



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA DEI PROCESSI
INDUSTRIALI E DEI MATERIALI**

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali)

**BIOSSIDO DI TITANIO OTTENUTO MEDIANTE PROCESSO
INNOVATIVO VIA FLUORURI:
STUDIO DELLA CAPACITA' DI RUTILAZIONE
E PREPARAZIONE DI FILM**

Relatore: Prof.ssa Giovanna Brusatin

Correlatori: Dott. Fabio Bassetto

Ing. Erika Zanchetta

Laureanda: CHIARA TONCELLI

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 - Strumentazione	3
1.1 SEM.....	3
1.2 Assorbimento atomico.....	4
1.3 Spettrofotometro FT-IR.....	4
1.4 Spettrofotometro UV-Vis	5
1.5 XRD.....	6
1.6 Sorgente UV.....	7
CAPITOLO 2 - Processo via fluoruri	9
CAPITOLO 3 - Caratterizzazione TiO₂	15
3.1 SEM e microanalisi	15
3.2 XRD.....	21
3.3 FT-IR	23
CAPITOLO 4 - Capacità di rutilazione	25
4.1 Trasformazione anatasio-rutilo e ruolo dei dopanti.....	25
4.2 Utilizzo nuclei di rutilo.....	27
4.3 XRD.....	29
4.4 Indagine SEM	32
CAPITOLO 5 - Creazione di film	35
5.1 Dispersione e deposizione di un film.....	35
5.2 Litografia ottica.....	43
CONCLUSIONI	49
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	51

Introduzione

Il biossido di titanio, altrimenti conosciuto come titania, è un composto di ampio interesse per i suoi innumerevoli utilizzi. Grazie al suo alto indice di rifrazione, all'assenza di tossicità e alla sua stabilità chimica è il pigmento bianco maggiormente prodotto. La titania è inoltre un importante materiale fotocatalitico e viene per questo utilizzata nella realizzazione di materiali autopulenti, di celle solari (DSSC, dye-sensitized solar cells) e nell'ambito del disinquinamento ambientale.

Il biossido di titanio è presente in natura nelle tre diverse forme cristalline di anatasio, rutilo e brookite, ciascuna delle quali è caratterizzata da specifiche proprietà.

Rutilo ed anatasio hanno entrambi struttura tetragonale e vengono prodotti in grandi quantità a livello industriale mentre la brookite ha struttura ortorombica ed è difficile da sintetizzare quindi più rara. Sebbene le energie reticolari delle tre forme cristalline siano simili, il rutilo è l'unica termodinamicamente stabile mentre brookite ed anatasio sono metastabili. Il rutilo inoltre ha una struttura più compatta quindi possiede densità e potere coprente maggiore delle altre forme cristalline.

PROPRIETA'	ANATASIO	RUTILO
Struttura cristallina	Tetragonale	Tetragonale
Volume cella cristallina(nm³)	0.1363	0.0624
Densità(kg/m³)	3894	4250
Band gap(eV)	~3.2	~3.0
Indice di rifrazione	2.49-2.54	2.79-2.903

Tabella 1.1. *Proprietà di rutilo e anatasio*¹

Il primo obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di sintetizzare polveri di TiO₂ attraverso il nuovo processo Breton via fluoruri. Questa prima fase è stata condotta presso il Centro Ricerche di Breton S.p.a. (Castello di Godego, Treviso) ed ha portato all'ottenimento di due diversi tipi di biossido di titanio in forma anatasio. I prodotti ottenuti sono quindi stati caratterizzati con SEM, EDS, XRD e FT-IR.

La seconda parte di questa tesi riguarda due possibili utilizzi del TiO₂: come pigmento bianco e come base di partenza per la creazione di film. La ricerca volta alla realizzazione di biossido di titanio utilizzabile come pigmento bianco è stata svolta nel Centro Ricerche Breton ed è stata basata sullo studio della capacità di rutilazione, l'ottenimento di rutilo è infatti indispensabile per questo tipo di applicazione. La fase sperimentale riguardante la creazione

di film è invece stata condotta presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale dell'Università di Padova.

È stato inizialmente eseguito uno studio di dispersione delle polveri di TiO_2 dopodiché sono stati depositati dei film su substrato di silicio; nei film ottenuti si è quindi tentato di creare dei disegni micrometrici mediante litografia ottica che utilizza come sorgente di radiazione una lampada UV.

Capitolo 1

Strumentazione

1.1 SEM

Il microscopio elettronico a scansione (*Scanning Electron Microscopy*) è uno strumento che permette di ottenere un'immagine della superficie del campione con ingrandimento, risoluzione e profondità di campo nettamente superiori a quelle del microscopio ottico. Inoltre, associandolo ad uno spettrometro EDS (*Energy Dispersive X-Ray*), il SEM è in grado di fornire un'analisi chimica qualitativa e semi-quantitativa.

Il SEM è costituito da una camera sottovuoto che comprende un cannone elettronico, delle lenti collimatrici, due rilevatori e il porta campione. Il cannone elettronico è costituito da un filamento di tungsteno che emette elettroni per effetto termoelettrico mentre le lenti collimano il fascio elettronico e gli permettono di effettuare una scansione della superficie del campione; infine i due detector sono adibiti alla rilevazione degli elettroni secondari e retrodiffusi (*backscattered*).

Quando la superficie di un campione viene colpita da un fascio elettronico si possono osservare diversi effetti tra i quali l'emissione di elettroni secondari, retrodiffusi e raggi X. Gli elettroni retrodiffusi sono gli elettroni ad elevata energia che vengono emessi dal campione a seguito di un urto elastico di un elettrone incidente con il nucleo di un atomo; grazie a questi elettroni è possibile ottenere un'immagine del campione legata alla composizione, ovvero un'immagine che presenta tonalità di grigio diverse a seconda del numero atomico degli elementi. La rilevazione degli elettroni secondari permette invece di creare un'immagine legata alla morfologia del campione, conseguenza dei diversi angoli di incidenza del fascio elettronico in presenza di zone concave e convesse.

Quando il fascio incidente colpisce il campione può strappare degli elettroni dai livelli energetici più interni degli atomi; gli elettroni più esterni fanno un salto energetico andando ad occupare la vacanza formatasi ed avviene l'emissione di un fotone X per bilanciare la differenza di energia tra gli stati dei due elettroni. Il detector EDS rileva i raggi X emessi dal campione e li discrimina in base alla loro energia. Siccome ogni elemento emette radiazioni con un'energia caratteristica è possibile associare ad ogni valore di energia dello spettro un particolare elemento e verificarne così la presenza nel campione. Confrontando poi l'intensità dei picchi con quelle di uno standard può essere effettuata anche un'analisi semi-quantitativa ricavando le concentrazioni dei vari elementi presenti.

Lo strumento utilizzato nel corso di questa ricerca è un SEM InspectTM S50 mentre il rilevatore di raggi X ad esso associato è un EDAX AMETEK.

1.2 Assorbimento atomico

La spettroscopia di assorbimento atomico viene utilizzata per l'analisi qualitativa e quantitativa di ioni metallici in soluzione. Lo spettrometro di assorbimento utilizzato è un PerkinElmer AAnalyst 200 a doppio raggio e può essere schematizzato in 5 componenti fondamentali: sorgente di radiazione, sistema di atomizzazione, monocromatore, rivelatore e sistema di elaborazione.

La sorgente di radiazione più comune è la lampada a catodo cavo costituita da un anodo di tungsteno e da un catodo cilindrico dello stesso metallo di cui si vuole ottenere lo spettro. Il sistema di atomizzazione in fiamma prevede una serie di processi finalizzati all'ottenimento di un gas monoatomico. La soluzione del campione viene inizialmente nebulizzata poi con un flusso di gas ossidante e combustibile oltrepassa una serie di deflettori con la funzione di lasciar passare solo le goccioline più piccole. Aerosol, ossidante e combustibile vengono a questo punto inviati ad un bruciatore a fenditura. Nella fiamma avvengono la desolvatazione ovvero l'evaporazione del solvente, la volatilizzazione con ottenimento di molecole gassose e infine la dissociazione della maggior parte di queste molecole che danno luogo ad atomi gassosi. Il fascio emesso dalla sorgente viene diviso in 2 componenti: una parte del fascio passa attraverso la fiamma mentre l'altra, la radiazione di riferimento, la aggira. In corrispondenza della fiamma gli atomi del campione possono assorbire le radiazioni con λ corrispondente all'energia necessaria per la transizione da stato fondamentale a stato eccitato. Le righe di assorbimento atomico sono particolarmente ristrette (0,002-0,005 nm) e le energie delle transizioni elettroniche sono caratteristiche per ciascun elemento. Il fascio giunge quindi ad un monocromatore che ha il compito di rendere la radiazione il più possibile monocromatica. Infine il rivelatore, generalmente costituito da un tubo fotomoltiplicatore, raccoglie i segnali e li invia al sistema di elaborazione.

1.3 Spettrofotometro FT-IR

Questo strumento è essenzialmente costituito da una sorgente di raggi IR (di lunghezza d'onda compresa tra 2,5 e 25 μ m) di materiale ceramico e da una serie di specchi. La radiazione colpisce lo specchio semitrasparente e si divide in due parti: una parte viene riflessa verso lo specchio fisso e una verso lo specchio mobile. Quest'ultimo si muove a velocità costante perciò, quando le radiazioni riflesse dallo specchio fisso e da quello mobile si incontrano in corrispondenza dello specchio semitrasparente, avvengono dei fenomeni di interferenza costruttiva o distruttiva a seconda della posizione dello specchio mobile, quindi

del cammino ottico della radiazione da esso riflessa. La radiazione risultante colpisce quindi il campione dove l'assorbimento di caratteristiche lunghezze d'onda provoca delle vibrazioni dei legami molecolari che possono essere di due tipi: stiramento del legame chimico (*stretching*) o deformazione dell'angolo di legame (*bending*).

Un detector rileva le radiazioni trasmesse creando un interferogramma, grafico dell'assorbanza in funzione del tempo; per ricostruire uno spettro dell'assorbanza in funzione del numero d'onda è necessario eseguire una trasformata di Fourier del segnale. A questo punto è quindi possibile verificare la presenza di certi gruppi funzionali in base alla posizione dei picchi nel diagramma, ad ogni lunghezza d'onda corrisponde infatti la vibrazione di uno specifico legame chimico. Lo strumento utilizzato è uno Jasco FT/IR-620.

1.4 Spettrofotometro UV-Vis

La spettroscopia UV-vis si basa sull'assorbimento selettivo di radiazioni di lunghezza d'onda compresa tra 10 e 780 nm. Lo strumento può essere schematizzato in 4 componenti fondamentali: sorgente di radiazioni policromatiche, monocromatore, cella porta campione e rivelatore.

All'interno di uno spettrofotometro sono presenti 2 lampade che vengono inter cambiate dal meccanismo interno: la sorgente di raggi UV è generalmente una lampada a scarica di gas (deuterio o idrogeno) mentre per la regione del visibile si utilizzano lampade a incandescenza (filo di tungsteno). La funzione del monocromatore, che può essere costituito da un filtro, un prisma o un reticolo, è quella di scomporre la radiazione policromatica bloccandone una parte e lasciando passare solo quella di lunghezza d'onda desiderata. La cella porta campione deve essere trasparente alla radiazione utilizzata: i raggi UV richiedono un porta campione in quarzo mentre nella regione del visibile si possono utilizzare anche cuvette in vetro o materiali plastici. Le radiazioni non assorbite dal campione colpiscono il rivelatore, componente in grado di produrre un segnale elettrico di intensità proporzionale a quella della radiazione che l'ha investito.

Lo strumento utilizzato nel corso di questa ricerca è uno Jasco UV-570. Per considerare il fenomeno dello *scattering*, il quale aumenta in modo inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda λ ed è particolarmente evidente in alcuni film preparati con le particelle di titania, alcune analisi sono state condotte montando sullo spettrofotometro una sfera integratrice. Grazie a questo dispositivo la radiazione trasmessa dal campione viene raccolta in tutte le direzioni anche se diffusa in direzioni diverse da quella del fascio.

1.5 XRD

Il fatto che la lunghezza d'onda dei raggi X (10-0.1 Å) sia confrontabile con la spaziatura degli atomi in un reticolo cristallino dà origine a fenomeni di diffrazione, il cui studio può rivelarsi molto utile.

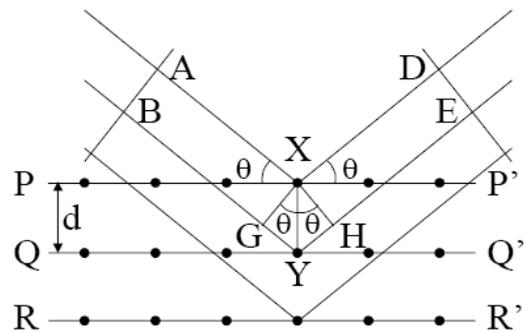
Il diffrattometro Bruker D8 Advance utilizzato durante questa ricerca è costituito da una sorgente (tubo a raggi X) posta all'esterno di una circonferenza il cui centro è occupato dal porta campione mentre il detector si trova dalla parte opposta del tubo, lungo la circonferenza. Affinché i raggi colpiscano il campione con angolazioni diverse, il campione si muove a intervalli prefissati di un angolo θ mentre il detector di un angolo 2θ . Essendo ogni reticolo cristallino costituito da un accatastamento di piani reticolari, la diffrazione è assimilabile ad una semplice riflessione da parte dei piani cristallini; inoltre se i raggi X non colpiscono atomi superficiali possono penetrare anche dentro il reticolo, si avrà quindi diffrazione anche da piani reticolari interni.

Considerando una famiglia di piani cristallografici paralleli e distanti d colpiti da una radiazione monocromatica il piano P, se fosse l'unico, rifletterebbe il raggio primario AX nella direzione XD ad un angolo θ . Allo stesso modo il piano Q rifletterebbe la radiazione BY nella direzione YE con lo stesso angolo θ ma il cammino BYE è maggiore del cammino AXD perché il piano Q si trova sotto al piano P. Per avere le due onde in fase sul fronte DE è necessario che la differenza di cammino ottico GYH sia uguale ad un multiplo intero della lunghezza d'onda:

$$GYH = GY + YH = 2d\sin\theta \quad (1.1)$$

Deve quindi valere la legge di Bragg per la diffrazione dei raggi X:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1.2)$$



Conoscendo la lunghezza d'onda della radiazione incidente λ e misurando l'angolo θ è quindi possibile ricavare la distanza interplanare d_{hkl} di ogni successione di piani di indici (hkl) ; essendo d_{hkl} funzione solamente dei parametri di cella e di hkl , essa è caratteristica di ogni fase cristallina.

Dallo spettro di diffrazione è possibile ricavare diverse informazioni:

- la posizione di un picco (2θ) dipende dalle distanze interplanari quindi da essa si può determinare la fase cristallina;
- dall'intensità di un picco (area), che dipende dalla posizione degli atomi nel reticolo cristallino, si ricava l'intensità delle fasi presenti;

- la larghezza di un picco (*broadening*), funzione della microstruttura e delle imperfezioni del materiale, permette infine di stimare deformazione e dimensione dei grani. In particolare a partire dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente e dall'angolo 2θ corrispondente al picco interessato, la dimensione media dei grani può essere stimata attraverso la formula di Debye Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (1.3)$$

Dove k è la costante di Scherrer uguale a 0.9 e B la larghezza del picco a metà altezza. Lo strumento è stato impostato con i seguenti parametri: 2θ compreso tra 20° e 60° , scanspeed=1sec/step, increment=0.1, 40kV e 40mA. Il target utilizzato è il Cu con $\lambda=1.54\text{\AA}$.

1.6 Sorgente UV

Come sorgente di raggi UV è stata utilizzata una lampada Hamamatsu Hg (Xe) LC5 series in fibre ottiche a vapori di mercurio e xenon a bassa pressione. In queste condizioni il mercurio emette radiazioni nel campo dell'ultravioletto con un picco caratteristico di circa 360nm mentre lo xenon presenta un'emissione più bassa a 250nm. La potenza di questa sorgente è di 300mW/cm^2 a 365nm.

Capitolo 2

Processo via fluoruri

Durante il tirocinio presso il Centro Ricerche Breton è stato prodotto biossido di titanio con un nuovo processo di produzione che utilizza come materia prima l'ilmenite e come soluzione d'attacco ammonio difluoruro in soluzione acquosa. Lo stesso materiale è poi stato utilizzato nel laboratorio di ricerca dell'Università di Padova per la realizzazione di film.

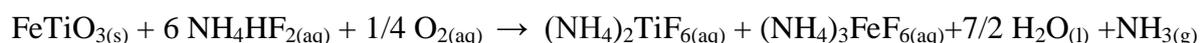
I due principali vantaggi del processo via fluoruri rispetto ai due processi convenzionali al solfato e al cloro sono l'assenza di sottoprodotti di scarto (ammoniaca e ammonio difluoruro possono essere riciclati) e la possibilità di utilizzare il Fe_2O_3 come pigmento rosso.

In seguito una lista dei reagenti utilizzati:

REAGENTE	FORMULA	FORNITORE	PUREZZ	MW
Ilmenite	FeTiO_3	Iluka Australia	TiO_2 53,8%, Fe_2O_3 44,2%	151,75
Ammonio difluoruro	NH_4HF_2	Solvay Fluor, prodotto a scaglie	95 – 97 %	59
Ammoniaca	NH_3	Carlo Erba	Conc. 28-30%	17
Acqua demineralizzata	H_2O	Impianto Breton		18

Tabella 2.1. Reagenti utilizzati per produrre TiO_2

La prima fase di questo processo prevede la solubilizzazione dell'ilmenite, minerale che si trova in rocce ignee e metamorfiche oppure come sabbia nera in molte spiagge marine con formula chimica FeTiO_3 ed una concentrazione di titanio che può variare dal 35 al 60% in peso, secondo la seguente reazione (2.1):



All'interno di un reattore in teflon sono stati versati una soluzione acquosa al 30% di ammonio difluoruro $\text{NH}_4\text{HF}_{2(aq)}$ e la quantità stechiometrica di sabbia di Ilmenite (93 g FeTiO_3 in 700 mL di soluzione acquosa) di granulometria inferiore ai 200 μm . I reagenti sono stati scaldati fino ad ebollizione, la temperatura è stata registrata con una termocoppia a filo.

La trasformazione ha luogo a velocità accettabili alla temperatura di ebollizione, di poco superiore ai 100°C, come mostra il grafico di Figura 2.1.

