

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA  
FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.





UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA  
FACOLTÀ SCIENZE MM. FF. NN.

—  
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE  
—

TESI DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

PREPARAZIONE E  
CARATTERIZZAZIONE DI OSSIDI  
MISTI DI SILICIO E ZIRCONIO DA  
PRECURSORI IBRIDI  
INORGANICO–ORGANICI

RELATORE: CH.MO PROF. EUGENIO TONDELLO

CORRELATORE: DOTT.SSA SILVIA GROSS

LAUREANDO: SIMONE MASCOTTO

ANNO ACCADEMICO 2004-2005



*a mamma e papà*



*“ Per esempio, alla domanda se la posizione dell’elettrone resti sempre la stessa, dobbiamo rispondere ‘no’; alla domanda se la posizione dell’elettrone cambi col passare del tempo, dobbiamo rispondere ‘no’; alla domanda se esso sia fermo, dobbiamo rispondere ‘no’; alla domanda se esso sia in movimento, dobbiamo rispondere ‘no’ ”.*

J.R. OPPENHEIMER - SCIENZA E PENSIERO COMUNE, 1954





# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>1 Ossidi misti di silicio e zirconio</b>	<b>7</b>
1.1 Materiali ibridi come precursori compositi . . . . .	8
<b>2 Trattamenti termici</b>	<b>11</b>
2.1 Il trattamento a microonde . . . . .	11
2.2 Vantaggi del trattamento a microonde . . . . .	14
2.3 Apparecchiature usate per il riscaldamento . . . . .	14
2.4 I parametri adottati nei trattamenti termici . . . . .	15
<b>3 Struttura, morfologia e composizione</b>	<b>19</b>
3.1 Analisi XPS . . . . .	19
3.2 Analisi elementari . . . . .	23
3.3 Analisi termiche . . . . .	24
3.4 Adsorbimento di azoto . . . . .	27
3.5 Analisi SEM . . . . .	30
3.6 Analisi XAFS . . . . .	32
3.7 Analisi XRD . . . . .	37
3.8 Analisi TEM . . . . .	41
3.9 Analisi $^{29}\text{Si}$ CP-MAS NMR . . . . .	41
<b>4 Acidità di superficie</b>	<b>45</b>
4.1 Concetti Generali . . . . .	45
4.2 Spettroscopia IR per lo studio dell'acidità di superficie . . . . .	46
4.3 Modificazioni chimiche della superficie . . . . .	47
4.4 Chemisorbimento di molecole sonda . . . . .	48

4.4.1	Chemisorbimento di piridina . . . . .	48
4.4.2	Chemisorbimento di CO <sub>2</sub> . . . . .	55
<b>5</b>	<b>Funzionalizzazione degli ossidi</b>	<b>57</b>
5.1	Impianto chimico di ossido di rame . . . . .	57
5.2	Sintesi di SAMs di C <sub>18</sub> . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Parte Sperimentale</b>	<b>67</b>
6.1	Sintesi degli ossidi misti di silicio e zirconio . . . . .	67
6.1.1	Sintesi del cluster di zirconio . . . . .	67
6.1.2	Sintesi dei polimeri ibridi . . . . .	67
6.1.3	Trattamenti termici . . . . .	69
6.2	Impianto chimico di ossido di rame . . . . .	69
6.2.1	Sintesi dei precursori dell'ossido di rame . . . . .	69
6.2.2	Funzionalizzazione degli ossidi misti . . . . .	70
6.3	Sintesi di SAMs di C <sub>18</sub> . . . . .	71
6.4	Analisi dei siti attivi . . . . .	71
6.4.1	Chemisorbimento delle molecole sonda . . . . .	71
6.5	Reagenti utilizzati e purificazioni . . . . .	73
<b>7</b>	<b>Tecniche di caratterizzazione</b>	<b>75</b>
7.1	Spettroscopia XPS . . . . .	76
7.2	Spettroscopia DRIFT . . . . .	78
7.3	Spettroscopie XAFS . . . . .	82
7.4	Spettroscopia CP-MAS NMR . . . . .	85
7.5	Diffrazione di raggi X (XRD) . . . . .	86
7.6	Misure di adsorbimento di azoto . . . . .	88
7.7	Analisi Termiche . . . . .	91
7.8	Analisi Elementari . . . . .	92
7.9	Analisi SEM . . . . .	92
	<b>Conclusioni</b>	<b>95</b>
	<b>Appendice</b>	<b>97</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>111</b>

# Abbreviazioni e Acronimi

<b>AE</b>	<i>Analisi Elementari</i>
<b>all</b>	<i>Gruppo Allile</i>
<b>BE</b>	<i>Binding Energy</i>
<b>BET</b>	<i>Braunauer Emmet Teller</i>
<b>CP-MAS NMR</b>	<i>Cross Polarisation Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance</i>
<b>DBPO</b>	<i>DiBenzoyl PerOxide</i>
<b>DRIFT</b>	<i>Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform</i>
<b>DTA</b>	<i>Differential Thermal Analyses</i>
<b>ESCA</b>	<i>Electron Spectroscopy for Chemical Analyses</i>
<b>EXAFS</b>	<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>
<b>FT-IR</b>	<i>Fourier Transform InfraRed spectroscopy</i>
<b>FWHM</b>	<i>Full Width at Half Maximum</i>
<b>HPLC</b>	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
<b>HTHP</b>	<i>High Temperature High Pressure</i>
<b><sup>i</sup>Pr</b>	<i>Gruppo IsoPropile</i>
<b>KE</b>	<i>Kinetic Energy</i>
<b>KM</b>	<i>Kubelka Munk</i>
<b>NMR</b>	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>
<b>py</b>	<i>Piridina</i>
<b>SAMs</b>	<i>Self Assembled Monolayers</i>
<b>SEM</b>	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
<b>TEM</b>	<i>Trasmission Electron Microscopy</i>
<b>TGA</b>	<i>ThermoGravimetric Analyses</i>

<b>THF</b>	<i>Tetra Hydro Furane</i>
<b>XAFS</b>	<i>X-ray Absorption Fine Structure</i>
<b>XANES</b>	<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>
<b>XPS</b>	<i>X-ray Photoelectron Scattering</i>
<b>XRD</b>	<i>X-Ray Diffraction</i>

# Introduzione

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è lo studio del processo di sintesi di ossidi binari di silicio e zirconio, ottenuti partendo da materiali ibridi inorganico-organici, e la determinazione delle loro proprietà funzionali tra le quali in particolare la reattività e l'acidità di superficie. In particolare, si è fatto uso di due diverse tipologie di trattamento termico, convenzionale e microonde ibrido, a diverse temperature, da 600 a 1000°C.

L'approccio sintetico scelto per preparazione dei materiali ibridi inorganico-organici è descritto nel capitolo 1. Questi 'precursori compositi' del sistema ossidico sono realizzati a partire da un *cluster* tetranucleare di zirconio coordinato da gruppi metacrilati che vengono copolimerizzati con il gruppo metacrilato di un trialcossisilano precedentemente preidrolizzato.

Il materiale così prodotto viene quindi sottoposto a trattamenti termici che permettono l'eliminazione della parte organica attraverso calcinazione, ottenendo quindi un ossido misto di silicio e zirconio. L'utilizzo del materiale ibrido, caratterizzato da un'omogenea distribuzione di *cluster* all'interno del reticolo polimerico, consente di ottenere un'uniforme dispersione delle particelle di zirconia nella matrice di silice, evitando così fenomeni di agglomerazione e separazione di fase.

Nel capitolo 2, vengono descritti i metodi di calcinazione adottati che hanno permesso il trattamento a diverse temperature di campioni caratterizzati da differenti rapporti Zr:Si. Sono stati impiegati dunque, trattamenti di tipo *convenzionale*, caratterizzati dal riscaldamento del campione attraverso fenomeni di trasporto di calore, e di tipo *microonde ibrido*, in cui si ha una deposizione diretta del calore all'interno del campione. In particolare, se per il trattamento convenzionale sono stati applicati programmi di calcinazione standard, per il trattamento a microonde ibrido, vista l'assenza di riferimenti in letteratura e il recente impiego

delle microonde nel trattamento dei materiali, si sono dovuti sviluppare *ex-novo* diversi programmi di trattamento.

I campioni, trattati a temperature e con metodi diversi, sono stati caratterizzati mediante l'utilizzo di numerose tecniche che hanno fornito informazioni su struttura, composizione, morfologia e comportamento funzionale del sistema in esame. L'analisi e la discussione di questi dati viene affrontata nel capitolo 3.

Le spettroscopie EXAFS e XANES sono state utilizzate per studiare l'ordine a corto raggio e lo stato chimico degli elementi, mentre la spettroscopia XPS è stata utilizzata per determinare la composizione superficiale dei campioni.

Con le analisi TGA e DTA ci si è proposti di studiare il comportamento termico dei campioni, mentre tramite analisi di adsorbimento di azoto si volevano ottenere informazioni relative all'area superficiale specifica dei materiali.

Le analisi di  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR sono state usate per analizzare il grado di condensazione e di reticolazione dei campioni.

La diffrattometria di raggi X, infine, unitamente alle misure TEM, viene usata per studiare la microstruttura e il grado di cristallinità degli ossidi sintetizzati.

La microscopia SEM viene utilizzata per studiare la morfologia dei materiali preparati.

Come accennato all'inizio, tra gli obiettivi di questo lavoro vi è quello di caratterizzare l'acidità di superficie dei materiali ottenuti. In particolare, ci si propone di correlare la diversa tipologia e quantità di siti acidi o basici ai parametri di processo adottati nella sintesi.

E' ampiamente riportato in letteratura che la presenza di particelle di ossido di zirconio all'interno di una matrice silicea incrementa le proprietà acide del materiale, tale da renderlo idoneo come catalizzatore per reazioni di diverso tipo quali isomerizzazione e ossidazione [1]. Per studiare la reattività di questi materiali, notevole importanza hanno avuto quindi le analisi dei siti acidi e basici presenti sulla superficie dell'ossido, affrontate nel capitolo 4. Queste analisi sono state effettuate mediante spettroscopia infrarossa in riflettanza diffusa (DRIFT), utilizzando molecole sonda quali piridina e  $\text{CO}_2$ .

Nel capitolo 5, la reattività di questo sistema ossidico misto è stata studiata

nella reazione di funzionalizzazione con diversi tipi di molecole. Sono stati effettuati, infatti, esperimenti di impianto chimico superficiale di ossido di rame e la sintesi di monostrati autoassemblati (*self-assembled monolayers*, SAMs) di catene alchiliche di C<sub>18</sub>.

La funzionalizzazione è stata condotta attraverso attacco nucleofilo di N,N-dialchilcarbammati di rame, impiegati come precursori dell'ossido di rame, sulla superficie del materiale.

Per la sintesi di SAMs di C<sub>18</sub> sono stati usati alchiltriclorosilani che, attraverso reazioni di idrolisi, hanno instaurato legami chimici con la superficie ossidica.

La descrizione dettagliata della parte sperimentale di questo lavoro viene affrontata nel capitolo 6, mentre il capitolo 7 riassume la descrizione delle tecniche analitiche adottate. Infine, un'appendice conclusiva raccoglie tutti i dati che non risultano indispensabili per la comprensione degli argomenti trattati, ma che possono essere d'aiuto per un ulteriore approfondimento.





# Capitolo 1

## Ossidi misti di silicio e zirconio

Tra i materiali nanostrutturati, notevole rilevanza occupano i materiali multicomponente a base di ossidi, per svariate applicazioni in numerosi campi tecnologici.

Di particolare interesse è il sistema bicomponente  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ , in quanto può essere utilizzato in un ampio spettro di applicazioni tecnologiche per le sue proprietà meccaniche, refrattarie, ottiche e catalitiche [1, 2]. Questo ossido misto presenta un miglioramento di molte proprietà rispetto agli ossidi tal quali, tra le quali elevate stabilità termica e chimica. E' stato molto studiato come materiale strutturale, poichè presenta basso coefficiente di espansione termica, caratteristiche refrattarie, elevata resistenza alla frattura e all'attacco da parte di agenti chimici [3, 4].

Sistemi a base di zirconia e silice sono impiegati come catalizzatori [5, 6], come supporti per catalizzatori e per funzionalizzazioni successive [7]. La zirconia è infatti caratterizzata da un'interessante attività catalitica dovuta alla presenza di numerosi siti acidi, ma purtroppo anche dalla difficoltà di ottenerla con un'elevata area superficiale.

Per ovviare a quest'ultimo problema, si è ricorsi alla dispersione della zirconia in matrici quali la silice [8], ottenendo così un'elevata attività catalitica nella formazione selettiva di isobutene da gas di sintesi ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) [1, 9], nella deidratazione di isopropanolo e n-butanolo [10] e nella deidrogenazione del cicloesano [11].

Questi sistemi binari a base di ossidi di Si/Zr possono essere convenientemente ottenuti utilizzando il metodo sol-gel [12] che consente di preparare materiali a base di ossidi attraverso l'idrolisi e la policondensazione di precursori molecolari in

reazioni cineticamente controllate che decorrono in condizioni di reazione blande.

In questo lavoro di tesi si è quindi utilizzato il processo sol-gel del precursore della matrice (un organosilano) in presenza di un *cluster* strutturalmente definito come precursore dell'ossido del metallo.

Il *cluster* utilizzato è un composto tetranucleare di zirconio funzionalizzato con dodici gruppi metacrilato. Tali gruppi, oltre a costituire l'architettura del *cluster*, sono anche utilizzati per ancorarlo chimicamente alla matrice che si va formando. Ciò porta all'ottenimento di materiali ibridi inorganico-organici in cui si ha una dispersione omogenea dei *cluster* all'interno della matrice. Questi materiali ibridi consentono di ottenere l'ossido misto per successiva calcinazione ad elevate temperature.

## 1.1 Materiali ibridi come precursori compositi

I materiali ibridi inorganico-organici rappresentano una delle frontiere della scienza e della tecnologia attualmente più esplorate in molti ambiti disciplinari. L'idea fondamentale che ha determinato lo sviluppo di questo tipo di materiali è infatti quella di associare, su scala molecolare, unità organiche ed inorganiche in modo tale da ottenere una combinazione sinergica delle proprietà tipiche di ognuna delle due classi di costituenti [13, 14, 15, 16].

L'incorporazione di molecole e aggregati inorganici (sotto forma di *cluster*) all'interno di una matrice polimerica o, viceversa, la dispersione o l'inglobamento (*embedding*) di molecole organiche in una matrice inorganica, può impartire al materiale le proprietà tipiche sia dei materiali organici (elasticità, flessibilità, facile processabilità) sia le caratteristiche tipiche di quelli inorganici (stabilità termica, proprietà ottiche, magnetiche, elettriche).

Un ruolo importante è inoltre giocato dalla disposizione reciproca dei componenti (statistica, a blocchi, etc), e quindi dalla nanostruttura del materiale stesso [16].

L'ampia varietà di questi materiali non consente di effettuare una rigida classificazione. Da un punto di vista chimico è possibile tuttavia l'identificazione di due classi di materiali ibridi. *Materiali ibridi di classe I*, dove le specie costituenti interagiscono debolmente, attraverso ponti idrogeno, forze elettrostatiche e di

van der Waals, e *materiali ibridi di classe II*, caratterizzati da veri e propri legami chimici che garantiscono la compatibilizzazione chimica delle componenti.

Considerato che a quest'ultima categoria appartengono i precursori impiegati in questo lavoro, risulta opportuno approfondirne le principali caratteristiche. In tale categoria vanno annoverati reticoli misti inorganico-organici, molecole organiche o particelle stabilmente legate ad una matrice inorganica o, viceversa, *cluster* inorganici ancorati ad una fase organica tramite gruppi funzionali opportuni [16, 18]. Questo particolare approccio garantisce un'intima e uniforme distribuzione delle specie ospiti nella matrice ospitante del materiale ed assenza di separazione di fase a livello microscopico.

Il requisito fondamentale che i materiali ibridi devono avere per esplicitare in modo ottimale le loro proprietà è rappresentato dall'omogeneità nella distribuzione delle specie ospiti all'interno del materiale. Questo fatto assume particolare rilevanza nei materiali nanostrutturati, nei quali l'assenza di separazioni di fase deve essere raggiunta a livello molecolare per conseguire le proprietà desiderate. Risulta necessario quindi sviluppare vie sintetiche che permettano, già in fase di sintesi, di conseguire un'elevata omogeneità di distribuzione delle specie componenti ed un buon controllo sulle caratteristiche del materiale finale.

In questo contesto sono stati preparati in questo lavoro materiali ibridi, impiegati poi come 'precursori compositi' del sistema ossidico, ottenuti attraverso reazione chimica di poliossometallati di zirconio, la cui descrizione viene affrontata in appendice, con un trialcossisilano funzionalizzato con un gruppo metacrilato (figura 1.1).

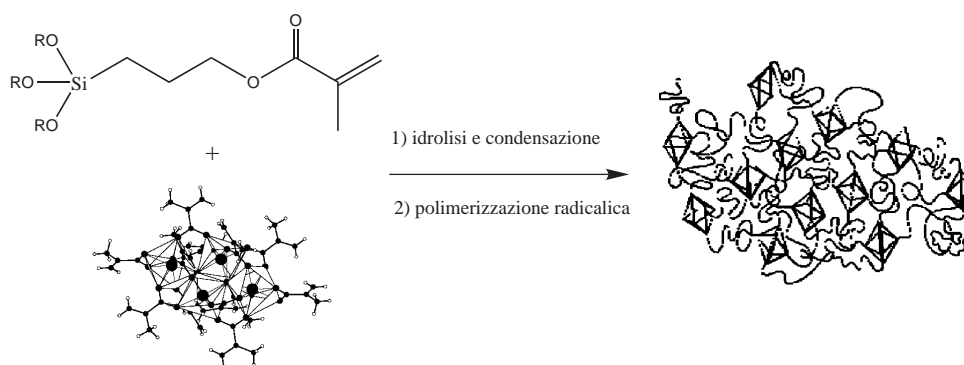


Figura 1.1: Approccio di sintesi dei materiali ibridi

Una successiva calcinazione ad elevate temperature determina la formazione di nanoparticelle di ossido di zirconio omogeneamente disperse in silice, producendo materiali caratterizzati da un alto grado di omogeneità molecolare.

## Capitolo 2

# Trattamenti termici

I trattamenti termici per ottenere la trasformazione dei polimeri ibridi in materiali ossidici si sono basati sia su un metodo convenzionale, in muffola, sia sul metodo a microonde ibrido. Se il primo risulta di utilizzo comune, il secondo, non ancora particolarmente diffuso, è descritto di seguito nei suoi aspetti principali.

### 2.1 Il trattamento a microonde

I principali vantaggi dell'impiego delle microonde risiedono nelle specifiche modalità di assorbimento da parte del sistema dell'energia delle microonde. Infatti, a differenza dei metodi convenzionali, queste permettono un riscaldamento *volumetrico* dei materiali attraverso la conversione della loro energia in calore, consentendo un notevole risparmio energetico e ridotti tempi di trattamento [19, 20, 21].

Benchè le applicazioni delle microonde al giorno d'oggi riguardino il loro impiego essenzialmente nei trattamenti a bassa temperatura di cibi e polimeri, i trattamenti ad alta temperatura stanno conquistando sempre maggior spazio e interesse nel caso di solidi e materiali inorganici. Nello specifico, l'espressione 'trattamento ad alta temperatura' ha un significato piuttosto generico ed è difficilmente definibile da una precisa temperatura.

#### Concetti base del trattamento ad alta temperatura

E' noto che, nei materiali dielettrici, il campo elettrico esterno causa una polarizzazione del materiale. La misura dell'influenza del campo elettrico esterno

su un materiale è data dalla permittività dielettrica. La permittività dielettrica viene definita nel campo complesso in funzione della frequenza del campo elettrico alternato,  $\omega$ :  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ ; in cui la parte immaginaria aumenta all'aumentare dell'inerzia nella risposta, riscontrata al cambio di polarizzazione. Quest'ultimo corrisponde allo sviluppo di una corrente elettrica che produce calore all'interno del materiale. La potenza di assorbimento per unità di volume  $w$ , risulta essere:

$$w = \sigma E^2 \quad (2.1)$$

dove  $E$  rappresenta il campo elettrico all'interno del materiale e  $\sigma$  la conduttività ad alta frequenza.

A causa del fenomeno dell'assorbimento, il campo elettrico diminuisce una volta che le onde attraversano il materiale. Tale dissipazione di energia è caratterizzata dal cosiddetto *fattore di perdita*,  $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$  e, in maniera più generale, dal fattore di profondità,  $l$ :

$$l = \frac{c}{\omega} \sqrt{\frac{2[1 + \sqrt{1 + (\tan \delta)^2}]}{\epsilon'(\tan \delta)^2}} \quad (2.2)$$

dove  $c$  è la velocità della luce.

La dipendenza dalla frequenza della permittività dielettrica determina le caratteristiche peculiari del riscaldamento effettuato attraverso qualsiasi radiazione elettromagnetica. Nel riscaldamento convenzionale, l'energia viene trasferita al materiale mediante radiazione termica che ha il suo massimo di intensità nella regione dell'infrarosso. La profondità di penetrazione della radiazione infrarossa ( $\omega \geq 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ) è estremamente ridotta ( $l \ll 10^{-4} \text{ m}$ ) nella maggior parte dei solidi; ne consegue che la deposizione dell'energia è limitata ad uno strato sottile nei pressi della superficie del materiale. Di conseguenza, il riscaldamento del materiale dipende unicamente dal trasporto di calore dallo strato superficiale più caldo verso quelli interni più freddi.

Nella zona dello spettro elettromagnetico caratteristica delle microonde, invece, le proprietà di assorbimento dei materiali non metallici variano sensibilmente. A temperatura ambiente, il fattore di perdita  $\tan \delta$ , a seconda del tipo di materiale, può variare da  $10^{-4}$  a 1 e corrispondentemente, la profondità di penetrazione, varia dai metri alle frazioni di millimetro. In tal modo, la conoscenza delle proprietà dielettriche del materiale, nonché della loro dipendenza da frequenza,

temperatura, composizione chimica e microstruttura è di primaria importanza per un efficiente uso delle microonde.

I materiali possono così venir classificati, in base alle loro proprietà di assorbimento delle microonde, in *deboli assorbitori* ( $\tan \delta \leq 10^{-3}$ ) come  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ , e *forti assorbitori* ( $\tan \delta \geq 10^{-1}$ ) come carburi o boruri, che presentano differenti tipologie di riscaldamento.

Considerato che il sistema preso in esame in questo studio presenta caratteristiche tipicamente riconducibili ai materiali appartenenti alla prima classe, ci si limiterà ad affrontare il caso dei soli materiali a basso fattore di perdita.

L'utilizzo di sole microonde a bassa frequenza ( $\leq 2.45$  GHz), impiegate tradizionalmente nei trattamenti termici, non risulta propriamente adatto per materiali di questo tipo, in quanto coinvolge elevati tempi di trattamento che, oltre a comportare ingenti spese energetiche, possono indurre la formazione di plasmi all'interno del forno. Questi vengono prodotti dall'assorbimento dell'energia elettromagnetica da parte dell'ambiente circostante piuttosto che dal materiale in esame, interrompendo così il trattamento termico. Il riscaldamento risulta però possibile se si va a riporre il campione da trattare in una cavità risonante che provvede a concentrare il campo elettromagnetico all'interno del campione stesso.

Una seconda possibilità è invece data dall'impiego di un metodo detto di riscaldamento *ibrido*, in cui vengono introdotte nel sistema sorgenti di calore ausiliarie. Con l'aumento della temperatura, l'assorbimento delle microonde cresce omogeneamente e generalmente ha inizio per temperature che vanno da  $0.4-0.5T_m$  (dove  $T_m$  è la temperatura di fusione del materiale). Tale incremento avviene attraverso dei suscettori (materiali forti assorbitori di microonde) a base di SiC, che cedono il calore generato direttamente al materiale da trattare. Tale trattamento risulta una combinazione di riscaldamenti a microonde e convenzionale, da qui il nome ibrido.

Da sottolineare infine che, mentre nel trattamento convenzionale la temperatura del campione è sempre più bassa o uguale all'interno che alla superficie, nel riscaldamento a microonde la temperatura è sempre più alta all'interno, anche nel caso in cui essa venga mantenuta costante. Tale specifica distribuzione di temperatura prende il nome di *profilo inverso di temperatura*.

## 2.2 Vantaggi del trattamento a microonde

Questi derivano essenzialmente dalla diretta deposizione di energia nel materiale, che limita il riscaldamento degli elementi dell'ambiente circostante, con una notevolissima riduzione del consumo di energia e dei tempi di trattamento.

I vantaggi che si ottengono nell'uso delle microonde nei trattamenti ad alta temperatura non sono unicamente limitati al risparmio energetico; infatti, in molti casi, si migliorano le caratteristiche finali del prodotto e si ottengono risultati altrimenti non conseguibili col metodo convenzionale. Ne sono esempi i processi di densificazione e sinterizzazione che si possono condurre evitando fenomeni diffusivi che alterano le caratteristiche morfologico-strutturali dei materiali [19, 20, 21].

## 2.3 Apparecchiature usate per il riscaldamento

Per i trattamenti convenzionali è stata usata una muffola *LINN High Term VMK 1800* che opera in un intervallo di temperature tra i 20 e 1500 °C, con la possibilità di effettuare trattamenti in atmosfera inerte di azoto.

Il forno a microonde invece è un *Milestone MLS-1200 PYRO*. Esso può venir impiegato sia per trattamenti a microonde puri che ibridi, essendo dotato di una camera refrattaria che funge da isolante e di una serie di suscettori di SiC. Per quanto riguarda le caratteristiche tecniche, il forno utilizzato:

- lavora ad una frequenza di 2.45 GHz comune alla maggior parte dei forni a microonde presenti in commercio;
- possiede un generatore di microonde con potenze fino a 1000 W con incrementi di 10 W;
- possiede una termocoppia a base di una lega di NiCr, ricoperta da materiale ceramico e posizionata all'interno della camera refrattaria;
- raggiunge la temperatura di 1000°C.



## 2.4 I parametri adottati nei trattamenti termici

Nel caso del trattamento convenzionale si è operato in presenza di aria, con una velocità di riscaldamento di  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sino al raggiungimento della temperatura prevista. Il campione è stato mantenuto a questa temperatura costante per 5 ore.

Nel trattamento a microonde invece, si è operato su base empirica modificando sia il tempo di trattamento che la potenza erogata dal forno.

Non conoscendo *a priori* le modalità di interazione con le microonde del materiale da trattare, si è dapprima usato un approccio di tipo ‘microonde puro’. Dopo alcuni minuti di esposizione a 400 W, la temperatura della termocoppia è aumentata improvvisamente, mentre la temperatura della camera non ha subito apprezzabili variazioni rispetto a quella ambiente in tutti i suoi componenti.

Decisamente diversi sono stati i risultati ottenuti introducendo nel sistema i suscettori a base di SiC e quindi procedendo con un approccio di tipo ibrido.

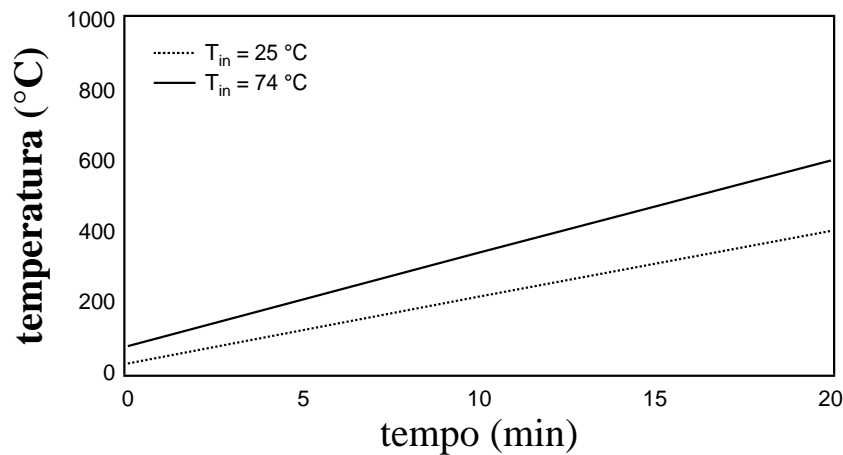


Figura 2.1: Rampe di temperatura a 800 W per differenti  $T_{in}$

Si sono impostate quindi potenze crescenti dai 600 ai 900 W e si è determinato l'andamento della temperatura in funzione di quello di applicazione. Il miglior rapporto tra temperatura raggiunta e tempo trascorso è stato ottenuto per 800 W, raggiungendo la temperatura di  $950^{\circ}\text{C}$  in 45 minuti. Sperimentalmente si è osservato che, condizione necessaria per una rampa di temperatura strettamente riproducibile, è quella di dover iniziare il trattamento sempre alla stessa temperatura iniziale ( $T_{in}$ ). Di fatto si è sperimentalmente verificato che, facendo iniziare lo stesso trattamento a  $T_{in}$  diverse, si raggiungevano temperature finali differenti

(figura 2.1); in particolare, più bassa era la temperatura da cui si partiva e minore era quella raggiunta. Come  $T_{in}$  si è scelta  $74^{\circ}\text{C}$ , valore che non altera lo stato iniziale del materiale da calcinare, permettendo l'esecuzione di più trattamenti nell'arco di una giornata.

L'ottimizzazione di un metodo di calcinazione efficiente richiede che possa essere mantenuta una temperatura costante per un determinato periodo di tempo (*plateau*). Non potendo impostare, per le caratteristiche intrinseche del metodo, un valore fisso di temperatura col forno a microonde, per soddisfare tale condizione si è dovuto necessariamente modulare la potenza in funzione del tempo, come è schematizzato in figura 2.2, in quanto il sistema esposto a microonde di una data potenza tenderà sempre ad incrementare la propria temperatura all'aumentare del tempo.

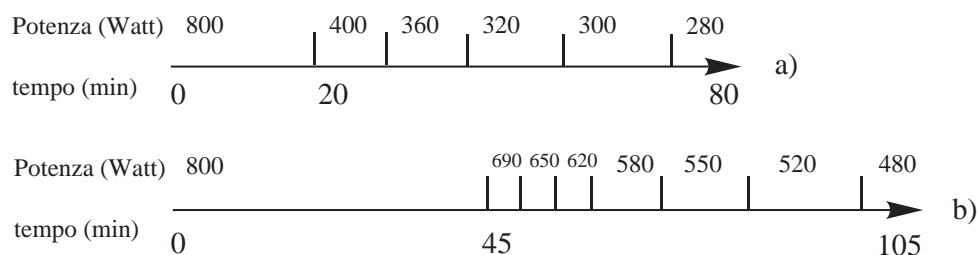


Figura 2.2: Modulazione della potenza per i trattamenti a  $600^{\circ}\text{C}$  (a) e  $950^{\circ}\text{C}$  (b)

Questa operazione è stata reiterata in stadi di complessità crescente, vedi appendice, variando la modulazione della potenza in funzione della temperatura di trattamento. La strategia adottata ha fornito risultati molto soddisfacenti (figura 2.3), consentendo di stabilizzare la temperatura per il tempo desiderato ad effettuare il trattamento. Sperimentalmente si è osservato che il sistema presenta una stabilità minore (capacità di mantenere la stessa temperatura per un dato intervallo di tempo) per trattamenti ad elevate temperature. Ciò ha portato necessariamente all'elaborazione di programmi più semplici per trattamenti a bassa temperatura ( $600^{\circ}\text{C}$ ) e più complessi per quelli ad alte ( $800$  e  $950^{\circ}\text{C}$ ). In appendice sono riportate nello specifico le tabelle con i valori di temperatura registrati per i programmi a  $600$ ,  $800$  e  $950^{\circ}\text{C}$ .

Infine va rilevato che la termocoppia all'interno del forno dà informazioni solo sulla temperatura all'interno della camera la quale differisce, anche se non di

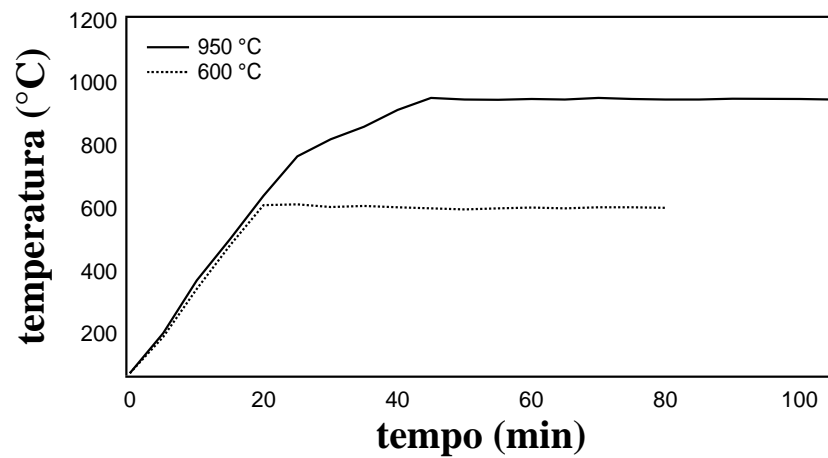


Figura 2.3: Programmi di temperatura a 600 e 950 °C

molto, da quella del campione. Inoltre, nel corso dei trattamenti, la termocoppia forniva valori di temperatura con oscillazioni tanto più ampie quanto più alta era la temperatura: a 600°C l'ampiezza era di 10°C e a 950°C di 40°C. Si è quindi assunto come valore massimo di temperatura quello rilevato dalla termocoppia.



# Capitolo 3

## Struttura, morfologia e composizione

### 3.1 Analisi XPS

Numerosi sono stati i campioni analizzati. Di seguito vengono discussi i campioni più significativi, mentre altri dati vengono riportati in appendice.

In figura 3.1 è riportata una tipica *survey* del campione ZS125MF1000, in cui sono evidenziati tutti i picchi relativi alle specie di interesse.

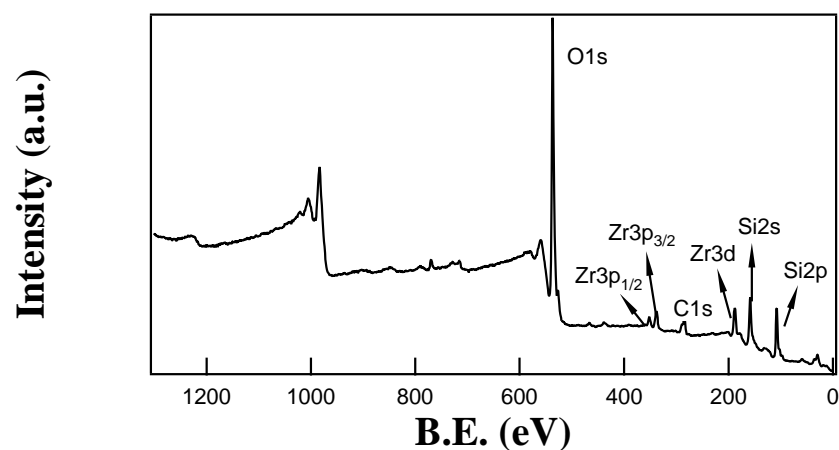


Figura 3.1: *Survey* del campione ZS125MF1000, silice-zirconia in rapporto 2.5:1 trattata a 1000°C in muffola

In tabella 3.1 sono riportati i rapporti molari zirconio-silicio teorici e speri-

mentali, i valori di concentrazione del carbonio, espressi in percentuale atomica, e le energie di legame delle specie di due serie di campioni.

