \cdot 100$ e la velocità di reazione come grammi di C prodotti al secondo in funzione del tempo. In entrambi i grafici viene inoltre riportato l'andamento della temperatura insieme a 2 curve ottenute elaborando 2 segnali diversi, ossia le intensità ioniche misurate allo spettrometro di massa per il CH₄ e per l'H₂. Come si può vedere, è presente una modesta ma pienamente rivelabile attività catalitica che, non inizia immediatamente, ma dopo qualche ora ed in modo improvviso, per poi scendere lentamente fino ad esaurirsi in maniera praticamente completa dopo circa 40 ore. Il peso del catalizzatore aerogel utilizzato era di 64 mg mentre il C depositato è risultato essere 45 mg che, secondo l'equazione 6.1, corrisponde a una resa C% del 70%.

L'elevata resa è confermata dall'immagine TEM (figura 6.6), che mostra inoltre che i nanotubi prodotti sono MWCNT di buona qualità aventi un distribuzione dei diametri omogenea.

Inoltre sono stati osservati anche nanotubi di forma elicoidale che, come detto nel paragrafo 5.1.2.1, si osservano di solito con l'utilizzo di catalizzatori di cobalto metallico su silice¹⁴⁴ (figura 6.7).

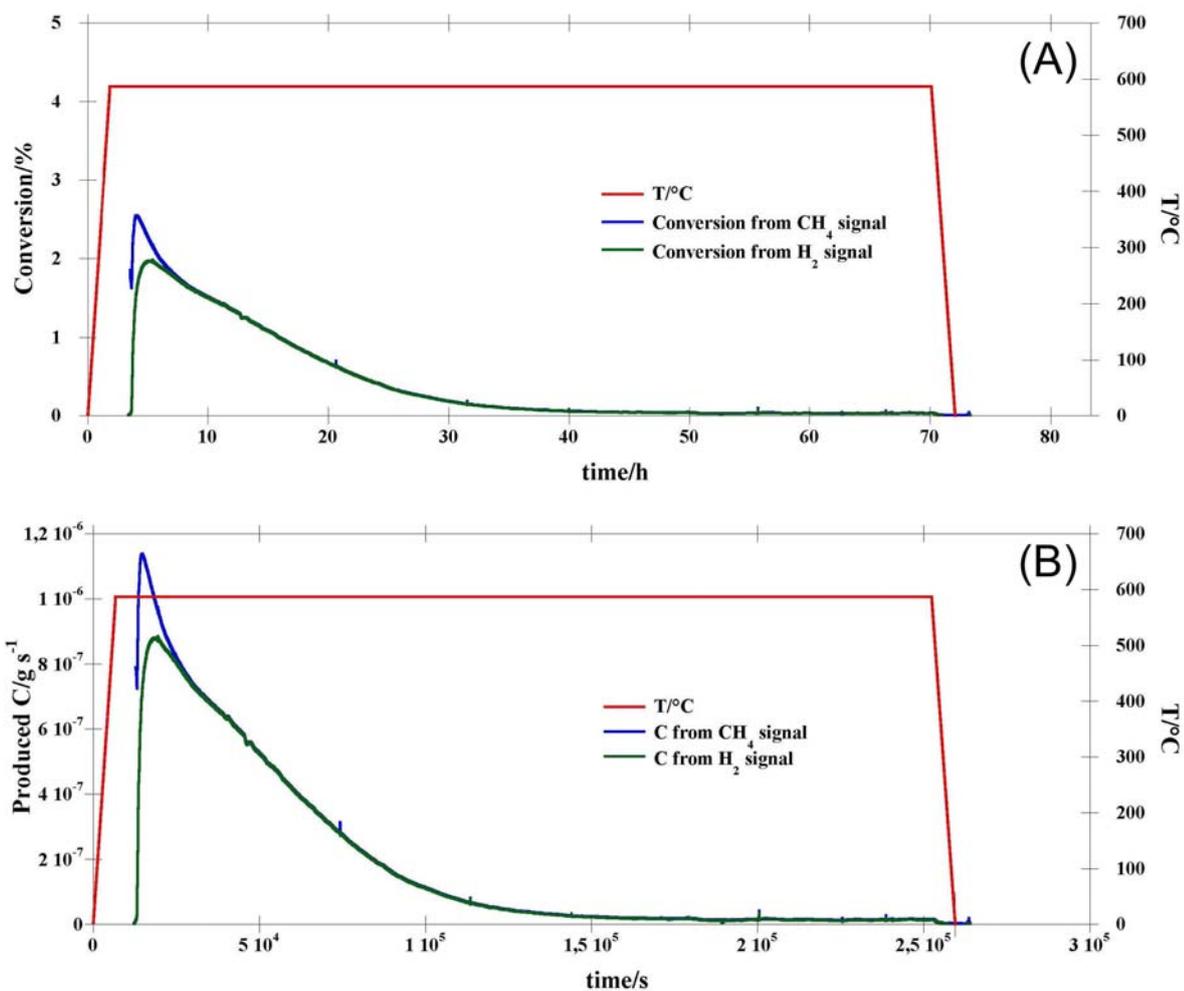


Fig. 6.5 Attività catalitica del catalizzatore FeCo-SiO₂ al 10% in termini di conversione (A) e velocità di reazione (B).

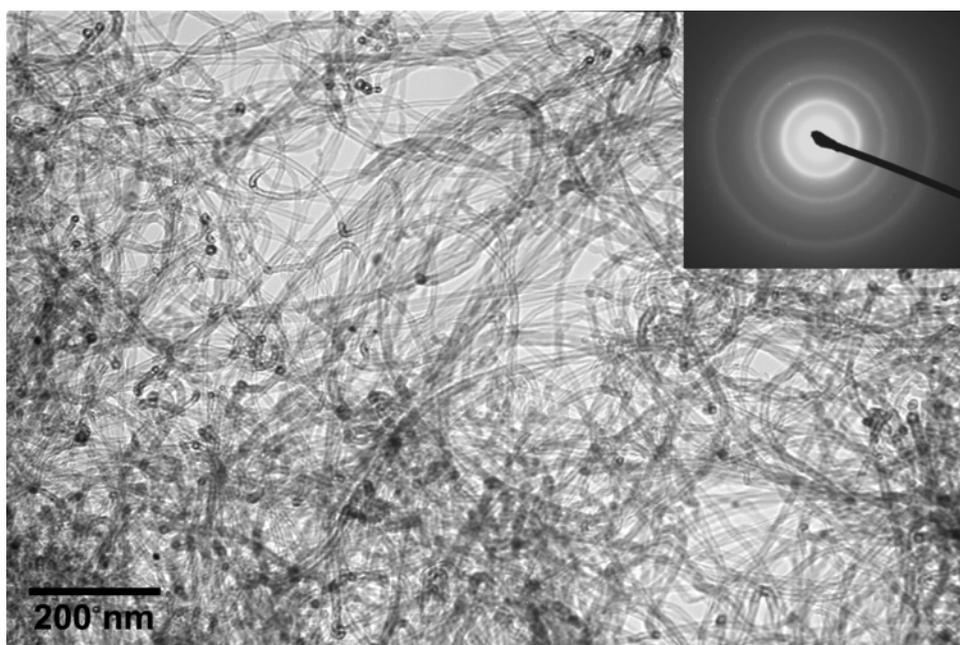


Fig. 6.6 Immagine TEM dei nanotubi prodotti utilizzando FeCo-SiO₂ al 10% come catalizzatore e corrispondente immagine di diffrazione.



Fig. 6.7 Nanotubi a struttura elicoidale osservati impiegando il catalizzatore di FeCo-SiO₂ al 10%.

Il processo di purificazione è stato eseguito sia con un attacco con HF, che elimina contemporaneamente sia la matrice di SiO₂ che le particelle di catalizzatore esposte, che con un attacco con HCl 1:1 che rimuove le particelle di catalizzatore esposte seguito da un attacco con NaOH concentrata a caldo per eliminare la matrice di silice. Questi trattamenti lasciano comunque una certa frazione di nanoparticelle intrappolate all'interno dei CNT. In questo modo si ottengono nanotubi "funzionalizzati" con nanoparticelle magnetiche²⁰⁰⁻²⁰⁴ su cui sono in corso le prime misure magnetiche.

Le analisi HREM dei CNT prodotti con l'aerogel al 10% (non purificati) mostrano in dettaglio la struttura delle pareti. Si nota chiaramente (figure 6.8C e D) che le pareti sono disposte parallelamente all'asse di crescita del nanotubo e i nanotubi sembrano crescere sia con il meccanismo base-growth (figura 6.8B) che tip-growth (figura 6.8A). Si notano inoltre particelle di catalizzatore intrappolate all'interno dei nanotubi che assumono la particolare forma allungata dovuta al fenomeno di elongazione-contrazione delle nanoparticelle durante il processo di crescita del nanotubo (figure 6.8C e D) in accordo con il meccanismo di crescita che implica la diffusione superficiale degli atomi di carbonio e del catalizzatore.²⁰⁵ I MWCNT presentano mediamente un numero di pareti pari a 12.

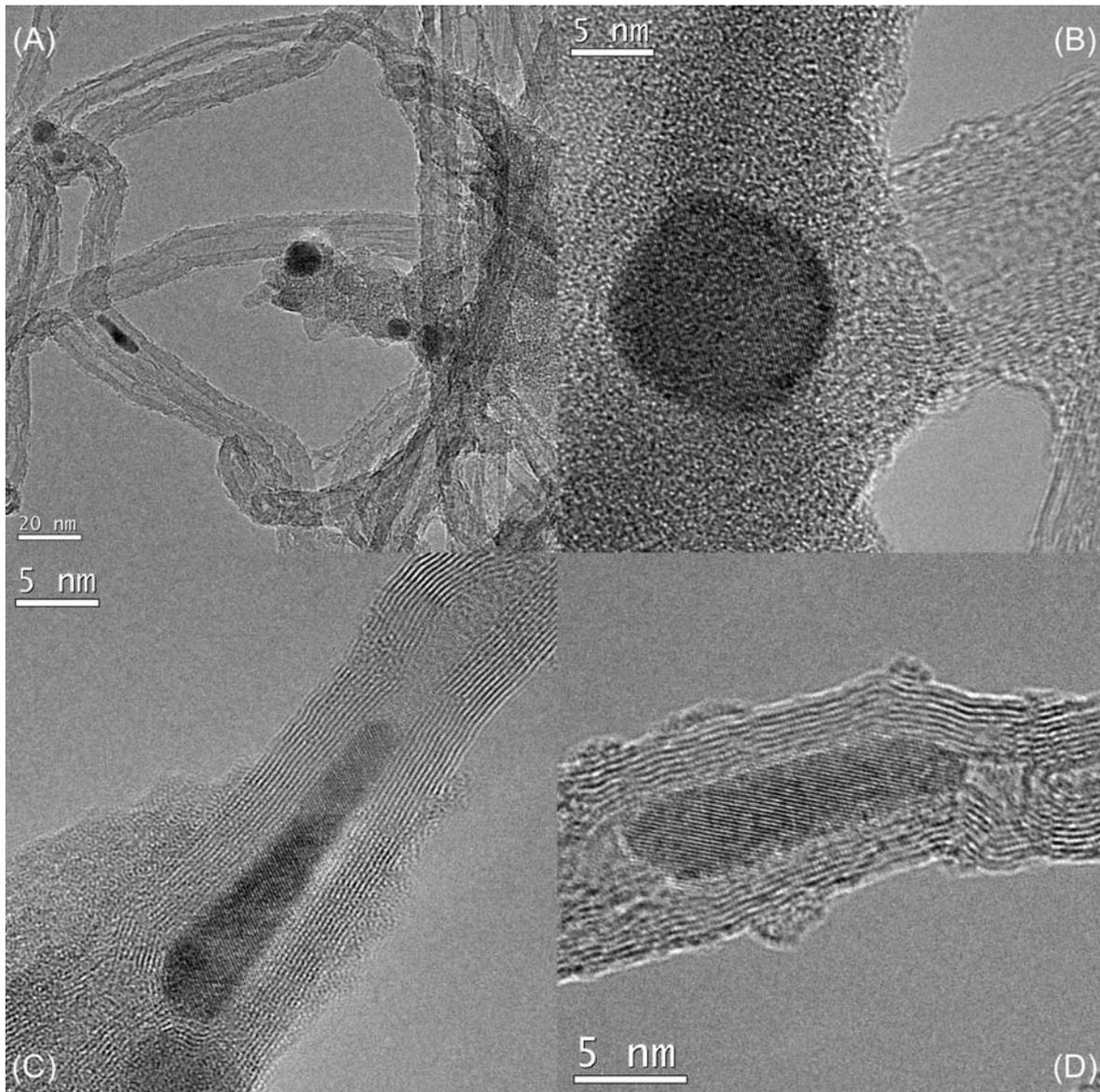


Fig. 6.8 Immagini HREM che mostrano: particelle di catalizzatore disposte alla fine del nanotubo ed al suo interno (A), nanotubi che crescono secondo il meccanismo base-growth (B) e disposizione delle pareti dei MWCNT parallelamente rispetto all'asse di crescita del nanotubo (C, D).