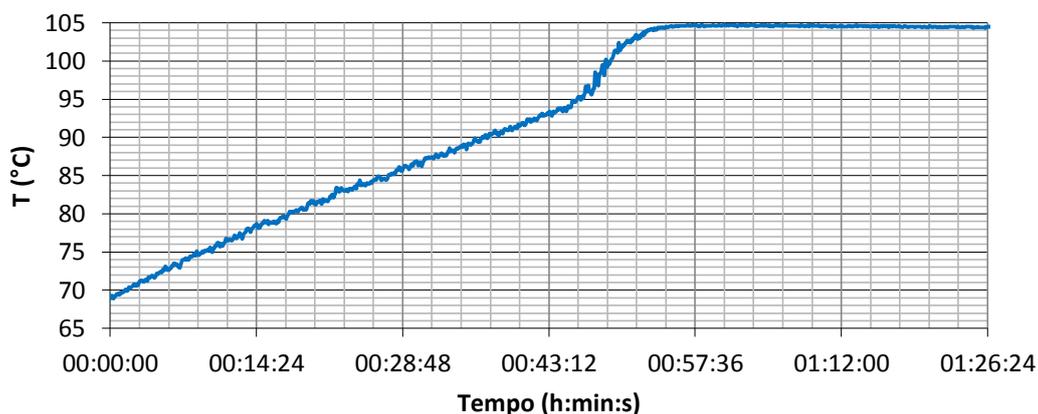


Figura 2.1. Grafico dell'andamento della temperature in funzione del tempo durante la solubilizzazione dell'ilmenite

Dalla reazione viene generata ammoniaca gassosa che può essere recuperata e riutilizzata come soluzione concentrata di idrossido d'ammonio NH_4OH nelle successive fasi del processo.

La dispersione così ottenuta, dopo aver riposato per alcune ore a 70°C, è stata filtrata. La solubilità dei sali di Ti e Fe è molto diversa: mentre nelle condizioni di reazione il sale di titanio rimane in soluzione (la sua solubilità aumenta con la temperatura e diminuisce con la concentrazione di ammonio difluoruro), il sale di ferro è poco solubile quindi precipita come solido color verde scuro.

Dalla filtrazione sono stati ricavati una soluzione acquosa e un solido fangoso; la soluzione acquosa contiene sali di Ti di formula $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, ammonio fluoruro NH_4F e tracce di $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ mentre il solido è costituito da sali di Fe $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ e ammonio fluoruro NH_4F .

La soluzione acquosa di colore giallo trasparente ottenuta dalla filtrazione presenta $\text{pH}=5.5$, concentrazione di Fe pari a 800 mg/L e di Ti pari a 30'400 mg/L. Per ottenere una soluzione contenente principalmente Ti, la concentrazione di Fe deve essere ridotta fino ad un valore inferiore a 5 mg/L. La purificazione della soluzione acquosa è stata condotta con l'attrezzatura di Figura 2.2 alla temperatura di 70°C e in agitazione. Per ridurre la concentrazione di Fe in soluzione è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione al 30% di ammoniaca fino al raggiungimento di $\text{pH}=6.7-6.8$. Attraverso l'analisi con l'assorbimento atomico è stato possibile verificare l'andamento della concentrazione di Fe in funzione del volume di NH_3 : ad un'aggiunta di 70 mL di NH_3 a 500 mL di soluzione corrispondono un $\text{pH}=6.7$ e una concentrazione di Fe di 50 mg/L. Essendo quest'ultima ancora troppo elevata sono stati aggiunti altri 10 mL di NH_3 ; la soluzione risulta così avere $\text{pH}=6.8$, concentrazione di Fe pari a 5 mg/L e di Ti di circa 15'000 mg/L.



Figura 2.2. Attrezzatura idrolisi

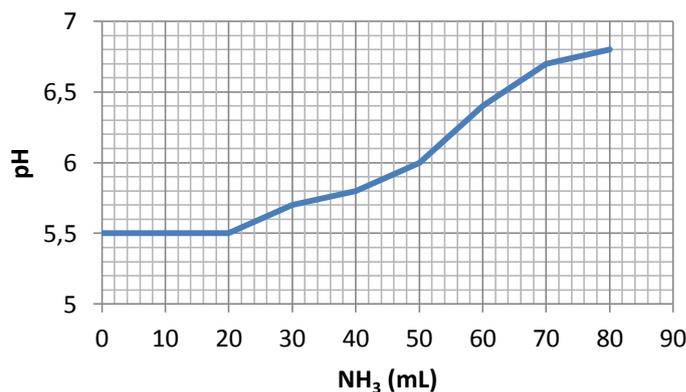


Figura 2.3. Purificazione: andamento del pH in funzione del volume di NH₃ aggiunto

L'idrolisi ha quindi permesso di ridurre la concentrazione di Fe da 800 a 5 mg/L, tuttavia anche la concentrazione di Ti risulta diminuita. È possibile dare una giustificazione a questo fatto analizzando le reazioni che si innescano con l'aggiunta dell'ammoniaca: durante l'idrolisi si forma una miscela di ossifluorotitanati d'ammonio di formula generale $(\text{NH}_4)_x\text{TiOF}_y$ che, essendo poco solubili, precipitano incorporando il sale di Fe residuo avendo analoga struttura cristallografica².

A seguito dell'idrolisi i 580 mL di dispersione sono stati filtrati (Figura 2.4) con l'ottenimento di una soluzione acquosa di sale di Ti $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ e un fango contenente il complesso di Ti e il sale di Fe $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$. Durante la filtrazione parte della soluzione è andata persa, in parte perché rimasta nel fango umido in parte perché rimasta nella beuta.

In questa fase del processo sarebbe possibile un completo recupero di Fe e Ti a partire dal fango ottenuto a seguito della filtrazione.



Figura 2.4. Attrezzatura per la filtrazione

Quest'ultimo può infatti essere ridisciolti in NH_4HF_2 fino ad un pH=6.5-7; in questo modo si ottiene una soluzione/dispersione contenente il sale di Ti e quello di Fe incorporato dall'ammonio ossifluorotitanato durante la sua precipitazione.

Questi sali possono essere rimessi in circolo e aggiunti al prodotto uscente dal primo reattore del processo (quello in cui avviene la solubilizzazione dell'ilmenite).³

Per le seguenti fasi del processo sono stati utilizzati 175 mL di soluzione purificata contenente $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, acqua e NH_4F . Mantenendo la soluzione in agitazione e ad una temperatura costante di 70°C è poi stata aggiunta ulteriore ammoniaca. Controllando il pH della soluzione ogni 10 mL di NH_3 , è stato possibile terminare l'introduzione di ammoniaca al raggiungimento di $\text{pH}=9$ dopo il quale termina la precipitazione (valore che corrisponde circa 80-90 mL di NH_3 in 175 mL di soluzione iniziale).

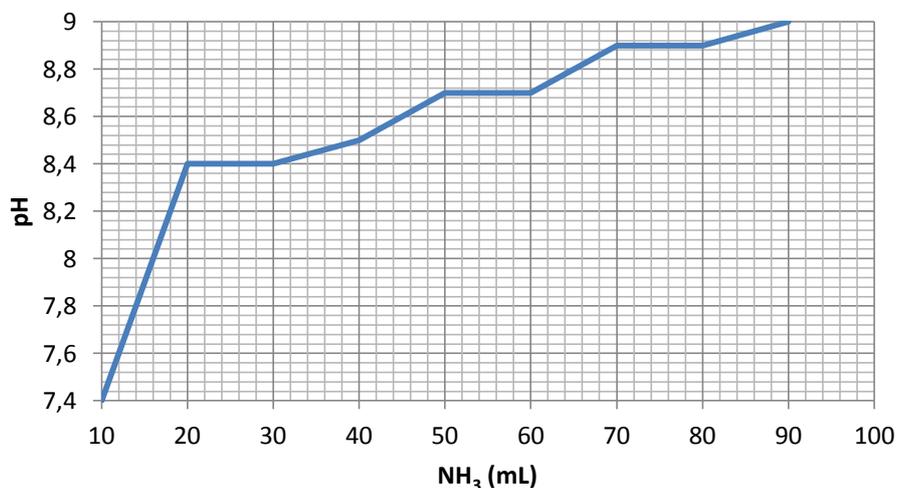


Figura 2.5. Idrolisi, andamento del pH in funzione del volume di ammoniaca aggiunto

Secondo analisi XRD precedenti a questo elaborato, l'idrolisi comporta la precipitazione di una miscela di sali e ossidi di Ti: $(\text{NH}_4)_2\text{TiOF}_4 + \text{TiO}_2 + (\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, tra i quali quest'ultimo è quello presente in maggiore quantità⁴.

La successiva filtrazione ha permesso di separare il sale di Ti dalla soluzione contenente NH_4F , ammoniaca, acqua e tracce di sali di Ti, che dopo un trattamento termico può essere riciclata per alimentare il reattore. La porzione solida ricavata dalla filtrazione è stata quindi essiccata in stufa ventilata a 70°C per una notte. In questo modo sono stati ottenuti circa 9 g di precursore $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ al posto dei 12 g previsti. La discrepanza tra il dato sperimentale e quello teorico può essere giustificata assumendo che parte del Ti sia rimasto in soluzione.

Il precursore è stato infine sottoposto a piroidrolisi, altrimenti chiamata idrolisi termica, secondo il seguente schema di reazione (reazione complessiva⁵):



La piroidrolisi è stata effettuata ponendo il precursore all'interno di un tubo bianco refrattario, il tutto è stato poi introdotto in una muffola in cui si aggiunge vapore acqueo (Figura 2.6). Da precedenti test risulta ottimale il riscaldamento con una rampa di $10^\circ\text{C}/\text{min}$ seguito da un

mantenimento alla massima temperatura per 2 h (Figura 2.7) . Visto che la piroidrolisi ha prodotto solo circa 3 g di polvere a partire da 9 g di precursore, tutte le fasi del processo sono state ripetute 2 volte per ciascun campione al fine di ottenere un quantitativo di polvere sufficiente per la successiva caratterizzazione.

A seconda della temperatura massima raggiunta si possono ottenere diversi prodotti: un campione bianco è stato ottenuto a 1000°C (TiO₂-1000) mentre uno di colore giallo a 450°C (TiO₂-450).



Figura 2.6. Muffola nella quale è stata condotta la piroidrolisi

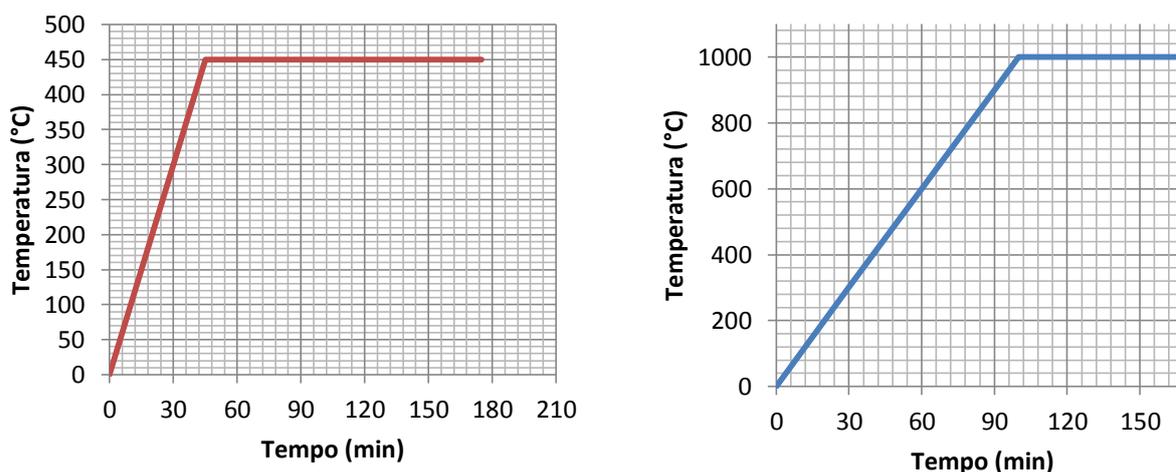


Figura 2.7. Andamento della temperatura nel corso della piroidrolisi: *a) fino a 450°C;*
b) fino a 1000°C

In questo processo esiste inoltre la possibilità di ottenere ossido ferrico Fe₂O₃ commercializzabile come pigmento rosso; il solido ottenuto dalla prima filtrazione (costituito da sali di Fe (NH₄)₃FeF₆ e ammonio fluoruro NH₄F) può infatti essere soggetto ad una idrolisi termica simile a quella effettuata per il Ti.

Capitolo 3

Caratterizzazione TiO₂

3.1 SEM e microanalisi

Sul TiO₂-450 è stata inizialmente effettuata una microanalisi EDS con 300 s di acquisizione; per diminuire l'errore si è pensato di prolungare il tempo di acquisizione a 600 s. I risultati della microanalisi sono riportati nelle seguenti tabelle:

Element	% wt	% at	Inte. Error	P/B
C k	0,75	1,97	2,41	4,38
O k	23,57	46,16	0,50	39,94
F k	2,07	3,42	1,95	3,10
Al k	0,41	0,48	4,26	0,64
Si k	0,23	0,26	7,79	0,31
Ti k	72,96	47,72	0,33	47,02

Tabella 3.1. Risultati microanalisi EDS del TiO₂-450 con 300 s di acquisizione

Element	% wt	% at	Inte. Error	P/B
C k	0,76	1,98	1,70	4,61
O k	23,62	46,25	0,35	42,19
F k	2,00	3,30	1,43	3,13
Al k	0,42	0,49	3,01	0,64
Si k	0,23	0,26	5,59	0,31
Ti k	72,97	47,73	0,24	44,71

Tabella 3.2. Risultati microanalisi EDS del TiO₂-450 con 600 s di acquisizione

Si può notare come l'errore nella seconda misura ("Inte. Error" Tabella 3.2) sia effettivamente diminuito. Per il TiO₂-1000 è quindi stata effettuata solamente l'analisi con 600 s di acquisizione (Tabella 3.3).

Element	% wt	% at	Inte. Error	P/B
C k	0,55	1,46	2,56	3,62
O k	23,32	46,39	0,43	45,87
F k	0,16	0,26	14,31	0,25
Al k	2,32	2,73	0,93	3,89
Si k	0,44	0,50	3,66	0,62
Ti k	73,21	48,65	0,28	43,49

Tabella 3.3. Risultati microanalisi EDS del TiO₂-1000 con 600 s di acquisizione

La presenza di C è probabilmente legata alle attrezzature in Teflon abrase dall'ilmenite, mentre l'elevata concentrazione di O potrebbe essere indice della presenza di altri ossidi metallici oltre al TiO₂. L'Al è presente nell'attrezzatura utilizzata nel corso della piroidrolisi oltre che con una lieve concentrazione nell'ilmenite; il Si con buona probabilità deriva da smerigliature delle attrezzature di vetro e dal quarzo contenuto nell'ilmenite. Con questa analisi infine non è rilevabile l'azoto in quanto il picco K α dell'N è sovrapposto alla riga L α del Ti; tuttavia da precedenti analisi effettuate con un analizzatore CHNS è stato confermato il drogaggio con N in entrambe le polveri ed una maggiore concentrazione di N nel TiO₂-450.⁶ Le principali differenze tra la composizione del TiO₂-450 (Tabella 3.2) e quella TiO₂-1000 (Tabella 3.3) riguardano l'Al e il F. Per quanto riguarda l'Al probabilmente una idrolisi termica a maggiore temperatura e per un tempo più prolungato causa una più elevata contaminazione del campione: motivo per il quale il TiO₂-1000 presenta una maggiore concentrazione di Al. Al contrario la concentrazione di F è maggiore nel TiO₂-450: esso è caratterizzato da una concentrazione ponderale di F del 2,00% , superiore allo 0,16% presente nel TiO₂-1000°C. Probabilmente quindi il F si allontana dal TiO₂ all'aumentare della massima temperatura di piroidrolisi causando anche un'alterazione di colore. La maggiore concentrazione di F nel TiO₂-450 potrebbe essere il motivo della sostanziale differenza di colore, questo è infatti giallo mentre il TiO₂-1000 è bianco.

Le immagini SEM dei due tipi di titania sono state ottenute semplicemente depositando la polvere su un nastro adesivo di grafite ma in condizioni strumentali differenti: il TiO₂-1000 tende a caricarsi sotto il fascio elettronico quindi è stato osservato in basso vuoto (80 Pa) con conseguente peggioramento della qualità dell'immagine mentre il TiO₂-450 è stato analizzato in condizioni di alto vuoto (8×10^{-5} Pa). Per entrambi i campioni sono state inizialmente effettuate delle immagini a bassi ingrandimenti (Figure 3.1 e 3.2) che hanno permesso di individuare delle strutture ordinate (evidenziate dalle frecce), particolarmente presenti nel TiO₂-450.

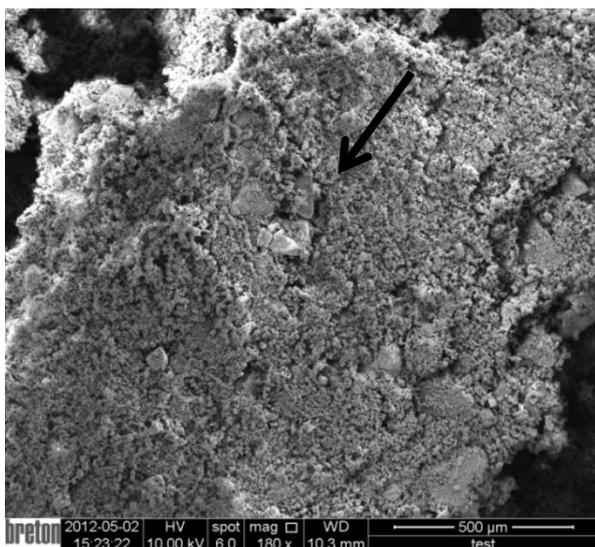


Figura 3.1. Immagine SEM del TiO_2 -450, 180 x

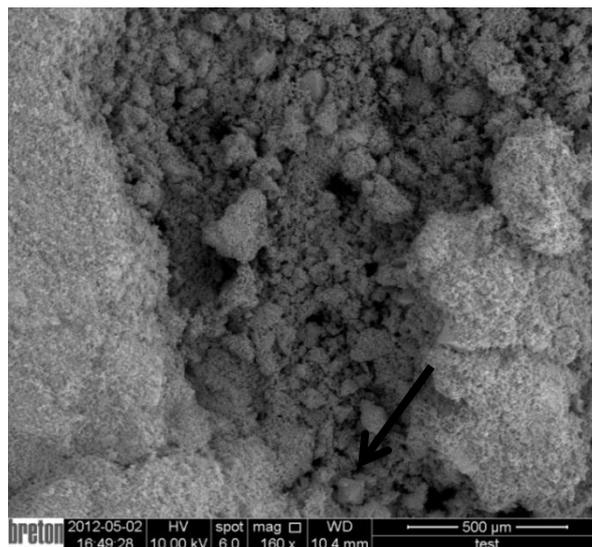


Figura 3.2. Immagine SEM del TiO_2 -1000, 160 x

Aumentando gli ingrandimenti è stato possibile constatare l'effettiva geometria di queste strutture: si tratta di ottaedri di dimensioni micrometriche. In particolare questi ottaedri, oltre ad essere presenti in numero maggiore nel TiO_2 -450, in esso sono anche caratterizzati da superfici più regolari (Figura 3.3).