Campione	Zr:Si <sub>t</sub>	Zr:Si <sub>s</sub>	%C	BE O1s	BE Si2p	BE Zr3d
ZS125NT	1:2.5	1:3.6	62.1	532.4	102.1	183.1
ZS125MF600	1:2.5	1:3.0	9.0	532.4	103.2	183.2
ZS125MF800	1:2.5	1:2.9	8.3	532.8	103.4	183.4
ZS125MF1000	1:2.5	1:3.6	7.8	532.6	103.2	183.2
ZS120NT	1:20	1:19.4	61.1	532.6	102.4	183.6
ZS120MF600	1:20	1:19.2	19.7	532.8	103.2	183.2
ZS120MF800	1:20	1:20	7.5	532.8	103.4	183.4
ZS120MF1000	1:20	1:24.1	15.3	533.0	103.4	183.2

Tabella 3.1: Rapporti molari teorici (Zr:Si<sub>t</sub>), sperimentali (Zr:Si<sub>s</sub>) e valori di *binding energy* (eV) dei campioni con rapporto Zr:Si 1:2.5 e 1:20

I sistemi in esame presentano fenomeni di caricamento, per cui i valori di *binding energy* riportati sono stati opportunamente corretti usando come riferimento il valore proprio del carbonio di contaminazione (285.0 eV) [22].

Per quanto riguarda il rapporto Zr:Si, in entrambi i casi vi è un accordo molto buono tra i rapporti nominali della soluzione dei precursori e quelli sperimentali, a dimostrazione che la procedura adottata è efficace nel conseguire un buon controllo sulla composizione del materiale.

In secondo luogo la percentuale di carbonio presente nei materiali diminuisce considerevolmente nei trattamenti superiori a 600°C.

Relativamente all'analisi delle energie di legame delle singole specie del sistema, si nota come quelle relative allo zirconio (Zr3d) e all'ossigeno (O1s) abbiano valori confrontabili con quelli della zirconia (182.2-183.3 eV) e dell'ossigeno in silice (532.6 eV) [22]. Infatti lo zirconio nei polimeri ibridi è presente sotto forma di *cluster* legato attraverso ponti ossidici ad altri atomi di Zr, quindi è ragionevole che la *binding energy* (BE) sia simile a quella dell'ossido di zirconio. Per l'ossigeno, invece, anche nel caso dei precursori, esso è prevalentemente legato ad atomi di silicio. Se si analizzano le BE del silicio si evidenziano, invece, valori differenti nel caso dei materiali trattati e non trattati. Infatti, nelle analisi dei

materiali precursori il picco del silicio cade circa a 102.2 eV, valore perfettamente in accordo con quello degli alcossisilani [22], mentre per i campioni trattati si sposta ad energie di legame più alte (103.4 eV), tipiche della silice [22].

Oltre che seguire l'evoluzione dei materiali in funzione della temperatura di trattamento, è interessante considerare alcune caratteristiche dei materiali dipendenti dalla concentrazione di zirconia, a parità di temperatura e tipologia di trattamento termico. A questo proposito, si confrontano sistemi aventi rapporto Zr:Si che varia da 1:2.5 a 1:20 trattati con metodo convenzionale a 1000°C (tabella 3.2).

Campione	Zr:Si <sub>t</sub>	%C	BE O1s	BE Si2p	BE Zr3d
ZS125MF1000	1:2.5	7.8	532.6	103.2	183.2
ZS15MF1000	1:5	9.7	532.8	103.4	183.2
ZS110MF1000	1:10	11.3	534.0	104.0	184.0
ZS120MF1000	1:20	15.3	532.1	103.5	186.3

Tabella 3.2: Valori di *binding energy* (eV) per campioni a diversa concentrazione trattati in muffola a 1000 °C

Dall'analisi dei quattro campioni a diversa concentrazione, si nota un progressivo spostamento del picco dello zirconio a BE maggiori al diminuire del tenore di zirconia nei materiali. Per campioni ad alto tenore di zirconia (ZS125MF1000) si nota uno spostamento del picco dello zirconio maggiore di 1.0 eV rispetto al valore della zirconia tal quale che è di 182.2 eV [22]. Andando ad esaminare gli altri campioni (figura 3.2), si vede come tale spostamento aumenti al diminuire della concentrazione di zirconia, fino a raggiungere valori di 4.1 eV per il campione con più basso tenore di zirconia (ZS120MF1000). Tale comportamento è in accordo con il differente intorno chimico dello zirconio. Tale fenomeno è stato già riscontrato in campioni misti silice-zirconia sintetizzati attraverso metodo sol-gel [1], e in sistemi analoghi a quelli trattati in questa tesi, ma in forma di strati sottili [23].

Interessanti differenze sono emerse dal confronto tra campioni trattati attraverso metodologia a microonde ibrida. L'analisi composizionale di un campione caratterizzato da rapporto Zr:Si 1:5 trattato a 600°C e 950°C per 30 e 60 minuti (tabella 3.3) mostra come, anche per questi campioni, i rapporti molari sperimen-

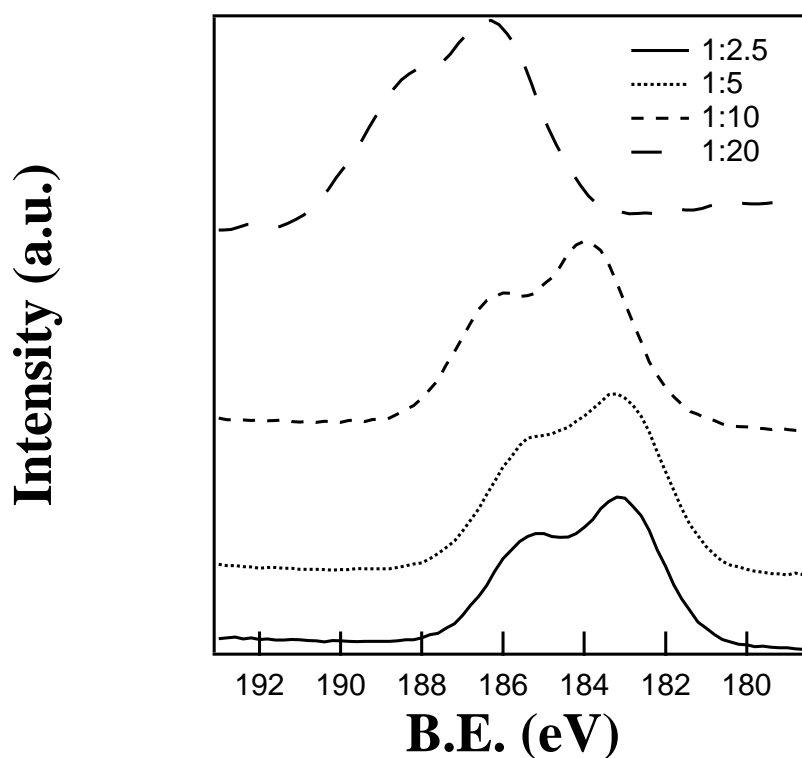


Figura 3.2: Spostamento del picco dello Zr3d in funzione del rapporto Zr:Si dei campioni

tali siano in buon accordo con quelli nominali e come le BE degli elementi costituenti il sistema ossidico siano perfettamente paragonabili a quelle dei campioni trattati in muffola.

Campione	Zr:Si <sub>t</sub>	Zr:Si <sub>s</sub>	%C	BE O1s	BE Si2p	BE Zr3d
ZS15MW600_30	1:5	1:5	37.2	531.2	102.2	182.0
ZS15MW600_60	1:5	1:5.2	9.4	532.4	103.2	183.0
ZS15MW950_30	1:5	1:7.2	33.2	532.6	103.3	183.4
ZS15MW950_60	1:5	1:5.5	15.2	533.0	103.6	183.4

Tabella 3.3: Rapporti molari teorici (Zr:Si<sub>t</sub>), sperimentali (Zr:Si<sub>s</sub>) e valori di *binding energy* (eV) dei campioni con rapporto Zr:Si 1:5 trattati a microonde

Dato sicuramente di maggiore interesse è il confronto tra le percentuali di carbonio presenti nei materiali. Considerando sempre una componente di conta-



minazione proveniente dall'atmosfera, si evidenzia come i campioni trattati per 60 minuti siano caratterizzati da valori paragonabili a quelli dei campioni trattati in muffola. Viceversa quelli trattati per 30 minuti presentano ancora un considerevole ammontare di carbonio, dovuto probabilmente ad un'incompleta calcinazione a sua volta ascrivibile ad un tempo di trattamento troppo breve.

## 3.2 Analisi elementari

Tali analisi sono state compiute sul campione caratterizzato da rapporto Zr:Si 1:2.5, trattato a differenti temperature sia in muffola che in forno a microonde ibrido; in tabella 3.4 sono riportate le percentuali atomiche di carbonio e idrogeno dei vari campioni.

Campione	%C	%H
ZS125NT	41.24	5.83
ZS125MF600	0.02	0.8
ZS125MF800	0.1	-
ZS125MF1000	0.06	-
ZS125MW600	0.02	1.18
ZS125MW950	0.01	0.64

Tabella 3.4: Analisi elementari dei campioni trattati e non trattati

L'analisi del precursore rivela la presenza di una rilevante percentuale di carbonio e di idrogeno, ascrivibile alle catene organiche costituenti la parte organica del materiale ibrido. Per i campioni trattati si nota la quasi totale assenza di carbonio, in accordo con quelli di tabella 3.1. Ciò sottolinea come il trattamento in muffola garantisca una completa calcinazione del polimero ibrido. Inoltre si può notare come solo il campione a 600°C tra quelli trattati presenti quantità apprezzabili di idrogeno, probabilmente ascrivibili ad acqua adsorbita sulla superficie ossidica, rivelatasi molto reattiva, come si evidenzierà nel seguito.

Riguardo i campioni trattati in microonde (per 60 minuti) si nota come il contenuto di carbonio sia praticamente nullo. Ciò si trova in accordo con le analisi XPS che rilevavano, rispetto agli altri campioni, un tenore di carbonio più

basso. Dalle percentuali di idrogeno si può notare una netta differenza rispetto ai campioni trattati in muffola. Ciò che più sorprende è il valore del campione trattato a 950°C, che presenta un ammontare di idrogeno del tutto simile a quello del campione trattato in muffola a 600°C.

### 3.3 Analisi termiche

Analizzando un tipico termogramma (figura 3.3), si nota come la decomposizione del composto inizi circa a 300°C. Il profilo termico mostra come la completa decomposizione e la conseguente perdita di peso del 70% avvengano in un intervallo tra 300 e 600°C. Si evidenzia come la decomposizione sia pressochè lineare; in prossimità dei 400°C si nota una leggera variazione di pendenza, ragionevolmente ascrivibile alla decomposizione di una parte più stabile del materiale, probabilmente il *cluster*. Per temperature superiori a 600°C non si osservano variazioni di andamento del termogramma, indice che la decomposizione risulta completa e il materiale ottenuto stabile.

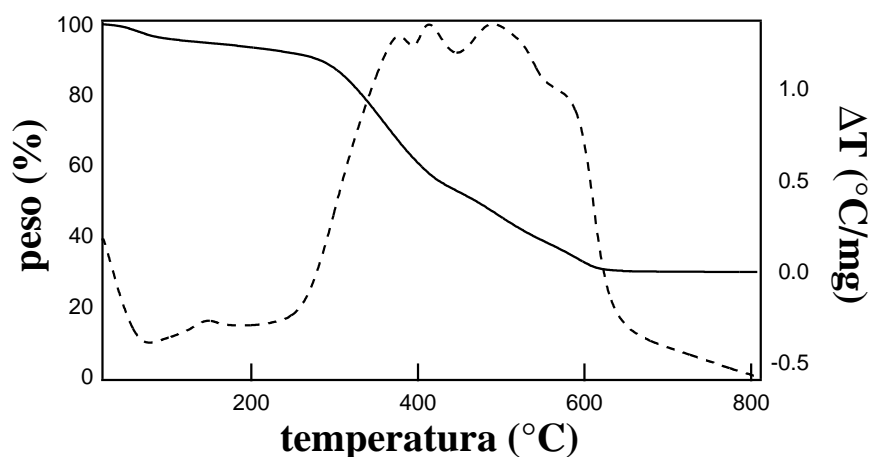


Figura 3.3: Termogramma TGA e DTA del campione ZS110NT

Il peso percentuale residuo, determinato ad 800°C, è pari al 30%. Il calcolo teorico, assumendo che a seguito della completa decomposizione della parte organica si abbia la totale conversione in  $ZrO_2$  e  $SiO_2$ , rivela un residuo del 26%. La differenza del 4% tra il dato teorico e quello sperimentale può essere ascritta alla presenza di solvente residuo nel polimero ibrido. Nella prima parte del termogramma TGA si evidenzia infatti una perdita di peso, corrispondente ad

un processo endotermico, osservabile dal relativo grafico DTA, attribuibile alla perdita di solvente da parte del materiale.

Passando alle analisi termiche di campioni a differente concentrazione di *cluster* (figura 3.4), si nota come l'analisi dei tracciati TG evidenzi uno spostamento a temperature più elevate della temperatura a cui inizia la decomposizione, all'aumentare del rapporto molare Zr:Si. In particolare, si osserva un aumento dal

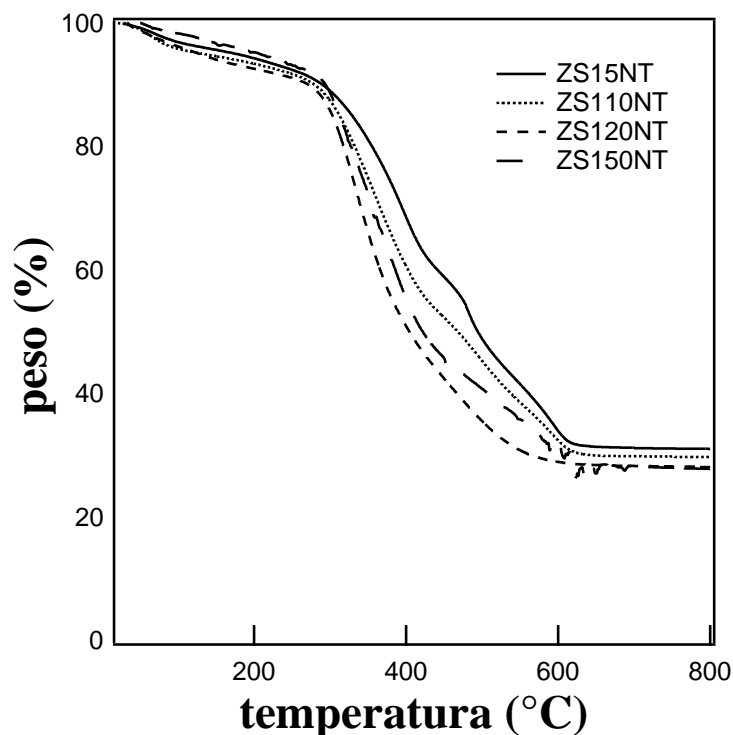


Figura 3.4: Tracciati TG dei campioni con diverso contenuto di *cluster*

valore di 290°C, corrispondente al campione con rapporto molare Zr:Si 1:50, fino al valore massimo di 323°C per quello con rapporto molare 1:5 (tabella 3.5)

Campione	Temperature di decomposizione (°C)
ZS15NT	323
ZS110NT	300
ZS120NT	293
ZS150NT	290

Tabella 3.5: Temperature di decomposizione dei vari campioni analizzati

Tale comportamento è già stato ricondotto ad un effetto stabilizzante del *cluster* all'interno dell'ibrido che incrementa la temperatura di decomposizione dei materiali [24].

Per quanto riguarda l'andamento generale dei tracciati, si notano profili simili caratterizzati dalla presenza di alcuni flessi. In particolare, per i campioni a maggior rapporto Zr:Si (ZS15NT e ZS110NT) si notano tre diverse zone di decomposizione, mentre per gli altri si evidenziano unicamente due zone a diversa pendenza. In generale si può ipotizzare un comportamento secondo il quale, a temperature più basse, avviene la decomposizione del silano, mentre a valori più alti inizia la degradazione termica del *cluster*. L'effettiva presenza di tre cammini decompositivi per i campioni con maggior rapporto Zr:Si, può essere ricondotta quindi al fatto che il *cluster* decomponga in uno stadio successivo a quello del silano, o alternativamente, che sia presente un tipo di aggregazione a diversa stabilità termica.

Dato di ulteriore interesse risulta essere l'analisi dei residui ad 800°C dei singoli campioni. Si nota infatti come, al diminuire del tenore di zirconio, sia associata una diminuzione del peso del residuo, come ci si aspetta dai valori teorici.

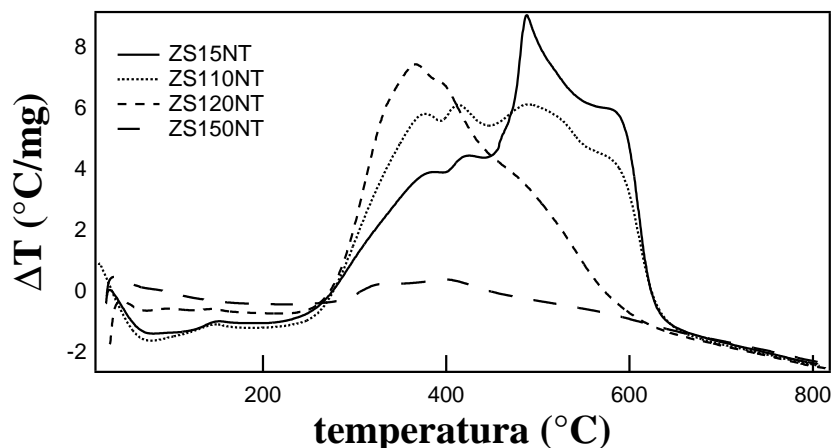


Figura 3.5: Tracciati DTA dei campioni con diverso contenuto di *cluster*

L'analisi delle DTA (figura 3.5) evidenzia due picchi esotermici nella prima fase di decomposizione termica (300-450°C) ed un loro progressivo spostamento verso temperature maggiori all'aumentare del tenore di *cluster* nei campioni. A temperature superiori, inoltre, si nota un terzo picco esotermico, di intensità

decescente al diminuire della concentrazione di Zr nei campioni, in accordo con le considerazioni fatte per le analisi TG.

Nella zona vicina a 600°C inoltre, i prodotti a più alto tenore di *cluster* presentano una spalla ascrivibile probabilmente all'ultimo processo degradativo che si osserva nel tracciato TG.

### 3.4 Adsorbimento di azoto

Le analisi di adsorbimento e desorbimento di azoto forniscono informazioni riguardo area superficiale specifica, volume, forma e distribuzione dei pori dei campioni.

In tabella 3.6 vengono riportati i valori di area superficiale specifica ottenuti col modello BET e di volume specifico dei pori secondo il metodo *single point*.

Campione	Area superficiale	Volume dei pori
ZS125MF600	310.0	-
ZS125MF800	146.1	-
ZS125MF1000	0.8	0.005
ZS110MF600	288.5	-
ZS110MF800	105.0	-
ZS110MF1000	1.1	0.006
ZS120MF600	558.5	0.268
ZS120MF800	44.7	0.026
ZS120MF1000	1.2	0.006

Tabella 3.6: Valori di area superficiale specifica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) e di volume dei pori ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) di campioni a diversa composizione trattati in muffola a differenti temperature

Analizzando le aree superficiali specifiche dei campioni si nota come i campioni trattati a basse temperature (600°C) mostrano valori significativi nell'intervallo tra 300-560  $\text{m}^2/\text{g}$ . L'incremento della temperatura di trattamento è correlato ad una drastica diminuzione dell'area superficiale, che induce il passaggio da una

struttura microporosa ad una non porosa. Tale modificazione strutturale è osservabile dall'andamento delle isoterme di adsorbimento dei vari campioni (figura 3.6) ascrivibile alle isoterme della classificazione IUPAC di tipo I, microporosa, e di tipo II, non porosa (Cf. figura 7.9, pagina 89). Si può quindi ipotizzare un collasso della struttura determinato dalle crescenti temperature di trattamento. Tale assunzione è corroborata anche dalla diminuzione del volume dei pori, il cui andamento è a sua volta ancora correlabile con l'aumento delle temperature di calcinazione.

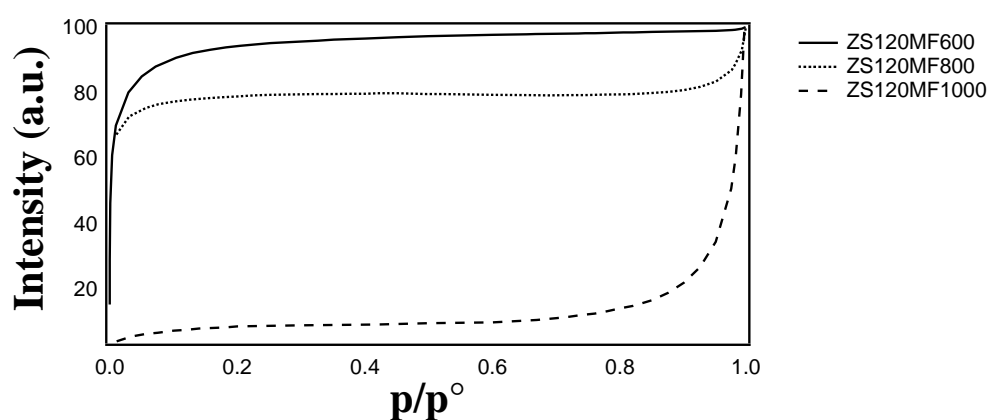


Figura 3.6: Isotherme di adsorbimento del campione con rapporto Zr:Si 1:20 trattato in muffola a temperature da 600 a 1000°C

Mantenendo costante la temperatura di trattamento, si evidenzia una lieve dipendenza dal contenuto di zirconio nei campioni calcinati a 600°C, nei quali l'area superficiale aumenta all'aumentare del contenuto di silice. Questo risultato può essere giustificato assumendo una struttura più 'aperta' e meno compatta dovuta alla minor presenza di *cluster*, che funge da agente reticolante. Analizzando i campioni trattati ad 800°C si nota invece un comportamento inverso, probabilmente dovuto al fatto che la zirconia esercita un effetto stabilizzante sulla microstruttura.

Per i materiali trattati mediante metodologia a microonde ibrida (tabella 3.7), possiamo notare anche in questo caso, a parità di temperatura di trattamento (600°C), l'aumento di area superficiale all'aumentare del contenuto di silice nei campioni, in accordo con le considerazioni effettuate per i campioni trattati in muffola. Non si riscontra invece l'inversione di tendenza, osservata nei campioni trattati in muffola, per temperature superiori.

Campione	Area superficiale	Volume dei pori
ZS125MW600	347.7	0.166
ZS125MW950	192.5	0.092
ZS120MW600	577.0	0.274
ZS120MW950	198.0	0.026

Tabella 3.7: Valori di area superficiale specifica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) e di volume dei pori ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) di campioni a diversa composizione trattati a microonde a differenti temperature

In questi campioni non si evidenzia inoltre il rilevante collasso strutturale, con drastica riduzione dell'area superficiale, rilevato nei campioni trattati in muffola. L'area superficiale è ancora apprezzabile nei campioni trattati a  $950^\circ\text{C}$  e, coerentemente, anche il volume dei pori non ha i valori estremamente ridotti evidenziati nel caso del trattamento in muffola.

Analizzando in maggior dettaglio i campioni trattati ad elevata temperatura, si nota una forte dipendenza dell'area superficiale dal tipo di trattamento termico subito. Se la microstruttura dei campioni trattati in muffola collassa dando un materiale non poroso con area superficiale quasi nulla, quelli trattati a microonde preservano invece una struttura microporosa, come si vede dall'isoterma in figura 3.7, mantenendo una significativa area superficiale. Ulteriori isoterme sono presentate in appendice, pagina.

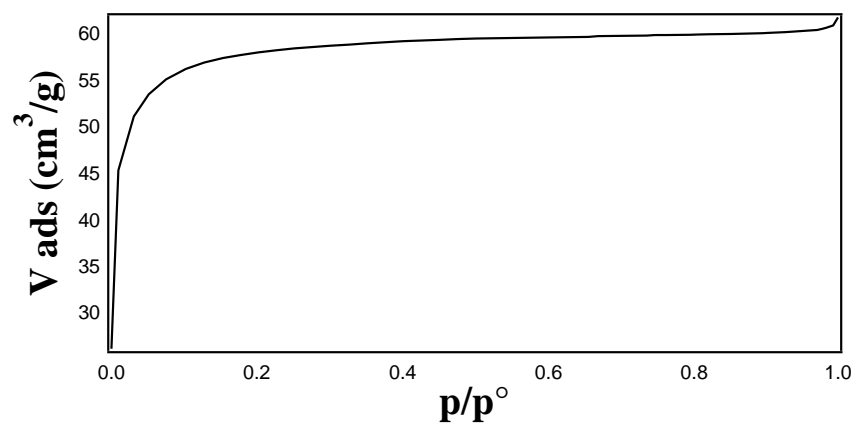


Figura 3.7: Isoterma di adsorbimento di azoto per il campione ZS120MW950

### 3.5 Analisi SEM

Generalmente i campioni si presentano sotto forma di grani irregolari, di dimensione variabile dell'ordine dei micron, mostrando sulla superficie particelle più piccole, di aspetto vetroso. Tutte le analisi sono state effettuate su campioni con rapporto molare Zr:Si 1:2.5, a temperature diverse, in muffola e in forno a microonde ibrido.

I materiali non trattati (figura 3.8) appaiono molto compatti presentando piani di sfaldatura irregolari ascrivibili probabilmente alla macinazione meccanica subita.

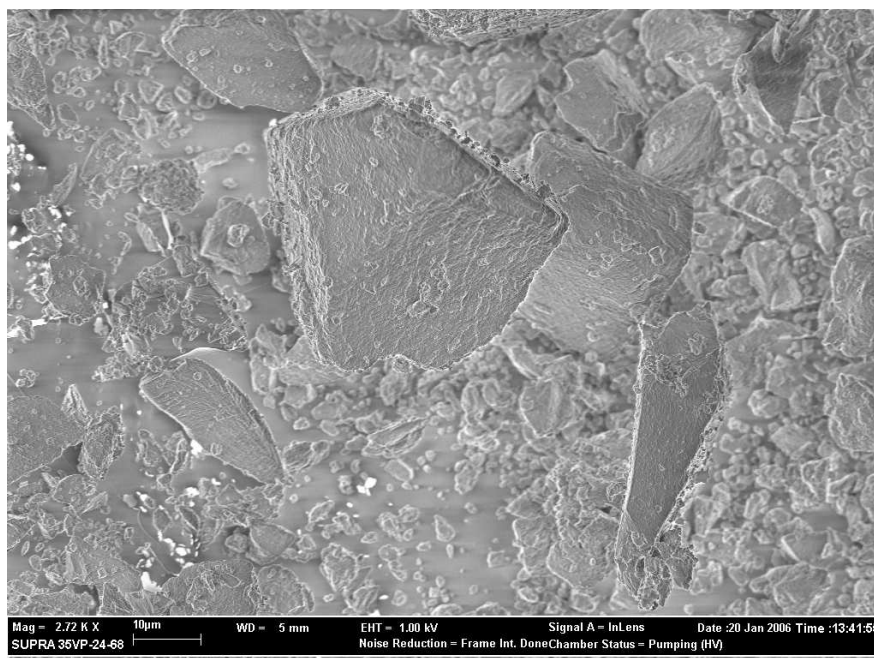


Figura 3.8: Immagine del campione non trattato

Per i campioni trattati in muffola si evidenziano particelle con una struttura molto compatta, caratterizzate da piani di sfaldatura netti, con la presenza di pori sulla superficie di grandezza dell'ordine di alcuni micrometri. In particolare, i campioni trattati a 1000°C (figura 3.9) sono caratterizzati da una morfologia estremamente irregolare, simile alla selce, mostrando delle cricche dovute molto probabilmente al trattamento termico subito.

I campioni trattati in microonde presentano una morfologia del tutto paragonabile a quelli trattati in muffola, eccetto per i campioni trattati a 950°C



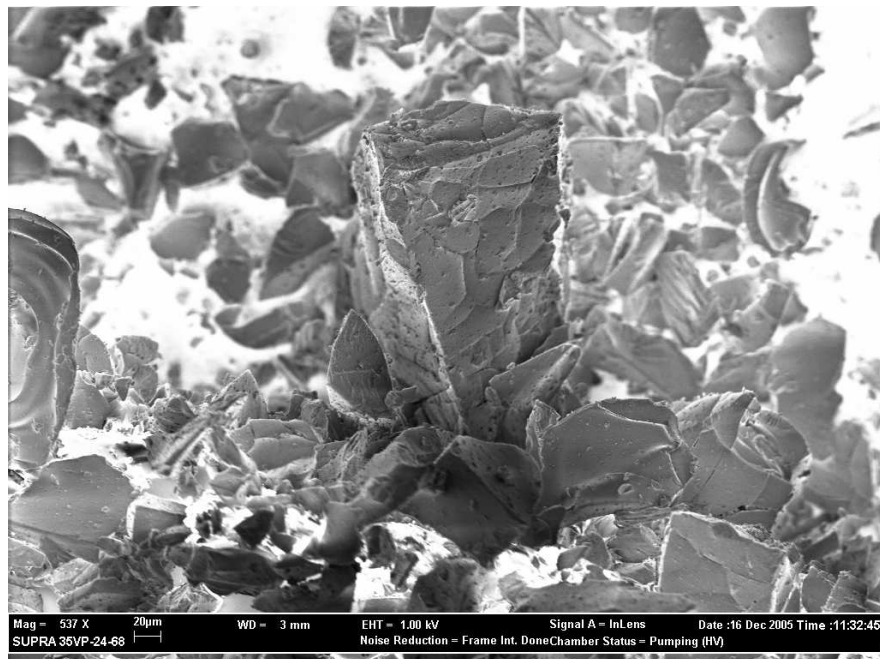


Figura 3.9: Immagine del campione trattato in muffola a 1000°C

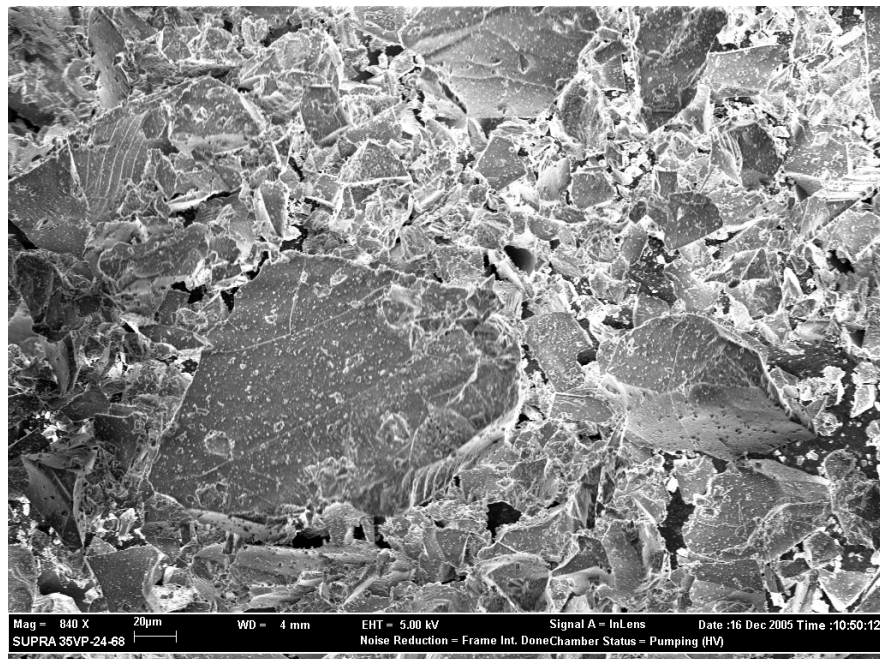


Figura 3.10: Immagine del campione trattato in forno a microonde a 950°C

che presentano un numero superiore di cricche e fessurazioni (figura 3.10), dovuto quasi certamente alla maggior violenza dello *shock* termico subito durante il trattamento e da una rapida degradazione delle parti organiche.

Ulteriori immagini sono presentate in appendice.

### 3.6 Analisi XAFS

Le analisi XANES ed EXAFS sono state impiegate per investigare l'ordine a corto raggio e lo stato chimico dello zirconio.

In particolare sono state effettuate analisi su campioni a diversa concentrazione di zirconia trattata differenti temperature, da 600 a 1000°C.

Dall'analisi XANES dei campioni ZS15MF600 e ZS15MF800 (figura 3.11) si evidenziano comportamenti simili.

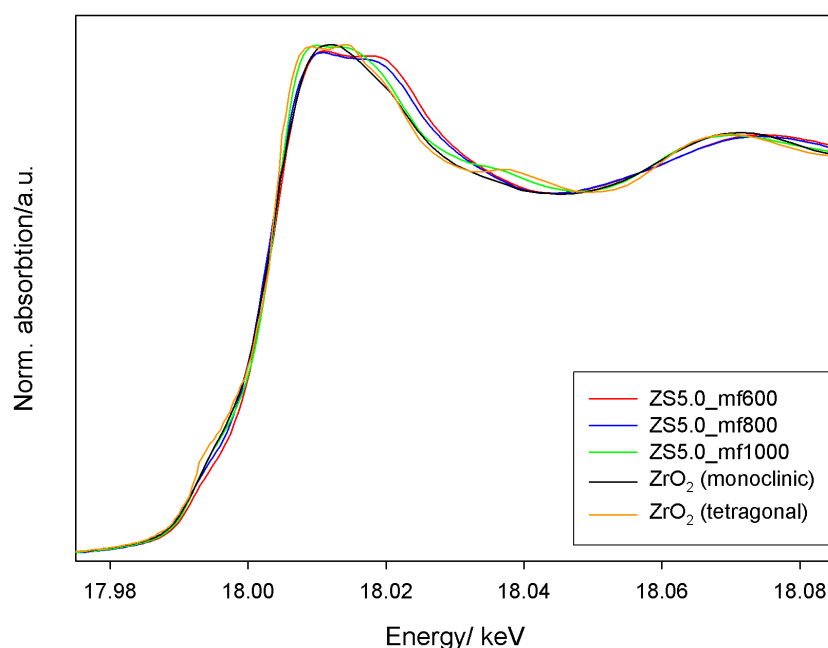


Figura 3.11: Spettri XANES dei campioni con rapporto molare Zr:Si 1:5 trattati in muffola a diverse temperature

L'interpretazione dei dati EXAFS (tabella 3.8) per i campioni trattati a basse temperature (ZS15MF600 e ZS15MF800) è stata effettuata in accordo con i dati

XANES, applicando un modello a tre gusci: due riferiti all'ossigeno e uno allo zirconio. I numeri di coordinazione dei gusci dell'ossigeno sono stati fissati rispetto al riferimento monoclinico, in modo da ottenere valori confrontabili per il fattore di Debye-Waller.