Per studiare l'eventuale variazione della composizione chimica delle particelle di catalizzatore in seguito al processo catalitico sono state effettuate analisi EDX sul campione non purificato (figura 6.9).

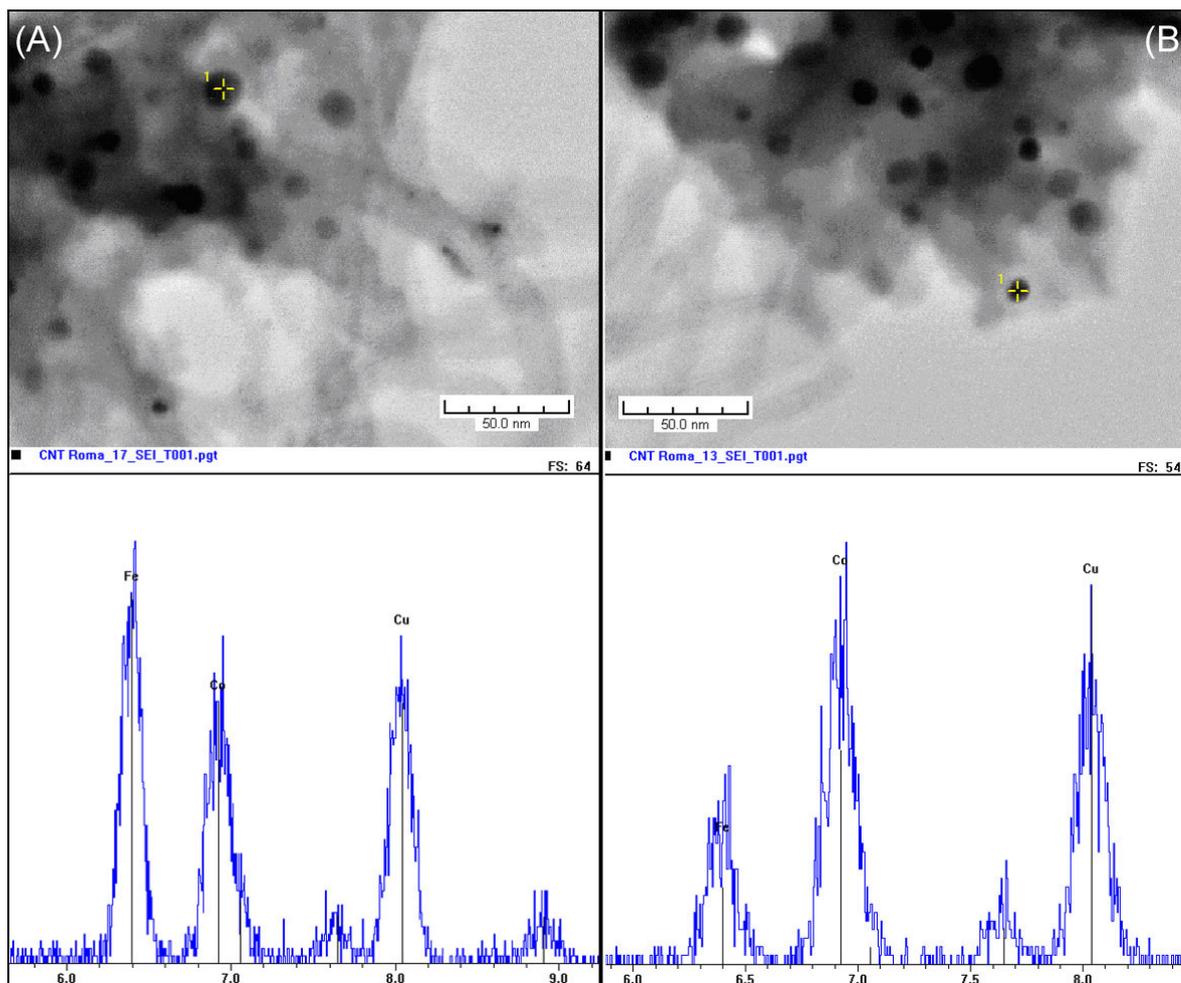


Fig. 6.9 Analisi EDX su due nanoparticelle di lega osservate nel campione di nanotubi non purificato prodotto con il catalizzatore di FeCo-SiO₂ al 10%. Il picco del Cu è dovuto alla griglia utilizzata.

Su dieci nanoparticelle osservate 9 presentano una rapporto stechiometrico tra Fe e Co di circa 1:1 (figura 6.9A) mentre in un solo caso si è osservato una prevalenza del Co (figura 6.9B). Quindi sembrerebbe che in questo caso le nanoparticelle di catalizzatore non subiscano alcun cambiamento nella composizione, processo osservato con l'utilizzo di catalizzatori contenenti nanoparticelle di Ni.²⁰⁶

6.1.2.2.2 Catalizzatore Aerogel FeCo-SiO₂ al 3%

Il secondo catalizzatore testato è stato un aerogel FeCo-SiO₂ con un minore carico di lega (3%) in cui le dimensioni medie delle nanoparticelle sono di circa 2-3 nm.

Le immagini TEM riportate in figura 6.10 mostrano che anche in questo caso i nanotubi prodotti sono a parete multipla e con una stretta distribuzione delle dimensioni. Inoltre nel riquadro si può notare che anche in questo caso si è riscontrata la presenza di nanotubi di forma elicoidale.

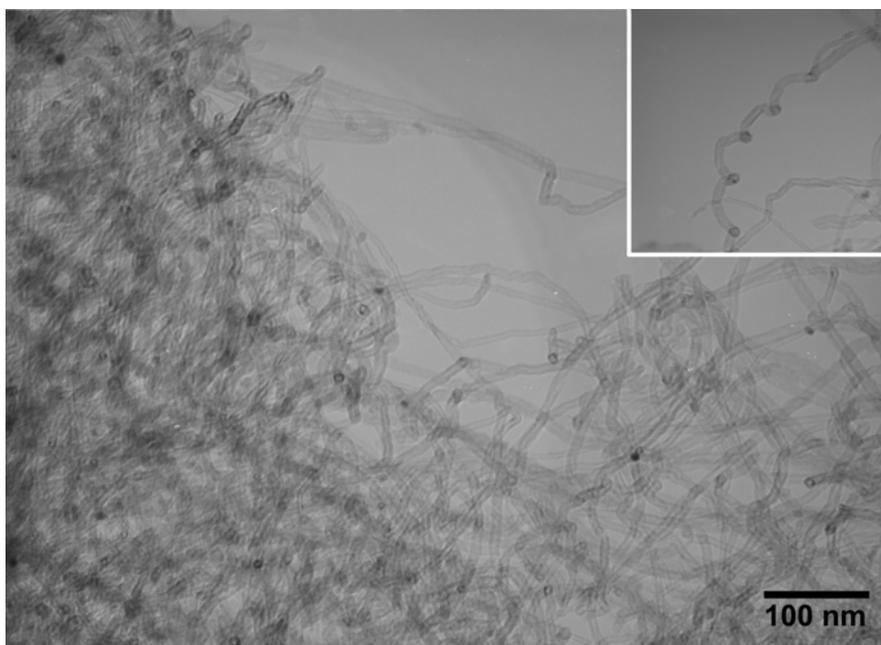


Fig. 6.10 Immagine TEM dei nanotubi prodotti utilizzando l'aerogel FeCo-SiO₂ al 3%. Nel riquadro: nanotubi a struttura elicoidale.

Dall'analisi delle immagini HREM (in questo caso effettuate su campione purificato), figura 6.11, è evidente che anche impiegando il catalizzatore FeCo-SiO₂ al 3% le pareti dei MWCNT sono allineate all'asse del nanotubo. La differenza sostanziale rispetto ai nanotubi prodotti con il catalizzatore FeCo-SiO₂ al 10% sta nel fatto che il numero medio di pareti scende a 7.

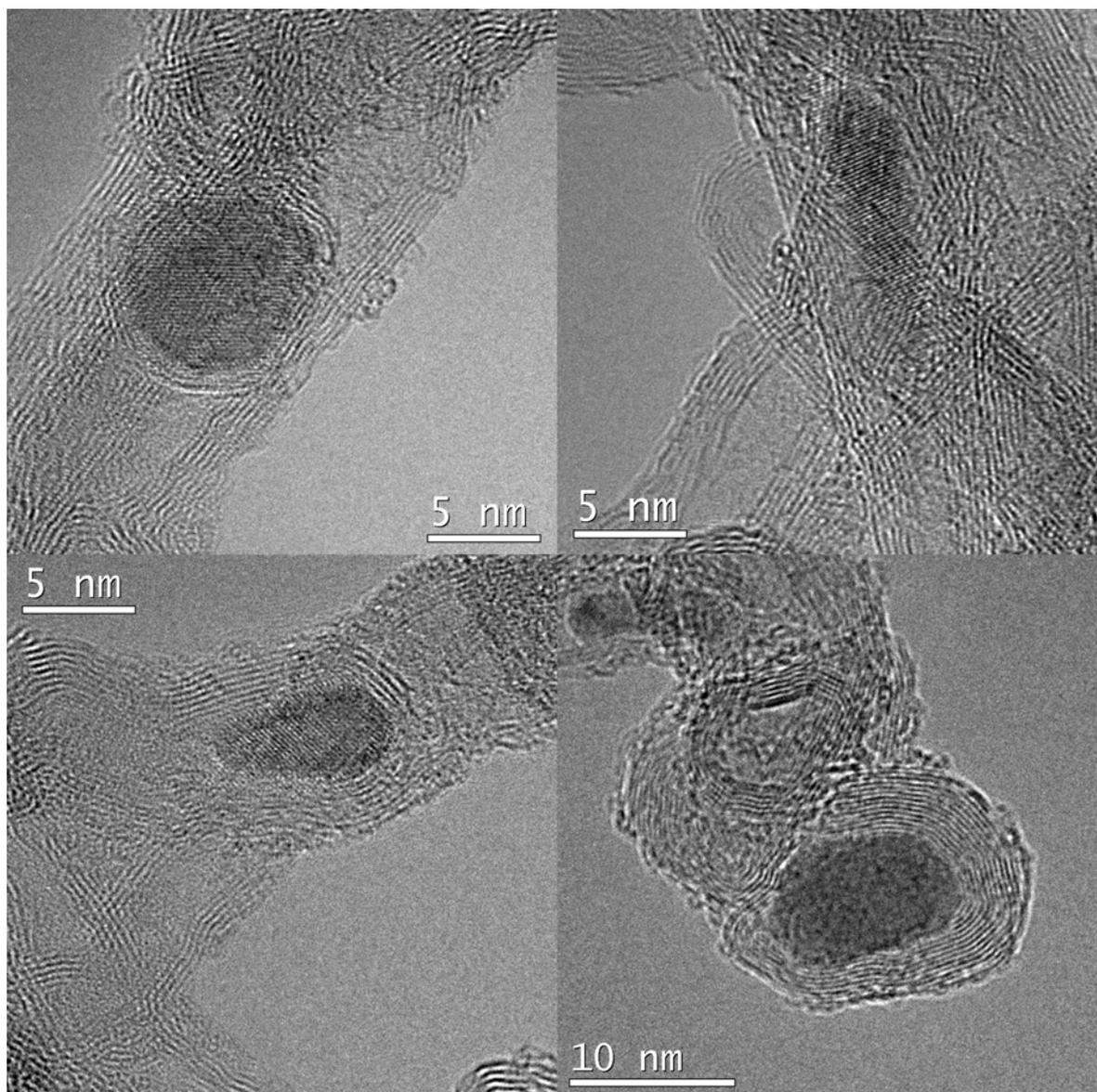


Fig. 6.11 Immagini HREM di alcune porzioni dei nanotubi prodotti con il catalizzatore aerogel FeCo-SiO₂ 3%.