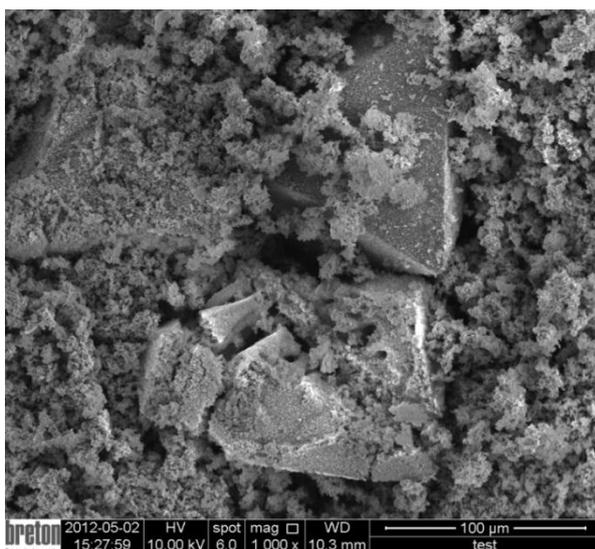


Figura 3.3. Immagine SEM del TiO_2 -450, 1'000 x

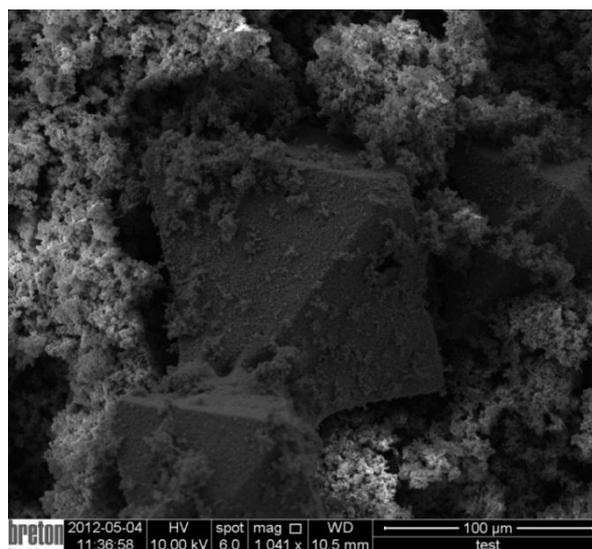


Figura 3.4. Immagine SEM del TiO_2 -450, 1'040 x

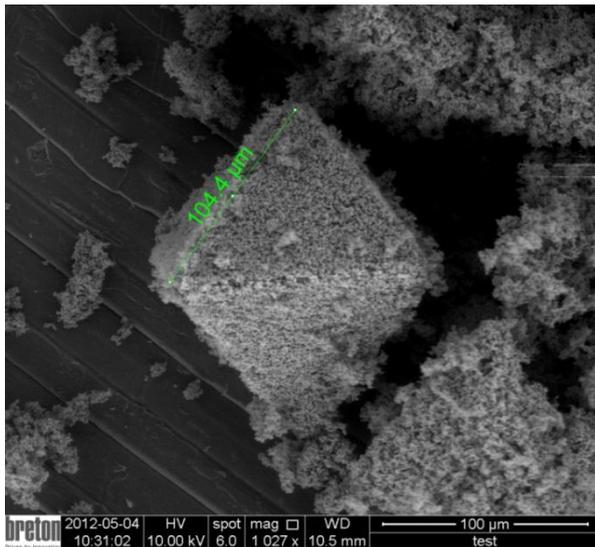


Figura 3.5. Immagine SEM del TiO_2 -1000, 1'030 x,

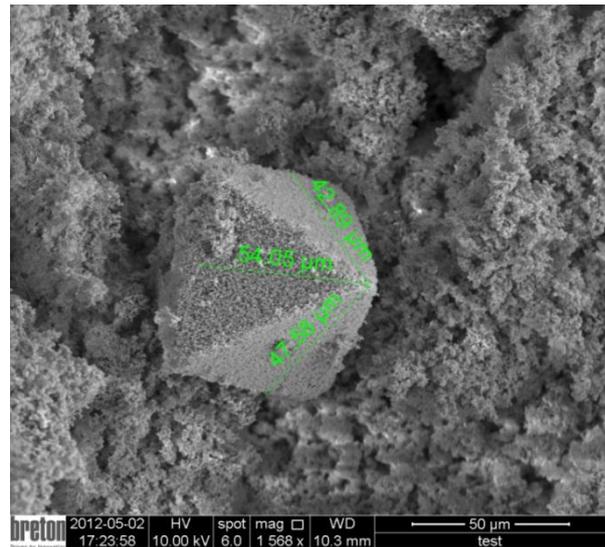


Figura 3.6. Immagine SEM del TiO_2 -1000, 1'570 x

Per cercare una spiegazione riguardo la nascita di queste strutture si è pensato di effettuare un'analisi EDS puntuale. Confrontando lo spettro della scansione puntuale di Figura 3.7 con quello effettuato su un'area più ampia dello stesso campione di Figura 3.8, si può notare come gli ottaedri del TiO_2 -450 presentino la stessa composizione del bulk; le strutture ordinate quindi non si sono formate dall'aggregazione di atomi particolari.

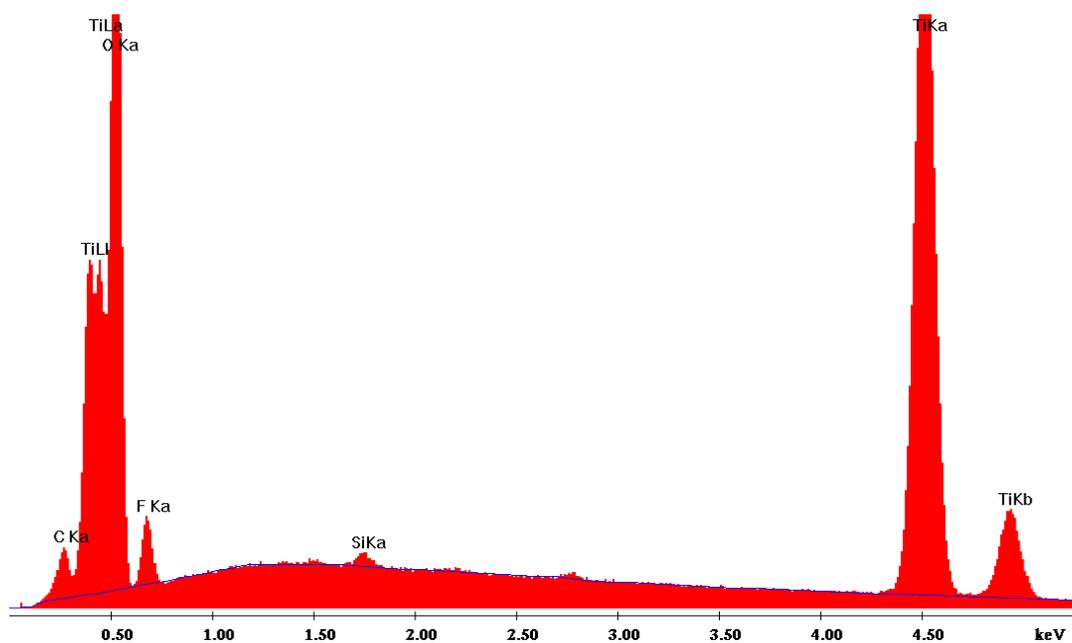


Figura 3.7. Spettro EDS di un ottaedro presente nel TiO_2 -450

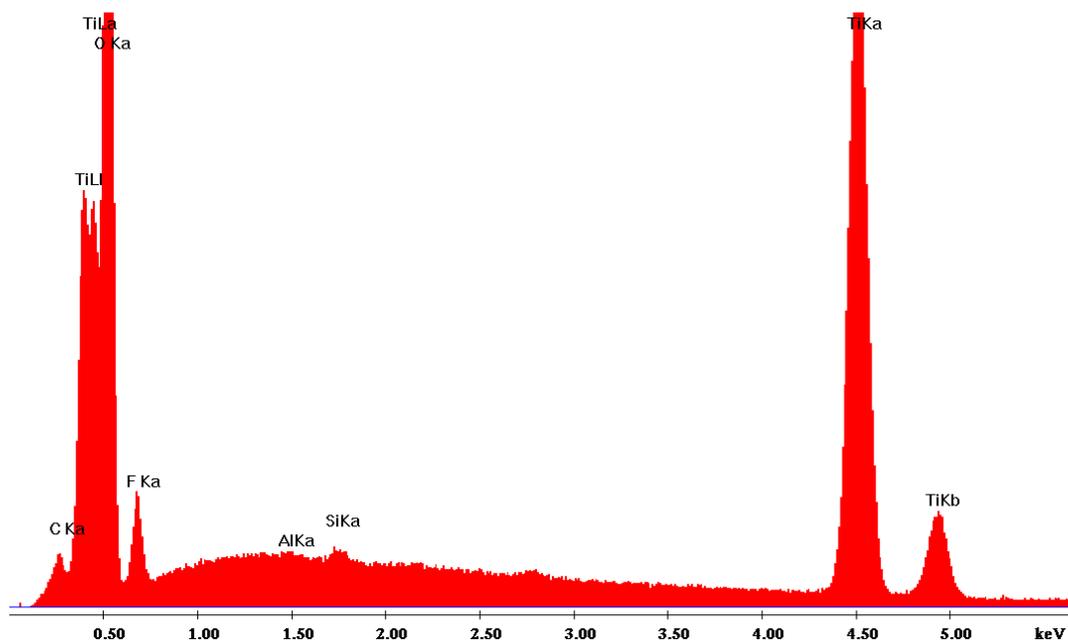


Figura 3.8. Spettro EDS TiO₂-450

Anche per il TiO₂-1000 può essere fatta la stessa considerazione dal momento che gli spettri del bulk e di un ottaedro (Figure 3.9 e 3.10) sono molto simili. Questi spettri tuttavia differiscono da quelli relativi al TiO₂-450, oltre che per la minore intensità del picco del F, per la presenza di Na. Questa anomalia potrebbe essere causata da contaminazioni del tubo di refrattario utilizzato durante la piroidolisi.

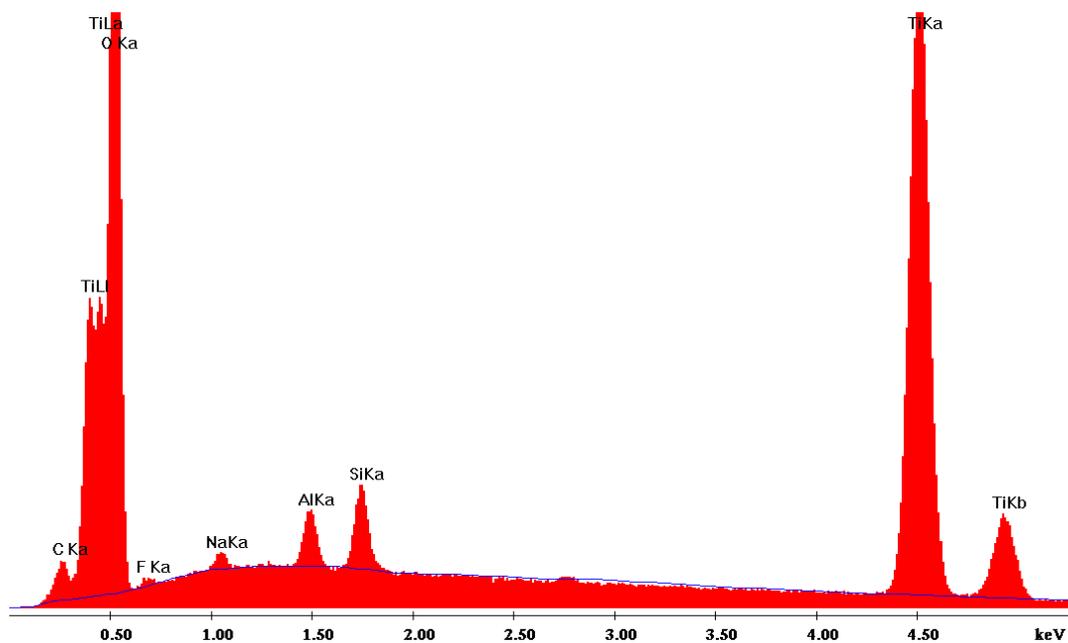


Figura 3.9. Spettro EDS di un ottaedro presente nel TiO₂-1000

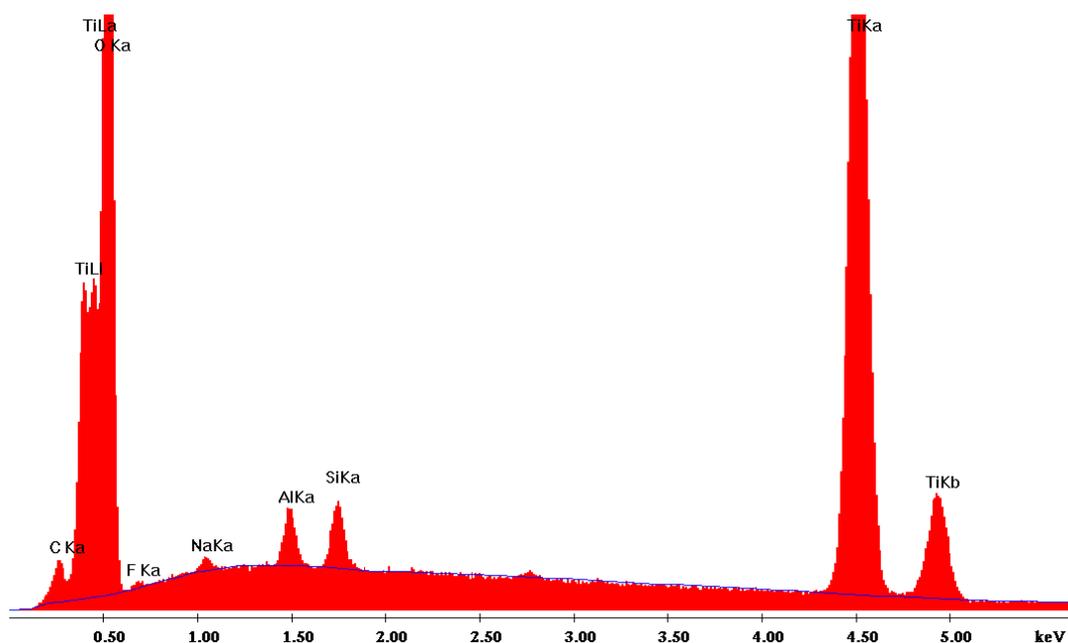


Figura 3.10. Spettro EDS TiO_2-1000

Per cercare di ottenere maggiori informazioni su queste particolari strutture l'indagine SEM è stata effettuata anche sul precursore essenzialmente costituito da $(NH_4)_3TiOF_5$: in questo modo si può comprendere se queste forme geometriche si sono formate prima o dopo la piroidrolisi. Il fatto che gli ottaedri del TiO_2-1000 presentino delle superfici più irregolari infatti potrebbe suggerire che essi siano presenti già nel precursore e che si degradino via via che la temperatura di piroidrolisi aumenta. L'immagine SEM del precursore (Figura 3.11) presenta infatti un elevato numero di strutture ordinate con la stessa geometria di quelle evidenziate nelle polveri finali. Per quanto riguarda la composizione delle strutture ordinate presenti nel precursore esse, a differenza di quelle presenti nella titania finale, sono caratterizzate da un'elevata concentrazione di F (Tabella 3.4)

Element	% wt
C k	0,38
O k	1,48
F k	49,36
N k	11,65
Si k	0,41
Ti k	36,71

Tabella 3.4. Risultati EDS precursore

Si potrebbe quindi concludere che durante la precipitazione si formano aggregati ottaedrici, i quali si decompongono all'aumentare della massima temperatura di piroidrolisi.