Campione	A-Rd <sup>a</sup>	N <sup>b</sup>	r <sup>c</sup>	$\sigma^d$	E <sub>f</sub> <sup>e</sup>	k-range	Fit Index
ZS15MF600	Zr-O	3.0	2.08	0.059	3.52	3.5-11	24.33
	Zr-O	4.0	2.26	0.081			
	Zr-Zr	1.8	3.40	0.116			
ZS15MF800	Zr-O	3.0	2.08	0.055	3.52	3.5-11	24.93
	Zr-O	4.0	2.26	0.077			
	Zr-Zr	1.9	3.40	0.112			
ZS15MF1000	Zr-O	4.0	2.10	0.071	3.51	3.5-11	23.05
	Zr-O	3.0	2.30	0.100			
	Zr-Zr	3.9	3.62	0.092			
ZrO <sub>2t</sub>	Zr-O	4.0	2.10	0.067	5.81	3.5-11	23.05
	Zr-O	4.0	2.30	0.097			
	Zr-Zr	12.0	3.63	0.107			
ZrO <sub>2m</sub>	Zr-O	3.0	2.08	0.050	7.23	3.5-11	28.18
	Zr-O	4.0	2.23	0.074			
	Zr-Zr	7.0	3.48	0.120			

Tabella 3.8: Parametri strutturali EXAFS di vari campioni e riferimenti: <sup>a</sup> assorbitore (A) – retrodiffusore (Rd), <sup>b</sup> numero di coordinazione N, <sup>c</sup> distanza interatomica r (Å), <sup>d</sup> fattore di Debye-Waller  $\sigma$  (Å), <sup>e</sup> posizione del guscio (energia di Fermi)(eV) relativa al valore calcolato in vuoto E<sub>f</sub>.

Per i campioni caratterizzati da un minore contenuto di zirconia (Zr:Si 1:20), si notano comportamenti sostanzialmente differenti. Dall'analisi degli spettri XANES sono evidenti andamenti simili per i campioni ZS120MF600 e ZS120MF800 (figura 3.12).

Per l'analisi EXAFS anche in questo caso sono stati utilizzati i modelli adottati in precedenza. I parametri strutturali dei campioni trattati a bassa temperatura sono presentati in tabella 3.9.

Attraverso analisi XAFS si è studiato anche l'effetto della composizione dei materiali su differenti campioni trattati in muffola a 1000°C. Dall'analisi XANES

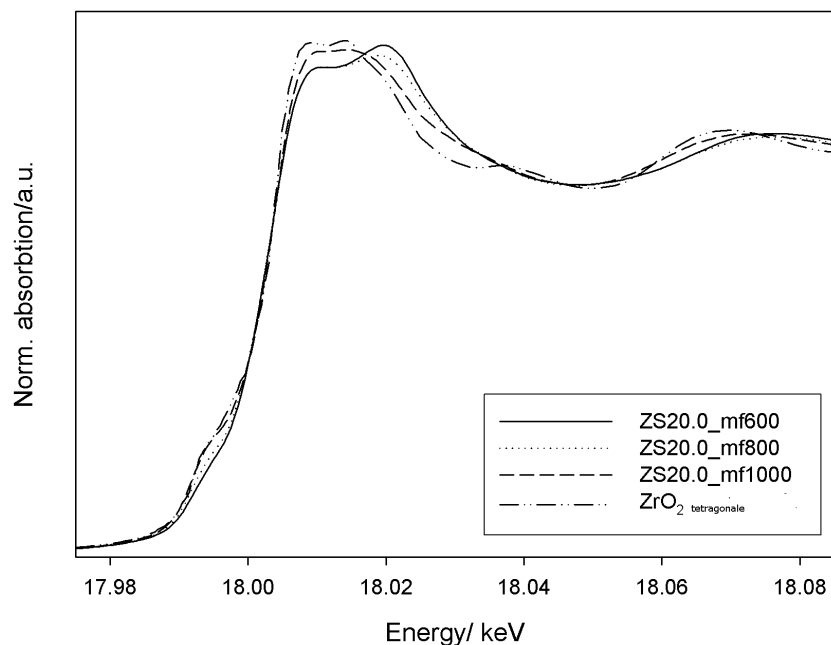


Figura 3.12: Spettri XANES dei campioni con rapporto molare Zr:Si 1:20 trattati in muffola a diverse temperature

Campione	A-Rd <sup>a</sup>	N <sup>b</sup>	r <sup>c</sup>	$\sigma^d$	E <sub>f</sub> <sup>e</sup>	k-range	Fit Index
ZS120MF600	Zr-O	4.0	2.04	0.063	3.88	3.5-11	25.83
	Zr-O	4.0	2.25	0.081			
	Zr-Zr	1.4	3.34	0.095			
ZS120MF800	Zr-O	4.0	2.04	0.063	4.25	3.5-11	27.59
	Zr-O	4.0	2.26	0.087			
	Zr-Zr	1.0	3.33	0.087			
ZS120MF1000	Zr-O	4.0	2.09	0.089	2.66	3.5-11	29.31
	Zr-O	4.0	2.28	0.105			
	Zr-Zr	2.2	3.62	0.105			

Tabella 3.9: Parametri strutturali EXAFS di vari campioni: <sup>a</sup> assorbitore (A) – retrodiffusore (Rd), <sup>b</sup> numero di coordinazione N, <sup>c</sup> distanza interatomica r (Å), <sup>d</sup> fattore di Debye-Waller  $\sigma$  (Å), <sup>e</sup> posizione del guscio (energia di Fermi)(eV) relativa al valore calcolato in vuoto E<sub>f</sub>.

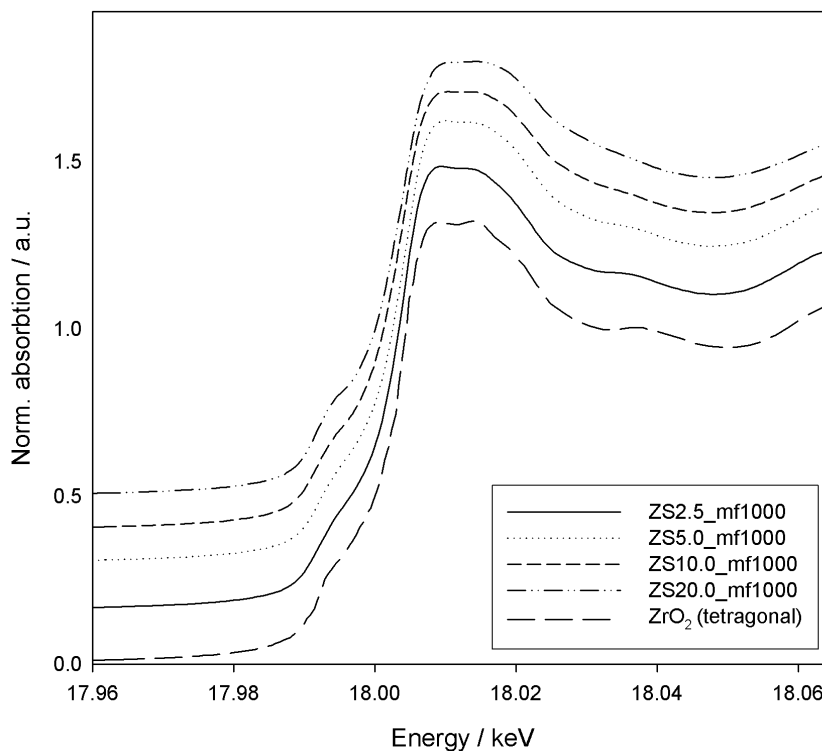


Figura 3.13: Spettri XANES dei campioni trattati in muffola a 1000°C a diversi rapporti molari

(figura 3.13), tutti i campioni manifestano caratteristiche simili, ascrivibili alla  $\text{ZrO}_2$  tetragonale, come il segnale a 17.993 keV, il doppio picco della *white line* e la spalla a 18.037 keV.

L'intensità di questi segnali decresce al diminuire del tenore di zirconio nei materiali, in particolare si nota la scomparsa del doppio picco per ZS110MF1000 e ZS120MF1000. Questo comportamento è tipico di piccoli domini di  $\text{ZrO}_2$  in una matrice ospitante [27].

I risultati dei parametri strutturali determinati mediante analisi EXAFS (tabella 3.10), sono in completo accordo con quelli XANES. Va sottolineato che, come evidenziato nella successiva sezione, questi campioni si sono rivelati cristallini all'analisi XRD, con diffrattogramma tipico della zirconia tetragonale.

Campione	A-Rd <sup>a</sup>	N <sup>b</sup>	r <sup>c</sup>	$\sigma^d$	E <sub>f</sub> <sup>e</sup>	k-range	Fit Index
ZS125MF1000	Zr-O	4.0	2.10	0.063	4.80	3.5-11	23.92
	Zr-O	4.0	2.30	0.095			
	Zr-Zr	4.4	3.63	0.081			
ZS15MF1000	Zr-O	4.0	2.10	0.071	3.51	3.5-11	23.05
	Zr-O	4.0	2.30	0.100			
	Zr-Zr	3.9	3.62	0.092			
ZS110MF1000	Zr-O	4.0	2.10	0.074	3.25	3.5-11	25.52
	Zr-O	4.0	2.30	0.095			
	Zr-Zr	2.5	3.62	0.089			
ZS120MF1000	Zr-O	4.0	2.10	0.089	2.66	3.5-11	29.31
	Zr-O	4.0	2.30	0.105			
	Zr-Zr	2.2	3.62	0.105			

Tabella 3.10: Parametri strutturali EXAFS di vari campioni: <sup>a</sup> assorbitore (A) – retrodiffusore (Rd), <sup>b</sup> numero di coordinazione N, <sup>c</sup> distanza interatomica r (Å), <sup>d</sup> fattore di Debye-Waller  $\sigma$  (Å), <sup>e</sup> posizione del guscio (energia di Fermi)(eV) relativa al valore calcolato in vuoto E<sub>f</sub>.

Per materiali trattati mediante tecnologia a microonde ibrida sono state effettuate analisi XAFS su campioni a diversa concentrazione (Zr:Si 1:5 e 1:20), trattati a diverse temperature (600 e 950°C), tabella 3.11 e figura 3.14. Dalle analisi XANES ed EXAFS dei materiali calcinati a 950°C non si notano differenze sostanziali rispetto a quelli trattati a 600°C.

Campione	A-Rd <sup>a</sup>	N <sup>b</sup>	r <sup>c</sup>	$\sigma^d$	E <sub>f</sub> <sup>e</sup>	k-range	Fit Index
ZS15MW600	Zr-O	3.0	2.08	0.055	3.17	3.5-11	22.26
	Zr-O	4.0	2.26	0.077			
	Zr-Zr	1.6	3.40	0.112			
ZS120MW600	Zr-O	4.0	2.05	0.063	3.77	3.5-11	27.33
	Zr-O	4.0	2.25	0.081			
	Zr-Zr	1.3	3.34	0.095			

Tabella 3.11: Parametri strutturali EXAFS di vari campioni: <sup>a</sup> assorbitore (A) – retrodiffusore (Rd), <sup>b</sup> numero di coordinazione N, <sup>c</sup> distanza interatomica r (Å), <sup>d</sup> fattore di Debye-Waller  $\sigma$  (Å), <sup>e</sup> posizione del guscio (energia di Fermi)(eV) relativa al valore calcolato in vuoto E<sub>f</sub>.

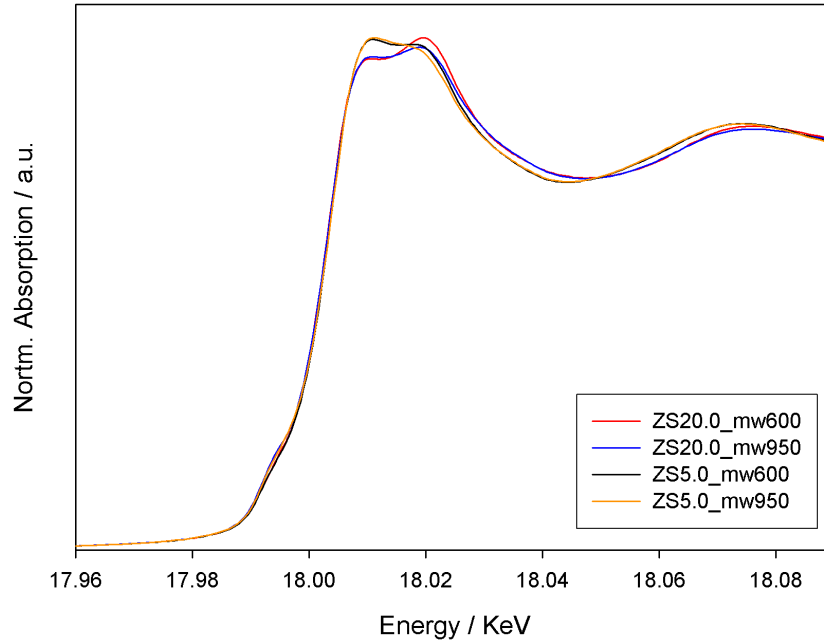


Figura 3.14: Spettri XANES dei campioni trattati in microonde a diverse temperature e rapporti molari

### 3.7 Analisi XRD

La diffrazione di raggi X (XRD) è stata usata per studiare l'evoluzione della microstruttura e del grado di cristallinità degli ossidi sintetizzati.

In particolare, si nota che i campioni analizzati presentano struttura cristallina per temperature superiori ad  $800^{\circ}\text{C}$ , riconducibile alla zirconia tetragonale. Considerando che per l'ossido di zirconio puro la transizione da fase amorfa a cristallina avviene a circa  $400^{\circ}\text{C}$  [28], tale differente comportamento può essere spiegato se si considera che il sistema studiato presenta zirconia dispersa in matrice di silice. Molti studi riportati in letteratura [1, 24, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38] hanno infatti evidenziato come la diluizione di zirconia in silice determini un incremento molto notevole della temperatura alla quale si osserva la cristallizzazione del materiale.

Le analisi compiute prevedono lo studio di campioni aventi lo stesso contenuto di zirconia (rapporto molare Zr:Si 1:2.5), trattati a temperature crescenti, da  $800$  a  $1300^{\circ}\text{C}$ , in muffola (figura 3.15). In particolare si osserva che a  $800^{\circ}\text{C}$  l'ossido è

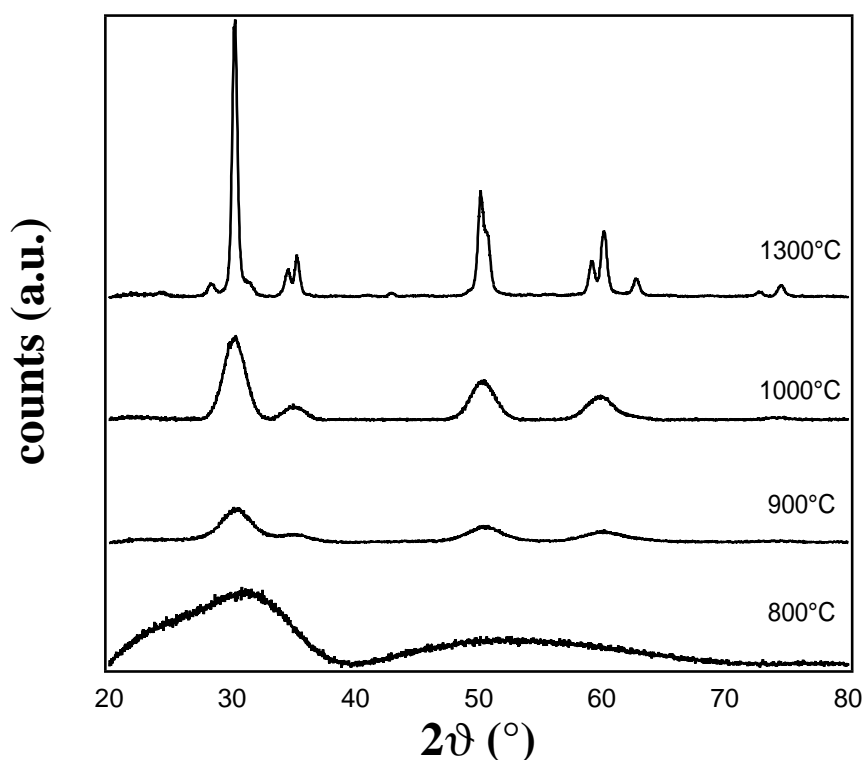


Figura 3.15: Diffattogrammi del campione con rapporto Zr:Si 1:2.5 trattato in muffola a differenti temperature

caratterizzato da una struttura quasi completamente amorfa, anche se cominciano a delinearsi alcuni segnali. Il diffattogramma a 900°C rivela una fase cristallina della zirconia tetragonale caratterizzata da cristalliti aventi dimensione media ( $\phi$ ) di 3 nm. Aumentando la temperatura di trattamento si evidenzia una maggior risoluzione dei riflessi presenti nei diffattogrammi, nonché un incremento della dimensione media delle particelle (tabella 3.12).

Campione	$2\theta$ (°)	FWHM (°)	modificazione	$\phi$ (nm)
ZS125M900	30.10	2.711	tetragonale	3
ZS125MF1000	30.22	1.986	tetragonale	5
ZS125MF1300	30.19	0.479	tetragonale	22

Tabella 3.12: Caratteristiche strutturali e diffrattometriche dei vari campioni all'aumentare della temperatura



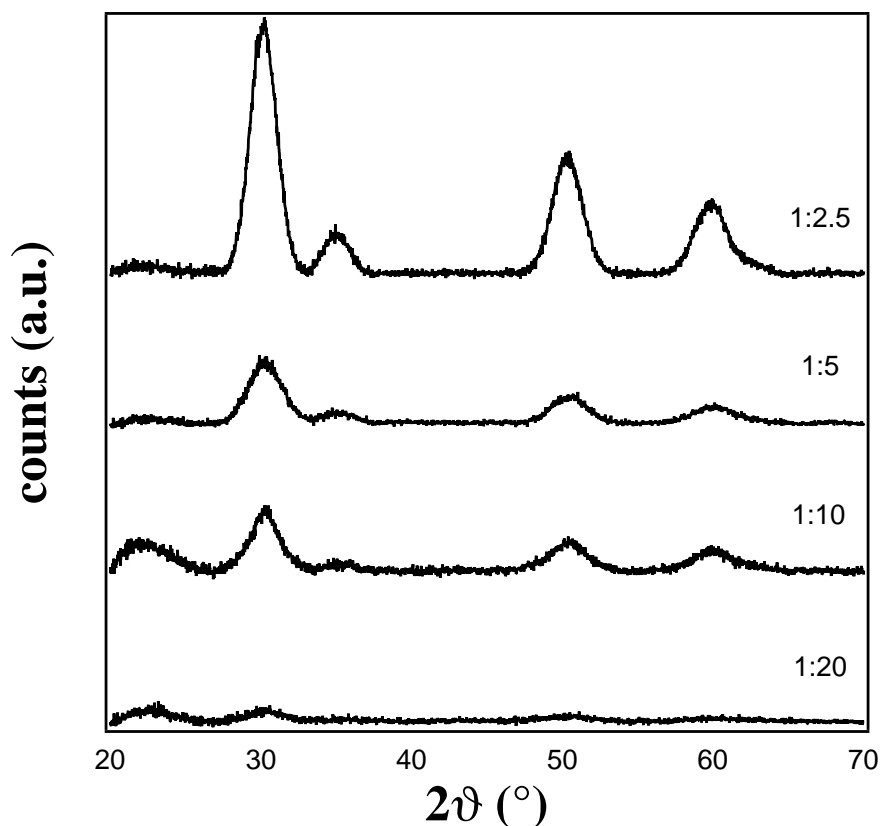


Figura 3.16: Diffrattogrammi dei campioni trattati in muffola a 1000°C con differente rapporto Zr:Si

Una possibile spiegazione a quest'ultimo comportamento può essere data considerando che l'aumento della temperatura favorisce i fenomeni di aggregazione delle particelle.

Ulteriori analisi sono state effettuate su campioni caratterizzati da composizione differente trattati in muffola a 1000°C, al fine di evidenziare quale fosse l'effetto del tenore di zirconia sull'evoluzione strutturale. I diffrattogrammi (figura 3.16) presentano riflessi progressivamente più intensi all'aumentare della concentrazione di zirconia. Tale evidenza è correlata ad un lieve aumento delle dimensioni medie dei cristalliti all'aumentare della concentrazione di zirconia nei campioni (tabella 3.13).

Per i campioni trattati mediante metodologia a microonde ibrida sono state effettuate analisi dei campioni con maggior contenuto di zirconio calcianti a 600 e 950°C (figura 3.17).

Campione	$2\theta$ ( $^{\circ}$ )	FWHM ( $^{\circ}$ )	modificazione	$\phi$ (nm)
ZS125MF1000	30.22	1.986	tetragonale	5
ZS15MF1000	30.26	2.562	tetragonale	4
ZS110MF1000	30.28	2.139	tetragonale	4
ZS120MF1000	30.58	2.259	tetragonale	3

Tabella 3.13: Caratteristiche strutturali e diffrattometriche dei vari campioni all'aumentare della temperatura

Dall'analisi dei diffrattogrammi si evidenzia un principio di cristallizzazione del materiale trattato a temperatura più alta. Tuttavia non si evidenziano fasi cristalline ben risolte come nel caso dei campioni trattati in muffola.

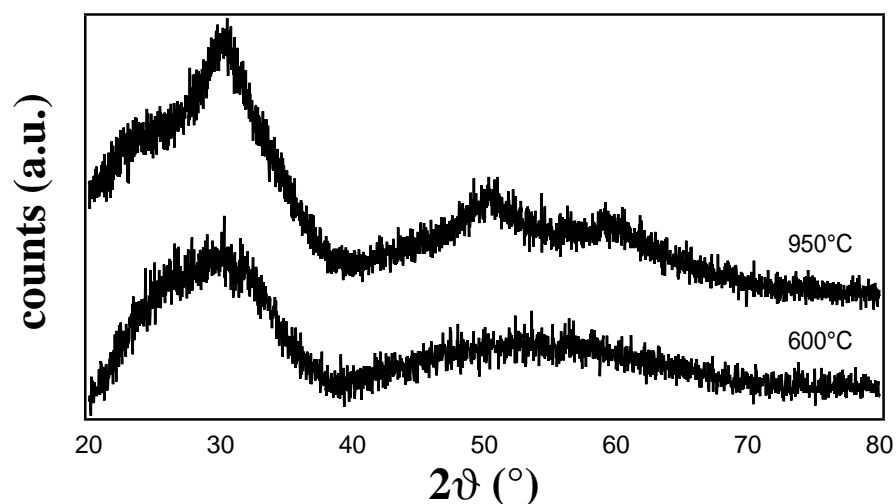


Figura 3.17: Diffrattogrammi dei campioni con rapporto Zr:Si 1:2.5 trattati in microonde a 600 e 950°C

### 3.8 Analisi TEM

La struttura cristallina dei materiali è stata ulteriormente investigata mediante analisi di microscopia elettronica in trasmissione (TEM).

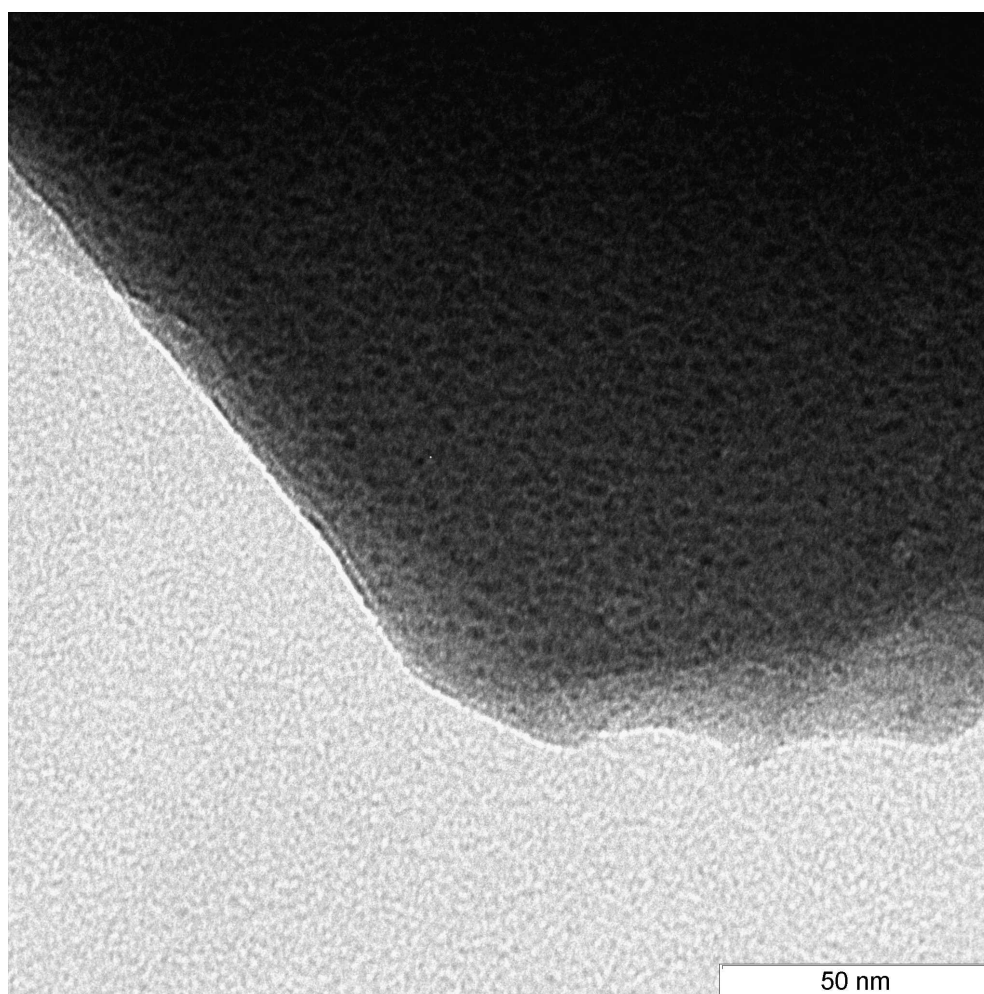


Figura 3.18: Foto TEM del campione ZS110MF1000

Dall'analisi del campione ZS110MF1000 (figura 3.18) si nota una distribuzione altamente omogenea delle particelle di zirconia, le quali presentano una dimensione media di 4 nm, perfettamente in accordo con le analisi XRD.

### 3.9 Analisi $^{29}\text{Si}$ CP-MAS NMR

L'analisi NMR di stato solido riferite al  $^{29}\text{Si}$  è stata utilizzata per indagare il grado di condensazione del reticolo siliceo. Sono state effettuate misure su diversi cam-

pioni variando il rapporto molare Zr:Si, temperature e modalità di trattamento termico.

Riguardo i campioni caratterizzati da rapporto molare Zr:Si 1:10 e 1:2.5 trattati in muffola a 600 e 1000°C, si nota in entrambi i casi un sensibile aumento della componente  $Q^4$ , corrispondentemente ad una diminuzione dei contributi  $Q^2$  e  $Q^3$ , all'aumentare della temperatura di trattamento (figura 3.19).

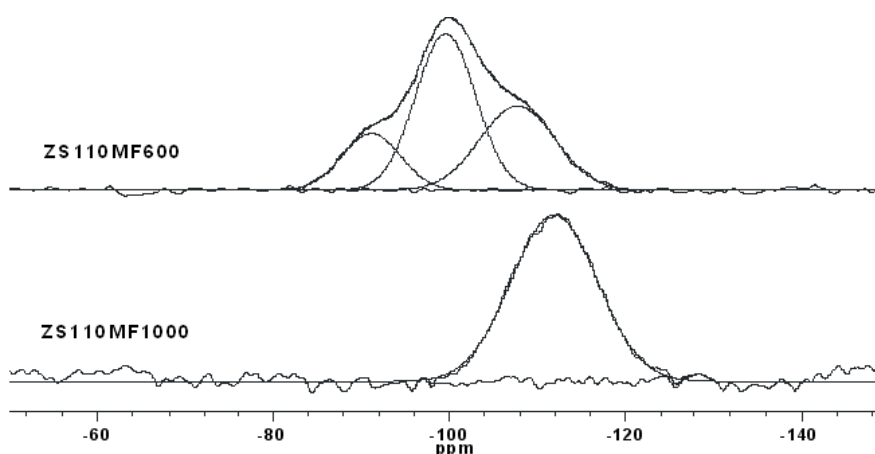


Figura 3.19: Spettri  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR di ZS125MF600 e ZS125MF1000

Poichè la componente  $Q^4$  è relativa ad una struttura di silice completamente condensata, ciò indica che a temperature di calcinazione elevate si favorisce la condensazione del reticolo siliceo, come si nota dal rispettivo calcolo del grado di condensazione, tabella 3.14.

Considerando i campioni a differente composizione trattati alle medesime temperature (figura 3.20), si nota come essi presentino comportamenti simili, caratterizzati da un maggior grado di condensazione del campione con minor rapporto Zr:Si.

In particolare si nota come, per i materiali trattati a 1000°C, l'effetto della composizione sia più marcato; infatti, mentre il campione con rapporto Zr:Si 1:10 è completamente condensato, il campione ZS125MF1000 mostra solo una condensazione parziale del reticolo siliceo, ragionevolmente dovuta al contenuto di zirconia che crea un elevato grado di discontinuità e disomogeneità che a loro volta incrementano l'insaturazione coordinativa [29].

I campioni trattati mediante tecnologia microonde ibrida (figura 3.21), mostrano un comportamento abbastanza differente rispetto a quelli trattati in muf-

Campione	$Q^2$		$Q^3$		$Q^4$		GC
	$\delta$	intensità	$\delta$	intensità	$\delta$	intensità	
ZS125MF600	-93.3	35	-100.3	45	-107.7	20	61.3
ZS125MF1000	-92.3	3	-101.2	16	-110	81	92.6
ZS110MF600	-91.1	17	-99.5	50	-107.7	33	71.6
ZS110MF1000	-	-	-	-	-112	100	100
ZS125MW600	-91.6	32	-98.9	29	-105.4	39	68.7
ZS125MW950	-90.5	7	-100	34	-108	58	82.8

Tabella 3.14: *Chemical shift* (ppm), intensità relative delle componenti  $Q^2$ ,  $Q^3$ ,  $Q^4$  e gradi di condensazione nei campioni analizzati

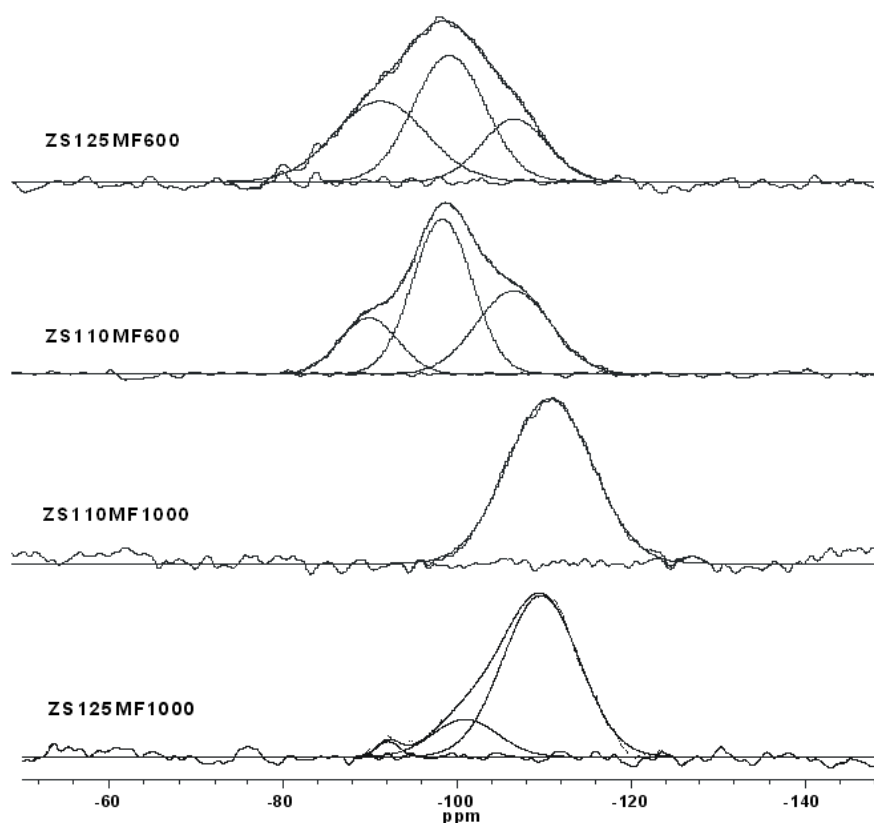


Figura 3.20: Spettri  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR di materiali con composizione diversa trattati a 600 e 1000°C

folia. All'aumentare della temperatura si riscontra sempre un aumento del grado di condensazione del reticolo siliceo, seppure il valore raggiunto nei trattamenti ad alta temperatura sia significativamente inferiore rispetto a quello ottenuto mediante trattamento in muffola.

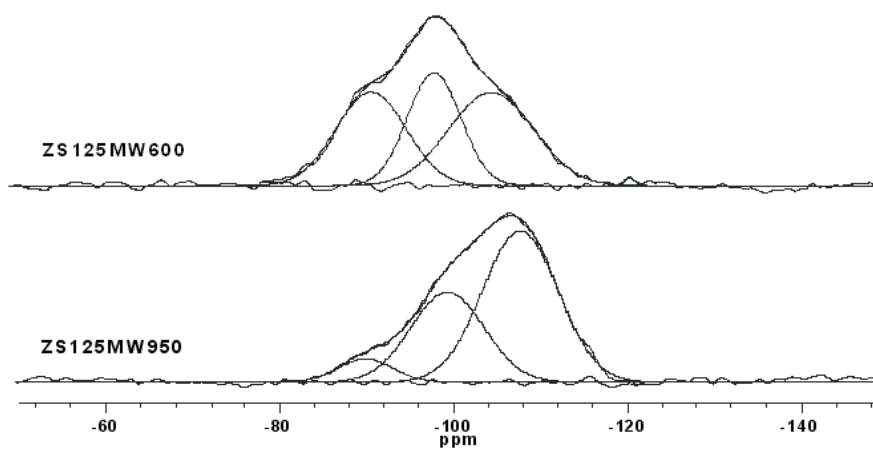


Figura 3.21: Spettri  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR di materiali trattati a microonde a 600 e 950°C

# Capitolo 4

## Acidità di superficie

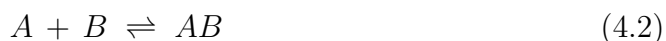
### 4.1 Concetti Generali

Tra le varie teorie riguardanti i concetti di acidità e basicità dei sistemi molecolari, quelle generalmente impiegate sono la teoria di Brønsted e quella di Lewis. Una reazione di scambio protonico acido-base può essere vista come il semplice trasferimento del protone da un acido (AH) ad una base (B).