L'analisi EDX sul campione, in questo caso purificato, ha mostrato che, diversamente dal caso precedente, su dieci nanoparticelle osservate c'è una prevalenza più o meno marcata del Co rispetto al Fe (figura 6.12).

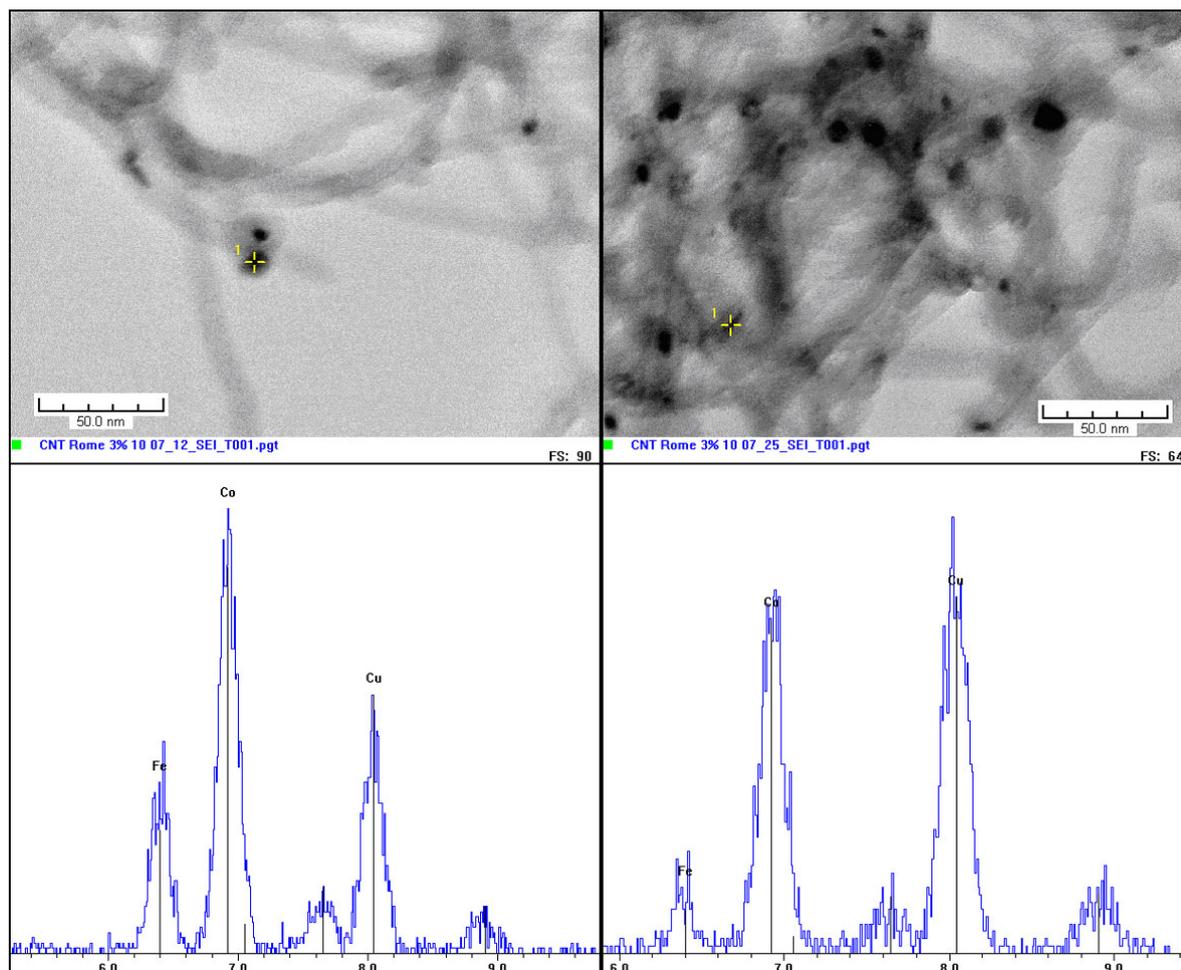


Fig. 6.12 Analisi EDX su due nanoparticelle di lega osservate nel campione di nanotubi prodotto con il catalizzatore di FeCo-SiO₂ al 3% dopo trattamento di purificazione.

6.1.2.2.3 Catalizzatore Aerogel FeCo-SiO₂ al 1%

Come detto in precedenza, una delle condizioni favorevoli per ottenere nanotubi a parete singola (SWCNT) è l'uso di catalizzatori con particelle di dimensioni di pochi nanometri. Pertanto, al fine di testare la possibilità di ottenere SWCNT è stato usato come catalizzatore il nanocomposito aerogel FeCo-SiO₂ al 1% in peso che, come riportato nel capitolo 4, presenta nanoparticelle molto piccole, al limite di rivelabilità del TEM, seppure accompagnate da alcune particelle più grandi (la cui presenza è da imputare a una certa disomogeneità di questo campione).

Le immagini TEM e HREM del prodotto ottenuto dai test catalitici, figura 6.13a, indicano chiaramente che non si ha produzione di nanotubi. Tuttavia si è potuto riscontrare sulla superficie delle nanoparticelle di catalizzatore più grandi la

formazione dei primi strati di grafene che costituiscono la struttura grafica dei nanotubi di carbonio (figure 6.13b, c, d).

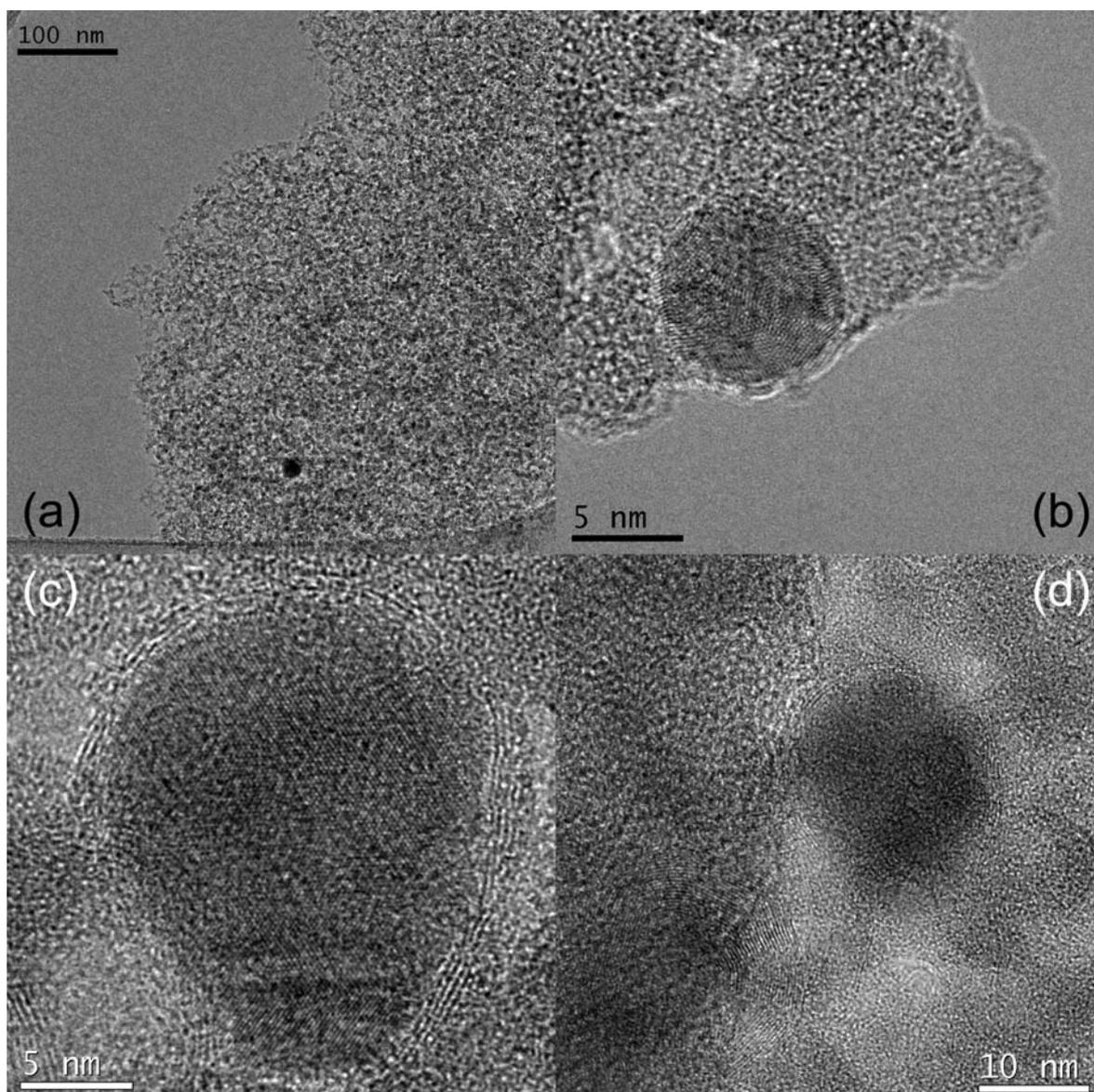


Fig. 6.13 Immagini TEM e HREM del prodotto, non purificato, ottenuto dai test catalitici effettuati utilizzando il catalizzatore aerogel FeCo-SiO₂ 1%.

6.1.2.3 Conclusioni

I risultati dei test catalitici rivelano che le dimensioni delle particelle metalliche del catalizzatore influenzano la morfologia dei nanotubi prodotti: al diminuire delle dimensioni delle particelle di catalizzatore si osserva la diminuzione del numero medio delle pareti dei MWCNT prodotti. Il risultato principale di questo studio indica quindi che è possibile modulare il numero di pareti dei nanotubi mantenendo una resa relativamente alta.

L'assenza di nanotubi riscontrata impiegando il catalizzatore FeCo-SiO₂ all' 1% è probabilmente dovuta alla bassa quantità di fase cataliticamente attiva presente, che ovviamente si ripercuote in una bassa resa della reazione, accompagnata da una disomogeneità nella distribuzione delle dimensioni delle nanoparticelle.

