

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI SCIENZE MM.FF.NN.

CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN CHIMICA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

TESI DI LAUREA

Nuovo metodo di sintesi per l'ottenimento di ossido di zinco nanocristallino da precursori con leganti bidentati.

RELATORE: CH.MO PROF. EUGENIO TONDELLO

CORRELATORE: DOTT.SSA SILVIA GROSS

CONTRORELATORE: CH.MO PROF. MICHELE MAGGINI

LAUREANDO: ALESSIA FAMENGO

ANNO ACCADEMICO 2006 – 2007

ai miei genitori e alle mie sorelle

*“La mente intuitiva è un dono sacro e la mente razionale è un fedele servo.
Noi abbiamo creato una società che onora il servo e ha dimenticato l'uomo”*

Albert Einstein

INDICE

Abbreviazioni e acronimi

Capitolo 1 Introduzione	pag. 1
1.1 Introduzione	pag. 1
1.2 Obiettivo ed articolazione del lavoro di tesi	pag. 2
Capitolo 2 L'ossido di zinco	pag. 5
2.1 Proprietà chimico fisiche dell'ossido di zinco	pag. 5
2.2 Metodi di sintesi di ossido di zinco nanocristallino: approcci sintetici e proprietà del materiale finale	pag. 7
Capitolo 3 Sintesi di ossido di zinco nanocristallino	pag.11
3.1 Caratterizzazione di ossido di zinco nanocristallino sintetizzato in etanolo	pag. 11
3.2 Caratterizzazione di ossido di zinco ottenuto in 1,3 propandiolo	pag. 23
3.3 Caratterizzazione del precipitato ottenuto prima dello stadio di reflusso	pag. 26
3.4 Reazione fra zinco acetilacetato e idrossido di sodio: evoluzione dell'intorno chimico dello ione zinco in presenza della base	pag. 34

Capitolo 4 Tecniche di caratterizzazione	pag. 41
4.1 Approccio multitecnica alla caratterizzazione dei sistemi	pag. 41
4.2 Spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS)	pag. 42
4.3 Diffrazione di raggi X (XRD)	pag.
4.4 Spettroscopia di assorbimento di raggi X (XANES e EXAFS)	pag. 48
4.5 Microscopia a scansione elettronica (SEM)	pag. 53
4.6 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)	pag. 55
4.7 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)	pag. 57
4.8 Analisi termiche (TGA)	pag. 58
4.9 Microanalisi	pag. 59
Capitolo 5 Parte sperimentale	pag. 59
5.1 Reagenti e solventi utilizzati	pag. 59
5.2 Caratterizzazione dei reagenti utilizzati	pag. 60
5.3 Sintesi di ZnO a partire da Zn(acac) ₂	pag. 61
5.4 Evoluzione del sistema Zn(acac) ₂ / NaOH	pag. 62
Conclusioni	pag. 67
Bibliografia	pag. 69
APPENDICE	pag. 71

Abbreviazioni e acronimi

v_{as}	Stiramento asimmetrico
v_s	Stiramento simmetrico
$acac^-$	2,4-pentandionato (acetilacetato)
BE	Binding Energy
EDXS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy
FT-IR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
FWHM	Full Width at Half Maximum
KE	Kinetic Energy
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
SAED	Selected Area Electronic Diffraction
SEM	Scanning Electron Microscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermal Gravimetric Analysis
UHV	Ultra High Vacuum
XAFS	X-Ray Absorption Fine Structure
XANES	X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

Capitolo 1

1.1 Introduzione

L'ossido di zinco ZnO è uno dei più importanti composti dello zinco per i suoi numerosissimi impieghi nell'industria e nella vita quotidiana.

Trova inoltre ampio utilizzo in svariate applicazioni nelle nanotecnologie, da dispositivi luminescenti nel verde e nel vicino UV, nella realizzazione di diodi emettitori di luce (LED) nell'IR e nel visibile, nella fabbricazione di componenti di elettrodi trasparenti dei transistor ed anche come materiale base per la costruzione di celle solari [Özgür *et al.* 2005].

L'ossido di zinco possiede una tossicità trascurabile e, rispetto ad altri materiali semiconduttori ha un'alta stabilità nei confronti di radiazioni ad alta energia, essenziale per l'utilizzo del materiale in dispositivi riguardanti le applicazioni aerospaziali.

L'ossido di zinco viene inoltre utilizzato nell'ambito della catalisi e della sensoristica ad esempio come catalizzatore di deidratazione di alcoli e come sensore di gas quali ossigeno, alcoli e idrogeno [Cheng *et al.* 2004; Mitra *et al.* 1998; Mina *et al.* 2003]

In campo farmaceutico e cosmetico l'ossido di zinco trova applicazione come materiale antibatterico, mentre nell'industria delle materie plastiche e della gomma viene utilizzato nella realizzazione di materiali compositi e nei processi di vulcanizzazione della gomma.

A tutto questo si uniscono le proprietà innovative delle varie nanostrutture (nanofibre, nanofili, nanospirali etc..) dell'ossido di zinco, per nuove o migliori applicazioni.

I materiali nanodimensionali possono essere costituiti da fasi cristalline (materiali nanocristallini) o amorfe indipendentemente dall'appartenenza alle diverse classi (metalli, ossidi, semiconduttori, polimeri, etc...).

La caratteristica che conferisce loro proprietà intermedie, diverse dal materiale massivo e dal materiale a livello molecolare, è la dimensione della particella.

In particolare, per quanto riguarda i semiconduttori, la richiesta di materiali con un perfetto controllo delle dimensioni e della forma delle singole unità costituenti, ha portato al grande sviluppo di nuovi approcci sintetici. Infatti, per i semiconduttori in cui le particelle hanno un diametro compreso fra 1 e 20 nm, le proprietà elettriche risultano differenti da quelle del materiale in massivo, e variano fortemente al variare delle dimensioni (*size-dependent properties*).

1.2 Obiettivo ed articolazione del lavoro di tesi

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è lo sviluppo di un nuovo metodo di sintesi semplice e di basso costo che permetta di ottenere ossido di zinco nanocristallino in modo riproducibile e con alte rese, utilizzando precursori di facile reperibilità.

In questo contesto, la sintesi è stata condotta utilizzando come precursore lo zinco 2,4 pentandionato (o zinco acetilacetato).

La temperatura di reazione relativamente bassa, il basso costo dei precursori e il fatto che questo metodo non richieda un trattamento termico del solido ottenuto rendono il processo di sintesi applicabile su ampia scala. Obiettivo correlato al lavoro sperimentale è lo studio dell'effetto di alcuni parametri sperimentali sia sull'evoluzione della reazione sia sulle caratteristiche composizionali, strutturali e morfologiche del prodotto finale.

Un motivo determinante per la scelta di questo precursore risiede nella stabilità del complesso chelato di zinco: in soluzione, il legante resta coordinato al centro metallico; di conseguenza eventuali equilibri di dissociazione ed equilibri acido-base relativi al legante possono venire trascurati ai fini pratici, fintantoché non vengono aggiunti acidi o basi che favoriscono la dissociazione del complesso. In questo modo, è possibile conoscere il sistema di partenza senza dover tener conto della presenza di più specie in soluzione derivanti dagli equilibri chimici presenti.

L'abilità del chelante nel bloccare i siti di coordinazione del metallo permette di controllare la reazione di formazione dell'ossido di zinco limitando la crescita delle nanoparticelle. Il legante inoltre stabilizza le prime nanoparticelle formatesi coordinandosi agli atomi di zinco insaturi presenti in superficie.

La sintesi è stata condotta in due solventi diversi, etanolo e glicole propilenico, al fine di verificare l'effetto della diversa viscosità sulla morfologia e sulle dimensioni dell'ossido di zinco nanocristallino ottenuto.

Parte del lavoro sperimentale e di caratterizzazione è stato dedicato all'indagine dell'evoluzione del sistema in funzione di parametri quali il tempo di riflusso e la quantità di base aggiunta per individuare le condizioni sperimentali ottimali al fine di ottenere nanoparticelle caratterizzate da una distribuzione stretta delle dimensioni.

Le condizioni sperimentali infatti devono essere ottimizzate in maniera tale da favorire gli eventi di nucleazione rispetto alla crescita, e da prevenire il fenomeno della coalescenza favorendo gli eventi di aggregazione.

Va sottolineato che l'aggregazione è un evento di tipo fisico, basato su interazioni di natura elettrostatica: di conseguenza nell'aggregato o *floc* viene mantenuta l'identità chimica strutturale del singolo cristallita nanometrico.

La forza trainante degli eventi di crescita delle nanoparticelle infatti è rappresentata dalla diminuzione dell'energia superficiale attraverso la diffusione delle specie reagenti verso la particella. Nel caso si instaurino interazioni elettrostatiche fra nanoparticelle, la conseguente aggregazione porta ad una diminuzione dell'energia superficiale che rende il processo di crescita meno veloce.

Contestualmente al lavoro di sintesi e di caratterizzazione sono stati condotti esperimenti su soluzioni di zinco acetilacetato al fine di individuare la presenza di precursori molecolari da esso derivanti, responsabili della formazione dell'ossido nanocristallino. La conoscenza a livello molecolare dei precursori, ovvero della natura della loro interazione durante i primi stadi di nucleazione e crescita, permette di controllare la sintesi e di prevedere le proprietà del materiale finale.

Ad esempio, nel caso dell'acetato di zinco, sono stati individuati diversi precursori in soluzione come i cluster di formula $Zn_4O(RCOO)_6$ e $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$. Questi composti polinucleari di zinco condensano in presenza di base e acqua a dare sospensioni colloidali di ossido di zinco e, sulla base del calcolo della loro configurazione elettronica, vengono considerati come modello che rende conto delle proprietà dell'ossido di zinco finale [Casarin *et al.* 1991].

La conoscenza delle specie presenti in soluzione è dunque di fondamentale importanza per quanto riguarda le caratteristiche composizionali dell'ossido di

zinco, la morfologia, e la presenza di difetti che possono influenzare molte delle proprietà del materiale finale (proprietà ottiche ed elettroniche, reattività, etc..).

La presente tesi è articolata in 5 capitoli. Il capitolo 2 introduce alle proprietà dell'ossido di zinco e ai diversi approcci sintetici utilizzati, nonché alle applicazioni tecnologico-industriali.

Il capitolo 3 si articola in due parti, la prima delle quali descrive la caratterizzazione strutturale e morfologica dell'ossido di zinco nanocristallino sintetizzato. La seconda parte è dedicata allo studio dell'evoluzione del precursore zinco acetilacetato in soluzione durante la reazione con idrossido di sodio, al fine di individuare eventuali specie molecolari derivanti dal precursore che portano all'ottenimento del materiale finale

Il capitolo 4 riguarda la descrizione delle tecniche di caratterizzazione utilizzate, riportando per un ulteriore approfondimento alcuni riferimenti bibliografici specifici, mentre nel capitolo 5 è riportata la descrizione della parte sperimentale.

Infine in appendice vengono riportate integrazioni (spettri, tabelle) al capitolo di risultati e discussione.

Capitolo 2

L'ossido di zinco

2.1 Proprietà chimico fisiche dell'ossido di zinco

L'ossido di zinco cristallino è presente in tre forme, zinco-blenda, *wurtzite* e salgemma. Le prime due forme sono caratterizzate da una geometria di coordinazione tetraedrica in cui ciascun ossigeno è circondato da 4 atomi di zinco disposti ai vertici di un tetraedro e viceversa. L'ossido di zinco *wurtzite* cristallizza nel sistema esagonale, mentre per le forme zinco-blenda e salgemma il sistema è cubico. La forma più stabile in condizioni standard di pressione e temperatura è la *wurtzite*, che appartiene al gruppo spaziale P63mc .

La struttura è costituita da una serie di piani biatomici (0001) formati da atomi di zinco e atomi di ossigeno alternati e non possiede un centro di inversione.

La *wurtzite* quindi possiede polarità cristallografica per cui il piano (0001) è diverso dal piano (000-1), e questa caratteristica rende polari alcune direzioni cristallografiche, a seconda che siano presenti i cationi Zn^{2+} o gli anioni O^{2-} .

Molte caratteristiche come ad esempio l'epitassia, la generazione di difetti, la piezoelettricità e la possibilità di ottenere una grande varietà di nanostrutture dipendono dalla polarità cristallografica dell'ossido di zinco [Wang 2004; Özgür *et al.* 2005].

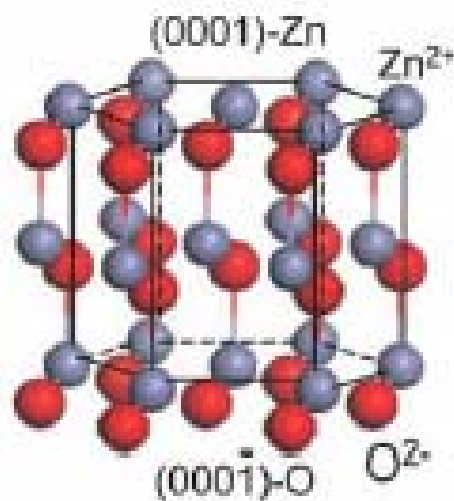


Figura 2.1 Cella esagonale per l'ossido di zinco wurtzite.

L'ossido di zinco in forma massiva si presenta come un solido bianco in condizioni ordinarie, ma tende ad assumere una colorazione giallo-verdastra in seguito a riscaldamento: essendo lo Zn^{2+} un d^{10} , il colore non può derivare dalle transizioni d-d, ma è provocato dalla presenza di difetti in superficie. Alle alte temperature, l'ossido di zinco tende a perdere ossigeno formando una fase non stechiometrica $ZnO_{(1-x)}$ [Heo *et al.* 2005; Housecroft & Sharpe 2001].

L'ossido di zinco fonde a 1975 °C e sublima indecomposto, a pressione ambiente, a temperature di poco superiori ai 1700°C.

In soluzioni alcaline è presente sotto forma di zincati, mentre sciolto in soluzioni acquose di acido cloridrico è presente come $ZnCl_4^{2-}$.

L'ossido di zinco è un semiconduttore di classe II-VI con energia di *band gap* pari a 3.38 eV ed energia di legame eccitonica intorno ai 60 meV [Özgür *et al.* 2005].

Per quanto riguarda la struttura elettronica a bande, la banda di conduzione deriva dalla combinazione di orbitali 4s dello Zn^{2+} mentre la banda di valenza deriva da una combinazione degli orbitali 3d di Zn^{2+} con le funzioni d'onda 2p di O^{2-} . A causa della geometria esagonale del campo cristallino e dell'accoppiamento spin-orbita, la banda di valenza risulta separata in tre sottolivelli energetici a energie diverse. Le energie di legame eccitoniche per tutte le tre combinazioni fra la banda di conduzione e le tre bande di valenza sono molto simili. [Kalt *et al.* 2005]

A temperatura ambiente, lo spettro di fotoluminescenza dell'ossido di zinco mostra una banda poco strutturata di emissione allargata di circa 100 meV centrata intorno ai 3.37 eV, dovuta a vari eventi come ad esempio interazioni fra eccitoni e l'interazione fra eccitone e difetti presenti in superficie o droganti presenti intrinsecamente nel materiale [Kalt *et al.* 2005, Özgür *et al.* 2005].

Per quanto riguarda l'emissione stimolata di radiazione, i primi risultati sono stati ottenuti con film sottili di ossido di zinco. In questo ambito infatti trova largo sviluppo lo studio e la progettazione di sistemi nanostrutturati, quali ad esempio film di spessore nanometrico e solidi caratterizzati da cristalliti con dimensioni nanometriche. L'efficienza dell'emissione stimolata in questi sistemi risulta molto maggiore [Özgür *et al.* 2005].

2.2 Metodi di sintesi di ossido di zinco nanocristallino: approcci sintetici e proprietà del materiale finale

Considerata la dipendenza delle proprietà elettroniche dell'ossido di zinco dalla dimensionalità del materiale, uno degli obiettivi primari in ambito scientifico-tecnologico e industriale consiste nell'ottimizzazione di vie sintetiche finalizzate all'ottenimento di nanostrutture diverse per tipologia e dimensioni.

L'ossido di zinco *wurtzite* presenta grandi variabilità e versatilità strutturali non riscontrabili per altri semiconduttori. Sfruttando diverse direzioni cristallografiche di crescita, è possibile ottenere strutture quali anelli, spirali, eliche, *nanobelt*, derivanti dalla crescita preferenziale dei piani cristallografici polari presenti in ossido di zinco *wurtzite*. La sintesi di queste strutture può essere condotta in modo diretto per sublimazione dello zinco in presenza di ossigeno e di indio come catalizzatore, in un intervallo di temperatura dai 200° ai 400° C [Wang 2004].

Per VLS (*vapour liquid solid*) si ottiene un altro tipo di struttura in cui da un nanofilo di ossido di zinco crescono nanofili con simmetria radiale rispetto al nanofilo centrale. L'innesto di nanofili rispetto alla struttura centrale viene catalizzato dalla presenza di particelle di stagno metallico [Wang 2004].

Attraverso vie sintetiche quali la decomposizione chimica da fase vapore, la sintesi assistita da templanti, la crescita orientata da campi elettrici è possibile produrre strutture 1D con una ben definita orientazione cristallografica e strutture costituite da disposizioni ordinate e periodiche di nanofili, utilizzando substrati come Au o Al₂O₃ [Wang 2004].

Le strutture appena citate costituiscono la base per dispositivi elettronici quali transistor a effetto di campo, laser a bassa lunghezza d'onda, sensori ultrasensibili per gas, cantilever [Özgür *et al.* 2005].

Per quanto riguarda i **film sottili nanostrutturati** di ossido di zinco, essi possono essere ottenuti utilizzando processi in fase vapore qual è la deposizione chimica da fase vapore (CVD), processo applicabile su larga scala utilizzato per la crescita epitassiale di ossido di zinco a partire da alogenuri, da precursori metallorganici o da ossido di zinco in presenza di riducenti [Schubert *et al.*, 2001; Özgür *et al.* 2005]. Attraverso il processo sol-gel, è possibile ottenere film policristallini di ossido di zinco partendo da soluzioni colloidali stabili ottenute in seguito a

reazioni di idrolisi e condensazione di precursori contenenti zinco in presenza di base.

Nanoparticelle di ossido di zinco, caratterizzate da grani o cristalliti di dimensione nanometrica sono state sintetizzate attraverso svariati metodi sia in fase vapore che in soluzione.

Utilizzando zinco acetato come precursore in presenza di ossigeno sono state depositate nanoparticelle di ossido di zinco su matrici di Si(111) attraverso un processo di trasporto da fase vapore [Zhao *et al.* 2006].

Per quanto riguarda le nanoparticelle di ossido di zinco i processi in soluzione sono tra tutti i più utilizzati.

L'approccio basato sulla chimica dei colloidali, attraverso vie sintetiche quali le reazioni sol-gel, metodi colloidali, la precipitazione da soluzione in presenza di agenti stabilizzanti, la decomposizione termica di precursori metallorganici in solventi idrocarburici si sta rivelando estremamente versatile per l'ottenimento di ossido di zinco con le proprietà desiderate e con un buon controllo sulle dimensioni delle nanostrutture [Searson *et al.* 1998; Schubert *et al.* 2001].

Il controllo dimensionale delle nanoparticelle avviene ottimizzando la temperatura di reazione, la concentrazione delle specie reagenti, il controllo della quantità di acqua nell'ambiente di reazione e attraverso l'utilizzo di leganti che modulano la reattività dei precursori e stabilizzano la particella di dimensioni nanometriche

Il precursore più utilizzato per la sintesi di nanoparticelle di ossido di zinco è lo zinco acetato diidrato. I meccanismi di formazione e di crescita delle nanoparticelle sono noti e ampiamente studiati da diversi autori [Spanhel, 2006; Spanhel *et al.* 1990; Meulekamp 1998, Brios *et al.* 2002; Bahnemann *et al.* 1995].

L'idrolisi spontanea di carbossilati di zinco in soluzioni di dimetilformammide e dimetilsolfossido conduce alla formazione di sospensioni colloidali di ossido di zinco [Diaz *et al.* 2003].

E' possibile ottenere ossido di zinco nanocristallino attraverso metodi di precipitazione da soluzioni acquose di sali metallici come nitrati, perclorati, alogenuri in seguito all'aggiunta di soluzioni basiche. L'aquaione, in seguito all'aggiunta di base si deprotona, e successivamente condensa a dare un precipitato in cui i cristalliti sono aggregati, ma non coalescono. [Brinker *et al.*

1990; Schubert *et al.* 2001, Klabunde 2003]. Generalmente il precipitato ottenuto dev'essere trattato termicamente al fine di ottenere ossido di zinco puro.

Utilizzando precursori come lo zinco 2,4-pentanedionato in dibenzilene o acetonitrile [Risbud 2005; Niederberger *et al.* 2006], lo zinco chetoacidossimato e lo zinco cupferrato in ottilamina [Wang *et al.* 2006] è possibile ottenere ossido di zinco nanocristallino previa decomposizione termica del precursore.

Capitolo 3

Sintesi di ossido di zinco nanocristallino.

In questo lavoro di tesi, l'ossido di zinco nanocristallino è stato ottenuto mediante precipitazione da soluzioni del precursore zinco acetilacetato in etanolo e in glicole propilenico in seguito ad aggiunta di idrossido di sodio (sez.5.3).

Dopo che il rapporto molare $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$ raggiunge un valore dell'ordine di 10^{-2} , la soluzione diviene torbida ed inizia a precipitare un solido bianco. La sospensione di questo solido biancastro, lasciata a riflusso a 80°C per un'ora porta ad ottenere l'ossido di zinco con una resa dell'80 %.

Particolarmente significativo è il ruolo svolto dallo stadio di riflusso: come discusso in seguito, il solido isolato senza la fase di riflusso è infatti costituito da ossido di zinco e strutture aghiformi di natura organica. Queste strutture sono state attribuite sulla base di precedenti studi, effettuati in analoghe condizioni sperimentali [Miller, 1977], a cristalli di 2-idrossi-4,6-dimetilacetofenone, prodotto della condensazione di due molecole di acetilacetone.

3.1 Caratterizzazione di ossido di zinco nanocristallino sintetizzato in etanolo

Analisi strutturale

La microstruttura delle polveri isolate è stata indagata utilizzando la diffrazione di raggi X (XRD) e la microscopia in trasmissione elettronica (TEM). Ulteriori determinazioni relative all'intorno chimico dell'atomo metallico sono state ottenute mediante analisi EXAFS.

Le polveri di ossido di zinco ottenute in vari esperimenti presentano lo stesso spettro XRD dimostrano quindi l'effettiva riproducibilità del metodo adottato. L'analisi dello spettro XRD del precipitato isolato dopo lo stadio di riflusso (sez.5.3) mostra i riflessi corrispondenti a ossido di zinco *wurtzite* [Banca Dati JCPDS 36-1451]. La forma *wurtzite* dell'ossido di zinco ha reticolo esagonale appartenente al gruppo puntuale $P63mc$. In figura 3.1 è riportato il

diffattogramma per il composto in questione con i riflessi (2θ : 31.8, 34.5, 36.3, 47.6, 56.7, 62.9, 67.9, 72.6, 77.1) indicizzati con i relativi indici di Miller in accordo con i valori tabulati [Banca Dati JCPDS 36-1451].

I riflessi allargati possono essere indicativi della presenza di domini cristallini nanodimensionali, ma anche dell'esistenza di difetti reticolari quali difetti di linea, difetti planari, difetti di punto e difetti di volume [Gialanella 2007].

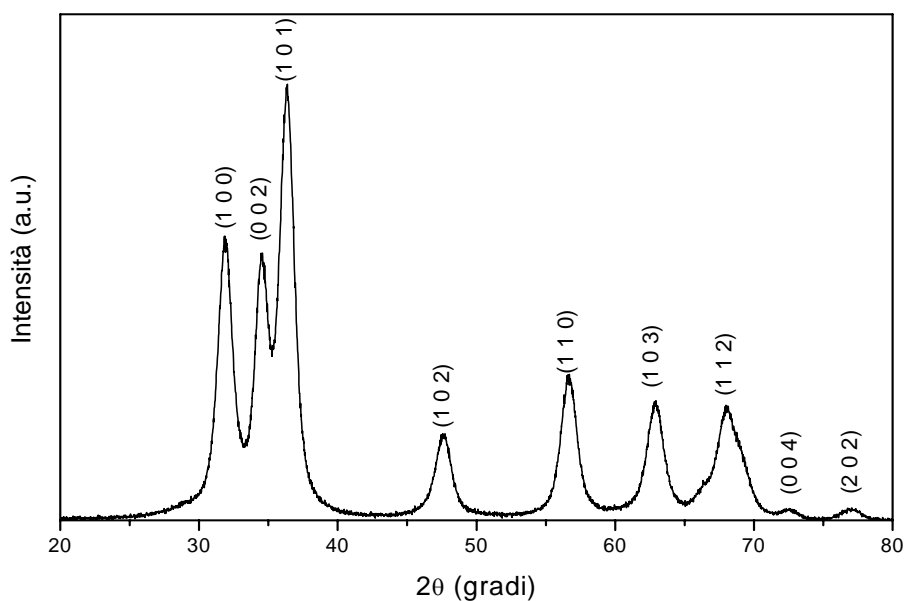


Figura 3.1 Diffattogramma delle polveri di ZnO.

Utilizzando la formula di Scherrer (sez. 4.2) sono state calcolate le dimensioni medie dei cristalliti. Il valore medio con la deviazione standard calcolato è pari a 8.7 ± 1.5 nm.

Dall'analisi TEM risulta che il diametro medio è pari a 7.4 ± 2.1 nm. La distribuzione delle dimensioni è visibilmente omogenea, come si può notare anche in fig.3.2, in cui sono riportate le immagini TEM relative a porzioni diverse dello stesso campione. Nonostante la determinazione della distribuzione delle dimensioni sia semiquantitativa, in quanto le particelle sono molto vicine fra loro, si può concludere che ogni nanoaggregato visualizzato al TEM è costituito da un cristallita singolo di ossido di zinco.