Nella teoria di Brønsted, la forza dell'acido viene definita come la tendenza a cedere il protone e, di conseguenza, la forza della base come la tendenza ad accettarlo.

Oppure, per quanto riguarda la teoria di Lewis, un acido è una qualsiasi specie che possa accettare un doppietto elettronico e una base una specie in grado di riceverlo. Una reazione acido-base di Lewis è quindi una reazione in cui un doppietto libero della una base (B) coordina la specie acida (A).



Si può notare di conseguenza come questa teoria abbia un carattere più generale rispetto a quella di Brønsted, correlando il comportamento di un numero di processi molto più elevato [39, 40].

Le cose si modificano quando si desidera applicare queste teorie ai sistemi non molecolari, ovvero ai sistemi massivi tra i quali, in particolare, quelli allo stato solido come quelli studiati nella presente tesi.

Poichè un solido interagisce chimicamente con il mondo esterno attraverso la sua superficie, occorre definire quelle che sono le proprietà acido-base delle superfici, nel caso in esame le proprietà delle superfici degli ossidi metallici.

I solidi degli ossidi dei metalli in bassi stati di ossidazione sono caratterizzati da alta ionicità e sulla superficie, intesa come ultimo strato atomico e priva di contaminazioni, sono quindi presenti cationi metallici e anioni ossido coordinativamente insaturi, in dipendenza della struttura cristallina e morfologica della superficie stessa. Le caratteristiche acido-base di questi ioni di superficie sono prevalentemente di tipo Lewis nel caso degli ossidi. Nel caso di contaminazione della superficie da parte di OH si possono associare acidità di tipo Brønsted [41, 42].

## 4.2 Spettroscopia IR per lo studio dell'acidità di superficie

Differenti tecniche possono venire impiegate nello studio dell'acidità delle superfici solide. In particolar modo, l'adsorbimento di acqua o di altre molecole sonda di tipo acido o basico, seguito per via gravimetrica, volumetrica e microcalorimetrica costituiscono ottimi metodi di analisi, anche se risultati più interessanti si ottengono attraverso l'uso di diverse spettroscopie (IR, Raman ed NMR) [42].

La spettroscopia infrarossa è una delle tecniche più usate, in grado di fornire informazioni sulle proprietà acide di superficie di materiali ossidici [43] ricorrendo allo studio vibrazionale di opportune molecole sonda adsorbite sulla superficie.

Due tipologie di molecole sonda vengono essenzialmente utilizzate nell'indagine dei siti attivi degli ossidi. Molecole che presentano una *interazione debole* con l'adsorbente (CO, NO) e molecole che presentano un'*interazione forte* come piridina, ammoniaca o CO<sub>2</sub>.

Il monossido di carbonio e quello di azoto sono basi molto deboli, mentre molecole come piridina e ammoniaca possiedono invece un carattere basico più forte. Pur presentando dimensioni ridotte rispetto alla piridina, e potendo quindi potenzialmente garantire un maggior grado di ricoprimento superficiale, l'ammoniaca presenta alcuni svantaggi, poichè rivela una spiccata reattività una volta adsorbita, portando alla formazione di composti quali ammidi, immidi, idrazine o azoto. La piridina invece, grazie al suo carattere più inerte dovuto alla difficoltà di rottura dell'anello aromatico, evidenzia un comportamento più stabile sulla



superficie ossidica. Trasformazioni in  $\alpha$ -piridone o in dipiridile avvengono solo ad alte temperature e su ossidi fortemente attivati. Questo fattore è il motivo principale che ne ha giustificato l'uso in questo studio e ne ha fatto la molecola sonda più usata per la caratterizzazione dell'acidità delle superfici.

Per quanto riguarda l'analisi dei siti basici ( $O^{2-}$ ), le molecole sonda devono avere, come ovvio, un carattere spiccatamente acido. In questo senso la specie più usata a riguardo, come anche in questo studio, è stata la  $CO_2$  che, come piridina e ammoniaca, presenta interazioni forti con i siti presenti sulla superficie ossidica, portando alla formazione di composti stabili come carbonati e bicarbonati [40, 39].

E' da sottolineare che le analisi, riferite a campioni ottenuti in diverse condizioni, sono state effettuate a temperatura ambiente, di modo che fenomeni di idratazione atmosferica possano influire sulle misure stesse.

### 4.3 Modificazioni chimiche della superficie

La tipologia dei siti attivi sulla superficie degli ossidi si modifica anche in funzione della temperatura per la presenza delle specie adsorbite, in particolare acqua. La regione dell'infrarosso più interessante in questo senso è quella tra 4000 e 3000  $cm^{-1}$ , in cui cadono i segnali di *stretching* dei gruppi -OH presenti sulla superficie.

Nel nostro caso si sono scelti i campioni ZS15MF600 e ZS15MF1000, denominazioni che identificano materiali con composizione molare di zirconio/silicio 1:5, trattati in muffola alle temperature di 600 e 1000°C, rispettivamente.

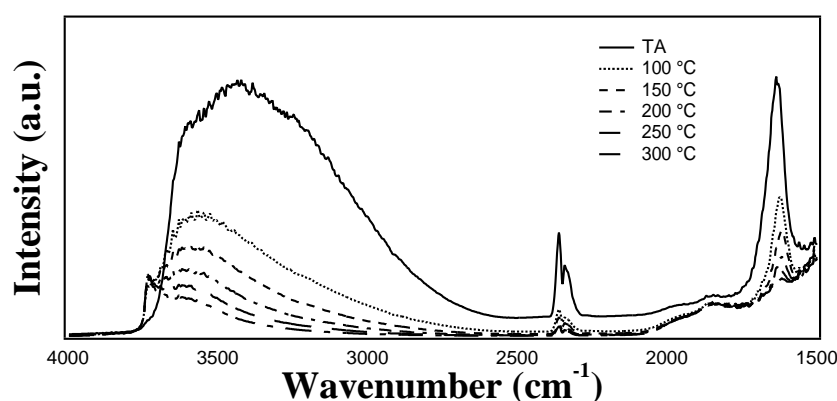


Figura 4.1: Spettri IR di ZS15MF600 all'aumentare della temperatura

Per il campione ZS15MF1000, sia nello spettro a temperatura ambiente che

in quelli a temperatura superiore, la regione in esame risulta priva di segnali (Cf. appendice) a sottolineare l'assenza di gruppi ossidrilici. Per il campione ZS15MF600 (figura 4.1), si notano vari segnali.

Lo spettro registrato a temperatura ambiente presenta un'intensa e larga banda, centrata a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , caratteristica dello *stretching* dei gruppi  $\text{-OH}$  dell'acqua adsorbita. Adsorbimento confermato anche dalla presenza a  $1630\text{ cm}^{-1}$  di un intenso picco proprio del *bending* dell'acqua. All'aumentare della temperatura si nota come nella regione tra  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  vi sia una diminuzione di intensità dello spettro, a sottolineare la progressiva perdita di acqua dalla superficie.

La posizione del picco degli  $\text{-OH}$  cade a  $3736\text{ cm}^{-1}$  rispetto ai  $3747\text{ cm}^{-1}$ , valore che potrebbe essere ricondotto a silanoli che presentano un intorno chimico più polare causato dalla presenza di zirconia omogeneamente distribuita nel reticolo siliceo [44].

## 4.4 Chemisorbimento di molecole sonda

Per le analisi di riconoscimento dei siti acido-base, sono stati scelti dei campioni significativi che differiscono per il rapporto molare Zr:Si, la tipologia e la temperatura di trattamento termico. In particolare, sono stati analizzati i composti aventi composizione molare Zr:Si 1:2.5 e 1:20 trattati in muffola a  $1000^\circ\text{C}$  (ZS125MF1000 e ZS120MF1000) e a  $600^\circ\text{C}$  (ZS125MF600 e ZS120MF600); in forno a microonde ibrido a  $950^\circ\text{C}$  (ZS125MW950 e ZS120MW950) e a  $600^\circ\text{C}$  (ZS125MW600 e ZS120MW600).

### 4.4.1 Chemisorbimento di piridina

L'adsorbimento di piridina (py) sulla superficie di un ossido può dare origine a diversi modi di interazione che dipendono dalle differenti tipologie di polarizzazione che avvengono tra il doppietto libero dell'azoto piridinico ed il sito accettore. Essenzialmente possiamo identificare quattro modalità di interazione principali (figura 4.2): l'interazione di tipo I identifica un fisorbimento, in cui le due componenti sono legate da forze estremamente deboli come quelle di van der Waals. Le altre tipologie di interazione sono invece caratterizzate dall'instaurarsi di legami più forti: legame ad idrogeno (II), interazione di tipo Lewis (III) e di tipo Brønsted (IV) con formazione, in quest'ultima, dello ione piridinio. Quando la

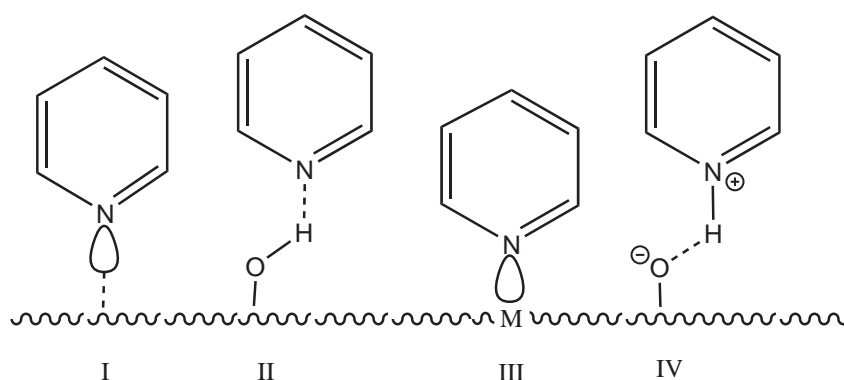


Figura 4.2: Modi di interazione della piridina con la superficie ossidica

piridina si lega alla superficie si verifica un aumento nell'intensità e nel numero d'onda delle bande vibrazionali della molecola rispetto alla piridina non legata.

In figura 4.3 sono presentati i vari modi di vibrazione studiati. Essi rappresentano gli stiramenti simmetrici e antisimmetrici dei legami C-C e C-N dell'anello aromatico della piridina [45].

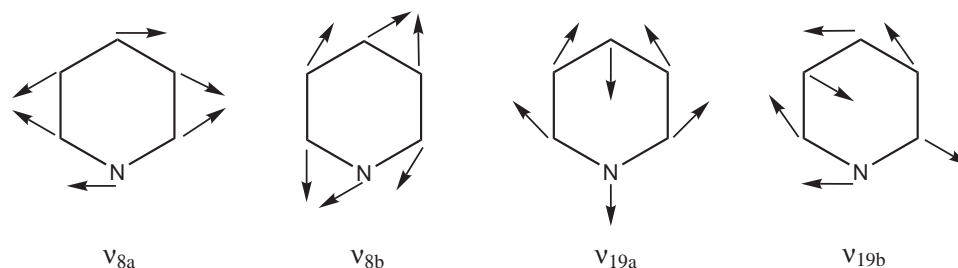


Figura 4.3: Rappresentazione dei modi di vibrazione dell'anello aromatico della piridina studiati

Le assegnazioni delle frequenze ai vari modi di coordinazione della piridina adsorbita su differenti siti sono presentate in tabella 4.1.

I valori riportati in tabella 4.1 sono generalmente assunti nell'interpretazione dell'interazione acido-base della piridina, seppure in letteratura si trovino talvolta anche notevoli discrepanze tra le varie attribuzioni [45].

Modo	Liquida	Legame idrogeno	Siti Lewis	Siti Brønsted
$\nu_{8a}$	1582	1590-1600	1600-1633	1640
$\nu_{8b}$	1575	1580-1590	1580	1620
$\nu_{19a}$	1482	1485-1490	1488-1503	1485-1500
$\nu_{19b}$	1438	1440-1447	1447-1460	1540

Tabella 4.1: Numero d'onda delle vibrazioni infrarosse ( $\text{cm}^{-1}$ ) della piridina studiate nel chemisorbimento

Passando ora all'analisi specifica degli spettri raccolti, possiamo notare come i campioni trattati in muffola a  $1000^\circ\text{C}$  presentino deboli segnali (figura 4.4), riconducibili alla piridina fisisorbita sulla superficie dell'ossido ( $1438$  e  $1587 \text{ cm}^{-1}$ ) [45, 43]. A riprova di ciò i segnali spariscono in flusso di azoto.

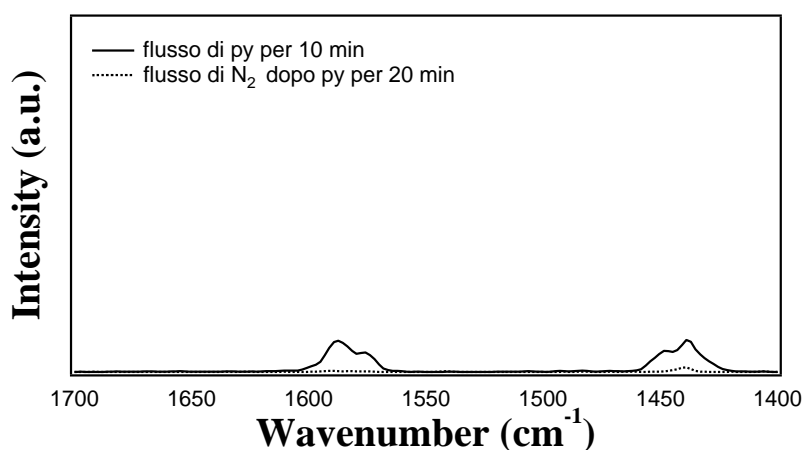


Figura 4.4: Adsorbimento di py su ZS125MF1000 e successivo flusso di  $\text{N}_2$

Per quanto riguarda le analisi dei campioni calcinati ad alta temperatura mediante microonde, possiamo notare come il campione ZS120MW950 presenti un comportamento del tutto simile a quello dei campioni trattati in muffola (Cf. appendice), mentre lo spettro di ZS125MW950 riveli un comportamento significativamente differente. Innanzitutto, rispetto agli altri campioni, si possono notare segnali molto più intensi (figura 4.5), le cui posizioni possono essere ricondotte sia alla presenza di piridina liquida fisisorbita ( $1445$  e  $1576 \text{ cm}^{-1}$ ) sia alla formazione di legami ad idrogeno con la superficie ( $1489$  e  $1591 \text{ cm}^{-1}$ ) [45, 46]. Ciò trova

conferma anche considerando che, dopo aver posto il campione in flusso di azoto, i segnali attribuibili alla piridina legata rimangono quasi inalterati.

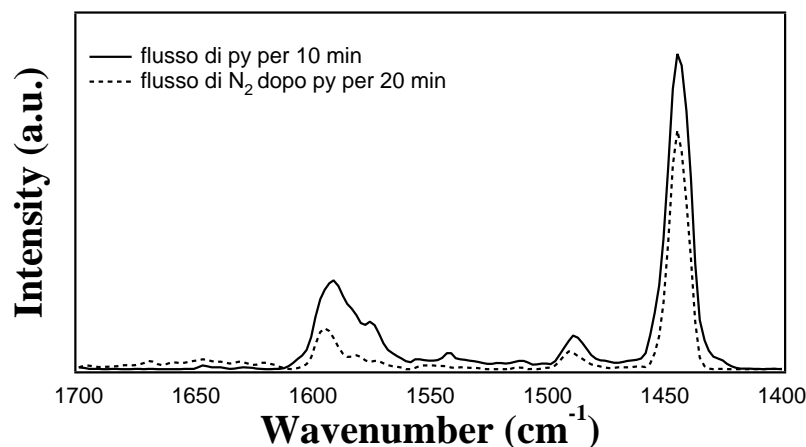


Figura 4.5: Adsorbimento di py su ZS125MW950 e successivo flusso di N<sub>2</sub>

In secondo luogo, andando ad osservare la zona tra 4000 e 3000 cm<sup>-1</sup> (figura 4.6) possiamo vedere come siano presenti dei segnali attribuibili a gruppi ossidrilici tra 3698 e 3737 cm<sup>-1</sup>, il che giustifica a maggior ragione la formazione di legami ad idrogeno.

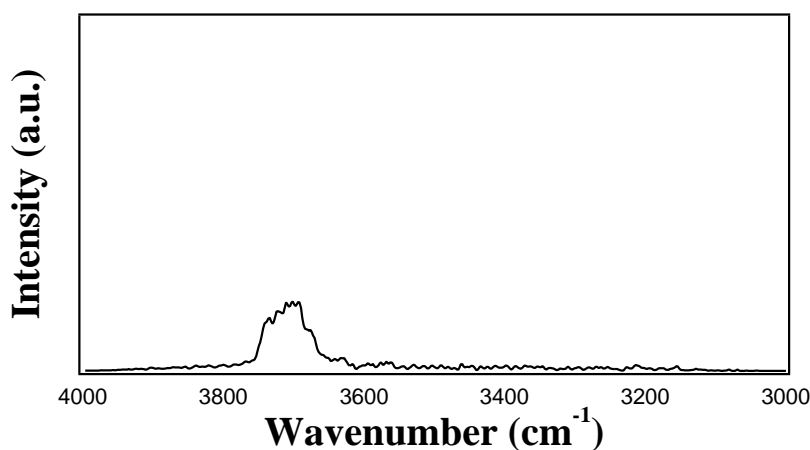


Figura 4.6: Gruppi ossidrilici presenti su ZS125MW950 dopo adsorbimento di py

Questo evidenzia che per il campione ZS125MW950 ad alta concentrazione di zirconia, il tipo di trattamento termico svolge un ruolo importante nell'accentuare le caratteristiche di acidità.

Passando ora all'analisi degli spettri relativi ai campioni trattati a temperature inferiori ( $600^{\circ}\text{C}$ ) si nota come, in generale, questi presentino segnali più intensi e definiti, nonchè in numero superiore rispetto ai precedenti. Dall'analisi dei campioni ZS125MF600 e ZS120MF600 (figura 4.7), si evidenziano immediatamente i segnali tipici della piridina fisorbita e di quella legata con legame ad idrogeno rispettivamente a  $1445$ ,  $1578$  e  $1595\text{ cm}^{-1}$  [45, 46].

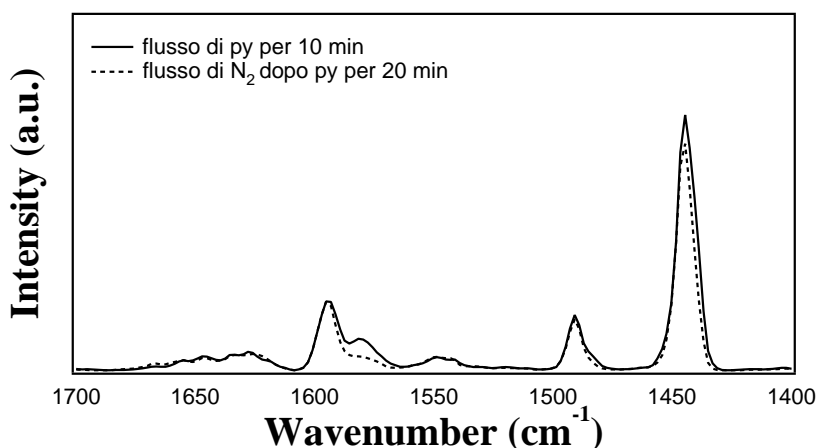


Figura 4.7: Adsorbimento di py su ZS125MF600 e successivo flusso di  $\text{N}_2$

Inoltre tali campioni presentano altri tre segnali particolarmente significativi: un picco a  $1492$ , una banda allargata a  $1543$  e tra  $1612$ - $1660\text{ cm}^{-1}$ . Tali frequenze vibrazionali sono caratteristiche della presenza di siti acidi sia di Brønsted che di Lewis sulla superficie dell'ossido. Precisamente, la simultanea presenza di segnali a  $1492$ ,  $1543$  e tra  $1620$ - $1640\text{ cm}^{-1}$  rivela l'esistenza di siti Brønsted, mentre le bande tra  $1612$ - $1636\text{ cm}^{-1}$  indicano l'esistenza di siti Lewis [43, 40, 45, 46].

Portando all'attenzione ora l'analisi degli spettri relativi ai campioni trattati mediante microonde, ZS125MW600 e ZS120MW600, (figura 4.8) si notano, come nei casi precedenti, i segnali tipici della piridina fisorbita e di quella legata con legame ad idrogeno.

La zona tra  $1610$  e  $1700\text{ cm}^{-1}$  risulta essere molto perturbata; si possono riconoscere segnali riconducibili alla presenza di siti di Lewis a  $1614$ ,  $1624$  e  $1636\text{ cm}^{-1}$  [43, 40, 45, 46]. La restante regione fino a  $1700\text{ cm}^{-1}$  risulta però di difficile interpretazione.

Considerato che in letteratura non sono presenti lavori che riguardano l'analisi dei siti attivi in materiali calcinati attraverso l'uso di microonde, l'ipotesi più

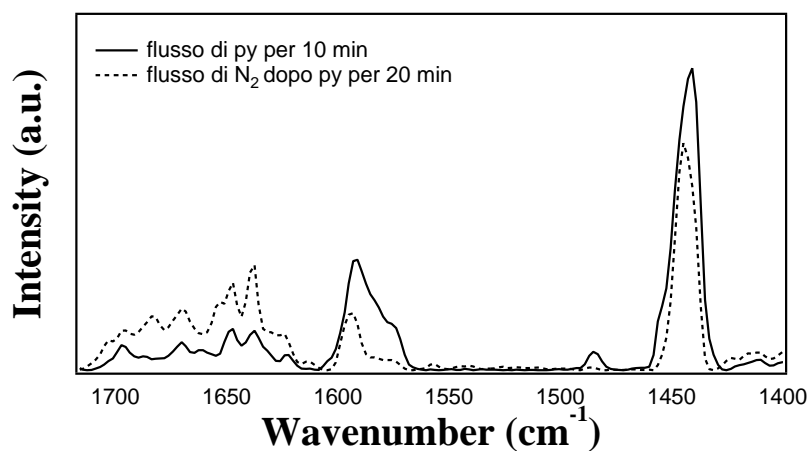


Figura 4.8: Adsorbimento di py su ZS125MW600 e successivo flusso di N<sub>2</sub>

plausibile potrebbe essere data dall'esistenza di altri siti di Lewis a forza maggiore, escludendo quasi certamente la presenza di composti di ossidazione della piridina come  $\alpha$ -piridone e piridin N-ossido.

Risulta altresì importante sottolineare come, a differenza di quanto accade per i campioni trattati in muffola, in questo caso si noti una stretta dipendenza del numero di siti attivi dalla concentrazione di zirconia presente negli ossidi.

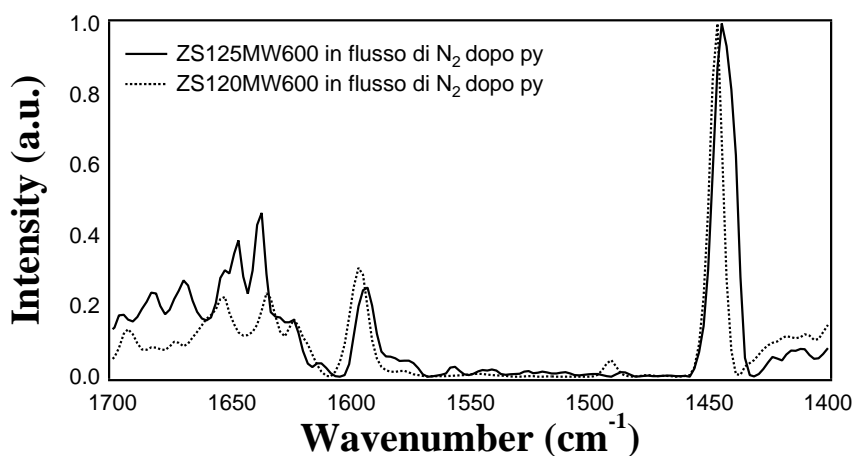


Figura 4.9: Spettri di ZS125MW600 e ZS120MW600 normalizzati

Infatti, come si vede dalla figura 4.9, nella zona d'interesse il campione con più alta concentrazione di zirconia presenta segnali molto più intensi, confermando che l'aumento del tenore di zirconia aumenta l'acidità del materiale.

Riassumendo, un primo confronto tra gli spettri dei campioni calcinati attraverso i due diversi tipi di trattamento termico è riportato in figura 4.10.

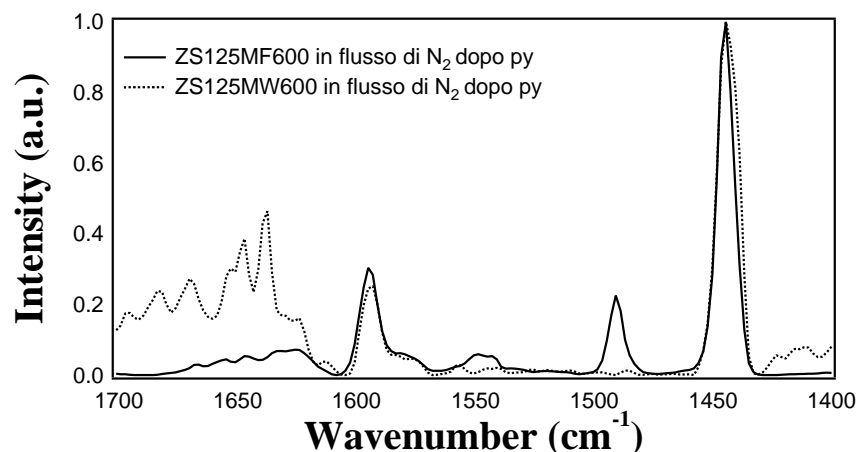


Figura 4.10: Spettri di ZS125MW600 e ZS125MF600 normalizzati

Innanzitutto si può osservare come, a parità di altre condizioni, i campioni trattati in muffola presentino siti acidi sia di tipo Brønsted che Lewis, mentre quelli in microonde siano caratterizzati dalla sola presenza di siti Lewis. Se per i campioni trattati in muffola si nota una banda dei siti attivi molto allargata e poco definita, per quelli a microonde se ne riscontra una molto più intensa e caratterizzata da una serie di picchi estremamente definiti, ad indicare che tale tipo di trattamento induce la formazione di un ammontare maggiore di siti. Il confronto tra gli spettri dei due campioni in funzione del tempo di esposizione, come si vede dalle figure 4.7 e 4.8, sottolinea come il trattamento in muffola porti unicamente ad una diminuzione dei picchi relativi alla piridina fisisorbita, lasciando inalterati i contributi del legame ad idrogeno e dei siti attivi. Invece, lo spettro del campione trattato con microonde mostra come diminuiscano sia i segnali della piridina fisisorbita sia di quella legata da legame ad idrogeno, mentre quelli propri della zona dei siti attivi aumentano di intensità. Quindi, il comportamento del primo campione risulta del tutto normale, mentre quello del campione trattato a microonde appare alquanto anomalo. La spiegazione più ragionevole a riguardo può essere data se si pensa ad un riarrangiamento della piridina sulla superficie dell'ossido: la piridina, posta sotto flusso di azoto, va a formare nuovi legami rilevando la presenza di un numero maggiore di siti attivi.



### 4.4.2 Chemisorbimento di CO<sub>2</sub>

L'adsorbimento di CO<sub>2</sub> su un materiale ossidico avviene essenzialmente attraverso il legame tra il carbonio elettrofilico della CO<sub>2</sub> e gli atomi di ossigeno della superficie, portando alla formazione di carbonati monodentati o bidentati a seconda che il legame avvenga con uno o due atomi di ossigeno. In particolare modo, se la superficie risulta idrossilata si può avere anche la formazione di idrogeno-carbonati.

Le analisi effettuate in questo contesto hanno evidenziato sempre esito negativo, mostrando che i materiali non presentano siti di forte basicità (Cf. appendice).



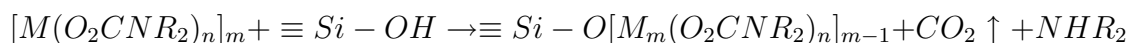
# Capitolo 5

## Funzionalizzazione degli ossidi

Gli ossidi sintetizzati si prestano ad essere funzionalizzati e, tra le molteplici reazioni si sono scelte: l'impianto chimico superficiale di ossido di rame (II) per catalisi, realizzato in collaborazione con un collega di tesi, e la reazione con alchil-triclorosilani al fine di ottenere monostrati autoassemblati (*self-assembled monolayers*, *SAMs*) per la realizzazione di fasi stazionarie per HPLC. Questi ultimi esperimenti sono stati condotti in collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. K. Müller dell'Università di Stoccarda.

### 5.1 Impianto chimico di ossido di rame

L'utilizzo di precursori come i complessi metallo-carbammato si presenta come valido metodo per la funzionalizzazione di superfici inorganiche che presentino siti acidi. In questo senso la silice, attraverso i gruppi ossidrilici superficiali, può subire attacco nucleofilo da parte del legante N,N-dialchilcarbammato, ottenendo legami M–O–Si. La reazione è completamente spostata verso i prodotti a causa dello sviluppo di CO<sub>2</sub> durante la decomposizione del legante [47, 48]



Tale reazione può essere quindi definita come una reazione di *impianto chimico superficiale* e presenta ulteriori vantaggi:

- ampia disponibilità dei precursori metallo-carbammato che possono essere preparati per molti metalli in ottime rese;

- i prodotti secondari della reazione ( $\text{CO}_2$  e  $\text{NHR}_2$ ) sono volatili o solubili nel solvente organico;
- possibilità di utilizzare composti metallo-carbammato eterometallici, ottenendo una funzionalizzazione della matrice con ossidi di metalli diversi.

Per valutare l'influenza dell'ossido misto come substrato sulla reazione di impianto chimico sono state studiate tre diverse matrici: *silice-zirconia* caratterizzata da un rapporto molare Zr:Si 1:10, trattata in muffola a  $1000^\circ\text{C}$ , denominata  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ; *silice sintetizzata* utilizzando la medesima strategia adottata per la silice-zirconia, ma in assenza del *cluster* di zirconio, trattata in muffola a  $1000^\circ\text{C}$ , denominata  $\text{SiO}_2\text{s}$ ; *silice commerciale* (fumed silica), denominata  $\text{SiO}_2\text{c}$ .

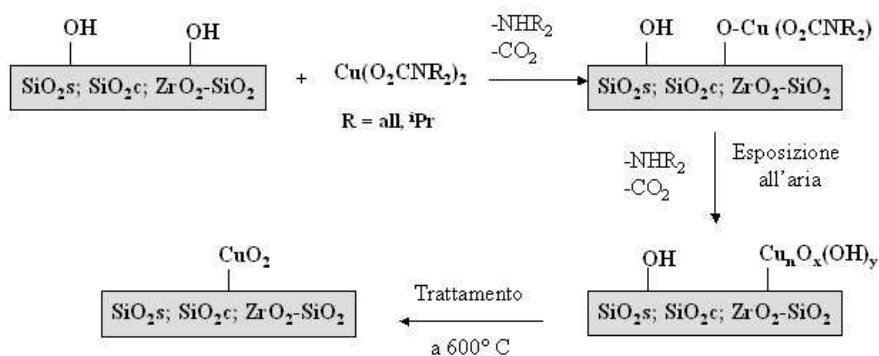


Figura 5.1: Schema della reazione di impianto chimico di  $\text{CuO}$

La reazione di impianto chimico superficiale è stata utilizzata per ancorare alla superficie ossido di rame (II), ottenendo quindi matrici con strati superficiali di  $\text{CuO-SiO}_2$  e  $\text{CuO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  (figura 5.1). In particolare, è stato studiato in modo sistematico l'effetto sul grado di funzionalizzazione di alcuni parametri sperimentali, quali: tipologia di matrice, precursore rame-N,N-dialchilcarbammato adottato ( $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$  e  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2$ ) e tempo di interazione matrice-precursore (1, 3, 5, 10, 15 giorni).

Tutti gli spettri IR raccolti non mostrano bande nell'intervallo specifico del gruppo N,N-dialchilcarbammato ( $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ). In particolare lo spettro IR della silice commerciale non trattata (figura 5.2) evidenzia una banda di debole intensità a  $960\text{ cm}^{-1}$ , attribuibile allo *stretching* dei legami Si-OH [49]. Confrontando lo spettro di  $\text{SiO}_2\text{c}$  prima e dopo la funzionalizzazione si osserva l'attenua-

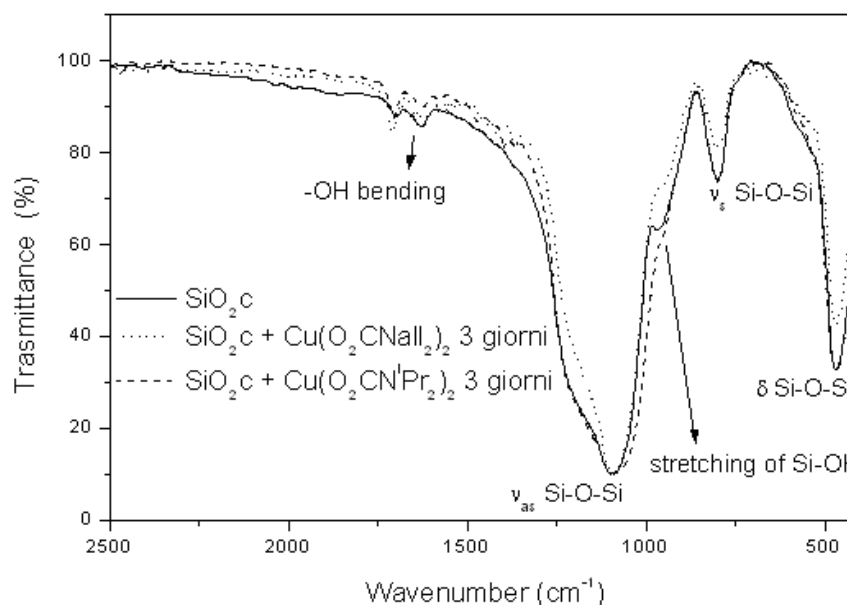


Figura 5.2: Spettri IR su KBr di  $\text{SiO}_2\text{c}$  prima e dopo funzionalizzazione

zione di tale banda, indicando che i gruppi Si-OH hanno parzialmente reagito con i precursori di rame-N,N-dialchilcarbammato.