Inoltre l'abbinamento delle analisi HREM ed EDX indica che queste tecniche potrebbero rivelarsi estremamente utili per proporre un'ipotesi sul meccanismo di nucleazione e crescita dei nanotubi. Su questo punto anche le immagini HREM del prodotto ottenuto con il catalizzatore FeCo-SiO₂ all' 1% possono fornire importanti informazioni sui meccanismi di nucleazione che si innescano nei primi istanti di formazione dei nanotubi.

Questo studio è ancora in fase di completamento. In particolare sono necessari ulteriori test per verificare se il diverso risultato ottenuto dall'analisi EDX sulle nanoparticelle di catalizzatore dopo la sintesi dei nanotubi ottenuti con i catalizzatori FeCo-SiO₂ al 3% e al 10%, sia da imputare al processo di purificazione, effettuato solo nel caso di uno dei campioni, o a un diverso meccanismo di reazione che si instaura con particelle di catalizzatore di diverse dimensioni.

6.2 SINTESI DI FISCHER-TROPSCH

6.2.1 Condizioni Sperimentali

6.2.1.1 Schema dell'Impianto

L'impianto utilizzato per le prove catalitiche, schematizzato in figura 6.14, è stato progettato appositamente per la sintesi Fischer-Tropsch presso i laboratori del Prof. Moggi del Dipartimento di Chimica Organica e Industriale dell'Università di Parma.

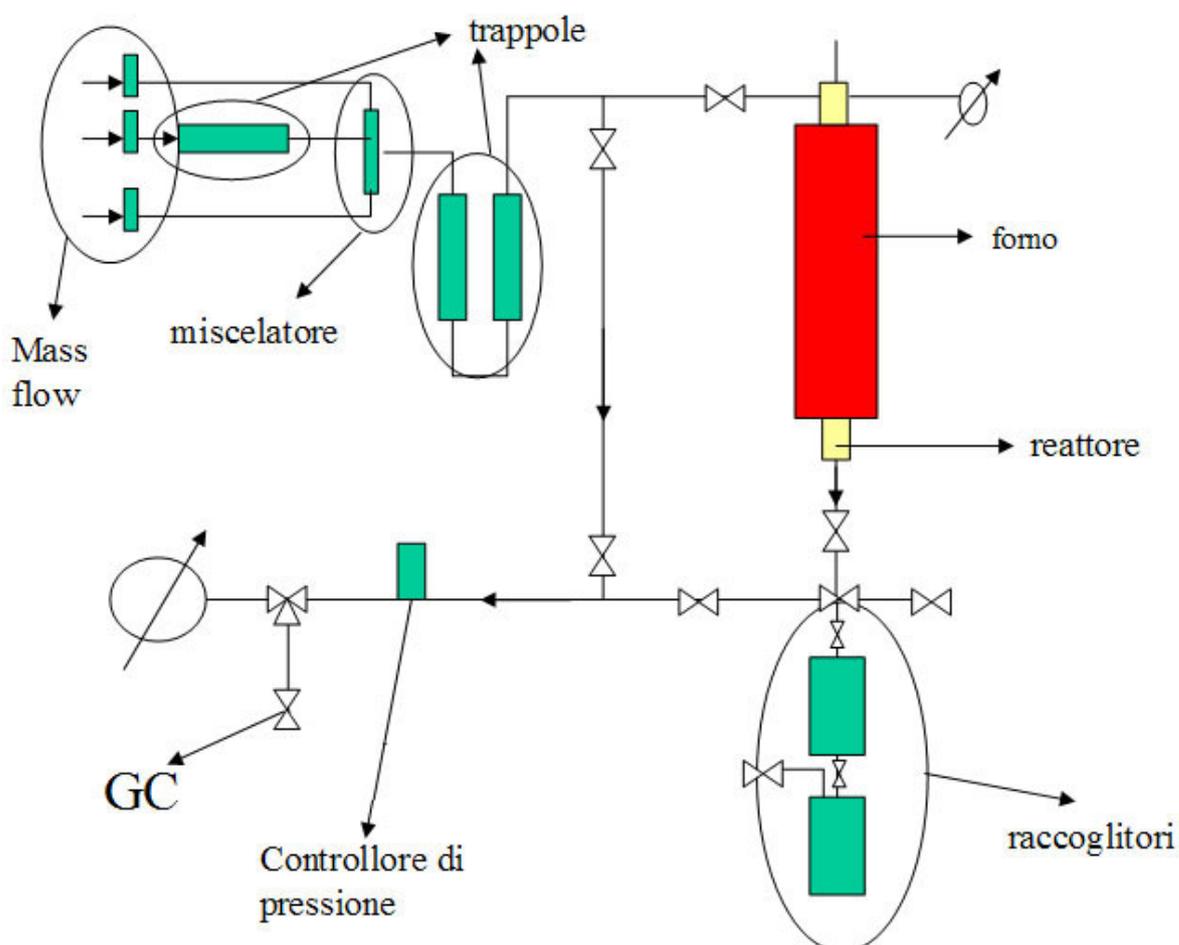


Fig. 6.14 Schema dell'impianto.

Esso è formato da:

- Tre regolatori di flusso (mass flow controller) dei gas alimentati (H_2 , CO, e N_2 usato come standard interno).
- Tre trappole: la prima sulla linea del CO, contenente carbone attivo, per eliminare tracce di carbonili, la seconda contenente setacci molecolari per eliminare eventuali tracce di acqua, mentre la terza ed ultima trappola è necessaria al fine di eliminare eventuali tracce di ossigeno dovute a difetti di tenuta delle linee a monte.
- Valvole: sono presenti in tutto l'impianto allo scopo di direzionare i flussi.
- Reattore: è di tipo tubolare in acciaio inox con un diametro interno di 10 mm. È avvolto da una resistenza per il riscaldamento ed il tutto è isolato da una camicia di lana di vetro.
- Due raccoglitori: sono disposti in serie dopo il reattore. Il primo è dotato di una camicia atta a contenere il ghiaccio per la raccolta di prodotti condensabili; il secondo raccoglie i prodotti condensati nella prima trappola, permettendo il trasferimento in laboratorio dove potranno essere analizzati.
- Linea "by-pass": permette l'analisi dell'alimentazione gassosa escludendone il passaggio attraverso il reattore.
- Controllore di pressione: serve a mantenere all'interno dell'impianto una pressione costante di 20 bar.
- Flussimetro a bolla e contaltri: posti al termine dell'impianto, permettono di misurare, rispettivamente, la velocità di flusso istantanea e la velocità di flusso totale.
- Gas cromatografo: utilizzato per l'analisi dei flussi sia all'ingresso che in uscita. Il gascromatografo è un Dani 3400 con colonna Porapak Q (He come gas di trasporto) e rivelatore a conducibilità termica (TCD). Questa colonna permette l'analisi di CO, CO_2 , e idrocarburi fino a C_4 .

6.2.1.2 Analisi degli Idrocarburi Condensati

L'analisi dei prodotti condensati è stata effettuata mediante un gascromatografo Dani 87.40 HT dotato di una colonna capillare in silice fusa MEGA e un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID) per l'analisi dei prodotti C₇ e superiori. Il gascromatografo lavora con rampe di temperatura programmate ed utilizza He come gas di trasporto.

I calcoli sono basati su fattori gascromatografici ottenuti dall'analisi di miscele standard usando decalina-trans come standard interno.

Gli idrocarburi C₅ e C₆ sono stati calcolati per estrapolazione della retta costruita dai dati sperimentali in base alla funzione di Anderson-Schulz-Flory (ASF)²⁰⁷ riportata su scala logaritmica.

Un esempio della distribuzione dei prodotti ottenibili dal processo è mostrata nella figura 6.15, che riporta la frazione ponderale dell'idrocarburo avente n atomi di carbonio ($\ln(W_n/n)$) in funzione del numero di atomi di carbonio.

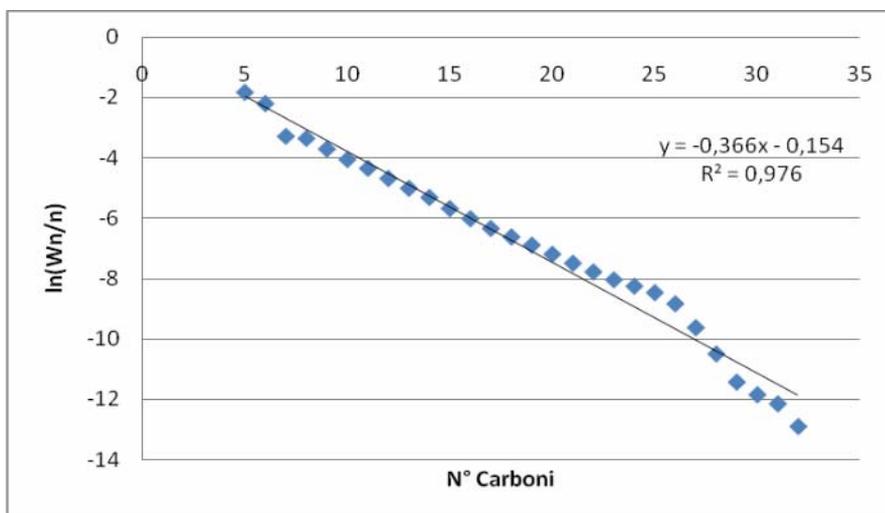


Fig 6.15 Distribuzione dei prodotti.

6.2.1.3 Funzionamento dell'Impianto

L'impianto per le prove catalitiche del processo Fischer-Tropsch è suddiviso in diverse aree:

- Area d'ingresso: dove i reagenti entrano nell'impianto e vengono purificati
- Area di reazione: costituita dal reattore
- Area di raccolta dei prodotti: nella quale vengono condensati e raccolti i prodotti
- Area di analisi
- Area di controllo: in cui vengono controllati tutti i parametri dell'impianto come temperatura, pressione, portata dei reagenti

I misuratori/regolatori di portata posti all'ingresso dell'impianto mantengono un rapporto H_2/CO costante, con un flusso orario totale di 15 l/h. Le correnti gassose di CO e H_2 vengono unite nel miscelatore. La miscela uscente, priva di impurità che potrebbero disattivare il catalizzatore, entra nel reattore. Tra la trappola a setacci molecolari ed il reattore è posta la linea di by-pass la quale, mediante una valvola, fa confluire la miscela di reazione direttamente al gascromatografo per le analisi.

Il catalizzatore si carica nel reattore diluito con SiO_2 in uguale quantità. Il riscaldamento avviene tramite una resistenza elettrica avvolta attorno al reattore e la temperatura viene controllata da una centralina e misurata con due termocoppie, una posta all'interno del reattore, mentre l'altra è posta nella camicia di isolamento. Quando la pressione e la temperatura all'interno del reattore hanno raggiunto i valori stabiliti, viene fatta fluire la miscela. I prodotti condensabili in uscita vengono raccolti mediante raffreddamento con ghiaccio nella prima trappola. I prodotti incondensabili e i reagenti non reagiti escono dall'impianto passando attraverso il regolatore di pressione e successivamente nel contaltri per arrivare all'uscita dell'impianto. L'analisi dei gas d'alimentazione e dei gas in uscita dall'impianto vengono eseguite grazie ad una valvola a tre vie che fa passare il flusso in uscita, o in entrata, attraverso il gascromatografo. Il regolatore di pressione fa fluire i gas solamente quando all'interno dell'impianto si è raggiunta

una pressione di 20 bar, in caso contrario la valvola si chiude in modo da permettere l'accumulo dei gas fino alla pressione impostata.

La procedura di fermata dell'impianto prevede la raccolta dei prodotti condensati all'interno del secondo raccoglitore per permetterne il trasporto in laboratorio dove verranno effettuate le analisi. Prima delle analisi si effettua una misura, tramite cilindro graduato, della fase organica e della fase acquosa che nel frattempo si sono separate. Viene poi analizzata la sola fase organica perché l'attuale messa a punto dell'impianto non consente ancora di esaminare la fase acquosa.

