

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

**Il processo sol-gel per la sintesi del vetro:
dalle nanoparticelle al bulk**



Relatore

Prof. Davide Luca Janner

Correlatore

Prof. Daniel Milanese

Candidato

Elisa Muzi

Marzo 2018

Indice

1. Introduzione	1
2. Il processo sol-gel per il vetro	3
2.1 Introduzione	3
2.2 Confronto con i metodi tradizionali di produzione del vetro	7
2.3 Il vetro e i suoi componenti	13
2.4 Applicazioni.....	25
2.4.1 Nanoparticelle e polveri	26
2.4.3 Rivestimenti.....	29
2.4.3 Fibre	30
2.4.4 Monoliti	31
3. Il processo sol-gel: reazioni, meccanismi, parametri fondamentali e trattamenti di post sintesi	33
3.1 Introduzione	33
3.2 Le reazioni di idrolisi e policondensazione e i parametri di processo.....	35
3.3 I precursori.....	36
3.3.1 I composti alcossidici	37
3.3.2 Le soluzioni acquose di silicati e le differenze rispetto agli alcossidi.....	39
3.4 Il rapporto precursore alcossidico/acqua (R_w)	40
3.5 La concentrazione e la tipologia dei componenti nella miscela di precursori.....	41
3.6 Il ruolo del solvente.....	44
3.7 I catalizzatori, il pH e il tempo di gelificazione	46
3.7.1 Catalisi acida	53
3.7.2 Catalisi basica.....	54
3.8 La transizione da sol a gel	58
3.9 L'invecchiamento, l'essiccazione e la temperatura	60
3.10 Il rischio della trasformazione di fase.....	68
4. Nanoparticelle e materiali massivi: proprietà e applicazioni	72
4.1 Introduzione	72
4.2 Le nanoparticelle di SiO_2	72
4.2.1 Proprietà e metodi di sintesi	72

4.2.2	Nucleazione e crescita nelle nanoparticelle in sospensione	75
4.2.3	Ordine di introduzione dei componenti di reazione	77
4.2.4	Funzionalizzazione e applicazioni.....	79
4.3	<i>Le nanoparticelle di TiO₂</i>	81
4.3.1	Precursori.....	81
4.3.2	Applicazioni	82
4.4	<i>I materiali massivi</i>	83
4.4.1	Introduzione e parametri principali	83
4.4.2	Precursori.....	85
4.4.3	Sintesi in assenza di alcool come solvente	87
4.4.4	La criticità dello stadio di essiccamento e degli stadi successivi	87
4.4.5	Applicazioni	90
5.	Parte sperimentale	92
5.1	<i>Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle</i>	92
5.1.1	Nanoparticelle di SiO ₂	92
5.1.2	Nanoparticelle di SiO ₂ -CaO (75%-25%) dopate con Nd ³⁺ (1%).....	94
5.1.3	Nanoparticelle di TiO ₂ dopate con Er ³⁺ (2%).....	97
5.2	<i>Sintesi e caratterizzazione dei campioni massivi</i>	99
5.2.1	Prima procedura di sintesi per vetri soda-lime	100
5.2.3	Dalle nanoparticelle al bulk con acido acetico come solvente e catalizzatore	106
5.2.3	Sintesi con acetati e acido acetico come solvente e catalizzatore	111
5.2.4	Sintesi con variazione della tipologia del catalizzatore.....	114
5.2.5	Sintesi con variazione di catalizzatore e rapporto molare	120
5.2.6	Sintesi con NaOH e metanolo	121
5.2.7	Sintesi con nitrati.....	121
6.	Conclusioni e sviluppi futuri	126
	Bibliografia	127
	Appendice	132

1. Introduzione

Il presente lavoro di tesi sperimentale è incentrato sulla sintesi e caratterizzazione di nanoparticelle di silice amorfa e di titania cristallina e sulla produzione di vetri massivi, attraverso il processo sol-gel. L'approccio adottato parte dalla ricerca di una sintesi affidabile e controllata, finalizzata alla produzione di nanomateriali e, in seguito, alla produzione di materiali monolitici. Lo scenario di impiego delle nanoparticelle e dei vetri massivi realizzati è quello di applicazioni come laser a nanoparticelle fluorescenti e preforme per fibre ottiche.

Nel secondo capitolo, si presentano alcuni cenni storici per inquadrare i progressi nel tempo ed una disamina delle tipologie di materiali prodotte mediante processo sol-gel. In seguito, si effettua un'analisi approfondita dei vantaggi rispetto ai metodi tradizionali, come il *melt quenching* e la deposizione in fase vapore, tipicamente utilizzati per la realizzazione di materiali vetrosi.

La trattazione teorica sulle reazioni, sui meccanismi e sui parametri di riferimento del processo sol-gel è riservata al capitolo terzo. Per realizzare un reticolo vetroso a base di ossidi inorganici, si procede attraverso reazioni di idrolisi e policondensazione. A partire da precursori molecolari alcossidici e organici, in solvente alcolico, ha luogo la transizione sol-gel che conferisce il nome al processo, in cui da una sospensione stabile di nanoparticelle detta *sol* si forma un *gel* solido. L'ultimo stadio sarà il materiale massivo vetroso come risultato di evaporazione del solvente e di ulteriori trattamenti termici effettuati post-sintesi.

Il quarto capitolo si focalizza sugli aspetti fondamentali delle reazioni e dei fattori principali nella realizzazione di nanoparticelle e di materiali massivi e la loro relazione con i processi sol-gel descritti nei capitoli precedenti. Si presenta, inoltre, un'analisi delle proprietà e delle caratteristiche salienti delle nanoparticelle di silice e di titania. Si conclude con una descrizione degli aspetti principali e dei passaggi sperimentali rilevanti nella sintesi dei materiali monolitici.

La presentazione del lavoro sperimentale svolto presso i laboratori del Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia è riportata nel quinto capitolo. In esso, viene effettuata un'analisi critica dei risultati sperimentali di sintesi di nanoparticelle e vetri massivi al variare delle condizioni di sintesi e di post-trattamento. Si presentano, inoltre, le caratterizzazioni microstrutturali con microscopio SEM e FE-SEM e l'analisi delle possibili fasi cristalline formate attraverso EDS e XRD.

Nella prima parte del lavoro sperimentale sono state sintetizzate in laboratorio nanoparticelle di silice e titania pure, fino al raggiungimento di una procedura standard da utilizzare. In seguito, è stata adattata la procedura per ottenere nanoparticelle drogate con terre rare quali erbio e neodimio, che conferiscono la fluorescenza richiesta da alcune applicazioni ottiche.

Nella seconda parte della sperimentazione, sono presi in esame i materiali massivi e, precisamente, si riporta la sintesi di materiali vetrosi a base silice con incorporazione di

calcio e sodio sotto forma di ossidi, per la fabbricazione del vetro *soda-lime*, impiegabile come materiale per fibre ottiche che possono essere filate a bassa temperatura. Dopo la sintesi, sono state effettuate le analisi termiche (DTA e DSC) dei materiali prima dello stadio finale di densificazione. In quest'ultimo stadio, si è rivelato fondamentale il monitoraggio dell'essiccamento con i relativi parametri per evitare la rottura del materiale. Si riporta, inoltre, l'evoluzione graduale del processo a cui sono sottoposti i campioni per studiare sperimentalmente come cambiano i parametri di riferimento, quali il rapporto acqua/precursore alcossido, il pH, la natura e la concentrazione del solvente e del catalizzatore, quando dalla sintesi delle nanoparticelle si arriva a quella dei materiali massivi.

Negli stadi molteplici di trattamenti termici fino a una eventuale sinterizzazione è risultata decisiva la scelta della temperatura, del tempo di mantenimento e della rampa di salita del forno, in modo tale da ottimizzare il passaggio da un materiale poroso, il cosiddetto *aerogel* a uno *xerogel* denso e resistente, la cui realizzazione risulta essere la vera sfida del processo sol-gel.

Infine, nelle conclusioni sono riassunti i risultati raggiunti durante il lavoro di tesi e vengono presentati i possibili sviluppi futuri sia sulla sintesi che sulle applicazioni, in larga scala e di nicchia.

2. Il processo sol-gel per il vetro

2.1 Introduzione

Il processo sol-gel è un metodo bottom-up che permette di realizzare materiali massivi come oggetti *net-shape* o *net-surface*, film, fibre, rivestimenti e compositi. Come si evidenzia in Figura 2.1, il processo comincia con la nucleazione e crescita di nanoparticelle che, disperse in un liquido, si aggregano creando un gel fino a generare un solido. In particolare, una sospensione colloidale stabile detta *sol* fa da precursore alla formazione di un *gel*, ossia un reticolo inorganico continuo tridimensionale contenente una fase liquida interconnessa, attraverso reazioni chimiche di idrolisi e condensazione [1].

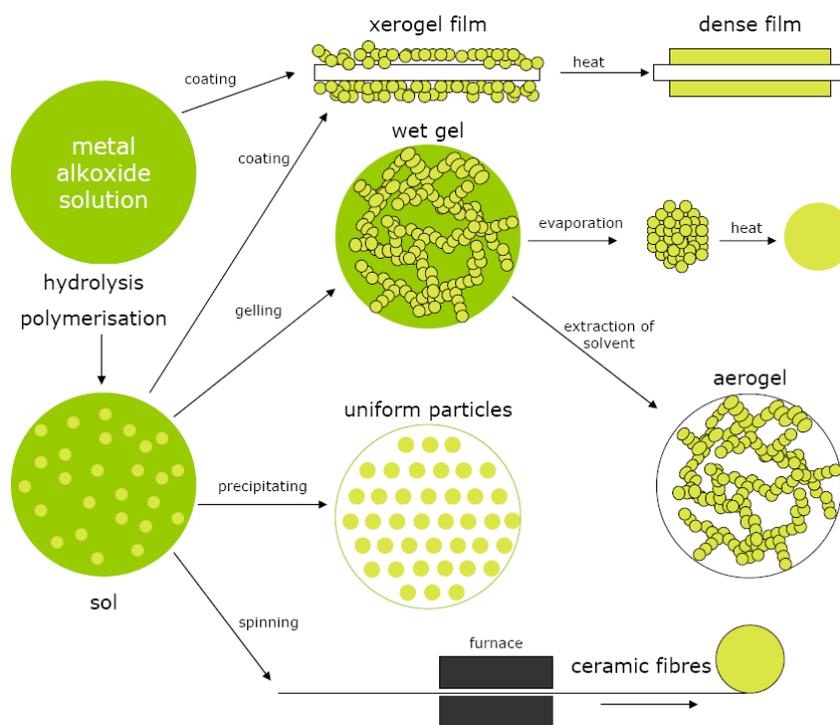


Figura 2.1: Schema del processo sol-gel e dei prodotti ottenuti
(fonte: «Sol-gel treatment | Centexbel»)

I cenni storici riassunti in Figura 2.2 sono ripresi da una trattazione presente in *Chemical Review* [Ciriminna et al., 2012] [2] e riassumono i progressi del processo sol-gel in campi di applicazioni specifici e via via sempre più ampi. Nonostante sia al di là dello scopo di questa tesi una trattazione approfondita della storia delle applicazioni del processo sol-gel, si ritiene necessario effettuare un breve accenno, per poter illustrare il quadro di insieme in cui si andrà ad inserire il lavoro sperimentale riportato nei successivi capitoli.

Sebbene si abbia conoscenza dei materiali ceramici sin dal 4000 A.C., si iniziò a parlare in particolare del vetro-di controllo della forma e della struttura molecolare con la chimica sol-gel a partire dagli studi di Bergman sul *water glass* nel 1779.

Il vetro solubile in acqua (*water glass*) venne scoperto nel 1640 da van Helmont. Infatti, dissolvendo in metalli alcalini dei silicati, essi precipitavano sotto forma di gel di silice in seguito ad acidificazione. Il *water glass* sarebbe, in seguito, diventato uno dei precursori più utilizzati nel processo sol-gel come alternativa a quelli organo-metallici.

year	inventor/ company	discovery
1640	van Helmont	"water glass", sodium silicate, by melting sand with excess alkali; on acidification silica gel is obtained ⁴
1845	Ebelmen	transparent glass following atmospheric exposure of a silane obtained from SiCl ₄ and ethanol ⁵
1913	Patrick	quick and cheap method of making silica gel in large quantities ^{6,9}
1931	Kistler	aerogel by supercritical drying ¹⁰
1939	Geffcken and Berger	sol-gel method for preparing single oxide coatings ²⁸
1942	Monsanto	production of Santocel starts ³⁰
1949	Dickey	preparation of specific silica adsorbents ¹²
1968	Nicolaon and Teichner	alkoxide route to aerogels ³¹
1968	Stöber	silica nanosols ⁵¹
1984	Amir	doped sol-gel materials ¹³
1985	Schött	antireflective Amiran glasses ⁵²
1985	Schmidt	organically modified silicates (ORMOSILs) ³⁵
1989	Carturan	immobilization of living microorganisms within silica ³⁸
1990	Amir	immobilization of enzymes within silica ¹⁶
1994	Brinker	ORMOSIL aerogels bypassing supercritical drying ⁴⁵
1995	Reetz/Fluka	commercialization of ORMOSIL-entrapped lipase ³⁷
1998	Boeing	sol-gel coatings replacing chromates ⁵³
1998	Bright	first low-cost O ₂ optical sensor based on Ru-doped luminescent material ⁵⁴
1998	Toshiba	sol-gel optical coatings for TV screens ⁴⁰
1999	Böttcher	embedding of liquids by nanosols ⁵⁵
1999	Ozin	periodic mesoporous organosilicas (PMOs) ⁴¹
1999	de Vos and Verweij	long-lasting ORMOSIL-based membranes ⁵⁶
2000	Hench	sol-gel-derived Bioglass as third generation tissue regeneration materials ³³
2001	Sol-Gel Technologies/ Merck	manufacturing of sol-gel microencapsulated avobenzone ³³
2003	Cabot Corp.	production of silica aerogels under ambient conditions ⁴⁴
2007	SiliCycle	commercialization of multipotent sol-gel catalysts for synthetic organic chemistry ⁴⁸
2008	Su	photosynthetic bioreactors based on silica-entrapped cyanobacteria ⁵⁷
2012	Warren and Wiesner	silica gels doped with high amounts of metal nanoparticles of unprecedented conductivity ⁴⁹

Figura 2.2: Principali avvenimenti storici che spiegano l'avvento e lo sviluppo del processo sol-gel nel campo della fabbricazione di vetri (fonte: Ciriminna et al. 2012 Chemical Review)

Il primo esperimento effettuato con un processo sol-gel risale al 1846, quando Ebelmen riportò la formazione di un vetro trasparente, seguendo l'evoluzione dell'esposizione in un'atmosfera satura di un silano ottenuto dalla reazione tra SiCl₄ ed etanolo.