I campioni sintetizzati sono stati analizzati inoltre con spettroscopia XPS che ha permesso di determinare i rapporti atomici Cu:Si di superficie nei vari campioni. Il rapporto è stato calcolato in base alle percentuali atomiche dei due elementi derivate dai picchi Cu2p e Si2p e quindi utilizzato come indice del grado di funzionalizzazione delle matrici. La tabella 5.1 riporta i rapporti Cu:Si per alcuni dei campioni analizzati in funzione della matrice, del precursore e del tempo di interazione matrice-precursore.

Dalla tabella si osserva che, in generale, all'aumentare del tempo di interazione matrice-precursore, la quantità relativa di rame aumenta. Inoltre, il precursore  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$  si è rivelato in generale più efficiente di  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2$  con tutte e tre le matrici nell'ottenere un più elevato grado di funzionalizzazione. Infatti, come si vede anche dagli spettri IR di figura 5.2, l'attenuazione del segnale dei legami Si-OH è maggiore nello spettro relativo alla matrice trattata con  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$  rispetto a quella trattata con  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2$ .

Anche le matrici presentano tra loro una notevole differenza di reattività. Si può notare infatti come i substrati sintetizzati mostrino rapporti Cu:Si molto più

Campione	1 g	3 gg	5 gg	10 gg
$\text{SiO}_{2c} + \text{Cu}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$	1:46	1:36	1:30	1:32
$\text{SiO}_{2c} + \text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2$	1:49	1:42	1:32	1:27
$\text{SiO}_{2s} + \text{Cu}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$	-	1:4	1:3	1:2
$\text{SiO}_{2s} + \text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2$	-	1:31	1:23	1:19
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 + \text{Cu}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$	-	1:8	1:3	1:2
$\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2 + \text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2$	1:36	1:22	1:16	1:10

Tabella 5.1: Variazione del rapporto Cu:Si nei campioni analizzati

elevati rispetto alla silice commerciale. Andando a valutare le loro aree superficiali specifiche, ci si dovrebbe aspettare invece un maggior contenuto di rame per la matrice  $\text{SiO}_{2c}$ , visto che le altre due, essendo state calcinate a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , presentano un elevato grado di condensazione e bassa area superficiale specifica. I dati sperimentali evidenziano tuttavia una maggiore reattività delle matrici sintetizzate; probabilmente quindi, oltre al numero di silanoli disponibili, occorre valutare anche la loro tipologia. Le matrici  $\text{SiO}_{2s}$  e  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  sono state preparate a partire da un alcossido trifunzionale e la polimerizzazione del gruppo vinilico viene effettuata quando non si è ancora verificata la totale condensazione dei gruppi alcossidici. A seguito della calcinazione, i gruppi organici vengono eliminati: si ottiene quindi una matrice silicea ricca di atomi di ossigeno non pontanti che possono dar origine a siti ossidrilici particolarmente attivi. Quindi, i dati di tabella 5.1 evidenziano l'importanza sia della reattività della matrice sia di quella dei precursori.

Nelle figure 5.3 e 5.4, i dati della tabella 5.1 sono stati riportati in grafico confrontando il rapporto Cu:Si per le tre matrici trattate con lo stesso precursore.

Dalla figura 5.3 si può valutare l'effetto del precursore  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$ . Si nota come i campioni di  $\text{SiO}_{2s}$  e  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  presentino rapporti Cu:Si totalmente confrontabili e nettamente maggiori rispetto alla matrice  $\text{SiO}_{2c}$ . Le matrici sintetizzate sono quindi estremamente più reattive rispetto alla silice commerciale utilizzata. Tale precursore, che risulta essere il più attivo dei due, produce però un livellamento di reattività che non consente di discriminare tra i due substrati sintetizzati.

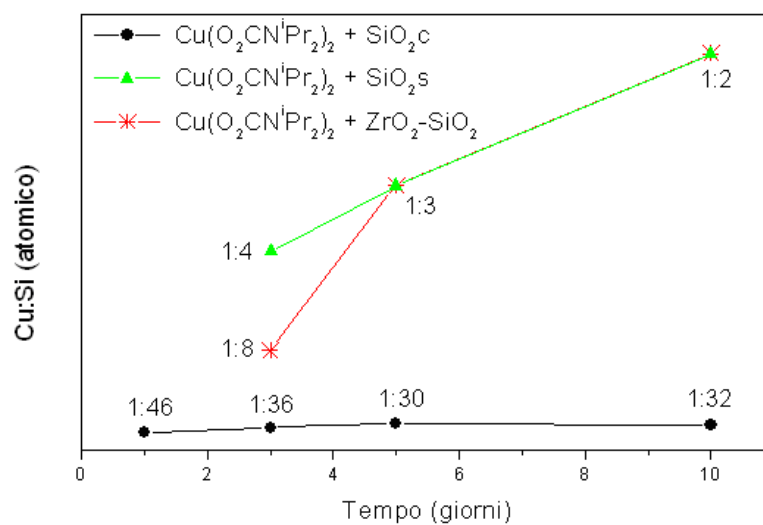


Figura 5.3: Rapporto Cu:Si per le tre matrici trattate con  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$

Tale scala di reattività può essere invece facilmente stabilita osservando il grafico in figura 5.4. La funzionalizzazione con  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2$ , precursore meno sensibile agli attacchi elettrofilici, riesce a evidenziare una differenza di attività anche tra le due matrici più reattive.

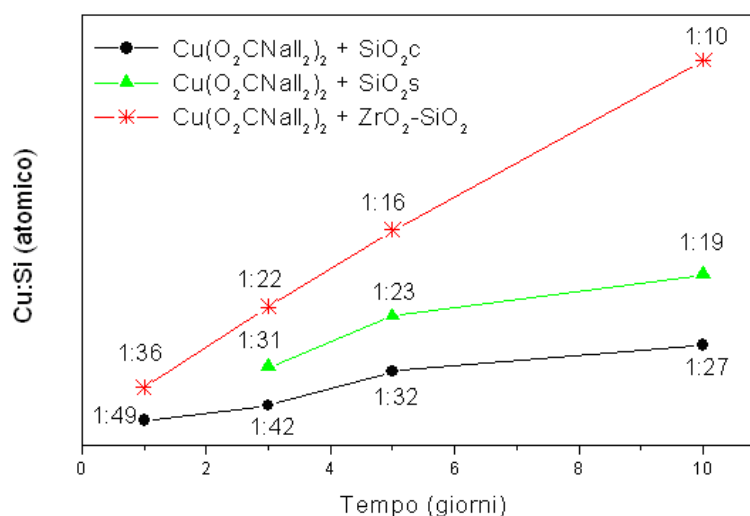


Figura 5.4: Rapporto Cu:Si per le tre matrici trattate con  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2$

La matrice mista  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  presenta contenuti relativi di rame più elevati; questo può essere interpretato in base alla maggiore acidità, rispetto alla silice tal quale, dei sistemi misti del tipo  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  [29]. Queste evidenze possono essere razionalizzate considerando che la presenza di nanocristalliti di zirconia dispersi uniformemente nella matrice crea delle discontinuità, incrementando l'insaturazione coordinativa nel reticolo siliceo e modificandone la reattività. È infatti riportato in letteratura [29, 30] che l'ossido di zirconio disperso in silice è una specie che modifica lo scheletro siliceo (*network modifier*), creando discontinuità strutturali e quindi insaturazione coordinativa.

Concluendo, valutando i dati relativi ai campioni sintetizzati, si nota come il rapporto Cu:Si sia funzione del tempo, della matrice e dei precursori. In particolare, si possono proporre scale di reattività per i substrati e le matrici utilizzati nella reazione di impianto chimico superficiale:

- matrici:  $\text{SiO}_{2c} \ll \text{SiO}_{2s} < \text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ;
- rame-N,N-dialchilcarbammato:  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2 < \text{Cu}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$ .

## 5.2 Sintesi di SAMs di $\text{C}_{18}$

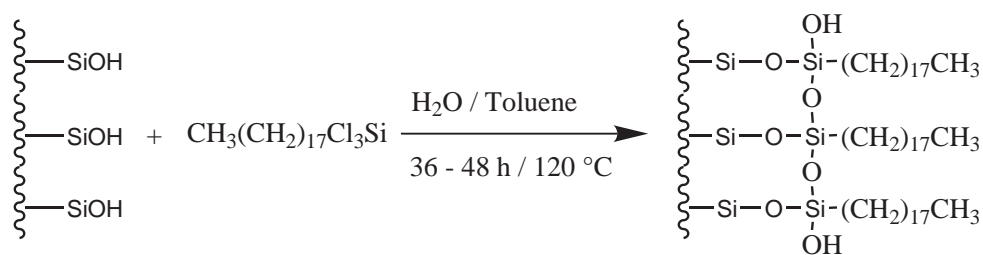
La cromatografia liquida ad alte prestazioni (HPLC, *High Performance Liquid Chromatography*) rappresenta un ottimo metodo di analisi per composti solubili di vario tipo. L'efficienza di tale tecnica è legata principalmente alla presenza di fasi stazionarie che permettono un'ideale separazione delle molecole. Recentemente lo studio di nuovi tipi di fasi stazionarie si è orientato verso la sintesi di monostrati autoassemblati (*self-assembled monolayers*, SAMs) di catene alchiliche su supporti come ad esempio silice. Quest'ultimo è in grado di garantire elevata area superficiale, stretta distribuzione delle particelle ed elevate proprietà meccaniche; tutte caratteristiche ideali per una efficace funzionalizzazione [50].

La sintesi di questi materiali viene effettuata principalmente sfruttando l'ancoraggio di alchilclorosilani sulla superficie della matrice (figura 5.5).

L'ordine conformazionale e l'impacchettamento delle catene giocano un ruolo fondamentale nell'efficienza della separazione cromatografica.

In questo contesto, la spettroscopia FT-IR si è rivelata essere una tecnica estremamente efficace sfruttando l'analisi dei modi vibrazionali, in particolare degli stiramenti, del gruppo  $\text{CH}_2$  [51, 52].



Figura 5.5: Schema della reazione di sintesi di SAMs su SiO<sub>2</sub>

Il substrato maggiormente impiegato per funzionalizzazioni di questo tipo è stato tradizionalmente la silice. I materiali che ne derivano presentano però alcune limitazioni, caratterizzate dall'adsorbimento di molecole basiche, dovuto all'interazione con silanoli che non hanno partecipato alla reazione di funzionalizzazione e alla scarsa stabilità alle variazioni di pH, che porta all'idrolisi del reticolo siliceo per  $\text{pH} > 8$ , e alla rottura del legame silossanico per  $\text{pH} < 2$ .

L'utilizzo di supporti alternativi come la zirconia, è invece limitato dall'elevata presenza sulla superficie di siti acidi di Lewis e Brønsted che porterebbero, anche in questo caso, all'adsorbimento permanente di molecole basiche [50].

In questo contesto si inserisce la funzionalizzazione degli ossidi misti di silice-zirconia, con octadeciltrichlorosilano opportunamente idrolizzato.

Come matrici sono stati scelti diversi tipi di ossidi misti che differiscono per rapporto molare Zr:Si e temperatura di trattamento. In particolare i campioni ZS125MF600 e ZS110MF600 si riferiscono ai materiali trattati a 600°C in muffola con rapporto Zr:Si 1:2.5 e 1:10, mentre ZS125MF800 e ZS110MF800 a materiali con la stessa composizione trattati a 800°C.

Campione	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	% C	% H	$\alpha_{RP}$ (μmol/m <sup>2</sup> )
ZS125MF600	310.02	1.88	0.92	0.44
ZS110MF600	288.51	6.42	1.11	1.15
ZS125MF800	146.16	3.19	0.57	1.10
ZS110MF800	105.01	1.97	0.49	0.92

Tabella 5.2: Caratteristiche degli ossidi misti e dei materiali funzionalizzati

Le caratteristiche principali degli ossidi misti e dei materiali funzionalizzati

sono riportate in tabella 5.2, in cui  $S_{BET}$  indica l'area superficiale specifica della matrice determinata con fisisorbimento di azoto, %C e %H l'ammontare (espresso in percentuale molare) di carbonio e idrogeno ascrivibile alla funzionalizzazione. La densità di ricoprimento superficiale ( $\alpha_{RP}$ ) del supporto viene determinata utilizzando la formula:

$$\alpha_{RP} = \frac{10^6 \cdot P_c}{1200n_c - P_c(M - n_x)} \cdot \frac{1}{S_{BET}} \quad (5.1)$$

dove:  $P_c$  è la percentuale di carbonio determinata attraverso analisi elementare,  $n_c$  il numero di atomi di carbonio per ogni molecola di silano,  $M$  la massa molecolare del silano,  $n_x$  il numero di gruppi reattivi del silano ( $n_x = 3$  per l'alchiltriclorosilano) e  $S_{BET}$  l'area superficiale specifica del supporto non funzionalizzato [51].

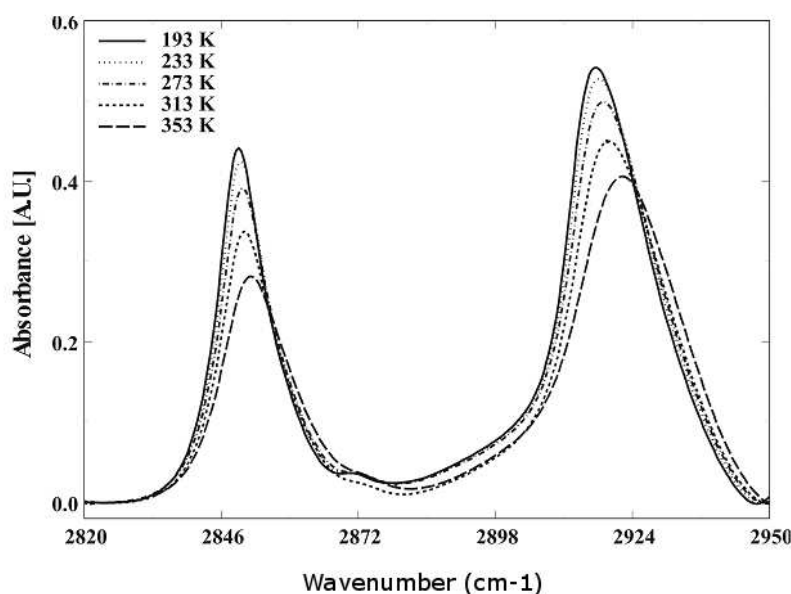


Figura 5.6: Dipendenza dalla temperatura dello *stretching* del gruppo  $\text{CH}_2$  in ZS125MF600

Per quanto riguarda le analisi IR, tutte le misure sono state eseguite con un *Nicolet Nexus 470* FT-IR, impostando una risoluzione di  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

La figura 5.6 mostra la dipendenza dalla temperatura dello *stretching* simmetrico ( $2853\text{-}2846 \text{ cm}^{-1}$ ) e antisimmetrico ( $2926\text{-}2916 \text{ cm}^{-1}$ ) del gruppo  $\text{CH}_2$  nel campione ZS125MF600 funzionalizzato. Lo spostamento verso numeri d'onda

maggiori dei segnali indica un aumento del disordine conformazionale delle catene alchiliche all'aumentare della temperatura. Infatti, per sistemi ben ordinati i numeri d'onda dello *stretching* antisimmetrico sono vicine a quelle degli alcani in fase cristallina ( $\nu_a = 2918 \text{ cm}^{-1}$ ), mentre per sistemi disordinati questi valori si approssimano a quelli degli alcani in fase liquida ( $\nu_a = 2924 \text{ cm}^{-1}$ ).

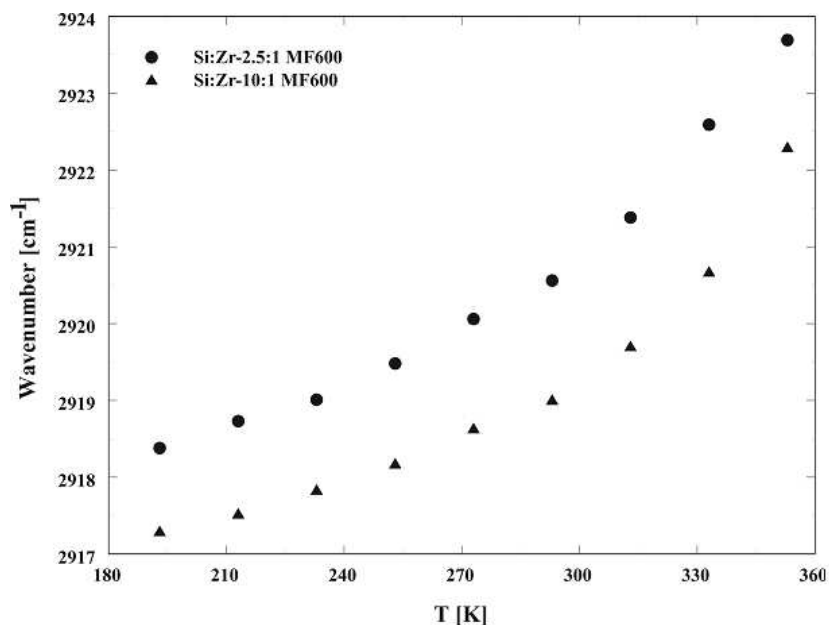


Figura 5.7: Andamento del numero d'onda vs temperatura per i campioni ZS125MF600 e ZS110MF600

L'incremento del disordine conformazionale può essere meglio osservato se si porta in grafico il numero d'onda contro la temperatura di misura (figura 5.7). In questo caso si nota inoltre un differente comportamento tra i campioni analizzati. Infatti il campione ZS110MF600 presenta maggior ordine conformazionale (minor spostamento dei segnali a frequenze più alte) rispetto a ZS125MF600; questo fatto potrebbe esser dovuto sia all'aumento di concentrazione di silice nel campione che ad un maggior numero di catene alchiliche graffate; ipotesi, questa, in accordo con i dati di densità di ricoprimento superficiale.

Ulteriori analisi sono attualmente in corso, ma sembra che si possa ritenere che la diminuzione di contenuto di zirconia incrementi la funzionalizzazione dei materiali, garantendo un maggior ricoprimento superficiale. Tale risultato è in disaccordo con quello ottenuto per l'impianto chimico di CuO, nel cui caso

l'aumento di concentrazione di zirconia determina una maggiore funzionalizzazione. Una prima ipotesi per spiegare questo comportamento può essere avanzata tenendo conto che l'aumento della quantità di zirconia favorisce le reazioni di deposizione con meccanismo acido-base di Brønsted, ma deprime le reazioni di ancoraggio con meccanismo di Lewis.

# Capitolo 6

## Parte Sperimentale

Poichè la maggior parte dei reagenti utilizzati presenta una considerevole sensibilità all'aria, tutte le operazioni di sintesi sono state condotte in atmosfera inerte (argon) utilizzando tubi di Schlenk, precedentemente anidrificati in vuoto.

### 6.1 Sintesi degli ossidi misti di silicio e zirconio

#### 6.1.1 Sintesi del cluster di zirconio

Ad una soluzione di 1.73 g, pari a 3.6 mmol, di  $Zr(n\text{-OBu})_4$  all'80% in *n*-butanolo si aggiungono lentamente 2.04 g, pari a 24 mmol, di acido metacrilico al 99.5%. La soluzione è lasciata quindi a riposare per 36 ore. Dopo tale periodo si osserva la separazione di 1.09 g di cristalli incolori, con una resa dell'86%. Questi vengono poi utilizzati dopo una prima fase di decantazione dalle acque madri per 4 ore ed una più scrupolosa eliminazione del solvente residuo in moderato vuoto per 6 ore [53].

#### 6.1.2 Sintesi dei polimeri ibridi

La tecnica sperimentale adottata in questo caso è schematizzata nella figura 6.1

La procedura di sintesi dei polimeri ibridi può essere riassunta in due fasi principali:

- preparazione della soluzione dei precursori e loro preidrolisi;
- fase di gelazione ed essiccamento dei gel.

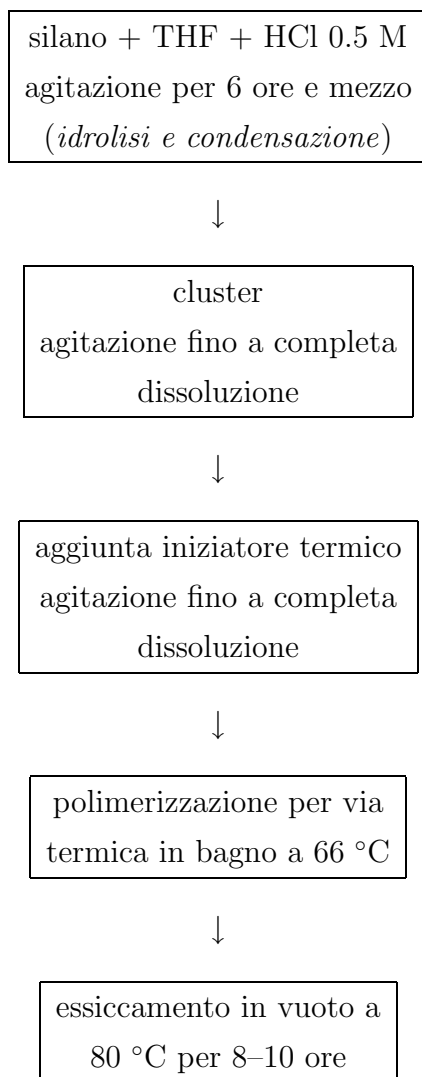


Figura 6.1: Schema riassuntivo della preparazione dei polimeri ibridi

Nella prima fase il silano viene solubilizzato in THF anidro, quindi viene aggiunta lentamente una soluzione di HCl 0.5 M. La composizione molare tipica di riferimento è silano:THF:H<sub>2</sub>O:H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 1:4:4:0.04. La soluzione viene quindi lasciata in agitazione per sei ore e mezzo a temperatura ambiente.

Successivamente, si aggiunge il *cluster* (predefinito il rapporto Si:Zr) alla soluzione preidrolizzata e si mantiene l'agitazione sino a completa solubilizzazione. Si aggiunge infine l'iniziatore di polimerizzazione, perossido di dibenzoile (DBPO), in rapporto 1:0.04 in peso con la quantità di silano introdotta, sotto agitazione fino a completa dissoluzione.

La soluzione così ottenuta, trasparente o leggermente opalescente, viene posta

in bagno ad olio alla temperatura di 66°C per attivare la polimerizzazione radicalica dei gruppi metacrilati. Dopo un tempo variabile a seconda del campione, si nota la formazione di un gel avente opalescenza crescente in funzione della quantità di *cluster* usate. Completata la fase di polimerizzazione, il solvente in eccesso (THF) viene eliminato tirando a secco in vuoto il gel per 8–10 ore, alla temperatura di 80°C, in bagno ad olio.

Il materiale finale è caratterizzato da consistenza vetrosa e presenta una certa resistenza alla triturazione. Per tale motivo è stata effettuata una macinazione attraverso un mulino a palle *Retsch MM200*, impostando un programma di 20 minuti a frequenza 20 s<sup>-1</sup>.

### 6.1.3 Trattamenti termici

I trattamenti termici adottati per il passaggio dai polimeri ibridi agli ossidi sono stati descritti nel capitolo 2.

## 6.2 Impianto chimico di ossido di rame

### 6.2.1 Sintesi dei precursori dell'ossido di rame

Il procedimento adottato nella sintesi dei composti Cu(II)-N,N-dialchilcarbammato, è schematizzato nella figura 6.2. Successivamente vengono presentate in dettaglio le sintesi relative ai diversi precursori adottati.

#### Sintesi di Cu(O<sub>2</sub>CN<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

100 ml (701.1 mmol) di NH<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub> vengono disciolti in 400 ml di n-eptano. Successivamente si procede alla saturazione della soluzione ottenuta con CO<sub>2</sub> e vi vengono aggiunti 9.71 g (72.1 mmol) di cloruro di rame (II) anidro. La soluzione, che immediatamente diventa una sospensione blu, viene posta ad agitare per 36 ore fino a completa dissoluzione del cloruro rameico. Il sistema, periodicamente rifornito di CO<sub>2</sub>, sedimenta un composto bianco che viene eliminato tramite filtrazione. Per controllare la qualità della filtrazione viene compiuto un saggio dei cloruri, che dà esito negativo [54].

Il Cu(O<sub>2</sub>CN<sup>*i*</sup>Pr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> viene quindi facilmente isolato come precipitato azzurro chiaro per rimozione del solvente a pressione ridotta.

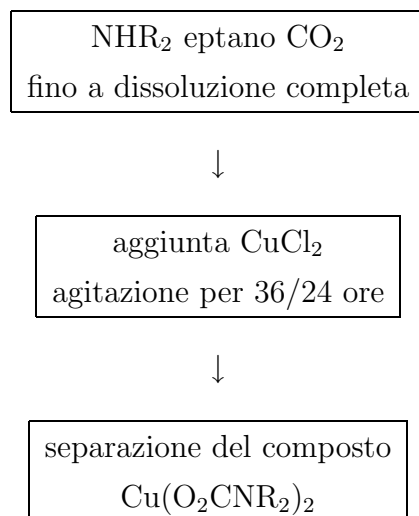


Figura 6.2: Schema generale di sintesi dei precursori di ossido di rame

### Sintesi di $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2$

7 ml (56.8 mmol) di  $\text{NHall}_2$  vengono disciolti in 25 ml di n-eptano. Successivamente si procede alla saturazione della soluzione ottenuta con  $\text{CO}_2$  e vi vengono aggiunti 0.8 g (5.9 mmol) di cloruro di rame (II) anidro. Occorre sottolineare il fatto che la quantità di  $\text{CO}_2$  assorbita dalla soluzione in questo caso risulta essere notevolmente superiore. Il sistema, che assume istantaneamente un colore blu, viene lasciato ad agitare per 24 ore e viene rifornito di continuo con  $\text{CO}_2$ . Il composto bianco che si forma come precipitato viene eliminato tramite filtrazione. In questo caso, anche dopo numerose filtrazioni, il saggio dei cloruri dà esito positivo.

Il  $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2$  viene quindi facilmente isolato come precipitato azzurro per rimozione del solvente in pressione ridotta.

### 6.2.2 Funzionalizzazione degli ossidi misti

Prima dell'inizio delle operazioni di grafaggio dei composti di rame sugli ossidi, questi ultimi vengono trattati a  $160^\circ\text{C}$  in pressione ridotta per 10 ore, al fine di eliminare l'acqua adsorbita su di essa, per evitare così che i precursori reagiscano con questa anziché con i gruppi ossidrilici del supporto. Si prepara quindi una soluzione a titolo noto (0.5 M) del complesso di rame d'interesse in n-eptano; successivamente si aggiungono a 10 ml di questa soluzione 0.9 g di matrice e si



lascia agitare la sospensione per un tempo di reazione che va da 1 a 15 giorni, infine si filtra.

Si sono effettuati alcuni cicli di vuoto/argon per eliminare dal sistema la CO<sub>2</sub> che si libera e spostare l'equilibrio verso la formazione dei legami Cu-O-Si. Successivamente la matrice viene lavata con 5 aliquote da 10 ml di n-eptano, per eliminare il precursore che non ha reagito, e posta per un periodo di 10 ore in pressione ridotta per eliminare il solvente in eccesso.

## 6.3 Sintesi di SAMs di C<sub>18</sub>

Si prelevano 0.5 g di ossido misto e si trattano a 150°C per 5 ore in pressione ridotta al fine di eliminare l'acqua adsorbita su di essi. Le polveri così trattate vengono quindi sottoposte ad una corrente di aria umida per 3 ore in modo da riequilibrare la normale concentrazione di ossidrili sulla superficie. Successivamente vengono sospese in 50 ml di toluene unitamente a 1.5 g (3.8 mmol) di n-octadeciltriclorosilano. La sospensione così ottenuta viene agitata a riflusso alla temperatura di 80–95°C in bagno ad olio per un tempo di reazione di 16–18 ore. Quindi si filtra a caldo e il residuo viene sottoposto a due lavaggi con toluene per rimuovere il silano che non ha reagito e successivamente con acetone, etanolo ed etere di petrolio per rimuovere il toluene.

Infine la matrice funzionalizzata viene posta sotto moderato vuoto per 4 ore a 60°C [51].

## 6.4 Analisi dei siti attivi

### 6.4.1 Chemisorbimento delle molecole sonda

Le polveri vengono introdotte nel portacampioni prestando attenzione a non pressarle, in modo da non favorire la riflettanza speculare e non ostacolare il flusso di gas all'interno del campione. Successivamente si lascia il campione sotto flusso di azoto per un'ora a temperatura ambiente per eliminare eventuali contaminazioni presenti. Dopo aver allineato lo strumento, si procede all'acquisizione degli spettri DRIFT a singolo raggio da usare poi come riferimenti per ottenere gli spettri nello schema Kubelka-Munk delle specie adsorbite.

Il diossido di carbonio è stato introdotto direttamente in camera. Per quanto riguarda la piridina, che a temperatura ambiente è liquida, il gas reattivo è ottenuto facendo gorgogliare il gas di trasporto (azoto) in una trappola di vetro contenente circa 5 ml di sostanza e convogliando infine il flusso in camera. Conclusa la fase di chemisorbimento, la camera viene evacuata facendo fluire unicamente azoto.

Per le misure effettuate a temperature superiori a quella ambiente, l'aumento di temperatura viene realizzato con la minima velocità possibile e il sistema viene mantenuto ad equilibrarsi per circa 30 minuti, sotto flusso di azoto, prima di acquisire lo spettro successivo.

## 6.5 Reagenti utilizzati e purificazioni

Sostanza	Fornitore	Purificazione
metacrilossipropiltrimetossisilano	ABCR	-
acido metacrilico	Aldrich	distillazione in pressione ridotta
Zr( <i>n</i> -OBu) <sub>4</sub> 80% in <i>n</i> -BuOH	Aldrich	-
tetraidrofurano	Carlo Erba	distillazione in atmosfera di Ar su LiAlH <sub>4</sub>
acido cloridrico 37%	Carlo Erba	-
perossido di benzoile	Aldrich	-
<i>n</i> -eptano	Carlo erba	distillazione in atmosfera di Ar su lega Na-K
toluene	Carlo erba	distillazione in atmosfera di Ar su lega Na-K
diillilammina	Aldrich	distillazione in atmosfera di Ar su CaCl <sub>2</sub>
diisopropilammina	Aldrich	distillazione in atmosfera di Ar su Na
cloruro di rame diidrato	Aldrich	anidificazione in vuoto per 8 ore a 160 °C
diossido di carbonio	Air Liquide	-
piridina	Carlo Erba	-
metanolo	Carlo Erba	-
azoto	Air Liquide	-

Tabella 6.1: Reagenti e purificazioni impiegati



# Capitolo 7

## Tecniche di caratterizzazione

I sistemi preparati sono stati studiati con differenti tecniche finalizzate a determinarne struttura, composizione, morfologia e proprietà acido-base.

Le spettroscopie EXAFS e XANES (analisi condotte in collaborazione con il gruppo del Prof. H. Bertagnolli dell'Università di Stoccarda) sono state usate per investigare l'ordine a corto raggio; la spettroscopia XPS è stata utilizzata per ottenere informazioni sulla composizione superficiale e sullo stato chimico degli elementi presenti.

La spettroscopia DRIFT è stata usata per lo studio dell'attività catalitica dei materiali, dei siti attivi e delle modificazioni chimiche indotte al variare della temperatura, mentre il comportamento termico è stato studiato mediante analisi TGA e DTA.

Tramite le analisi di adsorbimento di azoto (condotte in una collaborazione con il gruppo del Prof. U. Schubert dell'Università di Vienna) si sono invece ottenute informazioni relative all'area superficiale specifica dei materiali.

Le analisi di  $^{29}\text{Si}$  CP-MAS NMR, effettuate presso il dipartimento di Chimica Fisica dell'Università di Stoccarda, in collaborazione col gruppo del Prof. K. Müller, sono state usate per analizzare il grado di condensazione e di reticolazione dei campioni.

Infine l'impiego della diffrattometria di raggi X, unitamente alle misure TEM (condotte in collaborazione con il gruppo del Dr. B. Smarsly del Max Planck Institute of Colloids and Interfaces di Potsdam), ha permesso di investigare la microstruttura e il grado di cristallinità degli ossidi sintetizzati.

L'uso della microscopia SEM era invece finalizzato a studiare la morfologia di

alcuni campioni.

## 7.1 Spettroscopia XPS

La spettroscopia fotoelettronica di raggi X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), conosciuta anche con l'acronimo ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analyses*) è basata sull'analisi dell'energia degli elettroni emessi dagli strati superficiali di un campione posto in ultra alto vuoto ( $\leq 10^{-7}$  Pa), in seguito ad irraggiamento con raggi X [55, 56]. La necessità di lavorare in queste condizioni risiede in primo luogo nel fatto che gli elettroni devono subire il minor numero di urti possibile nel tragitto verso l'analizzatore; in secondo luogo essendo l'XPS, come vedremo in seguito, una tecnica ad elevata sensibilità superficiale, è opportuno ridurre al massimo la contaminazione della superficie del campione dovuta a specie residue eventualmente presenti nella camera d'analisi.

Tale tipo di spettroscopia si basa sull'effetto fotoelettrico (figura 7.1).

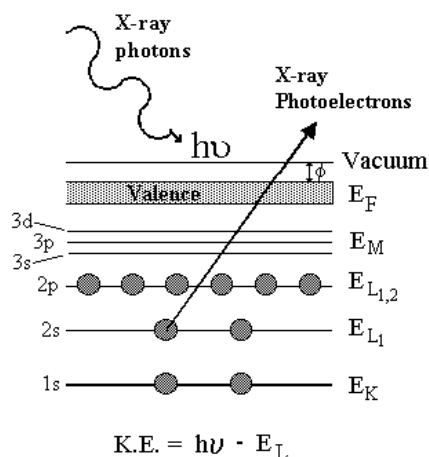
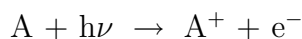


Figura 7.1: Rappresentazione del fenomeno di fotoemissione

Il processo di fotoionizzazione può essere descritto come segue:



dove  $A$  rappresenta un atomo generico,  $h$  la costante di Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34}$  J s) e  $\nu$  la frequenza (Hz) della radiazione incidente.

Il principio di conservazione dell'energia richiede che:

$$E(A) + h\nu = E(A^+) + E(e^-) \quad (7.1)$$

Dato che l'energia dell'elettrone emesso  $E(e^-)$  è presente solo come componente cinetica (KE, *Kinetic Energy*), la 7.1 può essere riarrangiata nella 7.2

$$KE = h\nu - [E(A^+) - E(A)] \quad (7.2)$$

Il termine tra parentesi quadre rappresenta la differenza di energia tra l'atomo ionizzato e quello neutro e definisce l'energia di legame dell'elettrone (BE, *Binding Energy*). Ciò porta quindi a scrivere:

$$KE = h\nu - BE \quad (7.3)$$

Le energie di legame nei solidi sono solitamente misurate rispetto al livello di Fermi dello stesso. Ciò implica una piccola correzione in 7.3, introducendo la funzione lavoro  $\varphi_s$  del solido:

$$KE = h\nu - BE - \varphi_s \quad (7.4)$$

Affinchè si verifichi fotoemissione, quindi, la radiazione incidente deve possedere un'energia tale da eccedere quella di legame.