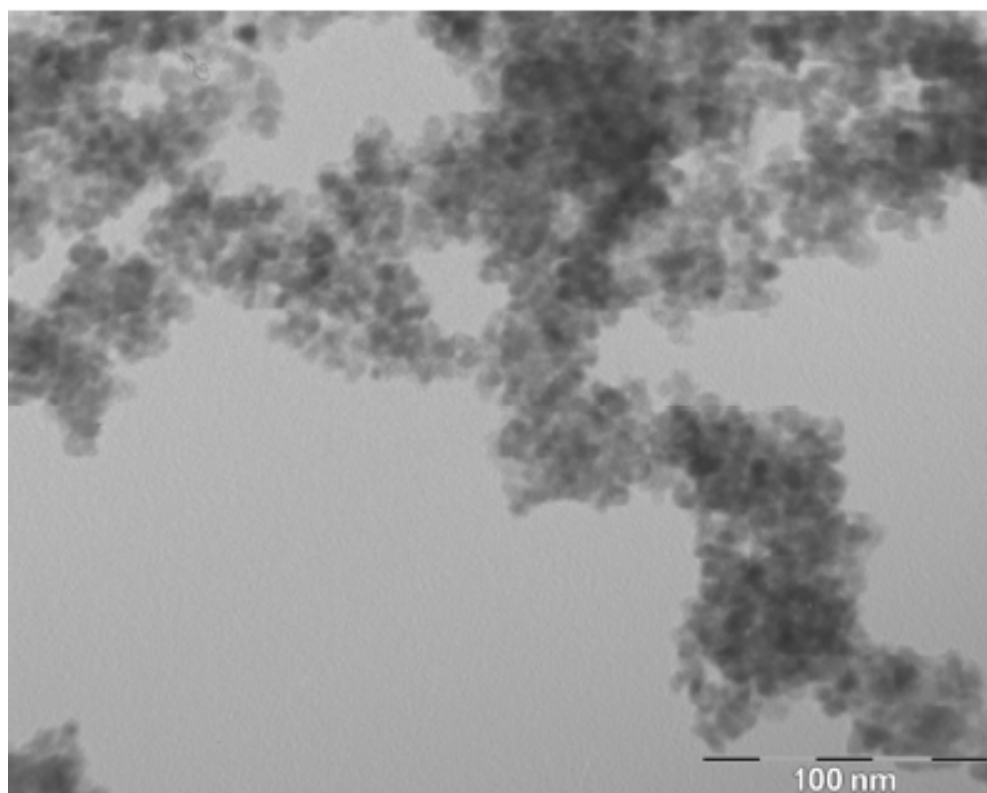


Figura 3.2 Immagine TEM di nanoparticelle di ZnO

Gli spettri di diffrazione elettronica da area selezionata (SAED) in figura 3.4, corrispondenti alle aree visualizzate come immagini TEM in figura 3.3, una volta indicizzati e integrati, confermano che la fase dei nanocristalli osservati è ossido di zinco esagonale (*wurtzite*).

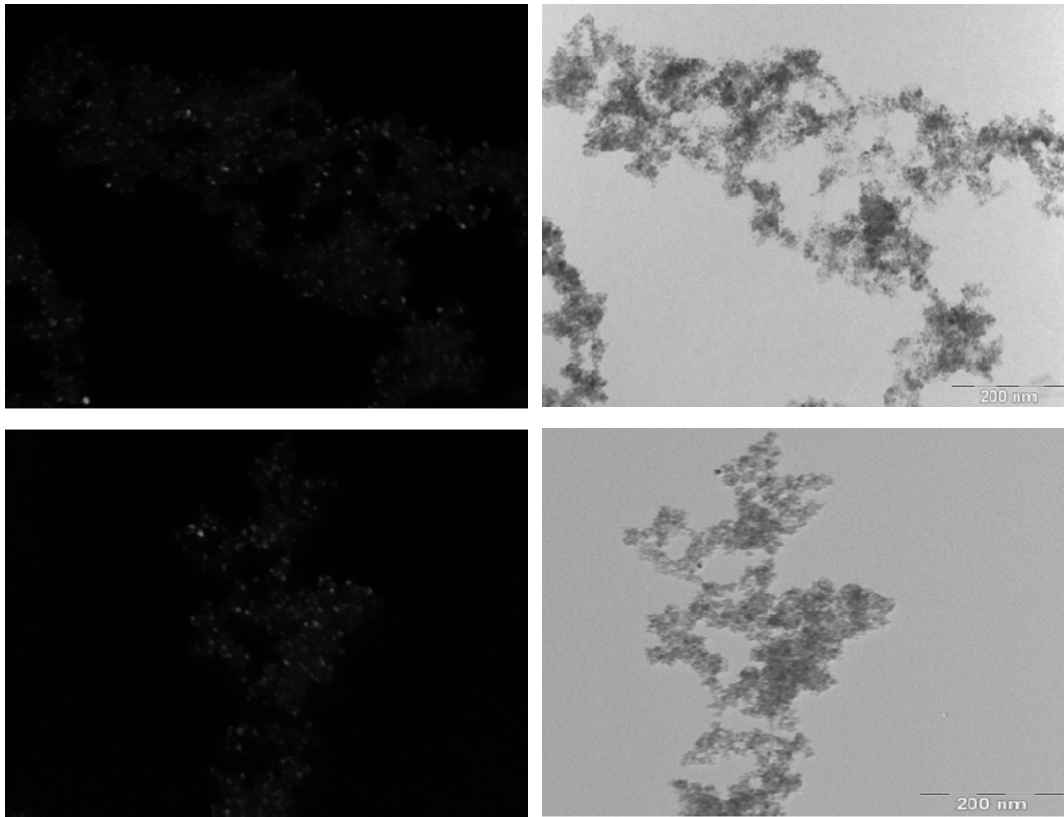


Figura 3.3: immagini TEM di nanoparticelle di ZnO; campo scuro (sx) e campo chiaro (dx)

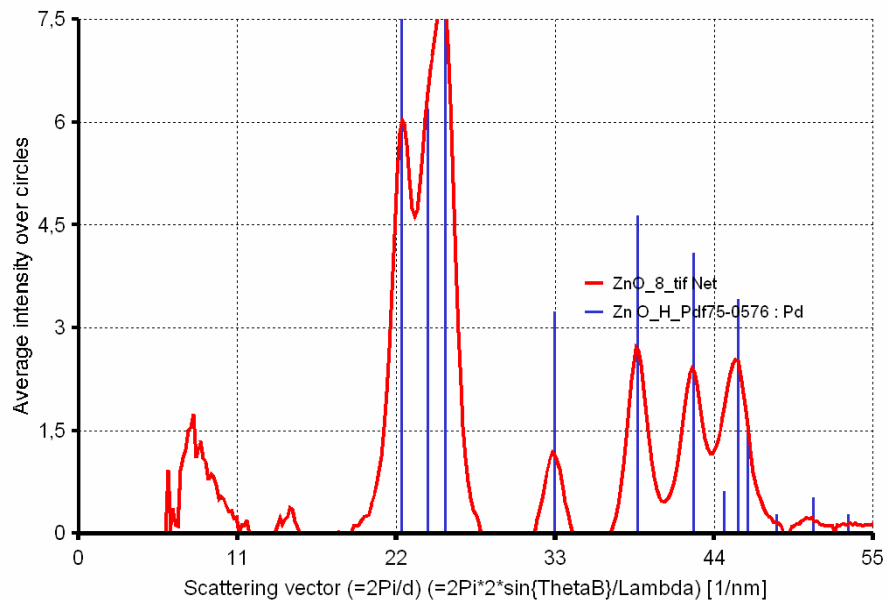


Figura 3.4 SAED relativa alle porzioni di campione illustrate in fig.3.

L'ossido di zinco ottenuto è stato inoltre caratterizzato mediante spettroscopia di assorbimento di raggi X, che fornisce informazioni relative all'intorno chimico del metallo. In fig.3. vengono comparativamente rappresentate le trasformate di Fourier delle curve EXAFS del campione sintetizzato e dell'ossido di zinco commerciale. I due spettri (fig.3.5), che rappresentano la funzione di distribuzione radiale in funzione della distanza interatomica, presentano tre picchi: uno relativo al guscio Zn-O e gli altri due al guscio Zn-Zn.

Dalle analisi EXAFS è emerso che l'intorno chimico dell'atomo di zinco è lo stesso per i due campioni indagati.

In tabella 3.1 sono riportati i parametri strutturali calcolati per i due campioni.

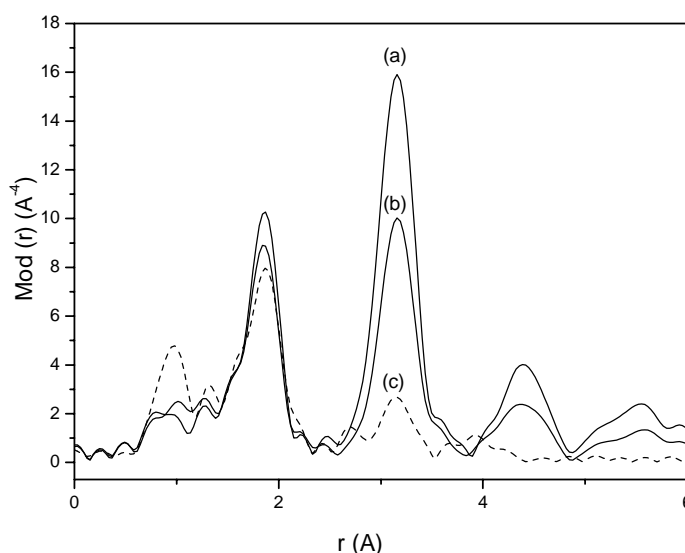


Figura 3.5 Trasformate di Fourier delle curve EXAFS: a) ZnO commerciale, b) ZnO sintetizzato, c) Zn(acac)₂

	A-Bs ^a	N ^b	r ^c [Å]	σ ^d [Å]	E _F ^e [eV]	k-range [Å ⁻¹]	Fattore R
ZnO Commerciale	Zn - O	4	1.966	0.063	1.432	2.94 - 15.03	32.69
	Zn - Zn	12	3.215	0.095			
	Zn - Zn	6	4.545	0.095			
ZnO sintetizzato	Zn - O	4.3	1.965	0.063	1.727	2.96 - 15.03	34.74
	Zn - Zn	12.0	3.213	0.095			
	Zn - Zn	7.1	4.544	0.095			

Tabella 3.1 Parametri strutturali relativi all'ossido di zinco commerciale e sintetizzato

^aatomo che assorbe (A) - atomi retrodiffusori (Bs), ^bnumero di coordinazione N, ^cdistanza interatomic r, ^dfattore di Debye-Waller σ con la sua deviazione calcolata e ^eenergia di Fermi

Analisi morfologica e composizionale

La morfologia dei campioni sintetizzati è stata analizzata mediante misure di microscopia SEM. Contestualmente all'analisi SEM sono state condotte analisi EDXS, che hanno fornito informazioni relative alla composizione, integrate da analisi XPS ed elementari.

Le immagini SEM riportate dell'ossido di zinco ottenuto dopo lo stadio di riflusso mostrano la stessa morfologia in tutte le porzioni indagate. Esso appare costituito da forme globulari con dimensioni dell'ordine dei 0.5 micrometri, come evidenziato in figura 3.6. Queste unità risultano avere a loro volta un'omogenea distribuzione delle dimensioni e tendono ad aggregare fra loro lasciando degli interstizi che conferiscono un'elevato grado di porosità al materiale ed un'apparenza spugnosa.

L'immagine in fig. 3.7 è un particolare dell'immagine in fig. 3.6 Una singola unità risulta essere composta a sua volta da aggregati di dimensioni nanometriche,

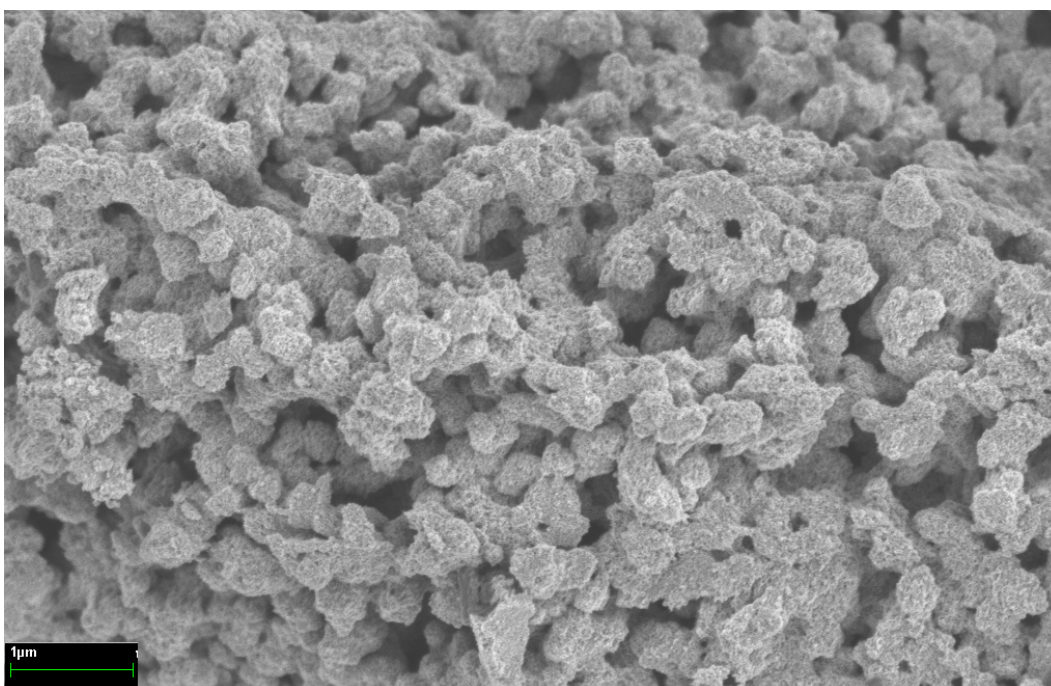


Figura 3.6 Immagine SEM di ossido di zinco

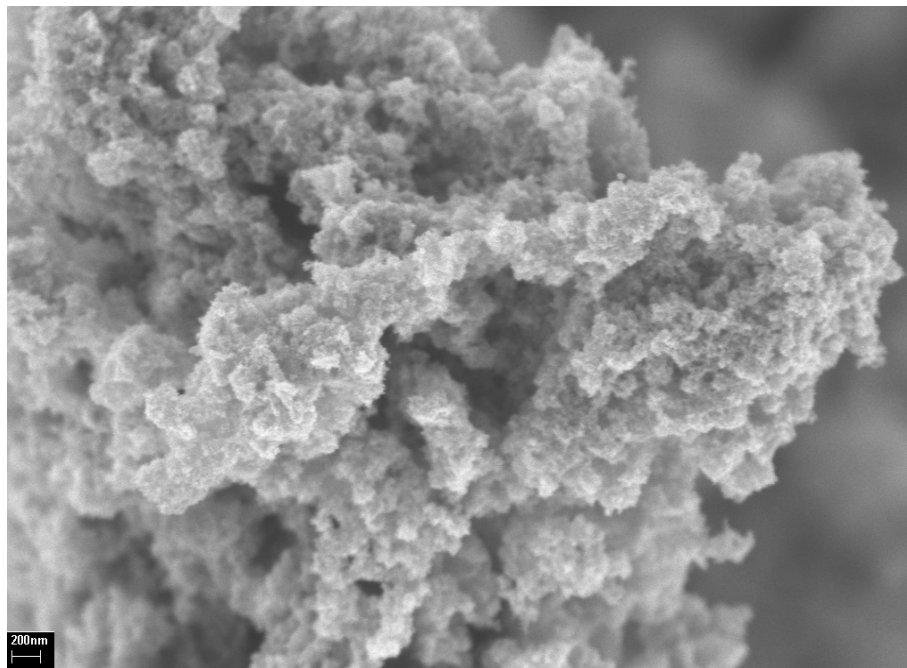


Fig.3.7 Particolare dell'immagine in fig.3

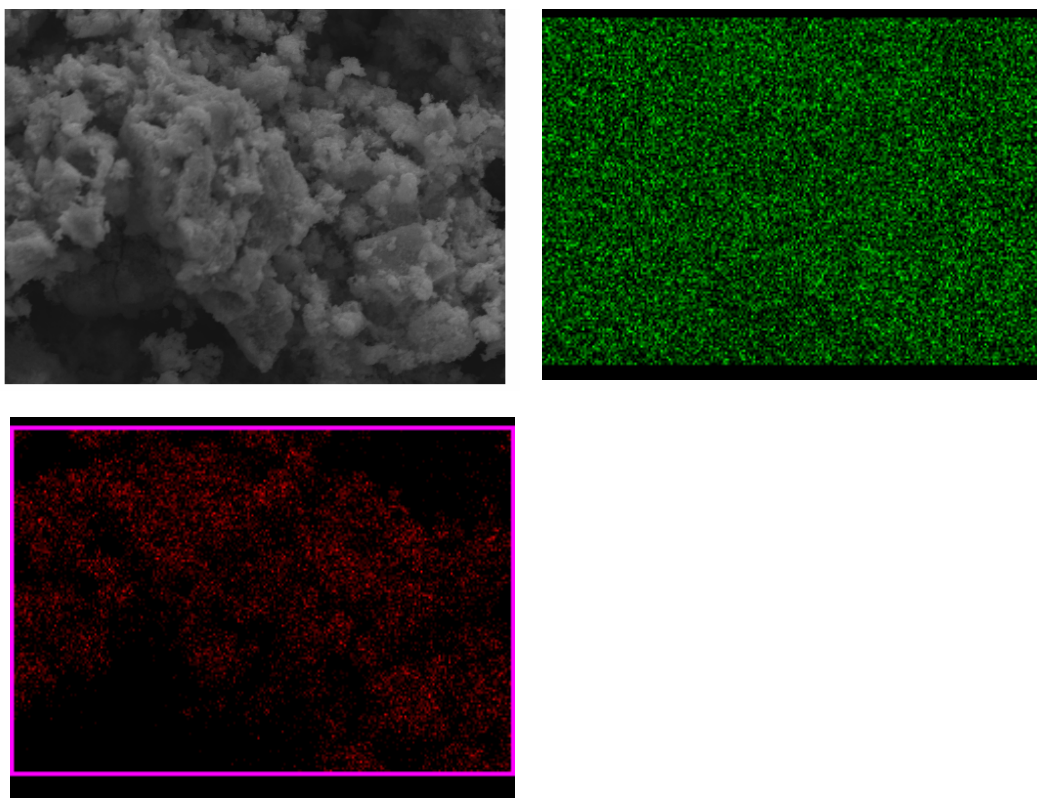


Figura 3.8 Immagine SEM dell'ossido di zinco con relative mappe composizionali:ossigeno(verde) e zinco (rosso)

Le misure SEM, tenuto conto dei risultati delle analisi TEM, evidenziano un'aggregazione macroscopica costituita da cristalliti singoli e distinti di dimensione nanometrica che aggregano ma non coalescono fra loro. Le mappe di composizione (fig. 3.8) relative a diverse zone del campione, ottenute tramite misure EDXS, rivelano un'effettiva omogeneità composizionale

Ulteriori analisi EDXS effettuate contestualmente alle misure TEM hanno permesso di ottenere anche valori indicativi delle percentuali atomiche degli elementi presenti. I valori dei rapporti fra le percentuali atomiche di ossigeno e zinco ricavati sono comprese fra 1.5 e 1.6. La percentuale atomica del carbonio è pari al 30% ed è attribuibile alla presenza di contaminanti, oltre che alla griglia sulla quale viene depositata la polvere dispersa. Le tabelle relative alle analisi EDXS sono state riportate in appendice A.4

Per quanto riguarda invece la composizione di superficie dell'ossido di zinco, sono state effettuate analisi XPS sui picchi dello zinco ($Zn\ 2p_{3/2}$), carbonio (C1s) e ossigeno (O1s). I valori delle energie di legame (*binding energy*) sono stati corretti per il caricamento attribuendo al picco del carbonio avventizio il valore di 284.6 eV.

Oltre al picco del carbonio avventizio, risultano altre due componenti, a 286.8 eV e a 289.2 eV, relative al carbonio in α al carbonile e al carbonio carbonilico dell'acetilacetato ancora coordinato in superficie. Per quanto riguarda l'ossigeno, a 530.4 eV cade il picco dell'ossido di zinco, a 531.6 gli atomi di ossigeno degli ossidrili presenti in superficie e infine a 532.4 eV l'ossigeno relativo alla contaminazione e all'acetilacetato coordinato. Il picco dello zinco cade a 1021.8 eV [Moulder *et al.* 1978]. In figura 3.9 vengono riportati i picchi XPS con le deconvoluzioni.

Il rapporto fra la percentuale in atomi di ossigeno e percentuale relativa degli atomi di zinco ricavato dall'analisi dei picchi assume valori compresi fra 1.8 e 1.9. Il valore sovrastechiometrico dell'ossigeno risulta in linea con la presenza di gruppi ossidrilici. Per quanto riguarda la percentuale di carbonio, il valore intorno al 20-30 % è tipico della presenza di carbonio avventizio. Il sodio non è stato rivelato, e questo conferma che la procedura di lavaggio del precipitato è efficace nella rimozione di ioni sodio derivanti dall'idrossido di sodio presenti in superficie.

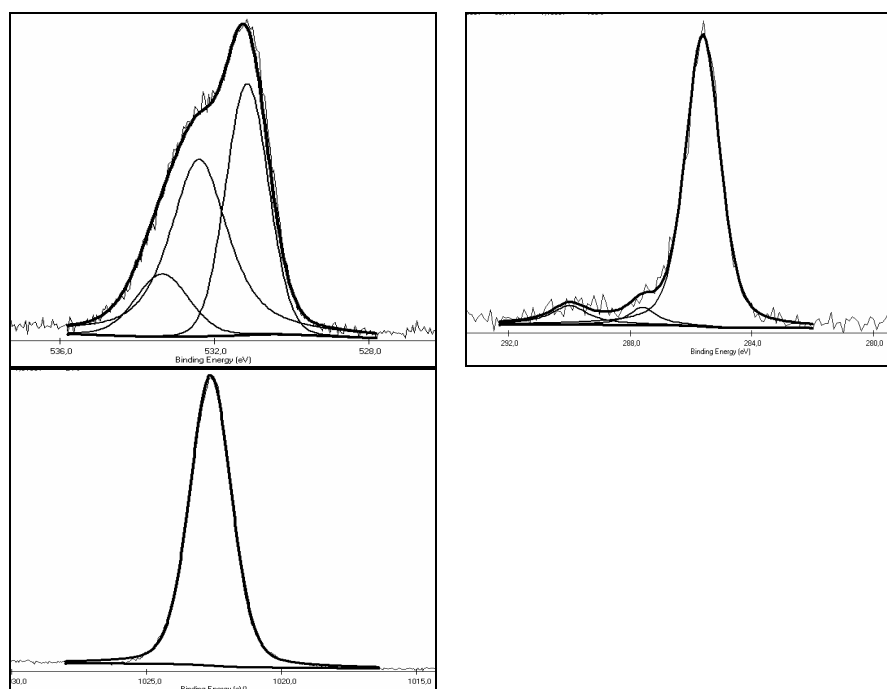


Figura 3.9 Deconvoluzione picchi XPS per ossido di zinco nanocristallino: O1s in alto a sx., C1s in alto a dx. e Zn2p_{3/2}. (ascissa: energia di legame/ eV; ordinata: conteggi /u.a.)

Sono state effettuate anche analisi elementari su diversi campioni sintetizzati nelle medesime condizioni sperimentali, allo scopo di determinare la composizione del prodotto massivo quantificando l'effettiva percentuale in massa di carbonio e idrogeno. Il carbonio risulta essere presente in una percentuale in peso compresa fra 0.95 e 1.4 mentre per quanto riguarda l'idrogeno il valore è compreso fra 0.42-0.45 %.

Sempre al fine di ottenere informazioni su eventuali prodotti volatili presenti sul prodotto, sono state condotte analisi termogravimetriche. Il termogramma in fig. 3.10 evidenzia una perdita di peso pari al 7% del peso totale. Fino a 240°C si riscontra una perdita del 3% dovuta alle molecole di acqua adsorbita.

Tra i 254°C e i 335°C si osserva una perdita di massa pari all'1% che può essere attribuita alla pirolisi di eventuali composti organici come l'acetilacetone presente in superficie.

A temperature maggiori dei 335°C si osserva la perdita del 4% circa che può essere attribuita alla deidrossilazione dei gruppi OH presenti in superficie

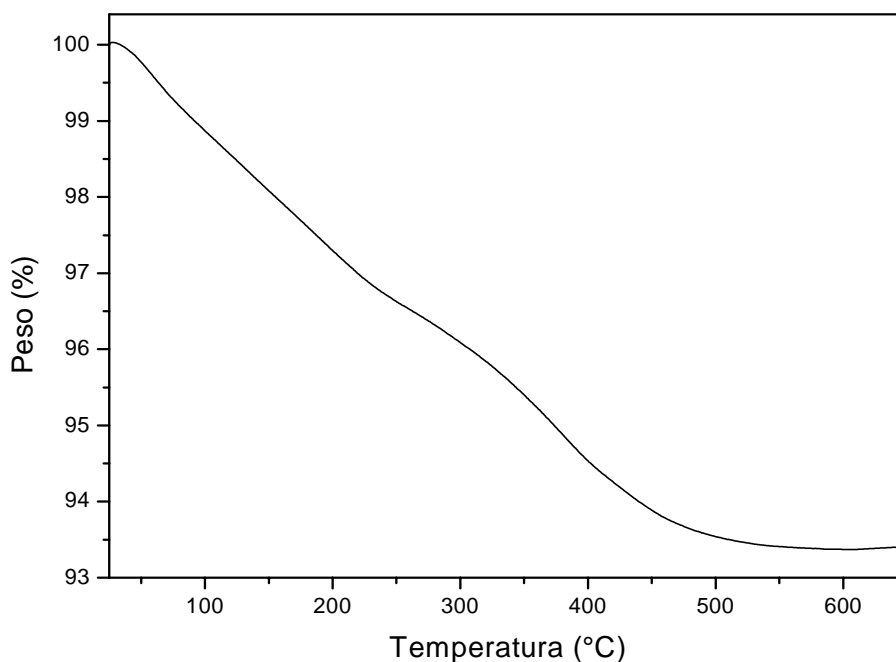


Figura 3.10 Termogramma della polvere di ZnO

La presenza di gruppi ossidrilici e di specie organiche adsorbite, è stata riscontrata mediante spettroscopia IR.

Lo spettro FT-IR (fig. 3.11) rivela la presenza del legante organico adsorbito in superficie. Sono presenti le due bande dell'acetilacetato coordinato a 1594 e a 1514 cm^{-1} [Fackler *et al.*1968].

Nella zona compresa fra i 3800 e i 3000 cm^{-1} si nota la banda allargata degli ossidrili e delle molecole di acqua adsorbiti in superficie.