Il termine *sol-gel* venne coniato nel 1864 da Graham, che nel 1861 aveva fondato la scienza colloidale, durante indagini su *sol* di silice.

La possibilità di intrappolare nella silice sostanze organiche, come l'olio, permise alla *dynamite* di diventare il prodotto commerciale più importante. In particolare, una svolta si

ebbe quando nel 1866 Nobel scoprì che la nitroglicerina esplosiva adsorbita su *kieselgurh*, una diatomite a base silice estratta in Germania, era chimicamente stabilizzata. Ciò permetteva un trasporto e una gestione più sicuri della miscela rispetto alla stessa sotto forma di materia prima.

Essendo però scoperte fortuite e non un risultato di ricerca sistematico, nonostante potessero essere considerate un metodo alternativo per produrre vetro, si dovette attendere il 1931, quando Kistler riportò la prima sintesi di una forma di silice altamente porosa. Egli la chiamò *aerogel*, poiché derivata da un essiccamento supercritico del gel ottenuto da policondensazione dell'acido silicico. [3] Questo è il primo esempio di uso pratico del gel di silice e ne evidenzia l'impiego iniziale per la produzione di materiali funzionali, ossia in grado di assolvere compiti particolari e specifici, come produrre un segnale ottico o elettronico, per rispondere a uno stimolo a cui precedentemente erano stati sottoposti.

Questo approccio era nuovo rispetto allo studio tradizionale dei materiali che si incentrava sulle caratteristiche strutturali, in cui il requisito di opportune proprietà meccaniche era rilevante per conferire stabilità.

Nel 1939, Geffcken e Berger della Schott Company, svilupparono un metodo sol-gel per preparare rivestimenti a singolo strato di ossido, di cui iniziò, nel 1959, una produzione su larga scala per rivestimenti degli specchietti retrovisori delle automobili.

Nel 1942, Monsanto sviluppò il primo aerogel, commercialmente chiamato *Santocel*, utilizzando il processo di Kistler che prevedeva la policondensazione di Na_2SiO_3 ad alta pressione, indotta da acido solforico e una successiva e lenta eliminazione del sale. Questi aerogel vennero usati come additivi o agenti tissotropici in cosmetici e dentifrici e anche come isolanti per congelatori e impianti produttori di ossigeno.

Nel 1949, Dickey intrappolò coloranti organici in una matrice di silice, preparata a temperatura ambiente, iniziando da una soluzione acquosa di silicato di sodio. Proponendosi di realizzare il primo *template* di silice capace di adsorbire selettivamente molecole con struttura che assomigliava a quella del *template*, egli rimosse il colorante per estrazione con metanolo e adsorbimento selettivo rilevato con la spettroscopia UV.

Dopo la Seconda Guerra Mondiale, intorno agli anni '50, il processo sol-gel venne scelto da D. M. Roy e R. Roy come metodologia per lo studio degli equilibri di fase. L'elevata omogeneità dei campioni risultanti fu uno dei motivi che spinsero a preferire questo processo per la preparazione di vetri, anche multicomponenti in varie composizioni. Successivamente, si mirò alla purezza, soprattutto per la realizzazione di rivestimenti sottili o di dischi bersaglio di vetro con il processo di *sputtering*. [3]

Nel 1968, partendo dal fatto che un *aerogel* potesse essere un mezzo per stoccare ossigeno e combustibile liquido per razzi, Nicolaon scoprì che, sostituendo Na_2SiO_3 con TMOS (tetrametossisilano, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$), si produceva rapidamente un *alcogel* in un solo passaggio, per idrolisi dell'alcolossido con metanolo come solvente. L'alcogel era facilmente essiccato in condizioni alcoliche supercritiche, portando a un eccellente aerogel di silice. Questo processo evitava il trasferimento dell'acqua nell'alcool prima dell'essiccamento dell'*aquagel*, immergendo il gel direttamente in alcool e prevenendo contemporaneamente la formazione dei sali di sodio come residui.

Nel 1969, Dislich e Hinz riportarono la sintesi con metodo sol-gel di una tipologia di ossido multicomponente, composto da sostanze amorfe e cristalline, dagli alcolossidi di diversi elementi. I materiali ceramici risultanti vennero chiamati *xerogels*, quando

l'essiccamento si effettuava con metodo dolce, *aerogel* quando si impiegava un metodo supercritico.

L'innovazione chimica davvero radicale avvenne, però, soltanto nel 1984, quando Avnir e i suoi collaboratori riportarono l'intrappolamento di un colorante, la rodamina 6G, in una matrice di silice ottenuta con idrolisi basica di un alcossido del silicio, tetrametossisilano, seguita da una condensazione a temperatura ambiente. La policondensazione sol-gel si realizzava in presenza del colorante in soluzione. Il risultante vetro di silice trasparente dopato non era lisciviabile in acqua e in metanolo e non mostrava nessuna aggregazione, fino a quando non si raggiungeva una concentrazione di soglia. A tale soglia, diventava fluorescente a causa di un'eccitazione delle molecole di colorante non aggregate, intrappolate omogeneamente nella porosità interna del gel. Questo si traduceva in una stabilità termica e fotostatica.

Nel 1985, Schmidt si dedicò agli ORMOSIL, (*organically modified silicates*), le cosiddette fasi invertite della silice, generate quando uno dei gruppi idrolizzabili è sostituito da una parte organica connessa all'atomo di silicio, che riduce la funzionalità f , riportata nella Figura 2.3, o il numero di ponti silossani (Si – O – Si) possibili.

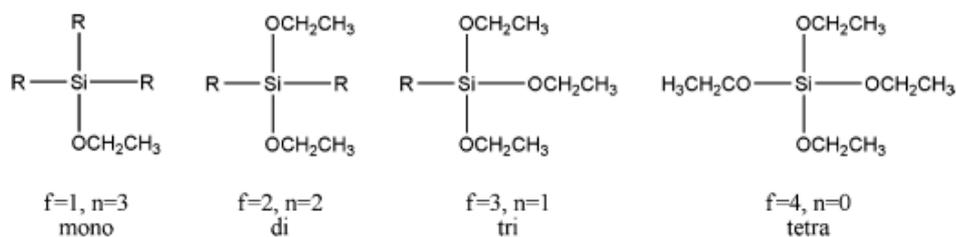


Figura 2.3: Funzionalità degli ORMOSIL: un alcossido del silicio tetrafunzionale ($n=0$) agisce come formatore del reticolo, un alcossido del silicio trifunzionale ($n=1$) è un agente reticolante, un alcossido difunzionale ($n=2$) è un agente pontante e un alcossido monofunzionale ($n=4$) si può usare come agente di terminazione. (fonte: Ciriminna et al. 2012 Chemical Review)

Venne poi, intrappolato anche il pirene nel gel di silice organico a fase invertita, iniziando da una miscela di un silano organicamente modificato (trimetossisilano di etile o di fenile) con $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.

Dieci anni dopo, Reetz riportò il primo catalizzatore sol-gel intrappolato prodotto dagli enzimi lipasi incapsulati in matrici di ORMOSIL, con azione catalitica cento volte più forte rispetto a quella degli enzimi liberi.

Nel 1989, Carturan riportò la prima immobilizzazione di microorganismi viventi all'interno di una matrice di SiO_2 , seguita, nel 1996, dalla tecnologia *Biosil* in tre passaggi per incorporare cellule intere in uno strato di silice sol-gel, trattando cellule vegetali supportate su SiO_2 con un flusso di gas di tetraetossisilano (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) e dietossimetilsilano (DEDMS). I silani reagivano con l'acqua adsorbita sulle pareti della cellula vegetale ed evaporava rapidamente alcool tossico, prevenendo il danneggiamento della cellula.

La prima vera applicazione massiva dei materiali sol-gel a base silice risale al 1985, in Germania, con la produzione dei vetri Amiran antiriflessivi da parte di Schott AG.

Seguirà poi, nel 1998, da parte di Toshiba, la commercializzazione degli schermi TV con contrasto migliorato grazie alla presenza di rivestimenti con film sottili di silice/zirconia dopati con colorante indaco.

Nel 1990, Avnir e i suoi collaboratori estesero l'utilizzo e l'incorporazione di molecole nella struttura solida della silice porosa sorprendentemente anche a enzimi, aprendo la via alle applicazioni pratiche in biotecnologia (biocatalisi, biorilevamento, biorisanamento e materiali biomedici), fino ad allora non considerata per la mancanza di stabilità delle matrici.

Al primo resoconto importante pubblicato nel 1990 da Hench, seguì nel 1995 il primo report sulla chimica organica dei materiali a base silice soggetti a dopaggio.

Nel 1999, Ozin riportò la scoperta di una nuova classe di materiali nanocompositi organici-inorganici, le cosiddette organosilici mesoporose periodiche (PMOs), che iniziavano con silani a ponte di cui la parte organica alla fine si integrava all'interno delle pareti dei pori. Le PMOs hanno trovato applicazione nell'imballaggio microelettronico, nelle fasi stazionarie in cromatografia, in catalisi e nella somministrazione di farmaci.

Data l'elevata versatilità del processo sol-gel, iniziò a svilupparsi anche un utilizzo in campo biomedico soprattutto relativamente a materiali ad alto valore aggiunto. Ad esempio, nel 2000 l'inventore del biovetro 45S5 (una formulazione eutettica di SiO_2 , Na_2O , CaO e P_2O_5 fabbricato sin dal 1985, da cui derivano prodotti medici e dentali) ridusse la composizione dei gel-vetri bioattivi a due soli ossidi (SiO_2 e CaO) e dimostrò che il sistema $70\text{SiO}_2/30\text{CaO}$ (in mol%) era bioattivo come il biovetro 45S5. Il sistema CaO-SiO_2 è, ora, la base per materiali di terza generazione nella rigenerazione dei tessuti attualmente in fase di sviluppo e questo è un esempio di come il processo sol-gel stia diventando sempre più una tecnologia chimica avanzata.

L'anno 2001 segna l'inizio della commercializzazione dell'avobenzone microincapsulato in silice per l'assorbimento UV nelle creme solari, fornendo fotostabilizzazione di formulatori di filtri solari, flessibilità in formulazione ed eccellenti proprietà sensoriali, dovute alla formazione di colloidali stabili trasparenti in acqua.

Nel 2003, Cabot Corp., in Germania, iniziò la produzione di *aerogel* di ORMOSIL a temperatura ambiente, utilizzando un processo di fabbricazione continuo, superando l'elevato costo dell'essiccamento supercritico. La prima volta fu nel 1994 quando Brinker e i suoi collaboratori scoprirono la base di questa tecnica alternativa di essiccamento, ossia come controllare il ritiro del gel attraverso la silanizzazione degli organo-gel, in presenza di un solvente organico, non necessariamente un alcool, come mezzo disperdente.

Diviene, dunque, evidente come a partire dal quadro storico e teorico appena esposto, il presente lavoro sperimentale, rifacendosi alle passate applicazioni del processo sol-gel, possa rivolgersi verso nuove prospettive per sviluppi futuri, sia per la produzione di materiali innovativi che per l'ottimizzazione di quelli già esistenti.

2.2 Confronto con i metodi tradizionali di produzione del vetro

L'interesse dell'industria del vetro per il processo sol-gel è aumentato notevolmente, fino ad oggi. L'attenzione si deve alla ricerca di un metodo per la produzione di vetri con fusione altamente omogenea, difficile da ottenere con le tecniche tradizionali.

Infatti, nella fusione convenzionale, si ha un'elevatissima fluidità del liquido del materiale che richiede una velocità di raffreddamento altissima per la formazione del vetro e

l'esistenza di un intervallo di miscibilità in certi domini rende impossibile ottenere un vetro omogeneo. Entrambi i problemi sono ampiamente superati con il processo sol-gel, considerando anche il fatto che è possibile controllare in larga estensione la distribuzione dei pori e delle fasi amorfe e cristalline, soprattutto se si trovano nei bordi di grano. I difetti presenti tra due grani del materiale possono presentare o essere un addensamento di impurezze piene o accumulo di pori. Quando si rilevano porosità sui bordi di grano è molto più facile eliminarle rispetto a una eventuale presenza di esse all'interno dei grani stessi. L'omogeneità chimica può essere controllata, allora, anche a livello atomico e da questo dipende anche la trasparenza ottica. Se le polveri solide vengono miscelate meccanicamente, come nei processi tradizionali di tipo fisico, illustrati nella Figura 2.4, è molto più difficile raggiungere un'uniformità atomica [4].

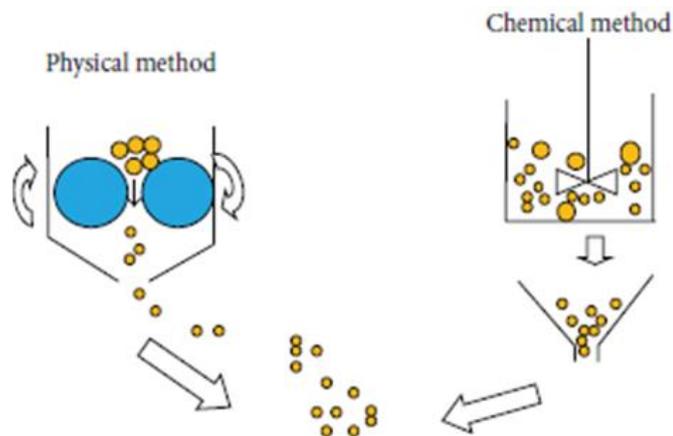


Figura 2.4: Metodo fisico (top-down) e chimico (bottom-up) per la produzione di nanomateriali (fonte: Ab Rahman e Padavettan, 2012)

Inoltre, uno dei più convincenti motivi per l'impiego del processo sol-gel è la produzione di componenti ottici in vetro senza necessità di ricorrere alla lucidatura. Questo è ritenuto un modo utile per ottenere pezzi monolitici di gel di dimensione sufficiente e sinterizzati senza tecniche di pressatura ad alta temperatura.