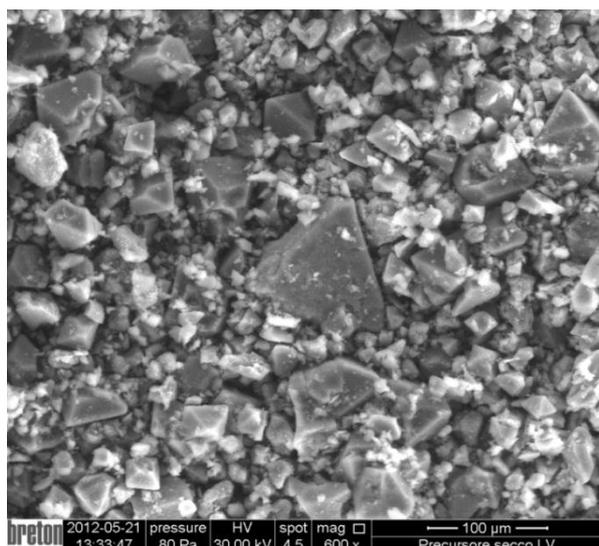


Figura 3.11. Immagine SEM precursore; basso vuoto, 600 x

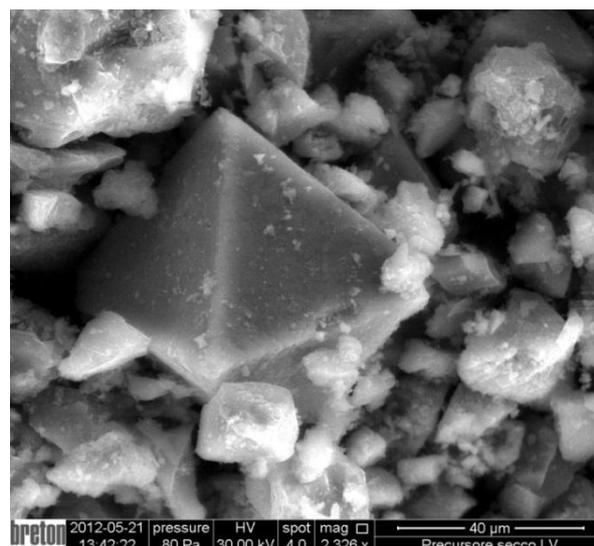


Figura 3.12. Immagine SEM precursore; basso vuoto, 2'300 x

3.2 XRD

Gli spettri XRD delle polveri di TiO_2 sono rappresentati nelle Figure 3.13 e 3.14; entrambi gli spettri sono in accordo con la bibliografia⁷ e permettono di affermare che si tratta di anatasio, fase che presenta dei picchi caratteristici piuttosto intensi a 25° e 48° . In particolare dagli spettri di diffrazione è possibile notare una certa anomalia: la piroidrolisi del TiO_2 -1000 è stata condotta a 1000°C , temperatura alla quale la trasformazione da anatasio a rutilo sarebbe già dovuta avvenire; tuttavia i picchi relativi alla fase cristallografica rutilo non sono presenti. Per il calcolo delle dimensioni dei cristalliti è stata fatta la media aritmetica dei valori relativi alle direzioni cristallografiche (101), (103), (004), (112), (200), (105) e (211). La formula di Debye Scherrer ha fornito le seguenti dimensioni: 36 nm per il TiO_2 -450 e 43 nm per il TiO_2 -1000. I valori ricavati forniscono solamente una stima in difetto della reale dimensione dei cristalliti in quanto la larghezza a metà altezza di cui si serve la formula di Debye Scherrer per calcolare d_{hkl} dipende anche da parametri strumentali. Le dimensioni più elevate del TiO_2 -1000 sono in accordo con il meccanismo dell'accrescimento che, per un tempo di piroidrolisi più prolungato, permette ai cristalliti di raggiungere dimensioni maggiori.

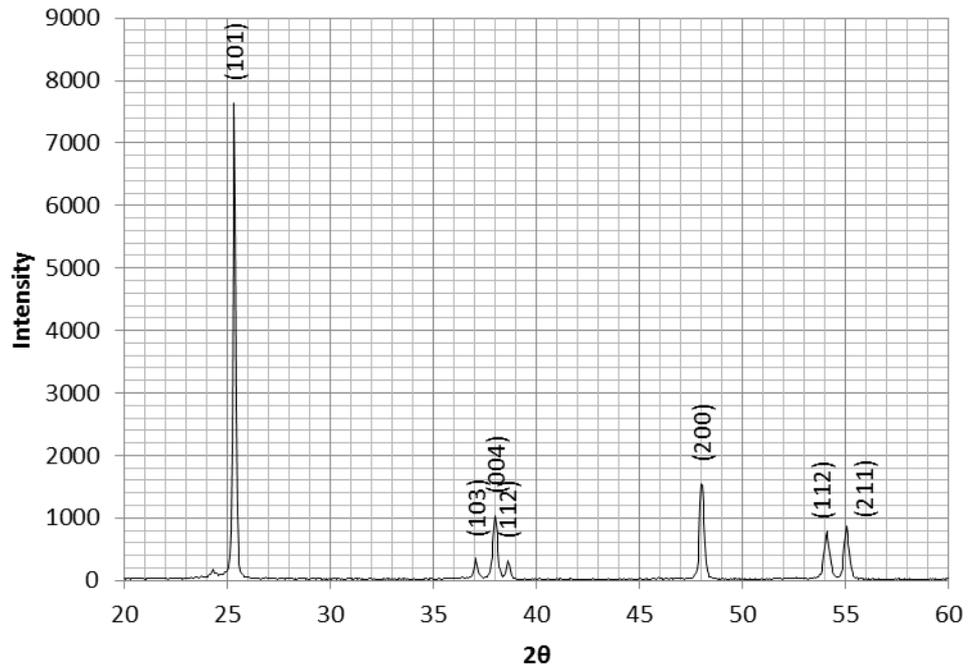


Figura 3.13. Spettro XRD TiO₂-450

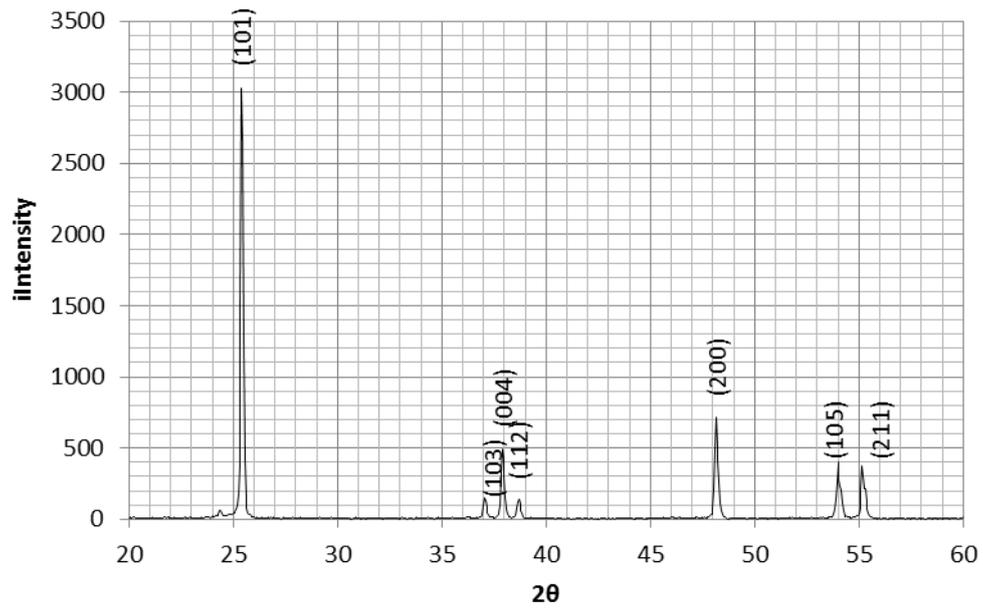


Figura 3.14. Spettro XRD TiO₂-1000

3.3 FT-IR

Per la caratterizzazione FT-IR sono state preparate 2 pastiglie con 0.5 mg di TiO_2 in una matrice di 75 mg di KBr ciascuna.

Lo spettro di assorbimento di entrambe le pastiglie è rappresentato in Figura 3.15. In entrambi i casi il picco più rilevante compare attorno ai 600 cm^{-1} quindi molto probabilmente è quello relativo allo stretching del legame Ti-O [$\nu(\text{Ti-O})$]. Una differenza tra i due spettri è la presenza di un picco a 1421 cm^{-1} solo nello spettro del TiO_2 -450; questo fatto, unito ai risultati dell'analisi elementare precedentemente ottenuti che hanno evidenziato una maggiore concentrazione di N in questo TiO_2 , sembra suggerire l'attribuzione di questo picco allo stretching del legame N=O [$\nu(\text{N=O})$].

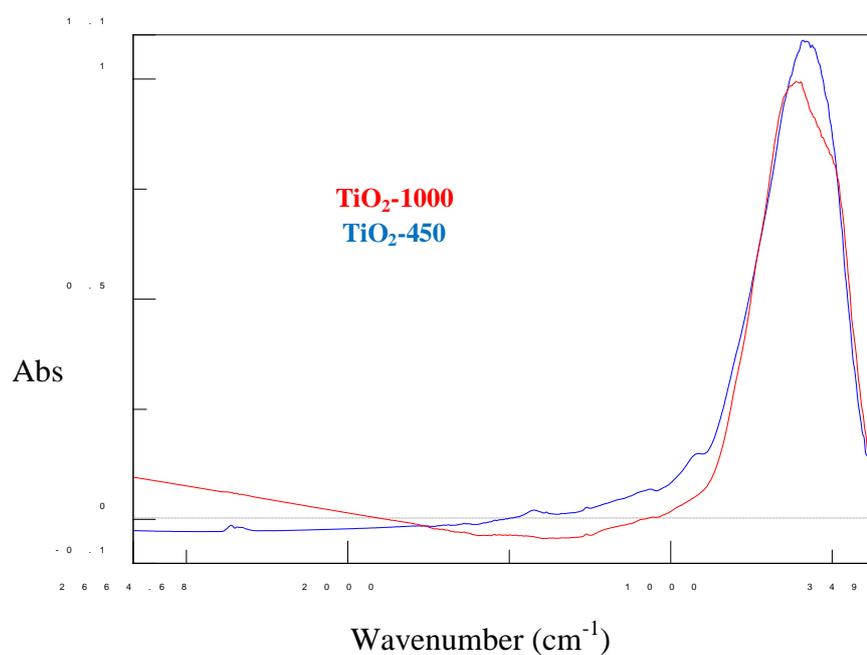


Figura 3.15. Spettri FT-IR delle pastiglie di TiO_2 in matrice di KBr

Capitolo 4

Capacità di rutilazione

Il biossido di titanio è il pigmento bianco per eccellenza che negli ultimi anni ha quasi completamente sostituito tutti gli altri composti; esso viene maggiormente utilizzato nell'industria dei colori, vernici e lacche.

Il biossido di titanio che comunemente viene utilizzato come pigmento bianco è nella forma cristallina di rutilo poiché questo è caratterizzato da un potere coprente superiore del 30% a quello dell'anatasio. Tuttavia il processo sul quale è basata questa tesi attualmente permette di produrre solamente TiO_2 nella forma cristallina di anatasio. L'anatasio si trasforma irreversibilmente in rutilo ad alta temperatura perciò si potrebbe pensare di ottenere rutilo semplicemente elevando la temperatura finale di pirolisi. Questo TiO_2 è però drogato con F, elemento inibitore della trasformazione anatasio-rutilo.⁸ Dato che un ulteriore aumento della temperatura di idrolisi termica (oltre i 1000°C) sarebbe economicamente svantaggioso, si è cercato di trovare una soluzione alternativa a questo problema.

In questo lavoro di tesi è presentata una ricerca volta ad ottenere biossido di titanio nella forma cristallina rutilo introducendo dei germi di rutilo in diverse fasi del processo, come già accade nel processo al solfato. Le polveri finali ottenute sono quindi state caratterizzate con XRD per verificare l'effettiva presenza della fase desiderata.

Per comprendere l'azione del F è necessaria una breve introduzione alla trasformazione di anatasio in rutilo.

4.1 Trasformazione anatasio-rutilo e ruolo dei dopanti

La trasformazione anatasio-rutilo è una trasformazione metastabile-stabile quindi non esiste una temperatura di transizione ben definita come potrebbe essere nel caso di una trasformazione di equilibrio reversibile. Diversi fattori come il metodo di produzione, le materie prime, le impurità delle polveri, le dimensioni e l'area superficiale delle particelle incidono sulla temperatura di trasformazione; anche in assenza di impurità essa può variare dai 400 ai 1200°C .⁹

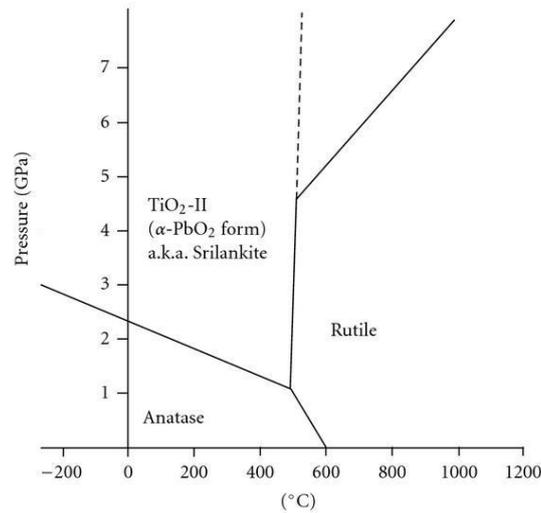
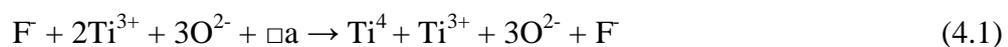


Figura 4.1. Diagramma di stato TiO_2

Nelle fasi iniziali della trasformazione i grani di anatasio crescono fino ad una dimensione critica oltre la quale ha inizio la nucleazione del rutilo. La trasformazione dell'anatasio in rutilo segue un meccanismo di nucleazione ed accrescimento e, in assenza di impurità, dopanti, fasi secondarie o altri tipi di contaminazione, si formano inizialmente delle particelle allungate di rutilo il cui piano (100) risulta essere parallelo al piano (112) dell'anatasio preesistente. Durante la trasformazione avviene una distruzione e ricostruzione dei legami, oltre ad una contrazione di volume dell'8% circa. Questa contrazione di volume spiega la maggiore densità del rutilo rispetto all'anatasio.¹⁰

Il fattore che influisce in modo più significativo sulla trasformazione da anatasio a rutilo è la presenza di vacanze d'ossigeno; queste infatti comportano un rilassamento del reticolo dell'anatasio quindi una maggiore facilità di trasformazione. L'effetto degli elementi dopanti può quindi essere analizzato a partire dalla loro capacità di provocare vacanze di O. Dal punto di vista dimensionale il F dovrebbe inibire la trasformazione in quanto il suo raggio atomico è inferiore a quello dell'O del 6%, esso può quindi andare ad occupare una posizione corrispondente ad una vacanza di O. Per quanto riguarda il bilancio di carica, ogni ione O^{2-} dovrebbe essere sostituito con due anioni fluoruro F^- ma questo meccanismo risulta alquanto improbabile viste le dimensioni dei due ioni. Ciò che si verifica è invece la combinazione di due meccanismi: la sostituzione di uno ione F^- con uno O^{2-} e la riduzione del catione Ti^{4+} o Ti^{3+} associato¹¹:



Dalla precedente equazione (\square_a indica una vacanza anionica) risulta evidente come l'effetto del F sia quello di ridurre in numero delle vacanze di O; numerosi studi riportano infatti il F tra gli elementi inibitori della trasformazione anatasio rutilo.

4.2 Utilizzo nuclei di rutilo

Un modo per favorire la trasformazione anatasio-rutilo, mantenendo inalterata la temperatura finale di piroidrolisi, è quello di introdurre a un certo punto del processo dei germi di rutilo. In questo lavoro di tesi sono state utilizzate particelle commerciali di rutilo (Titanium(IV) oxide, 99.99% rutilo di SIGMA-ALDRICH) come promotrici della trasformazione anatasio rutilo. Sono state scelte 4 diverse modalità di introduzione dei nuclei di rutilo: i primi 3 campioni (H_2O , Isobutanolo e Secco) sono stati preparati ripetendo 3 volte le fasi del processo via fluoruri descritto al §2 fino all'ottenimento del precursore solido, costituito essenzialmente da $(NH_4)_3TiOF_5$, al quale è stato opportunamente aggiunto il 10% di rutilo rispetto alla massa del Ti. Questa è infatti la concentrazione di rutilo che normalmente viene utilizzata nel processo al solfato.¹² Per favorire l'intimo contatto tra particelle di precursore e di rutilo si è pensato di mescolarli con dei solventi, per poi essicarli e sottoporli a idrolisi termica.

- Nel primo campione sono stati mescolati 30 g di polvere (costituita dal precursore e dal 10% di rutilo) con 90 mL d'acqua. L'acqua, sebbene inizialmente abbia portato alla formazione di piccoli aggregati, ha poi permesso di ottenere una miscela bianca omogenea e piuttosto viscosa. Dopo essiccazione in forno a $70^\circ C$ per una notte il campione è stato introdotto nella muffola per la piroidrolisi; la rampa di salita della muffola è stata impostata a $10^\circ C$ al minuto fino a $1000^\circ C$ con una successiva permanenza di 2 ore a tale temperatura.
- Il solvente utilizzato nel secondo campione è un solvente polare aprotico: l'isobutanolo. Anche in questo caso sono stati inizialmente mescolati 30 g di polvere e 90 mL di solvente ma gran parte del solvente è stato poi rimosso perché rimasto completamente separato dalla fase solida. Le fasi successive sono state le stesse eseguite per il campione H_2O .
- Un ulteriore tentativo è stato effettuato con una miscelazione a secco: senza l'aggiunta di solventi, precursore e rutilo sono stati semplicemente pestati assieme e sottoposti a idrolisi termica.
- L'aggiunta delle particelle di rutilo è stata effettuata anche in una diversa fase del processo ovvero nella soluzione purificata (campione denominato In situ). Secondo una prima ipotesi le gocce di NH_3 avrebbero dovuto portare alla precipitazione delle particelle di rutilo inglobate nel composto $(NH_4)_3TiOF_5$. Per poter effettuare un

confronto significativo tra i diversi campioni, è stato mantenuto costante il rapporto tra la massa dei germi di rutilo e la massa di Ti, nel primo caso uguale a:

$$R = \frac{m_{germi}}{m_{Ti}} = 0.44 \quad (4.2)$$

In una soluzione di 175 mL con concentrazione di Ti pari a 15'000 mg/L la massa di rutilo da aggiungere risulta 1.15 g. A questo punto sono state riprese le fasi standard del processo: idrolisi con aggiunta di 80 mL di NH_3 corrispondenti ad un pH=9.1, filtrazione con separazione di una fase solida e una liquida, essiccazione del solido e piroidrolisi. Come si può notare dal confronto tra la Figura 4.2 e la Figura 2.5, l'andamento del pH durante l'idrolisi in presenza di nuclei di rutilo non si discosta molto dal quello relativo alle condizioni standard (assenza di rutilo in soluzione).

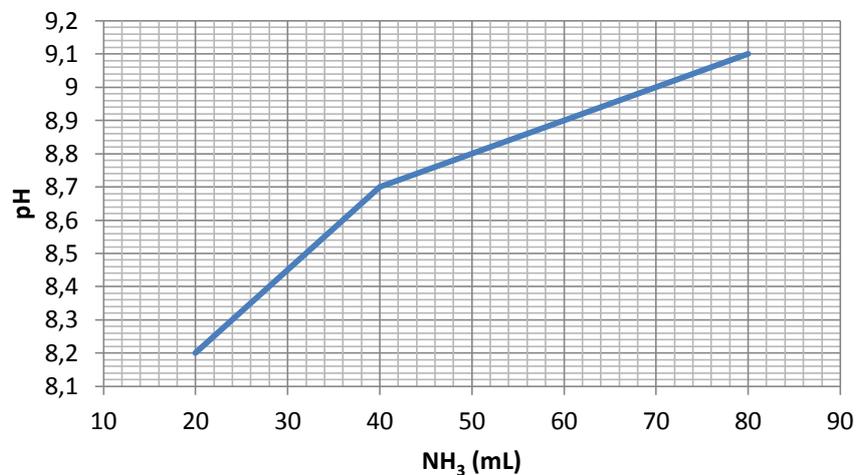


Figura 4.2. Seconda idrolisi a seguito dell'aggiunta dei germi di rutilo: andamento del pH in funzione del volume di NH_3 aggiunto

4.3 XRD

I 4 campioni sono stati caratterizzati con diffrazione a raggi X per verificare la presenza di rutilo.