Considerate le dimensioni nanometriche e la forma sferica dei singoli cristalliti e quindi la maggiore area superficiale rispetto ad un campione avente domini cristallini di dimensioni maggiori, è possibile prevedere un maggior numero di siti ossidrilici presenti in superficie che rende conto dell'intensità e della forma della banda a 3500 cm^{-1}

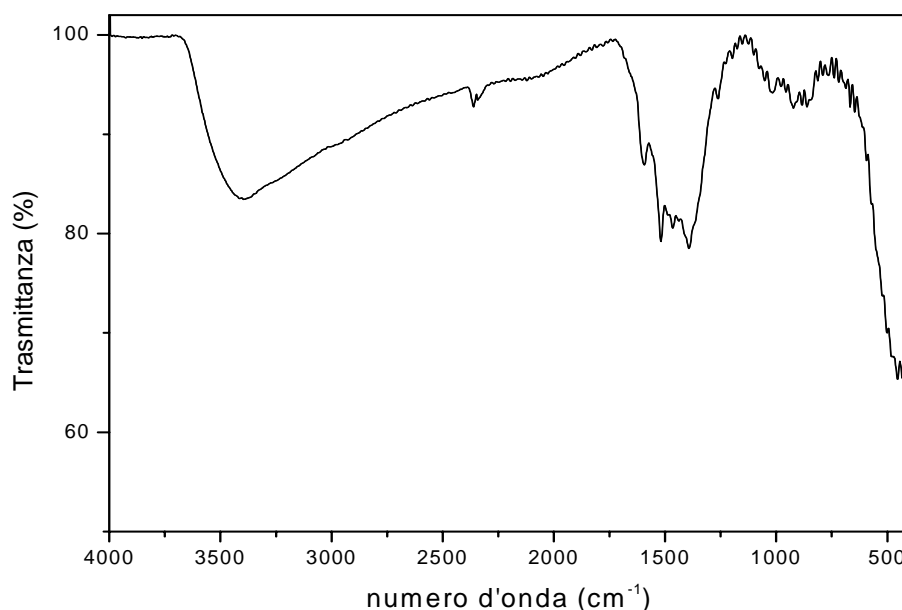


Figura 3.11 FT-IR dell'ossido di zinco

Nella regione compresa fra 1600 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} sono presenti parzialmente sovrapposte le bande a 1594 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} e 1394 cm^{-1} mentre la banda a 1261 cm^{-1} è presente come spalla. Le prime due bande sono relative allo stiramento C=O e C=C dell'acetilacetato coordinato al centro metallico. L'assorbimento a 1465 cm^{-1} è attribuibile allo stiramento C-CH₃ nell'acetilacetato di zinco che in letteratura è riportata a cadere a 1444 cm^{-1} [Fackler *et al.*, 1968].

Lo spostamento di 22 cm^{-1} verso energie maggiori è giustificato dal fatto che l'acetilacetato è coordinato a ioni zinco presenti alla superficie dell'ossido.

La banda a 1394 cm^{-1} è relativa ad un modo vibrazionale di *bending* del CH₃ dell'acetilacetato. Nel complesso zinco acetilacetato l'assorbimento è intenso e cade a 1403 cm^{-1} . Infine, la banda a 1261 cm^{-1} è stata assegnata all'accoppiamento fra il modo di stiramento del C=C e il modo di stiramento del C-CH₃ [Fackler *et al.* 1968].

Studi precedentemente riportati in letteratura descrivono la formazione di 2-idrossi 4,6-dimetil- acetofenone via condensazione di due molecole di acetilacetone, in presenza di due equivalenti di idrossido di sodio. E' stato

appurato poi che il 2 idrossi 4,6 dimetil acetofenone forma cristalli aghiformi e le soluzioni alcaline di questi ultimi presentano una colorazione arancio [Miller, 1977]

Le stesse condizioni di reazione sono presenti nella sintesi dell'ossido di zinco utilizzata in questo lavoro di tesi, per cui è ragionevole supporre che il 2-idrossi-4,6 dimetilacetofenone si formi durante la reazione fra zinco acetilacetato in presenza di due equivalenti di base. La presenza del centro metallico Zn^{2+} con ogni probabilità catalizza la reazione di condensazione.

Come osservato in seguito, strutture aghiformi sono presenti nel precipitato ottenuto prima dello stadio di riflusso.

Adsorbimento di piridina su ossido di zinco

La figura 3.12 mostra gli spettri ottenuti a temperatura ambiente dopo adsorbimento/desorbimento di piridina sul campione di ossido di zinco. Lo spettro acquisito dopo esposizione a piridina evidenzia una discreta interazione della piridina con la superficie dell'ossido. Nella regione dello spettro caratteristica dei modi di *stretching* della piridina (fig. 3.12a) si distinguono alcuni segnali a 1441, 1580, 1589, 1611 cm^{-1} . Il confronto con i dati riportati in tabella 3.1 suggerisce la presenza di differenti specie di piridina. I segnali più intensi dello spettro sono quelli relativi alla piridina *liquid-like* (1441 cm^{-1} e spalla a 1580 cm^{-1}) e a quella interagente tramite legami a idrogeno (1589 cm^{-1}). L'interazione della piridina tramite legami a idrogeno è confermata anche da un segnale (3686 cm^{-1}) nella regione degli *stretching* O-H (fig. 3.12b). Il contributo a 1611 cm^{-1} è caratteristico del modo 8a della piridina coordinata ai siti acidi di Lewis (cationi coordinativamente insaturi).

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

Tabella 3.2 Modi vibrazionali della piridina

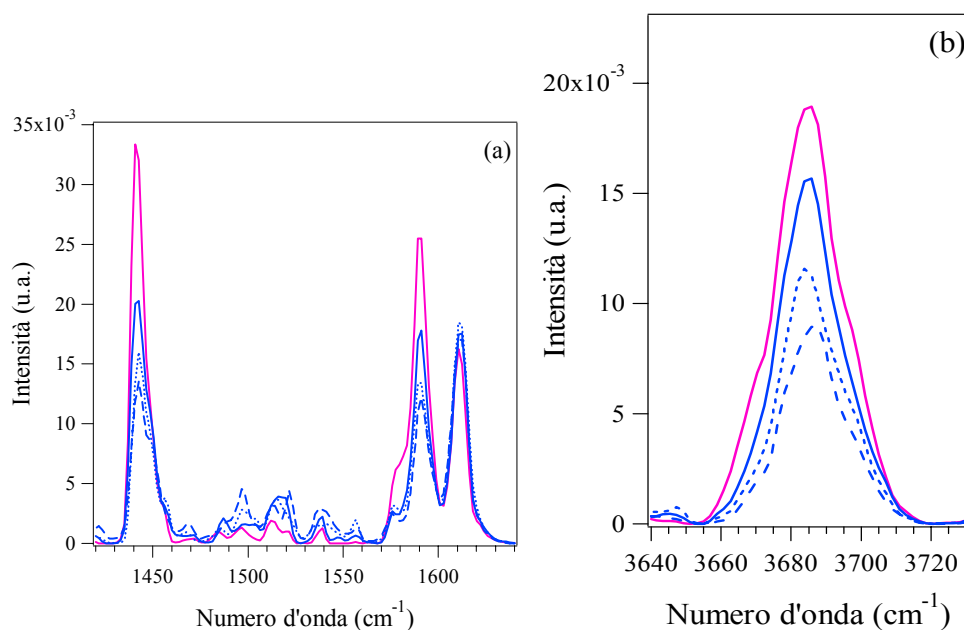


Figura 3.12 Spettri DRIFT del ZnO ottenuti a RT dopo esposizione a piridina+Ar (—) e successiva evacuazione con Ar per (—) 7 min, (····) 15 min e (----) 25 min. (a) Regione tra 1420 - 1640 cm^{-1} ; (b) regione tra 3640 – 3730 cm^{-1} .

Appena si fa fluire argon per qualche minuto, si osserva una rapida diminuzione dei segnali relativi alla piridina che non ha interagito (*liquid-like*) e alla piridina interagente tramite legame a idrogeno. Il contributo relativo alla piridina coordinata ai siti acidi di Lewis non mostra cambiamenti significativi neanche dopo 25 min in flusso di Ar. Questo comportamento suggerisce che si tratti di siti acidi di Lewis molto forti, quali appunto gli atomi di zinco coordinativamente insaturi presenti in superficie.

3.2 Caratterizzazione di ossido di zinco ottenuto in 1,3 propandiolo

Analisi strutturale

Questa procedura di sintesi è stata intrapresa allo scopo di verificare se la maggiore viscosità e densità del glicole propilenico rispetto all'etanolo potessero

influenzare le dimensioni dei cristalliti. Le immagini acquisite tramite microscopia TEM riportate in figura 3.13 mostrano cristalliti di forma sferica con una distribuzione stretta delle dimensioni ed un'elevata omogeneità nella forma. I cristalliti non presentano coalescenza ma tendono ad aggregare, come si può osservare dall'immagine che rappresenta una veduta d'insieme dei nanoaggregati riportata in fig. 3.14

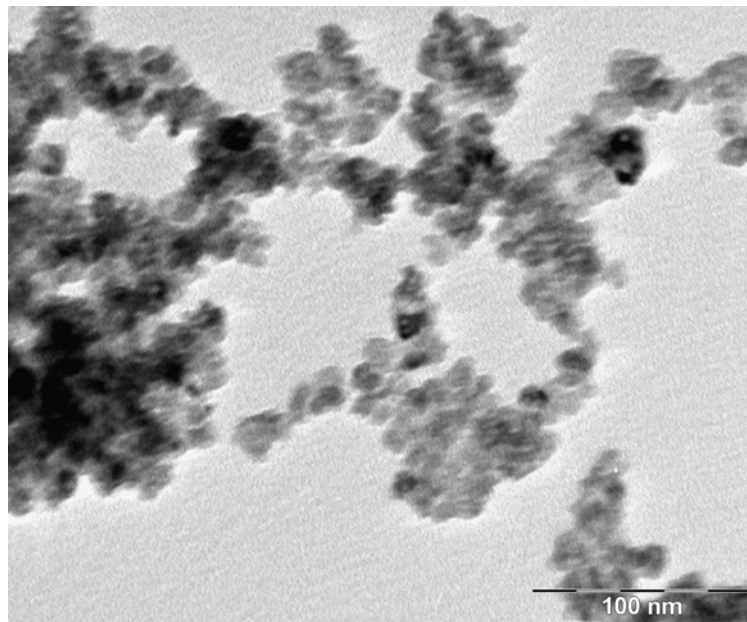


Figura 3.13 Immagine TEM acquisita su polveri di ossido di zinco precipitato da glicole propilenico

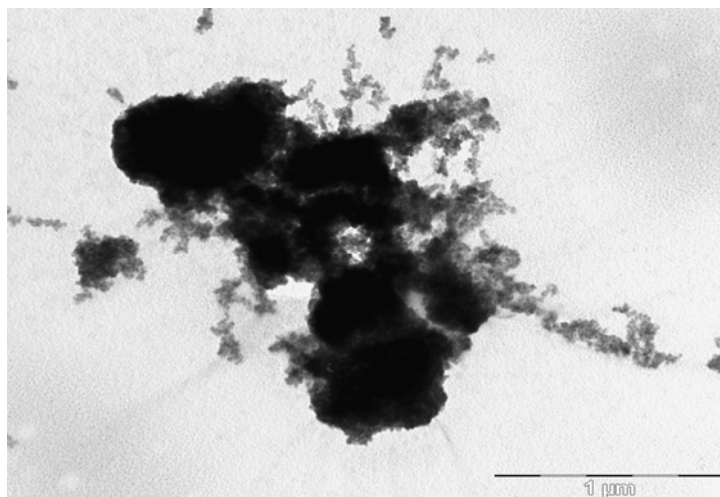


Figura 3.14 Veduta d'insieme di una porzione della polvere di ossido di zinco ottenuto da glicole propilenico

I nanocristalliti hanno un diametro medio di 10 ± 4 nm. Il diametro medio dei cristalliti calcolato con la relazione di Scherrer (diffratogramma riportato in appendice) risulta essere 9.5 ± 0.8 nm.

I valori di 9.5 ± 0.8 nm dei cristalliti ottenuti dal glicole e di 8.7 ± 1.5 nm di quelli ottenuti dall'etanolo sono molto prossimi nonostante la maggiore viscosità del glicole avrebbe dovuto indurre la formazione di particelle di diametro minore. E' assai probabile che tale effetto sia stato bilanciato dalla maggiore acidità del glicole.

Caratterizzazione morfologica e composizionale.

Le percentuali atomiche relative alla superficie dell'ossido di zinco ricavate dall'analisi XPS risultano essere: 22.6 in carbonio, 45.4 in ossigeno e 31.9 in zinco. Il sodio è assente. Il rapporto fra ossigeno e zinco è pari a 1.4.

Il picco del carbonio presenta due componenti, oltre al carbonio avventizio: a 286.1 eV cade il carbonio in α al carbonile dell'acetilacetato mentre a 288.6 eV cade il carbonio carbonilico. A 532.4 eV è l'ossigeno relativo alla contaminazione e all'acetilacetato coordinato, il picco dell'ossido di zinco cade a 530.4 eV e a 531.4 si trovano gli ossidrili presenti in superficie. Il picco dello zinco cade a 1021.6 eV [Moulder *et al.* 1978].

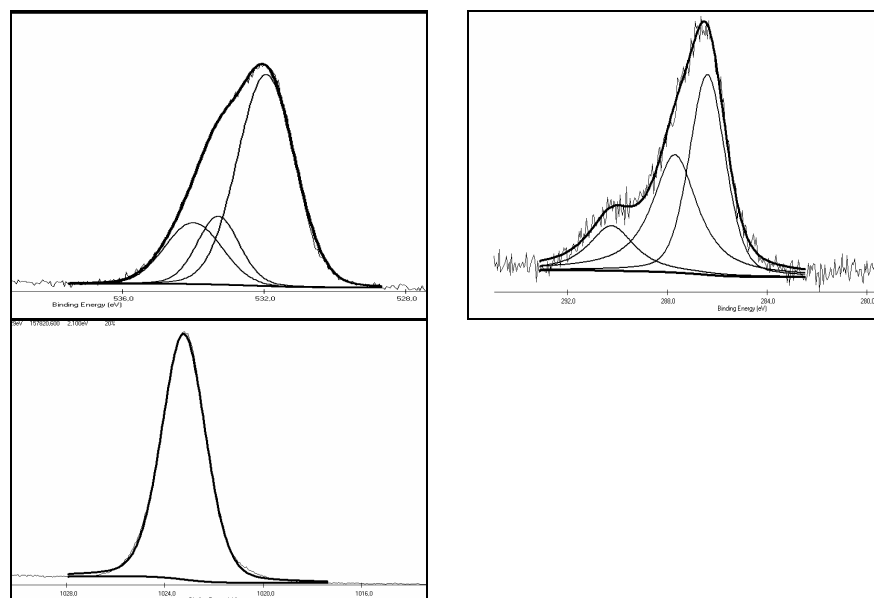


Figura 3.15 Picchi XPS relativi all' ossido di zinco ottenuto da glicole propilenico: O1s (in alto a sx), C1s (in alto a dx), e Zn2p_{3/2} (ascissa: energia di legame/ eV; ordinata: conteggi /u.a.)

Le analisi EDXS effettuate contestualmente all'acquisizione delle immagini TEM rivelano un rapporto atomico O/Zn di 1.5.

Le analisi elementari mostrano carbonio e idrogeno in percentuali in massa pari a 0,84 e a 0.51 rispettivamente, confermando il basso grado di contaminazione del prodotto ottenuto.

La presenza di eventuali specie organiche adsorbite in superficie è stata studiata mediante spettroscopia FT-IR che ha ancora una volta mostrato le bande relative al legante coordinato.

3.3 Caratterizzazione del precipitato ottenuto prima dello stadio di riflusso.

In fig. 3.16 sono riportati gli spettri del precipitato prima del riflusso (b), dello zinco acetilacetato precursore (c) e dell'ossido di zinco ottenuto dopo lo stadio di riflusso (a).

Il precipitato ottenuto prima dello stadio di riflusso presenta una banda allargata intorno ai 3500 cm^{-1} relativa a molecole di acqua adsorbita. La banda è attribuibile allo stiramento dei gruppi ossidrilici presenti alla superficie.

Le bande di assorbimento a 1591 cm^{-1} , 1512 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} , 1259 cm^{-1} , 1196 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} corrispondono agli assorbimenti dello zinco acetilacetato [Fackler *et al.* 1968].

Le bande dell'anione acetilacetato presenti nello spettro del precipitato prima dello stadio di riflusso possono derivare dall'anione adsorbito in superficie oppure possono essere parte della struttura cristallina del precipitato.

Sono state condotte analisi XRD (fig. 3.17) sul composto in questione partendo da bassi angoli e il relativo diffrattogramma mostra che il composto presenta una serie di riflessi attribuibili in parte all'ossido di zinco *wurtzite* e ad un altro composto non ancora ben definibile.

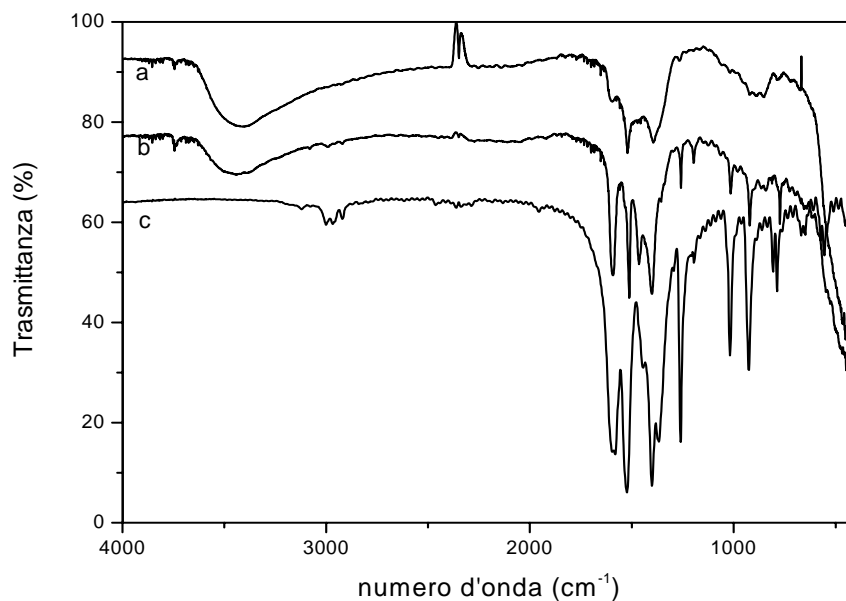


Figura 3.16 Spettri FT-IR relativi a : zinco acetilacetato (c), ossido di zinco dopo un'ora di riflusso (a) e precipitato isolato prima della fase di riflusso (b).

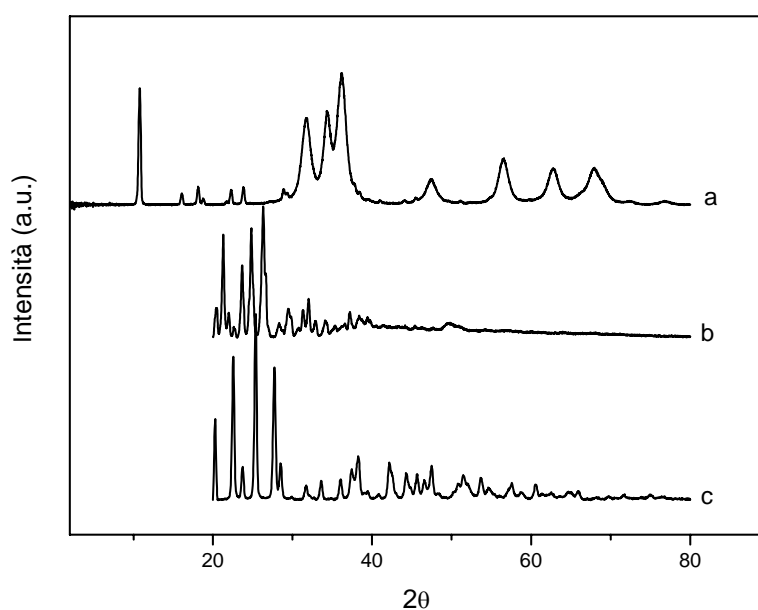


Figura 3. 17 XRD del precipitato prima del riflusso (a)ZnO prima riflusso, (b) Zn(acac)₂ e (c) Zn(AcO)₂*2H₂O

Le immagini SEM acquisite sul precipitato rivelano la presenza di strutture aghiformi (fig. 3.17) le cui analisi EDXS con le relative mappature composizionali confermano la presenza di carbonio e ossigeno e l'assenza di zinco (fig. 3.18).

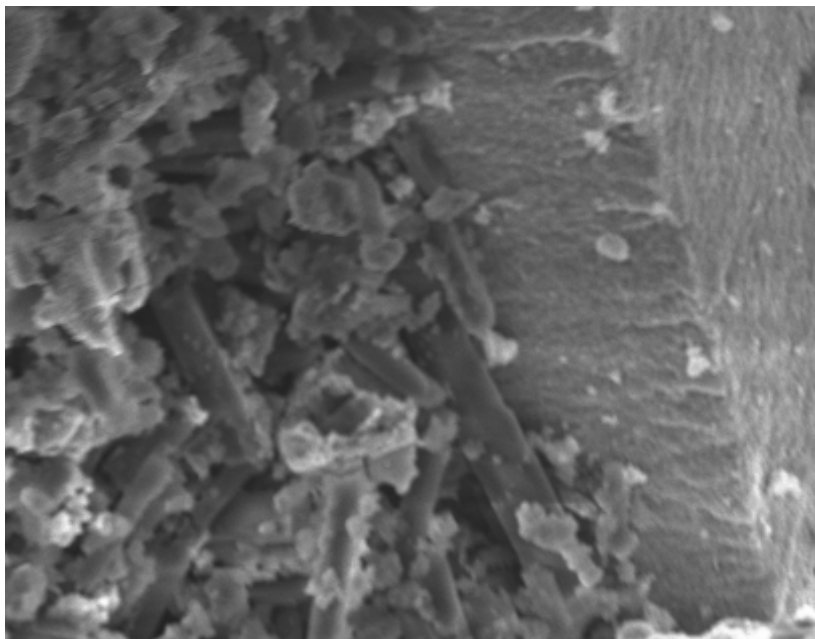


Figura 3. 18a Immagine SEM (scala (cm) $1: 2.0 \cdot 10^{-4}$) sul precipitato ottenuto prima dello stadio di riflusso

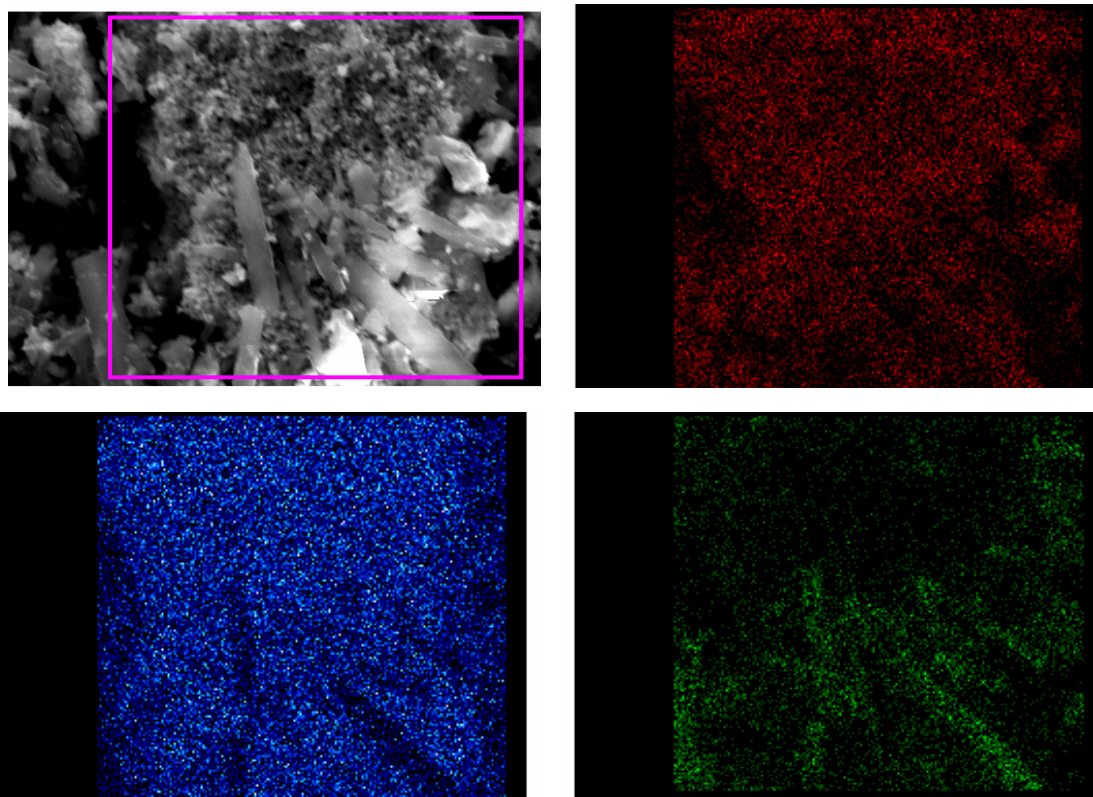


Figura 3.18b Immagine SEM (scala (cm) $1: 3.5 \cdot 10^{-4}$) e relative mappe composizionali: blu, zinco; verde, carbonio; rosso, ossigeno

Tramite le analisi XPS, sono state ricavate le percentuali atomiche di carbonio, ossigeno e zinco. Il rapporto O/Zn risulta 4.2 per entrambi i campioni. I valori delle singole percentuali sono riportati in appendice.

Il picco XPS del carbonio presenta 5 componenti a 290.2 eV, 289 eV, 288 eV, 286 eV e : è evidente che, oltre al carbonio di contaminazione, sono presenti diverse specie organiche in superficie. L'ossigeno presenta due picchi a 531.8 eV, e 530.3 eV: quest'ultimo è relativo allo zinco nell'ossido di zinco mentre i primi due sono relativi all'ossigeno presente nei contaminanti. Lo zinco cade a 1022.3 eV [Moulder *et al.* 1978].