Per la produzione di vetri ultrapuri, sono impiegate le tecniche di deposizione in fase vapore e la fusione tradizionale (o *melt quenching*, Figura 2.5), ma tali metodologie potrebbero essere considerate riduttive e limitanti, se confrontate con il processo sol-gel, ottimo anche per i ceramici altamente avanzati.

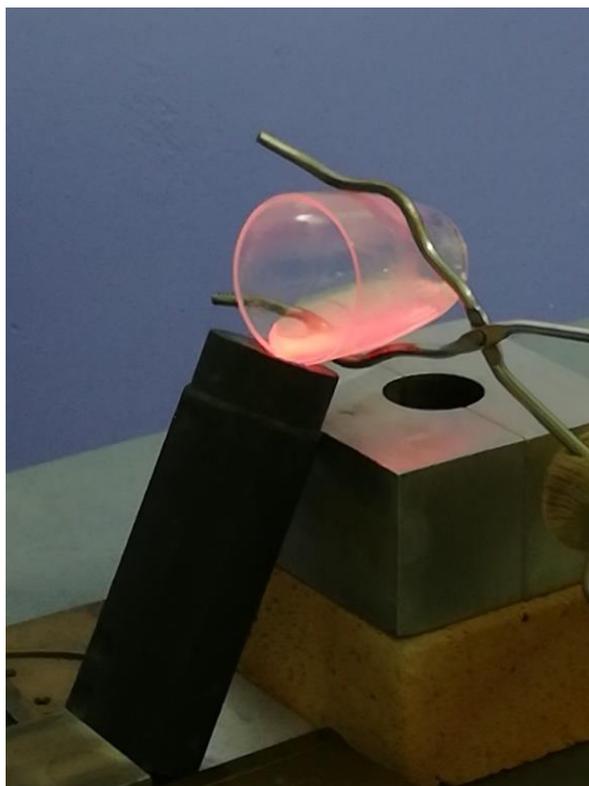


Figura 2.5: Colata di un vetro prodotto con il processo di melt-quenching
(fonte: laboratorio di fotonica del DISAT del Politecnico di Torino)

Quando si parla di deposizione in fase vapore, si intende la produzione di una preforma di vetro porosa attraverso la deposizione di strati vetrosi formati dall'ossidazione in fase vapore di alogenuri dei metalli in un sistema chiuso. In seguito, si procede con la sinterizzazione della preforma per produrre barre di vetro da cui si possono filare fibre. Il primo vantaggio evidente è la purezza elevatissima che si raggiunge adoperando liquidi volatili come SiCl_4 , GeCl_4 , BBr_3 , TiCl_4 , che possono essere distillati per ridurre in tracce il tasso di contaminazione da parte delle impurità dei metalli di transizione. Le pressioni di vapore dei metalli di transizione sono generalmente diversi ordini di grandezza inferiori rispetto a quelle degli alogenuri metallici. Poiché la deposizione si realizza in un sistema chiuso, si minimizza la contaminazione da parte dell'ambiente circostante. La limitazione di tale metodo risiede nel numero troppo ristretto di forme, dimensioni e composizioni ottenibili rispetto alle richieste del mercato. Inoltre, questo tipo di produzione resta circoscritto a quegli elementi in cui possono essere volatilizzati gli alogenuri.

Se si decide di ricorrere alla tecnica del *melt quenching* [5] del vetro, si parla di fusione di miscele di materie prime polverizzate pure (ossidi, carbonati, nitrati) in crogioli di vetro di silice ultrapuri. Anche questo metodo, però, presenta alcuni limiti. Il range di composizioni che non corrode i crogioli di silice è molto contenuto; possono, quindi, essere usati crogioli di platino per composizioni altofondenti, ma le impurezze dei metalli di transizione e quelle dello stesso platino possono entrare nel reticolo del vetro. Inoltre, è estremamente difficile prevenire la contaminazione da parte dell'ambiente circostante durante la macinazione e il mescolamento delle materie prime. Per di più, i lunghi tempi per la fusione ad elevate temperature, necessari per permettere l'omogeneizzazione del materiale finale, portano alla contaminazione del prodotto vetroso sia da parte del contenitore, sia da parte dell'ambiente circostante.

Questi sono i principali motivi per cui ci si avvale del processo sol-gel, flessibile, versatile e unico per raggiungere le desiderate condizioni finali del vetro. Si possono evidenziare numerose differenze, che diventano veri e propri vantaggi rispetto ai metodi tradizionali.

Contrariamente alla formazione del vetro da fusi (*melt quenching*), dove si evita la struttura cristallina, attraverso un raffreddamento abbastanza veloce, per ottenere strutture reticolari amorfe in materiali sol-gel si procede con reazioni veloci e irreversibili. Infatti, nel caso dei metodi tradizionali per la produzione del vetro, la struttura liquida è preservata attraverso il sottoraffreddamento del fuso da temperature elevate. Al contrario, nel processo sol-gel, il mantenimento della struttura liquida è prerogativa della gelificazione.

Inoltre, a differenza del *melt quenching*, si riescono a produrre vetri omogenei e altamente puri, dopo una sintesi a temperatura ambiente o minore di 100°C, che culmina in una gelificazione, con radicali cambiamenti su scala molecolare, e successiva rimozione di solvente e acqua a temperature moderatamente alte, prima dell'ultima fase di sinterizzazione a temperature molto lontane dalla fusione.

Lasciando da parte la deposizione in fase vapore, si analizzano, ora, esclusivamente, le differenze tra *melt quenching* e processo sol-gel di cui, rispettivamente sono riportati tutti i passaggi nella seguente Figura 2.6.

È importante sottolineare che dal processo sol-gel e dal melt quenching, sia in termini strutturali che per quanto riguarda le proprietà, si ottengono prodotti molto diversi.

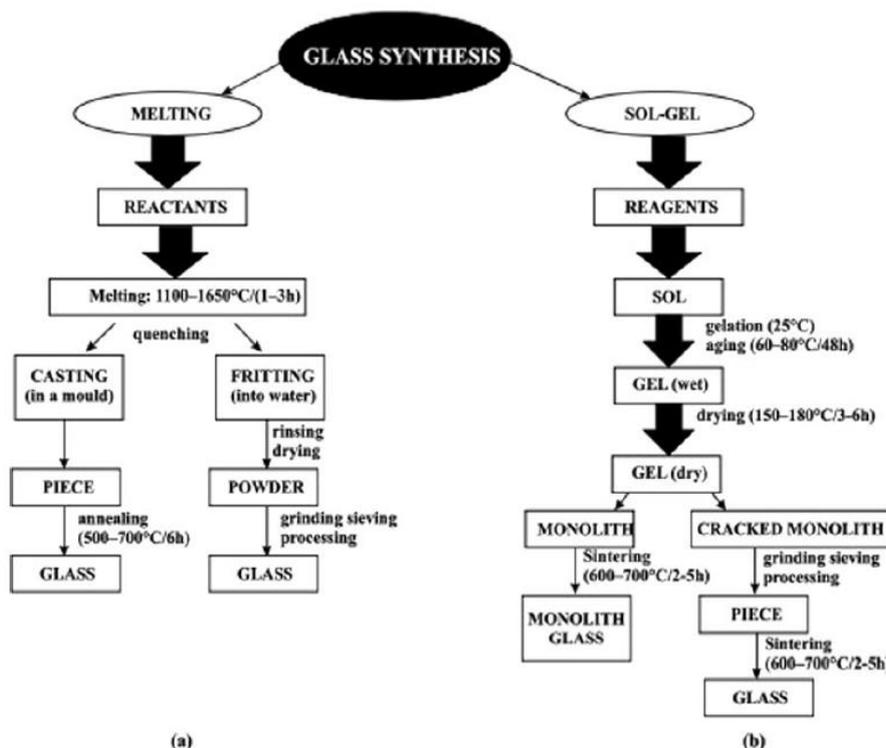


Figura 2.6: Schema dei passaggi completi del melt-quenching (a) e del processo sol-gel (b) (fonte: Wenzel, 1985)

Si possono evidenziare numerosi vantaggi relativi alla produzione di materiali esistenti, in modo meno dispendioso e di qualità e resa migliore [6] [7] [8]:

- la disponibilità di materie prime di elevata purezza, ad esempio, consente la preparazione di preforme di fibre ottiche con concentrazioni di contaminanti nel range delle parti per bilioni;
- vetri di varie composizioni e con cationi in stati di ossidazione inusuali come alogenuri o calcogenuri non sono facilmente realizzabili attraverso la tecnica del *melt quenching*;
- si arriva alla produzione di gel multicomponenti altamente omogenei, requisito richiesto nel caso di vetri e preforme di fibre per applicazioni ottiche. Inoltre, grazie al controllo della struttura a livello molecolare si ottengono vetri con microstrutture non usuali e anche nuovi vetro-ceramici;
- si possono controllare le microstrutture dei gel essiccati con ampio range di densità, area superficiale e dimensioni dei pori, utili in applicazioni specifiche come catalizzatori, isolanti trasparenti e impregnanti;
- si producono vetri sinterizzati a bassa temperatura, intorno alla temperatura di transizione vetrosa, mentre nelle normali pratiche di produzione del vetro si supera la temperatura di liquido di centinaia di gradi, come si nota dallo schema in Figura 2.7. Questo apre alla possibilità di realizzare vetri refrattari di elevata purezza e omogeneità e di superare la separazione di fase o la cristallizzazione;
- le proprietà reologiche del sol permettono la formazione di fibre, films e compositi attraverso tecniche come spin-coating, dip-coating, iniezione, impregnazione, o semplice miscelazione e fusione;
- la presenza di uno stato solido colloidale in un mezzo liquido evita l'inquinamento per dispersione di polvere nello stadio di sintesi, ottima prospettiva nelle applicazioni dei combustibili nucleari;
- c'è la possibilità di controllare la cinetica delle reazioni chimiche con le basse temperature e la diluizione dei reagenti.

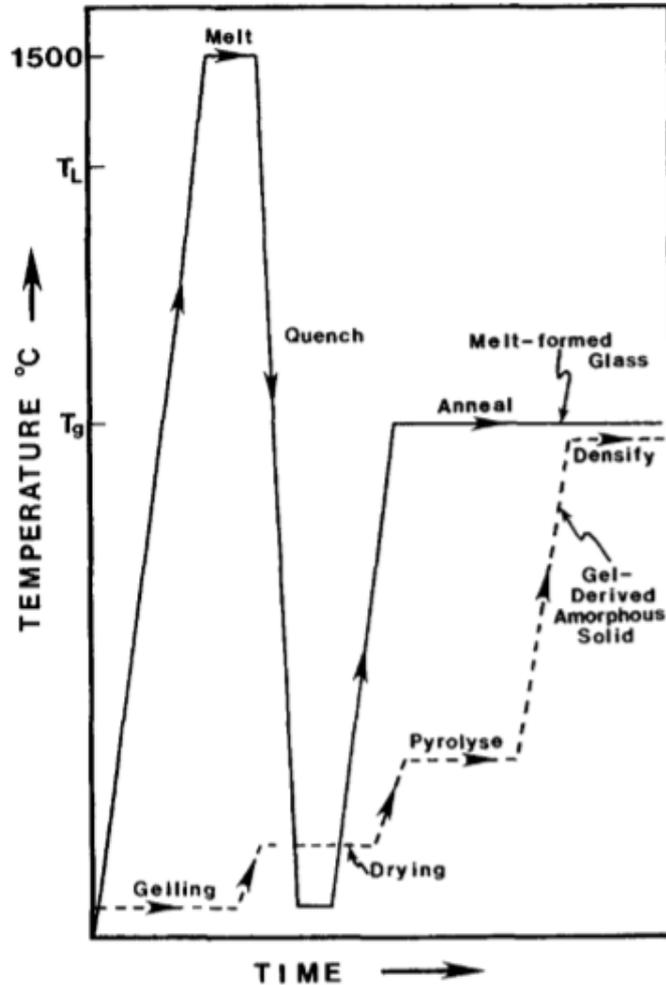


Figura 2.7: Confronto tra il processo per vetri prodotti da melt-quenching e processo sol-gel (glass-like solids)
(fonte: John D. Mackenzie, 1988)

Il processo sol-gel deve essere studiato nel dettaglio perché, solitamente, soltanto un numero limitato di parametri può essere monitorato ed è, perciò, necessario, nel processo di screening, individuare le variabili più importanti a seconda delle specifiche proprietà da ottenere nel materiale finale.

Seguire a livello molecolare le reazioni di idrolisi e di condensazione dal monomero, all'oligomero e fino al polimero, richiede una conoscenza dei diversi principi su cui si basa ogni passaggio del metodo.

La conversione da polimeri amorfi inorganici a vetri avviene in un secondo passaggio e precisamente a temperature più basse di quelle di fusione degli ossidi corrispondenti. Più si aumenta la temperatura dopo la sintesi, maggiore è la tendenza dei vetri a trasformarsi in materiali cristallini.

L'utilizzo di processi di *soft chemistry*, ossia chimica dolce, che avvengono in contenitori aperti a una temperatura minore di 500°C, si propone di rinnovare la chimica allo stato solido, sostituendo la sintesi ad alte temperature, che porta al prodotto più stabile, con quella a temperature più basse che dà il prodotto cineticamente favorito.

Infatti, in ogni stadio del processo sono coinvolte varie discipline scientifiche. [9] La ricerca, quindi, è interdisciplinare e rientra non solo nella chimica inorganica e organica, ma anche nell'ingegneria chimica, nella scienza dei materiali, nella mineralogia e nella fisica, come illustrato nella successiva Figura 2.8.