Condizioni di prova:

- Carica reattore: 5 g catalizzatore diluito con 5 g di gel di silice commerciale (Aldrich).
- Preriscaldamento fino alla temperatura di reazione in flusso di solo H₂.
- Flusso in reazione: 10 NI/h H₂ + 5 NI/h CO.
- Pressione reazione: 20 bar.

6.2.1.4 Valutazione Test Catalitici

Per la valutazione dei test catalitici si sono utilizzati diversi parametri:

- Conversione (Conv): è calcolata in base alla percentuale di CO che reagisce ed è ricavata dalla seguente formula:

$$\text{Conv} = \frac{Q_{\text{CO(in)}} - Q_{\text{CO(out)}}}{Q_{\text{CO(in)}}} \cdot 100$$

dove $Q_{\text{CO(in)}}$ è la portata molare del CO in entrata e $Q_{\text{CO(out)}}$ quella in uscita.

- Selettività (S_x): per un generico prodotto x, avente n atomi di carbonio, la selettività calcolata rispetto al CO è definita dalla seguente formula:

$$S_x = \frac{n \cdot Q_x}{Q_{CO(in)} - Q_{CO(out)}} \cdot 100$$

dove Q_x è la portata molare in uscita del generico prodotto x ed n è il numero di atomi di carbonio del prodotto in esame.

- Resa (R_x): riferita al CO, è il rapporto tra la portata molare del prodotto x in esame (Q_x) rispetto alla portata molare di CO entrante ($Q_{CO(in)}$):

$$R_x = \frac{n \cdot Q_x}{Q_{CO(in)}} \cdot 100$$

Le portate molari vengono calcolate moltiplicando i valori sperimentali per un fattore correttivo che tiene conto della variazione di flusso totale.

6.2.2 Test Catalitici

I test catalitici sono stati effettuati su un campione FeCo-SiO₂ al 10% di lega; in figura 6.16 ed in tabella 6.5 sono riportati l'andamento della conversione di CO e della selettività nell'intervallo di temperature studiato.

Il campione risulta attivo già a 180°C (pressione = 20 bar; rapporto H₂/CO = 2:1), dando anche una notevole formazione di prodotti condensati. A 200°C si osserva una elevata conversione ed un'alta selettività verso le frazioni C₂-C₄ ma accompagnata anche da una elevata selettività verso la CO₂. Un aumento della temperatura da 200 a 220°C produce solo un aumento relativamente modesto della conversione del CO.

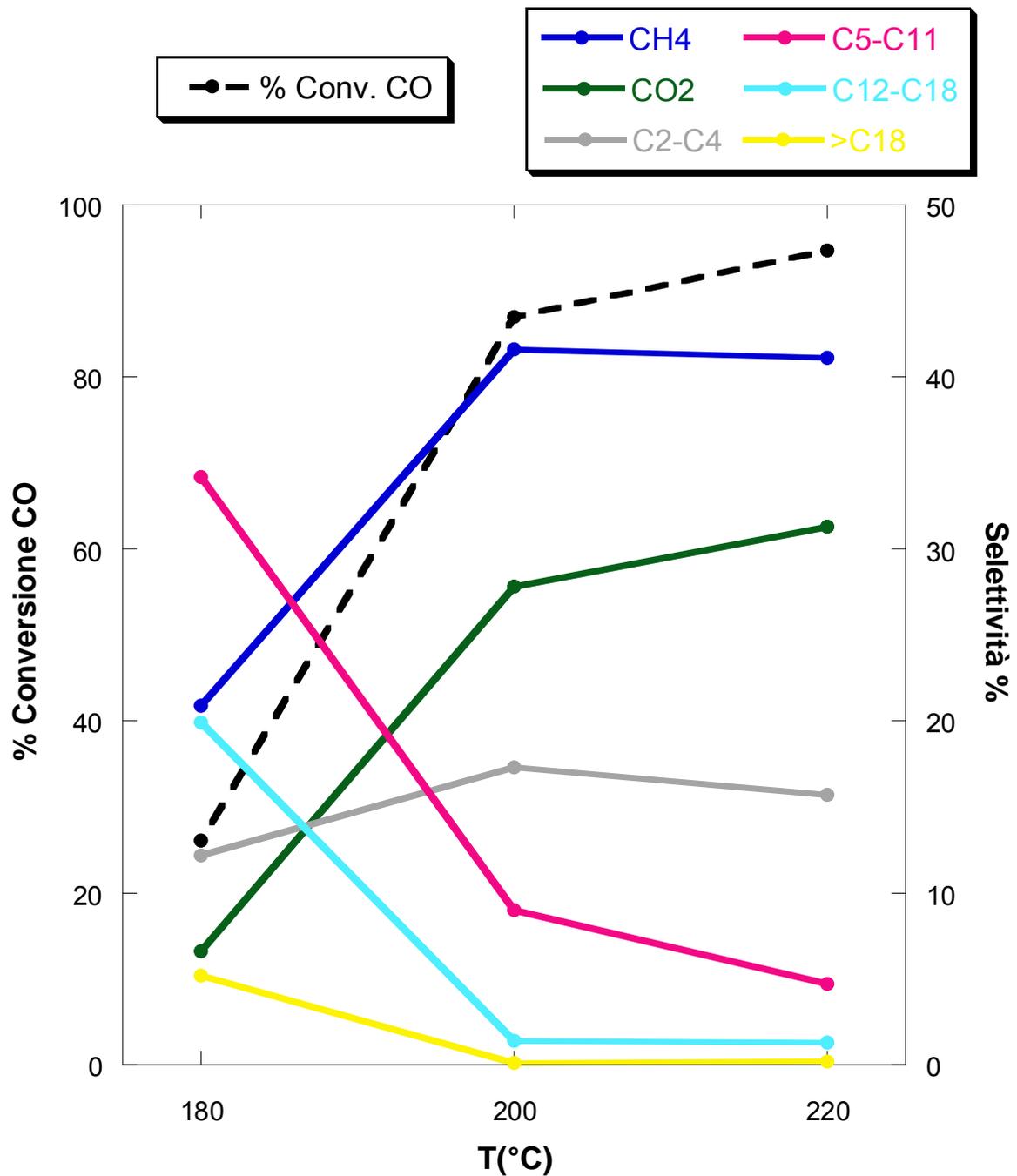


Fig. 6.16 Grafico conversione e selettività vs T (°C).

Il grafico della figura 6.16 indica che la temperatura ottimale dal punto di vista della conversione del CO è 200°C, con un valore di l'87%. Infatti, l'ulteriore aumento di temperatura a 220°C non è giustificabile dal punto di vista energetico in quanto porterebbe, come detto prima, solo ad un aumento limitato della

conversione del CO accompagnato inoltre da un aumento della selettività verso la CO₂ e una diminuzione verso la frazione C₂-C₄ e condensati.

Nella tabella 6.5 si riportano anche i valori di conversione e selettività ottenuti a 200°C utilizzando un rapporto CO/H₂ pari 1:1.5, simulando così un'alimentazione più simile a quella ottenibile in un biogas di sintesi, visto l'interesse che cominciano ad avere in prospettiva i processi BTL (Biomass to Liquid). Il confronto evidenzia una diminuzione della conversione indicando quindi che tale scelta non è conveniente.

Tab. 6.5 Valori di selettività e conversione al variare della temperatura e del rapporto CO/H₂.

T°(C)	% Conversione (CO)		CO:H ₂
180	26.1		1:2
200	87.0		1:2
220	94.7		1:2
200	63.0		1:1.5

T°(C)	Selettività (%)						Bilancio C
	CH ₄	CO ₂	C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₁₁ (benzine)	C ₁₂ -C ₁₈ (diesel)	> C ₁₈ (cere)	
180	20.9	6.6	12.2	34.2	19.9	5.2	99.0
200	41.6	27.8	17.3	9.0	1.4	< 0.1	97.1
220	41.1	31.3	15.7	4.7	1.3	0.2	94.3
200	23.8	12.5	15.1	13.1	3.0	0.1	67.6

Dalla tabella 6.5 si può notare che la somma delle selettività (bilancio C) non chiude al 100%. Questo è dovuto prima di tutto al fatto che non è stato possibile rilevare tutti i prodotti, a causa del metodo di raccolta e analisi dei prodotti ancora da mettere a punto sull'impianto. I dati sicuri sono quelli relativi ai prodotti gassosi, quindi la conversione di CO e le selettività a metano, CO₂ e idrocarburi C₂-C₄, frutto di analisi on-line. Il resto viene raccolto per condensazione ed è il prodotto medio di un'intera marcia (di solito 4 giorni) a condizioni di reazione costanti. Il condensato si separa in una fase organica e in una fase acquosa in cui si trovano i prodotti ossigenati. Come detto prima, alle condizioni attuali dell'impianto è possibile analizzare la sola fase organica, quindi alcoli ed altri sottoprodotti ossigenati, che nella Fischer-Tropsch si formano regolarmente, non possono essere osservati. Inoltre l'impianto è soggetto a qualche perdita in fase vapore,

quando si passa da 20 bar (pressione di reazione) a pressione atmosferica e si può perdere anche qualche prodotto pesante (cere) che solidificando rimane all'interno dell'impianto.

6.2.3 Conclusioni e Prospettive

Le prove catalitiche indicano che il catalizzatore ha attività catalitica nei confronti della reazione studiata.

Se si considera la resa, per esempio, delle sole benzine prodotte, le prove a 180 e 200°C ($\text{CO:H}_2 = 1:2$) danno come risultato 8.9% e 7.8% rispettivamente. Ma se si confrontano le rese della sola CO_2 prodotta si ottiene 1.7% a 180°C e ben 24.2% a 200°C. Quindi se lo scopo dei test catalitici è quello di ottenere un'alta selettività in benzine si opterebbe per la prova a 180°C che, rispetto a quella a 200°C, fornisce una resa leggermente superiore e produce una quantità minore di CO_2 , per di più a temperatura inferiore.

Conversioni di CO pari a 87% vengono raggiunte già a 200°C. I nanocompositi preparati sono molto selettivi per la formazione di frazioni C_2 ; sebbene questo non sia l'obiettivo principale del processo Fischer-Tropsch, tale elevata selettività può essere sfruttata per la produzione di etanolo.

Il fatto che la selettività nei confronti di CO_2 e CH_4 risulti essere piuttosto elevata non è un vantaggio nello sviluppo di una tecnologia per l'ottenimento di combustibili in modo "pulito". Perciò per giudicare positivamente i risultati della Fischer-Tropsch si dovrebbe senz'altro limitare la formazione di CH_4 e di CO_2 .

Se la finalità è quella di produrre cere da convertire a frazioni tipo diesel con un successivo hydrocracking, i dati di letteratura indicano che il catalizzatore migliore è il Co,²⁰⁸ mentre la presenza di Fe comporta sempre un'attività verso la WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) e la formazione preferenziale di frazioni più leggere,²⁰⁹ tipo benzina. Tuttavia, l'impiego dei catalizzatori FeCo può essere interessante quando si usi biosyngas (processo BTL)²¹⁰ o syngas prodotto da carbone (processo CTL, Coal to Liquid), in quanto questo ha un rapporto H_2/CO notevolmente più basso del syngas proveniente dal reforming di CH_4 (processo

GTL), e contiene già quantità rilevanti di CO_2 , per cui l'equilibrio della WGSR ne risulta influenzato positivamente.

Si può inoltre pensare di trarre vantaggio dalla produzione di CH_4 riciclandolo a formare syngas in uno stadio parallelo di reforming.