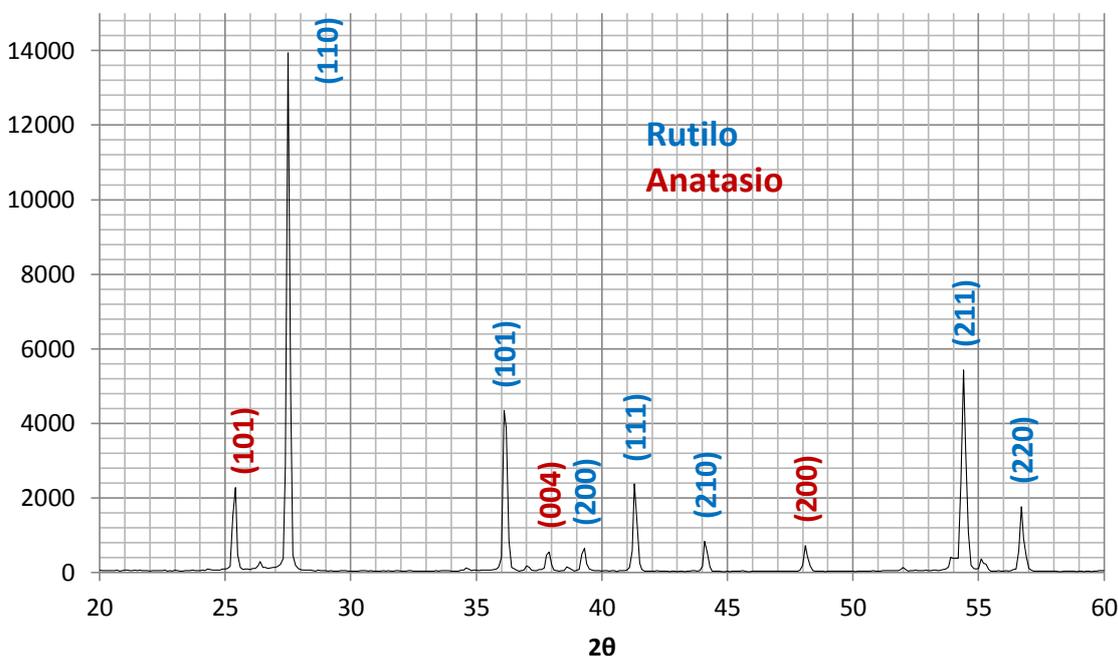


Figura 4.3. XRD campione H_2O

Lo spettro XRD del campione H_2O , quello nel quale i germi di rutilo sono stati mescolati con il precursore in presenza di acqua, presenta i picchi relativi ad entrambe le fasi; in particolare dalla Figura 4.3 si nota come i picchi caratteristici della fase rutilo siano presenti, oltre che in numero maggiore, anche con maggiore intensità rispetto a quelli relativi alla fase anatasio.

E' necessario a questo punto stimare la concentrazione di rutilo per capire se i picchi evidenziati nello spettro sono relativi solamente al 10% di rutilo introdotto prima della piroidrolisi o se i nuclei hanno effettivamente favorito la trasformazione anatasio-rutilo.

Per la stima della frazione di rutilo è stata scelta la seguente equazione¹³:

$$Xr = 1 - \left(1 + 1,265 \frac{Ir(110)}{Ia(101)}\right)^{-1} \quad (4.3)$$

dove $Ir(110)$ è l'intensità del picco del rutilo relativo al piano (110) mentre $Ia(101)$ quella del piano (101) dell'anatasio. In questo caso c'è un 88.5% di rutilo quindi, sottraendo il 10% relativo ai germi introdotti artificialmente, durante la piroidrolisi il 78.5% di anatasio si è trasformato in rutilo. Anche attraverso il software del diffrattometro è possibile stimare la concentrazione delle 2 fasi ma questo metodo alternativo fornisce un valore leggermente superiore rispetto a quello calcolato attraverso la formula di Spurr e Myers, la concentrazione

di rutilo in questo caso risulta infatti essere del 90%. Entrambi i metodi di calcolo non sono da considerare esatti ma solamente utili per effettuare una stima; l'analisi quantitativa XRD è infatti funzione di numerosi e complessi parametri.

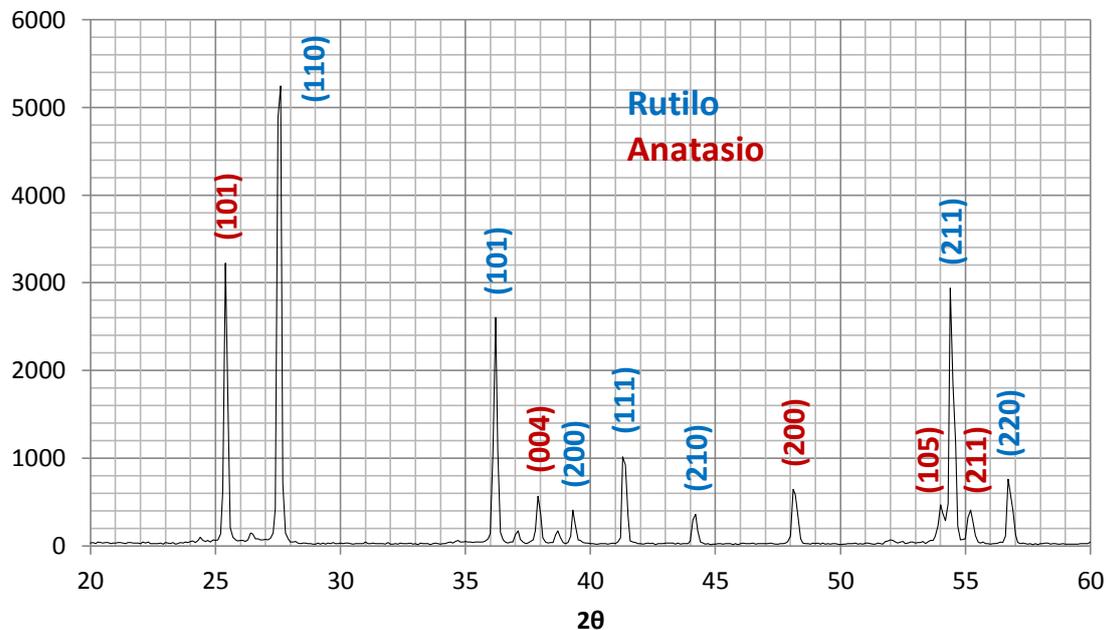


Figura 4.4. Spettro XRD campione Isobutanolo

Anche lo spettro della titania ottenuta mescolando al precursore il rutilo in presenza di Isobutanolo presenta i picchi caratteristici del rutilo ma dalla Figura 4.4 si può facilmente notare come essi siano meno intensi rispetto a quelli del caso precedente. L'Equazione (4.3) conferma la minor concentrazione di rutilo che in questo caso risulta essere del 67.3% rispetto all'88.5% del campione precedente. Per questo campione il software dello strumento invece ha stimato una concentrazione di rutilo del 75%, anche in questo caso maggiore di quella calcolata attraverso la formula.

Il mescolamento del precursore e dei germi di rutilo a secco ha portato al migliore risultato: la concentrazione di rutilo in questo caso (Figura 4.5) risulta superiore al 90%: il valore calcolato con la formula di Spurr e Myers è del 95.4% mentre quello stimato dallo strumento del 96%.

L'aggiunta dei germi di rutilo nella soluzione purificata ha portato al risultato minore: lo strumento stima solo un 34% di rutilo mentre la concentrazione calcolata attraverso la (4.3) è in questo caso superiore (41.7%).

Dai risultati delle analisi XRD si possono trarre alcune considerazioni. Innanzitutto l'aggiunta di particelle di rutilo al precursore prima della piroidrolisi ha in generale favorito la trasformazione anatasio-rutilo. Sembra poi che i solventi utilizzati per favorire l'intimo contatto tra le particelle di rutilo e quelle di precursore abbiano peggiorato (l'isobutanolo in

particolare) l'efficacia del rutilo come promotore della trasformazione; il migliore risultato è infatti stato ottenuto con il mescolamento di precursore e rutilo a secco. Infine l'aggiunta del rutilo al precursore porta generalmente a migliori risultati rispetto all'introduzione dei germi nella soluzione purificata.

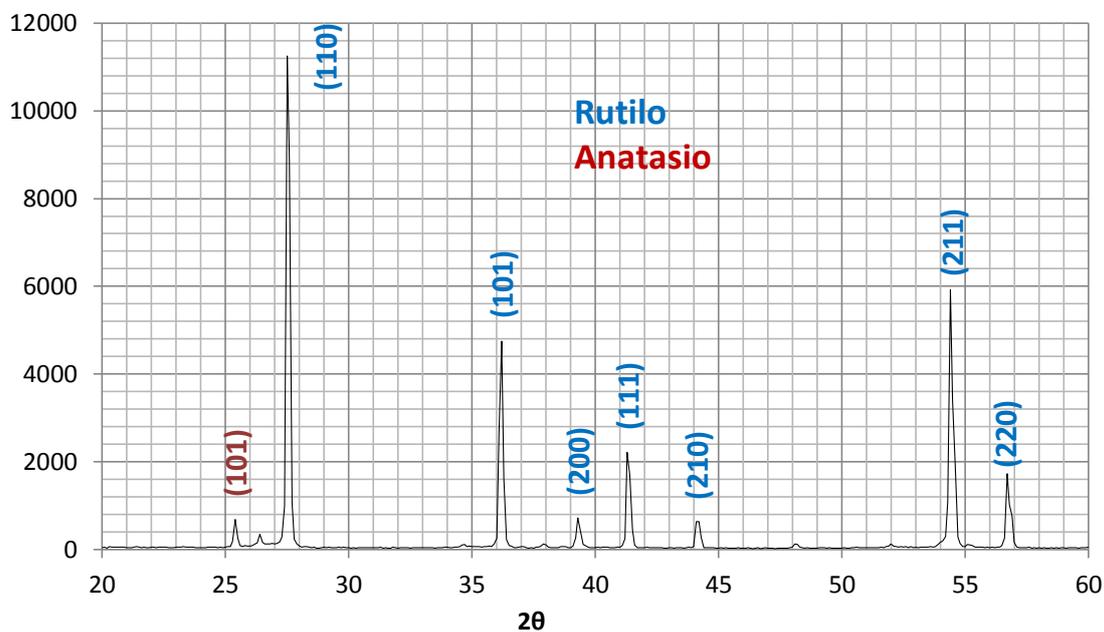


Figura 4.5. Spettro XRD campione Secco

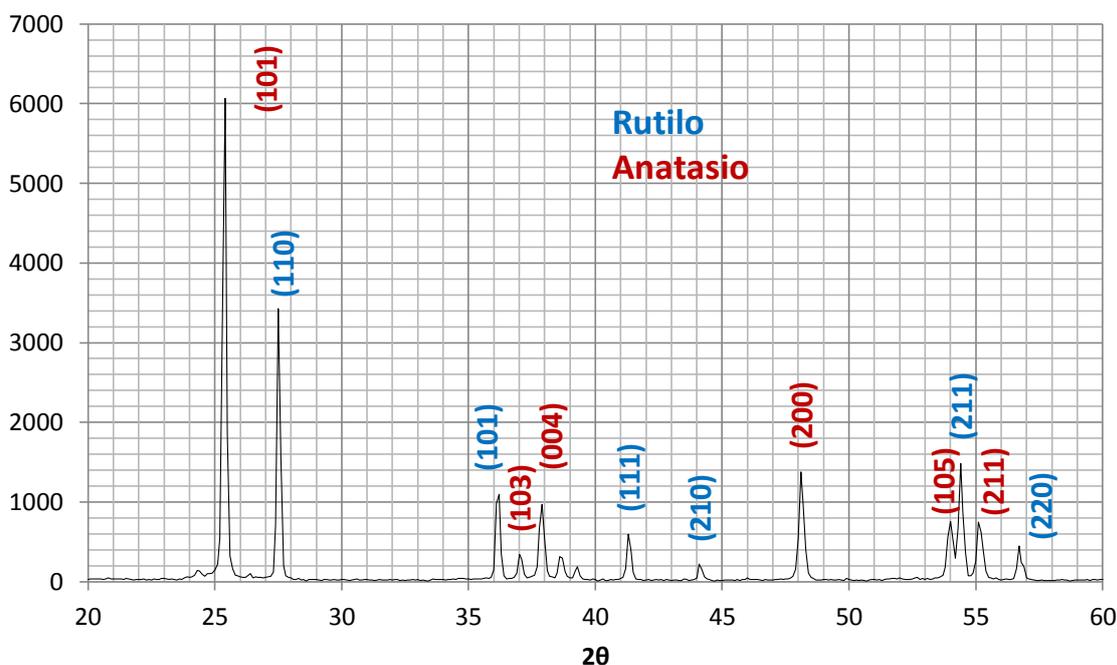


Figura 4.6. Spettro XRD campione In situ

Per quanto riguarda le dimensioni dei cristalliti è stata fatta la media tra le d_{hkl} delle direzioni (110), (101), (111), (211) del rutilo e la direzione (101) dell'anatasio.

La formula di Debye Scherrer ha fornito i seguenti risultati:

CAMPIONE	% RUTILO	DIMENSIONE CRISTALLITI (nm)
H ₂ O	89	42
Isobutanolo	71	43
Secco	96	44
In situ	38	43

Tabella 4.1. Dimensioni cristalliti TiO₂ con diverse percentuali di rutilo

Dalla Tabella 4.1 è possibile concludere che, a parità di massima temperatura di piroidrolisi, la presenza di rutilo non sembra alterare le dimensioni dei cristalliti: il TiO₂-1000 presenta infatti una dimensione di 43 nm.

4.4 Indagine SEM

Grazie ad un'indagine SEM è stato possibile osservare la struttura micro-nanometrica del TiO₂ con diverse percentuali di rutilo. I campioni H₂O, Isobutanolo e Secco presentano particelle piuttosto definite di dimensioni dell'ordine del nanometro.

Il campione In situ è caratterizzato da ottaedri simili a quelli presenti nel precursore ed in misura minore nel TiO₂-450. Dalle precedenti indagini effettuate sul precursore e sui due tipi di titania in forma cristallina anatasio ci si aspettava al massimo una concentrazione di ottaedri simile a quella del TiO₂-1000 (la piroidrolisi è infatti stata condotta a questa temperatura); in questo caso però le strutture regolari sono più definite e presenti in quantità nettamente superiore.

Una spiegazione della discrepanza tra l'ipotesi teorica e il dato sperimentale potrebbe essere legata al momento di formazione del precursore. Le particelle di precursore in questo caso sono presumibilmente nate dall'inglobamento delle particelle di rutilo da parte del sale di titanio (NH₄)₃TiOF₅ durante la sua precipitazione, meccanismo differente da quello di creazione del precursore in assenza di rutilo. Il rutilo introdotto, la cui struttura cristallina può essere descritta facendo riferimento ad un insieme di ottaedri, potrebbe quindi aver favorito la formazione di un più elevato numero di particelle di precursore di forma ottaedrica.

Dal confronto tra le seguenti figure è comunque possibile notare alcune caratteristiche comuni a tutti i campioni come ad esempio la presenza di geometrie poliedriche e di particelle con dimensioni comprese tra 500 e 1000 nm.