Ad esempio, la procedura che include l'utilizzo dei composti organometallici in cui un gruppo organico è direttamente legato a un metallo senza avere l'ossigeno che fa da ponte, si impiega per la sintesi di polimeri complessi e soprattutto per quelli contenenti carburi e nitrucci.

La peculiarità del processo sol-gel è la conoscenza di cosa si introduce nel sistema chiuso o aperto e alla fine della sintesi la possibilità di trarre risultati con le opportune caratterizzazioni effettuate sul materiale, senza avere completa certezza su ciò che avviene nei passaggi intermedi ed è, perciò, necessario controllare tutti gli stadi, in modo esaustivo e prevedibile, per garantire l'ampia diffusione di questa tecnologia a livello industriale.

<i>sol-gel processing steps</i>	<i>chemistry involved</i>	
precursors	organometallic chemistry, coordination chemistry, inorganic chemistry, organic chemistry, colloid chemistry, inorganic chemistry,)	} latent monomers } colloids
hydrolysis	organometallic chemistry, inorganic chemistry, physical chemistry,	
condensation	inorganic chemistry, colloid chemistry, polymer chemistry,	
gelation	colloid chemistry, inorganic chemistry, physical chemistry,	
drying densifying heating	inorganic chemistry, organic chemistry, chemical engineering,	
incorporation of organics	organic chemistry.	

Figura 2.8: Passaggi del processo sol-gel e discipline scientifiche coinvolte (fonte: Schimdt, 1988)

2.3 Il vetro e i suoi componenti

Il vetro è un materiale ceramico generato da un processo di congelamento strutturale di un liquido sottoraffreddato, che solidifica in modo amorfo, in assenza di periodicità a lungo raggio, presentando soltanto ordine a corto raggio (Figura 2.9). È un materiale isotropo che presenta un legame chimico di carattere misto, essendo composto sia da strutture elettropositive di tipo ionico, sia da strutture elettronegative di tipo covalente¹[10].

¹ La trattazione sul vetro e i suoi componenti cita il lavoro approfondito nel libro *Glass: Mechanics and Technology*. [E. Le Bourhis, 2008].

		Distance of order			
		0	3-10 r_0	$\gg 100 r_0$	∞
Matter state	Gas	Perfect gas			
	Liquid		Liquid		
	Solid		↓ Glass → Crystal	Perfect Crystal	
		No order	Short-range order	Long-range order	Perfect order

Figura 2.9: Stato della materia in funzione della distanza interatomica r_0 (fonte: E. Le Bourhis, 2008)

In particolare, il vetro di silice, la cui struttura è presentata in Figura 2.10, evidenziando la differenza con la forma cristallina della silice, ha come unità ripetitiva il tetraedro ortosilicato (SiO_4)⁴⁻. La silice è un solido molecolare o una macromolecola, che può presentarsi in sette forme allotropiche cristalline (α -quarzo, β -quarzo, α -tridimite, β -tridimite, γ -tridimite, α -cristobalite, β -cristobalite, Figura 2.11), e in forma amorfa di vetro di silice. SiO_2 costituisce proprio la composizione media dei tetraedri.

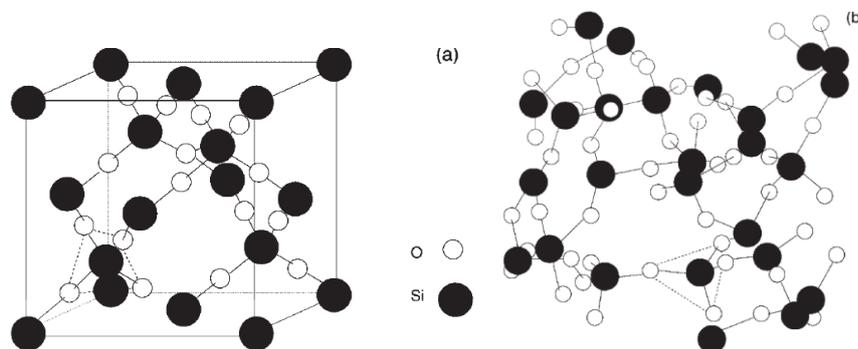


Figura 2.10: (a) Forma cristallina e (b) forma amorfa della silice (fonte: E. Le Bourhis, 2008)

Non è possibile prevedere l'arrangiamento e la disposizione dei tetraedri per cui si dice che la polimerizzazione del reticolo della silice è influenzata notevolmente dalla sua storia termica.

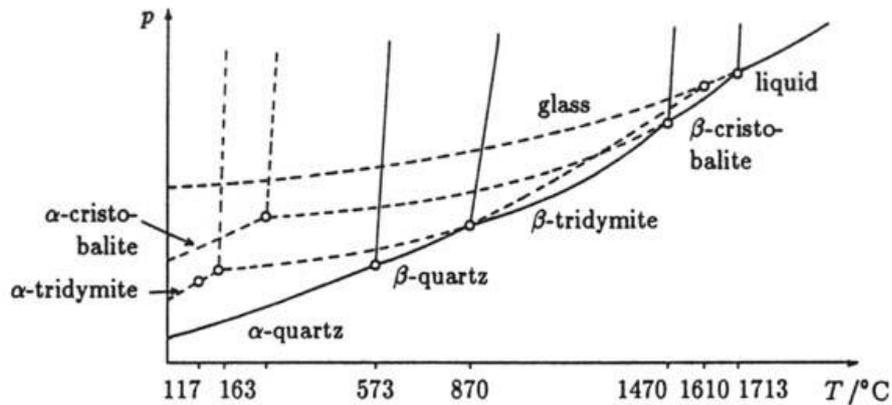


Figura 2.11: Diagramma di fase della silice (fonte: «Silice e silicati»)

La struttura del vetro non è all'equilibrio. È un solido amorfo che presenta transizione vetrosa. La temperatura di transizione vetrosa, visualizzata in Figura 2.12, dipende dalla velocità con cui il vetro viene raffreddato. È la temperatura in cui cambia bruscamente il comportamento meccanico, da elastico a viscoso, precisamente con viscosità pari a 10^{23} Poise, e quella in cui la velocità di variazione di volume specifico dovuta alla componente termica eguaglia quella strutturale.

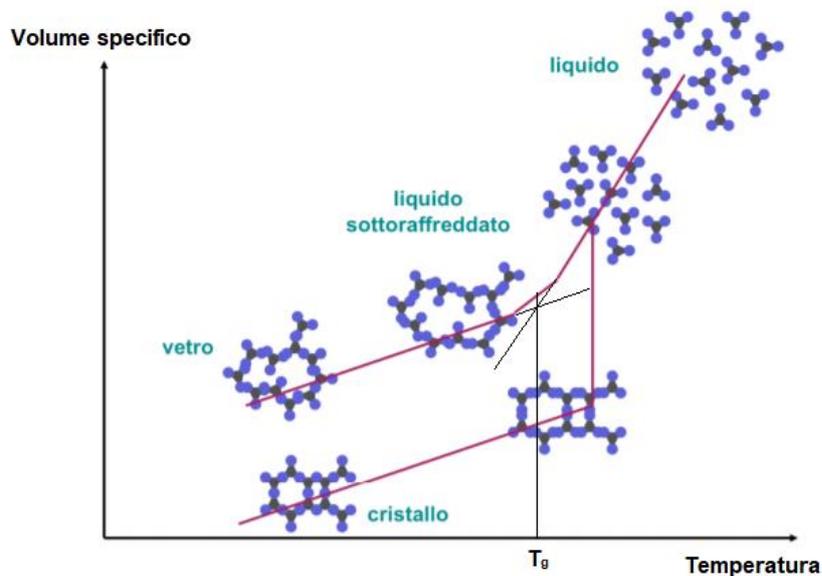


Figura 2.12: Transizione vetrosa evidenziata con diagramma del volume specifico in funzione della temperatura (fonte: G. Pasqualetto, 2016) [11]

La determinazione dell'ordine a corto raggio è stata raggiunta con le tecniche di analisi che utilizzano i raggi X e la diffusione di neutroni. La diffrazione a raggi X è tra le prime tecniche per avere una visione dettagliata della struttura del vetro, attraverso il rilevamento dei cristalliti rimasti. Grazie ad analisi matematiche accurate si può estrarre il valore della distribuzione atomica radiale di un dato atomo. Con la diffrazione dei neutroni si può andare ancora più in profondità. Con l'assorbimento di raggi X esteso alla

struttura fine (EXAFS), si può arrivare a conoscere i numeri di coordinazione e gli spazi interatomici.

Per la comprensione delle reazioni del processo sol-gel, è necessario analizzare, innanzitutto, la tipologia del legame dei tetraedri della silice $[\text{SiO}_4]^{4-}$, in particolare, tra l'atomo di silicio e gli atomi di ossigeno, da cui derivano tutti gli altri legami chimici coinvolti.

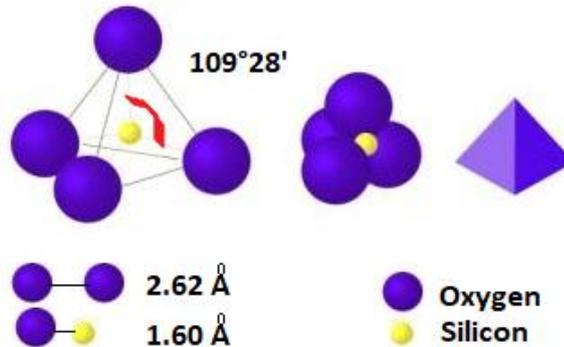


Figura 2.13: Tetraedro $[\text{SiO}_4]^{4-}$: angolo e lunghezze di legame
(fonte: http://spazioinwind.libero.it/giovann_baldi/index.htm, capitolo 2)

Al centro del tetraedro si trova l'atomo di silicio e sui quattro vertici ci sono gli atomi di ossigeno, come illustrato in Figura 1.13. Ipotizzando gli atomi come sfere rigide a contatto tra loro, l'angolo di legame O – Si – O è pari a $109^\circ 28'$, mentre le altre due lunghezze di legame Si – O e O – O sono, rispettivamente, di 1,60 Å e 2,62 Å. L'arrangiamento atomico nei silicati cristallini deriva dalla configurazione elettronica dell'atomo di silicio: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^6$. Il silicio ha 4 elettroni nello strato più esterno, in modo che nello stato fondamentale due di questi siano accoppiati in un orbitale s e gli altri due in un orbitale p . Nello stato ibridizzato, di poco meno stabile rispetto a quello fondamentale, si hanno i quattro elettroni spaiati in un orbitale ibrido sp^3 [12], come si può vedere in Figura 2.14 .

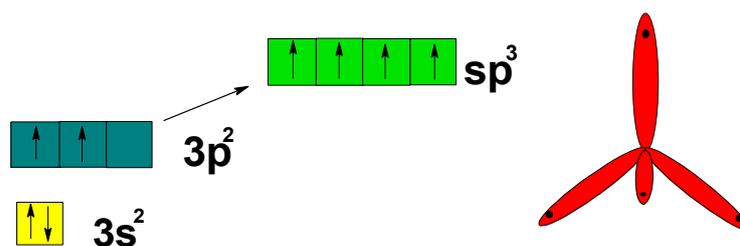


Figura 2.14: Configurazione elettronica nello stato fondamentale e nello stato ibridizzato dell'atomo di silicio

La peculiarità dell'atomo di silicio è evidenziata dalla natura del legame Si – O che, secondo Pauling, è di tipo misto tra legame *polare covalente puro*, precisamente il 50%, legame *isovalente* e legame *doppio*, come si evidenzia nella seguente Figura 2.15:

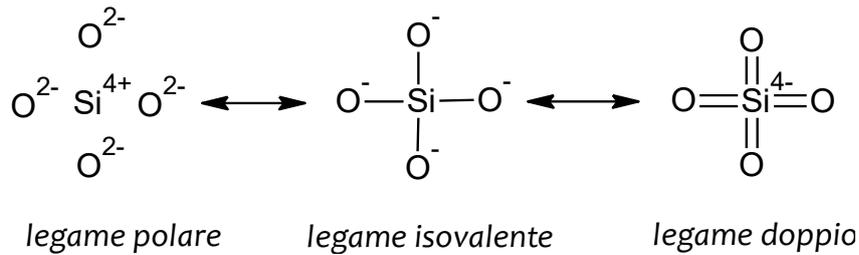


Figura 2.15: Natura mista del legame Si – O
(fonte: http://spazioinwind.libero.it/giovann_baldi/index.htm, capitolo 2)

La lunghezza del legame Si – O deriva dalla risonanza di queste tre tipologie di legame, in quanto, attraverso un veloce passaggio da una forma all'altra, si arriva a definire la distanza Si – O, con un leggero scostamento tra quella osservata di 1,60Å e quella calcolata di 1,62Å.

L'alta forza del campo prodotto dall'atomo di Si⁴⁺ porta all'attacco dello ione silicio da parte degli ioni idrossili dell'acqua altamente nucleofili.

Il principio chimico dietro i materiali a base silice realizzati con il processo sol-gel è la trasformazione di specie contenenti Si-OH e Si-OR, in composti silossanici Si-O-Si, attraverso reazioni di condensazione che poi, evolvono in reazioni di policondensazione.

Il vetro presenta altri ossidi oltre alla silice e ognuno ha un catione con un ruolo particolare e influenza la struttura del reticolo vetroso.

Un esempio è il catione Na⁺ modificatore, che aggiunto al vetro ne modifica il reticolo, perché rompe i ponti a ossigeno e si modificano tutte le distanze interatomiche iniziali, come si evince schematicamente dalla Figura 2.16.