Ogni elemento è caratterizzato da energie di legame tipiche di livelli energetici interni. La presenza di picchi a particolari energie indica quindi la presenza di un elemento specifico nel campione analizzato e l'intensità del segnale è correlata alla concentrazione dell'elemento nella regione campionata. L'XPS risulta quindi essere una tecnica di analisi qualitativa e semiquantitativa, presentando una sensibilità dello 0.3% atomico e rilevando tutti gli elementi eccetto H e He. Le più comuni sorgenti di raggi X impiegate per irradiare il campione sono:

- la radiazione Mg  $K_\alpha$  con  $h\nu = 1253.6$  eV
- la radiazione Al  $K_\alpha$  con  $h\nu = 1486.6$  eV

Una delle principali conseguenze dell'emissione elettronica consiste nel caricamento della superficie che provoca variazioni di alcuni eV nella BE dei picchi. Per il calcolo dell'energia di legame si ricorre spesso ad un valore di riferimento quale il segnale a 285.0 eV relativo al picco  $C1s$  del carbonio di contaminazione. Sperimentalmente, è invece possibile ridurre il caricamento superficiale utilizzando un neutralizzatore che irradia la superficie con elettroni a bassa energia.

La radiazione X impiegata in tale spettroscopia è una radiazione di tipo ‘soft’, ossia caratterizzata da energie variabili tra 1.2 e 1.5 keV. Il loro potere di penetrazione in un solido è dell’ordine di 1-10  $\mu\text{m}$ ; tuttavia, i fotoelettroni emessi sono relativi ad uno strato superficiale del campione dell’ordine di 10-50 Å.

Benchè l’XPS sia prettamente una tecnica di analisi superficiale, è possibile effettuare analisi in funzione della profondità (‘profili di profondità’) riuscendo così ad ottenere importanti informazioni sulla la distribuzione delle specie chimiche all’interno del campione. Tali particolari analisi vengono effettuate mediante rimozione controllata (*sputtering*) di strati successivi di campione ottenuti attraverso cicli di bombardamento con fasci di ioni  $\text{Ar}^+$ , operazione che viene seguita dall’analisi di ogni spettro dopo ogni ciclo di erosione.

### Apparato strumentale

Lo strumento è costituito sostanzialmente da una sorgente di raggi X, una camera d’analisi in ultra alto vuoto, un cannone ionico, un cannone elettronico (neutralizzatore), un analizzatore d’elettroni, un rivelatore contatore d’elettroni e un elaboratore per l’acquisizione ed analisi dei dati.

Le analisi sono state eseguite con uno spettrometro  $\Phi$  5600ci della Perkin-Elmer, utilizzando una sorgente standard di Al ( $\text{Al K}_\alpha$ ) con energia pari a 1486.6 eV ed impiegando il neutralizzatore per minimizzare i rilevanti fenomeni di caricamento.

## 7.2 Spettroscopia DRIFT

La spettroscopia infrarossa in riflettanza diffusa a trasformata di Fourier (*DRIFT*) misura l’intensità della radiazione riflessa da un campione rispetto a quella incidente [57, 58]. La radiazione può essere riflessa in maniera speculare o diffusa, a seconda che l’angolo d’incidenza con la superficie sia uguale a quello di riflessione o differente (figura 7.2). Il fattore discriminante che spinge verso una o l’altra modalità di riflessione è rappresentato dalle dimensioni delle particelle che costituiscono il campione. Se queste hanno dimensioni dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d’onda della radiazione incidente ( $2.5 < \lambda < 25 \mu\text{m}$ ), la diffusione sarà principalmente favorita rispetto alla riflessione speculare.

Di conseguenza, la radiazione incidente che penetra in un campione non omo-



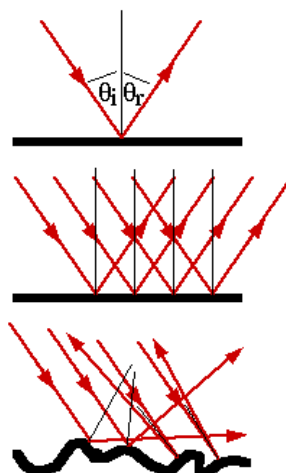


Figura 7.2: Riflessione speculare e diffusa sulle superfici

geneo come una polvere sarà caratterizzata da una componente riflessa che riemergerà dalla superficie in ogni direzione. Tale fenomeno, chiamato *riflettanza diffusa*, è descritto dal modello teorico sviluppato da *Kubelka e Munk*. Tale modello, avente carattere molto generale, tiene conto sia dei contributi in assorbimento che in diffusione (*scattering*). La propagazione di una radiazione elettromagnetica in un mezzo è infatti generalmente accompagnata sia dall'assorbimento che dalla dispersione dell'energia. Mentre l'equazione di Lambert-Beer considera solo il primo fenomeno, la teoria di Kubelka-Munk contempla anche il secondo. Nel modello semplificato, cosiddetto del *campione opaco*, sono considerati solo due parametri:  $k$ , chiamato coefficiente di assorbimento ed  $s$ , detto coefficiente di diffusione, entrambi dimensionalmente espressi in  $\text{cm}^{-1}$ .

La relazione tra la riflettanza diffusa, espressa come rapporto tra radiazione diffusa e incidente per uno strato infinitamente spesso ( $R_\infty$ ), e i coefficienti precedentemente descritti, è data da:

$$R_\infty = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s} \left( \frac{k}{s} + 2 \right)} \quad (7.5)$$

e, risolvendo per  $\frac{k}{s}$ , si ha:

$$f_{KM}(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (7.6)$$

che rappresenta la funzione Kubelka-Munk ( $f_{KM}$ ).

Considerando che il coefficiente di *scattering* varia poco all'interno dell'intervallo spettrale infrarosso, lo spettro in funzione KM, è direttamente comparabile ad uno spettro in assorbanza.

L'analisi di riflettanza diffusa si rivela molto utile nello studio di specie adsorbite su un campione solido, in quanto elimina i problemi che emergono con la spettroscopia in trasmittanza. Fattori come la dimensione delle particelle, la distribuzione della granulometria, l'indice di rifrazione ostacolano la trasmissione, mentre invece favoriscono la riflessione, rendendo quindi quest'ultima tecnica molto utile per lo studio di sostanze, come le polveri, che danno luogo a rilevanti fenomeni di diffusione. Inoltre, poichè nelle misure in riflettanza non c'è bisogno di pressare i campioni o sospenderli in nujol, è possibile mantenere nel corso dei processi di chemisorbimento una maggiore area di contatto tra la polvere e il gas reattivo, condizione molto importante per gli studi di reattività.

### Apparato strumentale

Le misure DRIFT sono state eseguite utilizzando uno strumento BRUCKER FT-IR IFS66 dotato di un accessorio per la riflettanza diffusa (*Collector*<sup>©</sup> della Spectra-Tech Inc.). Nel *Collector*<sup>©</sup> sono montati degli specchi che convogliano la luce sul campione (figura 7.3). M3 e M5 fanno parte della cosiddetta 'sfera di integrazione', elemento peculiare degli strumenti in riflettanza. In particolare, con la geometria dell'accessorio, lo specchio M3 invia la radiazione al campione e M5 raccoglie quella diffusa. Tuttavia prima di eseguire l'analisi di un campione è sempre necessario effettuare l'allineamento della radiazione, ottimizzando la geometria del gruppo ottico attraverso uno specchio posto al centro del portacampioni e una vite di regolazione annessa; tale procedura permette di regolare alcuni parametri geometrici, al fine di massimizzare l'energia passante.

Le misure sono state eseguite *in situ* usando un'apposita camera catalitica HTHP (high temperature high pressure) montata nel *Collector*<sup>©</sup> (figura 7.4). Tale camera è costituita da una piastra su cui è montata la cella portacampioni, fissata al *Collector*<sup>©</sup>, e da una cupola, detta Duomo, in acciaio munita di finestre di seleniuro di zinco che ricopre il portacampioni una volta inserito l'analita. Le finestre di ZnSe sono caratterizzate da una buona trasparenza nelle regioni di interesse (la zona cieca cade infatti a numeri d'onda minori di  $400\text{ cm}^{-1}$ ) e da una notevole resistenza all'attacco da parte di sostanze comunemente impiegate nei

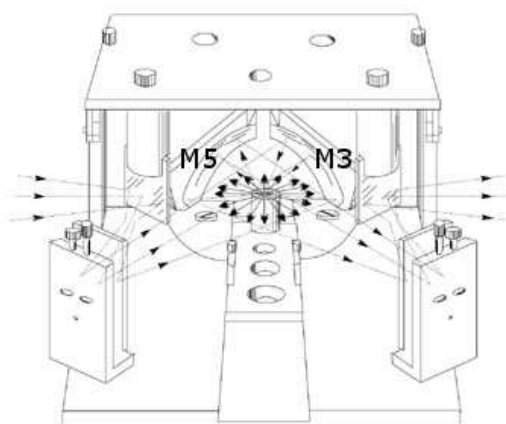


Figura 7.3: Disposizione degli specchi nel Collector<sup>©</sup>

chemisorbimenti, eccetto acidi forti. Nella camera è possibile, tramite un'apposita resistenza, riscaldare il campione fino a 300 °C in atmosfera di ossigeno, misurando la temperatura direttamente con una termocoppia in contatto con la polvere.

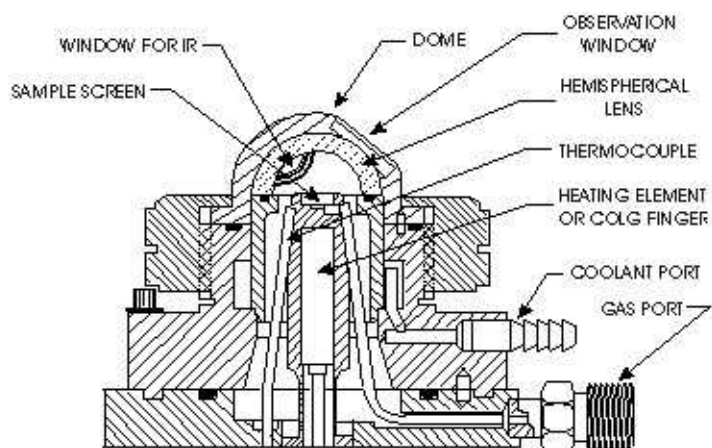


Figura 7.4: Sezione della camera catalitica dello strumento

Per impedire che il calore danneggi le finestre del duomo, questo viene raffreddato attraverso la circolazione di acqua deionizzata lungo un'apposita serpentina. E' possibile inoltre modificare l'ambiente che circonda il campione immettendo all'interno del duomo un flusso di gas per:

- pulire l'ambiente interno e trascinare via eventuali prodotti che la superficie desorbe, tipicamente acqua, diossido di carbonio o sostanze reattive precedentemente immesse; per tale scopo viene normalmente impiegato azoto in quanto trasparente all'IR;
- trasportare una sostanza di cui si vuole studiare l'eventuale chemisorbimento sull'analita. Questa potrà essere costituita dal gas stesso, che in tal caso verrà definito reattivo, o da vapori di sostanze che un gas inerte raccoglie in un'apposita trappola esterna allo strumento e trascina all'interno del duomo.

### 7.3 Spettroscopie XAFS

Le spettroscopie EXAFS e XANES acronimi per (*Extended X-ray Absorption Fine Structure* e *X-ray Absorption Near Edge Structure*) appartengono alle spettroscopie di assorbimento di raggi X (*X ray Absorption Fine Structure*, XAFS) che consentono di ottenere informazioni strutturali relative all'intorno chimico di un atomo che assorba radiazione X. Tali tecniche permettono quindi di determinare il tipo di atomi primi vicini, le distanze interatomiche, lo stato di ossidazione, il numero e la geometria di coordinazione degli elementi analizzati [59].

I raggi X assorbiti dal campione possiedono energie vicine e al di sopra dell'energia di legame (*energia di soglia*) di un livello interno all'atomo investigato. Perciò tali spettroscopie studiano le modulazioni della probabilità di assorbimento (descritte fisicamente dal coefficiente di assorbimento  $\mu(E)$ ) da parte di un atomo. Tali modulazioni sono dovute alla tipologia di intorno chimico e allo stato fisico dell'atomo stesso.

Considerando un atomo isolato irradiato con radiazione X, si osserva una diminuzione del coefficiente di assorbimento all'aumentare dell'energia della radiazione incidente. Al di sopra di una certa soglia energetica, diversa per ogni elemento, si verifica un brusco assorbimento dopo il quale l'intensità dell'assorbimento decresce lentamente. In particolare, l'energia a cui si verifica il fenomeno corrisponde all'emissione di un fotoelettrone. Se attorno all'atomo assorbente sono presenti altri atomi, il fotoelettrone emesso viene retrodiffuso dagli atomi circostanti. Quindi l'onda emessa dall'atomo subisce interferenza costruttiva e di-

struttiva, provocando così delle modulazioni nel coefficiente di assorbimento ad energie maggiori rispetto quella di soglia.

Uno spettro XAFS descrive quindi le variazioni del coefficiente di assorbimento in funzione dell'energia ad energie superiori al valore di soglia. Gli spettri sono generalmente divisi in due regioni, XANES ed EXAFS (figura 7.5) le quali, benchè

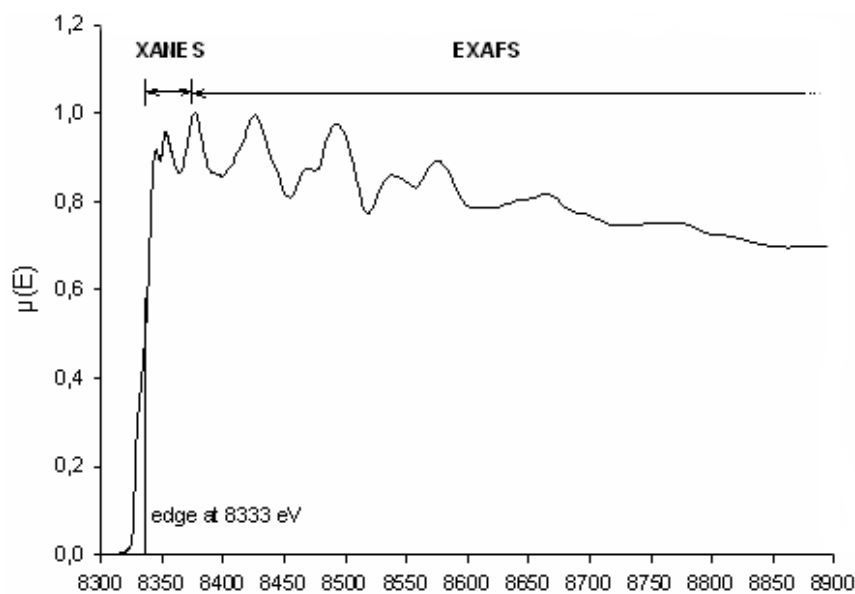


Figura 7.5: Rappresentazione di uno spettro XAFS

aventi la stessa natura fisica, vengono distinte per una differente interpretazione. XANES è fortemente sensibile allo stato di ossidazione formale e alla geometria di coordinazione dell'atomo che assorbe, mentre EXAFS consente di determinare le distanze atomiche, il numero di coordinazione e le specie della prima e seconda sfera di coordinazione dell'atomo che assorbe.

Visto che tale tecnica si basa su un processo di assorbimento, è possibile applicare la legge di Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)d} \quad (7.7)$$

dove  $I_0$  è l'intensità del fascio incidente,  $I$  quella del fascio trasmesso,  $\mu(E)$  il coefficiente di assorbimento lineare e  $d$  lo spessore del campione. E' possibile calcolare quindi il valore  $\chi(E)$ :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (7.8)$$

con  $\mu_0(E)$  coefficiente di assorbimento del fondo. Si definisce quindi  $k$  il vettore d'onda del fotoelettrone emesso come:

$$k = \left[ \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (7.9)$$

con  $E$  energia della radiazione incidente,  $E_0$  energia di soglia dell'atomo che assorbe,  $m_e$  massa dell'elettrone e  $h$  costante di Planck.

Possiamo perciò convertire  $\chi(E)$  in  $\chi(k)$ , definita come funzione EXAFS:

$$\chi(k) = \sum_j N_j F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2R_j}{\lambda(k)}} \frac{\sin(2kR_j + \varphi_j(k))}{R_j^2} \quad (7.10)$$

dove  $N_j$  indica il numero di atomi vicini all'atomo che assorbe,  $R_j$  la distanza tra il j-esimo atomo e l'atomo che assorbe,  $F(k)$  e  $\varphi(k)$  l'ampiezza di retrodiffusione e lo spostamento di fase dell'atomo j-esimo,  $\sigma_j$  il fattore di Debye-Waller ed infine  $\lambda(k)$  il cammino libero medio dell'elettrone fotoemesso.

La sensibilità di tale tecnica è del 10-30% nella valutazione del numero di coordinazione, mentre dell' 1% per quanto riguarda le distanze interatomiche.

Dato che tale spettroscopia richiede una radiazione molto intensa è necessario impiegare la luce di sincrotrone, radiazione elettromagnetica emessa da particelle cariche, solitamente elettroni, immerse in campi magnetici che permettono loro di muoversi ad altissime velocità lungo traiettorie a raggio di curvatura elevato (decine di metri). Il sincrotrone fornisce uno spettro continuo dall'IR ai raggi X, e quindi, per ottenere una radiazione monocromatica di tipo X, è necessario l'utilizzo di un monocromatore, solitamente a doppio cristallo.

### Apparato Strumentale

Lo schema in figura 7.6 mostra un apparato per misure in trasmittanza (*beamline*), dove l'analita viene posto tra la prima e la seconda camera di ionizzazione, mentre tra la seconda e la terza camera di ionizzazione viene collocato uno standard di riferimento, solitamente un foglio del metallo investigato, impiegato per

calibrare lo strumento. La radiazione proveniente dall'anello di accumulazione del sincrotrone viene selezionata dal monocromatore e diretta sul campione.

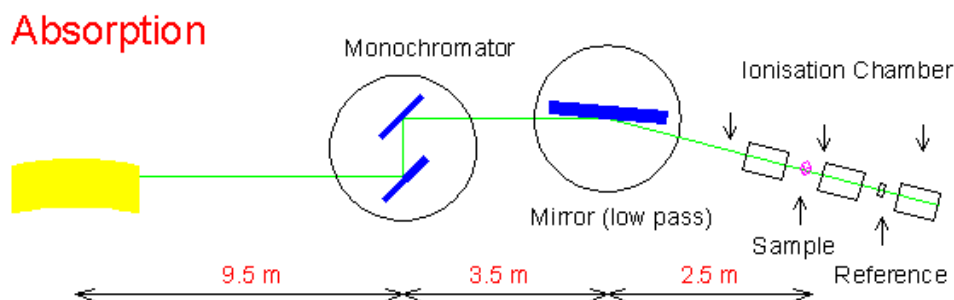


Figura 7.6: Schema di una *beamline* per misure XAFS

Le misure sono state condotte presso il sincrotrone DESY di Amburgo (Germania), nelle condizioni di corrente di luce di sincrotrone tra 80-140 mA con energia di positrone di 2.5 GeV. Il monocromatore utilizzato era a doppio cristallo di Si (111). I campioni sono stati preparati disperdendo l'analita in polietilene e quindi pressati in pastiglie. Come riferimento è stato preso un foglio del metallo di interesse.

## 7.4 Spettroscopia CP-MAS NMR

La spettroscopia NMR di stato solido (CP-MAS NMR) applicata al  $^{29}\text{Si}$  ha permesso di ottenere informazioni riguardo il grado di condensazione del reticolo siliceo. Lo spettro della silice amorfa è caratterizzato da tre larghi picchi sovrapposti definiti dai rispettivi spostamenti chimici a 91, 101 e 109 ppm che identificano differenti gruppi quali la silice reticolare ( $Q^4$ ), il silanolo ( $Q^3$ ) e il disilanolo ( $Q^2$ ), come si vede in figura 7.7. Dopo la deconvoluzione e il calcolo delle aree dei picchi, si è in grado di calcolare il grado di condensazione (GC) del reticolo siliceo attraverso la formula:

$$GC = \frac{I(Q^4) + 0.66I(Q^3) + 0.33I(Q^2)}{\sum IQ^n} \cdot 100 \quad (7.11)$$

dove  $I$  rappresenta l'area totale del picco  $Q^n$ .

Per una più approfondita analisi della teoria di tale tecnica si veda [60, 61].

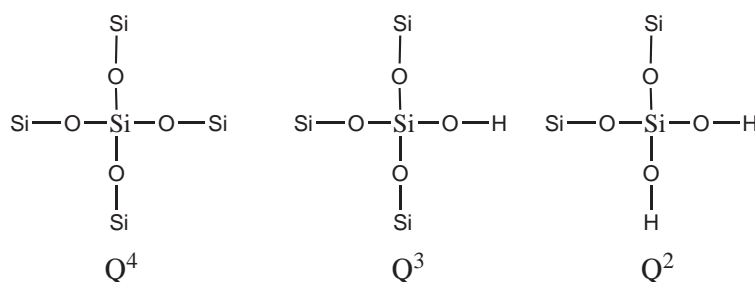


Figura 7.7: Gruppi  $Q^2$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$  della silice

### Apparato strumentale

Le misure di  $^{29}\text{Si}$  NMR di stato solido sono state effettuate presso il dipartimento di Chimica Fisica dell'Università di Stoccarda in collaborazione col gruppo del Prof. K. Müller, usando uno spettrometro *Varian Infinity 400* alla frequenza di 79.41 MHz ed operante ad un campo magnetico statico di 9.1 T.

## 7.5 Diffrazione di raggi X (XRD)

La diffrazione dei raggi X (*X-ray diffraction*, XRD) è una tecnica d'analisi che si basa sulla diffusione (*scattering*) coerente della radiazione X da parte di centri diffusori spazialmente distribuiti in modo regolare con distanze dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda della radiazione impiegata. Tale tecnica consente così di ottenere dati strutturali ed informazioni sulle fasi cristalline costituenti il campione in esame, con un trascurabile danneggiamento dello stesso.

La condizione di interferenza costruttiva tra i raggi X diffusi dai piani atomici di un cristallo è descritta dalla legge di Bragg (figura 7.8):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (7.12)$$

dove  $n$  rappresenta l'ordine di diffrazione,  $\lambda$  la lunghezza d'onda,  $d_{hkl}$  la distanza interplanare tra due piani reticolari aventi indici di Miller ( $hkl$ ) e  $\theta$  angolo d'incidenza formato dalla direzione dei raggi X e dalla famiglia di piani reticolari [62].

Un tipico spettro di diffrazione è costituito da una serie di riflessi contraddistinti ciascuno da propria intensità, ampiezza e posizione ( $2\theta$ ), quest'ultima



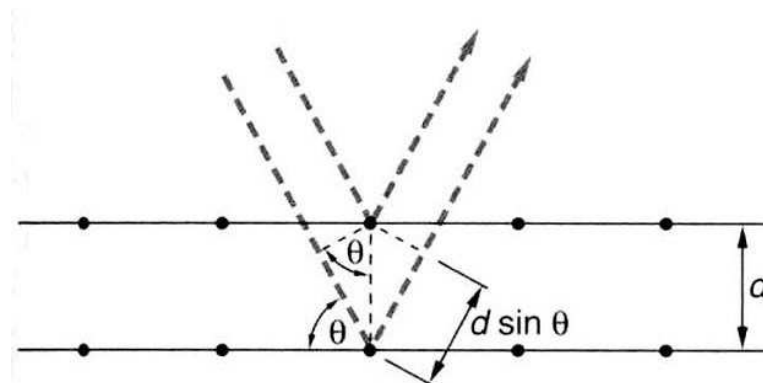


Figura 7.8: Rappresentazione geometrica della legge di Bragg

espressa dalla somma dell'angolo d'incidenza e di quello di raccolta formati dal fascio incidente con la superficie del campione.

Confrontando la posizione e l'intensità dei riflessi con spettri di riferimento è così possibile risalire al tipo di materiale, alle fasi cristalline che lo compongono e al suo eventuale orientamento preferenziale. Nel caso dei campioni policristallini le dimensioni dei cristalliti sono invece correlabili, benchè in modo approssimativo, all'ampiezza del riflesso più intenso tramite la formula di Scherrer:

$$\phi = K \frac{\lambda}{\Delta\omega \cos \theta} \quad (7.13)$$

con  $\phi$  diametro dei cristalliti,  $K$  fattore dipendente dal diametro delle particelle ( $\approx 1$  per cristalliti sferici),  $\lambda$  lunghezza d'onda della radiazione incidente (in nm),  $\Delta\omega$  ampiezza a mezza altezza a metà del picco (*Full Width at Half Maximum*, FWHM),  $\theta$  posizione del riflesso [62].

### Apparato Strumentale

Le misure sono state acquisite mediante un diffrattometro Brucker D8 ADVANCE di accuratezza angolare  $0.001^\circ$ , una risoluzione angolare di  $0.02^\circ$  e campionando 15 secondi per passo. Come sorgente è stata impiegata la radiazione  $\text{CuK}\alpha$  di lunghezza d'onda pari a  $1.54 \text{ \AA}$ . Le analisi sono state effettuate in geometria Bragg-Brentano variando  $\theta_2$  in un intervallo tra  $10$  e  $40^\circ$ , utilizzando una slitta di  $1 \text{ mm}$ .

## 7.6 Misure di adsorbimento di azoto

La superficie specifica di un solido è direttamente correlabile alle sue capacità adsorbenti. L'adsorbimento fisico, *fisisorbimento*, è caratterizzato da interazioni di van der Waals tra il substrato e la specie adsorbita, mentre l'adsorbimento chimico, *chemisorbimento*, è determinato da legami chimici tra il solido e le molecole adsorbite [55, 63, 64, 65, 66].

La misura della quantità di gas adsorbito su un materiale dà interessanti informazioni circa l'area superficiale specifica e la struttura porosa dell'adsorbente. La procedura d'analisi consiste nell'esposizione del solido ad un gas a pressione definita; si registra così un aumento di peso dell'analita e una corrispondente diminuzione della pressione del gas in camera fino allo stabilizzarsi del sistema. La quantità  $n$  di gas adsorbito dipenderà quindi dalla pressione, dalla temperatura e, naturalmente, dalla natura del gas e del solido. Mantenendo così fisso il sistema adsorbente-adsorbito e operando a temperatura costante,  $n$  è funzione solo della pressione dell'adsorbito; inoltre operando sotto la temperatura critica del gas, si ottiene:

$$n = f\left(\frac{p}{p^o}\right)_{T, \text{gas}, \text{solido}} \quad (7.14)$$

dove  $p^o$  rappresenta la pressione di saturazione dell'adsorbente. L'equazione 7.14 descrive l'isoterma di adsorbimento, ovvero la relazione tra la quantità di gas adsorbito dal solido a temperatura costante, e la pressione relativa del gas.

La forma dell'isoterma è tipica di un solido con specifiche caratteristiche porose e quindi il numero delle possibili tipologie di curve di adsorbimento è elevato. Per uniformare l'interpretazione dei dati esse sono state quindi raggruppate in cinque classi secondo la classificazione di Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT). Successivamente è stata introdotta una sesta tipologia appartenente alla classificazione IUPAC (figura 7.9) [64].

L'isoterma di *tipo I* è distintiva di un materiale microporoso (dimensione dei pori inferiori ai 2 nm). L'elevato adsorbimento che si osserva per bassi valori della pressione del gas è ricondotto ad una forte interazione adsorbito-adsorbente che si instaura quando i pori hanno dimensioni molecolari. L'isoterma di *tipo II* denota la presenza di un solido non poroso o con macropori (dimensioni dei pori maggiori di 50 nm). La curva di *tipo IV* è riconducibile al comportamento dei materiali mesoporosi (dimensione dei pori tra 2 e 50 nm), in questo caso si

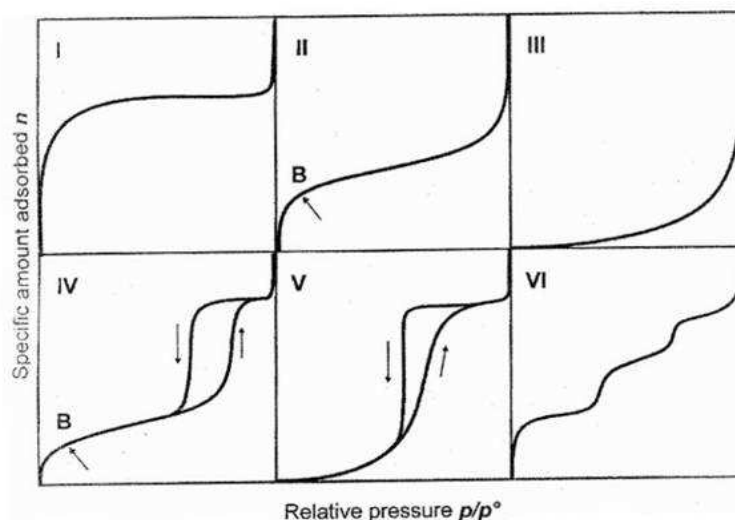


Figura 7.9: Classificazione IUPAC delle isoterme di fisisorbimento

osserva la formazione di un ciclo di isteresi tra l'isoterma di adsorbimento e la curva di desorbimento del gas. Ciò è dovuto al fenomeno della condensazione capillare del gas all'interno dei pori del solido [65]. Entrambe le curve di *tipo III* e *V* si riscontrano raramente e si manifestano nei casi in cui le interazioni adsorbato-adsorbente siano molto deboli. Infine la curva di *tipo VI*, detta anche a gradini, rappresenta un caso molto raro tipico di un adsorbimento *strato a strato*, riscontrabile in solidi con struttura porosa particolare.

In linea teorica, dalle isoterme di adsorbimento è possibile estrapolare importanti informazioni sulla struttura porosa dei materiali adsorbenti e ciò richiede chiaramente l'utilizzo di modelli teorici che descrivano gli andamenti delle curve sperimentali trovate. A partire dalla teoria di Langmuir, efficace nella descrizione del comportamento dei solidi microporosi (tipo I) furono sviluppati in seguito modelli nuovi e più completi.

Per il calcolo dell'area superficiale specifica ci si affida generalmente al modello basato sulla teoria BET (Branauer, Emmet, Teller) [66] che è un'estensione della teoria di Langmuir e prende in considerazione, a differenza della precedente, la possibilità di un adsorbimento multistrato dell'adsorbato. Le ipotesi su cui si basa questo modello assumono che:

- il solido presenti una superficie energeticamente omogenea;
- le interazioni laterali tra le molecole di gas adsorbito siano assenti;

- la natura dell'adsorbato nel secondo strato e nei successivi sia analoga a quella di una fase liquida;
- solo lo strato superiore di molecole adsorbite sia in equilibrio dinamico col vapore.

Utilizzando tali ipotesi è possibile ottenere una correlazione tra il volume di gas adsorbito e la pressione cui si verifica l'adsorbimento, correlazione che si traduce nell'equazione BET a tre parametri:

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{C \frac{p}{p^o}}{1 - \frac{p}{p^o}} \cdot \frac{1 - (N+1) \left(\frac{p}{p^o}\right)^N + N \left(\frac{p}{p^o}\right)^{N+1}}{1 + (C-1) \left(\frac{p}{p^o}\right) C \left(\frac{p}{p^o}\right)^{N+1}} \quad (7.15)$$

in cui  $V_{ads}$  è il volume di gas adsorbito ad una certa pressione  $p$ ,  $V_m$  il volume del monostrato adsorbito,  $N$  il numero di strati adsorbiti, il rapporto  $\frac{p}{p^o}$  la pressione relativa di adsorbimento e  $C$  una costante, detta costante BET, legata al calore di adsorbimento del primo strato e caratteristica del sistema adsorbato-adsorbente. Le situazioni limite sono rappresentate da:

- $N = 1$  per cui si ottiene l'equazione di Langmuir;
- $N \rightarrow \infty$  per cui si ottiene la 7.16, linearizzazione della 7.15.

$$\frac{1}{V_{ads} \left(\frac{p}{p^o} - 1\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p^o} \quad (7.16)$$

Riportando in grafico il termine di sinistra contro la pressione relativa di adsorbimento si ottiene un andamento rettilineo per valori di pressione relativa compresi 0.05 e 0.3. Dai parametri dell'equazione della retta (coefficiente angolare e termine noto) è possibile risalire al volume del singolo monostrato adsorbito e alla costante BET:

$$V_m = \frac{1}{s + i} \quad (7.17)$$

$$C = 1 + \frac{s}{i} \quad (7.18)$$

dove  $s$  indica la pendenza e  $i$  l'intercetta della retta.

Dal valore di  $V_m$  così ottenuto è immediato risalire al valore dell'area superficiale specifica del solido attraverso la 7.19

$$A = \frac{V_m a_m n}{22414} \cdot 10^{-20} \quad (7.19)$$

con  $A$  l'area superficiale specifica,  $a_m$  l'area media occupata da una molecola di adsorbato nel monostato,  $n$  il numero di Avogadro, 22414 il volume, espresso in  $\text{cm}^3$ , occupato da una mole di gas e  $10^{-20}$  il fattore di conversione.

### Apparato strumentale

Le misure sono state effettuate impiegando un porosimetro Micrometrics ASAP 2010/2020. I campioni sono stati degasati per 6 ore alla temperatura di  $200^\circ\text{C}$ .

## 7.7 Analisi Termiche

Le analisi TGA e DTA, rispettivamente acronimi per *ThermoGravimetric Analyses* e *Differential Thermal Analyses* vengono impiegate per seguire il comportamento termico di un campione in funzione della temperatura. In particolare la TGA segue l'andamento della massa del campione, mentre la DTA registra le differenze di temperatura tra l'analita e un campione di riferimento, sottoposti entrambi allo stesso programma di variazione di temperatura [67].

### Apparato Strumentale

Gli strumenti impiegati nelle analisi termiche sono tipicamente costituiti da una bilancia analitica, un forno, un sistema di spurgo del gas ed un elaboratore per il controllo dello strumento. Le modalità operative con cui sono state eseguite le misure consistono in un intervallo di temperatura tra  $25$  e  $800^\circ\text{C}$  con una velocità di riscaldamento di  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ . Le curve TGA sono state registrate con una termobilancia *LabSys Setarm SDT 2960* della *TA Instrument* e svolte in capsula aperta in allumina su campioni di circa  $10$  mg ciascuno. Le analisi DTA sono state effettuate utilizzando uno strumento *TA Instrument 2920* equipaggiato con accessorio *RSC* per le basse temperature.

## 7.8 Analisi Elementari

Una volta pesata la quantità di campione da analizzare, l'analita viene introdotto in un tubo di quarzo termostato a 1020°C attraverso il quale fluisce una corrente costante di elio arricchita con ossigeno. I gas ottenuti dalla combustione, dopo aver attraversato degli strati di  $\text{WO}_3$  e di rame metallico della colonna primaria, vengono separati per gas-cromatografia frontale mediante colonna di *Porapak QS* di 2 m termostata a 190 °C. I singoli componenti sono quindi analizzati mediante analizzatore *Frison EA 1108*.