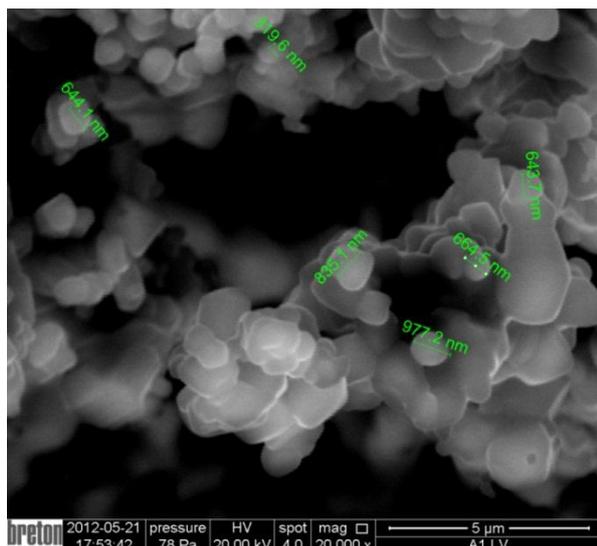


Figura 4.7. Immagine SEM campione H_2O ; basso vuoto, 20'000 x

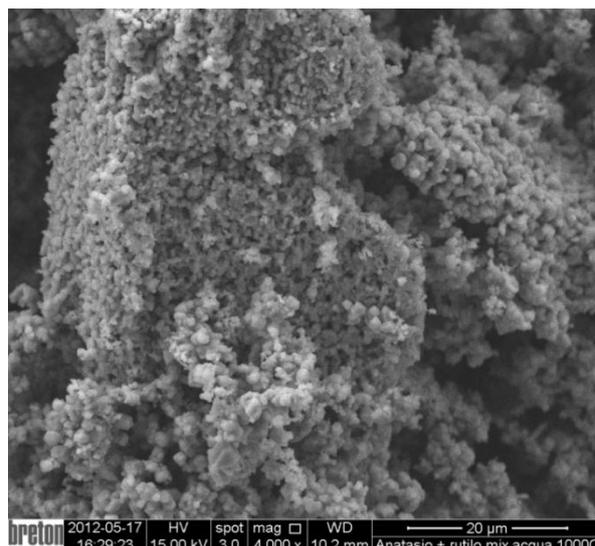


Figura 4.8. Immagine SEM campione H_2O ; alto vuoto, 4'000 x

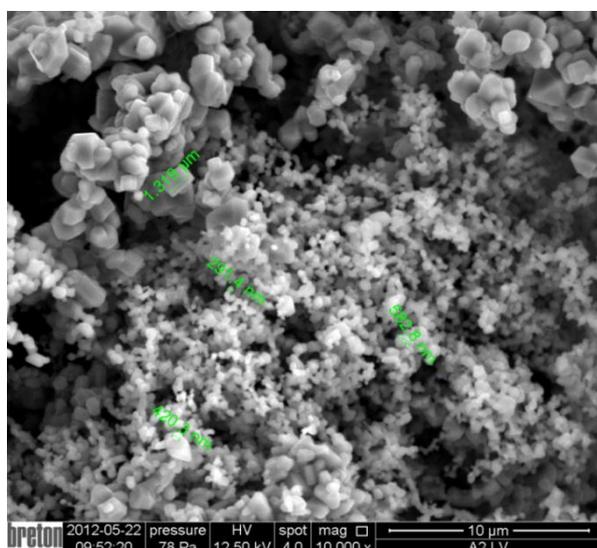


Figura 4.9. Immagine SEM campione Isobutanolo; basso vuoto, 10'000 x

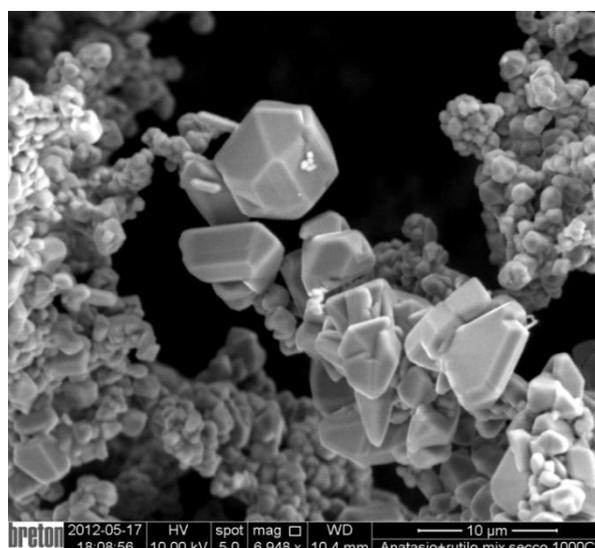


Figura 4.10. Immagine SEM campione Secco; alto vuoto, 7'000 x

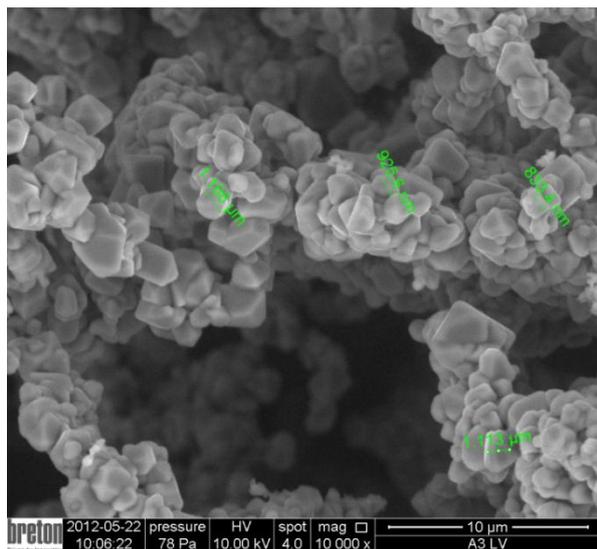


Figura 4.11. Immagine SEM campione Secco; basso vuoto, 5'000 x

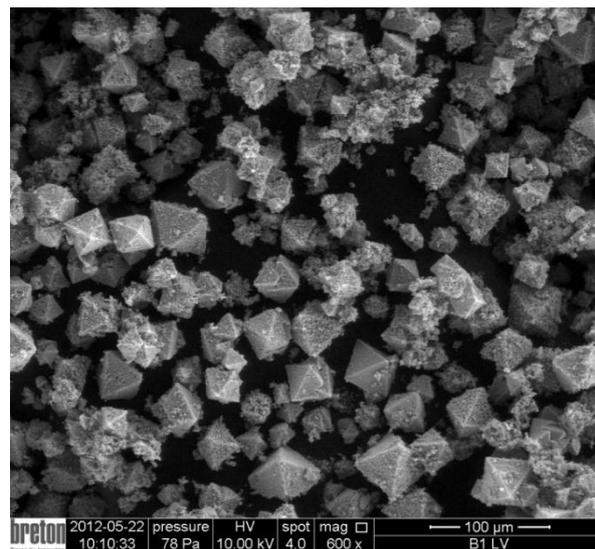


Figura 4.12. Immagine SEM campione In situ; basso vuoto, 600 x

Capitolo 5

Creazione di film

5.1 Dispersione e deposizione di un film

Sono stati effettuati diversi tentativi per ottenere una dispersione stabile a partire dalle polveri di biossido di titanio sintetizzate attraverso il processo via fluoruri. Gli esperimenti sono stati condotti sia sul TiO_2 -450 sia sul TiO_2 -1000 utilizzando diversi solventi.

Inizialmente sono state effettuate delle prove di dispersione del TiO_2 -1000 in ambienti acidi e basici. Visti gli scarsi risultati associati all'utilizzo degli ambienti acidi, per le polveri di TiO_2 -450 sono stati utilizzate solo condizioni basiche. Infine, per cercare di incrementare il grado di dispersione, si è pensato di miscelare ai solventi anche degli agenti cappanti. Proprio queste ultime prove sono quelle che hanno permesso di ottenere i risultati migliori e sono quindi state utilizzate per la successiva creazione di un film.

Si è cercato di disperdere il 15% wt di TiO_2 -1000 in un solvente organico con Acetilacetone come agente disperdente, in 0.5 g totali di reagenti.¹⁴ Poiché gli strumenti a nostra disposizione non consentono di misurare 3 μL , la soluzione è stata preparata con circa 10 μL di Acetilacetone. La soluzione così ottenuta è stata posta in agitazione magnetica e successivamente in ultrasuoni.

Il secondo tentativo di dispersione è stata fatto con un diverso agente disperdente: l'AEAPTMS (Ammminoetilamminopropiltrimetossisilano) mantenendo costanti le concentrazioni di tutti gli altri composti. Anche in questo caso il volume di agente disperdente è stato arrotondato per eccesso a 6 μL . Il mescolamento è stato realizzato tramite degli agitatori magnetici e un bagno in ultrasuoni.



Figura 5.1. Da sinistra TiO_2 -1000 con AEAPTMS e Acetilacetone come agenti disperdenti

Entrambi i campioni sono stati scartati in quanto la Titania non risultava dispersa, come si può notare dalla Figura 5.1. Si è quindi pensato di disperdere il TiO_2 -1000 in ambienti acidi costituiti ciascuno da HCl, Acetil Acetone e un solvente: Acido Acetico, Metossietanolo e Butanone (MEK).

A 0.5 mL di solvente sono stati aggiunti 10% wt (rispetto al solvente) di TiO_2 , 60% wt di Acetil Acetone (rispetto alla Titania) e 50 μ L di HCl: sembra infatti che la migliore dispersione si abbia in corrispondenza di un pH=1.¹⁵

Tutti i campioni sono stati posti in agitazione magnetica per circa 15 minuti e successivamente in ultrasuoni. Oltre a non aver ottenuto una dispersione di particelle, probabilmente i composti utilizzati hanno reagito tra loro, come si può notare dalla Figura 5.2. Per questo motivo gli ambienti acidi sono stati scartati e si è pensato di sostituirli con degli ambienti basici.

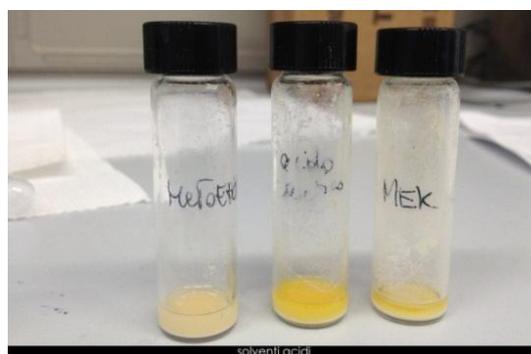


Figura 5.2. Da sinistra TiO_2 -1000 con Metossietanolo, Acido Acetico e MEK

Come solventi utilizzati in ambiente basico sono stati scelti Metossietanolo, Etossietanolo, Butanolo, IPA ed Etanolo mentre come agenti disperdenti sono stati utilizzati l'Ammoniaca e la Trietilammina (TEA). Per ogni solvente sono quindi state effettuate 2 prove: una a partire da 4 mL di solvente, 200 μ L di NH_3 33% e 0.5% wt (rispetto all'Etanolo) di TiO_2 -1000, l'altra con 2 mL di solvente, 100 μ L di TEA e 0.5% wt di TiO_2 -1000.



Figura 5.3. TiO_2-1000 con NH_3 dopo 3 giorni

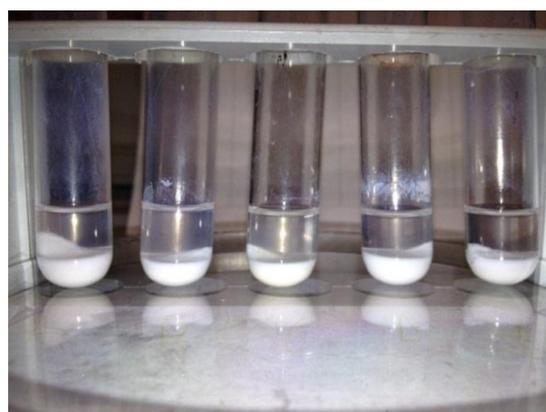


Figura 5.4. TiO_2-1000 con TEA dopo 40 min

Risulta evidente come l'Ammoniaca (Figura 5.3) abbia un effetto migliore come agente disperdente rispetto alla TEA (Figura 5.4), i cui campioni presentano una notevole precipitazione di particelle anche solo dopo 40 minuti dalla preparazione. Inoltre confrontando i vari solventi sembra che la soluzione preparata con Etanolo e Ammoniaca, la prima da destra nella Figura 5.3, sia la più dispersa.

Visti i migliori risultati ottenuti in ambiente basico, si è pensato di utilizzare gli stessi solventi e agenti disperdenti anche per la dispersione del TiO_2-450 ; in questo modo è quindi possibile effettuare anche un confronto tra i 2 tipi di TiO_2 , in particolare si può osservare il diverso effetto di NH_3 e TEA.

200 μL di NH_3 e 0.015 g di TiO_2-450 sono stati aggiunti a 4 mL di IPA, Metossietanolo ed Etanolo mentre 100 μL di TEA e 0.015 g di TiO_2-450 sono stati utilizzati con IPA, Metossietanolo ed Etossietanolo.



I solventi con NH_3 e TEA sono stati inizialmente posti in ultrasuoni, successivamente sono state aggiunte le particelle di Titania; infine è stato effettuato un ulteriore bagno ad ultrasuoni.

In particolare dalla Figura 5.5 si può notare come le soluzioni di Etanolo e Metossietanolo con NH_3 siano più disperse, le particelle di Titania in IPA e NH_3 sono infatti maggiormente depositate sul fondo.

Figura 5.5. TiO_2-450 con TEA e NH_3 dopo 50 minuti dalla preparazione.

Da sinistra TEA con Etossietanolo, IPA, Metossietanolo; NH_3 con Etanolo, IPA, Metossietanolo.

Visto che all'aumentare della basicità le particelle dovrebbero risultare più disperse¹⁶, sono state preparate delle nuove soluzioni portando il volume di NH_3 da 200 a 400 μL ; infine per cercare di favorire la dispersione è stato utilizzato un sonicatore a punta per 1 minuto al 50% della potenza.

A questo punto si è scelto di introdurre con i solventi anche degli agenti cappanti; essi dovrebbero infatti incrementare il grado di dispersione grazie ad un'azione principalmente sterica: i cappanti circondano le particelle aumentando le loro distanze reciproche e favorendone quindi la stabilità nel solvente. Come agenti cappanti sono stati scelti l'Acido Poliaccrilico (PAA), il Pluronic 123, il Terpeneolo, il Triton x e il Polivinilpirrolidone (PVP). Il primo campione è quindi stato preparato con 4 mL di Etanolo, 0.0037 g di cappante, 200 μL di NH_3 e 0.015 g di particelle di TiO_2 -450; il tutto è stato mescolato con sonicatore a punta per un minuto, 20 minuti di ultrasuoni e una notte di agitazione magnetica. Per incrementare l'azione del cappante, sono state preparati anche dei campioni aumentando di 10 volte la quantità di cappante (0.037 g anziché 0.0037)

In questo modo però l'Acido Poliaccrilico ha reagito con l'Ammoniaca quindi si è pensato di utilizzare la stessa quantità di cappante anche in assenza di Ammoniaca. Per completare il confronto sono poi state preparate anche delle soluzioni con la quantità iniziale di agente cappante (0.0037 g) ma senza NH_3 . Tutte le soluzioni sono state trattate con sonicatore a punta per un minuto, ultrasuoni per 20 e una notte di agitazione magnetica.

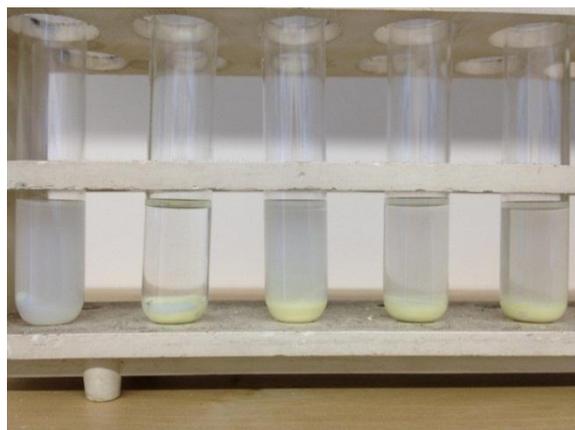


Figura 5.6. TiO_2 -450 con cappanti e NH_3 dopo un giorno dall'agitazione magnetica.
Da sinistra: PAA, P123, PVP, Terpeneolo, Triton

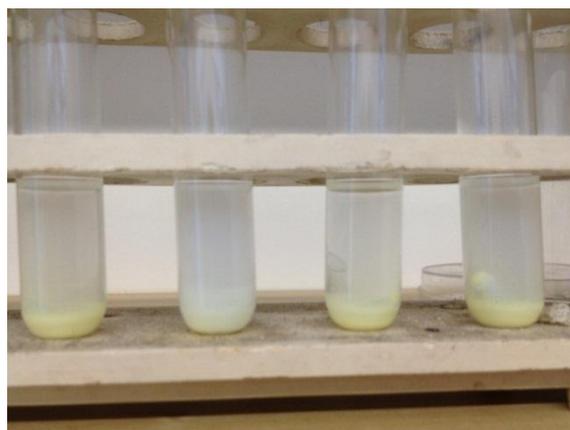


Figura 5.7. TiO_2 -450 con 10xcappanti e NH_3 dopo un giorno dall'agitazione magnetica.
Da sinistra: P123, PVP, Terpeneolo, Triton

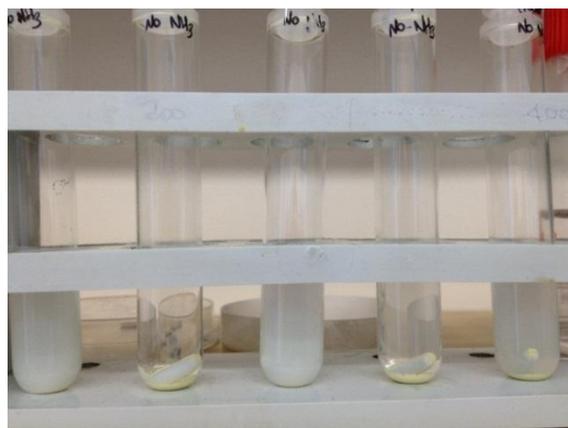


Figura 5.8. *TiO₂-450 con cappanti senza NH₃ dopo un giorno dall'agitazione magnetica. Da sinistra: PAA, P123, PVP, Terpineolo, Triton*

Per confrontare l'efficienza dei diversi solventi, il ruolo dei cappanti e i gradi di dispersione di TiO₂-450 e TiO₂-1000, sono state effettuate delle analisi di spettroscopia UV-Vis; se una dispersione contiene una certa quantità di particelle di TiO₂, il suo assorbimento dovrebbe infatti essere diverso rispetto a quello del solo solvente.

Sono quindi stati analizzati i solventi Etanolo, IPA e Metossietanolo; in particolare sono stati effettuati 2 spetti dell'Etanolo: uno con Etanolo puro e uno con Etanolo e Ammoniaca. Visto che l'assorbimento è molto simile se non uguale, l'Ammoniaca è stata trascurata nell'analisi dei solventi. A questo punto lo spettro di ogni solvente è stato confrontato con quello della relativa dispersione di particelle di TiO₂-450 e TiO₂-1000 con diverse quantità di NH₃.