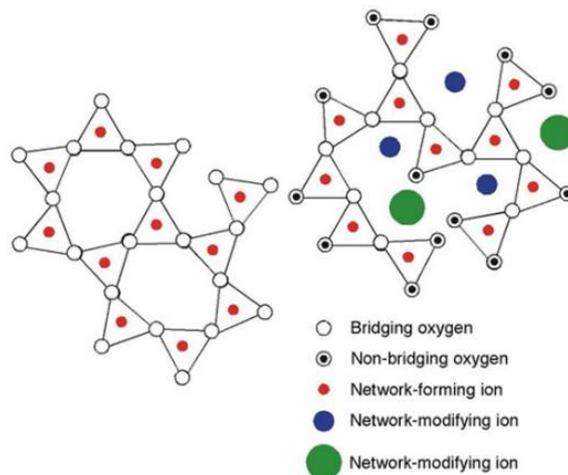


Figura 2.16: Rappresentazione schematica della struttura di un vetro multicomponente
(fonte: <http://www.alexstrekeisen.it/vulc/index.php>.)

La carica positiva sullo ione compensa la formazione di un atomo di ossigeno non pontante che contiene una carica negativa.

Gli atomi di ossigeno pontanti corrispondono ai formatori del reticolo come il silicio.

Sono necessari due cationi Na⁺ per compensare le cariche generate dalla rottura del legame O – O. Nonostante la variazione di assetto, i due tetraedri interagiscono ancora dal

punto di vista elettrostatico. I modificatori sono utilizzati proprio per abbassare la viscosità del vetro fuso e facilitarne quindi la fabbricazione a temperature più basse.

La silice è difficile da processare perché ha una temperatura di fusione e pari a 1713°C, che corrisponde all'equilibrio cristobalite-fase liquida. Invece della procedura standard di fusione, si utilizza la sequenza di passaggi tipica dei materiali ceramici. Se si aggiunge fino al 25% di soda alla silice, la temperatura di liquido si abbassa fino a 793°C.

Gli ioni dei metalli alcalini come Na^+ sono mobili e possiedono una certa conduttività elettrica.

Al contrario, un catione dei metalli alcalino-terrosi come il Ca^{2+} è relativamente immobile e compensa le due cariche di due ossigeni non pontanti. Può ostacolare la diffusione degli altri ioni, in particolare quelli alcalini e, quindi, migliorare la resistenza chimica del vetro. Ecco da dove deriva l'importanza dei vetri soda-lime a base silice (*SLS glass*), che si forma da una miscela di silice (formatore del reticolo) ossidi di sodio e calcio (modificatori alcalino e alcalino-terroso rispettivamente).

Risulta fondamentale, inoltre, la conoscenza della concentrazione di atomi di ossigeno pontanti e non pontanti, data la sua influenza considerevole sulle proprietà del vetro.

Definiamo BON (*number of bridging oxygen*, Figura 2.17) il numero di atomi di ossigeno pontante in un tetraedro per cui valgono le seguenti regole:

- ✓ Per $\text{BON} = 4$, $[\text{O}]/[\text{Si}] = 2$ poiché ogni BO è condiviso da due atomi di silicio, il reticolo è tridimensionale con tutti e quattro gli angoli pontanti.
- ✓ Per $\text{BON} = 3$, $[\text{O}]/[\text{Si}] = 2.5$, il reticolo è bidimensionale con tre angoli pontanti.
- ✓ Per $\text{BON} = 2$, $[\text{O}]/[\text{Si}] = 3$, il reticolo è formato da una catena unidimensionale con un solo angolo pontante.
- ✓ Per $\text{BON} < 2$, $[\text{O}]/[\text{Si}] > 3$, il reticolo è composto da elementi tetraedrici $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

La rigidità del reticolo diminuisce gradualmente sostituendo atomi di ossigeno pontante con quelli non pontanti, finché non rimane soltanto un tetraedro isolato.

Si consideri un vetro modificato con ossido di composizione $(\text{A}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ con A il metallo alcalino. La concentrazione degli ossigeni pontanti e non pontanti varia con x.

Per $x = 0$, nel caso di silice pura, esistono solo ossigeni pontanti, con la relativa concentrazione pari a 2, mentre aumentando la concentrazione di alcali si ha una drammatica diminuzione di ossigeni pontanti e un aumento di ossigeni non pontanti. Dietzel propose una classificazione degli ossidi secondo la loro capacità di formare o modificare il reticolo di vetro. Tentò la quantificazione delle forze interattive tra cationi e anioni in gioco durante la solidificazione di un fuso in un vetro. L'intensità del campo cationico A si definisce in funzione del rapporto tra carica e quadrato della distanza nell'equazione (2.1):

$$A = \frac{Z}{(r_c + r_o)^2} \quad (2.1)$$

dove Z è la valenza del catione e r_c e r_o sono i raggi del catione dell'ossigeno rispettivamente.

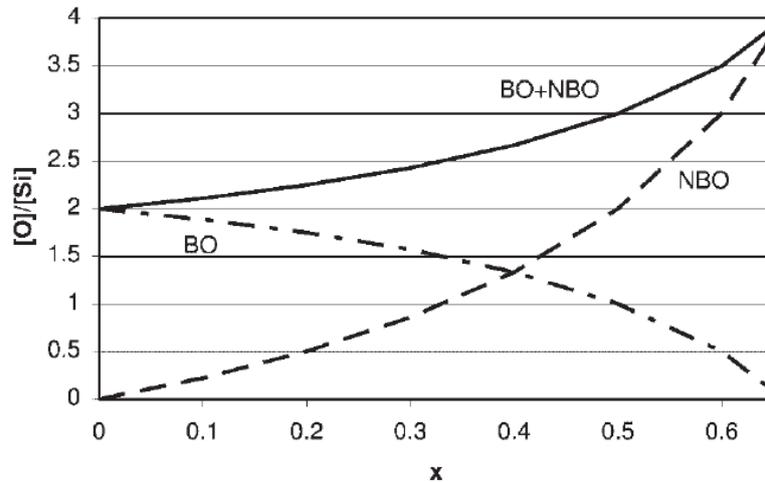


Figura 2.17: Concentrazione relativa dell'ossigeno pontante (BO, bridging oxygen) e ossigeno non pontante (NBO; non-bridging oxygen) in funzione di x in un vetro di silice modificato di formula generale $(A_2O)_x(SiO_2)_{1-x}$ (fonte: E. Le Bourhis, 2008)

L'ampiezza del campo di Dietzel varia all'interno di un ampio range da 0.1 a 1.2, come si evince dalla Tabella 2.1, ed è indicativo del valore della forza elettrostatica attrattiva tra l'elemento considerato e l'ossigeno.

Tabella 2.1: Intensità di campo di Dietzel e ruolo dei cationi nel vetro ($r_0 = 1.4 \text{ \AA}$) (fonte: E. Le Bourhis, 2008)

Role	Cation	Z	r_c (\AA)	A
Network formers	Si	4	0.4	1.23
	B	3	0.25	1.10
	Ge	4	0.53	1.07
Intermediates	Ti	4	0.74	0.87
	Al	3	0.53	0.80
	Zr	4	0.86	0.78
	Be	2	0.41	0.61
	Mg	2	0.86	0.39
	Zn	2	0.88	0.38
Modifiers	Ca	2	1.14	0.31
	Pb	2	1.33	0.27
	Li	1	0.90	0.19
	Na	1	1.16	0.15
	K	1	1.52	0.11

Per $A > 1$ si hanno ossidi formatori e per $A < 0.35$ ossidi modificatori del reticolo. Tra questi due comportamenti estremi, c'è la sequenza ordinata di tutti gli ossidi intermedi che presentano entrambe le caratteristiche in accordo con la composizione del vetro.

Sia il raggio piccolo che l'alta carica del catione favoriscono la formazione degli ossidi di vetro. Oltre alla diminuzione della viscosità, i modificatori portano a una diminuzione della temperatura di liquido fino a un dominio più viscoso e quindi facilitano la formazione del vetro. Gli ioni dei metalli alcalini sono modificatori di reticolo più efficienti rispetto agli alcalino-terrosi a causa di entrambi gli effetti induttivi, da parte del raggio e da parte della carica.

Per semplificare la trattazione, Dietzel introdusse il parametro *forza di campo* F, la cui definizione è nell'equazione (2.2):

$$F = \frac{Z_C}{a^2} \quad (2.2)$$

dove Z_C è la valenza del catione, a è il raggio del catione e F rappresenta l'effetto del catione quando l'anione si assume essere sempre l'ossigeno.

Si possono individuare tre casi principali [12]:

1. $0 \leq \Delta F \leq 0,2$: durante il raffreddamento di un fuso binario di silice e un ossido formatore di reticolo, quando la differenza nella forza di campo è piuttosto bassa, i due cationi coordinano entrambi ossigeni e si formano strutture tipo network continuo, portando a un'immiscibilità tra due fasi liquide che diventano fasi vetrose composte da ossidi puri.

2. $0,3 \leq \Delta F \leq 1,33$: il catione con forza di campo maggiore riesce a raggiungere la coordinazione ottimale per formare una fase vetrosa mentre quello con forza di campo minore coordina gli ossigeni legati al silicio; si possono formare composti binari e il fuso è a rischio di cristallizzazione durante il raffreddamento.

3. $\Delta F \geq 1,33$: la differenza di forza di campo tra silicio e catione ospite è così elevata che non essendoci più competizione tra loro, si ha aumento di probabilità di formazione di una fase vetrosa in raffreddamento; è il caso di miscele di silice con ossidi di vetro modificatori.

Per il calcolo della distribuzione radiale, si considera un atomo con una serie di sfere concentriche intorno. Dagli spettri sperimentali, si calcola una distribuzione radiale (RD , *radial distribution*) in base alla seguente equazione (2.3):

$$RD(r)dr = 4\pi r^2 \rho(r)dr \quad (2.3)$$

dove $\rho(r)$ è la densità a distanza r . $RD(r)$ corrisponde alla probabilità di trovare un atomo vicino alla distanza r da un altro atomo in posizione di riferimento $r = 0$, secondo la struttura schematica di Figura 2.18.

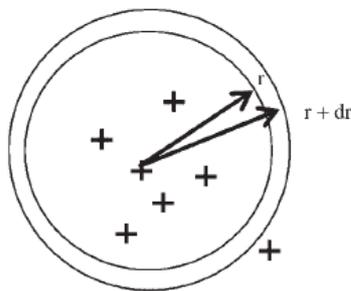


Figura 2.18: Struttura schematica di un vetro centrata su un atomo (fonte: E.Le Bourhis, 2008)

Per un cristallo, la distribuzione radiale mostra un picco elevato a distanze periodiche. In caso di vetro invece si osserva:

- a piccole distanze, un massimo diffuso con deviazioni previste con angoli di legame e lunghezze di legame e l'area sotto il picco sarà indicativa della coordinazione;
- ad elevate distanze ($r \rightarrow \infty$), $RD(r)$ converge alla distribuzione media di $4\pi r^2 \rho_0$, dove ρ_0 è la densità media del vetro considerato.

Nella Figura 2.19 seguente, si rappresenta come RD abbia un'evoluzione parabolica a lunga distanza senza evidenziare comportamenti particolari. A breve distanza, sono osservati picchi di RD in corrispondenza dell'ordine a corto raggio del vetro. Nel caso della silice, gli atomi di silicio sono legati agli atomi di ossigeno a distanza di circa 0.16 nm, mentre la distanza tra due atomi di silicio, riferita a due diversi tetraedri, è circa 0.32 nm e corrisponde a circa il doppio della precedente, indicando, quindi, che i legami Si – O – Si non sono lontani da essere sulla stessa linea. In mezzo, il legame O – O è di circa $\sqrt{8/3}$ volte la distanza Si – O, come ci si aspetta in un assetto tetraedrico. Dopo circa cinque distanze interatomiche, l'ordine quasi scompare, confermando il fatto che non c'è un ordine a lungo raggio nella silice.

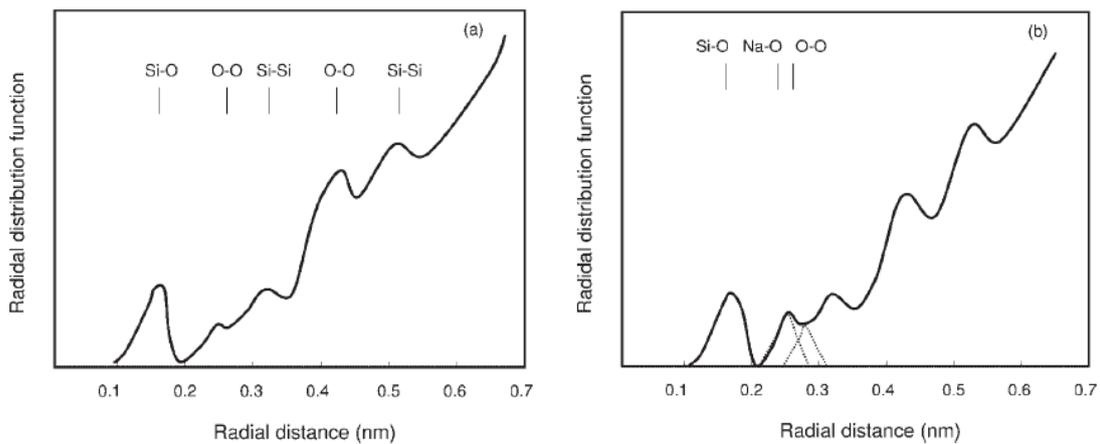


Figura 2.19: Curve di distribuzione radiale di (a) silice vetrosa e (b) Na₂O-SiO₂ dedotte dai dati di diffrazione a raggi X (fonte: E. Le Bourhis, 2008)

La distribuzione radiale del vetro soda-lime mostra un'informazione simile per Si – O e O – O essendo quasi non influenzate. Un nuovo picco appare in corrispondenza della distanza Na – O. Questo fa pensare che gli ioni Na⁺ occupano lo spazio libero lasciato nella struttura aperta della silice. Ciò è confermato anche dal fatto che la densità della silice aumenta quando la soda è incorporata, mentre la permeabilità del gas diminuisce. Non solo gli ioni Na⁺ riempiono semplicemente i vuoti del reticolo, ma si ha anche una variazione nel numero di atomi di silicio e ossigeno.