L'aspetto più importante è rappresentato dall'ottenimento di una elevata attività catalitica già a temperature relativamente basse ($180\text{-}200^\circ\text{C}$), per cui è possibile ottimizzare le selettività lavorando sulle altre variabili operative (rapporto H_2/CO , pressione, velocità spaziale).

Tra i test catalitici che potrebbero essere interessanti per uno sviluppo futuro di questo studio possiamo menzionare l'uso di catalizzatori a diverso rapporto stechiometrico Fe:Co. A questo si potrebbe accompagnare, grazie alla strumentazione disponibile all'Università di Parma, analisi in temperatura programmata TPO e H_2 -TPD per misurare l'effettivo grado di riduzione allo stato metallico, la dispersione superficiale e il numero di siti attivi in superficie dei catalizzatori.

CONCLUSIONI

La preparazione di nanocompositi aerogel $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e FeCo(Ni)-SiO_2 altamente porosi è stata ottenuta con successo attraverso una procedura sol-gel di co-idrolisi e co-gelazione dei precursori.

Questo lavoro di tesi dimostra in primo luogo la grande versatilità di questa procedura che è stata estesa con successo alla preparazione di nanocompositi aerogel a base di silice in un ampio range di composizioni e di carico di fase dispersa nonché di rapporti stechiometrici tra i metalli dispersi. La metodica preparativa è basata sulla co-gelazione dei precursori della silice e della fase dispersa, condizioni che consentono una elevata omogeneità in termini di distribuzione della fase dispersa e composizione chimica del nanocomposito finale, ed inoltre, risulta facilmente riproducibile ed ha brevi tempi di preparazione grazie all'uso dell'urea come agente gelificante che permette un controllo sul processo.

La caratterizzazione morfologica e strutturale, effettuata mediante un approccio multitecnica, in funzione dei trattamenti termici dei campioni contenenti nanoparticelle di ferrite ha mostrato che la formazione della fase nanocristallina avviene a temperature uguali o superiori a 750°C , alle quali viene mantenuta l'elevata porosità tipica degli aerogel. I campioni dopo trattamento termico a 900°C per 1 ora e dopo trattamento termico a 750°C prolungato (20 ore) sono molto simili. La caratterizzazione indica che l'omogeneità composizionale, la dimensione dei cristalliti, la stabilità termica e la porosità sono controllati dai parametri della preparazione sol-gel.

In particolare, l'elevata temperatura a cui si formano i nanocristalli della fase ferrite può essere correlata all'omogeneità e porosità dell'aerogel, i nanocristalli di fase dispersa subiscono una crescita limitata durante i trattamenti termici e risultano ben distribuiti all'interno della matrice anche dopo trattamenti ad alte temperature. Infatti, la dimensione media dei nanocristalli varia da 5 a 11 nm all'aumentare della temperatura del trattamento termico mantenendo un alto volume dei pori. Gli

aerogel subito dopo essiccamento presentano densità molto bassa (porosità pari al 97%) con una distribuzione molto omogenea della fase dispersa costituita da nanocristalli di 2-4 nm all'interno della matrice di silice.

L'evoluzione strutturale dei nanocompositi aerogel $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ in funzione della temperatura di trattamento termico è stata investigata anche tramite l'analisi della struttura locale attorno al Fe, Co e Ni usando la spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS). Questa tecnica ha permesso l'ottenimento di informazioni strutturali non deducibili dalle tecniche convenzionali, come la determinazione delle fasi presenti nei campioni calcinati a basse temperature. In particolare, dopo trattamento a 450°C il ferro e il cobalto (o il nichel) sono presenti in due fasi separate: il ferro in forma di ferridrite, un ossidossido di Fe(III) scarsamente cristallino, ed il cobalto, o il nichel, in forma di silicati idrossidi.

Nel caso dei campioni $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ l'evoluzione strutturale della nanofase dipende anche dal carico di fase nel campione. In particolare, nel campione a più basso carico di fase dispersa (5%) l'evoluzione strutturale è più lenta ma porta anch'essa alla formazione di nanoparticelle di ferrite di cobalto quando il trattamento termico è effettuato a 900°C .

La distribuzione relativa dei cationi Fe^{3+} e M^{2+} ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) tra i siti ottaedrici e tetraedrici dei campioni $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ trattati a 900°C è stata determinata dal fitting dei dati EXAFS ed ha fornito i valori del grado di inversione della struttura a spinello pari a 0.70 per $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, 0.20 per $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e 1.00 per $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$. L'alto grado di inversione in $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e la struttura a spinello totalmente invertito in $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, è stato osservato anche per i corrispondenti campioni bulk di riferimento (campioni commerciali), mentre nel caso della ferrite di manganese in forma bulk, preparata nei nostri laboratori in quanto non disponibile commercialmente, è stato riscontrato un grado di inversione pari a 0.68, significativamente più alto rispetto al campione aerogel $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$. La capacità dello XANES di determinare con accuratezza lo stato di ossidazione dei metalli ha permesso di concludere che in $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ il manganese è presente esclusivamente come Mn^{2+} , come richiesto dalla stechiometria dello spinello, mentre nel campione di riferimento è presente una certa frazione di manganese come Mn^{3+} , con formazione di una ferrite di

manganese non stechiometrica. Il maggiore grado di inversione è pertanto dovuto alla presenza del Mn^{3+} che risulta preferire i siti ottaedrici.

La caratterizzazione dei nanocompositi aerogel FeCo(Ni)-SiO₂ mostra, tranne per i campioni ad alto contenuto di Co, la presenza di nanoparticelle di lega di dimensioni uniformi e distribuite in modo omogeneo all'interno della matrice. La caratteristica più importante di questi materiali, dal punto di vista delle applicazioni in campo catalitico, è la possibilità di modulare il diametro dei nanocristalli variando il carico di fase dispersa.

Le caratteristiche di stabilità termica della struttura porosa e della fase nanocristallina anche ad alte temperature, rendono questi materiali ottimi candidati nella catalisi eterogenea in fase gassosa. Le potenzialità sono dimostrate dai risultati dei test catalitici effettuati sia nella sintesi dei nanotubi di carbonio sia nella sintesi di Fischer-Tropsch, grazie a collaborazioni con l'Università di Szeged (Ungheria), di Roma e di Parma.

La produzione di nanotubi (a parete multipla, MWCNT) è stata effettuata mediante il metodo CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) studiando le condizioni necessarie per l'ottenimento di alte rese, obiettivo principale della ricerca ai fini della produzione dei nanotubi su scala industriale. Sfruttando un approccio statistico DOE associato alla caratterizzazione dei nanotubi prodotti, effettuata principalmente mediante XRD e TEM, è stato possibile individuare le caratteristiche ottimali del catalizzatore e le condizioni CCVD ottimali per l'ottenimento di alte rese (quantità di carbonio depositato rispetto alla quantità di catalizzatore utilizzato sino al 500-600%) ed elevata qualità dei CNT (omogeneità di diametro dei nanotubi e assenza di impurezze).

La microscopia elettronica in alta risoluzione ha inoltre permesso di ottenere informazioni dettagliate sulla morfologia dei nanotubi e sui meccanismi di nucleazione e crescita. I risultati preliminari rivelano che le dimensioni delle particelle metalliche del catalizzatore influenzano le dimensioni e il numero di pareti dei nanotubi, e in particolare, al diminuire delle dimensioni delle particelle di catalizzatore sia ha la diminuzione del numero medio delle pareti dei MWCNT prodotti.

I risultati preliminari dei test catalitici per la sintesi di Fischer-Tropsch indicano che i nanocompositi FeCo-SiO₂ sono attivi nel processo catalitico, mostrando soprattutto un'elevata selettività verso la formazione di frazioni leggere di idrocarburi.

I risultati della caratterizzazione multitecnica indicano che la sintesi sol-gel è un'ottima metodica per la preparazione di materiali innovativi per applicazioni catalitiche in forma di nanocompositi aerogel, costituiti da cristalli nanometrici di dimensione controllata distribuiti omogeneamente in matrice altamente porosa. I materiali più attivi dal punto di vista catalitico sono quelli in cui la fase dispersa è una lega metallica che hanno dimostrato promettenti potenzialità in catalisi eterogenea, in particolare nel processo Fischer-Tropsch e nella produzione CCVD di nanotubi di carbonio.

Bibliografia

1. Komarneni S., *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 1219
2. Newnham R.E., McKinstry S.E., Ikaua H., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1990**, 175, 161
3. Hüsing N., Schubert U., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 22
4. Pierre A.C., Pajonk G.M., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4243
5. Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego 1990
6. Congiu F., Concas G., Ennas G., Falqui A., Fiorani D., Marongiu G., Marras S., Spano G., Testa A.M., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 272-76, 1561
7. Hutlova A., Niznansky D., Rehspringer J.L., Estournes C., Kurmoo M., *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1622
8. Tirosh E., Shemer G., Markovich G., *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 465
9. Tirosh E., Mathew D.S., Juang R.S., *Chem. Eng. J.*, **2007**, 129, 51
10. Han D.H., Luo H.L., Yang Z.J., *Magn. Magn. Mater.*, **1996**, 161, 376
11. Kryder M.H., *MRS Bull.*, **1996**, 21, 17
12. Tae-Jong Y., Jun Sung K., Byung Geol K., Kyeong Nam Y., Myung-Haing C., Jin-Kyu L., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 1068
13. Haefeli U., Schuett W., Teller J., Zborowski M., *Eds. Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Plenum, New York 1997
14. Cunningham C.H., Arai T., Yang P.C., McConnell M.V., Pauly J.M., Connolly S.M., *Magn. Reson. Med.*, **2005**, 53, 999
15. Giri A.K., Pellerin K., Pongsaksawad W., Sorescu M., Majetich S.A., *IEEE Trans. Magn.*, **2000**, 36, 3029
16. Raj K., Moskowitz R., Casciari R., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1995**, 149, 174
17. Sufi R.A., Peter K., *Macromolecules*, **2005**, 35, 3338
18. Silva J.B., Diniz C.F., Lago R.M., Mohallem N.D.S., *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 348, 201
19. Ramankutty C.G., Sugunan S., *Appl. Catal. A*, **2001**, 218, 39
20. Sreekumar K., Mathew T., Devassy B.M., *Appl. Catal. A*, **2001**, 205, 11
21. Singhal S., Chandra K., *J. Solid State Chem.*, **2007**, 180, 296

22. Shultz M.D., Calvin S., Fatouros P.P., Morrison S.A., Carpenter E.E., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2007**, 311, 464
23. Zhao Z., Zheng Z., Wong K.W., Wang S., Huang B., Li D., *Electrochem. Commun.*, **2007**, 9, 2606
24. Baruwati B., Guin D., Manorama S.V., *Org. Lett.*, **2007**, 9, 26, 5377
25. Goldman A., *Modern Ferrite Technology*, Marcel Dekker, New York 1993
26. Cote L.J., Teja A.S., Wilkinson A.P., Zhang Z.J., *Fluid Phase Equilib.*, **2003**, 210, 307
27. Chinnasamy C.N., Narayanasamy A., Ponpandian N., Chattopadhyay K., Shinoda K., Jeyadevan B., Tohji K., Nakatsuka K., Furubayashi T., Nakatani I., *Phys. Rev. B*, **2001**, 63, 184108
28. Morrison A.H., Haneda K., *J. Appl. Phys.*, **1981**, 52, 2496
29. Ramalho M.A.F., Gama L., Antonio S.G., Paiva-Santos C.O., Miola E.J., Kiminami R.H.G.A., Costa A.C.F.M., *J. Mater. Sci.*, **2007**, 42, 3603
30. Misra R.K.D., Gubbala S., Kale A., Egelhoff Jr W.F., *Mater. Sci. Eng. B*, **2004**, 111, 164
31. Moreno E.M., Zayat M., Morales M.P., Serna C.J., Roig A., Levy D., *Langmuir*, **2002**, 18, 4972
32. Casula M.F., Corrias A., Paschina G., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1505
33. Casula M.F., Corrias A., Paschina G., *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, 293-295, 25
34. Casula M.F., Corrias A., Paschina G., *J. Mater. Res.*, **2000**, 15, 2187
35. Casula M.F., Loche D., Marras S., Paschina G., Corrias A., *Langmuir*, **2007**, 23, 3509-3512
36. Casu A., Casula M.F., Corrias A., Falqui A., Loche D., Marras S., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 916
37. Silva J.B., Diniz C.F., Lago R.M., Mohallem N.D.S., *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 348, 201
38. Zhang S., Dong D., Sui Y., Liu Z., Wang H., Qian Z., Su W., *J. Alloy Compd.*, **2006**, 415, 257
39. Huang X.-H., Chen Z.-H., *Solid State Commun.*, **1999**, 111, 287
40. Koningsberger D.C., Prins R., *X-ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley, New York 1988