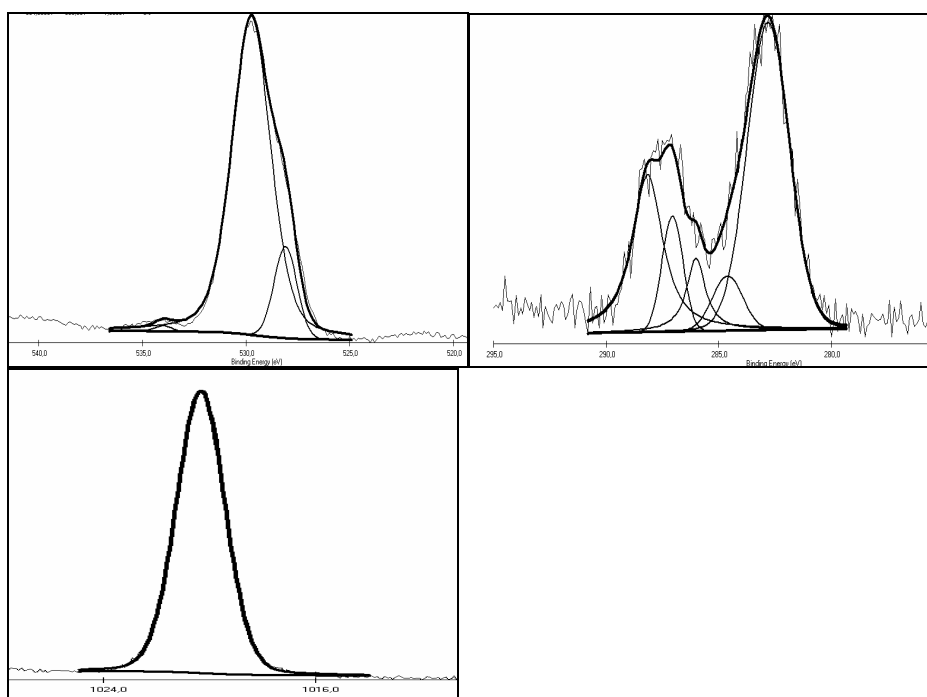


Figura 3.19 Picchi XPS relativi a O1s in alto a sx, C1s in alto a dx., e Zn2p3/2
(ascissa: energia di legame/ eV; ordinata: conteggi /u.a.)

Le analisi elementari condotte sulle polveri indicano che il carbonio è presente con una percentuale in peso oscillante fra il 24% e il 16% e il rapporto fra carbonio e idrogeno assume un valore pari a 7.8.

L'analisi termogravimetrica riportata in figura 3.20 mostra a 258 °C una perdita del 42 % della massa inizialmente presente

La notevole perdita di massa deriva probabilmente dalla pirolisi del contaminante derivante dall'acetilacetato presente nel precipitato prima dello stadio di riflusso.

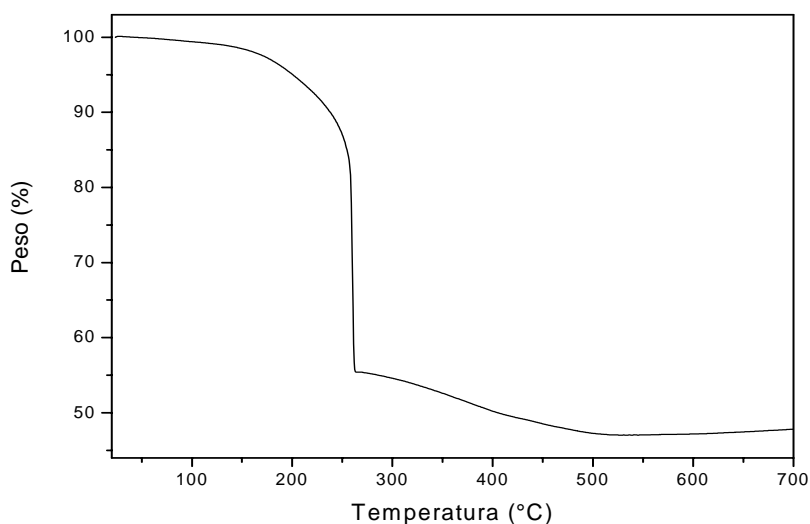


Figura 3.20 Termogramma della polvere isolata prima dello stadio di riflusso

Al fine di monitorare l'evoluzione del precipitato durante lo stadio di riflusso, è stato isolato il solido dopo: 5', 15', 35', 50', 60' calcolati a partire dall'aggiunta dei due equivalenti di base.

In figura 3.21 vengono riportati gli spettri FT-IR per tre campioni isolati dopo 5'(b), 35'(c) e 60'(d) e del precipitato isolato immediatamente dopo l'aggiunta dei due equivalenti di base. L'analisi FT-IR evidenzia come dopo 35' di reazione a riflusso il precipitato risulta essere quello che corrisponde all'ossido di zinco.

Dallo spettro b) è stato osservato che, dopo 5' dall'aggiunta di base, è ancora presente l'acetilacetato coordinato al centro metallico. E' inoltre presente la banda allargata a 3500 cm^{-1} (vedere discussione relativa allo spettro FT-IR dell'ossido di zinco precipitato da etanolo).

Le bande del legante diventano progressivamente più allargate e sempre meno intense durante l'evolvere dello stadio di riflusso.

Sono stati acquisiti i diffrattogrammi relativi ai solidi isolati dopo 15' e dopo 50', riportati in figura 3.22.

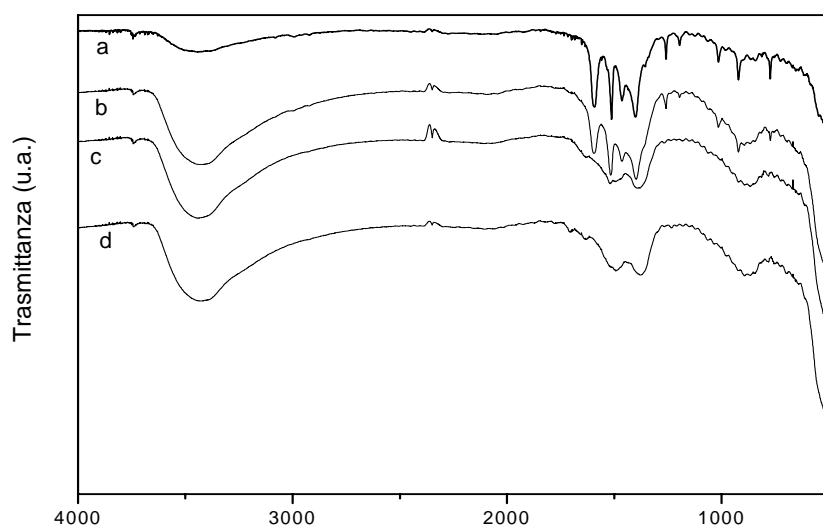


Figura 3.21 Spettri FT-IR dei solidi isolati dopo a) subito dopo l'aggiunta, b) dopo 5', c) dopo 35' d) dopo 60'

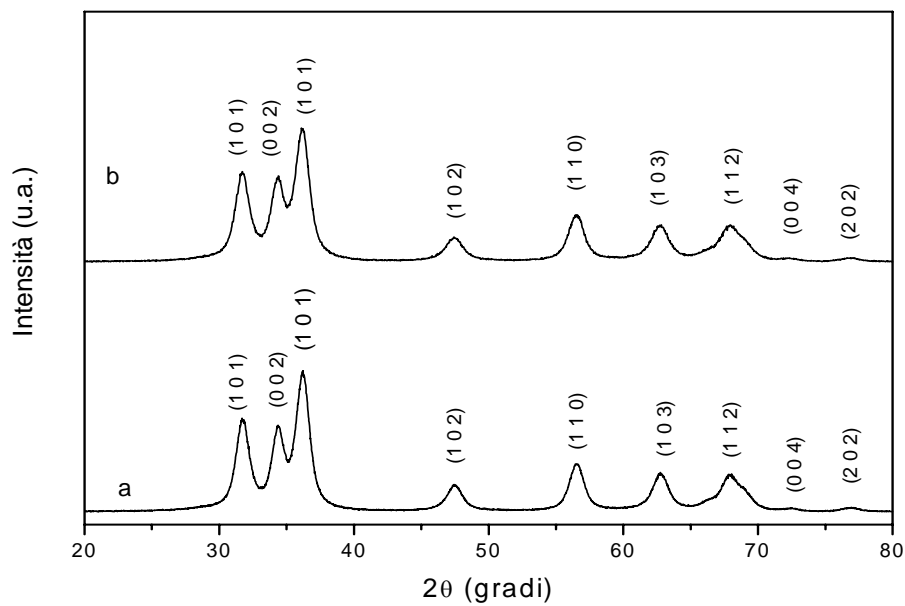


Figura 3. 22 Diffrattogrammi di campioni isolati dopo : a) 15' e b) 55'

I riflessi sono stati indicizzati con ossido di zinco *wurtzite* [Banca Dati JCPD, 36-1451]. E' possibile concludere che già dopo 15' di reazione a riflusso l'ossido di zinco è presente come unica fase cristallina.

Nella figura 3.23 è riportato il diametro dei cristalliti in funzione del tempo di riflusso.

Il diametro medio calcolato risulta essere pari a $7.2 \pm 0,2$ nm appena isolato il precipitato, dopo 15' è risultato di 7.9 ± 0.9 nm, dopo 50' di 8.3 ± 0.8 nm mentre dopo 60' di $8.9 \pm 0,6$ nm.

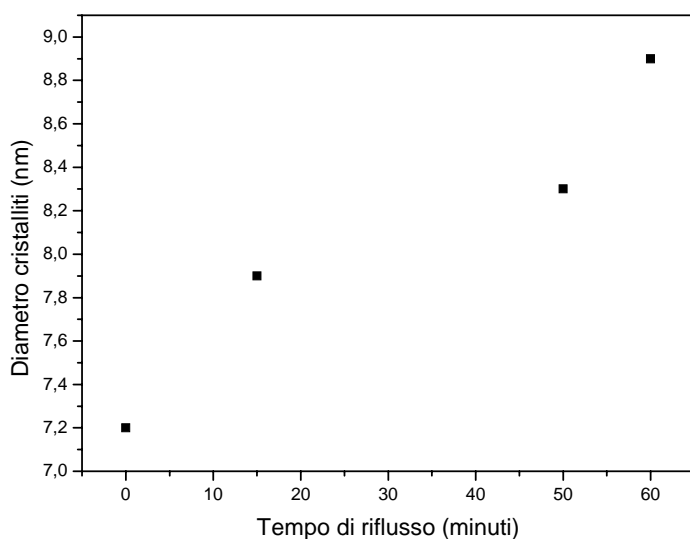


Figura 3.23 Andamento del diametro dei cristalliti in funzione del tempo di riflusso

All'aumento delle dimensioni si abbina la diminuzione del contaminante.

Sono state acquisite immagini TEM sulle polveri isolate dopo 15' e dopo 35' in fig. 3.24 (b) e (a)

Osservando le immagini (b) è possibile riscontrare una maggiore tendenza verso l'aggregazione per quanto riguarda l'ossido di zinco isolato dopo 15' rispetto al solido isolato 20' dopo.

Entrambi i campioni presentano una distribuzione omogenea delle dimensioni e della forma dei nanoaggregati. Il valore del diametro medio dei cristalliti è pari a 8.8 ± 3.3 nm per quanto riguarda l'ossido di zinco isolato dopo 35' e 8.1 ± 3.5 per il campione prelevato dopo 15'

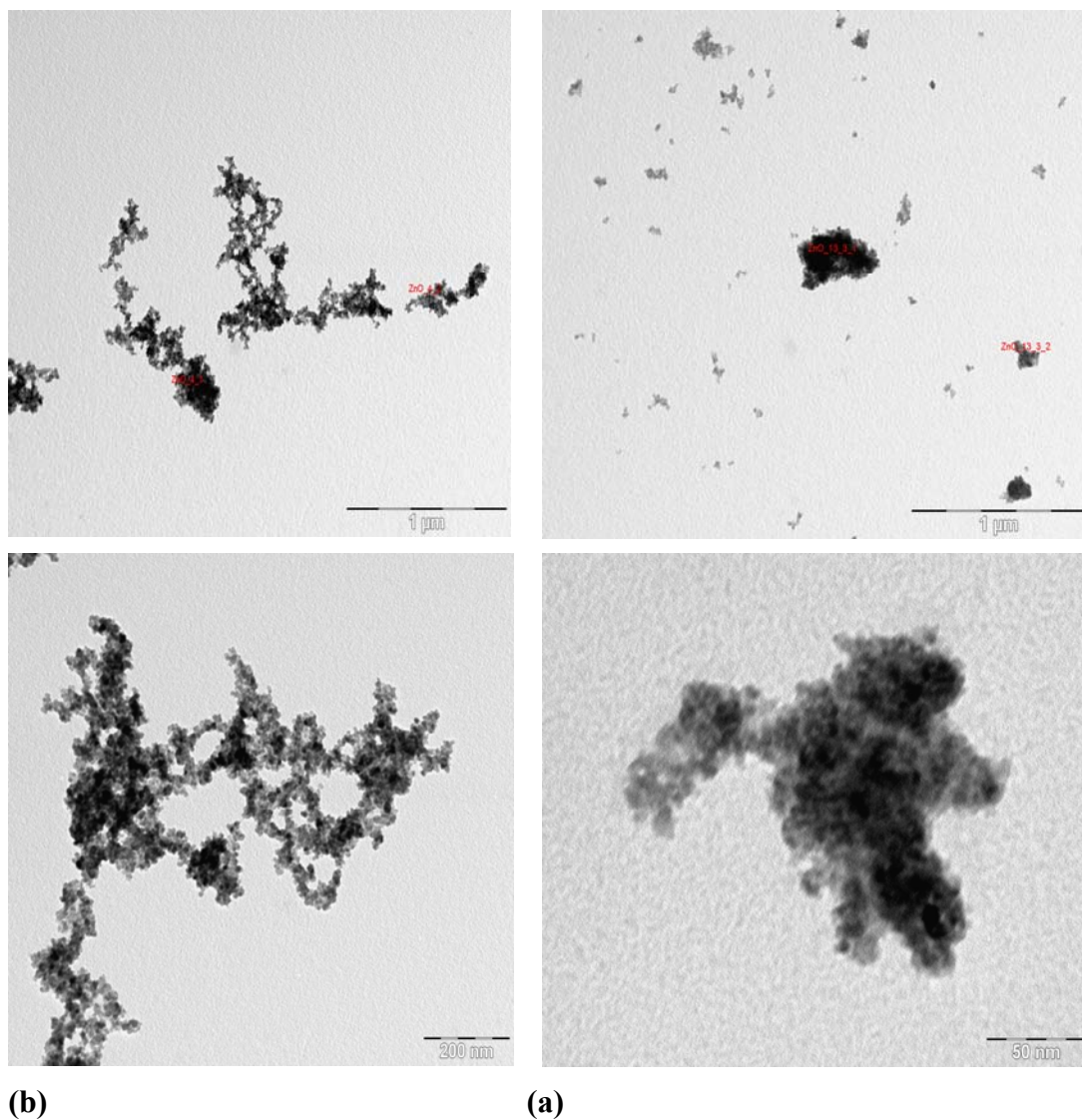


Figura 3. 24 Immagini TEM della polvere isolata dopo: (a) 15' dopo l'aggiunta di due equivalenti di base, l'immagine in alto rappresenta una veduta d'insieme degli aggregati, b) 35' dopo l'aggiunta della base, l'immagine in alto rappresenta una veduta d'insieme degli aggregati

3.4 Reazione fra zinco acetilacetato e idrossido di sodio: evoluzione dell'intorno chimico dello ione zinco in presenza della base.

Allo scopo di comprendere il meccanismo di reazione fra acetilacetato di zinco e idrossido di sodio, misure di assorbimento XAFS sono state effettuate su soluzioni contenenti i due reagenti in maniera tale da poter rilevare la presenza di eventuali specie polinucleari di zinco, studiando l'intorno chimico del metallo.

Infatti, come riportato in letteratura per l'acetato di zinco diidrato, le specie polinucleari sono i precursori molecolari responsabili dei primi stadi di nucleazione e crescita di nanoparticelle di ossido di zinco [Casarin *et al.*, 1991, Spanhel 2006].

La formazione di specie contenenti ponti zinco-ossigeno del tipo $Zn_4O(RCOO)_6$ e $Zn_{10}O_4(RCOO)_{12}$ [Tokumoto *et al.*, 2003, Spanhel 2006] avviene lasciando per tre ore il precursore a riflusso in etanolo a 80°C, in assenza o in presenza di una minima quantità di base. Successivamente, dopo l'aggiunta di uno o due equivalenti di base, le specie polinucleari condensano formando sospensioni colloidali di ossido di zinco [Spanhel *et al.* 1991, Meulenkamp 1998, Briois *et al.* 2006].

Le misure di assorbimento XAFS sono state acquisite su due tipologie di sistemi, alla soglia del guscio K dello zinco (9659 eV):

- soluzioni contenenti un'aliquota fissa di idrossido di sodio (rapporto molare idrossido di sodio-zinco pari a 0.016), lasciate a riflusso per 4 ore, per monitorare eventuali variazioni della geometria di coordinazione locale nel tempo
- soluzioni contenenti aliquote diverse di idrossido di sodio e mantenute a 80°C, in maniera tale da verificare l'effetto della concentrazione della base.

Non è stato possibile studiare il sistema nelle medesime condizioni di sintesi dell'ossido di zinco nanocristallino (sez.5.1), cioè in presenza di due equivalenti di base, in quanto l'acetilacetato di zinco presente con idrossido di sodio in rapporti molari maggiori di 0,016 tende a formare un precipitato biancastro. Questo fatto giustifica la scelta del rapporto molare idrossido di sodio-zinco pari a 0.016. E' stato comunque ritenuto opportuno effettuare misure XAFS in queste condizioni sperimentali al fine di avere almeno un' idea indicativa del meccanismo di reazione.

L' acetilacetato di zinco solido è stato confrontato con le sue soluzioni in etanolo, in assenza di base senza reflusso e in presenza di base dopo un tempo di reflusso di 4 ore. Dalla trasformata di Fourier dello spettro del solido è stata osservata la presenza di un guscio di atomi di ossigeno alla distanza di circa 2 Å dallo zinco. Lo stesso guscio è presente nelle due soluzioni di precursore analizzate (l'una contenente il solo precursore, l'altra contenente il precursore e la base), e il valore della distanza è molto simile a quello del solido.

Il secondo guscio è stato interpolato considerando gli atomi di carbonio come centri retrodiffusori aventi numero di coordinazione pari a 4 e distanza dall'atomo di zinco di circa 2.9 Å

Un altro guscio è costituito da atomi di zinco aventi numero di coordinazione 2 e distanti 3.2 Å

Lo zinco acetilacetato anidro in forma trimerica presenta una geometria ottaedrica distorta [van Niekerk *et al.*,1953; Cotton *et al.*,1968]. Una stima della geometria del complesso in soluzione risulta molto difficile, quindi non è possibile stabilire con certezza se la geometria di coordinazione in soluzione resta quella dell'ottaedro distorto del solido oppure varia dopo la dissoluzione. Tuttavia risulta importante sottolineare che fra la soluzione del solo precursore e la soluzione del precursore contenente la base dopo 4 ore di reflusso non sono stati riscontrati cambiamenti. Per questo motivo non sono stati analizzati gli spettri registrati a tempi di reflusso minori di 4 ore.

Inoltre, visto che gli spettri delle soluzioni contenenti aliquote diverse di idrossido di sodio non evidenziavano cambiamenti rispetto al precursore, non sono state eseguite le interpolazioni EXAFS relative a questi esperimenti. In appendice vengono riportate le funzioni EXAFS relative a questa tipologia di esperimento.

Le soluzioni contenenti il solo precursore e il precursore con idrossido di sodio sono state interpolate con un terzo guscio formato da atomi di zinco e il fattore di Debye-Waller indica il maggior disordine rispetto al precursore solido. Le funzioni EXAFS in funzione dello spazio reciproco k e le relative trasformate di Fourier nel dominio r sono rappresentate in fig. 3.25

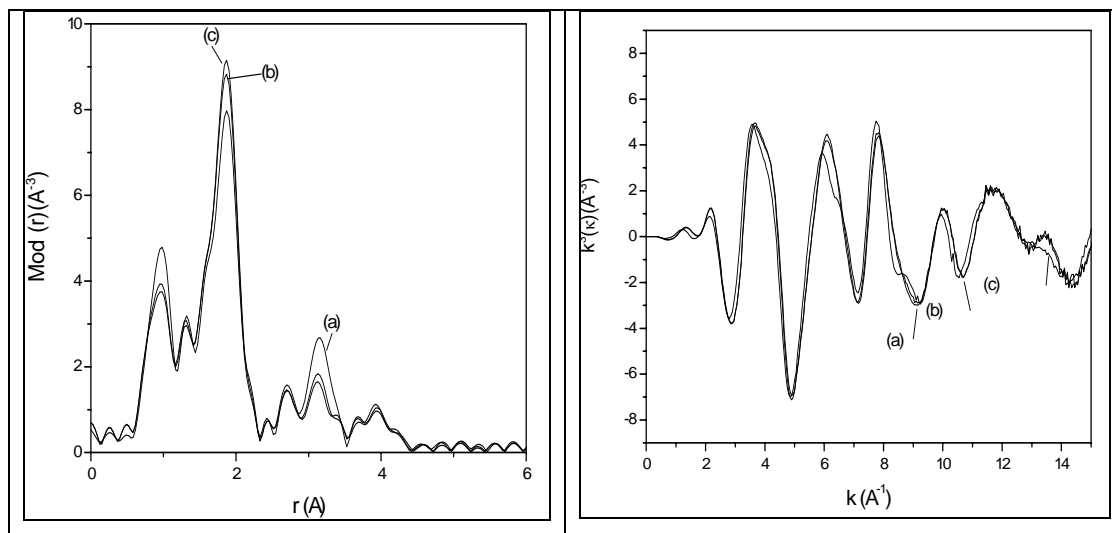


Figura 3.25 Funzioni EXAFS in funzione dello spazio reciproco k e relative trasformate di Fourier nel dominio r : a) $\text{Zn}(\text{acac})_2$, b) $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in EtOH, in seguito all'aggiunta di base, c) $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in EtOH

Nel caso della soluzione contenente un'aliquota fissa di idrossido di sodio in rapporto molare idrossido di sodio-zinco pari a 0.016, gli spettri di assorbimento nell'UV-Vis fig. 3.26 acquisiti durante il tempo di reflusso dimostrano l'effettiva formazione di nanoparticelle di ossido di zinco, dopo circa 90' minuti dall'aggiunta della base a 80°C, nonostante le misure EXAFS non rivelino cambiamenti. E' possibile calcolare le dimensioni medie delle nanoparticelle utilizzando l'espressione derivata con il metodo di Brus [Brus 1986; Searson 1998].

Le soglie di assorbimento sono state calcolate per gli spettri a 200' (a), 260' (b), 290'(c) e da queste sono stati ricavati i valori del diametro delle nanoparticelle, risultati essere di circa 5 nm.

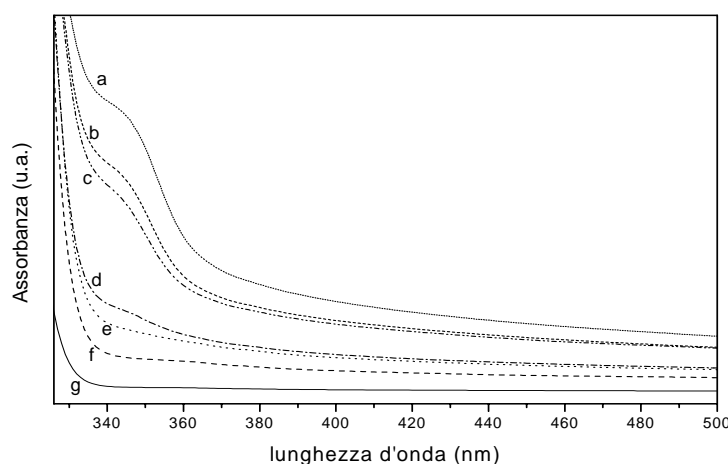


Figura 3.26 Spettri di assorbimento nell'UV-Vis di una soluzione di zinco acetilacetato contenente idrossido di sodio registrati in funzione del tempo: a) 290', b) 260', c) 230', d) 110', e) 80', f) 50', g) 0'.

Studi riportati lavori in letteratura nei quali è stato adottato e descritto il metodo di assorbimento nell'UV-Vis per monitorare la cinetica di crescita di nanoparticelle riguardano la formazione di ossido di zinco a partire da acetato di zinco come precursore in presenza di uno o due equivalenti di idrossido di sodio [Searson *et al.* 1998; Spanhel *et al.* 1991; Bahneman *et al.* 1987, Meulekamp 1998] mentre non sono disponibili dati relativi alla sintesi utilizzando acetilacetato di zinco. Basandosi sul metodo appena citato, per confronto è stato studiato il comportamento dell'acetato in presenza di due equivalenti di base, nelle stesse condizioni sperimentali in cui l'acetilacetato con la base forma l'ossido di zinco per precipitazione. In appendice vengono riportati i valori del raggio medio delle nanoparticelle in funzione del tempo di riflusso e gli spettri di assorbimento UV-Vis registrati.

La diversa reattività dei due diversi precursori nei confronti della base è evidente: nel caso dell'acetato, dopo l'aggiunta di due equivalenti di idrossido di sodio si ottiene una soluzione trasparente che tende a diventare opalescente durante il tempo di riflusso a 80°C mentre per l'acetilacetato precipita un solido biancastro dopo l'aggiunta di una quantità di base di due ordini di grandezza inferiori.

I valori del raggio delle nanoparticelle ottenuti da acetato di zinco e due

equivalenti di base sono invece confrontabili con i valori ottenuti a partire da acetilacetato di zinco e due equivalenti di acqua, a parità di tempo di riflusso e temperatura. In appendice sono riportati gli spettri di assorbimento UV-Vis e i valori del raggio delle nanoparticelle relativi alla reazione fra acetilacetato di zinco e acqua.

Il confronto fra questi due sistemi rappresenta un'ulteriore conferma della diversa reattività dell'acetato di zinco rispetto all'acetilacetato di zinco: i tempi di crescita delle nanoparticelle per quest'ultimo precursore, a parità di temperatura e tempi di riflusso, diventano confrontabili con i risultati ottenuti per l'acetato di zinco in assenza di base e in presenza di acqua.

Al fine di monitorare in modo qualitativo il procedere della reazione fra idrossido di sodio e zinco acetilacetato, l'intensità della banda IR dell'acetilacetato a 1590 cm^{-1} è stata rapportata a quella di una banda che rimane pressoché inalterata, nella fattispecie la banda centrata a 1070 cm^{-1} dell'etanolo.

Considerando il rapporto fra l'area della banda a 1590 cm^{-1} relativa allo stiramento del C=O dell'acetilacetato (vedere appendice) e la banda centrata a 1070 cm^{-1} caratteristica dell'etanolo, è stato osservato che esso diminuisce all'aumentare dell'aliquota di idrossido di sodio aggiunta. Una volta aggiunti i due equivalenti di base, lo spettro FT-IR registrato sulla soluzione surnatante evidenzia una banda a 1622 cm^{-1} relativa allo stiramento carbonio-ossigeno della forma enolica dell'anione acetilacetato non più coordinato e due bande di stiramento C=O a 1704 cm^{-1} e 1727 cm^{-1} relative alla forma chetonica dell'acetilacetone.