Le analisi sono state effettuate presso il laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova.

## 7.9 Analisi SEM

La microscopia a scansione elettronica (SEM) si basa sull'interazione di un fascio di elettroni con la superficie di un materiale eterogeneo, consentendo l'osservazione di strutture dell'ordine dei micron e dei nanometri.

Quando il fascio di elettroni interagisce con il campione vengono generati segnali di tipo differente, divisi in eventi di *scattering* elastico ed anelastico tra il fascio ed il campione stesso. Questi eventi diffusivi, opportunamente raccolti dall'elettronica degli analizzatori, vanno a costruire l'immagine. Il segnale inviato dagli analizzatori viene successivamente convertito in variazioni puntuali di intensità sullo schermo di osservazione.

Un microscopio a scansione elettronica (figura 7.10) è costituito dalle seguenti componenti:

- la sorgente di elettroni che genera il fascio (emettitore di tipo termoionico di W o  $\text{LaB}_6$  oppure ad emissione di campo);
- un sistema di lenti elettromagnetiche per collimare il fascio sul campione;
- rivelatore di raccolta per i vari tipi di elettroni emessi (secondari o retrodiffusi) dal campione.

Per un più approfondita analisi di tale tecnica si veda [68].

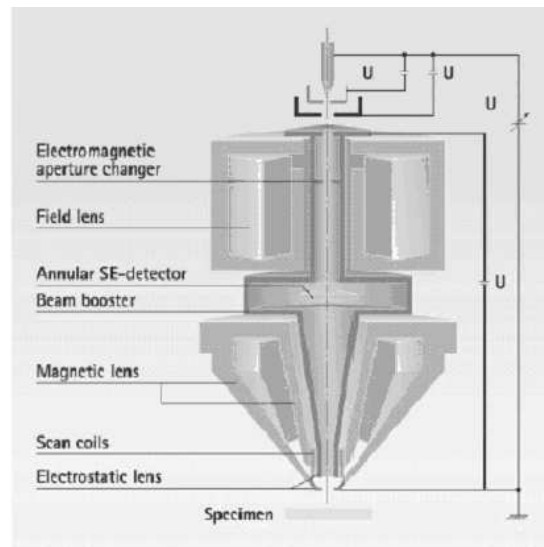


Figura 7.10: Schema di un microscopio SEM

### Apparato strumentale

Il microscopio impiegato per l'acquisizione delle immagini è un *Field Emission (FE-SEM) Zeiss SUPRA 40VP*. I componenti fondamentali di questo strumento sono:

- sorgente (ZrO/W) ad emissione di campo di tipo Schottky ad alte prestazioni;
- acceleratore di elettroni (*beam booster*) che mantiene il fascio ad alta energia lungo tutta la colonna minimizzando gli effetti di allargamento del fascio;
- un rivelatore di elettroni secondari (*in-Lens*) ad altissima sensibilità.





# Conclusioni

L'obiettivo principale di questo lavoro era quello di ottenere ossidi di zirconio e silicio con proprietà funzionali diverse rispetto ai tradizionali, utilizzando metodologie di sintesi e di processo particolari, ovvero l'utilizzo di materiali ibridi come 'precursori compositi' e della metodologia a microonde per il trattamento termico di tali materiali a dare ossidi misti.

Particolare importanza ha avuto l'ottimizzazione del metodo di calcinazione dei precursori, alternativo a quello convenzionale in muffola, basato sull'utilizzo della tecnologia microonde ibrida che ha permesso l'ottenimento di materiali ossidici con bassissime concentrazioni di carbonio. Ciò è stato attestato da analisi elementari ed XPS, rivelando come i due metodi di trattamento termico consentano entrambi di ottenere la calcinazione completa del materiale ibrido.

Considerata la marcata differenza insita nei due metodi di trattamento sono state effettuate numerose analisi, con tecniche differenti, in modo tale da ottenere informazioni complementari e sinergiche, al fine di evidenziare le differenze caratteristiche dei materiali preparati.

A tale proposito, un'importanza rilevante è stata assunta da analisi di adsorbimento di azoto che hanno fornito informazioni sull'area superficiale specifica dei materiali. Per basse temperature di trattamento ( $600^{\circ}\text{C}$ ), si riscontra una diminuzione dell'area superficiale all'aumentare del contenuto di zirconia, dovuta all'azione reticolante del *cluster*. All'aumentare della temperatura di trattamento si ha il progressivo collasso del sistema, che da microporoso diventa non poroso. Tale effetto, particolarmente evidente nei campioni trattati in muffola, si manifesta in modo meno marcato in quelli trattati a microonde. Tale comportamento è ascrivibile alle caratteristiche peculiari di questo trattamento termico.

Le analisi del grado di condensazione del reticolo siliceo, ottenute attraverso l'elaborazione degli spettri NMR di stato solido relativi al  $^{29}\text{Si}$ , oltre a confermare infatti l'ipotesi predetta, evidenziano la presenza, per i campioni trattati

ad alta temperatura in microonde, di una struttura non ancora completamente condensata e quindi ricca di insaturazioni coordinative.

Le caratteristiche proprie del trattamento a microonde si mostrano anche in modo rilevante nell'evoluzione strutturale dei materiali preparati. Se per i campioni trattati in muffola si evidenzia, attraverso analisi XRD, la formazione di fase cristallina tetragonale per temperature superiori a 800°C, quelli trattati a microonde mostrano apparentemente solo una tendenza alla cristallizzazione.

Tra le proprietà funzionali degli ossidi preparati, sono state prevalentemente studiate quelle acido-base, mediante lo studio del chemisorbimento di molecole sonda attraverso spettroscopia DRIFT. È stato evidenziato un comportamento prettamente acido dei materiali preparati, confermando ulteriormente le considerazioni fatte durante la loro caratterizzazione. L'adsorbimento di piridina sui materiali trattati ad alta temperatura ha evidenziato globalmente una bassa reattività del sistema, ad eccezione dei materiali trattati in microonde, i quali presentano caratteristiche di acidità più accentuate.

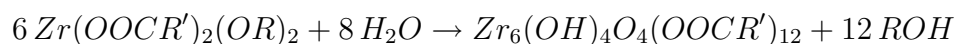
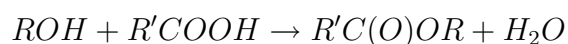
La sintesi e caratterizzazione di ossidi adottata in questo lavoro, basata su un'attenta ottimizzazione dei parametri di sintesi e di processo, dischiude inoltre interessanti prospettive anche per uno sviluppo futuro di sistemi di questo tipo. Oltre all'utilizzo di precursori 'ibridi', svolge un ruolo determinante il processo legato al trattamento termico in grado di indirizzare il sistema verso sistemi 'nanocompositi' dotati di nuove ed interessanti proprietà. In questo contesto è stato anche esplorato l'impianto chimico per la formazione di monostrati autoassemblati.

# Appendice

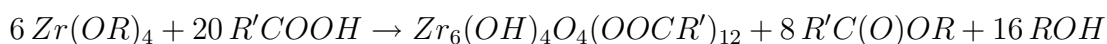
## Cluster di zirconio

Il *cluster* di zirconio scelto per la preparazione dei materiali ibridi è una molecola di formula  $Zr_4O_2(OMc)_{12}$  in cui  $OMc = CH_2=C(CH_3)COO$ , metacrilato. Tale cluster, già ampiamente caratterizzato, si è rivelato valido precursore per la preparazione di materiali ibridi. Sono note infatti sia le condizioni di copolimerizzazione con monomeri quali metacrilato e stirene, sia le proprietà del materiale ibrido che ne risulta, quali comportamento termico, composizione e struttura [53].

Per la descrizione del meccanismo di reazione coinvolto nella preparazione dell'*oxocluster*, viene preso come esempio il meccanismo di un analogo *cluster* a sei atomi di zirconio la cui sintesi decorre a partire da un alcossido di zirconio ed un acido bicarbossilico [17].



La reazione di somma è:



Attraverso analoghi percorsi di reazione sono già stati preparati, partendo da butossido di zirconio e da un eccesso di acido metacrilico, diversi tipi di *oxocluster* di zirconio [53, 16]. L'elevato rapporto molare acido carbossilico:metallo nella soluzione di partenza è determinante sia per l'incremento della concentrazione locale di legante, sia perchè permette l'esterificazione dell'alcol formatosi nella prima parte della reazione, promuovendo la formazione controllata di acqua

*in situ*. Questa viene poi utilizzata per promuovere la successiva reazione di condensazione che porta alla formazione della struttura inorganica basata su ponti ad ossigeno. Il *cluster* preparato in questo lavoro è caratterizzato da un nucleo centrale di 4 atomi di zirconio organizzati in due differenti coppie di ottaedri (figura 7.11) tenuti insieme da due atomi di ossigeno  $\mu_3$  e da gruppi carbossilato  $\mu_2$ . Il *cluster* è funzionalizzato da dodici gruppi metacrilato, due dei quali fungono da chelanti per due atomi di zirconio simmetricamente equivalenti, mentre i restanti dieci gruppi fanno da ponte ai quattro atomi di zirconio [18].

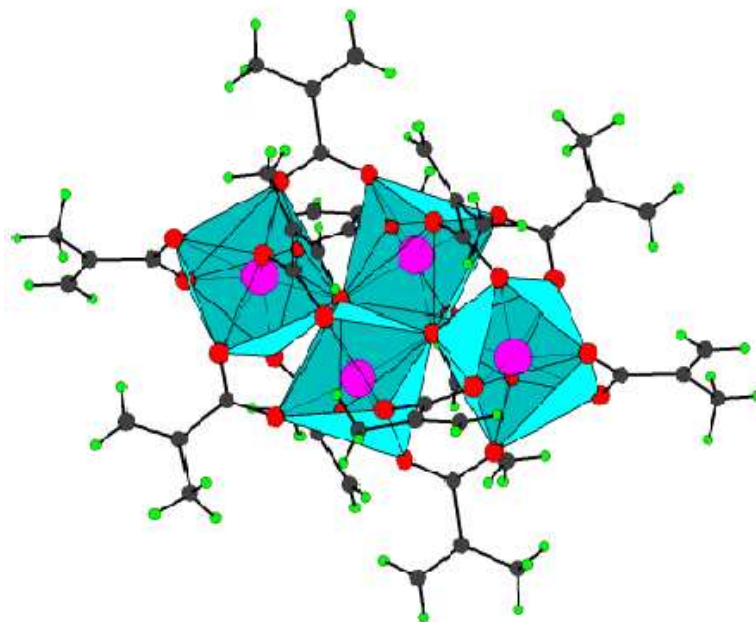


Figura 7.11: Struttura del *cluster* di zirconio

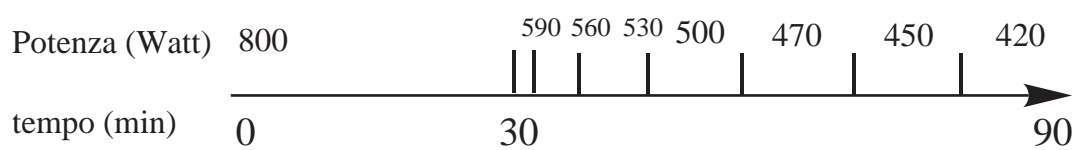
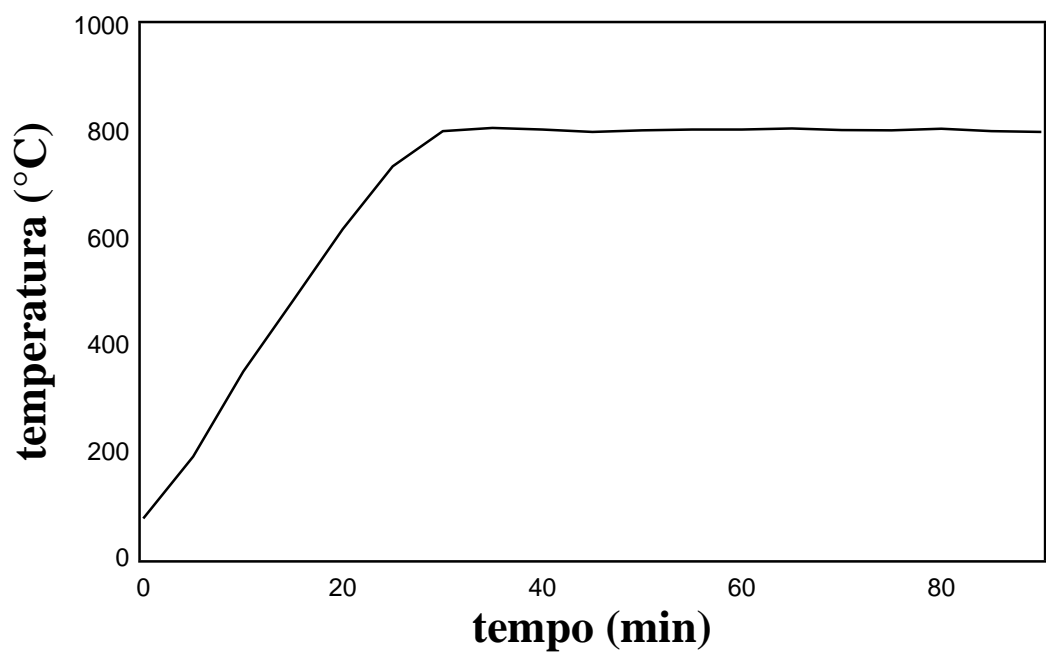


Figura 7.12: Programma di temperatura e modulazione della potenza per il trattamento a microonde a 800°C

<b>Tempo</b>	<b>Temperatura 600</b>	<b>Temperatura 800</b>	<b>Temperatura 950</b>
0	74	74	74
5	190	190	190
10	343	350	370
15	483	483	503
20	626	618	640
25	612	736	756
30	605	802	822
35	598	808	860
40	603	805	914
45	603	800	952
50	600	803	947
55	606	805	946
60	604	805	947
65	604	807	949
70	602	804	949
75	605	803	943
80	602	806	946
85	-	802	947
90	-	800	949
95	-	-	952
100	-	-	946
105	-	-	950

Tabella 7.1: Valori di tempo (min) e temperatura (°C) per i tre programmi a microonde ottimizzati

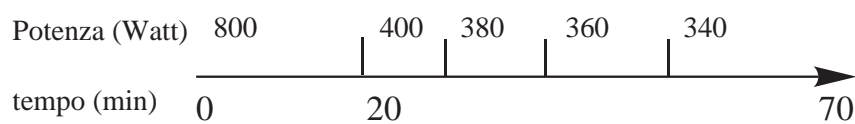
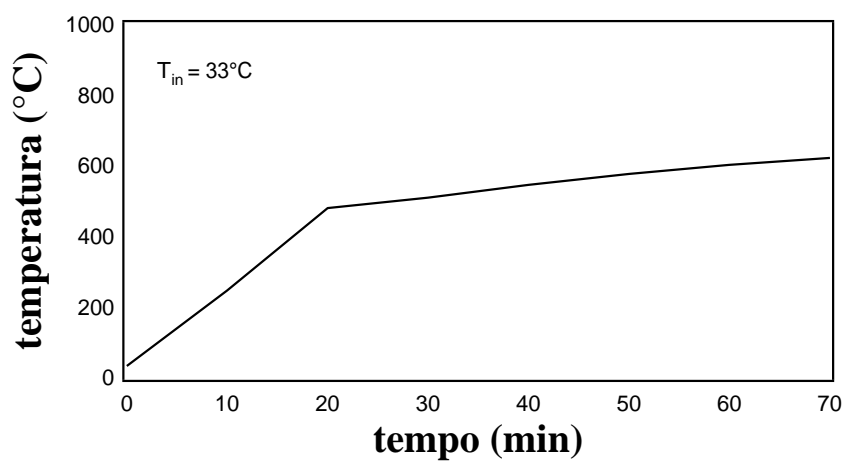
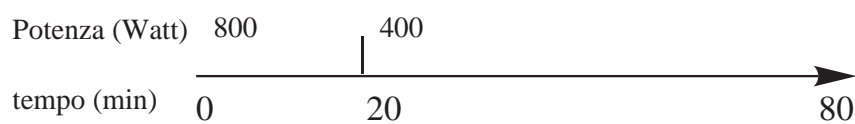
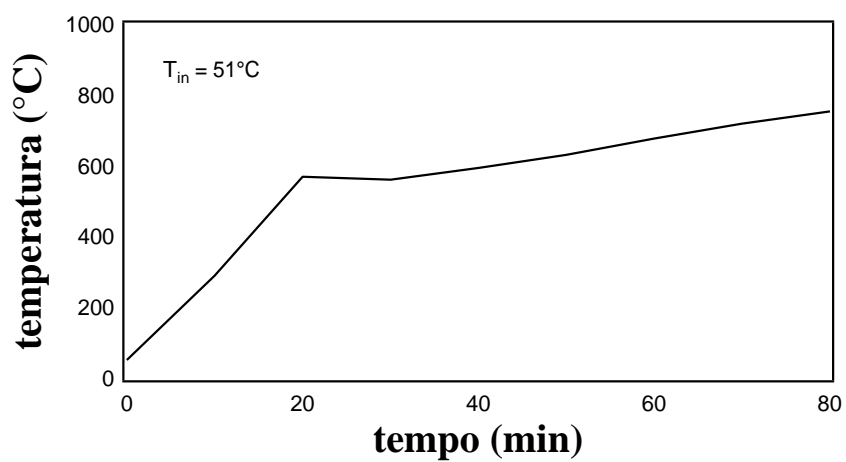


Figura 7.13: Prove di ottimizzazione del programma a  $600^{\circ}\text{C}$  per il trattamento a microonde