41. Ennas G., Casula M.F., Falqui A., Matteschi D., Marongiu G., Piccaluga G., Sangregorio C., Pinna G., *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, 293-295, 1
42. Casula M.F., Corrias A., Falqui A., Serin V., Gatteschi D., Sangregorio C., De Julian Fernandez C., Battaglin G., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 2201
43. Ennas G., Falqui A., Marras S., Sangregorio C., Marongiu G., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 5659
44. Ennas G., Casula M.F., Piccaluga G., Solinas S., Morales M.P., Serna C.J., *J. Mater. Res.* **2002**, 17, 590
45. Piccaluga G., Corrias A., Ennas G., Musinu A., *Sol-Gel preparation and Characterization of Metal-Silica and Metal Oxide-Silica Nanocomposites*, Material Research Foundation Vol. 13, Trans Tech Publications Ltd., Uetikon, Switzerland, 2000
46. Ennas G., Musinu A., Piccaluga G., Zedda D., Gatteschi D., Sangregorio C., Stanger J. L., Concas G., Spano G. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 495
47. Prassas M., Phalippou J., Zarzycki J., *J. Mater. Sci.*, **1984**, 19, 1656
48. Cannas C., Casula M.F., Concas G., Corrias A., Gatteschi D., Falqui A., Musinu A., Sangregorio C., Spano G., *J. Mater Chem.*, **2001**, 11, 3180
49. Macêdo M.I.F., Osawa C.C., Bertran C.A., *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2004**, 30, 135-140
50. Vasquez-Vasquez C., Blanco M.C., Lopez-Quintela M.A., Sanchez R.D., Rivas J., Oseroff S.B., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 991
51. West A.R., *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester 1999
52. Williams D.B., Carter C.B., *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York 1996
53. Spence J.C.H., *High-Resolution Electron Microscopy* 3rd ed., Oxford University Press 2003
54. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1723
55. Sing K.S.W., Everett D.H., Hault R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., *Pure & Appl. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309
56. De Boer J.H., *The Structure and Properties of Porous Materials*, ed. Everett D.H., Stone F.S., Butterworths, London 1958

57. Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 2nd edn., 1982
58. Catlow C.R.A., Greaves G.N., *Applications of synchrotron radiation*, Blackie, New York 1990
59. PDF-2 File, JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, USA
60. Klug H.P., Alexander L.E., *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York 1974
61. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309
62. Barret E.P., Joiner L.G., Halenda P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373
63. Klementiev K.V., *Appl. Phys.*, **2001**, 34, 209
64. Tomic S., Searle B.G., Wander A., Harrison N.M., Dent A.J., Mosselmans J.F.W., Inglesfield J.E., CCLRC Technical Report; DLTR-2005-001, ISSN 1362-0207, 2005
65. Gurman S.J., Binsted N., Ross I., *J. Phys. C*, **1984**, 17, 143
66. Von Barth U., Hedin L., *J. Phys. C*, **1972**, 5, 1629
67. Crozier E.D., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **1997**, 133, 134
68. Bianconi A., *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Prinz R., Koningsberger D.C., Wiley, New York 1988, Chapter 11
69. Koningsberger D.C., Prins R., *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley, New York 1988
70. Moscovici, J.; Michalowicz, A.; Decker, S.; Lagadic, I.; Latreche, K.; Klabunde, K., *J. Synchrotron Radiat.*, **1999**, 6, 604
71. Moscovici, J.; Benzakour, M.; Decker, S.; Carnes, C.; Klabunde, K.; Michalowicz, A. *J. Synchrotron Radiat.*, **2001**, 8, 925
72. Chadwick A.V., Mountjoy G., Nield V.M., Poplett I.J.F., Smith M.E., Strange J.H., Tucker M.G., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1219
73. Corrias A., Mountjoy G., Piccaluga G., Solinas S., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 10081
74. Corrias A., Ennas G., Mountjoy G., Paschina G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 1045

75. Corrias A., Casula M.F., Ennas G., Marras S., Navarra G., Mountjoy G., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 3030
76. Corrias A., Navarra G., Casula M.F., Marras S., Mountjoy G., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13964
77. Carta D., Corrias A., Mountjoy G., Navarra G., *J. Non-Cryst. Solids*, **2007**, 353, 1785
78. Carta D., Mountjoy G., Gass M., Navarra G., Casula M.F., Corrias A., *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127, 204705
79. Carta D., Mountjoy G., Navarra G., Casula M.F., Loche D., Marras S., Corrias A., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 6308
80. Nakagawa T., Yuya M., Tachibana T., Takada Y., Nitani H., Emura S., Yamamoto T.A., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 288, 366
81. Harris V.G., Koon N.C., Williams C.M., Zhang Q., Abe M., Kirkland J.P., *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 15
82. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London 1999
83. Reichenauer G., Scherer G.W., *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, 285, 167
84. Tastevin G., Nacher P.J., *J. Chem. Phys.*, **2005**, 123, 064506
85. Carta D., Loche D., Mountjoy G., Navarra G., Corrias A.; *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 15623-15630
86. Lecloux A., Pirard J.P., *J. Colloid Interface Sci.*, **1979**, 70, 265
87. PDF-2 File, ICDD International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, USA, card 10-0319
88. PDF-2 File, ICDD International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, USA, card 10-0325
89. Lee J.-G., Park J.Y., Kim C.S., *J. Mater. Sci.*, **1998**, 33, 3965
90. Lelis M.F.F., Porto A.O., Gonçualves C.M., Fabris J.D., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2004**, 278, 263
91. Drits V.A., Sakarov B.A., Salyn A.L., Manceau A., *Clay Miner.*, **1993**, 28, 185
92. Inoue T., *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, **1955**, 23, 24
93. Decarreau A., *Bull. Minéral.*, **1980**, 103, 579

94. Subramanyam K.N., *J. Phys. C.*, **1971**, 4, 2266
95. Scheinost A.C., Sparks D.L., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2000**, 223, 167
96. LINCOM, Linear combination program from CCP3, Collaborative Computational Project 3; Daresbury Laboratory: U.K.
97. Verwey J.W., Heilmann E.L., *J. Chem. Phys.*, **1947**, 15, 4, 174
98. Sickafus K.E., Wills J.M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 82, 12, 3279
99. Chinnasamy C.N., Yang A., Yoon S.D., Hsu K., Schultz M.D., Carpenter E.E., Mukerjee S., Vittoria C., Harris V.G., *J. Appl. Phys.*, **2007**, 101, 09M509
100. Zhang Z.J., Wang Z.L., Chakoumakos B.C., Yin J.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1800
101. Vaingankar A.S., Khasbardar B.V., Patil R.N., *J. Phys. F: Metal Phys.*, **1980**, 10, 1615
102. Vaingankar A.S., Patil S.A., Sahasrabudhe V.S., *Trans. Indian Inst. Met.*, **1981**, 34, 5
103. Prasad R., Moorthy V.K., *Trans. Ind. Ceramic Soc.*, **1970**, 29, 4, 91
104. Ferreira T.A.S., Waerenborgh J.C., Mendonça M.H.R.M., Nunes M.R., Costa F.M., *Solid State Sci.*, **2003**, 5, 383
105. Jacobs J.P., Maltha A., Reintjes J.G.H., Drimal J., Ponec V., Brongersma H., *J. Catal.*, **1994**, 147, 294
106. Hastings J.M., Corliss L.M., *Rev. Mod. Phys.*, **1953**, 25, 114-121
107. Chkoundali S., Ammar S., Jouini N., Fiévet F., Molinié P., Danot M., Villain F., Grenèche J.-M., *J. Phys. Condens. Matter*, **2004**, 16, 4357
108. Nilsen M.H., Nordhei C., Ramstad A.L., Nicholson D.G., Poliakoff M., Cabañas A., *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 6252
109. Harrison F.W., Osmond W.P., Teale R.W., *Phys. Rev.*, **1957**, 105, 5
110. Zuo X., Yang A., Yoon S., Christodoulides J.A., Harris V.G., Vittoria C., *J. Appl. Phys.*, **2005**, 97, 10G103
111. Wang J., Wu Y., Zhu Y., *Int. J. Mod. Phys. B*, **2007**, 21, 723
112. Kravtsov E., Haskel D., Cady A., Yang A., Vittoria C., Zuo X., Harris V. G., *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, 104114
113. Tang Z.X., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, 146, 38]

114. Van der Zaag P.J., Brabers V.A.M., Johnson M.T., Noordermeer A., Bongers P.F., *Phys. Rev. B*, **1995**, 51, 17
115. Mahmoud M.H., Hamdeh H.H., Abdel-Mageed A.I., Abdallah A.M., Fayek M.K., *Physica B*, **2000**, 291, 49
116. Kulkarni G.U., Kanna K.R., Arunarkavalli T., Rao C.N.R., *Phys. Rev. B*, **1994**, 49, 724
117. Farges F., *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, 155109
118. Waychunas G.A., Apter M.J., Brown G.E., *Phys. Chem. Miner.*, **1983**, 10, 1
119. Wilke M., Farges F., Petit P.-E., Brown G.E., Martin F., *Am. Mineral.*, **2001**, 86, 714
120. Manceau A., Schlegel M., Nagy K.L., Charlet L., *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 220, 181
121. Tuel A., Arcon I., Millet J.M.M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, 94, 3501
122. Echchahed B., Moen A., Nicholson D., Bonneviot L., *Chem. Mater.*, **1997**, 9, 1716
123. Pichon C., Lynch J., *Oil Gas Sci. Technol.*, **2005**, 5, 60, 735
124. Gregor R.B., Lytle F.W., *J. Catal.*, **1980**, 63, 476
125. Chen J.P., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Hadjipanayis G.C., Devlin E., Kostikas A., *Phys. Rev. B*, **1996**, 54, 13
126. Fernandez-Guillermet A., *High Temp.-High Pressure*, **1988**, 19, 477
127. PDF-2 File, ICDD International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, USA, card 44-1433
128. PDF-2 File, ICDD International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, USA, card 15-0497
129. Jabłoński J.M., Wołczyr M., Krajczyk L., *J. Catal.*, **1998**, 173, 530-534
130. Puskas I., Fleisch T.H., Hall J.B., Meyers B.L., Rochinski R.T., *J. Catal.*, **1992**, 134, 615
131. Ming H., Baker B.G., *Appl. Catal. A: General*, **1995**, 123, 23
132. Van Steen E., Sewell G.S., Makhothe R.A., Micklethwaite C., Manstein H., De Lange M., O'Connor C.T., *J. Catal.*, **1996**, 162, 220
133. Buongiorno-Nardelli M., Brabec C., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 313