Confrontando i risultati ottenuti dall'analisi EXAFS e quelli ricavati utilizzando la spettroscopia di assorbimento nell'UV-Vis e infrarossa, è ragionevole ipotizzare che, durante la reazione fra acetilacetato di zinco e idrossido di sodio, la geometria di coordinazione per il centro metallico non varia al variare della specie che lo coordina. Tuttavia l'UV-Vis evidenzia la formazione di nanoparticelle in seguito alla fase di riflusso, quindi in base a questa osservazione le misure EXAFS dovrebbero evidenziare la geometria di coordinazione dello zinco nell'ossido di zinco. E' plausibile un'altra spiegazione che nega l'ipotesi relativa al mantenimento della geometria di coordinazione durante la reazione: i risultati ottenuti confrontando la soluzione del precursore e la soluzione di acetilacetato con la base risiede nel fatto che la concentrazione in soluzione dello zinco

acetilacetato ancora presente sia tale per cui all'EXAFS è possibile osservare solo la geometria di coordinazione dello zinco nell'acetilacetato.

Non si osservano specie polinucleari contenenti zinco e ossigeno come nel caso dell'acetato di zinco diidrato o, nel caso in cui si formino, esse condensano troppo velocemente a dare ossido di zinco tanto da non essere rivelate.

Capitolo 4

Tecniche di caratterizzazione

4.1 Approccio multitecnica alla caratterizzazione dei sistemi

In questo lavoro di tesi è stato ottenuto ossido di zinco nanostrutturato attraverso un metodo di precipitazione a partire da zinco acetilacetato.

L'utilizzo di molteplici tecniche di caratterizzazione delle polveri di ZnO sintetizzate ha permesso di ottenere informazioni dettagliate su:

1. dimensioni dei cristalliti e delle nanoparticelle;
2. fasi cristalline presenti;
3. microstruttura e morfologia;
4. composizione chimica

Attraverso la diffrazione di raggi X (XRD) è stata determinata la fase cristallina dell'ossido di zinco. Successivamente, con l'equazione di Scherrer, sono state stimate le dimensioni medie dei cristalliti costituenti le polveri

La microscopia a trasmissione di elettroni (TEM) permette di visualizzare le singole nanoparticelle e di determinarne dimensioni e forma. Combinata al TEM è la diffrazione elettronica da area selezionata (SAED) per mezzo della quale è possibile isolare un'area del campione e ottenerne lo spettro di diffrazione elettronica. Informazioni sulla composizione sono state ottenute con l'analisi EDXS (*Energy X-Ray Dispersive Spectroscopy*), raccogliendo i fotoni X emessi dagli atomi del campione a causa dei processi di decadimento coinvolgenti i vari livelli energetici elettronici dopo l'iniziale evento di fotoemissione.

Con la microscopia a scansione di elettroni (SEM), sono state ottenute informazioni sulla morfologia e la forma degli aggregati costituenti le polveri.

Tramite la spettroscopia (XPS) è stato possibile determinare lo stato chimico degli elementi e ottenere informazioni sulla composizione, mentre con misure di assorbimento di raggi X (EXAFS), sono stati investigati l'ordine a corto raggio oltre che lo stato chimico degli atomi componenti le polveri.

Attraverso analisi FT-IR è stato possibile identificare la presenza di specie organiche, nell'ossido di zinco finale e nel precipitato suo precursore, mentre con le analisi elementari e termogravimetriche è stato possibile ottenere una stima della composizione.

Per quanto riguarda i meccanismi di formazione dell'ossido di zinco in soluzione con il metodo utilizzato in questo lavoro di tesi, sono state utilizzate tecniche in grado di fornire indicazioni sull'intorno chimico di Zn^{2+} in funzione dell'evolvere della reazione nel tempo o in funzione della concentrazione di base aggiunta alla soluzione di $Zn(acac)_2$.

La spettroscopia EXAFS, utilizzata anche per i campioni solidi, affiancata a misure

di assorbimento UV-Vis e FT-IR, è particolarmente adatta allo studio delle variazioni strutturali che avvengono in soluzione durante la reazione.

4.2 Spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS)

La spettroscopia fotoelettronica di raggi X (XPS), nota anche con l'acronimo ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), è una tecnica che si basa sull'analisi di fotoelettroni emessi, in seguito ad irraggiamento del campione con raggi X, in funzione della loro energia di legame [Brigg & Seah (1983); Ertl & Küppers (1985)].

Il principio su cui si basa l'analisi XPS è l'effetto fotoelettrico (figura 4.1): quando un sistema è colpito da una radiazione elettromagnetica di opportuna energia $h\nu$, c'è una probabilità finita che un fotone sia assorbito e che un certo elettrone sia promosso ad un livello non occupato, o che sia emesso come fotoelettrone

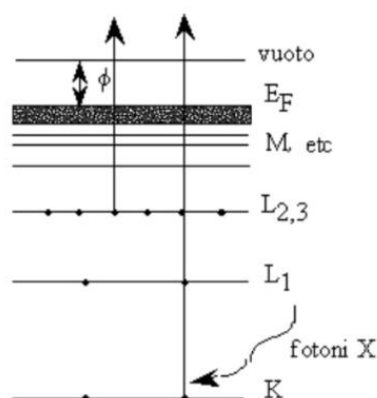


Figura 4.1 Schema del fenomeno di fotoemissione

Il bilancio energetico del processo corretto con la funzione lavoro del solido ϕ_S è descritto dalla relazione di Einstein [Einstein (1905)]:

$$h\nu = BE + KE + \phi_S$$

in cui ν è la frequenza della radiazione incidente, BE (*Binding Energy*) è l'energia di legame dell'elettrone (*Binding Energy*) definita rispetto al livello di vuoto, mentre KE (*Kinetic Energy*) rappresenta l'energia cinetica del fotoelettrone e dipende dal livello da cui è stato emesso.

Nota quindi la frequenza della radiazione incidente, dalla misura dell'energia cinetica degli elettroni emessi è possibile calcolare l'energia di legame dell'elettrone fotoemesso.

Affinchè avvenga fotoemissione, l'energia $h\nu$ della radiazione incidente deve essere superiore all'energia di legame: solo così si può indurre l'emissione di elettroni da gusci differenti e da atomi differenti originando un fascio polienergetico di elettroni.

In seguito al processo di fotoemissione indotta da radiazione X, nei livelli energetici più interni (*core*) vengono a crearsi delle lacune, il cui decadimento avviene tramite riempimento da parte di elettroni provenienti dai livelli energetici più esterni.

Il processo di ricombinazione elettrone-lacuna può avvenire in maniera radiativa o non radiativa: nel primo caso si ha l'emissione di fotoni X (fluorescenza X), nel

secondo caso viene emesso un elettrone Auger proveniente da gusci più esterni (ricombinazione Auger). Gli elettroni così fotoemessi provengono da strati superficiali del materiale in quanto, anche se la penetrazione dei raggi X è di qualche μm , il cammino libero dell'elettrone nel materiale è ridotto a pochi nm a causa dei fenomeni di diffusione che subisce nella matrice. Ne deriva che solo gli elettroni prossimi alla superficie vengono emessi dal materiale e per questo l'XPS si rivela una tecnica con un'elevata sensibilità superficiale. Lo spessore di materiale campionato è legato al cammino libero medio Λ_e del fotoelettrone il quale dipende dall'energia cinetica KE dello stesso.

La curva analitica che meglio interpola la dipendenza di Λ_e dall'energia cinetica nella zona di interesse per l'XPS ($\text{KE} > 50 \text{ eV}$) è:

$$\Lambda_e (\text{KE}) \propto (\text{KE})^{0.52}$$

I picchi fotoelettronici cadono a valori di BE caratteristici per ogni singolo atomo e questo permette l'identificazione qualitativa degli elementi presenti nel campione. Inoltre la posizione dei picchi di un elemento può variare anche di qualche di eV a seconda dell'intorno chimico dell'elemento o in funzione dello stato di ossidazione.

Come conseguenza dell'emissione fotoelettronica si possono avere effetti di caricamento della superficie e questo può determinare variazioni anche rilevanti nella BE dei picchi fotoelettronici.

Per il calcolo corretto delle BE si sceglie quindi un valore di riferimento noto e si effettua una calibrazione; in genere si utilizza il picco C1s del carbonio di contaminazione superficiale (284.6 eV).

Sperimentalmente si può ridurre o annullare il caricamento superficiale utilizzando un neutralizzatore (*flood gun*) che irraggia la superficie con elettroni a bassa energia prodotti per via termoionica.

Oltre alle analisi di tipo qualitativo, la spettroscopia fotoelettronica consente anche di effettuare un'analisi semi-quantitativa delle specie presenti sulla superficie; per ottenere informazioni di tipo quantitativo ci si avvale di una

relazione semplificata che correla l'area dei picchi alla concentrazione relativa degli atomi di un elemento:

$$C_i = 100 \frac{A_i}{S_i} \left(\sum_j \frac{A_j}{S_j} \right)^{-1}$$

dove C_i è la concentrazione cercata, A_j l'area sperimentale del picco in questione e S_j un opportuno fattore di sensibilità.

Essenzialmente, uno spettrometro XPS è costituito da una sorgente di raggi X, una camera di fotoionizzazione in ultra-alto vuoto, un analizzatore d'elettroni, un rivelatore contatore di elettroni ed un elaboratore per l'acquisizione e la visualizzazione dei dati. L'analizzatore di elettroni consiste in un analizzatore elettrostatico a superfici emisferiche concentriche (CHA) nel quale gli elettroni uscenti dalla superficie del campione vengono discriminati in base alle loro energie cinetiche.

La necessità di lavorare in condizioni di UHV (*Ultra High Vacuum* $< 10^{-7}$ Pa) è dovuta principalmente a due motivi: in primo luogo, gli elettroni emergenti dalla superficie del campione nel tragitto verso l'analizzatore devono subire il minor numero possibile di urti; in secondo luogo, essendo l'XPS una tecnica con elevata sensibilità superficiale, è necessario ridurre il più possibile la contaminazione della superficie del campione dovuta a specie residue eventualmente presenti nella camera dell'analisi.

In questo lavoro di tesi sono stati caratterizzati le polveri di ossido di zinco e il suo precipitato precursore, quest'ultimo ottenuto immediatamente dopo l'aggiunta dei due equivalenti di base ad una soluzione di zinco acetilacetato.

Le analisi sono state eseguite con uno spettrometro Φ 5600ci della Perkin-Elmer, provvisto sia di sorgente non monocromatica a doppio anodo Al-Mg che di sorgente monocromatica di Al. In questo lavoro è stata usata la sorgente monocromatica, Al K_{α} con energia pari a 1486.6 eV.

4.3 Diffrazione di raggi X (XRD)

In questo lavoro di tesi, la diffrazione di raggi X è stata utilizzata principalmente per la determinazione di eventuali fasi cristalline presenti nei campioni solidi precipitati sia prima che dopo lo stadio di riflusso, e per la determinazione delle dimensioni dei cristalliti.

La diffrazione a raggi X è una tecnica che consente di ottenere dati strutturali ed informazioni sulle fasi cristalline costituenti il campione in esame.

Questa tecnica si basa sulla diffusione (*scattering*) coerente della radiazione X da parte di centri diffusori distribuiti spazialmente in modo regolare (come avviene in un materiale cristallino) con distanze dello stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda (λ) della radiazione utilizzata.

La condizione di interferenza costruttiva tra i raggi X diffusi dai piani atomici di un cristallo è descritta dalla legge di Bragg (si veda la figura 4.3) [Klug & Alexander (1954)]:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

n = ordine di diffrazione;

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

d_{hkl} = distanza interplanare tra due piani reticolari con indici di Miller (hkl);

θ = angolo di incidenza formato dalla direzione dei raggi X e dalla famiglia di piani.

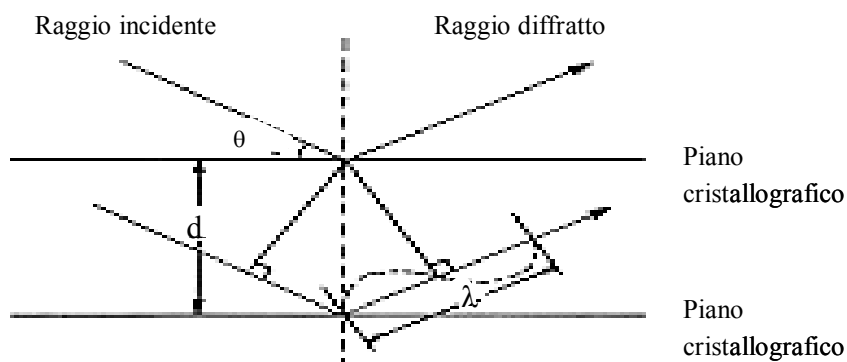


Figura. 4.2 Rappresentazione geometrica della legge di Bragg.

La diffrazione dei raggi X non è una tecnica di analisi di superficie, in quanto sia il *beam in* che il *beam out* sono costituiti da fotoni, che quindi presentano, rispettivamente, una profondità di penetrazione e una profondità di fuga elevate; in compenso il danneggiamento del campione è trascurabile.

Un tipico spettro di diffrazione è costituito da una serie di riflessi, contraddistinti ognuno da una propria intensità, ampiezza e posizione (quest'ultima espressa come 2θ , ovvero la somma dell'angolo di incidenza e di quello di raccolta formati dal fascio incidente con la superficie del campione).

Determinando la posizione e l'intensità dei riflessi e confrontandole con quelle di spettri di riferimento è possibile identificare il tipo di materiale, le varie fasi cristalline che lo compongono e il suo eventuale orientamento preferenziale.

L'ampiezza di un riflesso può essere invece correlata alle dimensioni dei cristalliti, tramite la formula di Scherrer [Klug & Alexander (1954)]:

$$D = K \frac{\lambda}{\Delta\omega \cos\theta}$$

D = diametro medio dei cristalliti;

K = fattore dipendente dalla forma delle particelle (è pari ad uno per cristalliti sferici);

λ = lunghezza d'onda della radiazione incidente;

$\Delta\omega$ = ampiezza a metà altezza del picco (FWHM, *Full Width at Half Maximum*);

$\theta = (2\theta)_{\max}/2$, dove $(2\theta)_{\max}$ è la posizione del picco.

La formula di Scherrer si applica in genere al riflesso più intenso. Tuttavia, in alcuni spettri di diffrazione, in prossimità del riflesso principale cadono altri riflessi di intensità paragonabile e difficilmente risolvibili. In questi casi è necessario introdurre nell'equazione di Scherrer i dati relativi ad un riflesso sufficientemente intenso e riconducibile con certezza ad un'unica fase.

Per le polveri sintetizzate durante questo lavoro di tesi le analisi sono state acquisite con un diffrattometro Bruker D8 ADVANCE, dotato di un'accuratezza angolare di 0.001° ed una risoluzione angolare inferiore a 0.01° . La radiazione incidente utilizzata è stata la Cu K_α con lunghezza d'onda di 1.54506 \AA .

Gli spettri sono stati acquisiti con il diffrattometro operante in geometri Bragg-Brentano

In particolare, per l'ossido di zinco è stato adottato un intervallo di acquisizione da 20° a 80° , con un'ampiezza di passo di 0.03° . Per il campione precipitato prima della fase di reflusso, l'intervallo di acquisizione scelto è di 2° - 80° .

4.4 Spettroscopia di assorbimento di raggi X (XANES e EXAFS)

La spettroscopia di assorbimento di raggi X, XAFS (*X-ray Absorption Fine Structure*) consente di ottenere informazioni strutturali relative all'intorno chimico di un atomo che assorba radiazione X. Le informazioni ottenibili con questa spettroscopia riguardano il tipo di atomi vicini, le distanze interatomiche, lo stato di ossidazione e il numero di coordinazione e la geometria di coordinazione degli elementi rilevati.

In tale spettroscopia vengono assorbiti raggi X con energie vicine e al di sopra della BE (energia di soglia) di un livello interno dell'atomo investigato. Di conseguenza, le tecniche XAFS studiano le modulazioni della probabilità di assorbimento (descritte fisicamente dal coefficiente di assorbimento $\mu(E)$) da parte di un atomo. Tali modulazioni sono dovute all'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 la diminuzione nell'assorbimento riprende (figura 4.4 sinistra). L'energia a cui si verifica l'assorbimento corrisponde alla emissione di un fotoelettrone.

Se attorno all'atomo che assorbe sono presenti altri atomi, il fotoelettrone emesso viene retrodiffuso dagli atomi circostanti. L'onda emessa dall'atomo subisce quindi interferenza costruttiva e distruttiva e ciò provoca delle modulazioni nel coefficiente di assorbimento ad energie al di sopra della energia di soglia (figura 4.4. destra).

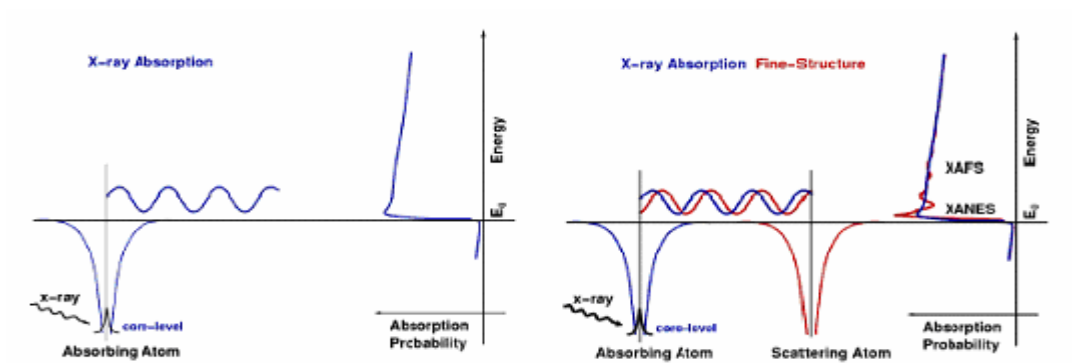


Figura 4.3 Assorbimento per un atomo isolato (destra) e per un atomo non isolato (sinistra)

Uno spettro XAFS, quindi, descrive le variazioni del coefficiente di assorbimento in funzione dell'energia ad energie superiori al valore di soglia. Gli spettri sono formalmente divisi in due regioni relative a *X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy* (XANES) ed *Extended X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy* (EXAFS), figura 4.5

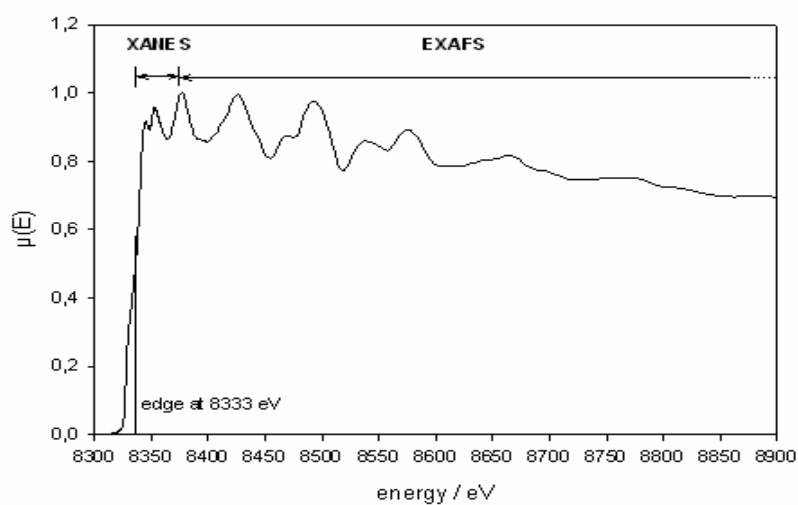


Figura 4.4 Spettro XAFS per un foglio di nichel

Sebbene le due regioni abbiano la stessa origine da un punto di vista fisico, questa distinzione è conveniente per l'interpretazione dei dati. XANES è fortemente sensibile allo stato di ossidazione formale e alla geometria di coordinazione dell'atomo che assorbe, mentre l'EXAFS è utile per determinare le distanze atomiche, il numero di coordinazione e le specie della prima e seconda sfera di coordinazione dell'atomo che assorbe [Newville, 2003].

Essendo un processo di assorbimento, si può applicare la legge di Lambert – Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)d} \quad (1)$$

dove I_0 è l'intensità del fascio incidente, I intensità del fascio trasmesso, μ è il coefficiente di assorbimento lineare e d lo spessore del campione.

Si può quindi calcolare il valore $\chi(E)$:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (2)$$

$\chi(E)$ viene quindi convertito nella funzione $\chi(k)$, definita come funzione EXAFS, dove k è il vettore d'onda del fotoelettrone emesso ed è calcolato secondo:

$$k = \left[\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0) \right]^{1/2} \quad (3)$$

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

La funzione EXAFS è:

$$\chi(k) = \sum_j N_j F_j(k) \exp[-2\sigma_j^2 k^2] \exp\left[\frac{-2R_j}{\lambda(k)} \right] \frac{\sin(2kR_j + \varphi_j(k))}{R_j^2} \quad (4)$$

con N_j numero degli atomi vicini all'atomo che assorbe, R_j la distanza tra il j -esimo atomo e l'atomo che assorbe, $F_j(k)$ e $\varphi_j(k)$ rispettivamente l'ampiezza di retrodiffusione e lo spostamento di fase dell'atomo j -esimo, σ_j fattore Debye – Waller e $\lambda(k)$ il cammino libero medio dell'elettrone fotoemesso. Va sottolineato che l'errore nella valutazione del numero di coordinazione è in genere alto ± 10 - 30 %, mentre le distanze interatomiche risultano estremamente accurate con un errore pari al ± 1 %.

In particolare dalla trasformata di Fourier della funzione EXAFS, si possono ricavare importanti informazioni sull'intorno chimico dell'atomo che assorbe la radiazione X, sul numero di coordinazione, sulle distanze interatomiche e sullo stato di ossidazione della specie assorbente [Teo, 1980].

Poiché l'assorbimento di raggi X genera lacune elettroniche, è possibile utilizzare tutti i processi di decadimento per determinare il coefficiente di assorbimento. Si possono quindi rivelare: la radiazione di fluorescenza (utile per campioni con basse concentrazioni della specie di interesse), gli elettroni Auger (dato il limitato cammino libero medio degli elettroni emessi tale tecnica viene detta SEXAFS, $S = Surface$) o più comunemente si effettuano misure in trasmittanza (di seguito verrà discussa solo questa ultima modalità).

Tale spettroscopia richiede una radiazione molto intensa, per questo motivo si utilizza la luce di sincrotrone, cioè la radiazione elettromagnetica emessa da particelle cariche (generalmente elettroni) immerse in campi magnetici e che si muovono ad alte velocità lungo traiettorie con raggio di curvatura elevato (metri o decine di metri).

Il sincrotrone fornisce uno spettro continuo (dall'IR ai raggi X). Per ottenere una radiazione monocromatica X, si utilizza un monocromatore a doppio cristallo, ad esempio di Si (111).

La figura 4.5 mostra uno schema di un apparato per misure in trasmittanza (una cosiddetta *beamline*). Il campione da analizzare è posto tra la prima e la seconda camera di ionizzazione mentre tra la seconda e la terza viene collocato uno standard di riferimento (generalmente un foglio del metallo investigato) utilizzato per calibrare l'apparato per la misura. La radiazione proveniente dall'anello di

accumulazione del sincrotrone viene selezionata dal monocromatore a doppio cristallo e indirizzata verso il campione.

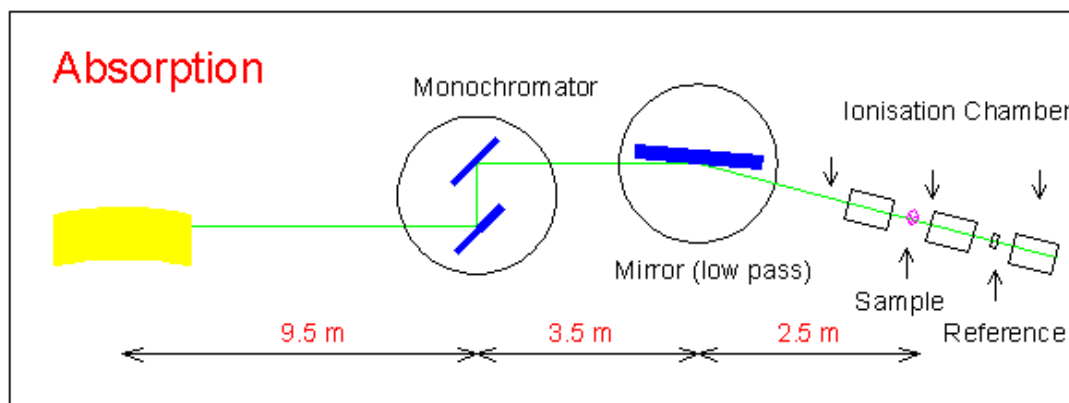


Figura 4.5 Schema di una *beamline* per analisi EXAFS

In questo lavoro di tesi, le analisi EXAFS e XANES sono state utilizzate per analizzare le polveri di ossido di zinco ottenute e il precipitato precursore. La spettroscopia EXAFS inoltre, è stata utilizzata per studiare l'evoluzione in funzione del tempo e dell'aggiunta di base dell'intorno chimico del zinco durante la reazione in soluzione. In particolare

sono stati acquisiti spettri su soluzioni di zinco acetilacetato in presenza di diverse quantità di NaOH e per confronto, in presenza di acido solforico addizionato in differenti aliquote, come descritto nella parte sperimentale.

Sono state inoltre investigate soluzioni di zinco acetilacetato contenenti quantità catalitiche di base (e di acido, per confronto) acquisendo spettri risolti nel tempo.

Per verificare il diverso comportamento verso l'idrolisi, sono state condotte misure su soluzioni contenenti un diverso precursore, l'acetato di zinco diidrato.

Le misure sono state effettuate durante due diverse sessioni di misura al sincrotrone ANKA presso il Karlsruhe Forschungszentrum (dal 16/02/07 al 19/02/07 Karlsruhe, Germania) e presso l'anello di sincrotrone DORIS nel centro DESY-HASYLAB (dal 28/05/06 al 02/06/06, Hamburg, Germania).

Durante la misure, la corrente della luce di sincrotrone ad ANKA era 80-140 mA (con energia di positrone di 2.5 GeV) mentre a DESY era 120 mA (energia 4.45 GeV). Per le misure alla soglia *K* (*K-edge*) dell'atomo di zinco (9659 eV) è stato utilizzato un monocromatore a doppio cristallo di Si(111). La calibrazione dell'energia è stata eseguita utilizzando un foglio di zinco. Per i campioni solidi è stata preparata una pastiglia utilizzando una matrice di polietilene, mentre i campioni liquidi sono stati analizzati con un'apposita cella flussata con azoto.