L'ordine a corto raggio del vetro controlla la densità o la densità atomica di impaccamento C_g del vetro, che ha un importante ruolo nelle proprietà del vetro (modulo elastico, rapporto di Poisson, fluidità del vetro). Come per una struttura cristallina, la densità atomica di impaccamento C_g è definita nell'equazione (2.4) come il rapporto tra il volume minimo teorico occupato dagli ioni e il corrispondente volume effettivo del vetro. Per un vetro di composizione A_a, B_b, C_g è pari a:

$$C_g = \frac{av_a + bv_b}{\left(a\frac{M_A}{N} + b\frac{M_B}{N}\right)/\rho} = \rho N \frac{av_a + bv_b}{aM_A + bM_B} \quad (2.4)$$

dove ρ è la densità del vetro, N il numero di Avogadro, M_i la massa molare e v_i il volume ionico teorico definito dalla seguente equazione (2.5):

$$v_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3 \quad (2.5)$$

dove r_i è il raggio ionico.

Dato che il vetro è formato raffreddando velocemente un liquido sottoraffreddato, si ha congelamento strutturale e non cristallizzazione, che si vuole evitare a tutti i costi, nonostante sia effettivamente possibile, dato che la silice può essere maggiormente in fase cristallina. Si possono anche produrre vetri con domini cristallini.

Il rilevamento delle fasi cristalline può essere effettuato con diffrazione a raggi X, microscopia elettronica e osservazione ottica. Se crescono cristalliti all'interno del vetro, le proprietà di esso variano notevolmente. Secondo il diagramma TTT (tempo-temperatura e trasformazione), durante il raffreddamento non si deve affatto passare attraverso il dominio cristallino. La velocità di raffreddamento critica è quella tangente al *nasò* (T_n, t_n) del fronte limitante, schematicamente rappresentato in Figura 2.20 ed è definita nell'equazione (2.6):

$$\frac{dT}{dt_c} = \frac{T_m - T_n}{t_n} \quad (2.6)$$

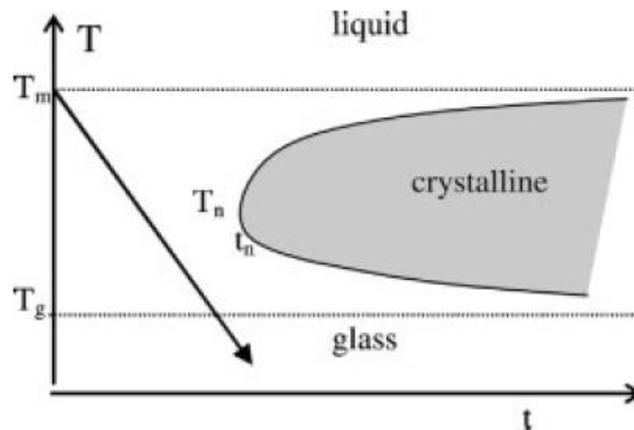


Figura 2.20: Diagramma TTT schematico e storia termica per la produzione del vetro (secondo la freccia) (fonte: E. Le Bourhis, 2008)

È fondamentale lo studio della superficie del vetro, partendo dalla struttura del bulk e muovendosi fino alla superficie. È proprio la presenza della superficie che permette il contatto con l'atmosfera. Essa è, inoltre, soggetta a variazioni attraverso interazioni fisiche e chimiche. Il rilassamento strutturale della superficie avviene più rapidamente rispetto a quello del bulk, in presenza di diffusione dell'acqua. Le molecole di gas penetrano nel reticolo di vetro attraverso l'eccesso di volume e possono reagire con il vetro.

Si consideri la silice modificata da alcali come (Na^+), quando essa viene raffreddata, la sua superficie reagisce con le molecole d'acqua per formare silanoli, attraverso la seguente reazione:



Tale reazione porta a un'elevata densità dei gruppi silanolicci. È possibile anche la formazione di legame idrogeno, in caso di silanoli vicini gli uni agli altri. Anche i gruppi silanolicci possono reagire con acqua senza reazione di dissociazione delle molecole di acqua. Si parla di reazione di fisisorbimento di acqua. La superficie di vetro può essere ricoperta da diversi monostati di acqua a seconda della pressione parziale dell'acqua in atmosfera. Non solo viene adsorbita acqua ma anche inquinanti organici. Nonostante un trattamento di annealing a 100°C permetta il desorbimento delle molecole d'acqua, è necessario un trattamento a temperature più alte per formare di nuovo gruppi silossanici.

Le molecole diffondono attraverso il reticolo di vetro. Questo fenomeno segue le leggi della diffusione. Più piccola è la dimensione delle particelle, più elevata sarà la diffusione e permette di personalizzare la permeabilità. Alcune di queste molecole, una volta all'interno del vetro, possono reagire e cambiare le proprietà del vetro.

Nel bulk del vetro *soda-lime*, rappresentato in Figura 2.21, è presente il reticolo delle molecole di silice, tra cui sono incorporati gli ioni sodio e gli ioni calcio [13].

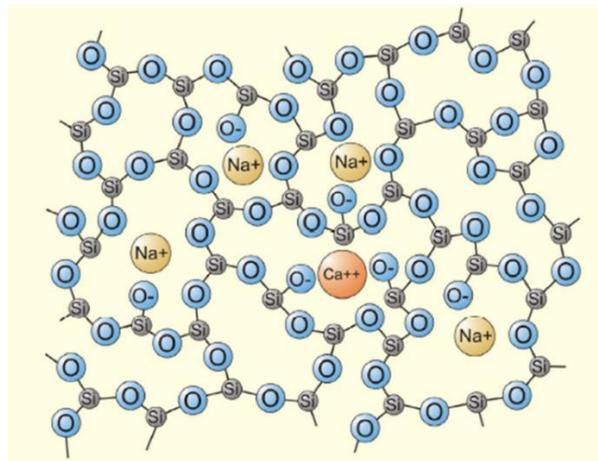


Figura 2.21: Schema di un vetro soda-lime
(fonte: http://www.ksr.tul.cz/glassman/download/10_05_10_00-Trier)

Passando dal bulk alla superficie del vetro, l'aumento della quantità di acqua dipende dalla cattura del vapore acqueo dall'atmosfera circostante. L'acqua è un agente di indebolimento della struttura del reticolo, portando alla nucleazione e alla propagazione di cricche che possono portare alla frattura del materiale. In particolare, il tenore di sodio può essere molto diverso tra bulk e superficie, data la sua elevata volatilità in condizioni di trattamento termico, occupando delle zone in forma condensata e altre in fase vapore.

L'interazione con l'acqua non è confinata in superficie. Nei vetri ricchi di sodio, l'interdiffusione di $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{O}^+$ promuove l'interazione con acqua all'interno del reticolo e può essere seguita dalla corrosione del reticolo, a seconda della basicità della soluzione alla superficie del vetro.

Questa reazione è di estrema importanza per le proprietà meccaniche del vetro poiché si ha nell'estremità delle cricche ed è responsabile della fatica del vetro.

La complessa superficie del vetro si può schematizzare con vetro bulk, vetro idratato, acqua, impurezze da inquinamento, come illustrato nella Figura 2.22.

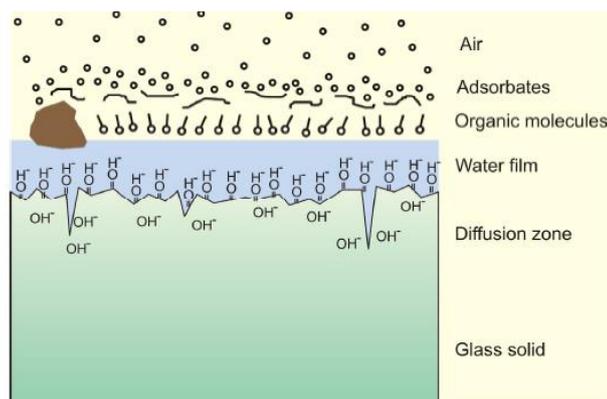


Figura 2.22: Stato della superficie del vetro a contatto con aria
 (fonte: http://www.ksr.tul.cz/glassman/download/10_05_10_00-Trier)

Si nota un improvviso cambiamento tra vetro solido e aria circostante. La composizione chimica evidenzia le sostanze dominanti in ogni strato e nelle zone di transizione.

Appena il reticolo di silice entra in contatto con l'aria umida, inizia il chemisorbimento delle molecole di acqua per cui la superficie è la più soggetta a cambiamenti chimico – fisici che portano all'incorporazione di adsorbati come molecole organiche e particelle di impurezze.

In caso di un vetro di silice modificato con alcali, come nel caso della Figura 2.23, dato che essi sono modificatori mobili, il vetro subisce uno scambio ionico, gli ioni alcalini sono lisciviati.

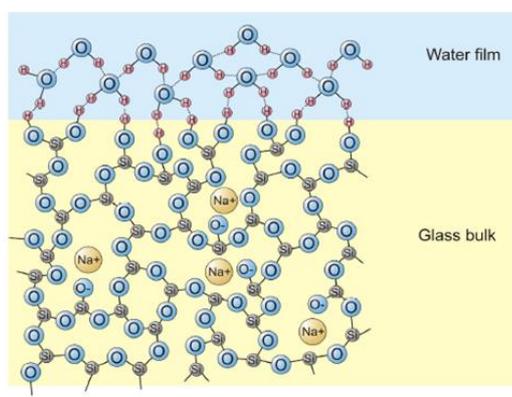
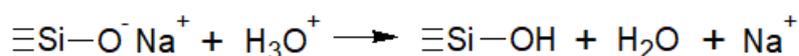


Figura 2.23: Vetro a base di silicato di sodio con film d'acqua
 (fonte: http://www.ksr.tul.cz/glassman/download/10_05_10_00-Trier)

Si considera il sodio, per cui si può scrivere la seguente reazione:



Il vetro superficiale perde gli ioni sodio (processo di lisciviazione del vetro), mentre incorpora acqua. La formazione del gel di silice sulla superficie del vetro si può descrivere con la legge di Fick della diffusione.

La diffusione di Na^+ attraverso la superficie di vetro aumenta la basicità e, quindi il pH, della soluzione acquosa a contatto con il vetro. Quando il pH raggiunge il valore di 9, allora i silossani reagiscono con gli ioni idrossido nella seguente reazione:



Tale valore di pH si raggiunge quando il vetro rimane nello stesso ambiente umido e confinato. Spesso, infatti, viene danneggiato per corrosione.

2.4 Applicazioni

Quando si parla di processo sol-gel, si deve tener conto, da un lato, che ci sono molti parametri chimici e di processo che permettono la produzione e lo sviluppo di nuovi materiali con una grande varietà di composizione, struttura e forma; dall'altro lato, che è possibile ottimizzare materiali esistenti. Il miglioramento della conoscenza del processo sol-gel in tutti i suoi passaggi, evidenziati dalla Figura 2.24, consente di effettuare un numero di esperimenti maggiore e sempre più focalizzato sulle proprietà che si desiderano ottenere sul prodotto finale [14].

Tra le recenti applicazioni si distinguono la progettazione di materiali sol-gel ibridi organici-inorganici con all'interno l'incorporazione di coloranti fotocromici e laser e la sintesi di strutture a pori ordinati a partire da soluzioni micellari con tensioattivi.

Il processo sol-gel è applicato anche ai ceramici avanzati a grani fini con proprietà ferroelettriche, dielettriche, piezoelettriche, ottiche ed elettroottiche.

Anche fotobioreattori e celle a biocombustibili durevoli sono soggetti a dopaggio con materiali sol-gel, data la rilevante attenzione per l'ambiente e l'energia pulita, sfruttando la radiazione solare, per convertire l'anidride carbonica in biocombustibili ed elettricità utili [15].

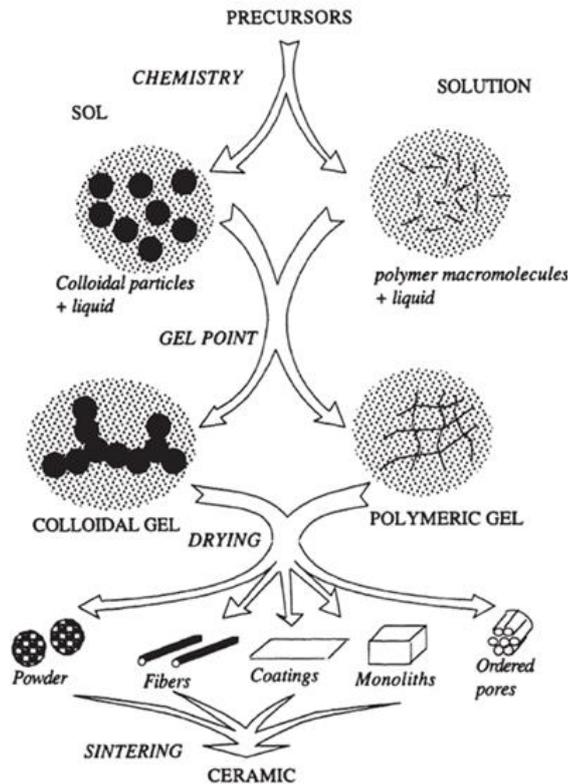


Figura 2.24: Le applicazioni del processo sol-gel
(fonte: Pierre C. Alain *Introduction to sol-gel processing*, 1998)

2.4.1 Nanoparticelle e polveri

Le nanoparticelle sono diventate una vera e propria classe di materiali fondamentale sia come punto di partenza per la trasformazione in altri prodotti, sia come oggetto di applicazioni speciali in ottica, elettronica e ingegneria biomedica. Il loro potenziale risiede tutto nelle proprietà chimico-fisiche estremamente diverse rispetto ai materiali bulk e, precisamente, nell'elevato rapporto superficie-volume e nella variazione delle proprietà elettroniche. È possibile, grazie ad esse, sviluppare nuovi materiali avanzati per applicazioni di alta tecnologia.

Bisogna distinguere tra le applicazioni tipiche delle nanoparticelle di silice e quelle di altri ossidi di metalli, considerando anche la possibilità di funzionalizzazione attraverso l'incorporazione all'interno di particolari dispositivi ottici, elettronici e biologici.