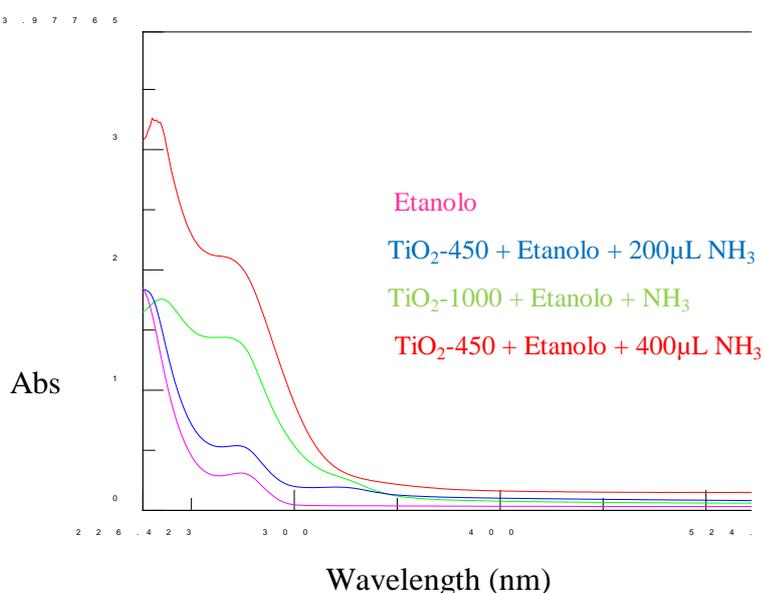


Figura 5.9. *Confronto delle diverse dispersioni in Etanolo*

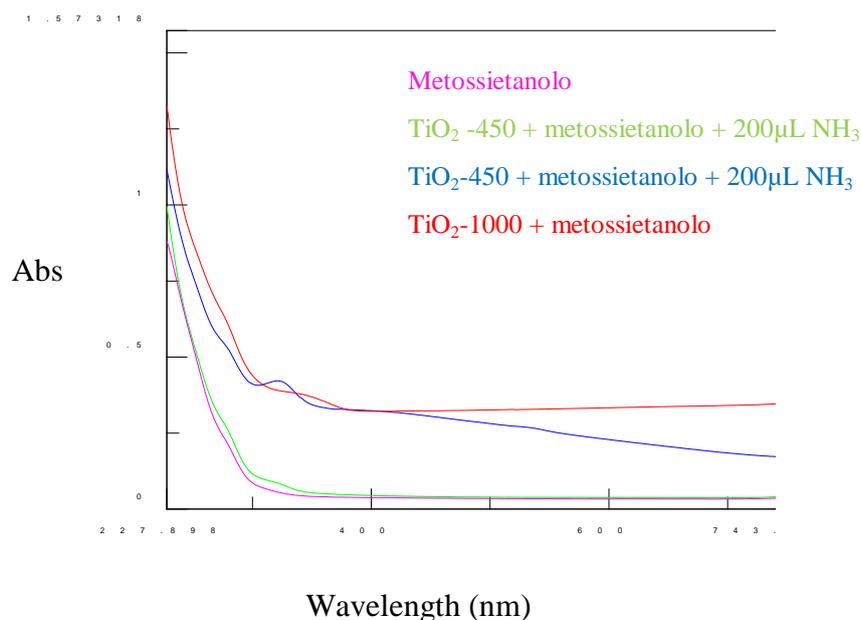


Figura 5.10. Confronto delle diverse dispersioni in metossietanolo

Dal confronto dei diversi campioni con Etanolo si può dedurre che il campione preparato con 400 μL di ammoniaca e TiO_2 -450 contenga una maggiore concentrazione di particelle di TiO_2 in sospensione rispetto agli altri due. Gli spettri di tutti i campioni di questa serie presentano un picco anomalo intorno ai 250 nm: è stato successivamente appurato che l'Etanolo utilizzato durante le analisi era contaminato quindi il picco di contaminazione è da trascurare. Per quanto riguarda i campioni di Metossietanolo invece, mentre il TiO_2 -450 in presenza di 200 μL di NH_3 non si è affatto disperso, TiO_2 -450 e TiO_2 -1000 con un quantitativo doppio di ammoniaca presentano buoni gradi di dispersione. Nel caso dell'IPA infine la dispersione risulta quasi nulla.

Sono state analizzate anche le dispersioni di TiO_2 -450 con i capping; in questo caso sembra che i campioni preparati senza NH_3 contengano più particelle disperse rispetto a quelli con NH_3 .

Le polveri di TiO_2 -450 non si sono ben disperse in presenza di Terpeneolo e Triton; i migliori risultati ottenuti dalle dispersioni con i capping PAA e PVP sono rappresentati nella Figura 5.11. Si è pensato quindi di testare la possibilità di ottenere dei film a partire da queste dispersioni semplicemente depositandone qualche goccia su due vetrini di quarzo.

La Figura 5.12 rappresenta uno spettro UV-Vis dei risultati ottenuti utilizzando lo spin-coater a 1000 rpm per 30 s. Come si può notare dagli spettri però la quantità di particelle rimaste sui vetrini è irrisoria, infatti i 2 spettri ottenuti si sovrappongono quasi perfettamente allo spettro del quarzo.

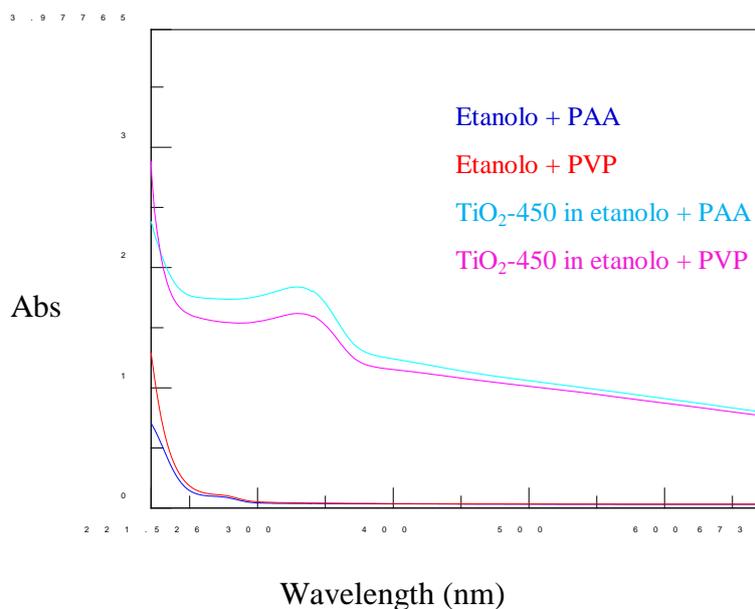


Figura 5.11. Spettri UV-Vis di TiO_2 -450 con PVP e PAA in etanolo

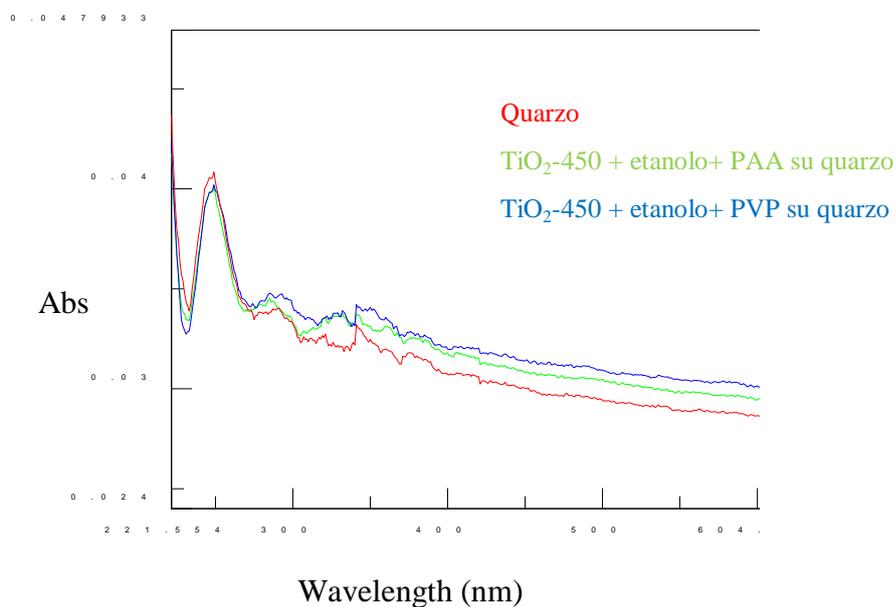


Figura 5.12. Spettri UV-VIS su quarzo

Visti gli scarsi risultati ottenuti a partire da questo tipo di dispersioni si è pensato di utilizzare la dispersione meglio riuscita come base di partenza per la sintesi denominata *Ex-situ*, già sperimentata presso il laboratorio del DII con particelle di titania commerciale (MK-NANO). La ricetta originale prevedeva innanzitutto la sintesi di un composto chiamato GB attraverso l'idrolisi e la condensazione del precursore glicidossipropiltrimetossisilano (GPTMS) in catalisi basica: 4.418 mL di GPTMS venivano fatti reagire con 1.02 mL di H_2O e 0.06 mL di

NaOH in agitazione a 70°C per un'ora. 250 µL di GB e 500 µL di Metossietanolo venivano poi aggiunti a 500 µL di una soluzione al 20% di particelle di TiO₂ commerciale (MK-NANO); separatamente 28.6 µL di Titanio isopropossido venivano mescolati con 500 µL di Metossietanolo.

Si è tentato quindi di modificare questa sintesi per poter utilizzare il biossido di titanio prodotto attraverso il processo via fluoruri al posto delle MK-NANO. La principale difficoltà riscontrata nell'adattamento della sintesi è stata la considerevole differenza di concentrazione del TiO₂ in soluzione: mentre la soluzione utilizzata originariamente era caratterizzata da un 20% di particelle di Titania, si stima che la concentrazione di biossido di titanio nelle dispersioni realizzate nel corso di questa ricerca sia solamente di qualche punto percentuale, se non addirittura inferiore all'1%.

Sono state eseguite diverse prove tra le quali quelle che hanno portato ai migliori risultati sono riassunte ai punti successivi.

- a. 2 mL di una soluzione costituita da 0.00375 g di PVP, 0.015 g di TiO₂-450 e 4 mL di Etanolo sono stati miscelati con 10 µL di GB e 44 µL di una soluzione contenente 10 µL di Titanio isopropossido e 0.5 mL di Metossietanolo. Dopo aver lasciato le soluzioni separate per 10 minuti di agitazione magnetica e altri 10 di ultrasuoni, sono state mescolate assieme e lasciate a 70-80°C per 10 minuti.
- b. 1 mL di soluzione costituita da 0.00375 g di PVP, 0.015 g di TiO₂-450 e 4 mL di Etanolo e 1 mL della stessa soluzione ma con una concentrazione di PVP maggiore del 10%, sono state aggiunte a 250 µL di GB e 50 µL di soluzione di Titanio isopropossido e Metossietanolo ciascuna.
- c. Il miglior risultato è stato riscontrato con il campione preparato a partire da 10 µL di GB in 200 µL di Metossietanolo ai quali sono stati aggiunti, dopo 5 minuti di agitazione magnetica, 2 mL della soluzione costituita da 0.00375 g di PVP, 0.015 g di TiO₂-450 e 4 mL di Etanolo. La soluzione finale è una ottenuta con 10 µL di Titanio isopropossido e 200 µL di Metossietanolo sono state separatamente poste in agitazione magnetica e ultrasuoni. Dopo aver lasciato il prodotto finale per 10 minuti a 80°C è stato depositato su un substrato di Silicio.

Per la realizzazione di film è stato utilizzato uno Spin-coater a 1000 rpm per 30 s. Questo strumento fa ruotare rapidamente il substrato di Si sul quale è stata depositata qualche goccia di dispersione e crea un film per effetto della forza centrifuga.

Il film ottenuto attraverso la ricetta a. risulta molto disomogeneo mentre quello relativo alla ricetta b. piuttosto opaco. Il miglior risultato è stato ottenuto a partire dall'ultima dispersione: questa ha infatti permesso di ottenere un film omogeneo anche se molto sottile. Si è quindi pensato di effettuare un trattamento termico di 5 min a 80°C per poi sovrapporre un secondo

strato. Per le fasi successive di questo lavoro sono quindi stati utilizzati i film ottenuti in questo modo.

Per verificare che i film depositati su substrato di silicio contengano particelle di titania è stata effettuata una microanalisi EDS sul campione c. Lo spettro rappresentato in Figura 5.13 evidenzia l'effettiva presenza di titanio: il picchi a 4.50KeV e 0,45keV sono rispettivamente le transizioni $K\alpha$ e $L\alpha$ del Ti.

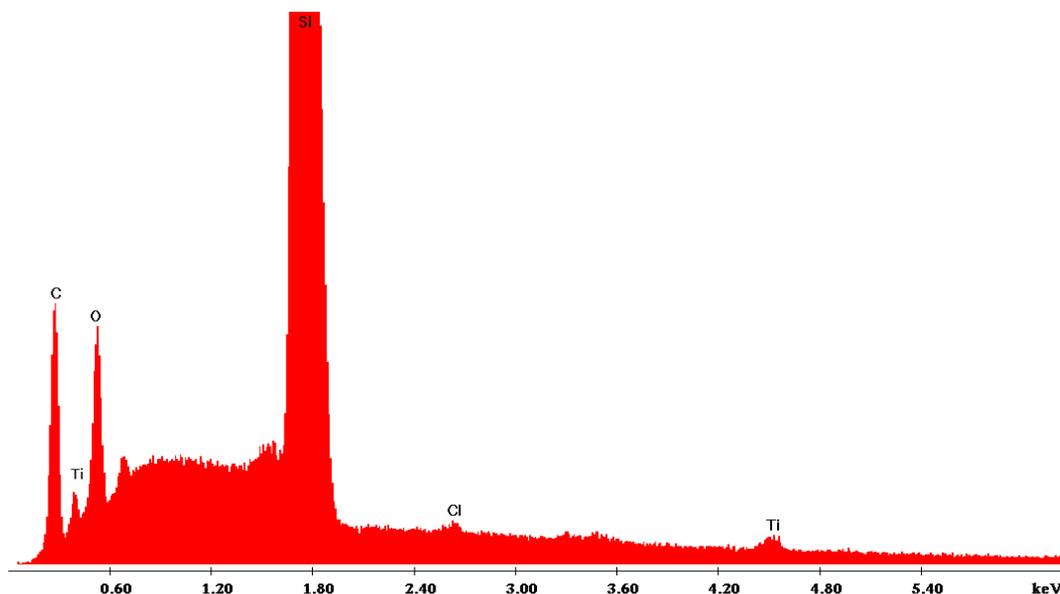


Figura 5.13. Spettro EDS di un film ottenuto da una dispersione di TiO_2-450

5.2 Litografia ottica

La litografia si basa sul trasferimento di un disegno di scala micro o nanometrica da una maschera ad un resist depositato su un substrato. A seconda della sorgente alla quale il resist viene esposto selettivamente è possibile distinguere diverse tecniche litografiche.

La tecnica litografica presentata in questa relazione è quella che utilizza come sorgente una radiazione UV: le proprietà chimiche delle zone irradiate del resist, depositato su un substrato di silicio, vengono alterate cosicché, mediante un opportuno solvente, risulta più facile rimuovere la parte esposta (sviluppo positivo) o quella non esposta (sviluppo negativo). In questo modo è quindi possibile trasferire sul campione un pattern su scala micrometrica.

Per meglio comprendere l'azione delle radiazioni UV su sistemi a base di titania, è stato effettuato uno studio di esposizione di un film di TiO_2-450 ottenuto a partire dalla ricetta c del §5.1. Il film è stato sottoposto a raggi UV per cicli di 2 minuti, dopo ogni esposizione è stata effettuata un'analisi FT-IR come mostra la Figura 5.14.

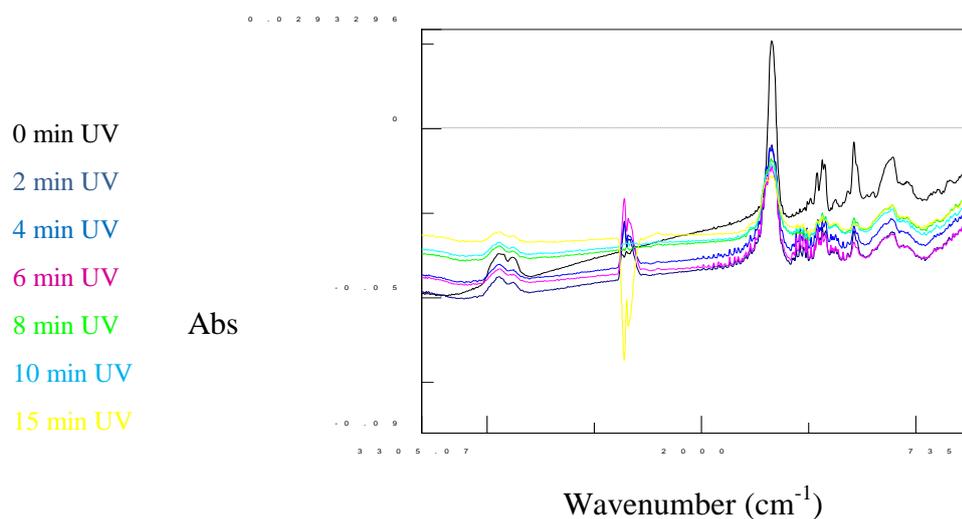


Figura 5.14. Spettri FT-IR film di TiO₂-450

Evidenziando ad esempio la regione dello spettro attorno ai 3000 cm⁻¹, è possibile comprendere l'azione delle radiazioni UV. I raggi UV degradano i gruppi organici come ad esempio i gruppi -CH₃ e -CH₂, le cui vibrazioni sono responsabili dei picchi a 2940 e 2882 cm⁻¹ evidenziati in Figura 5.15: l'intensità di questi picchi infatti diminuisce all'aumentare del tempo di esposizione.

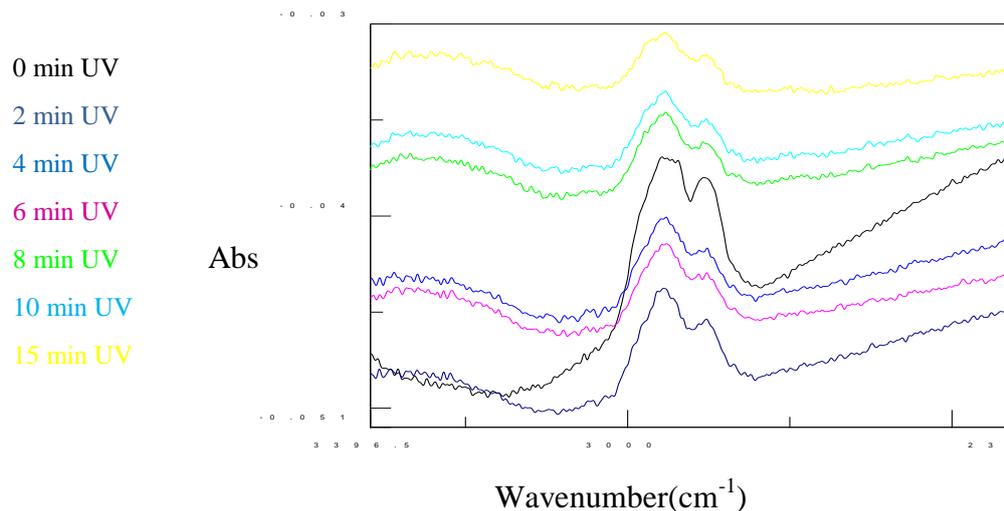


Figura 5.15. Particolare dello spettro FT-IR del TiO₂-450

Sono stati confrontati 4 sistemi a base di:

1. MK-NANO (TiO₂ commerciale)
2. TiO₂-450
3. TiO₂-1000
4. TiO₂ 96% rutilo

Tutti i sistemi sono stati ottenuti a partire dalla sintesi Ex-situ descritta al §5.1; il tempo di esposizione agli UV è stato mantenuto costante a 6 minuti.