4.5 Microscopia a scansione elettronica (SEM)

La microscopia a scansione elettronica (SEM) è una tecnica di microscopia elettronica che si basa sull'interazione della superficie investigata con gli elettroni. L'intervallo di ingrandimenti possibili è compreso fra 10 e 0.003 micron.

Un fascio di elettroni viene accelerato da un campo elettrico tra anodo e catodo ed opportunamente focalizzato sulla superficie del solido in esame.

Il fascio elettronico può essere generato per emissione termoionica da un filamento di tungsteno o di esaboruro di lantanio, oppure si sfrutta il cosiddetto "effetto di campo" per cui una punta di tungsteno pura o ricoperta da ossido di zirconio emette elettroni per effetto tunnel applicando un campo elettrico sufficientemente elevato.

Il fascio così generato viene ristretto attraverso un sistema di lenti magnetiche, costituito da bobine a simmetria cilindrica dotate di un buco forato in materiale ferromagnetico.

Il nucleo concentra le linee di forza del campo magnetico e gli elettroni vengono deflessi per effetto della forza di Lorentz.

Il fascio di elettroni, quando colpisce il campione, ha energia sufficiente per dar luogo a fenomeni che dipendono dalle proprietà del materiale e dall'energia degli elettroni stessi. I fenomeni principali sono la diffusione elastica (riflessione) in cui, collidendo con gli atomi del campione, gli elettroni subiscono variazioni trascurabili della quantità di moto, e diffusione anelastica che si verifica quando

gli elettroni durante la collisione cedono energia originando una serie di fenomeni quali l'emissione di elettroni secondari, elettroni Auger, fotoni.

A seconda del tipo di evento dal quale vengono generati, gli elettroni sono opportunamente raccolti dall'elettronica degli analizzatori e vanno a costituire l'immagine.

Gli elettroni che subiscono variazione nella direzione di diffusione in seguito ad interazione con gli atomi del campione retrodiffrangono originando un fascio ad energia di intensità e distribuzione proporzionale al numero e al tipo di atomi interagenti. Gli elettroni retrodiffusi quindi sono portatori di informazioni sulla composizione del campione.

Gli elettroni secondari invece sono generati da:

- elettroni primari, cioè quelli che penetrano nel campione e producono elettroni secondari in seguito a collisioni anelastiche con gli elettroni di valenza degli atomi del campione;
- elettroni retrodiffusi, i quali durante il loro cammino, dopo aver subito varie deflessioni da parte degli atomi, hanno abbastanza energia per poter allontanare gli elettroni dagli orbitali prima di emergere dalla superficie.

Per lo studio della morfologia superficiale di solito vengono rivelati gli elettroni secondari, data la loro bassa energia, emergono solo elettroni provenienti dagli strati superficiali, la cui resa di emissione è influenzata dall'orientazione della zona rispetto al fascio incidente.

In figura 4.6 viene riportato lo schema di un microscopio SEM:

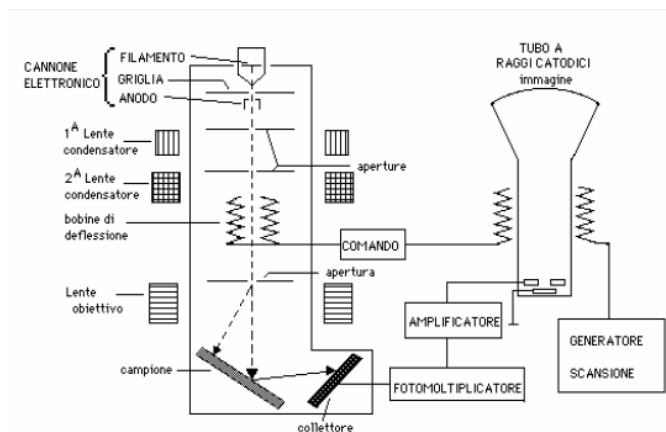


Figura 4.6 Schema di un microscopio SEM

In questo lavoro di tesi le analisi SEM sono state impiegate per ottenere informazioni sulla morfologia delle polveri di ossido di zinco sintetizzate e informazioni su morfologia ma soprattutto composizione sul precipitato precursore dell'ossido di zinco.

L'apparato strumentale è un Field Emission (FE-SEM) Zeiss SUPRA 40VP.

Integrato all'apparato SEM è un rivelatore al Si che permette di raccogliere i fotoni X emergenti dal campione in seguito al bombardamento di elettroni per ottenere spettri EDXS.

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.

4.6 Microscopia elettronica in trasmissione (TEM)

Come per il SEM, anche la microscopia elettronica in trasmissione si basa sull'interazione fra elettroni e campione indagato. L'immagine viene ottenuta raccogliendo con opportuni rivelatori gli elettroni trasmessi dal campione.

Il fascio di elettroni viene generato con gli stessi processi sfruttati per il SEM e la focalizzazione del fascio avviene per opera di lenti magnetiche.

Gli elettroni utilizzati per formare l'immagine veicolano informazioni sul campione in forma di variazioni di fase. Essi non subiscono, nell'attraversamento del campione, variazioni di energia, e questo non permette di ottenere il contrasto necessario per visualizzare l'immagine sul piano immagine.

Quando il fascio elettronico interagisce con il campione una parte di esso viene trasmesso indisturbato mentre una parte viene diffratto. Sia il fascio trasmesso sia quello diffratto passano attraverso la lente obiettivo che ha il compito di focalizzarli. Attraverso l'uso di diaframmi l'immagine può essere ottenuta utilizzando il fascio trasmesso, quello diffratto o entrambi.

Il contrasto di diffrazione è ottenuto attraverso l'uso del diaframma che consente il passaggio di elettroni deviati solo entro un certo angolo. Quando si utilizza il solo fascio trasmesso per generare l'immagine si ottiene un'immagine in campo chiaro, in questo caso infatti in assenza di campione l'immagine appare chiara. Qualsiasi difetto in grado di alterare la direzione del fascio (dislocazioni, precipitati, bordi grano...) viene visualizzato più scuro nell'immagine.

Se l'immagine viene ottenuta utilizzando una porzione del fascio diffratto si parla di immagine in campo scuro, infatti in questo caso in assenza di campione l'immagine appare scura. Questa modalità di immagine si ottiene tiltando il fascio fino a che solo gli elettroni deviati di un dato angolo passano attraverso il diaframma di obiettivo. In questo caso solo le regioni del campione che generano diffrazione pari all'angolo selezionato per ottenere il campo scuro creano contrasto nell'immagine.

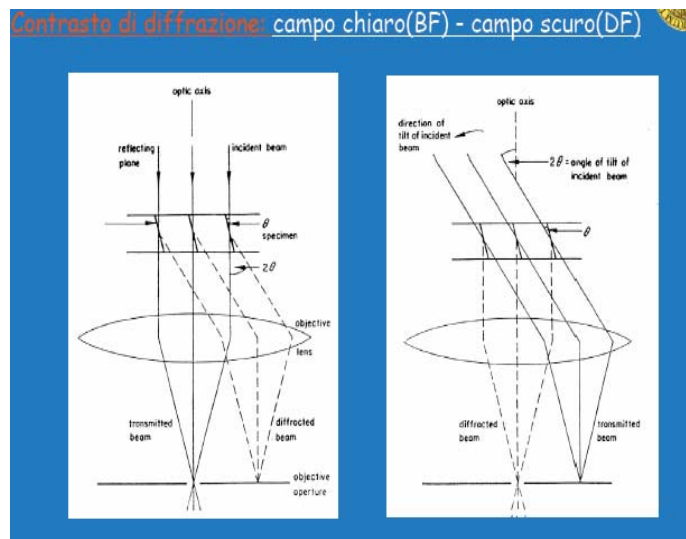


Figura 4.7 Creazione dell'immagine con diffrazione a campo chiaro e a campo scuro

E' possibile selezionare una porzione di campione attraverso un diaframma in corrispondenza del piano immagine della lente che funge da obiettivo.

In questo modo si può ottenere la figura di diffrazione solamente dell'area selezionata (SAED) e si possono così mappare le informazioni sulla struttura del campione misurando diverse aree .

Nel caso di polveri nanocristalline con una distribuzione uniforme delle dimensioni, la presenza di anelli omogenei nella figura di diffrazione è indice di un'orientazione casuale dei domini cristallini e della bassa dimensionalità delle particelle.

In questo lavoro di tesi, le immagini TEM sono state acquisite sulle polveri di ossido di zinco e sul precipitato precursore dell'ossido finale, con lo scopo di determinare la forma, le dimensioni e la fase dei domini cristallini nonché la loro composizione chimica.

Sono state analizzate anche delle soluzioni etanoliche isolate come liquido surnatante al termine della reazione di precipitazione dell'ossido di zinco (sez. 5.3), per verificare la presenza di nanoparticelle in soluzione.

L'apparato strumentale utilizzato è un Philips EM400T con tensione massima di accelerazione 120 kV con risoluzione di 0.3 nm. Integrato a questo strumento è il rivelatore al Si di fotoni X per analisi EDXS.

4.7 Spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT-IR)

In questo lavoro di tesi, la tecnica FT-IR è stata utilizzata per verificare la presenza di molecole organiche derivanti dal legante sulle polveri ottenute dalla reazione di precipitazione di ossido di zinco.

E' stato anche monitorato il comportamento del legante acetilacetato aggiungendo quantità di base crescenti ad una soluzione di zinco acetilacetato.

Gli spettri sono stati acquisiti con uno spettrofotometro NEXUS 870 FT-IR (NICOLET), operante in trasmissione nell'intervallo $400-4000\text{cm}^{-1}$, con una risoluzione di 4 cm^{-1} e raccogliendo 32 scansioni.

Gli spettri dei campioni liquidi sono stati registrati su finestre in KBr mentre quelli delle polveri sono stati acquisiti su pastiglie del campione disperso in KBr.

4.8 Analisi termiche (TGA, DSC)

L'analisi termogravimetrica (TGA) viene utilizzata per seguire l'andamento della massa di un campione (in atmosfera controllata) in funzione di una variazione della temperatura. Gli strumenti per l'analisi termogravimetrica sono costituiti da quattro componenti: una bilancia analitica, un forno, un sistema di gas di spurgo per assicurare un'atmosfera inerte ed un elaboratore per il controllo dello strumento.

Le analisi termiche in questo lavoro di tesi sono state eseguite con una termobilancia LabSys Setarm SDT 2960 della TA Instrument. L'analisi termogravimetrica e la calorimetria differenziale a scansione sono state effettuate nell'intervallo tra 25° e 800°C in aria (100 ml/min), con una velocità di riscaldamento di 20°C/min. Le analisi TGA e DSC sono state effettuate per verificare la composizione dell'ossido di zinco e del precipitato precursore ottenuto prima della fase di riflusso.

4.9 Microanalisi

Per la determinazione della composizione dei materiali realizzati in questo lavoro di tesi, i campioni, una volta pesati, sono stati introdotti in un tubo di quarzo mantenuto a 1020°C attraverso il quale fluisce una corrente costante di elio occasionalmente arricchita con O₂. I gas ottenuti dalla combustione, dopo aver attraversato gli strati di WO₃ e di rame metallico della colonna primaria, sono separati per gas-cromatografia frontale mediante colonna di Porapak QS lunga 2 m e termostata a 190 °C. I singoli componenti sono analizzati mediante analizzatore Frisons EA 1108 presso il laboratorio di Microanalisi del Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova.

Capitolo 5

Parte Sperimentale

Le sintesi dell'ossido di zinco nanodimensionale sono state effettuate in atmosfera inerte di Argon, mediante l'ausilio di una linea da vuoto, allo scopo di limitare il contenuto di acqua proveniente dall'esterno.

5.1 Reagenti e solventi utilizzati

L'etanolo utilizzato è stato anidrificato per distillazione in presenza di tornitura di magnesio; successivamente è stato trattato su setacci molecolari da 4Å e conservato sotto atmosfera inerte di argon. Il glicole propilenico è stato utilizzato tal quale.

Lo zinco bis-2,4-pentandionato è stato anidrificato all'interno di un essiccatore contenente anidride fosforica, mantenendo il vuoto (10^{-2} mbar) per 24 ore.

REAGENTE	%PUREZZA	CAS	FORNITORE	PURIFICAZIONE
Zn(CH ₃ COCHCOCH ₃) ₂ •xH ₂ O	99.8%	108-503 47-5	Aldrich	Anidrificato In vuoto su P ₂ O ₅
Zn(CH ₃ COO)•2H ₂ O	≥98%	5970-45-6	Aldrich	
H ₂ SO ₄ (96 %)	RPE	7664-93-9	Carlo Erba	
NaOH	99.99%	1310-73-2	Aldrich	
KBr	99.8%		Roth	Anidrificato in vuoto a 250°C

SOLVENTE	%PUREZZA	CAS	FORNITORE	PURIFICAZIONE
CH ₃ CH ₂ OH anidro	>99.8%	64-17-5	Fluka	Distillazione
CH ₂ OHCH ₂ CH ₂ OH	98%	57 55 6	Vetrotecnica	
MeOH	>99.8 %	67-56.1	Aldrich	
EtOH (d ⁶)	99.5% D	1516-08-1	Aldrich	

5.2 Caratterizzazione dei reagenti utilizzati

Dopo le procedure di purificazione ed anidificazione, le analisi elementari, IR e NMR hanno confermato l'effettiva purezza dei reagenti utilizzati, come riportato in appendice.

5.3 Sintesi di ZnO nanostrutturato a partire da Zn(acac)₂

Ossido di zinco in polvere è stato ottenuto mediante reazione fra zinco 2-4 pentanedionato e idrossido di sodio in rapporto molare 1:2, operando in condizioni anidre e in atmosfera di Argon

La sintesi è stata condotta in due diversi solventi, etanolo e 1,3 propandiolo.

Sintesi in etanolo

Ad una soluzione 0.08 M in Zn(acac)₂ e alla temperatura di 78°-80°C sono stati aggiunti goccia a goccia, con l'ausilio di un imbuto gocciolatore due equivalenti di una soluzione 0.45 M di NaOH in EtOH.

Quando il rapporto OH⁻/Zn²⁺ ha raggiunto un valore dell'ordine di 10⁻² è stato notato un intorbidimento della soluzione che diviene via via biancastra, fino ad osservare la flocculazione di un precipitato bianco dall'aspetto gelatinoso il quale, al termine dell'aggiunta della base, in parte si ridiscioglie a dare una sospensione bianca.

La sospensione così ottenuta viene lasciata a riflusso a 78°-80°C per 1 ora.

Successivamente si lascia raffreddare a temperatura ambiente la miscela mantenendo l'agitazione.

Il solido viene separato dalla sospensione mediante centrifugazione alla velocità di 3000 giri/min per 10 minuti. Una volta isolato, il precipitato viene lavato per 3 volte con una soluzione contenente H₂O (milliq) e MeOH in proporzione 30:70 v/v. Durante ogni lavaggio, il solido è stato sospeso nella soluzione H₂O-MeOH e centrifugato ad una velocità di 3500 giri/min per 10 min.

Il precipitato così ottenuto è stato messo in essiccatore su P_2O_5 sotto vuoto a pressione di circa 10^{-2} mbar per 24 ore, per eliminare il solvente del lavaggio senza dover scaldare.

La resa in ZnO, assumendo il prodotto come puro, è pari all' 80%.

Con la stessa procedura di separazione e lavaggio è stato isolato anche il solido che si ottiene subito dopo l'aggiunta di 2 equivalenti di NaOH, prima dello stadio di riflusso.

La solubilità di questo composto è leggermente maggiore nella soluzione di lavaggio MeOH-H₂O rispetto allo ZnO ottenuto dopo lo stadio di riflusso. Le sospensioni in MeOH-H₂O sono state centrifugate alla velocità di 3500 giri/min per 10 min.

Sintesi in 1,3 propandiolo

Con le stesse concentrazioni e la stessa procedura riportata per la reazione in EtOH, la sintesi dell'ossido di zinco è stata condotta utilizzando 1,3 propandiolo. NaOH è stato comunque disciolto in EtOH piuttosto che in glicole.

All'aumentare dell'aliquota di NaOH in soluzione si nota un viraggio della sospensione da bianco a giallastro. Il solido così ottenuto assume prima un aspetto simile ad un floc che poi, quando i due equivalenti di NaOH sono stati aggiunti, si ridiscioglie per ridare la sospensione bianca.

La sospensione in 1,3 propandiolo al termine dell'ora di riflusso è stata centrifugata a 4500 giri/min per 20 minuti. La polvere isolata è stata ridispersa in una soluzione contenente H₂O (milliq) e MeOH in proporzione 30:70 v/v con l'ausilio di un bagno ad ultrasuoni. Successivamente la sospensione è stata centrifugata a 4500 giri/min per 15 minuti. Il procedimento è stato ripetuto tre volte.

Il solido lavato è stato messo in essiccatore su P_2O_5 sotto vuoto per 24 ore.

La resa della reazione in ZnO, assumendo il prodotto come puro, è pari all'80%.

5.4 Evoluzione del sistema $\text{Zn}(\text{acac})_2/\text{NaOH}$

In questa fase è stata studiata l'evoluzione dell'intorno chimico del centro metallico Zn^{2+} durante l'idrolisi di $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in funzione del tempo e della concentrazione della base, utilizzando metodi spettroscopici quali assorbimento e riflettanza diffusa UV-Vis, assorbimento FT-IR e assorbimento di raggi-X (XAFS). Di seguito è riportato l'elenco delle misure effettuate e la tipologia di esperimento:

- a) misure FT-IR e XRD sul precipitato isolato a tempi di riflusso progressivamente crescenti per quanto riguarda la reazione in EtOH descritta nel paragrafo 5.3;
- b) misure di assorbimento UV-Vis, FT-IR e XAFS su soluzioni contenenti diversi rapporti molarli $\text{OH}^-/\text{Zn}^{2+}$;
- c) misure risolte nel tempo di assorbimento nell'UV-Vis e XAFS su soluzioni di $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in presenza di una rapporto ($\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^- = 100/1$) di NaOH e in presenza di H_2O ;
- d) misure di assorbimento UV-Vis su un diverso precursore, $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in presenza di NaOH, a scopo di confronto con $\text{Zn}(\text{acac})_2$

Esperimento a)

Il solido, isolato a tempi di riflusso diversi, è stato caratterizzato in modo da poter monitorare l'evoluzione del precipitato durante lo stadio di riflusso attraverso informazioni relative alle sue composizione, morfologia e sulle dimensioni di eventuali nanoaggregati presenti.

Caratterizzazione del solido isolato a diversi tempi di riflusso:

Durante lo stadio di riflusso della reazione descritta in sezione 5.3 sono state isolate frazioni di solido a tempi di riflusso crescenti (dopo: 5', 15', 25', 35', 50', 55', 60') calcolati a partire dall'aggiunta dei 2 equivalenti di base.

I campioni sono stati isolati con la medesima procedura di separazione, lavaggio e essiccamento dello ZnO e caratterizzati mediante FT-IR, XRD e TEM.

Esperimento b)

La concentrazione di NaOH presente in soluzione è stata aumentata progressivamente per ottenere informazioni relative al comportamento del legante es alla sua interazione con il centro metallico in presenza di concentrazioni crescenti di base.

Preparazione soluzioni per misure FT-IR in funzione di $\text{OH}^- / \text{Zn}^{2+}$:

Sono stati preparate una soluzione 0.08 M di $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in EtOH e una soluzione 0.32 M di NaOH in EtOH.

Una volta raggiunta la temperatura di 78°C, la soluzione basica è stata aggiunta alla soluzione di precursore in quantità tale da ottenere i seguenti rapporti di $\text{OH}^- / \text{Zn}^{2+}$: 0.0003, 0.0005, 0.0006, 0.0009, 0.0013, 0.0019, 0.0152

Preparazione soluzioni per analisi EXAFS in funzione di $\text{OH}^- / \text{Zn}^{2+}$:

Sono state preparate separatamente 3 soluzioni 0.08 M in $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in EtOH.

A ciascuna di queste soluzioni sono state aggiunte diverse quantità di una soluzione 0.32 M di NaOH in EtOH in modo da ottenere tre valori del rapporto $\text{OH}^- / \text{Zn}^{2+}$: 0.03, 0.05, 0.07

Esperimento c)

Il precursore $\text{Zn}(\text{acac})_2$ è stato monitorato nel tempo in seguito all'aggiunta di una quantità fissa NaOH. Le moli di base sono inferiori di circa due ordini di grandezza rispetto al precursore, visto che per concentrazioni maggiori si ha precipitazione, per cui le misure sulle soluzioni non avrebbero più senso.

Per confronto, è stata indagata anche una soluzione contenente $\text{Zn}(\text{acac})_2$ con 2 equivalenti di H_2O , in assenza di base.

Preparazione soluzioni di $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in presenza di base per misure di assorbimento UV-Vis risolte nel tempo:

Sono state preparate una soluzione 0.078 M di $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in EtOH e una soluzione 0.057 M di NaOH in EtOH.

A 10 ml di soluzione contenente $\text{Zn}(\text{acac})_2$ alla temperatura di 80°C è stata aggiunta una quantità di soluzione basica tale da avere un rapporto $\text{OH}^- / \text{Zn}^{2+}$ pari a 0.016. Sono state effettuate misure di assorbimento nell' UV-Vis risolte nel tempo in seguito all'aggiunta di NaOH dopo: 5', 50', 70', 88', 116', 360', 390', 450'.

Preparazione soluzioni di $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in assenza di base per misure UV-Vis risolte nel tempo:

Ad una soluzione 0.08 M in $\text{Zn}(\text{acac})_2$ sono stati aggiunti 2 equivalenti di acqua e successivamente la soluzione è stata scaldata a 80°C e lasciata a riflusso per due ore. Sono stati acquisiti spettri di assorbimento UV-Vis dopo 0', 27', 40', 60', 90' tempi calcolati da quando è stata raggiunta la temperatura di 80°C .

Preparazione soluzioni di $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in presenza di NaOH per misure EXAFS risolte nel tempo:

Ad una soluzione 0.08 M in EtOH di $\text{Zn}(\text{acac})_2$ è stata aggiunta una soluzione 0.05 M in NaOH in EtOH in quantità tale da ottenere un rapporto $\text{OH}^- / \text{Zn}^{2+}$ pari a 0.02.

La soluzione così preparata è stata lasciata a riflusso cercando di mantenere la temperatura fissa a 80°C . Sono stati acquisiti gli spettri EXAFS nell'arco di 4 ore a partire dall'aggiunta di NaOH: 0', 60', 240'.

Per rapporti $\text{OH}^- / \text{Zn}^{2+} > 0.08$ si ha formazione di un solido che resta in sospensione nel pallone di reazione, mentre all'interno della cella di misura si nota la formazione di un corpo di fondo.

Esperimento d)

Le misure su soluzioni etanoliche di un diverso precursore, lo $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sono state registrate a scopo di confronto, visto che comunque il comportamento chimico di $\text{Zn}(\text{acac})_2$ nei confronti dell'idrolisi sembra essere diverso rispetto a quello di $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, i cui processi di idrolisi sono già stati ampiamente studiati da altri autori.

Preparazione soluzione $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ per misure UV-Vis risolte nel tempo in presenza di NaOH:

E stata preparata una soluzione 0.1 M di $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in EtOH.

Alla temperatura di 80°C sono stati aggiunti 2 equivalenti di NaOH da una soluzione 0.45 M in EtOH precedentemente preparata.

Sono stati acquisiti spettri di assorbimento UV-Vis nell'arco di 2 ore, a partire dall'aggiunta dei 2 equivalenti di base dopo: 0', 15', 25', 36', 45', 55', 65', 70', 77', 84', 91', 103', 110'

Conclusioni

L'obiettivo primario di questo lavoro di tesi consisteva nello sviluppo ed ottimizzazione di un approccio sintetico alternativo ai metodi più comunemente utilizzati (sol-gel, precipitazione da sali inorganici, decomposizione di complessi metallorganici) finalizzato alla sintesi di ossido di zinco nanocristallino.

La via sintetica sviluppata e ottimizzata in questo lavoro di tesi ha permesso di ottenere ossido di zinco con dimensioni dei cristalliti inferiori ai 10 nm, omogeneità nella forma delle nanoparticelle e stretta distribuzione delle loro dimensioni. Va sottolineato inoltre come la sintesi realizzata sia riproducibile e quantitativa (resa 80%) e non richieda trattamenti termici posteriori. La razionalizzazione del ruolo svolto dai parametri sperimentali, come la scelta del precursore zinco 2-4 pentanedionato, l'utilizzo di etanolo come solvente, il tempo di reflusso e la quantità di base aggiunta, si è rivelata cruciale al fine di conseguire l'obiettivo preposto.

Parallelamente importante è stata anche l'indagine per studiare come questi stessi parametri intervenissero nei primi stadi che portano alla nucleazione e crescita dei nanocristalliti di ossido di zinco. Seppure, considerati i tempi rapidi con cui decorre la reazione, lo studio approfondito del meccanismo sia risultato problematico, sulla base delle informazioni ottenute dalle diverse tecniche spettroscopiche e macroscopiche utilizzate, è stato possibile formulare un plausibile meccanismo di reazione che porta alla formazione dei primi nuclei i quali poi evolveranno a dare ossido di zinco. Tale decorso si differenzia a seconda che la reazione venga effettuata in etanolo ovvero in 1,3 propandiolo.

Nel caso della sintesi condotta in etanolo, quando viene aggiunta la base, è ragionevole supporre che la specie OH^- , la cui nucleofilità è maggiore in etanolo rispetto a quella in acqua, attacchi il centro metallico con conseguente apertura di un dente del legante chelante bidentato. L'attacco basico dunque labilizza il complesso, in quanto ora l'acetilacetato è presente come monodentato e non viene mantenuta la stabilizzazione dovuta agli effetti entropici della chelazione e alla delocalizzazione degli elettroni nel legante. Una volta formate le idrossospecie, coesisteranno in soluzione una serie di equilibri quali, ad esempio, reazioni

di olazione in cui si formano ponti a ossigeno fra due o più centri metallici. Man mano che la condensazione procede, si formeranno specie polinucleari zinco-ossigeno che evolveranno a dare l'ossido finale.

Il legante bidentato assume un ruolo fondamentale sia per quanto riguarda la reattività del precursore sia per quanto riguarda il controllo della crescita delle nanoparticelle. E' possibile ipotizzare che, nelle condizioni sperimentali utilizzate, la reazione di condensazione sia più veloce dell'attacco nucleofilo della base: appena la base attacca il centro metallico, le idrosso specie presenti iniziano a condensare e le prime nanoparticelle tendono ad aggregare e a precipitare; di conseguenza la base non riesce ad attaccare gli altri leganti coordinati, che lasciano quindi bloccati gli altri siti di coordinazione.