134. Terranova M.L., Sessa V., Rossi M., *Chemical Vapor Deposition*, **2006**, 12, 315-325
135. Oncel C., Yurum Y., *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **2006**, 14, 17-37
136. Dupuis A.C., *Progress in Materials Science*, **2005**, 50, 929-961
137. Fonseca A., Hernadi K., Piedigrosso P., Colomer J.-F., Mukhopadhyay K., Doome R., Lazarescu S., Biró L.P., Lambin P., Thiry P.A., Beraerts D., Nagy J.B., *Appl. Phys. A*, **1998**, 67, 11-22
138. Li W.Z., Xie S.S., Qian L.X., Chang B.H., Zou B.S., Zhou W.Y., Zhao R.A., Wang G., *Science*, **1996**, 274, 1701-1703
139. Pan Z.W., Xie S.S., Chang B.H., Wang C.Y., Lu L., Liu W., Zhou W.Y., Li W.Z., Qian L.X., *Nature*, **1998**, 394, 631-632
140. Ivanov V., Nagy B.J., Lambin Ph., Lucas A., Zhang X.B., Zhang X.F., D. Bernaerts, Van Tendeloo G., Amelinckx S., Van Landuyt J., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 223, 329-335
141. Yudasaka M., Kituchi R., Matsui T., Ohki Y., Yoshimura S., *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 2477-2479
142. Hernadi K., Fonseca A, Nagy J.B., Bernaerts D., Lucas A., *Carbon*, **1996**, 34, 1249-1257
143. Hafner J.H., Bronikowsky M.J., Azamian B.R., Nikolaev P., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296 1-2, 195-203
144. Hernadi K., Fonseca A, Nagy J.B., Bernaerts D., *Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes*, Yoshimura S. and Chang R.P.H. (eds.), *Materials Science, Supercarbon*, Springer-Verlag, Heidelberg 1998, pp. 81-97
145. Ren Z.F., Huang Z.P., Xu J.W., Wang J.H., Bush P., Siegal M.P., Provencio P.N., *Science*, **1998**, 282, 1105
146. Dai H.J., Rinzler A.G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 260, 471-475
147. Fonseca A., Hernadi K., Piedigrosso P., Biro L.P., Lazarescu S.D., Lambin P., Thiry P.A., Bernaerts D., Nagy J.B., *Synthesis of Carbon Nanotubes over Supported Catalysts*, eds. Kadish K.M. and Ruoff R.S., *Fullerenes Volume IV: Recent Advances in the Physics and Chemistry of Fullerenes*

- and Related Materials*, The Electrochemical Society Inc. 1997, Proceedings Volume 97-14, 884-906
148. Satishkumar B.C., Govindaraj A., Sen R., Sao C.N.R., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 293, 47-52
149. Kong J., Cassell A.M., Dai H.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 292, 567-574
150. Flahaut E., Govindaraj A., Peigney A., Laurent Ch., Rousset A., Rao C.N.R., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 300, 236-242
151. Colomer J.-F., Bister G., Willems I., Konya Z., Fonseca A., Van Tendeloo G., Nagy J.B., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 1343-1344
152. Endo M., Kroto H.W., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6941-6944
153. Ugarte D., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 198, 596-602
154. Eletsii A.V., Smirnov B.M., *Usp. Fiz. Nauk.*, **1995**, 165, 977-1009
155. Saito Y., Yoshikawa T., Inagaki M., Tomita M., Hayashi T., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204, 277-282
156. Lozovik Y.E., Popov A.M., *Phys. Lett. A*, **1994**, 189, 127-130
157. Lozovik Y.E., Popov A.M., *Teplofiz. Vys. Temp.*, **1995**, 33, 534-539
158. Kukovecz Á., Kónya Z., Nagaraju N., Willems I., Tamási A., Fonseca A., Nagy J.B., Kiricsi I., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 3071-3076
159. Hamon M.A., Chen J., Hu H., Chen Y.S., Itkis M.E., Rao A.M., Eklund P.C., Haddon R.C., *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 834-840
160. R. Dagani, *C&EN*, **1999**, 1, 31-34
161. Ugarte D., Chatelain A., De Heer W.A., *Science*, **1996**, 274, 1897-1899
162. Wang D.Z.L., Liu Y., Zhang Z., *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, Chapter 13 "Electron Transport Properties of Metallic Nanotubes", Tsinghua University Press 2003
163. Odom T.W., Huang J.L., Kim P., Lieber C.M., *Nature*, **1998**, 391, 62
164. White C.T., Todorov T.N., *Nature*, **1998**, 393, 240-242
165. Pederson M.R., Broughton J.Q., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 69, 2689
166. Dujardin E., Ebbesen T.W., *Science*, **1994**, 265, 1850-1852
167. Fisher R.A., *The Design of Experiments*, Oliver & Boyd, Edinburgh 1935
168. *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook>
169. Goh T.N., *J. Appl. Statistics*, **2001**, 28, 391-398

170. Fischer F., Tropsch H., *Brennst. Chem.*, **1923**, 4, 276-285
171. Takeshita T., Yamaji K., *Energy Policy*, **2008**, 36, 2773- 2784
172. Kroschwitz I., Howe-Grant M., *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*, Wiley & Sons, New York 1996, fourth edn.
173. Jager B., Espinoza R., *Catal. Today*, 1995, 23, 17-28
174. Sie S.T., *Rev. Chem. Eng.*, **1998**, 14, 109-157
175. Li S., Meitzner G.D., Iglesia E., *J. Phys. Chem. B*, **2001**, 105, 5743
176. Mirzaei A.A., Habibpour R., Faizi M., Kashi E., *Appl. Catal. A*, **2006**, 301, 283
177. Dunn B.C., Cole P., Turpin G.C., Ma Z., Pugmire R.J., Ernst R.D., Eyring E.M., *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.*, **2004**, 49(4), 434
178. Duvenhage D.J., Covile N.J., *Appl. Catal. A*, **2005**, 289, 231
179. Vanyorek L., Katona H., Loche D., Casula M.F., Corrias A., Kónya Z., Kukovecz A., Kiricsi I., *Applied Catalysis A - General*, sottomesso
180. Kukovecz A., Mehn D., Nemes-Nagy E., Szabo R., Kiricsi I., *Carbon*, **2005**, 43, 2842-2849
181. Cassell A.M., Raymakers J.A., Kong J., Dai H.J., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 6484-6492
182. Kukovecz A., Kónya Z., Monter D., Reschetilowski W., Kiricsi I., *J. Molecular Structure*, **2001**, 563, 403-407
183. Ramesh P., Okazaki T., Taniguchi R., Kimura J., Sugai T., Sato K., Ozeki Y., Shinohara H., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 1141-1147
184. Yang Y., Hu Z., Lu Y.N., Chen Y., *Mat. Chem. Phys.*, **2003**, 82, 440-443
185. Nagaraju N., Fonseca A., Kónya Z., Nagy J.B., 15th National Symposium on Catalysis/2nd Conference of the Indo-Pacific-Catalysis-Association, Pune, India 2001, pp. 57-62
186. Zheng F., Liang L., Gao Y.F., Sukamto J.H., Aardahl C.L., *Nano Letters*, **2002**, 2, 729-732
187. Daranyi M., Kukovecz A., Horvath E., Kónya Z., I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, 460, 191-195
188. Barglik-Chory C., Strohm C.R.H., Muller G., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 7637-7640
189. Harmon L., *J. Mat. Sci.*, **2003**, 38, 4479-4485

190. Kuo C.S., Bai A., Huang C.M., Li Y.Y., Hu C.C., Chen C.C., *Carbon*, **2005**, 43, 2760-2768
191. Porro S., Musso S., Giorcelli M., Chiodoni A., Tagliaferro A., *Physica E: Low-Dimensional Systems & Nanostructures*, **2007**, 37, 16-20
192. Nourbakhsh A., Ganjipour B., Zahedifar M., Arzi E., *Nanotechnology*, **2007**, 18, 115715
193. Itkis M.E., Perea D.E., Jung R., Niyogi S., Haddon R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3439-3448
194. Arepalli S., Nikolaev P., Gorelik O., Hadjiev V.G., Bradlev H.A., Holmes W., Files B., Yowell L., *Carbon*, **2004**, 42, 1783-1791
195. Kanyo T., Kónya Z., Kukovecz A., Berger F., Dekany I., Kiricsi I., *Langmuir*, **2004**, 20, 1656-1661
196. Zheng B., Li Y., Liu J., *Appl. Phys. A*, **2002**, 74, 345-348
197. Kónya Z., Molnar E., Tasi G., Niesz K., Somorjai G.A., Kiricsi I., *Cat. Lett.*, **2007**, 113, 19-28
198. Song H., Rioux R.M., Hoefelmeyer J.D., Komor R., Niesz K., Grass M., Yang P.D., Somorjai G.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3027-3037
199. Wildgoose G.G., Banks C.E., Compton R.G., *Small*, **2006**, 2, 182-193
200. Mao Y.-L., Yan X.-H., Xiao Y., *Nanotechnology*, **2005**, 16, 3092-3096
201. Su H.L., Tang S.L., Tang N.J., Wang R.L., Lu M., Du Y.W., *Nanotechnology*, **2005**, 16, 2124-2128
202. Yoshida N., Arie T., Akitaa S., Nakayama Y., *Physica B*, **2002**, 323, 149-150
203. Zhanga X.X., Wena G.H., Huangb S., Daib L., Gaoc R., Wang Z.L., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2001**, 231 L9-L12
204. Leonhardt A., Ritschel M., Kozhuharova R., Graffa A., Muhla T., Huhleb R., Moncha I., Elefanta D., Schneidera C.M., *Diamond and Related Mater.*, **2003**, 12, 790-793
205. Helveg S., López-Cartes C., Sehested J., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F., Nørskov J.K., *Nature*, **2004**, 427, 426
206. Gozzi D., Latini A., Capannelli G., Canepa F., Napoletano M., Cimberle M.R., Tropeano M., *J. Alloys and Compounds*, **2006**, 419, 32-39

207. Anderson R.B., *Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis, vol. 4*, Van Nostrand Reinhold, New York 1956
208. Dunn B.C., Covington D.J., Cole P., Pugmire R.J., Meuzelaar H.L.C., Ernst R.D., Heider E.C., Eyring E.M., Shah N., Huffman G.P., Seehra M.S., Manivannan A., Dutta P., *Energy Fuels*, **2004**, 18, 1519-1521
209. Pour A.N., Zamani Y., Tavasoli A., Shahri S.M.K., Taheri S.A., *Fuel*, **2008**, 87, 2004-2012
210. Davis B.H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46 (26), 8938-8945

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare di cuore tutti i componenti del mio gruppo di ricerca a cominciare dalla Prof.ssa Anna Corrias che mi ha guidato in questo lavoro di dottorato su un argomento così affascinante, la Dott.ssa Maria Francesca Casula, il Dott. Sergio Marras, il Dott. Andrea Falqui, il Dr. Gavin Mountjoy e la Dott.ssa Daniela Carta che con il loro insostituibile aiuto hanno consentito di trarre il meglio da questa tesi.

Un grazie al Prof. Zoltan Konya ed al suo gruppo di ricerca che mi hanno ospitato presso il loro dipartimento permettendomi di testare in prima persona le possibili applicazioni del mio lavoro nel campo dei nanotubi.

Vorrei menzionare il Prof. Pietro Moggi e il Dott. Alessandro Latini per le interessanti collaborazioni instaurate in questi anni.

Un ringraziamento anche alla Dott.ssa Giorgia Cutrufello per il grande aiuto ed i preziosi consigli per lo sviluppo della parte sulla sintesi di Fischer-Tropsch.