5.2.1 Sistema 1: MK-NANO

Il primo sistema analizzato è stato quello a base di TiO_2 commerciale: la superficie dei vetrini è stata parzialmente coperta ed esposta agli UV; successivamente i campioni sono stati immersi nei seguenti solventi:

- NaOH in H_2O in rapporto 1:30
- NaOH 1N
- HCl 0,1N
- HCl 37% in H_2O in rapporto 1:1
- CHCl_3
- KOH 1N

Solo il KOH ha dato uno sviluppo mentre tutti gli altri hanno lasciato il campione inalterato. In particolare le radiazioni UV hanno degradato i gruppi organici quindi la parte inorganica esposta è stata successivamente rimossa facilmente dal KOH dando origine ad uno sviluppo positivo. Il tempo di sviluppo in questo caso è stato di 15 s mentre esponendo il campione agli UV con l'utilizzo di una maschera in quarzo e cromo è stato possibile notare uno sviluppo positivo dopo circa un minuto. Come si può notare dalla Figura 5.16 i bordi del pattern sono ben definiti e il contrasto tra parte esposta e non esposta piuttosto elevato.

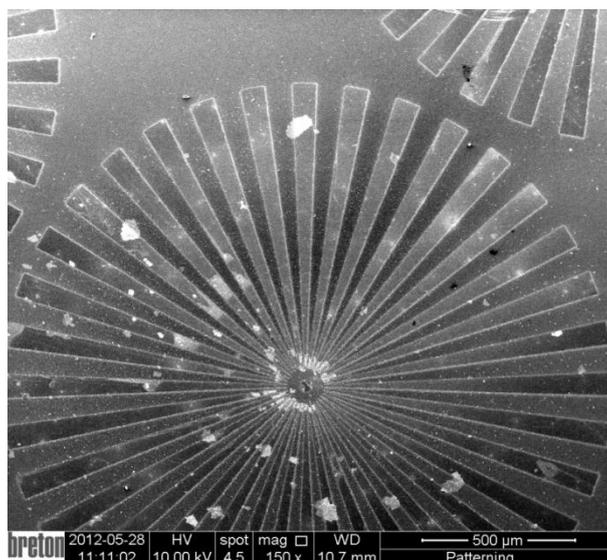


Figura 5.16. Immagine SEM MK-NANO, 150 x

5.2.2 Sistema 2: TiO_2 -450

Il passaggio successivo è stato quindi quello di provare ad utilizzare lo stesso solvente anche per il sistema a base di particelle di TiO_2 -450; il tempo di esposizione agli UV è rimasto inalterato ma, essendo il film in questo caso molto più sottile, il solvente è stato notevolmente diluito. Le prime prove sono quindi state effettuate con KOH diluito in acqua con un rapporto 1:100. Mantenendo solamente coperto metà vetrino durante l'esposizione, già dopo 15 s è stato possibile notare uno sviluppo negativo, ovvero è stata la parte non esposta a rimuoversi.

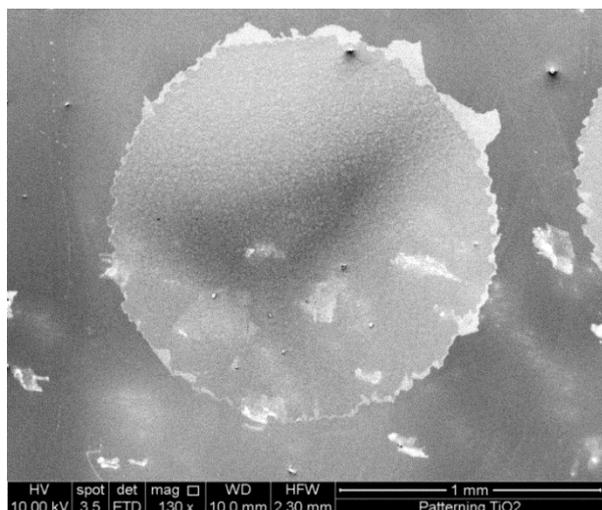


Figura 5.17. Immagine SEM TiO_2 -450 sviluppato in KOH, 130 x

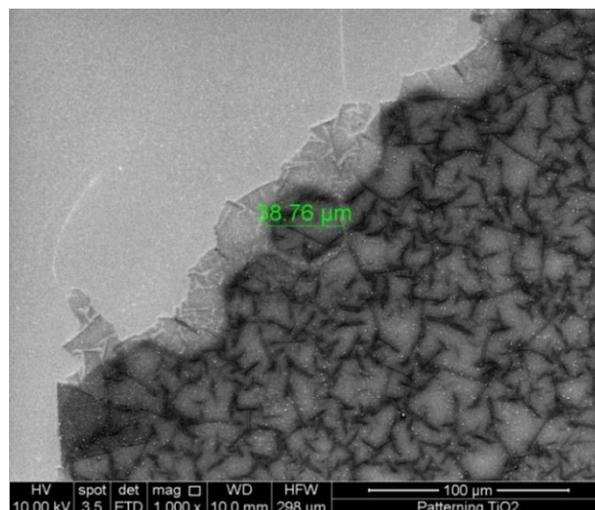


Figura 5.18. Immagine SEM TiO_2 -450 sviluppato in KOH, 1'000 x

Esponendo il campione agli UV con una maschera ed immergendolo successivamente in KOH si nota uno sviluppo negativo dopo circa 30 s; l'immagine ottenuta al SEM permette di individuare il disegno a forma di ruota dentata trasferito dalla maschera al resist. Il solvente ha in questo caso rimosso le zone non esposte agli UV: l'area più chiara nella Figura 5.17 all'interno della circonferenza corrisponde infatti al resist mentre la zona esterna più scura è essenzialmente costituita da Si.

Con un maggiore ingrandimento è inoltre stato possibile individuare sullo stesso campione la presenza di un disegno di dimensioni micrometriche (Figura 5.18).

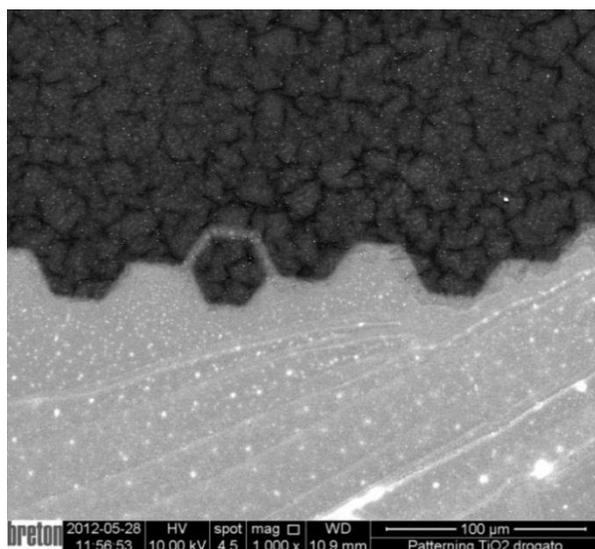


Figura 5.19. Immagine SEM TiO_2 -450 sviluppato in NaOH, 1'000 x

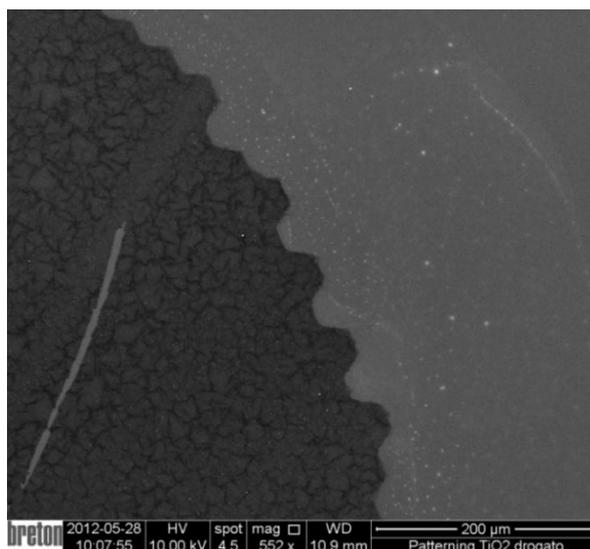


Figura 5.20. Immagine SEM Sistema 2 TiO_2 -450 sviluppato in NaOH, 550 x

Essendo però il KOH particolarmente aggressivo nei confronti del substrato di Si, delle prove sono state effettuate anche con NaOH diluito in H_2O con rapporto 1:1. A contrario del sistema a base di particelle commerciali che con NaOH non aveva dato risultati, in questo caso, utilizzando la maschera, è stato possibile ottenere uno sviluppo negativo in soli 5 s.

Inoltre dal confronto tra le Figure 5.18-5.19 l'azione dannosa del KOH nei confronti del Si è stata confermata: i bordi della ruota dentata del pattern ottenuto dopo immersione in NaOH risultano più definiti (a parità di ingrandimento dell'immagine).

Con entrambi i solventi tuttavia la superficie delle zone esposte risulta essere molto danneggiata; le numerose cricche sono probabilmente dovute alla morfologia irregolare della superficie del film.

5.2.3 Sistema 3: TiO_2 -1000

Anche per il sistema TiO_2 -1000 è stato ottenuto uno sviluppo negativo in 5 s immergendo il vetrino in NaOH diluito. In questo caso però la qualità della litografia risulta essere notevolmente inferiore (Figure 5.21-5.22): i bordi delle ruote dentate non sono ben definiti e parte della zona esposta non è stata rimossa dal solvente.

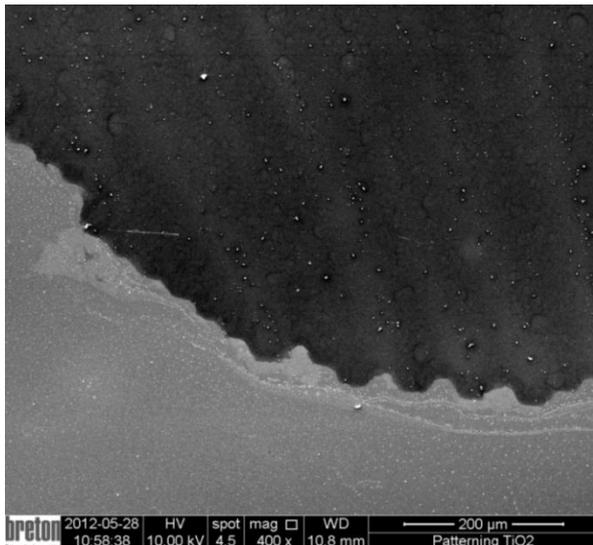


Figura 5.21. Immagine SEM TiO_2 -1000 sviluppato in NaOH, 400 x

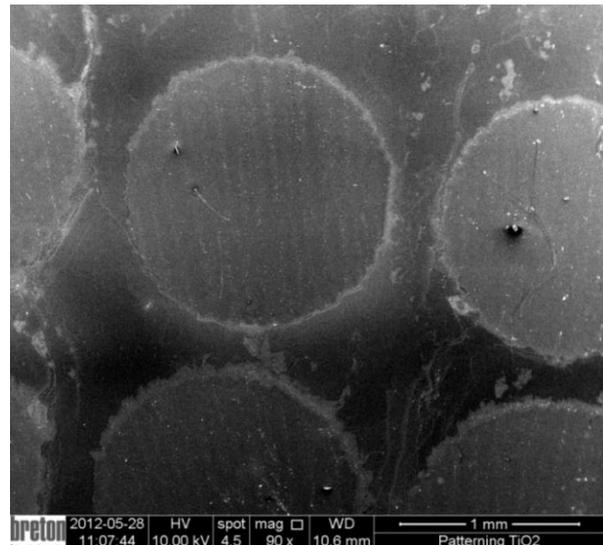


Figura 5.22. Immagine SEM TiO_2 -1000 sviluppato in NaOH, 90 x

5.2.4 Sistema 4: TiO_2 96% RUTILO

Anche se al SEM sono state individuate alcune strutture ben definite (Figura 5.23), generalmente questo sistema non ha fornito buoni risultati come è possibile notare dalla Figura 5.24. Innanzitutto il film ottenuto a partire da queste particelle era molto sottile e l'immersione in NaOH ha a sua volta assottigliato le zone esposte. Anche diluendo ulteriormente il solvente (1:100) il risultato è stato lo stesso.

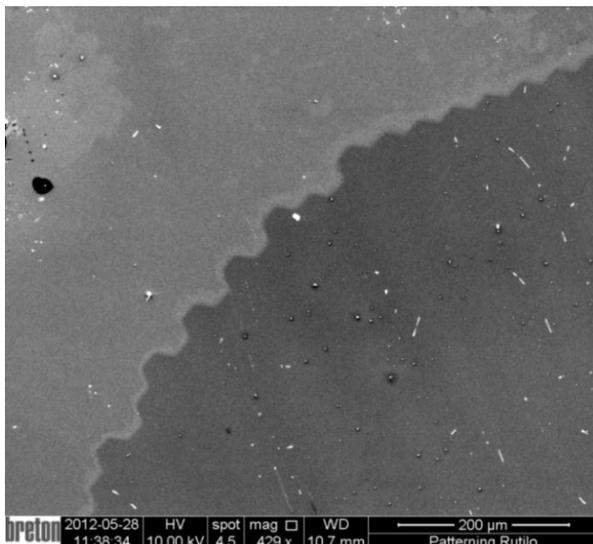


Figura 5.23. Immagine SEM Sistema 4 (TiO_2 rutilo) Sviluppato in NaOH, 430 x

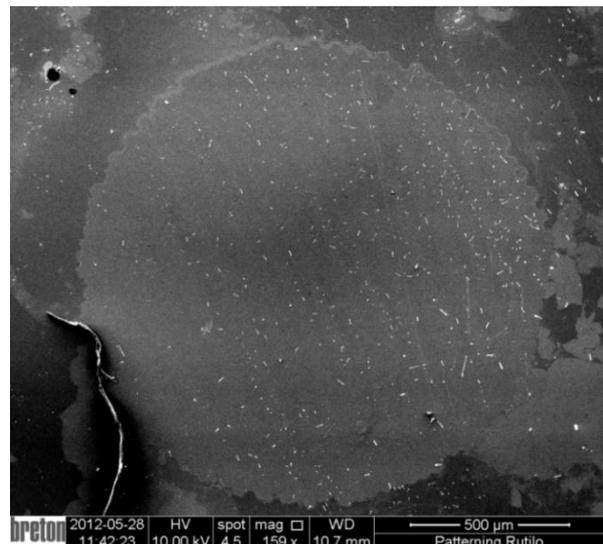


Figura 5.24. Immagine SEM Sistema 4 (TiO_2 rutilo) sviluppato in NaOH, 160 x

Conclusioni

A conclusione di questo lavoro di tesi è possibile riassumere brevemente le proprietà del TiO_2 ottenuto tramite questo processo innovativo via fluoruri. La principale caratteristica di questa titania è il drogaggio con F, elemento inibitore della trasformazione anatasio-rutilo; a 1000°C e in assenza di agenti rutilanti non è quindi possibile ottenere rutilo.

Inoltre il F, particolarmente presente nel TiO_2 -450, conferisce a questo prodotto colorazione diversa e maggiore conducibilità rispetto al TiO_2 -1000.

La forma cristallina rutilo può tuttavia essere ottenuta tramite introduzione di agenti rutilanti, in particolare un'aggiunta del 10% di nuclei di rutilo al precursore secco ha permesso di produrre a 1000°C un TiO_2 costituito per il 96% di rutilo.

Nonostante le difficoltà riscontrate nel tentativo di ottenere una dispersione stabile delle polveri di TiO_2 , sono stati realizzati dei film di media qualità. Confrontando poi la litografia effettuata su 4 film ottenuti da diversi tipi di TiO_2 è possibile concludere che il sistema che ha portato al miglior risultato è quello basato sulle particelle di TiO_2 commerciale MK-NANO. Dovendo poi fare un confronto tra le litografie dei sistemi basati sulla titania prodotta attraverso il processo via fluoruri, si può facilmente affermare che il pattern qualitativamente migliore è quello relativo al TiO_2 -450. Probabilmente gli scarsi risultati ottenuti con gli altri 2 sistemi sono attribuibili alla preparazione del film. L'ottimizzazione della sintesi Ex-situ è infatti stata condotta con il TiO_2 -450, presumendo che anche gli altri 2 tipi di TiO_2 avessero dimostrato lo stesso comportamento; al contrario le particelle di TiO_2 -1000 e di TiO_2 nella forma cristallina di rutilo sembrano interagire con le sostanze utilizzate in modo differente. Probabilmente adattando la sintesi anche agli altri sistemi si potrebbe trovare una ricetta più adatta ad ognuno di essi che permetterebbe quindi di ottenere migliori litografie.

Riferimenti bibliografici

1. D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci* , **46**, 855-874
2. N.M Laptash, I. G. Maslennikova, T. A. Kaidalova (1999). Ammonium oxofluorotitanates. *Journal of fluorine chemistry*, **99**, 133-137
3. Gordienko, 2010. Process for the production of titanium dioxide using aqueous fluoride. United States Patent No.7,771,680 B2. Aug. 10
4. Bassetto, F. (2012). *Comunicazione personale*
5. N. M Laptash, E. B Merkulov and I. G. Maslennikova. Thermal behaviour of ammonium oxofluorotitanates(IV). *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **63**, 197-204
6. Bertasi, F. (2010), Conduttori ionici di stato solido a base di titania fluorurata per lo sviluppo di batterie secondarie al litio ad alta temperatura. *Tesi di laurea in Scienze dei materiali*, Università di Padova
7. Kheamrutai Thamaphat Pichet Limsuwan and Boonlaer Ngotawornchai (2008). Phase Characterization of TiO₂ Powder by XRD and TEM. *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, **42**, 357 - 361
8. D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci* , **46**, 855-874
9. J. Zhao, Z. Wang, L. Wang, H. Yang, M. Zhao (1998). Effect of nuclei on the formation of rutile titania. *Journals of materials science letters* **17**, 1867-1869
10. D. A. H. Hanaor, C. C. Sorrell (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci* , **46**, 855-874
11. *Ulmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 40
12. R. A. Spurr, H. Myers (1957). Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. *Analytical chemistry*, **29**, 760-762
13. Y. Cho, H. Kim, J. Hong, G. Yi, S. Jang (2009). Dispersion stabilization of conductive transparent oxide particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **336**, 88-98
14. K. A. D. Guzman, M. P. Finnegan, J. F. Banfield (2006). Influence of surface potential on aggregation and transport of Titania nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7688-79693
15. *Ibid.*