La capacità del legante di bloccare i siti di coordinazione dello zinco influenza lo stadio di condensazione delle unità polinucleari zinco-ossigeno: più i siti sono bloccati, più la condensazione porterà a catene lineari e le particelle cresceranno in maniera più controllata rispetto ad una situazione in cui non è presente nessun legante.

La veloce condensazione associata all'aggregazione sono i fattori che determinano la nanodimensionalità dei cristalliti.

Per quanto riguarda invece la sintesi condotta in 1,3 propandiolo, l'ipotesi più plausibile è che il legante venga protonato dal solvente, la cui acidità risulta maggiore rispetto a quella dell'etanolo. Una volta protonato, si stacca un dente del legante bidentato acetilacetone dal centro metallico, e di conseguenza aumenta l'acidità del centro metallico. L'acqua contenuta nel glicole e lo ione idrossido successivamente aggiunto si coordineranno al sito acido. Si instaurano una serie di equilibri concorrenti, tra i quali reazioni di olazione, protonazione dell'acetilacetone, attacchi nucleofili da parte di acqua e ioni idrossido, e la formazione di 2 idrossi 4,6 dimetil acetofenone a partire dalla condensazione di due molecole di acetilacetone. L'acidità del centro metallico conduce alla progressiva formazione di specie trimetalliche con ponti a ossigeno μ^3 e successivamente tetraedriche con ponti μ^4 le quali, condensando fra loro, daranno origine all'ossido di zinco finale.

In questo complesso quadro di equilibri concorrenti, giocano un ruolo importante anche due ulteriori fattori, ovvero i valori delle costanti dei due solventi e la loro

diversa viscosità. Va infatti evidenziato come la costante dielettrica del 1,3 propandiolo ($\epsilon = 32.0$) sia maggiore rispetto a quella dell'etanolo ($\epsilon = 24.3$) di conseguenza le specie che si formano in soluzione saranno stabilizzate in maniera diversa.

La viscosità del solvente costituisce un fattore fisico che limita la diffusione delle specie reagenti, quindi la velocità di crescita delle nanoparticelle in un solvente a viscosità maggiore (nella fattispecie l'1,3 propandiolo) dovrebbe risultare minore rispetto a quella riscontrata in un solvente a viscosità minore.

Nel nostro caso si osserva invece un modesto, ma significativo aumento delle dimensioni delle nanoparticelle passando da etanolo (8.7 ± 1.5 nm) a glicole (9.5 ± 0.8 nm). Questo fatto può essere spiegato ammettendo che, sul fattore viscosità, prevalgono gli altri fattori (diversa acidità del solvente, decorso della reazione, costante dielettrica) precedentemente discussi.

Prospettive future

La stabilizzazione delle nanoparticelle con la dimensionalità desiderata agendo sui primi stadi di nucleazione e crescita è un altro tema di grande importanza per quanto riguarda lo sviluppo di materiali per dispositivi opto-elettronici e sensoristici. In particolare, la funzionalizzazione di nanoparticelle di ossido di zinco al fine di ottenere dispersioni stabili in soluzione acquosa è oggi oggetto di numerose ricerche. A titolo di esempio, sono state funzionalizzate le nanoparticelle con acido polimetacrilico (PMA) e le dispersioni in soluzione acquosa sono risultate essere stabili [Zhao 2006]. Altre modificazioni riguardano la funzionalizzazione di nanoparticelle di ossido di zinco con polietilenglicole (PEG) [Chen *et al.* 2006]. La sintesi ottimizzata in questo lavoro di tesi potrebbe in questo contesto essere utilizzata per lo sviluppo di materiali ibridi con proprietà funzionali, in cui le nanoparticelle, opportunamente funzionalizzate con gruppi polimerizzabili (acido metacrilico, ad esempio), possano essere inglobate in matrice polimerica.

Appendice

A.1 Caratterizzazione di $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in seguito alla procedura di anidificazione

ANALISI FT-IR

FT-IR (KBr): 3000 (w); 2966 (w); 2919 (w) 1591(s), ν C=O; 1520 (s), ν C=C, 1444 (sh), δ CH₃; 1403 (s) δ CH₃; 1367 (s); 1259(s), ν C-CH₃ + C=C; 1195 (w), δ CH₃; 1018 (m); 926 (m); 806 (w); 763 (m), δ C-H; 670 (w), ν M-O; 553 (w) ν M-O; 418 (m), ν M-O.

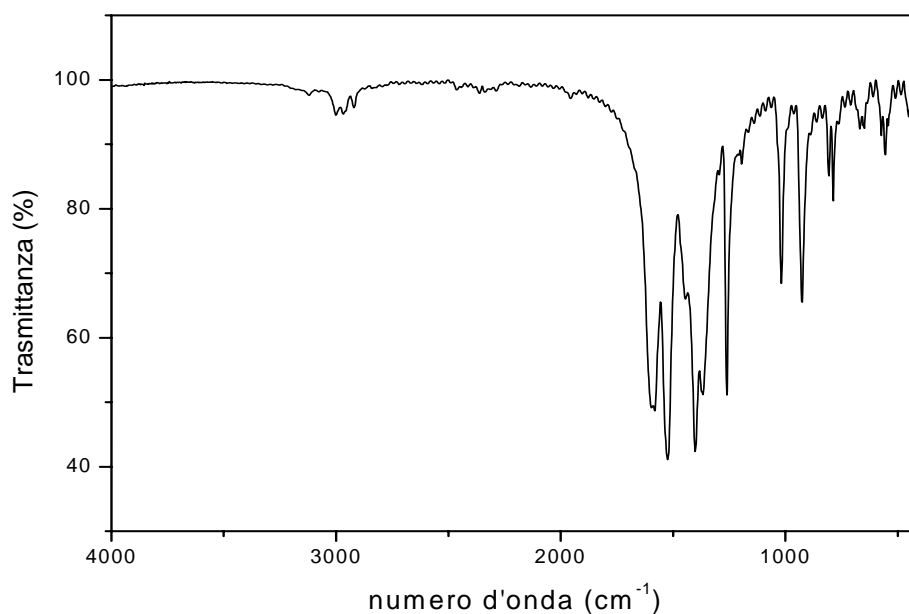


Figura 1 Spettro FT-IR di zinco acetilacetato

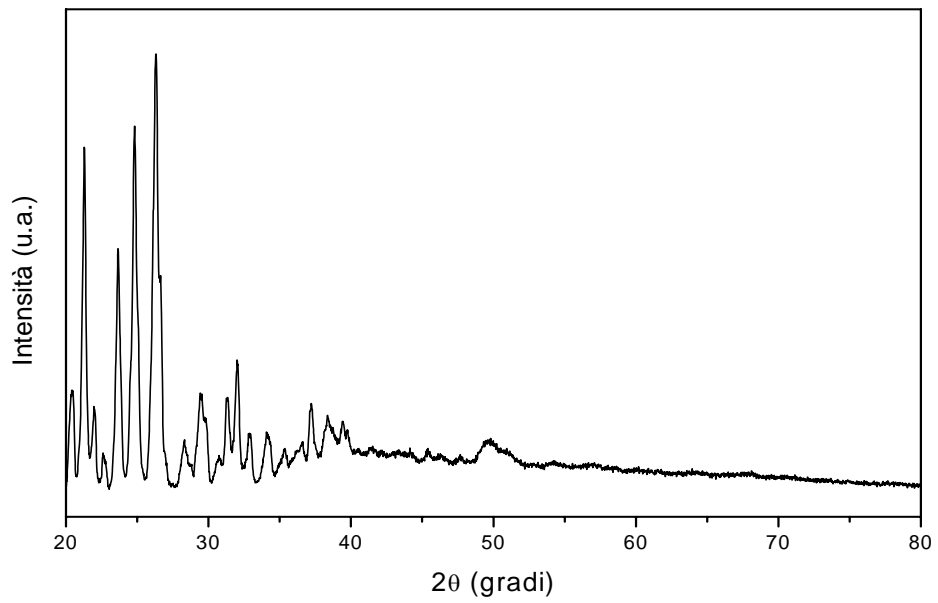
ANALISI XRD

Figura 2 Diffratogramma di zinco acetilacetato anidro

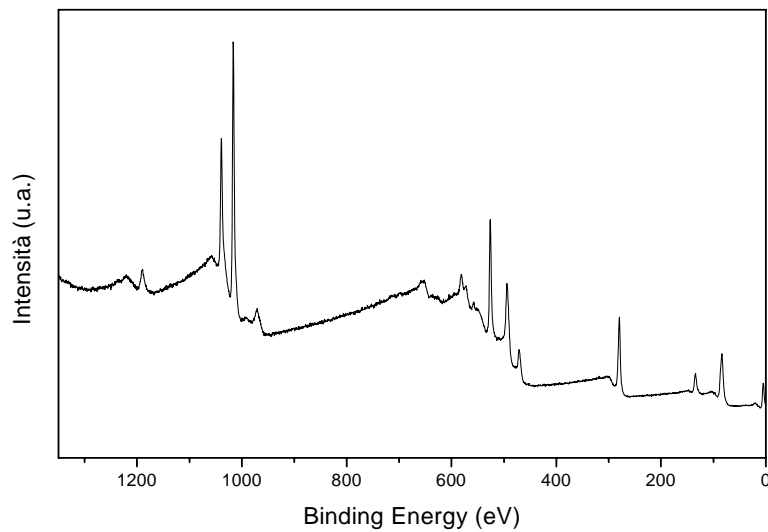
ANALISI XPS

Figura 3 Survey XPS dello zinco acetilacetato anidro

Analisi quantitativa

	Binding Energy (eV)	Percentuale Atomica (%)
C1s	284.8	52.2
O1s	531.5	32.7
Zn2p_{3/2}	1021.6	15.1

Tabella 1 Percentuali atomiche relative di zinco acetilacetionato

ANALISI ELEMENTARE (%)

Sperimentale (Teorico) : C:45.12 (45.5); H:5.51 (5.35).

RISONANZA MAGNETICA NUCLEARE

¹H-NMR (δ , CD₃CD₂OD, 298 K): 1.92 (s, CH₃); 5.32 (s, CH)

¹³C-NMR (δ , CD₃CD₂OD, 298 K): 28.24 (CH₃); 100.58 (CH); 190.78 (C=O)

A.2 Caratterizzazione di [Zn(OOCCH₃)₂ · 2H₂O]

ANALISI FT-IR

FT-IR (KBr): 3100 (br), ν H₂O; 1556 (s), ν_{as} COO⁻; 1444 (s), ν_s COO⁻; 1390 (sh)

δ CH₃; 1341 (sh), δ CH₃; 1057 (w), CH₃ rocking; 1019 (m), CH₃ rocking; 953 (m)

696 (m); 623 (m)

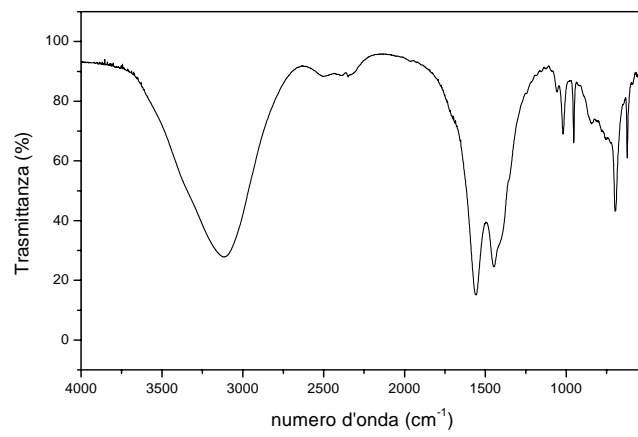


Figura 4 Spettro FT-IR di zinco acetato diidrato

ANALISI XRD

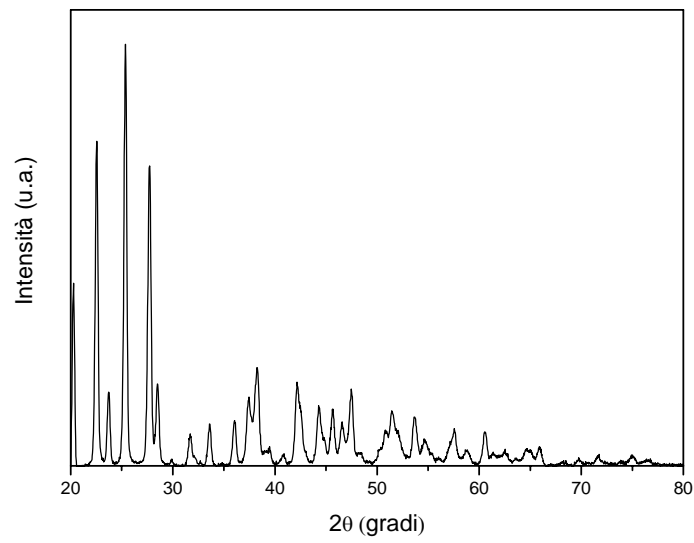


Figura 5 Diffrattogramma di zinco acetato diidrato.

A.3 Analisi di ossido di zinco nanocristallino.

ANALISI XRD

Diffrattogrammi.

Vengono riportati i diffrattogrammi relativi a campioni di ossido di zinco nanostrutturato ottenuti per precipitazione da etanolo e da glicole non riportati nel capitolo 3.

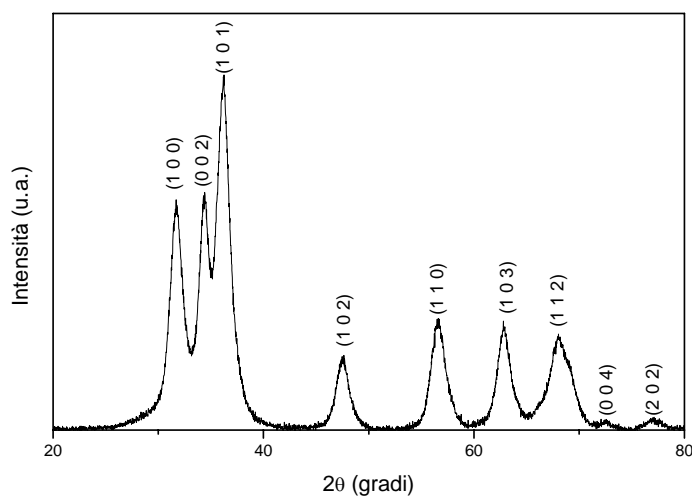


Figura 6 Diffrattogramma di ossido di zinco nanocristallino (campione 1) ottenuto da etanolo

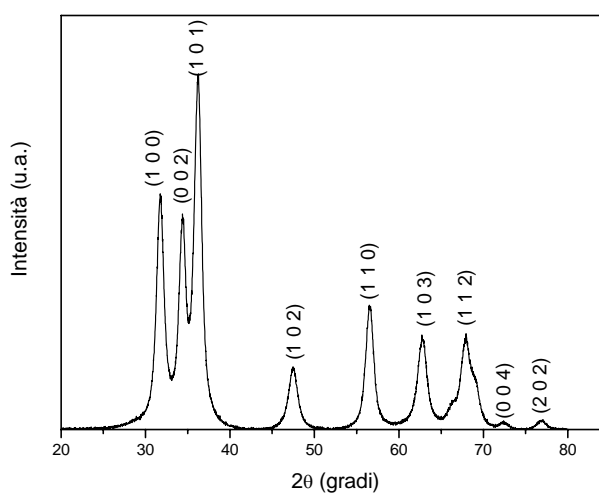


Figura 7 Diffrattogramma delle polveri di ossido di zinco nanocristallino ottenuto da glicole

Tabelle valori XRD.

Nelle tabelle sono riportati i valori degli angoli di diffrazione, le ampiezze a mezza altezza (FWHM) e le dimensioni dei cristalliti corrispondenti calcolati con la relazione di Scherrer.

Ossido di zinco precipitato da etanolo dopo un'ora di riflusso

2θ (gradi)	FWHM	Diametro cristalliti (nm)
31.7	1.0	9.2
36.2	1.0	9.3
56.5	1.2	8.4
62.8	1.2	8.6

Tabella 2

Il diametro medio calcolato applicando la relazione di Scherrer ai valori riportati in tabella 2 risulta essere 8.9 ± 0.4 nm

2θ (gradi)	FWHM	Diametro cristalliti (nm)
31.8	1.1	8.3
36.3	1.0	9.3
47.6	1.3	7.4
56.5	1.3	7.7
62.9	1.3	8.0

Tabella 3

Il diametro medio calcolato con i valori riportati in tabella 3 risulta essere Il diametro medio risulta essere pari a 8.1 ± 0.7 nm

Ossido di zinco precipitato da etanolo, isolato dopo 15 minuti di riflusso.

2θ (gradi)	FWHM	Diametro cristalliti (nm)
31.7	1.1	8.3
36.2	1.0	9.3
47.5	1.4	6.9
56.5	1.3	7.7
62.8	1.4	7.4

Tabella 4

Il diametro medio calcolato con i valori riportati in tabella 4 risulta essere pari a 7.9 ± 0.9 nm

Ossido di zinco precipitato da etanolo, isolato dopo 50 minuti di riflusso.

2θ (gradi)	FWHM	Diametro cristalliti (nm)
31.7	1.0	9.2
36.2	1.0	9.3
47.4	1.3	7.4
56.5	1.3	7.7
62.8	1.3	8.0

Tabella 5

Il diametro medio calcolato con i valori riportati in tabella 5 risulta essere pari a 8.3 ± 0.9 nm

Ossido di zinco precipitato da glicole propilenico dopo 60 minuti di riflusso.

2θ (gradi)	FWHM	Diametro cristalliti (nm)
31.7	0.9	10.2
36.3	0.9	10.3
56.5	1.1	9.1
62.7	1.2	8.6

Tabella 6

Il diametro medio calcolato con i valori riportati in tabella 6 risulta essere pari a 9.6 ± 0.8 nm

DIFFRAZIONE ELETTRONICA DA AREA SELEZIONATA

Di seguito vengono riportati gli spettri di diffrazione elettronica da area selezionata registrati contestualmente alle misure TEM.

Tutti i diffrattogrammi sono stati indicizzati con la fase *ZnO wurtzite*.

SAED di ossido di zinco ottenuto dopo 60 minuti di riflusso in etanolo.

Gli spettri di diffrazione elettronica fig.1, fig.2, fig.3, sono stati registrati contestualmente all'acquisizione di immagini TEM su tre campioni di ossido di zinco nanocristallino ottenuto dopo 60 minuti di riflusso nelle stesse condizioni sperimentali.

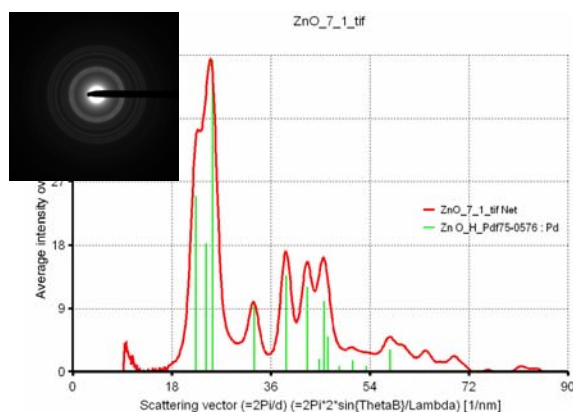


Figura 8 SAED relativa ad un campione di ossido di zinco nanocristallino

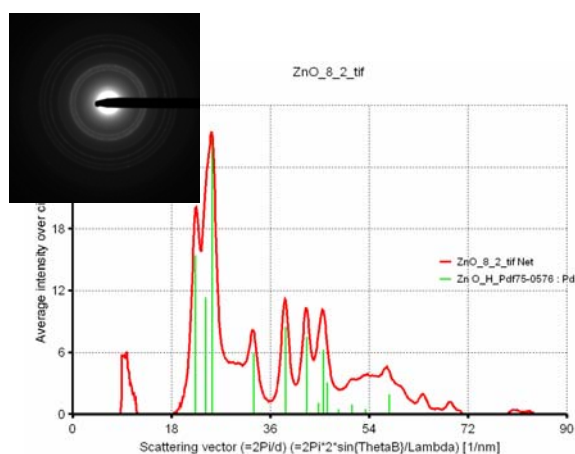


Figura 9 SAED relativa ad un campione di ossido di zinco nanocristallino ottenuto nelle medesime condizioni sperimentali dell'ossido di zinco in fig.1

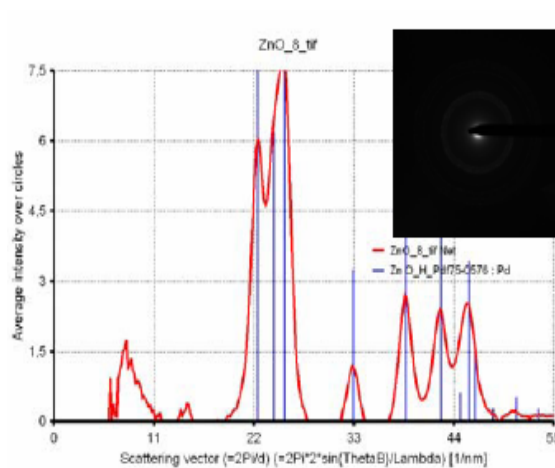


Figura 10 SAED relativa ad un campione di ossido di zinco nanocristallino ottenuto nelle medesime condizioni sperimentali dell'ossido di zinco in fig.1 e fig.2

SAED di ossido di zinco ottenuto dopo 60 minuti di riflusso in glicole propilenico.

Si riporta lo spettro di diffrazione elettronica registrato su una zona della polvere di ossido di zinco ottenuta da glicole propilenico

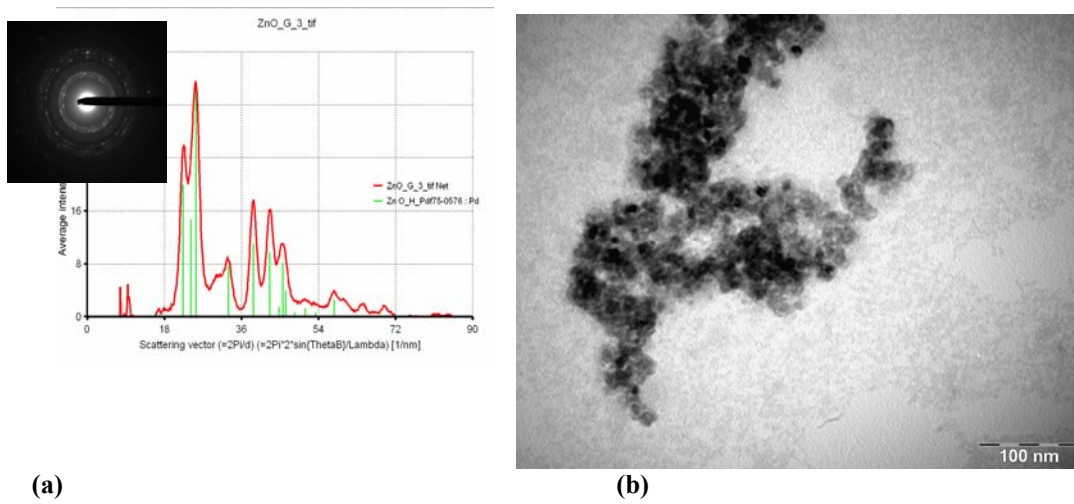


Figura 11 SAED (a) relativa alla zona di campione di ossido di zinco da glicole propilenico (b)

SAED di ossido di zinco isolato dopo 15 minuti e 35 minuti di riflusso.

Di seguito vengono riportati gli spettri di diffrazione elettronica relativi alle immagini TEM di fig 3.24, capitolo 3

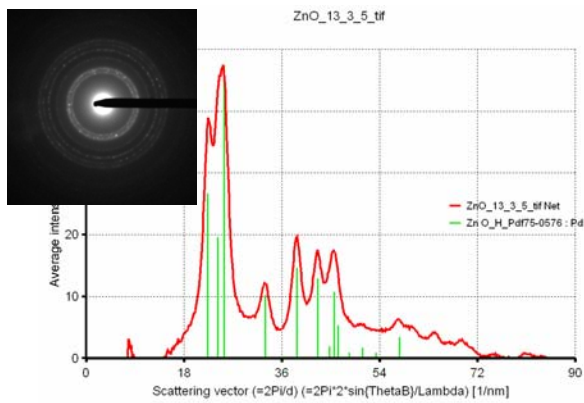


Figura 12 SAED relativa a ossido di zinco isolato dopo 15m minuti di riflusso.

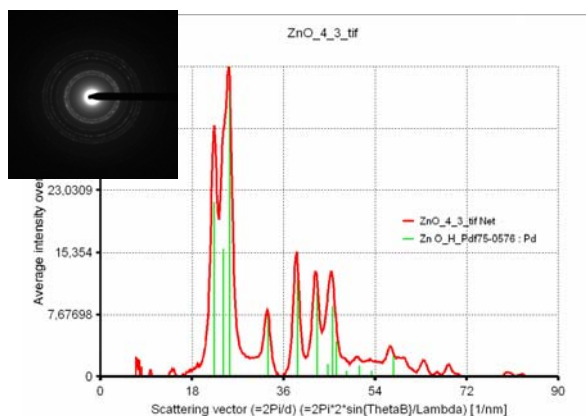


Figura 13 SAED relativa a ossido di zinco isolato dopo 35 minuti di riflusso.

Analisi quantitative

Analisi XPS di ossido di zinco nanocristallino precipitato da etanolo e da glicole propilenico.

Nelle tabelle seguenti sono riportati i valori delle percentuali atomiche dei campioni 1,2,3,4 [quando fai fittine assegna i nomi] di ossido di zinco relative allo zinco, ossigeno e carbonio ricavati dalle aree dei picchi $Zn2p_{3/2}$, $O1s$ e $C1s$ rispettivamente. Le colonne 1, 2, 3, 4 di tabella 7 riguardano l'ossido di zinco ottenuto da etanolo mentre la colonna 5 l'ossido di zinco precipitato da glicole.

	1	2	3	4	5
Zn (% atomico)	23.2	20.3	23.7	23.1	31.9
O (% atomico)	44.3	36.9	43.0	39.3	45.4
C (% atomico)	32.5	42.8	33.3	37.6	22.6
O/Zn	1.9	1.8	1.8	1.7	1.4

Tabella 7 valori delle percentuali atomiche per ossido di zinco precipitato da etanolo e glicole

Analisi XPS delle polveri isolate prima della fase di riflusso.