2.4.1.1 Nanoparticelle di SiO_2

Le nanoparticelle di silice, in natura presenti sotto forma di minerali cristallini con innumerevoli impurezze, si sintetizzano semplicemente allo stato amorfo, grazie all'inerzia chimica e all'economicità dei precursori. Diventano così un prodotto per diverse applicazioni commerciali come sistemi per la somministrazione di farmaci, *templates*, *fillers* per diversi compositi e sistemi soggetti a dopaggio con ioni di terre rare come il neodimio.

Uno dei metodi di sintesi è quello della microemulsione in micella inversa. In questo caso, alcune molecole di tensioattivi disciolte in solventi organici formano le micelle sferiche. In presenza di acqua, le teste polari si organizzano per formare delle microcavità contenenti acqua dette micelle inverse. Le nanoparticelle di silice crescono proprio

all'interno delle cavità controllando con attenzione l'aggiunta degli alcossidi e il catalizzatore all'interno del mezzo che contiene la micella inversa. I problemi di questa tecnica sono gli elevati costi e le difficoltà nella rimozione dei tensioattivi dai prodotti finali [4]. È però il metodo migliore, quando si devono applicare rivestimenti di gruppi differenti sulle nanoparticelle [16], così come illustrato in Figura 2.25, per applicazioni particolari. È richiesto un attento studio delle proprietà di interfaccia tra un metallo nobile (Au, Ag, Pt, Rh) o magnetico (Fe, Ni ecc) e la nanoparticella. Per migliorare l'affinità si interpone un polimero compatibile con il gruppo organico del precursore della nanoparticella.

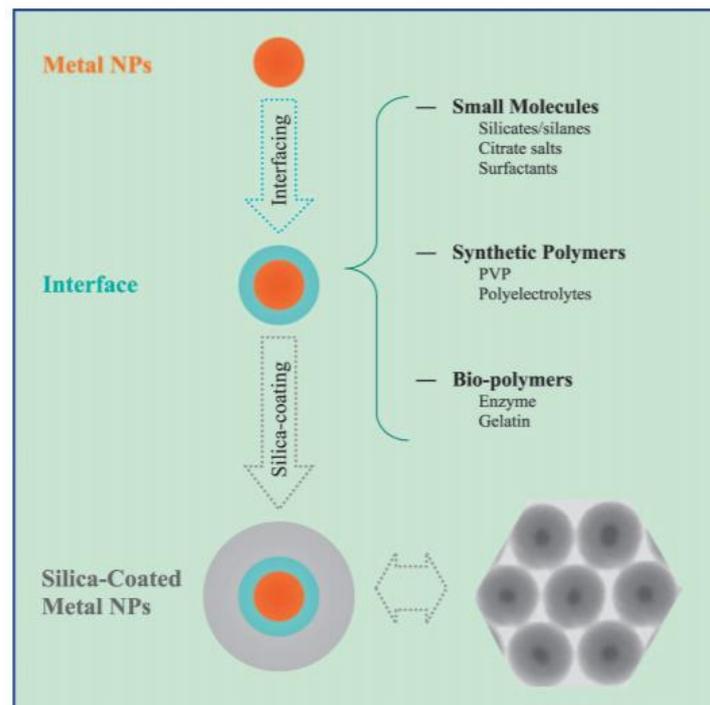


Figura 2.25: Strategie di rivestimento delle nanoparticelle di silice
(fonte: Liu e Han, 2010)

L'utilizzo delle alte temperature per attuare una decomposizione di precursori metallo-organici è un ulteriore metodo di sintesi detto anche condensazione chimica da vapore (CVC *chemical vapor condensation*) [4]. Per la produzione di polveri ad uso commerciale è vantaggioso ricorrere a questo metodo attraverso la reazione del tetracloruro di silicio (SiCl_4) con idrogeno e ossigeno. Lo svantaggio è che si ha la formazione di nanoparticelle di cui è difficile controllare la dimensione, la morfologia e la composizione di fase.

Tutti questi problemi sono superati ampiamente con il processo sol-gel, illustrato schematicamente in Figura 2.26, che risulta essere il metodo migliore per la sintesi di nanoparticelle, partendo dal metodo di Stöber grazie al quale oltre alla sfericità si riuscì a mantenere le particelle monodisperse nella sospensione.

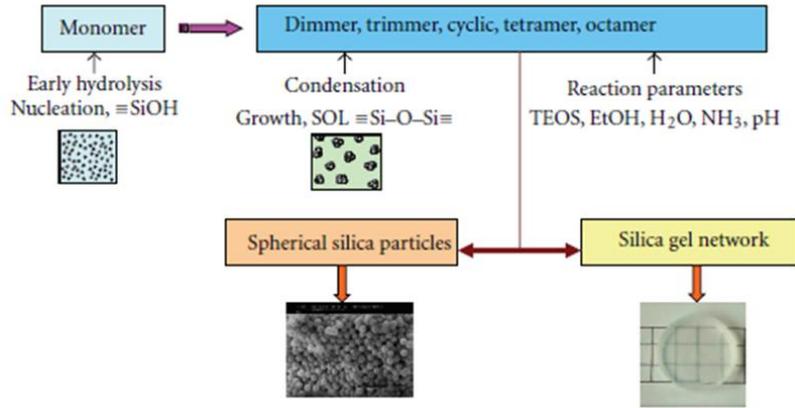


Figura 2.26: Formazione delle nanoparticelle di silice attraverso il processo sol-gel (fonte: Ab Rahman e Padavettan, 2012)

2.4.1.2 Nanoparticelle di TiO_2

Anche le nanoparticelle di biossido di titanio (TiO_2) sono impiegate in numerose applicazioni come agenti di rimozione dell'inquinamento ambientale da NO_x e SO_x , di sterilizzazione da virus, protezione dagli UV, tecnologie per *display*, antiruggine, depigmentanti, fotocatalizzatori (Figura 2.28), agenti per la purificazione dell'acqua e laser allo stato solido [17].

I metodi di sintesi per la preparazione di polveri fini e film di biossido di titanio sono molteplici: metodi idrotermici, evaporazione del fascio di elettroni (*electron beam evaporation*), RF e DC *magnetron sputtering*, sintesi solvotermale e metodo sol-gel, tenendo presente il vantaggio di utilizzo di quest'ultimo per quanto riguarda l'omogeneità e la possibilità di controllare lo spessore e la porosità anche di film sottili.

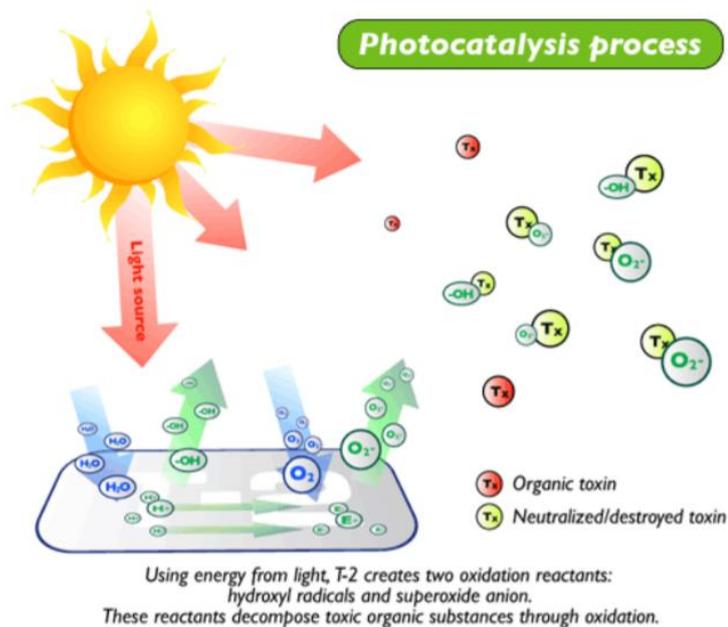


Figura 2.28: Meccanismo del processo di degradazione fotocatalitico del biossido di titanio (fonte: Rezaei e Mosaddeghi, 2009)

Queste nanoparticelle, che si comportano da semiconduttori, presentano proprietà come bassa tossicità, biocompatibilità, alta stabilità chimica oltre a una produzione semplice ed economica e possono essere soggette a dopaggio, attraverso l'incorporazione di ioni di terre rare come erbio.

Nel campo della fotoluminescenza, per l'analisi del comportamento delle nanoparticelle di titania, non si può prescindere dalla trasformazione di fase da anatasio a rutilo, è necessario monitorare la comparsa e la quantità della fase pirocloro degli ossidi magnetici delle terre rare come erbio ($\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), che compare in presenza di elevate concentrazioni di Er^{3+} [18].

2.4.3 Rivestimenti

Il campo dei rivestimenti, è quello in cui si ricorre di più al processo sol-gel, dato che, in questo caso, gli stress dovuti all'essiccamento possono essere facilmente superati con rivestimenti sottili. I parametri fondamentali sono la trasparenza, l'indice di rifrazione, l'affidabilità meccanica.

Il campo dell'ottica è uno di quelli in cui il processo sol-gel viene non soltanto adoperato di più, ma è proprio richiesto, per la facilità con cui vengono depositati film sottili, la purezza e l'omogeneità dei rivestimenti su un'ampia superficie, la possibilità di adattare l'indice di rifrazione al materiale da realizzare, il basso costo del processo, la produzione di oggetti vicini alla forma finita (vedi L.C. Klein 1988 e P. Alain 1998) [3] [14].

Possono essere utilizzati per proteggere un substrato contro la corrosione, abrasione, graffio, possono essere chimicamente e termicamente stabili, o esserlo contro particolari radiazioni. Le applicazioni chimiche includono la possibilità di migliorare la durabilità chimica di superfici di vetro, come rivestimenti in $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Rivestimenti sol-gel a base CeO_2 possono essere sistemati per proteggere reattori a gas freddi.

Alcuni rivestimenti sol-gel preservano dall'idrolisi alcuni vetri sensibili all'acqua utilizzati in filtri laser. È possibile realizzare uno strato di ossido multicomponente, come butossido di Sb, B, Ti, Al e bulbi elettrici depositati all'interno, che si comporta come una barriera in entrambe le direzioni, impedendo la migrazione di alcali attraverso la superficie del vetro. Rivestimenti in $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ evitano l'ossidazione dei ceramici non ossidici ad alte temperature con una espansione termica adattata a quella del substrato. La resistenza all'ossidazione degli acciai inossidabili aumenta con la sovrapposizione di strati di silice e ceria in cui si aggiungono particelle colloidali di allumina; sono di spessore da 0,1 a 2 μm . Possono essere depositati anche su plastica e metalli con il vantaggio di essere economici, almeno su piatti o tubazioni.

Nelle applicazioni sol-gel per rendere i film antiriflessivi, lo spessore può essere adattato con la tecnica del *dip coating*, mentre la composizione del sol rende possibile il monitoraggio dell'indice di rifrazione. Ad esempio, rivestimenti in TiO_2 sono dei veri e propri scudi solari su vetro. Si può regolare l'assorbanza nel visibile senza variare le qualità antiriflessive incorporando il palladio nella titania. Il sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ agisce come cella solare al silicio o anche come lenti laser per il controllo della fusione nucleare.

I rivestimenti sol-gel sono più resistenti al bombardamento rispetto ai rivestimenti precedenti e la loro resistenza ad alcali può essere aumentata incorporando ZrO_2 . I primi rivestimenti antiriflessivi a banda larga sono stati ossidi multicomponenti fabbricati con sistemi $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$, in cui si verifica una separazione di fase. La fase più solubile

può essere eliminata con un acido. Il materiale finale microporoso è eccezionale nel concentrare fasci laser ad alto potere in esperimenti di fusione nucleare. Altre composizioni sono a base di $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}$ o $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Sono anche utilizzati i film autoportanti come isolanti, capacitori elettrici, materiali magnetici e riempitivi per plastica rinforzata.

Nel caso delle applicazioni elettriche, si producono soprattutto coatings, anche se la difficoltà sta nell'assemblare rivestimenti multistrato densi e omogenei, essendo arduo produrre conduttori trasparenti. Si producono soprattutto rivestimenti antiriflessivi con gradazione di indice, rivestimenti ottici o che assorbono nell'infrarosso, rivestimenti elettricamente conduttivi, protettivi antigraffio, ossidazione ed erosione su tutti i tipi di materiali, rivestimenti di film fotografici. Tra tutti hanno un elevato tasso di produzione i film ferroelettrici, i film elettrocromici, i rivestimenti antistatici su plastica, i film dielettrici e multicomponenti, i film continui a base di silice porosa dielettrici e materiali per elettrodi con alta area superficiale per batterie secondarie.

È interessante anche riportare le applicazioni sensoristiche, dato che non risultano essere più esclusivamente di nicchia. I più utilizzati sono i sensori chimici, i biosensori, i sensori a film sottile, i microsensori, i film altamente porosi sintetizzati senza essiccamento supercritico, i nanocompositi e film ibridi contenenti molecole funzionali, i sensori di pH, i sensori di temperatura, i sensori di gas, i sensori per fibre, i sensori fotocromici, i mezzi per l'individuazione di radiazione infrarossa utilizzando proprietà piezoelettriche, gli adsorbenti selettivi che incorporano indicatori ottici e ancora gli enzimi e gli antibiotici incorporati per produrre sensori di potenza, membrane e filtri con porosità personalizzata.