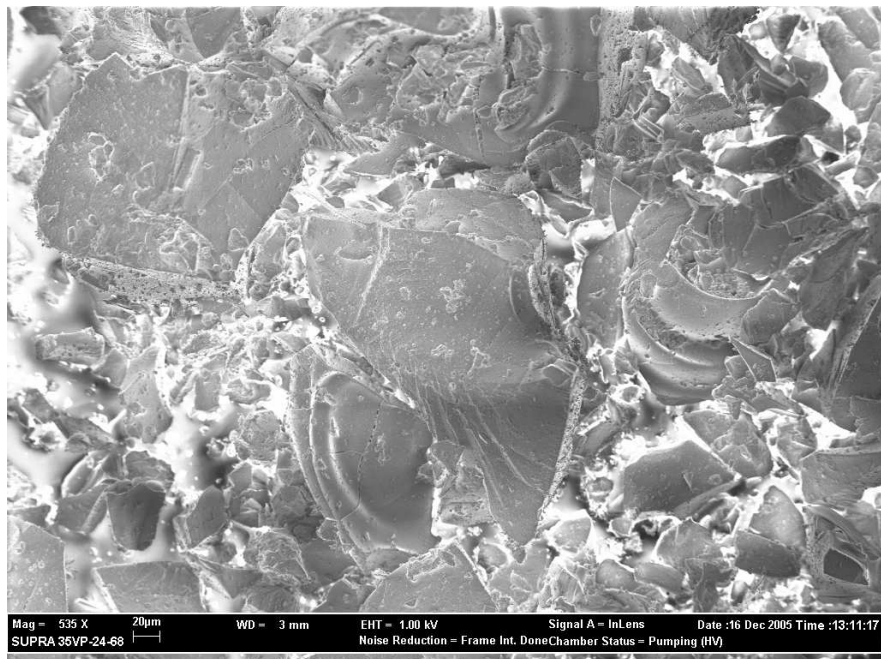


Figura 7.14: Foto SEM del campione ZS125MF600

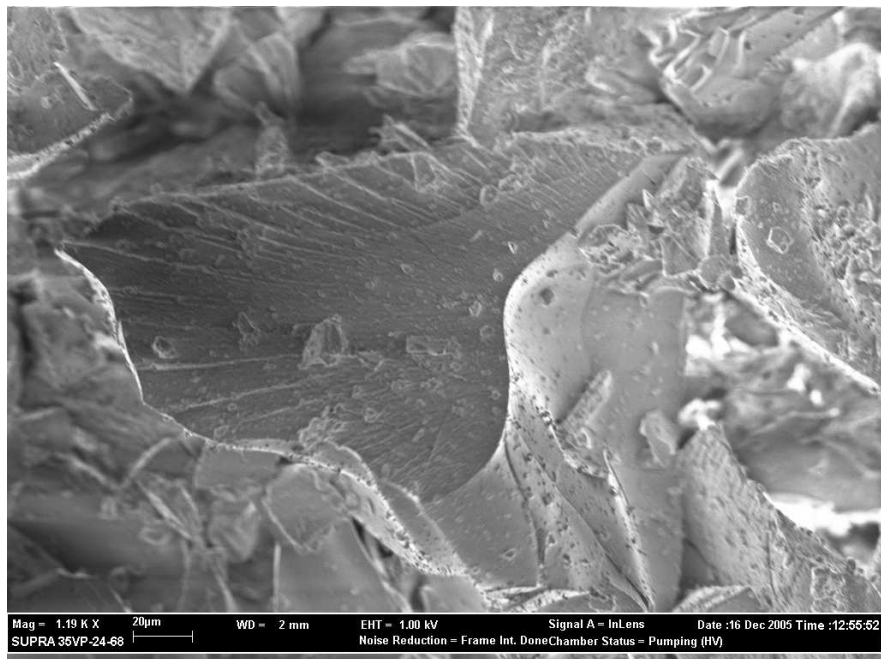


Figura 7.15: Foto SEM del campione ZS125MW600



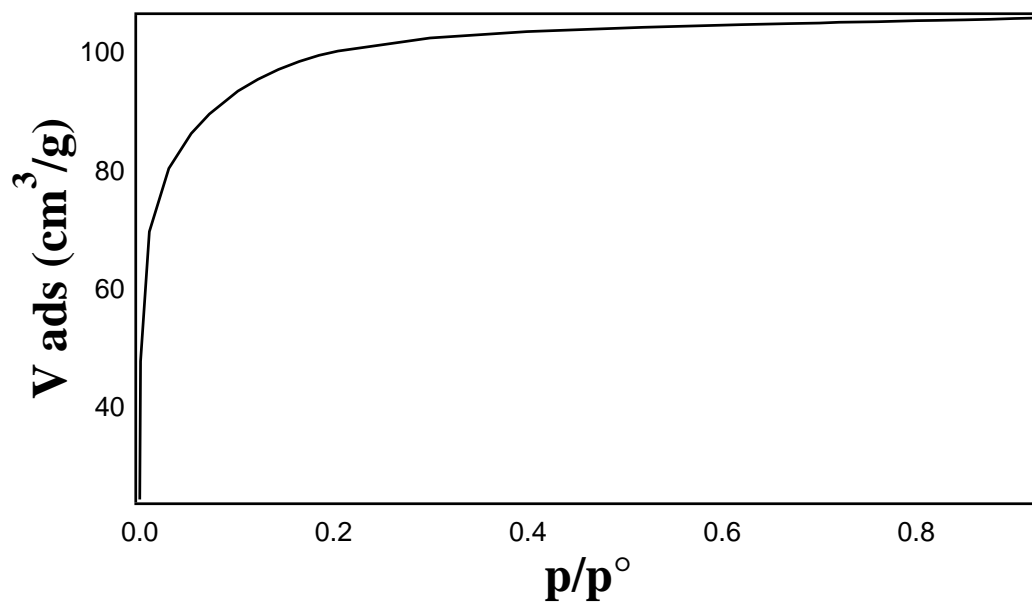


Figura 7.16: Isotherma di assorbimento del campione ZS125MW600

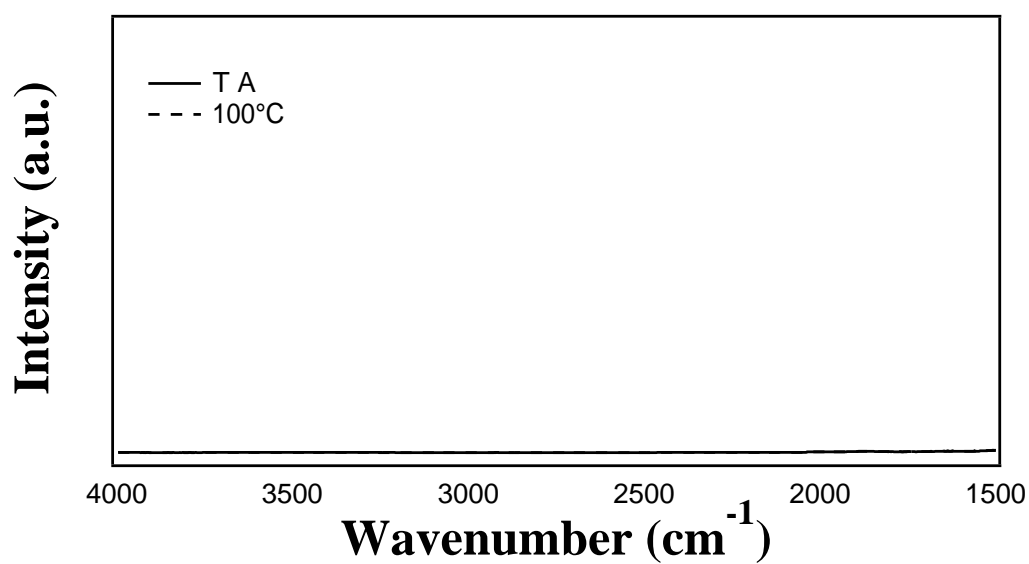


Figura 7.17: Spettri IR di ZS15MF1000 all'aumentare della temperatura

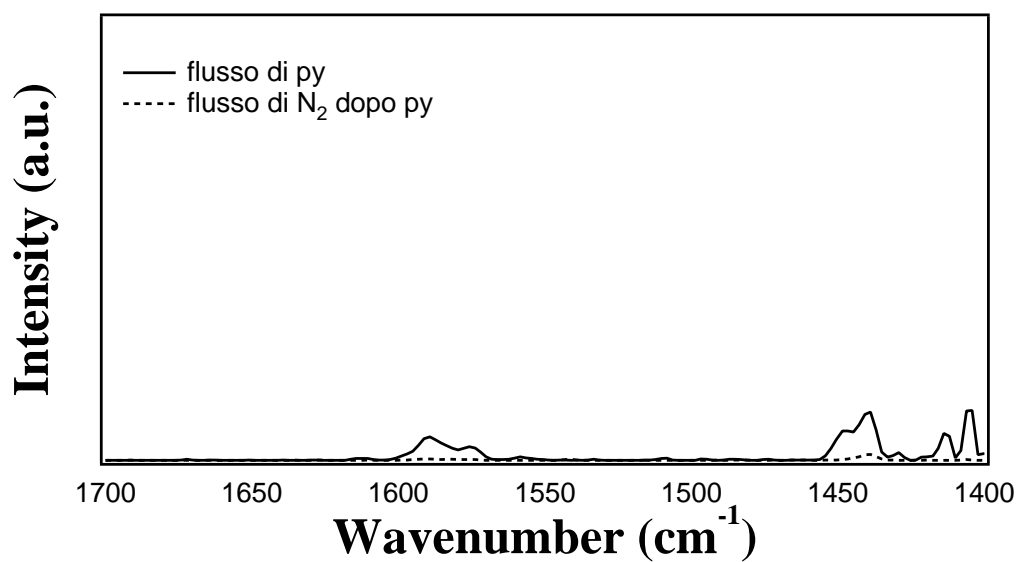


Figura 7.18: Spettri IR di ZS120MF1000 in flusso di py e azoto

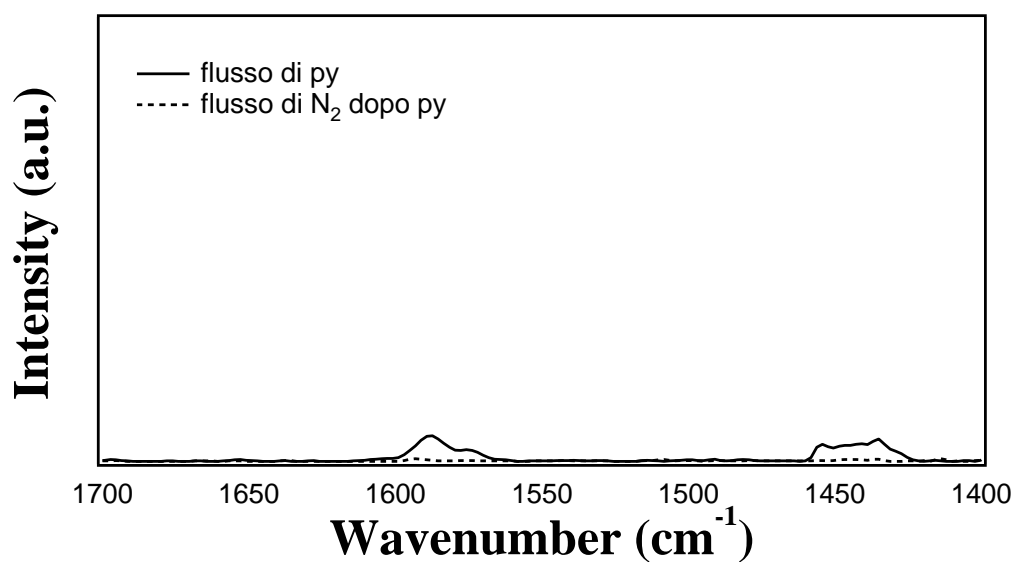


Figura 7.19: Spettri IR di ZS15MW950 in flusso di py e azoto

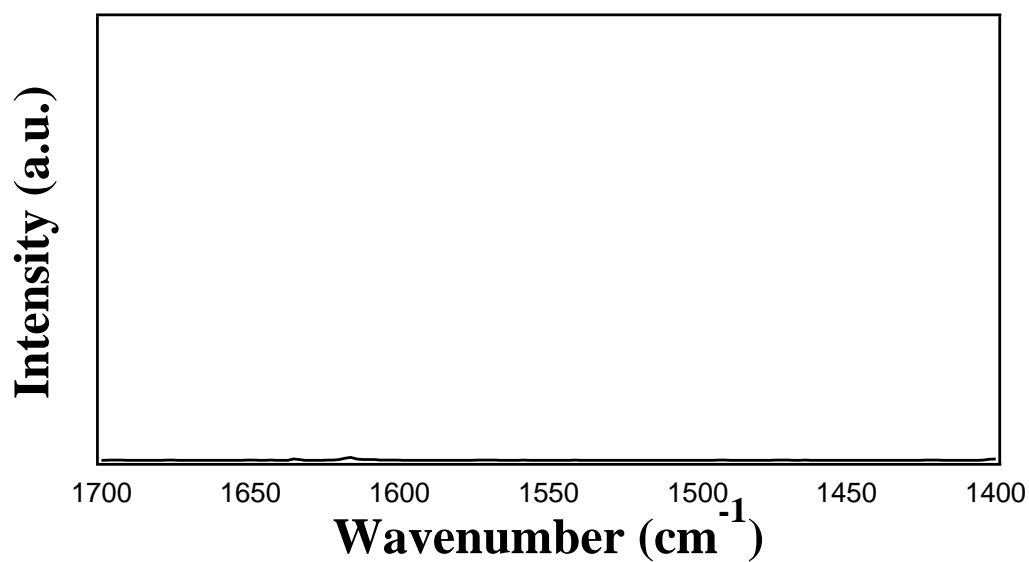


Figura 7.20: Spettro IR di ZS125MF600 in flusso di CO<sub>2</sub>

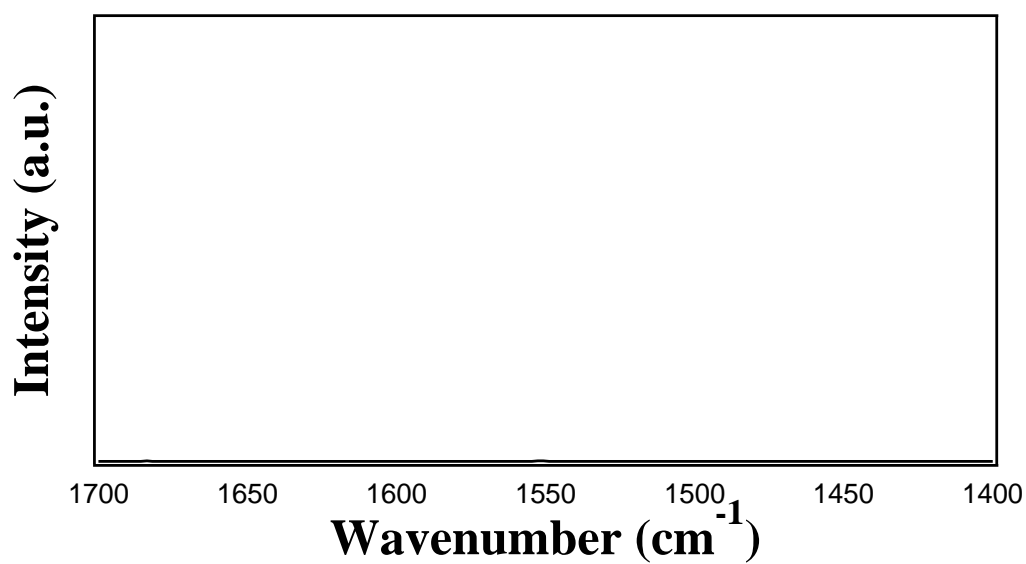


Figura 7.21: Spettro IR di ZS125MF1000 in flusso di CO<sub>2</sub>

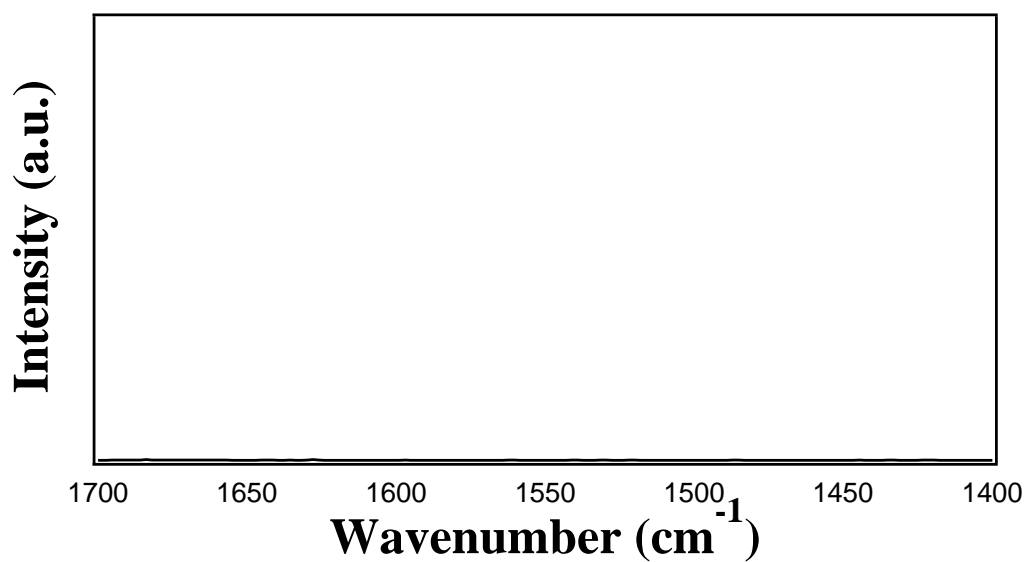


Figura 7.22: Spettro IR di ZS125MW600 in flusso di CO<sub>2</sub>

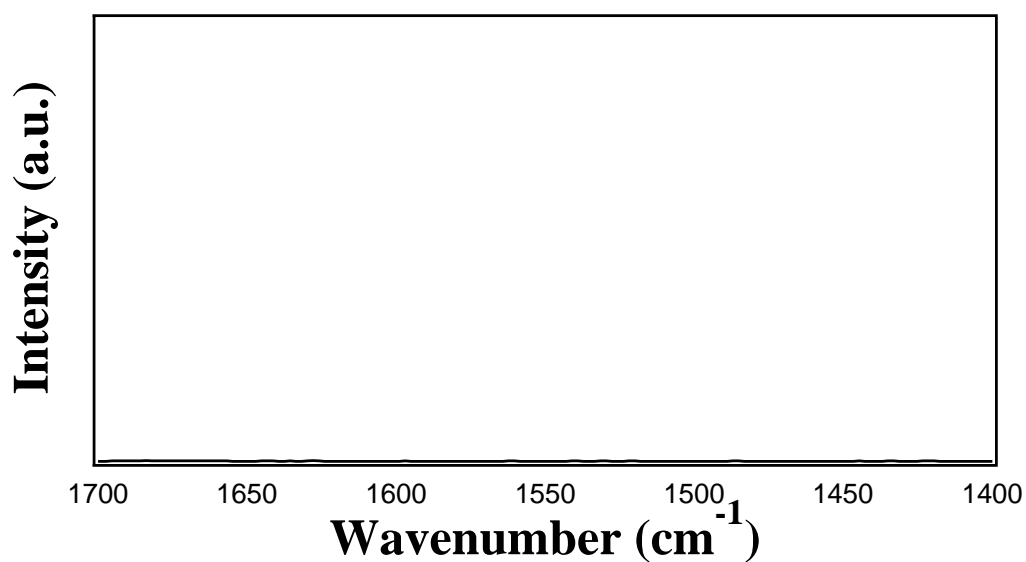


Figura 7.23: Spettro IR di ZS125MW950 in flusso di CO<sub>2</sub>

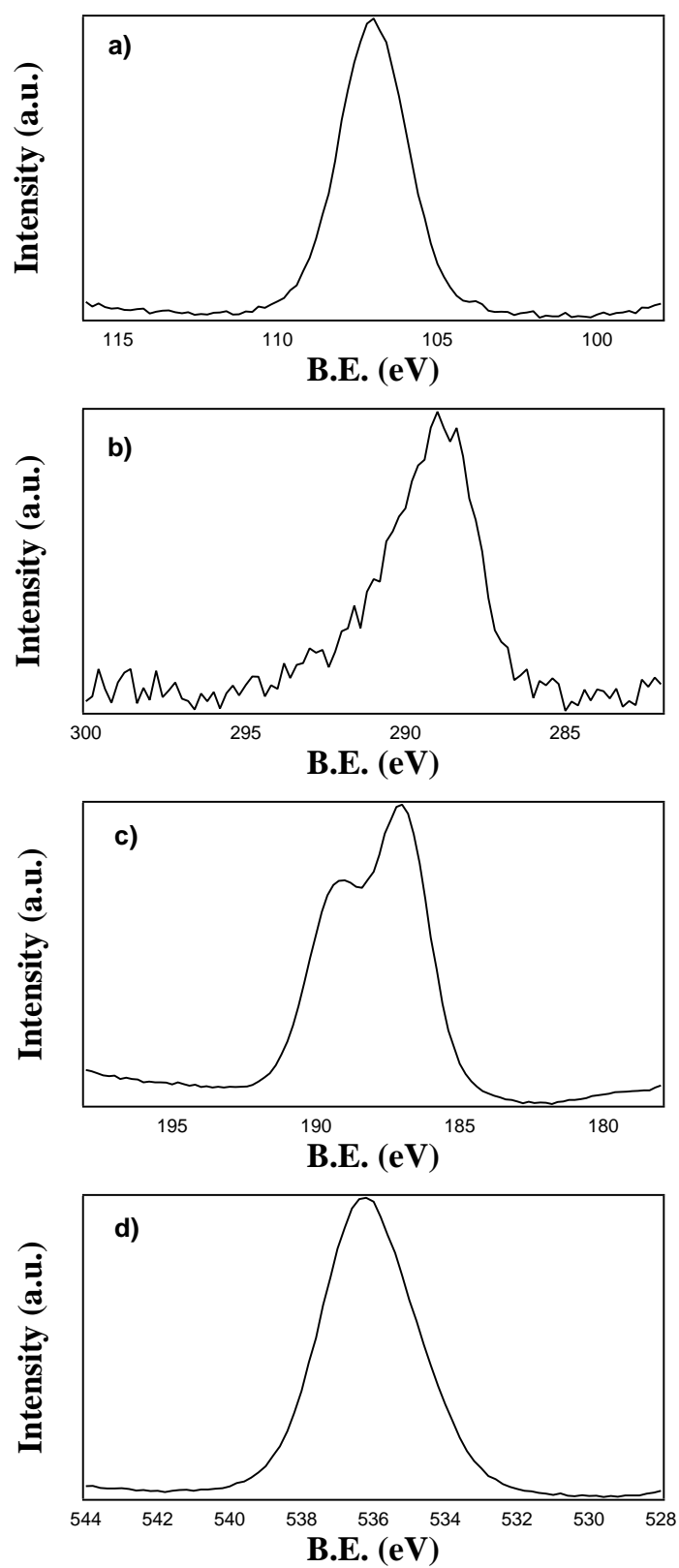


Figura 7.24: Tipici spettri XPS degli elementi a) Silicio, b) Carbonio, c) Zirconio, d) Ossigeno del campione ZS125MF600

Campione	%O	%Si	%Zr	%C	BE O1s	BE Si2p	BE Zr3d	BE C1s
ZS125NT	30.1	6.1	1.7	62.1	532.7	102.4	183.4	285.3
ZS125MF600	69.4	16.2	5.4	9.0	536.2	107.0	187	288.8
ZS125MF800	67.7	17.8	6.2	8.3	536.2	106.8	186.8	288.4
Z125MF1000	66.5	20.1	5.6	7.8	538.0	108.6	188.6	290.4
ZS125MW600	62.0	16.7	5.1	16.2	537.2	107.8	187.8	289.6
ZS125MW950	31.3	17.5	2.2	9.0	536.2	107	186.8	288.8
ZS120NT	32.0	6.6	0.34	61.1	533.2	103	184.2	285.6
ZS120MF600	60.1	19.2	1.0	19.7	534.8	105.2	185.2	287
ZS120MF800	68.8	22.6	1.1	7.5	536.6	107.2	187.2	288.8
ZS120MF1000	58.2	25.3	1.2	15.3	537.6	108	187.8	289.6
ZS120MW600	63.7	21.1	1.0	14.2	537.6	108.2	188.2	289.6
ZS120MW950	54.5	15.6	0.8	12.1	538.4	109	189	290.6
ZS125MF1000	66.5	20.1	5.6	7.8	538.0	108.6	188.6	290.4
ZS15MF1000	61.1	24.2	5.0	9.7	534.8	105.4	185.2	287
ZS110MF1000	63.5	23.4	1.8	11.3	537.2	108.0	187.6	286
ZS120MF1000	58.2	25.3	1.2	15.3	537.6	108	187.8	289.6
ZS15MW600_30	51.9	9.1	1.8	37.2	531.4	102.4	182.2	285.2
ZS15MW600_60	64.0	22.2	4.3	9.4	537.6	108.4	188.2	290.2
ZS15MW950_30	51.9	13.1	1.8	33.2	532.8	103.4	183.6	285.2
ZS15MW950_60	59.3	21.6	3.9	15.2	539.4	110	189.8	291.4

Tabella 7.2: Analisi XPS: valori di composizione e BE di alcuni campioni

Campione	XPS	XRD	TGA	A.E.	BET	XAFS	DRIFT	NMR	SEM
ZS125NT	†		†					†	†
ZS125MF500	†			†					
ZS125MF600	†			†	†		†	†	†
ZS125MF800	†	†		†	†				†
ZS125MF900		†							
ZS125MF1000	†	†		†	†	†	†	†	†
ZS125MF1300	†	†							
ZS125MW600	†			†	†		†	†	†
ZS125MW950	†	†		†	†		†	†	†
ZS15NT	†		†						
ZS15MF500	†								
ZS15MF600	†					†	†		
ZS15MF800	†	†				†			
ZS15MF1000	†	†				†	†		
ZS15MW600	†					†			
ZS15MW950	†					†			
ZS110NT	†		†						
ZS110MF500	†								
ZS110MF600	†				†			†	
ZS110MF800	†				†				
ZS110MF1000	†	†			†	†		†	
ZS110MF1300	†	†							
ZS110MW600	†								
ZS110MW950	†								
ZS120NT	†		†						
ZS120MF500	†								
ZS120MF600	†				†	†	†		
ZS120MF800	†				†	†			
ZS120MF1000	†	†			†	†	†		
ZS120MW600	†				†	†	†		
ZS120MW950	†				†	†	†		
ZS150NT			†						

Tabella 7.3: Campioni sintetizzati ed analisi effettuate





# Bibliografia

- [1] Moon, S.C.; Fujino, M.; Yamashita, H.; Anpo, M. (1997) *J. Phys. Chem.* **101**, 369
- [2] Saravanamuttu, D.; Min, X. (1998) *Can. J. Chem.* **76**, 1717
- [3] Simhan, R.G. (1983) *J. Non-Cryst. Solids* **54**, 335
- [4] Paul, A. (1977) *J. Mater. Sci.* **12**, 2246
- [5] Itoh, M.; Hattori, H.; Tanabe, K.J. (1974) *J. Catal.* **35**, 225
- [6] Miller, J.B.; Ko, I.E. (1996) *J. Catal.* **159**, 58
- [7] Soled, S.; McVicker, G.B. (1992) *Catal. Today* **14**, 189
- [8] Dang, Z.; Anderson, B.G.; Amenomiya, Y.; Morrow, B.A. (1995) *J. Phys. Chem.* **99**, 14437
- [9] Feng, Z.T.; Postula, W.S.; Erkey, C.; Philip, V. (1994) *J. Catal.* **148**, 84
- [10] Lopez, T.; Tzopantzi, T.; Navarrete, J.; Gomez, R.; Boldù, L.; Munoz, E.; Novaro, O. (1999) *J. Catal.* **181**, 285
- [11] Bosman, H.J.M.; Kruissink, E.C.; Vanderspoel, J.; Vanderbrink, F. (1994) *J. Catal.* **148**, 660
- [12] Brinker, C.J.; Scherer, G.W. (1990) *Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* Academic press, New York
- [13] Sanchez, C.; In, M.J. (1992) *J. Non-Cryst. Solids* **147-148**, 1

- [14] Novak, B.M. (1993) *Adv. Mater.* **5**, 422
- [15] Mark, J.E. (1996) *Heterog. Chem. Rev.* **3**, 307
- [16] Schubert, U.; (2001) *Chem. Mat.* **13**, 3487
- [17] Kickelbick, G.; Schubert, U.; (1999) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1301
- [18] Gross, S.; (2000) *Tesi di Dottorato in Scienze Chimiche (XIII Ciclo)*, Università degli Studi di Padova
- [19] Bykov, Y.V.; Rybakov, K.I.; Semenov, V.E. (2000) *J. Phys.* **34**, 55
- [20] Zhao, C.; Vleugels, J.; Groffils, C.; Luypaert, P.J.; van der Biest, O. (2000) *Acta Materialia* **48**, 3795
- [21] Clark, D.E.; Sutton, W.H.; Lewis, D.A. (1997) *Microwaves: Theory and Application in Material Processing IV* Ceramic Transaction
- [22] Moulder, F.; Stickle, P.; Sobol, E.; Bomben, K.D. (1992) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* Perkin-Elmer Corporation, Eden Praire, MN.
- [23] Armelao, L.; Sitnner, C.; Groenewolt, M.; Gross, S.; Sada, C.; Schubert, U.; Tondello, E.; Zattin, A. (2005) *J. Mater. Chem.* **15**, 1838
- [24] Gross, S.; Di Noto, V.; Kickelbick, G.; Schubert, U. (2002) *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **726** Q4.1.1
- [25] Mountjoy, G.; Anderson, R.; Newport, R.J.; Smith, M.E. (2000) *J. Physics Condens. Mater.* **12**, 3505
- [26] Farges, F.; Ponader, C.; Brown, W.G.E. (1991) *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1563
- [27] Farges, F.; Brown, W.G.E.; Rehr, J.J. (1997) *Physical Rev.* **56**, 1809

- [28] *Gmelins Handbuch der anorganische Chemie* (1973) Verlag Chemie, Weinheim, Band 42 Zr.
- [29] Terry, K. W.; Lugmair, C. G.; Don Tilley, T. (1997) *J. Am. Chem. Soc.* **119** 9745
- [30] Neumayer, D.A.; Cartier, E. (2001) *J. Appl. Phys.* **90**, 4
- [31] Nogami, M.; Tomozawa M.J. (1986) *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 99
- [32] Osendi, M.I.; Moya, J.S.; Serna, C.J.; Soria, J. (1985) *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 135
- [33] Garvie, R.C. (1965) *J. Phys. Chem.* **69**, 1238
- [34] Garvie, R.C. (1978) *J. Phys. Chem.* **82**, 218
- [35] Nagarajan, V.S.; Rao, K.J. (1989) *J. Mater. Sci.* **24**, 2140
- [36] Heuer, A.H.; Claussen, N.; Kriven, W.M.; Rühle, M. (1982) *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 642
- [37] Skandan, G.; Hahn, H.; Roddy, M.; Cannon, W.R. (1994) *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 1707
- [38] Armelao, L.; Bertagnolli, H.; Gross, S.; Krishnan, V.; Lavrencic-Stangar, U.; Müller, K.; Orel, B.; Srinivasan, G.; Tondello, E.; Zattin, A. (2005) *J. Mat. Chem.* **15**, 1954
- [39] Zecchina, A.; Lamberti, C.; Bordiga, S. (1998) *Catal. Today* **41**, 169
- [40] Busca, G. (1998) *Catal. Today* **41**, 191
- [41] Busca, G.; Finocchio, E.; Ramis, G.; Ricchiardi, G. (1996) *Catal. Today* **32**, 133
- [42] Busca, G. (1999) *Phys. Chem. Chem. Phys* **1**, 723
- [43] Wachs, I.E. (1995) *Colloids and Surfaces A* **105**, 143
- [44] Little, H.L. (1966) *Infrared Spectra of Adsorbed Species* Academic Press, London-New York

- [45] Ferwerda, R.; van der Maas, J.H.; van Duijneveldt, F.B. (1996) *J. Molec. Catal.* **104**, 319
- [46] Parry, E.P. (1963) *J. Catal.* **2**, 361
- [47] Abis, L; Belli Dell'Amico, D.; Calderazzo, F.; Caminiti, R.; Garbassi, F.; Ianelli, S.; Pelizzi, G.; Robino, P.; Tomei, A. (1996) *J. Mol. Catal.* **108**, L113
- [48] Abis, L; Belli Dell'Amico, D.; Busetto, C.; Calderazzo, F.; Caminiti, R.; Cio, C.; Garbassi, F.; Masciarelli, G. (1998) *J. Chem. Mater.* **8**, 751
- [49] Innocenzi, P. (2003) *J. Non-Cryst. Solids* **316**, 309
- [50] Zhang, Q.H.; Feng, Y.Q.; Da, S.L. (1999) *Anal. Scie.* **15**, 767
- [51] Singh, S.; Wegmann, J.; Albert, K.; Müller, K. (2002) *J. Phys. Chem.* **106**, 878
- [52] Srinivasan, G.; Pursh, M.; Sander, L.C.; Müller, K. (2004) *Langmuir* **20**, 1746
- [53] Trimmel, G.; Gross, S.; Kickelbick, G.; Schubert, U. (2001) *Appl. Organom. Chem.* **15**, 410
- [54] Agostinelli, E.; Belli Dell'Amico, D.; Calderazzo, F.; Fiorani, D.; Pellizzi, G. (1988) *Gazzetta Chimica Italiana* **118**, 729
- [55] Briggs, D.; Seah, M.P. (1990) *Practical Surface Analyses - Second Edition* J.Wiley and Sons, New York, 543
- [56] Ertl, G.; Kuppers, J. (1985) *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, Germany
- [57] Kubelka, P.; Munk, F.Z. (1931) *Tech. Phys.* **12**, 593
- [58] Kortum, G. (1969) *Reflectance Spectroscopy* Springer, New York
- [59] Teo, B.K. (1986) *EXAFS: Basic Principles and Data Analyses* Springer Verlag, Berlin

- [60] Mehring, M. (1983) *Principles of High Resolution NMR in Solids*; 2<sup>nd</sup> ed., Springer-Verlag, Berlin.
- [61] Heaberlen, U. (1976) *High Resolution NMR Spectroscopy in Solids* in *Adv. Magn. Reson.*; Academic Press, New York.
- [62] Klug, H.P.; Alexander, L.E.; (1954) *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials* John Wiley & Sons, New York
- [63] Poli, F.; (2006) *Tesi di Dottorato in Scienze Chimiche (XVIII Ciclo)*, Università degli Studi di Padova
- [64] IUPAC; (1994) *Technical Report* **66**, 1739
- [65] Gregg, S.J.; Singh, K.S.W. (1981) *Adsorption, Surface Area and Porosity*
- [66] Branauer, S.; Emmet, P.H.; Teller, E. (1938) *J.Am. Chem. Soc.*, 309
- [67] Skoog, D.A.; Leary, J.J. (1995) *Chimica Analitica Strumentale* EdiSES, Napoli
- [68] Goldstein, J.; Newbuty, D.E.; Echlin, P. (2003) *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* 3<sup>rd</sup> edition, Kluwer Academic, New York



# Elenco delle figure

1.1	Approccio di sintesi dei materiali ibridi . . . . .	9
2.1	Rampe di temperatura a 800 W per differenti $T_{in}$ . . . . .	15
2.2	Modulazione della potenza per i trattamenti a 600 (a) e 950 °C (b)	16
2.3	Programmi di temperatura a 600 e 950 °C . . . . .	17
3.1	<i>Survey</i> del campione ZS125MF1000, silice-zirconia in rapporto 2.5:1 trattata a 1000°C in muffola . . . . .	19
3.2	Spostamento del picco dello Zr3d in funzione del rapporto Zr:Si dei campioni . . . . .	22
3.3	Termogramma TGA e DTA del campione ZS110NT . . . . .	24
3.4	Tracciati TG dei campioni con diverso contenuto di <i>cluster</i> . . . . .	25
3.5	Tracciati DTA dei campioni con diverso contenuto di <i>cluster</i> . . . . .	26
3.6	Isoterme di adsorbimento del campione con rapporto Zr:Si 1:20 trattato in muffola a temperature da 600 a 1000°C . . . . .	28
3.7	Isoterma di adsorbimento di azoto per il campione ZS120MW950	29
3.8	Immagine del campione non trattato . . . . .	30
3.9	Immagine del campione trattato in muffola a 1000°C . . . . .	31
3.10	Immagine del campione trattato in forno a microonde a 950°C . . . . .	31
3.11	Spettri XANES dei campioni con rapporto molare Zr:Si 1:5 trattati in muffola a diverse temperature . . . . .	32
3.12	Spettri XANES dei campioni con rapporto molare Zr:Si 1:20 trat- tati in muffola a diverse temperature . . . . .	34
3.13	Spettri XANES dei campioni trattati in muffola a 1000°C a diversi rapporti molari . . . . .	35
3.14	Spettri XANES dei campioni trattati in microonde a diverse tem- perature e rapporti molari . . . . .	37

3.15	Diffattogrammi del campione con rapporto Zr:Si 1:2.5 trattato in muffola a differenti temperature . . . . .	38
3.16	Diffattogrammi dei campioni trattati in muffola a 1000°C con differente rapporto Zr:Si . . . . .	39
3.17	Diffattogrammi dei campioni con rapporto Zr:Si 1:2.5 trattati in microonde a 600 e 950°C . . . . .	40
3.18	Foto TEM del campione ZS110MF1000 . . . . .	41
3.19	Spettri $^{29}\text{Si}$ CP-MAS NMR di ZS125MF600 e ZS125MF1000 . . .	42
3.20	Spettri $^{29}\text{Si}$ CP-MAS NMR di materiali con composizione diversa trattati a 600 e 1000°C . . . . .	43
3.21	Spettri $^{29}\text{Si}$ CP-MAS NMR di materiali trattati a microonde a 600 e 950°C . . . . .	44
4.1	Spettri IR di ZS15MF600 all'aumentare della temperatura . . . .	47
4.2	Modi di interazione della piridina con la superficie ossidica . . . .	49
4.3	Rappresentazione dei modi di vibrazione dell'anello aromatico della piridina studiati . . . . .	49
4.4	Adsorbimento di py su ZS125MF1000 e successivo flusso di $\text{N}_2$ . .	50
4.5	Adsorbimento di py su ZS125MW950 e successivo flusso di $\text{N}_2$ . .	51
4.6	Gruppi ossidrilici presenti su ZS125MW950 dopo adsorbimento di py	51
4.7	Adsorbimento di py su ZS125MF600 e successivo flusso di $\text{N}_2$ . .	52
4.8	Adsorbimento di py su ZS125MW600 e successivo flusso di $\text{N}_2$ . .	53
4.9	Spettri di ZS125MW600 e ZS120MW600 normalizzati . . . . .	53
4.10	Spettri di ZS125MW600 e ZS125MF600 normalizzati . . . . .	54
5.1	Schema della reazione di impianto chimico di $\text{CuO}$ . . . . .	58
5.2	Spettri IR su KBr di $\text{SiO}_2$ prima e dopo funzionalizzazione . . . .	59
5.3	Rapporto Cu:Si per le tre matrici trattate con $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$ . .	61
5.4	Rapporto Cu:Si per le tre matrici trattate con $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CNall}_2)_2$ . .	61
5.5	Schema della reazione di sintesi di SAMs su $\text{SiO}_2$ . . . . .	63
5.6	Dipendenza dalla temperatura dello <i>stretching</i> del gruppo $\text{CH}_2$ in ZS125MF600 . . . . .	64
5.7	Andamento del numero d'onda vs temperatura per i campioni ZS125MF600 e ZS110MF600 . . . . .	65
6.1	Schema riassuntivo della preparazione dei polimeri ibridi . . . . .	68



---

6.2	Schema generale di sintesi dei precursori di ossido di rame . . . . .	70
7.1	Rappresentazione del fenomeno di fotoemissione . . . . .	76
7.2	Riflessione speculare e diffusa sulle superfici . . . . .	79
7.3	Disposizione degli specchi nel Collector <sup>©</sup> . . . . .	81
7.4	Sezione della camera catalitica dello strumento . . . . .	81
7.5	Rappresentazione di uno spettro XAFS . . . . .	83
7.6	Schema di una <i>beamline</i> per misure XAFS . . . . .	85
7.7	Gruppi Q <sup>2</sup> , Q <sup>3</sup> e Q <sup>4</sup> della silice . . . . .	86
7.8	Rappresentazione geometrica della legge di Bragg . . . . .	87
7.9	Classificazione IUPAC delle isoterme di fisisorbimento . . . . .	89
7.10	Schema di un microscopio SEM . . . . .	93
7.11	Struttura del <i>cluster</i> di zirconio . . . . .	98
7.12	Programma di temperatura e modulazione della potenza per il trattamento a microonde a 800°C . . . . .	99
7.13	Prove di ottimizzazione del programma a 600°C per il trattamento a microonde . . . . .	101
7.14	Foto SEM del campione ZS125MF600 . . . . .	102
7.15	Foto SEM del campione ZS125MW600 . . . . .	102
7.16	Isoterma di assorbimento del campione ZS125MW600 . . . . .	103
7.17	Spettri IR di ZS15MF1000 all'aumentare della temperatura . . . . .	103
7.18	Spettri IR di ZS120MF1000 in flusso di py e azoto . . . . .	104
7.19	Spettri IR di ZS15MW950 in flusso di py e azoto . . . . .	104
7.20	Spettro IR di ZS125MF600 in flusso di CO <sub>2</sub> . . . . .	105
7.21	Spettro IR di ZS125MF1000 in flusso di CO <sub>2</sub> . . . . .	105
7.22	Spettro IR di ZS125MW600 in flusso di CO <sub>2</sub> . . . . .	106
7.23	Spettro IR di ZS125MW950 in flusso di CO <sub>2</sub> . . . . .	106
7.24	Tipici spettri XPS degli elementi a) Silicio, b) Carbonio, c) Zirco- nio, d) Ossigeno del campione ZS125MF600 . . . . .	107



# Elenco delle tabelle

3.1	Rapporti molari teorici ( $Zr:Si_t$ ), sperimentali ( $Zr:Si_s$ ) e valori di <i>binding energy</i> (eV) dei campioni con rapporto Zr:Si 1:2.5 e 1:20 . . . . .	20
3.2	Valori di <i>binding energy</i> (eV) per campioni a diversa concentrazione trattati in muffola a 1000 °C . . . . .	21
3.3	Rapporti molari teorici ( $Zr:Si_t$ ), sperimentali ( $Zr:Si_s$ ) e valori di <i>binding energy</i> (eV) dei campioni con rapporto Zr:Si 1:5 trattati a microonde . . . . .	22
3.4	Analisi elementari dei campioni trattati e non trattati . . . . .	23
3.5	Temperature di decomposizione dei vari campioni analizzati . . . . .	25
3.6	Valori di area superficiale specifica ( $m^2/g$ ) e di volume dei pori ( $cm^3/g$ ) di campioni a diversa composizione trattati in muffola a differenti temperature . . . . .	27
3.7	Valori di area superficiale specifica ( $m^2/g$ ) e di volume dei pori ( $cm^3/g$ ) di campioni a diversa composizione trattati a microonde a differenti temperature . . . . .	29
3.8	Parametri strutturali EXAFS di vari campioni e riferimenti: <sup>a</sup> assorbitore (A) – retrodiffusore (Rd), <sup>b</sup> numero di coordinazione N, <sup>c</sup> distanza interatomica r (Å), <sup>d</sup> fattore di Debye-Waller $\sigma$ (Å), <sup>e</sup> posizione del guscio (energia di Fermi)(eV) relativa al valore calcolato in vuoto $E_f$ . . . . .	33
3.9	Parametri strutturali EXAFS di vari campioni: <sup>a</sup> assorbitore (A) – retrodiffusore (Rd), <sup>b</sup> numero di coordinazione N, <sup>c</sup> distanza interatomica r (Å), <sup>d</sup> fattore di Debye-Waller $\sigma$ (Å), <sup>e</sup> posizione del guscio (energia di Fermi)(eV) relativa al valore calcolato in vuoto $E_f$ . . . . .	34
3.10	Parametri strutturali EXAFS di vari campioni: <sup>a</sup> assorbitore (A) – retrodiffusore (Rd), <sup>b</sup> numero di coordinazione N, <sup>c</sup> distanza interatomica r (Å), <sup>d</sup> fattore di Debye-Waller $\sigma$ (Å), <sup>e</sup> posizione del guscio (energia di Fermi)(eV) relativa al valore calcolato in vuoto $E_f$ . . . . .	36

---

3.11	Parametri strutturali EXAFS di vari campioni: <sup>a</sup> assorbitore (Å) – retrodif- fusore (Rd), <sup>b</sup> numero di coordinazione N, <sup>c</sup> distanza interatomica r (Å), <sup>d</sup> fattore di Debye-Waller $\sigma$ (Å), <sup>e</sup> posizione del guscio (energia di Fermi)(eV) relativa al valore calcolato in vuoto $E_f$ . . . . .	36
3.12	Caratteristiche strutturali e diffrattometriche dei vari campioni all'aumentare della temperatura . . . . .	38
3.13	Caratteristiche strutturali e diffrattometriche dei vari campioni all'aumentare della temperatura . . . . .	40
3.14	<i>Chemical shift</i> (ppm), intensità relative delle componenti $Q^2$ , $Q^3$ , $Q^4$ e gradi di condensazione nei campioni analizzati . . . . .	43
4.1	Numero d'onda delle vibrazioni infrarosse ( $\text{cm}^{-1}$ ) della piridina studiate nel chemisorbimento . . . . .	50
5.1	Variazione del rapporto Cu:Si nei campioni analizzati . . . . .	60
5.2	Caratteristiche degli ossidi misti e dei materiali funzionalizzati . . . . .	63
6.1	Reagenti e purificazioni impiegati . . . . .	73
7.1	Valori di tempo (min) e temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) per i tre programmi a microonde ottimizzati . . . . .	100
7.2	Analisi XPS: valori di composizione e BE di alcuni campioni . . . . .	108
7.3	Campioni sintetizzati ed analisi effettuate . . . . .	109

# Ringraziamenti

Giunto con soddisfazione al termine di questo percorso vorrei esprimere un sincero grazie alle persone che mi sono state vicino ed hanno condiviso con me questi intensi anni.

Innanzitutto un doveroso ringraziamento va al Prof. Eugenio Tondello, non solo per avermi dato la possibilità di svolgere la tesi nel gruppo di ricerca da lui diretto, ma anche per i preziosi consigli e la cordialità che ha mostrato nei miei confronti.

Un grazie speciale a Silvia per l'entusiasmo, la competenza e l'estrema disponibilità, ma soprattutto per i numerosi consigli e incoraggiamenti che mi ha saputo offrire, contribuendo in maniera incisiva alla mia formazione.

Vorrei ringraziare inoltre tutte le persone che hanno collaborato con me durante tutto il periodo di internato. Un sentito grazie alla Dott.ssa Antonella Glisenti e ad Alessandro Galenda del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova per le misure DRIFT, per l'aiuto e l'interessamento mostratomi; a Marzio per l'impianto chimico di CuO; alla Dott.ssa Chiara Maccato per le foto SEM e al Dott. Giuseppe Pace per le analisi TGA-DTA; al Prof. Dr. Klaus Müller, Kamalakannan Kailasam e Otgontuul Tsetsgee dell'Institut für Physikalische Chemie dell'Università di Stoccarda per la sintesi di SAMs di C<sub>18</sub> e le analisi <sup>29</sup>Si CP-MAS NMR; al Prof. Dr. Helmut Bertagnolli, Eric Wendel e Fabio per le analisi XAFS; al Dr. Bernd Smarsly del Max Planck Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung di Potsdam per le foto TEM; al gruppo di ricerca del Prof. Dr. Ulrich Schubert dell'Institut für Material Chemie presso la Technische Universität di Vienna per le analisi di adsorbimento di azoto.

Il pensiero è ora rivolto direttamente a mamma, papà, Daniela e Francesco, i quali hanno sempre saputo sostenermi e regalarmi un sorriso nei momenti di difficoltà, mia e non solo; ma soprattutto perchè sono un punto di riferimento nella vita. Grazie di Cuore!

Un corposo ringraziamento va a tutto Collegio Gregorianum, pedina importante in tutti questi anni universitari, che ha saputo fornirmi un valido metodo di studio e mi ha permesso di conoscere e confrontarmi con moltissime persone. Un grazie quindi al Direttore Prof. Gianfranco Granello per la sua risolutezza; a Fillo e Albertone per le nottate spese in auletta a sclerare dietro esercizi di matematica; a Fausto e Fede per i pomeriggi persi in auletta col fantacalcio e in aula computer con MM2; al K-set per la contagiosa passione per le F1; a tutto il comitato della Scopa Imbroglia ‘..hai motivi?..dubiti?..oh?!’: Pera per la sua indiscussa classe, Lamona per la sua ineffabile spontaneità e Boniotto per le sue crisi isteriche. Dei ringraziamenti immancabili vanno poi al compagno di fatiche Ciaffo, al Biondo, Charly, Dèzan, Berta, Vaja, Touche, Marco, Tommaso, Poochie, Fillino, Berny, Raffi e Virgo.

Un grazie particolarmente intenso è rivolto a don Renato per esserci sempre stato nel momento di un consiglio, una chiaccherata, uno sfogo.

Come dimenticare poi coloro con cui condiviso gli ultimi due anni in via Annibale Padovano n° 6, i quali mi hanno saputo regalare ricchi momenti di gioia dopo giornate devastanti...grazie a Cuna per le veementi, dissacranti discussioni finì a sè stesse e le risate alle spalle dei vicini; grazie a Fitch per le notti insonni e per avermi fatto capire come anche un paio di tappi per le orecchie ti possa dare tanto...grazie a Mimmo per i continui ammonimenti alimentari e salutisti. Un grazie sincero anche agli altri membri dell’Associazione di Secessione Gregoriana, Stanze 130–133’: Bari per aver trovato il tempo per una chiaccherata o un’uscita in piazza; Ruccio per avermi sempre ricordato che il Grunge non è morto; Randa per i continui furti in stanza (...e non solo in collegio!) e i magici aneddoti di vita vissuta; Valenz compagno di avventure in treno, in macchina, all’estero, in Olanda...

Grazie anche a tutti i compagni di Università per avermi fatto passare sei anni degni di essere ricordati. Innanzitutto voglio ricordare il fedelissimo collega di innumerevoli laboratori Negro Marcigallia Paolo, ormai avviato verso la carriera imprenditoriale, per avermi svezzato ma soprattutto sopportato per tutti quei pomeriggi in laboratorio; Rizzo per i superalcolici alle 4 di pomeriggio, mentre la soluzione era a riflusso; Mario e Michele per le guerre a suon di spruzzette e i continui sfottò; Alessia ed Enrico per i pranzi in compagnia; Paolo per i suoi preziosissimi appunti e poi anche Luca, Elisa, Arianna, Piero e Marco. Un

vivo ringraziamento è d'obbligo anche a Fabrizia per avermi sopportato durante tutto il periodo di tesi, specialmente in questi ultimi mesi, e per tutti i consigli che ha saputo darmi; a Lidia per la sua disponibilità e affabilità; ad Andrea e Mariachiara per avermi impartito le basi del Laboratorio Gross; a Francesco per i pomeriggi su internet a vedere il Giro d'Italia; a Marzio e Michele, perchè sai che noia il laboratorio senza di voi?; a Fabio per avermi reso il soggiorno teutonico Vigoniano molto più piacevole.

Per ultimi, ma per questo non meno importanti, come si suol dire, vorrei ringraziare tutti gli amici di Levico che mi hanno sempre atteso con gioia durante i fine settimana non mancando mai di farmi risentire a casa. Grazie Ciola, Luca, Sex, Cloz, Davide e Teo.