In tabella 8 sono riportate le percentuali atomiche superficiali di due diversi campioni ricavate dall'analisi dei picchi XPS, Zn2p_{3/2}, O1s e C1s. I rapporti fra le percentuali atomiche dell'ossigeno e dello zinco sono pari a 4.2 per entrambi i campioni.

	1	2
Zn (% atomico)	8.1	8.3
O (% atomico)	33.6	34.8
C (% atomico)	58.3	57.0
O/Zn	4.2	4.2

Tabella 8 Percentuali atomiche di zinco, ossigeno e carbonio relative al precipitato isolato prima dello stadio di riflusso

Spettroscopia EDAX

Le analisi EDAX evidenziano la presenza di silicio in tutti i campioni. Ciò è dovuto al rivelatore del microscopio TEM, costituito da Si (111)

Analisi EDAX dell'ossido di zinco ottenuto dopo la fase di riflusso in etanolo.

In seguito vengono riportate le analisi EDAX eseguite contestualmente alle misure di microscopia TEM su tre diversi campioni di ossido di zinco isolato dopo 60 minuti di riflusso in etanolo. Le colonne 1 e 2 di tabella 9 sono relative a due diverse zone dello stesso campione, l'unico contenente sodio.

	1	2	3	4
Zn (% atomico)	19.1	15.5	22.1	32.3
O (% atomico)	31.3	26.5	37.1	47.7
C (% atomico)	17.2	31.9	36.8	17.8
Na (% atomico)	28.5	23.4	-	-
Si (% atomico)	4.0	2.6	4.0	2.1
O/Zn	1.6	1.6	1.7	1.4

Tabella 9 Percentuali atomiche relative a diversi campioni di ossido di zinco indagati al TEM, ottenuti dopo 60 minuti di riflusso in etanolo.

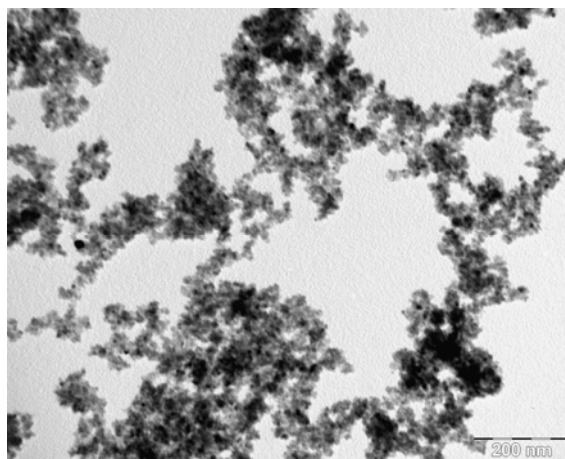


Figura 14 Immagine TEM corrispondente al campione 3 di tabella 3.

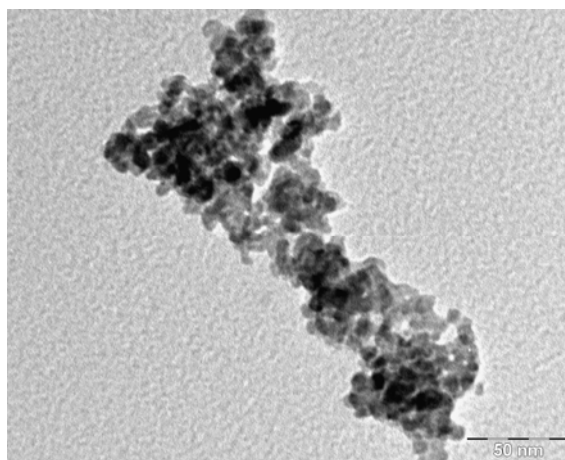


Figura 15 Immagine TEM relativa al campione 4 di tabella 3.

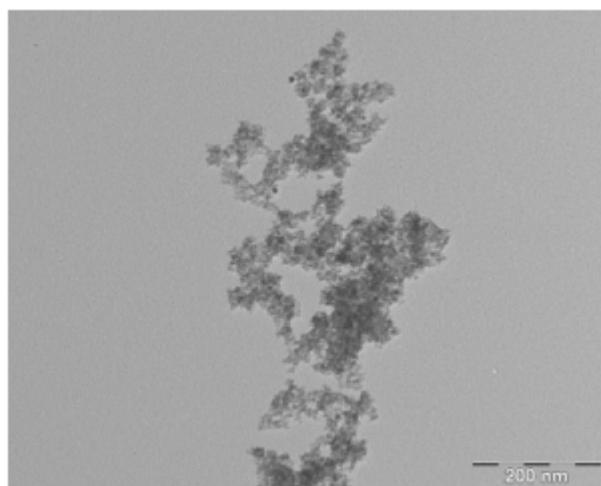


Figura 16 Immagine TEM relativa alla zona campione in colonna 1 di tabella 3

Analisi EDAX dell'ossido di zinco ottenuto dopo la fase di riflusso in glicole propilenico.

In tabella 4 sono riportate le percentuali atomiche relative alle polveri di ossido di zinco ottenute dopo 60 minuti di riflusso in glicole propilenico.

Le colonne 1 e 2 di tabella 10 riguardano zone diverse dello stesso campione.

	1	2
Zn (% atomico)	24.8	23.0
O (% atomico)	37.9	43.1
C (% atomico)	33.2	30.04
Na (% atomico)	-	-
Si (% atomico)	4.1	3.5
O/Zn	1.5	1.5

Tabella 10 Percentuali atomiche relative all'ossido di zinco ottenuto da glicole propilenico.

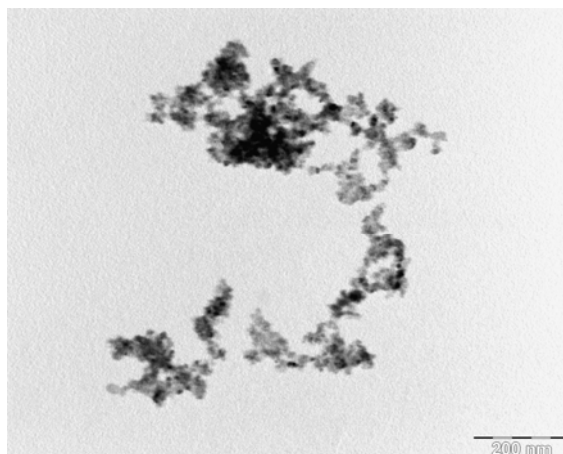


Figura 17 Immagine TEM relativa alla zona riportata in colonna 1 di Tabella 4

Analisi EDAX delle polveri isolate prima dello stadio di riflusso.

In seguito vengono riportate le percentuali atomiche ricavate mediante spettroscopia EDAX contestualmente all'acquisizione delle immagini TEM dei campioni di ossido di zinco isolati dopo 15 minuti di riflusso e dopo 35 minuti di riflusso in etanolo. Le colonne **1** e **2** di tabella 11 e tabella 12 si riferiscono a porzioni diverse dello stesso campione .

	1	2
Zn (% atomico)	20.4	25.1
O (% atomico)	44.0	45.7
C (% atomico)	26.7	23.0
Na (% atomico)	-	-
Si (% atomico)	9.0	6.2
O/Zn	2.1	1.9

Tabella 11 Percentuali atomiche relative alle polveri isolate dopo 15 minuti di riflusso in etanolo

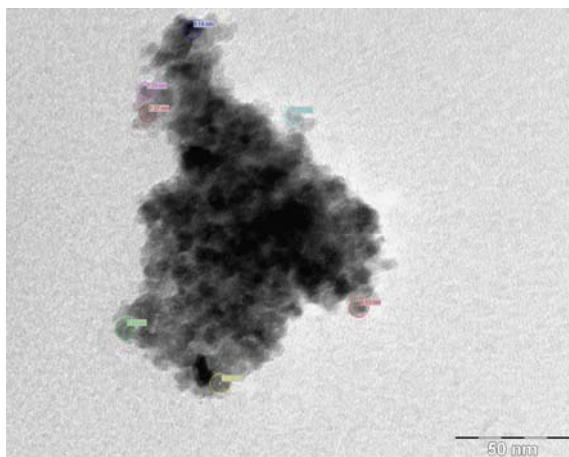


Figura 18 Porzione di campione isolato dopo 15 minuti di riflusso relativo alla colonna 2 di tabella 5

	1	2
Zn (% atomico)	23.0	24.8
O (% atomico)	43.1	37.9
C (% atomico)	30.4	33.2
Na (% atomico)	-	-
Si (% atomico)	3.5	4.1
O/Zn	1.9	1.7

Tabella 12 Percentuali atomiche relative alle polveri isolate dopo 35 minuti di reazione a riflusso in etanolo

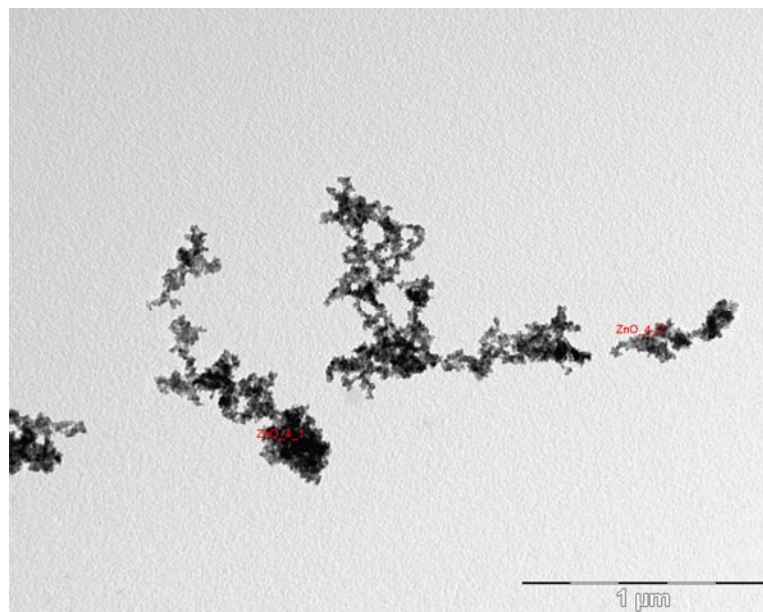


Figura 19 Immagine TEM relativa a ossido di zinco isolato dopo 35 minuti di riflusso. I dati in colonna 1 di tabella 6 corrispondono all'aggregato segnato con ZnO_4_1, la colonna 2 corrisponde all'aggregato ZnO_4_2

A.6 Cinetica di crescita di nanoparticelle di ossido di zinco in etanolo.

Reazione fra zinco acetilacetato e due equivalenti di acqua.

Vengono riportati gli spettri di assorbimento nell' UV-Vis registrati in seguito all'aggiunta di due equivalenti di acqua ad una soluzione di zinco acetilacetato anidro in etanolo a 80°C. La tabella 13 riporta i valori delle soglie di assorbimento per ciascun spettro e i relativi raggi delle nanoparticelle ricavati applicando il modello di Brus.

La soluzione inizia a diventare opalescente dopo 30' minuti dall'aggiunta di acqua.

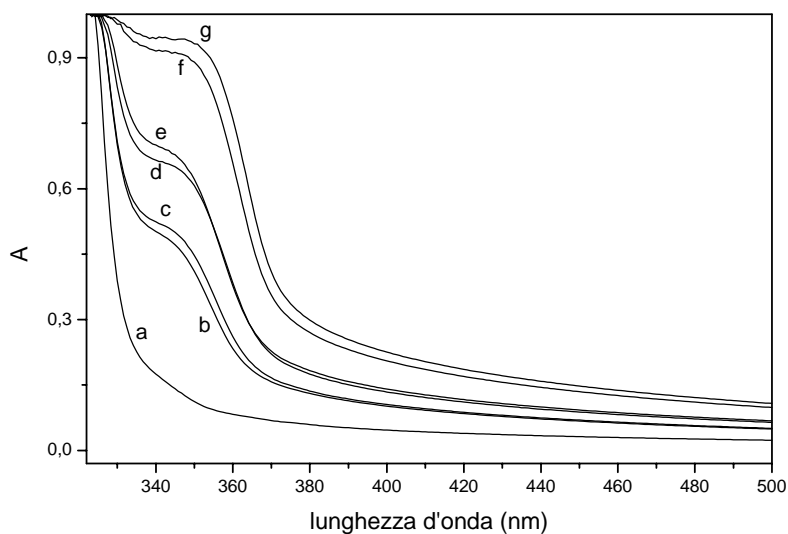


Figura 20 Spettri UV-Vis acquisiti dopo l'aggiunta di due equivalenti di acqua ad una soluzione di zinco acetilacetato: a) 0', b) 25', c) 45', d) 60', e) 90', f) 150', g) 260'.

Tempo (minuti)	Soglia di assorbimento (nm)
0'	-
25'	370
45'	370
60	371
90'	372
150'	375
260'	376

Tabella 13 Soglie di assorbimento estrapolate a diversi tempi di riflusso.

Reazione fra acetato di zinco e due equivalenti di idrossido di sodio in etanolo.

Vengono riportati qui di seguito gli spettri di assorbimento UV-Vis registrati in seguito all'aggiunta di due equivalenti di idrossido di sodio ad una soluzione di

zinco acetato in etanolo. Ciascun spettro è stato normalizzato portando la linea di base ad un valore di assorbanza pari a 0.

La soluzione inizia ad intorbidire dopo 20 minuti di riflusso.

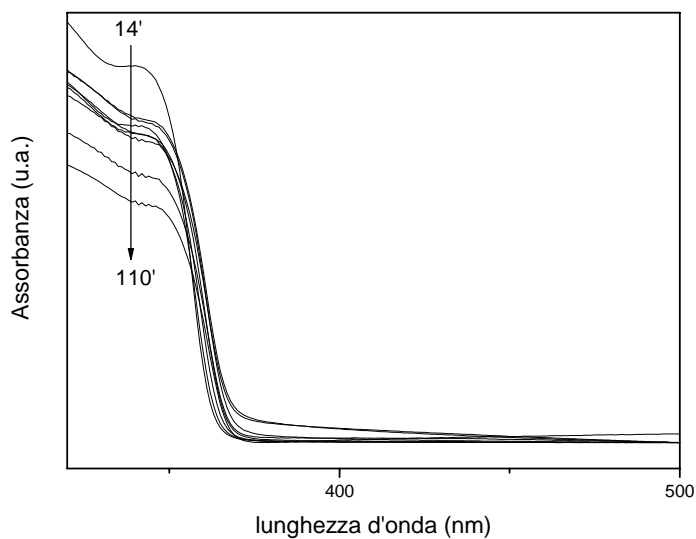


Figura 21 Spettri di assorbimento UV-Vis registrati dopo a) 14', b) 24', c) 36', d) 45', e) 55', f) 65', g) 77' h) 110'

In tabella 14 sono riportati i valori delle soglie di assorbimento per ciascun spettro di assorbimento e l'energia di band gap relativa

Tempo (minuti)	Soglia di assorbimento (nm)
14	362
24	363
36	365
45	366
55	367
65	368
77	368
110	369

Tabella 14 Soglie di assorbimento estrapolate a diversi tempi di riflusso.

A.6 Misure FT-IR su soluzioni contenenti diversi rapporti molari $Zn^{2+}/NaOH$

In seguito vengono riportati i valori del rapporto fra l'area di una banda dell'etanolo centrata a 1070 cm^{-1} e l'area della banda a 1590 cm^{-1} relativa allo stiramento $C=O$ dell'acetilacetato coordinato al centro metallico, in seguito all'aggiunta di quantità crescenti di idrossido di sodio a soluzioni di acetilacetato di zinco.

$nNaOH/nZn^{2+}$	A1: Area Picco di Riferimento (1070cm^{-1})	A2: Area banda a 1590 cm^{-1}	Rapporto A1/A2
$3.0 \cdot 10^{-4}$	8656.4	663.4	13.0
$5.0 \cdot 10^{-4}$	7505.4	421.7	17.8
$6.0 \cdot 10^{-4}$	7183.9	399.6	18.0
$9.0 \cdot 10^{-4}$	6827.7	376.4	18.1
$1.3 \cdot 10^{-3}$	6356.8	320.9	19.9
$1.9 \cdot 10^{-3}$	7717.7	387.9	20.
$1.5 \cdot 10^{-2}$	6060.9	306.6	21

Tabella 15

In figura 21 viene riportato l'inverso del rapporto A1/A2 in funzione del rapporto molare idrossido di sodio-zinco.

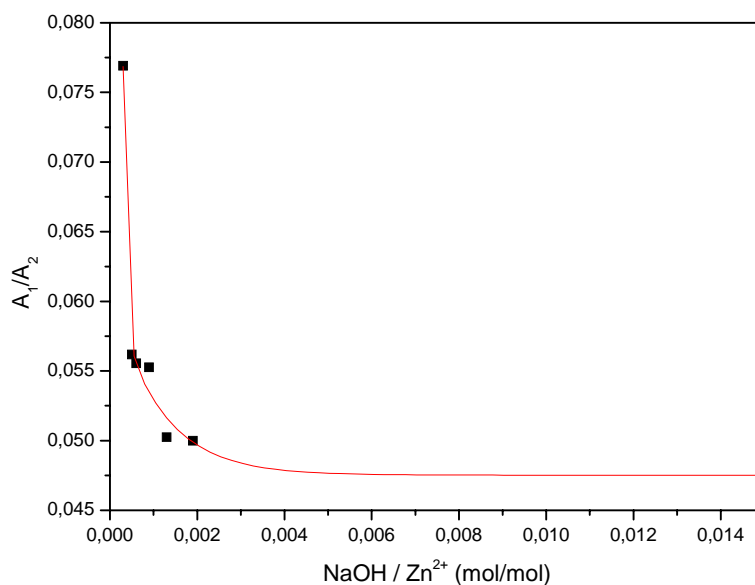


Figura 21 Andamento del rapporto fra area della banda a 1590 cm^{-1} dell'acetilacetato e banda a 1070 cm^{-1} relativa all'etanolo.

Bibliografia

- D. W. Bahneman, C. Kormann, M. R. Hoffman *et al.* 1987, 91, 3789-3798
- M. J. Bennett, F.A. Cotton and R. Eiss, *Acta Cryst.* 1968. B24, 904
- D. Briggs, M.P. Seah, *Practical Surface Analysis - Second Edition*, (1990) ed. J. Wiley & Sons, New York.
- C. J. Brinker, G. W. Scherer *Sol Gel Science- The physics and chemistry of Sol-Gel processing* 1990, ed. Academic Press, New York
- L. Brus, *J. Phys. Chem.* 1986, 90, 2555-2560
- M. Casarin, R. Bertonecello, M. Bettinelli, A. Giulino, E. Tondello, A. Vittadini, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 1558-1565
- J.S. Chen, D. P. Liu, G. D. Li, Y. Su, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 7370-7373
- X. L. Cheng, H. Zhao, L. H. Huo, S. Gao, J. G. Zhao *Sensors and Actuators* 2004 102B, 248-252
- S. J. Cho, H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 2005, 98
- D. Diaz, G. Rodríguez- Gattorno, P. Santiago-Jacinto, L. Rendon-Vázquez, J. Németh, I. Dèkany, *J. Phys. Chem.* 2003, 107B, 12597-12604.
- A. Einstein, *Ann. Phys.*, 1905, 17, 132
- G. Ertl, J. Küppers, 1985 *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, VCH, Weinheim, Germany.

- J. P. Fackler, M. L. Mittleman, H. Weigold, G. M. Barrow, *J. Phys. Chem* 1968, 13, 4631-4635
- S. Gialanella *Giornate di Studio Metodi di Caratterizzazione dei Materiali*, Politecnico di Milano 16 Gennaio 2007
- Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton, *J. Appl. Phys.* 2005, 98, 073502
- C. E. Housecroft, A. G. Scharpe, *Inorganic Chemistry*, ed. Prentice Hall 2001.
- H. Kalt, C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller, *Superlattices and Microstructure* 2005, 38, 209-222
- K. J. Klabunde, *Nanoscale Materials in Chemistry*, 2003 ed. J. Wiley & Sons, New York.
- H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 1954, John Wiley & Sons, New York
- E. A. Meulenkamp, *J. Phys. Chem.* 1998, B102, 5566-5572
- J. M. Miller, J. H. Clark *J. Chem. Soc.* 1977, 2063-2066
- Y. Min, H. L. Tuller, S. Palzer, J. Wollenstein, H. Bottner, *Sensors and Actuators*, 2003, 93B, 435
- P. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti, *Mat. Lett.*, 1998, 35, 33-
- J. M. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, 1978, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 1992, Perkin-Elmer Corporation, Eden Praire
- M. Newville, *Fundamentals of XAFS*, 2003

M. Niederberger, J. Buha, I. Djerdj, *Crystal Growth and Design* 2006, 7, 113-116

J. N. van Niekerk, F. R. L. Schoening, J.H. Talbot, *Acta Cryst.* 1953 6, 720

U. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin,

S.H. Pulcinelli, C.V. Santilli, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 2006, 39, 25-36

B. Risbud 2005, Tesi di Dottorato, Università di Santa Barbara, California

P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten*, 1918

P. C. Searson, E. M. Wong, J. E. Bonevich, *J. Phys. Chem.* 1998, 102B, 7770-7775

U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 2001 ed. J. Wiley & Sons, New York.

L. Spanhel, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2006, 39, 7-24

L. Spanhel, M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc* 1991, 113, 2826-2833

B. K. Teo, *Acc. Chem. Res.*, 1980, 13, 412-416

M. S. Tokumoto, V. Brios, C. V. Santilli, S. H. Pulcinelli *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2003, 26, 547-551

M. S. Tokumoto, C. Giorgetti, E. Dartyge, Francois Baudelet, S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2003, 107, 568-574

M. S. Tokumoto, C. Giorgetti, E. Dartyge, Francois Baudelet, *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 2006, 39, 25-36

Y. S. Wang, P.J. Thomas, P. O'Brien, *J. Phys. Chem.* 2006, 110B, 4099-4104

Z. L. Wang *Materials Today* 2004

B. H. Zhao, L. P. Zhu, J. Y. Huang, Z. Z. Ye, J. G. Lu, *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88

Q. Zhao, G. Cheng, X. Ma, X. Pang, E. Tang, *Appl. Surface Sci.* ,2006, 252, 5227-5232.

Ringraziamenti

Giunta alla fine di questi *quasi* 6 anni di Università, ecco che si ripresenta un'ultima difficoltà: i ringraziamenti.

Le persone che desidero ringraziare sono molte e risulta difficile per ognuna trovare le parole più adeguate per esprimere loro la mia gratitudine.

Il primo ringraziamento è rivolto al prof. Eugenio Tondello, per tutte le opportunità che ha saputo offrirmi, per la disponibilità nei momenti di difficoltà e soprattutto per la capacità di stimolare le persone ad andare oltre al dato pronto e scritto nei libri di testo.

Grazie alla dott.ssa Silvia Gross, non solo per la competenza e i tuoi preziosi suggerimenti, ma anche per l'entusiasmo e la carica che hai saputo infondere in me, soprattutto nei momenti un po' bui.

Ringrazio la dott.ssa Lidia Armelao, per la sua disponibilità nei miei confronti, per i preziosi suggerimenti e per aver sempre trovato tempo di rispondere alle mie domande.

Vorrei ringraziare tutte le persone che hanno collaborato a questo lavoro di tesi: la dott.ssa Antonella Glisenti e la dott.ssa Marta Maria Natile per le misure di assorbimento di piridina, il dott. Davide Barreca per le misure XRD, la dott.ssa Chiara Maccato per le misure SEM, il dott. Giuseppe Pace per le analisi TGA, la dott.ssa Gloria Ischia e il prof. Stefano Gialanella del Dipartimento di Ingegneria dei Materiali dell'Università di Trento per le misure TEM, il gruppo del prof. Bertagnoli del Dipartimento di Chimica Fisica, Università di Stoccarda, per le misure EXAFS, in particolare Sankaran Anantaraman; il Prof. Klaus Mueller e la dott.ssa Fabrizia Poli per le misure CP-MAS NMR, l'ingegner Michele Pascolini, per le misure laser.

Un doveroso ringraziamento al mio perenne compagno di laboratorio, Graziella, per le risate in laboratorio e fuori dal laboratorio, per la tua ironia, perché durante i viaggi in treno mi hai sempre lasciata dormire, perché alla fine ti voglio bene.

Grazie anche al mio dottorando di fiducia, Marzio, per il tuo sostegno nei momenti di ansia totale, per le risate, per lo *spritz time*.

Ai compagni di stanza: Evelyn, che in questo periodo hai visto il peggio di me, grazie per la tua comprensione e per le chiacchiere mentre **non** si scriveva la tesi. Al Volto, per gli innumerevoli sfoghi e le parole di consolazione, per la simpatia estrema. Ad Ale Galenda, perché hai saputo sopportare le mie paranoie e per la Louis Vuitton Cup.

Ai miei compagni di corso: alla mia laserista di fiducia, la Garbin, grazie di cuore per il tuo sostegno morale e scientifico nei momenti in cui prevaleva il buio della ragione e per gli spriz; all'Alice e alla Vale, per i bei momenti di chiacchiera durante i pranzi in mensa Marzolo e perché mi ascoltate sempre.

A Pavan, Zorzin, e MauroPlacidoFallica, per i momenti di ilarità demenziale.

A Sterchele e a Tommaso Sandron, perché semplicemente se li meritano.

Grazie anche a Gus, Valerio, Loris, Graziana, Paolona, per la loro compagnia e simpatia e perché grazie a voi nessuno mi conosce più col nome di Alessia.

Grazie a Silvia Gottardello, perché sono la tua erede.

Grazie ad Andre, il dott. Zattin, per la tua sensibilità, intelligenza, e umiltà. Grazie che continui a darmi ancora tanto. Grazie a Stefano per gli spriz consolatori post tesi, per averli soprattutto pagati..

Agli amici di Noale: A Seba, perché sei mio fratello, e il bene che ti voglio mai verrà messo in discussione; a Claudia, per le bravate adolescenziali che ogni tanto ancora facciamo, a Erica e Michela, sempre pronte ad ascoltarmi, a Flavio, per le risate innumerevoli e perché capisci la mia demenzialità, alla Giovy che sei favorevole alla mia mente anarchica, alla Silvestra per la sua allegria ma anche per la sua profondità.

All'amico che viene da laggiù, dal sud del Belpaese:, grazie Filippo, anche se sostieni che il Lazio è in centro, perché se riesco ad alzarmi al mattino in questo periodo è perché so che ci sei tu.

Infine, grazie ai miei genitori, che mi hanno sostenuto per tutti questi anni, perché mi avete sempre lasciato scegliere, anche quando non eravate d'accordo. Grazie perché se oggi riesco a laurearmi è per merito vostro. Grazie per avermi insegnato ad essere umile e a non prevalere sugli altri.