2.4.3 Fibre

Solitamente, le fibre di vetro e di materiali ceramici venivano preparate soffiando e tirando all'interno di un orifizio le miscele di fusione ad alte temperature: ciò richiedeva una conversione di materie prime in un fuso omogeneo ad elevata temperatura, difficile da utilizzare per la produzione di fibre di composizione immiscibile allo stato liquido e alle alte temperature, a causa della cristallizzazione incontrollabile che inibiva la filatura delle fibre di vetro e di altri materiali amorfi. Con il processo sol-gel si risolve questo problema perché la filatura avviene a temperatura ambiente, passando dal sol alla fibra in gel e soltanto dopo si attua la conversione in fibre di vetro o di altri materiali amorfi, riscaldando a diverse centinaia o migliaia di gradi. Nel caso delle fibre realizzate con metodo sol-gel, tuttavia, le proprietà meccaniche non sono migliori di quelle ottenute con i metodi tradizionali. [3] [14]

La metodologia più utilizzata consta di quattro passaggi: filatura (*spinning*), estrazione da soluzione (*pulling out*), estrusione (*extrusion*) e raffreddamento direzionale (*directional freezing*). Parametri fondamentali da controllare sono la viscosità e la struttura del sol e gel da cui si realizzano le fibre. La presenza di specie polimeriche lineari permette di avere una buona capacità ad essere sottoposte a *spin coating*. È necessario idrolizzare i precursori della silice con una proporzione di acqua minore di 2 e una viscosità compresa tra 1 e 10 Poise. Si arriva a rispettare questi requisiti, poiché il sistema cattura direttamente acqua in fase vapore dall'aria. È necessario effettuare lo *spinning* prima della gelazione, che verrà effettuata ad alte temperature. Le fibre sono prodotte per immersione di un'asta di vetro in una soluzione polimerica e poi l'asta viene lentamente estratta. La soluzione deve presentare la stessa struttura lineare utilizzata per *spinning* e la gelificazione si ottiene nello stesso modo. Si può anche aggiungere un agente di

gelificazione come un alcool polivinilico. Il processo è molto sensibile alle condizioni chimiche come pH che ha un considerevole effetto sulla viscosità. A seconda del valore, infatti si possono estrarre fibre corte o lunghe. Le fibre corte si impiegano nell'isolamento termico, dove non è necessaria una buona integrità meccanica e per questo il metodo sol-gel è molto economico perché lavora a temperature basse. L'ultimo passaggio consiste nella conversione a vetro, che non crea problemi particolari, poiché le fibre hanno un diametro minore di 1 μm . La difficoltà principale, rispetto alla tecnica di *pulling* da ossido metallico a temperature molto alte, è dovuta a una lenta cinetica di diffusione dell'acqua di idrolisi e dei prodotti di condensazione. Tale problema è evidente quando si applica in continuo a un processo industriale. Anche se l'essiccamento non porta alla rottura delle fibre, a causa del loro piccolo diametro, può essere difficile evitare la formazione di vuoti che limitano la resistenza meccanica delle fibre sol-gel in applicazioni termo-strutturali. La tecnica dell'estrusione rende possibile l'utilizzo di sol o soluzioni gelificate soprattutto per materiali cristallini come l' α - Al_2O_3 , mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), alluminio borosilicato ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$). Polveri sol-gel si utilizzano per produrre preforme per fibre ottiche in SiO_2 e Al_2O_3 con un alto coefficiente di trasmissione.

I processi sol-gel per fare le fibre diventano interessanti in caso di vetri con alta temperatura di fusione o quando la fusione è impossibile per altre ragioni, come per le fibre di composizione ZrO_2 - SiO_2 con alto contenuto di ZrO_2 .

Per le fibre di silice, si può applicare un metodo che prevede, ad esempio, la formazione di un sol con TEOS, acqua, etanolo e acido cloridrico che vengono portati alla temperatura di 80°C , per permettere la formazione di una soluzione viscosa che, poi, si trasforma in gel e si riscalda a temperatura tra 400 e 800°C , per ottenere le fibre di vetro.

Oltre alle fibre convenzionali ad alte temperature, quelle filate da soluzioni viscosi non sono adatte per applicazioni ottiche, ma sono utilizzate per l'isolamento e il rinforzo ad alta temperatura, nei tessuti refrattari e per superconduttori ad alte temperature.

È possibile anche preparare fibre continue, refrattarie e policristalline che mostrano una forza e rigidità elevate e una notevole durabilità chimica.

Si possono realizzare anche compositi polimerici, metallici e ceramici rinforzati con fibre.

Le fibre sol-gel non si limitano a ossidi, ma includono anche fosfati, carburi, nitruri per incorporazione di carbonio e azoto attraverso precursori organici nel gel, che si decompongono durante i trattamenti termici ad alte temperature.

Per le guide d'onda ottiche è possibile personalizzare il gradiente dell'indice di rifrazione. Queste fibre si realizzano con un indice di rifrazione interno maggiore di quello esterno per cui si può ottenere all'interfaccia la riflessione totale. Questa tipologia di fibra si produce disegnando una preforma che contiene nel core il vetro a indice di rifrazione più alto. Per far propagare il segnale elettromagnetico si produce un indice di rifrazione che cambia in modo continuo e la luce segue un cammino simile all'effetto popolare di miraggio in prossimità di una strada calda. In questo ultimo caso, la fibra si produce per diffusione chimica. Le fibre si proteggono con dei rivestimenti depositati durante la fase di dimensionamento.

2.4.4 Monoliti

I monoliti si producono per diretta trasformazione del gel o attraverso la sinterizzazione di parti verdi delle polveri sol-gel. [3] [14]

Il primo metodo è più difficile da usare per produrre fibre, poiché lo stress che si sviluppa durante l'essiccamento e la trasformazione di fase porta a rottura del campione. Per evitare tale frattura, l'essiccamento e la transizione vetrosa o gli stadi di cristallizzazione devono essere realizzati lentamente e controllati con attenzione. Uno dei vantaggi deriva dalla purezza dei prodotti, quando si utilizzano come precursori gli alcossidi. Se si producono monoliti con difetti, possono essere utilizzati come preforme per successivi stadi di trasformazione, come nel caso delle fibre di comunicazione in silice che possono essere fuse in uno stadio successivo a partire dalla preforma. Il primo monolito venne presentato nel 1982, nella conferenza annuale di "American Ceramic Society"; le sue dimensioni erano di 12 cm in lunghezza e 3 cm di diametro.



Figura 2.29: Esempi di *xerogel* (trasparenti) e *aerogel* (bianchi)
(fonte: Shea e Loy, 2001)

Si possono realizzare rivestimenti da alcossidi di Ba, Ti, Sn, Al, Si, Mg, Pb e si possono depositare all'interno di tubi in silice in modo che la fibra ottica densificata dalla preforma abbia un core realizzato con processo sol-gel. A volte vengono portati a fusione grumi, a temperatura spesso più bassa rispetto a quella di processi convenzionali e con una migliore purezza e omogeneità. È preferibile procedere con un'idrolisi in eccesso di acqua seguita da un essiccamento lento, meglio ancora se si aggiunge uno degli additivi chimici per il controllo dell'essiccamento (DCCA, *drying control chemical additives*), che fanno diminuire la tensione superficiale del liquido e gli stress di essiccamento. In questo modo, Hence e Nogues hanno realizzato lenti ottiche vicino alla forma finita. Essi hanno fabbricato anche una struttura a pori molto più uniformi come quella che si ottiene con le micelle, che limita la rottura dovuta all'instabilità. Il migliore risultato sono i monoliti *xerogel* a base SiO_2 e TiO_2 , dello spessore di 1 cm. [19]

3. Il processo sol-gel: reazioni, meccanismi, parametri fondamentali e trattamenti di post sintesi

3.1 Introduzione

Quando un *sol*, ossia una sospensione stabile di particelle colloidali, reagisce per idrolisi e condensazione si forma un *gel* bifasico o multifasico, che consiste in un reticolo solido tridimensionale, inorganico e poroso, circondato da una fase liquida continua (*wet gel*) e generato dal seguente *cross-linking* di tipo covalente tra le particelle². [20]

Dopo un invecchiamento ed un essiccamento, il gel (*dried gel*) viene trasformato in un materiale con requisiti definiti a priori, mediante opportuni trattamenti termici fino ad eventuale sinterizzazione. Le caratteristiche finali del materiale vengono stabilite prima dell'inizio della sintesi, tenendo conto delle specifiche applicazioni e scenari in cui verrà utilizzato.

L'approccio al processo può variare a seconda della tipologia del precursore impiegato, distinguendo tra [2]:

1. gelificazione di un sol sotto forma di dispersione colloidale di particelle discrete (*metodo sol-gel colloidale*),
2. idrolisi e policondensazione di precursori (*sol* polimerico), come alcossidi o sali di metalli con successivo essiccamento supercritico del gel (*metodo sol-gel diretto per aerogel*),
3. idrolisi e policondensazione di precursori alcossidici (*sol* polimerico) con successivo invecchiamento ed essiccamento del gel in condizioni atmosferiche (*metodo sol-gel diretto per xerogel*).

La scelta del precursore determinerà l'andamento di tutto il processo e il raggiungimento delle proprietà finali nel materiale. Il numero di precursori, la variabilità di composizioni possibili e il numero di parametri di reazione nei vari passaggi richiedono una valutazione di tutte le variabili coinvolte. Date le caratteristiche sopra esposte, l'approccio metodologico al processo sol-gel parte dall'analisi dei risultati in maniera euristica senza, pertanto, avere dati quantitativi sulla cinetica di ogni singola reazione che avviene durante l'avanzamento del processo e le loro interazione con parametri interni ed esterni al sistema. [9]

Per facilitare l'individuazione dei passaggi del processo sol-gel, si possono definire tre macrogruppi di parametri:

- **Composizione** con cui ci si focalizza sulle migliori condizioni sperimentali e ambientali per la formazione del sol attraverso:
 1. Miscelazione (*Mixing*)
 2. Formatura in contenitore appositamente scelto (*Casting*).

² Il contenuto del presente capitolo è prodotto seguendo lo sviluppo dell'analisi del processo sol-gel effettuata nel libro “*The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Application*” [David Levy e Marcos Zayat, 2015].

- **Reazione** con cui prevedere, studiare e, successivamente, controllare come si raggiungono le caratteristiche desiderate del materiale durante il passaggio da sol a gel attraverso:
 3. Gelificazione (*Gelation*).
- **Processo** con cui si monitora come il gel evolva nel materiale che si vuole ottenere mediante le seguenti fasi:
 4. Invecchiamento (*Aging*)
 5. Essiccamento (*Drying*)
 6. Deidratazione o stabilizzazione chimica (*Deyidratation or Stabilization*)
 7. Densificazione (*Densification*). [9]

Tutte le considerazioni successive saranno basate sulla silice amorfa, usata come caso di studio data la facilità di produzione rispetto ad altri materiali. I singoli passaggi sono, infatti, ben noti e permettono pertanto di studiare in modo approfondito tutte le fasi del processo. Un ulteriore vantaggio della produzione di materiali amorfi come la silice per sol-gel, è che la loro composizione chimica non è vincolata ad una particolare stechiometria. Si possono così coprocessare miscele di precursori molecolari differenti per dare diverse composizioni di materiali ibridi organici-inorganici o ossidi misti.

Se il processo sol-gel a base di silicio, di solito, dà luogo a prodotti amorfi, quando si ha a che fare con metalli si ottengono prodotti cristallini.

La trattazione del processo presentata di seguito è riferita ai vetri a base di silice pura. Nel capitolo di approfondimento sui materiali massivi, verrà analizzato nel dettaglio il ruolo dell'ossido modificatore Na_2O e dell'ossido stabilizzatore CaO , utili per l'incorporazione di ioni sodio e calcio nella produzione del vetro soda-lime.

L'analisi dettagliata delle sette tappe del processo è necessaria per arrivare al prodotto finale in modo efficace ed è illustrata nella Figura 3.1. Nelle sezioni seguenti verranno presentate punto per punto le diverse fasi del processo.

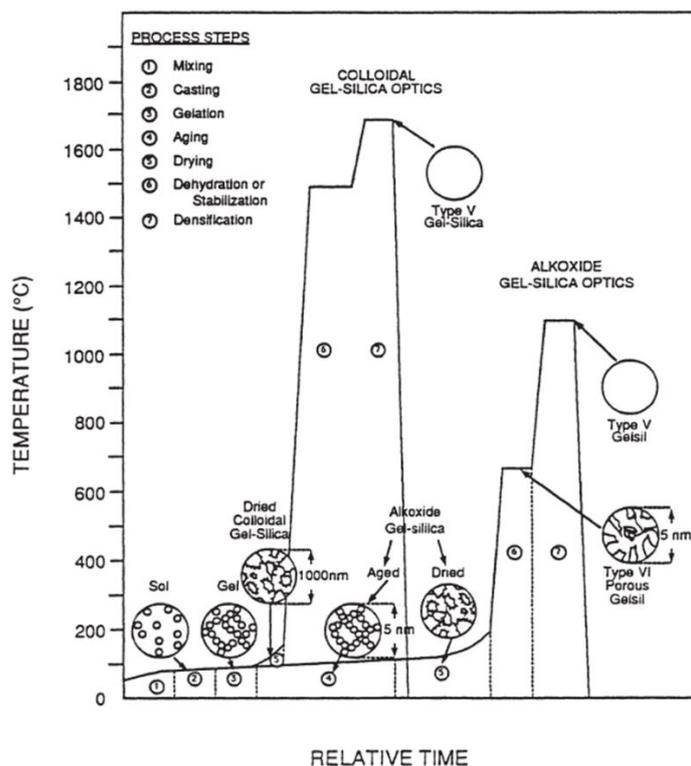


Figura 3.1: Sequenza del processo di formazione di un gel di silice con rappresentazione schematica della microstruttura del materiale alla fine di ogni tappa fondamentale (fonte: Eliezer M. Rabinovich, 1994) [21]

3.2 Le reazioni di idrolisi e policondensazione e i parametri di processo

Le reazioni di idrolisi e condensazione sono la base da cui partire per la comprensione del processo. Esse avvengono contemporaneamente e spesso entrano in competizione tra loro. Inoltre, dipendono da fattori interni ed esterni che influenzano la trasformazione del materiale.

In primo luogo, è necessario generare gruppi reattivi per attivare il processo. Questa è una prima evidente peculiarità che distingue il processo sol-gel da tutte le altre reazioni organiche polimeriche.

La miscelazione di tutti i precursori insieme permette di giungere al secondo passaggio che consiste nella reazione di **idrolisi** con acqua come indicato nella reazione (1).

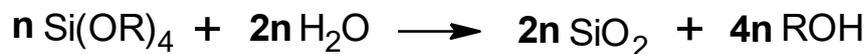
Una volta idrolizzati, i precursori possono reagire con altri precursori non idrolizzati (condensazione con formazione di alcool o **alcossilazione** (2)) oppure con quelli appena idrolizzati (condensazione con formazione di acqua o **ossilazione** (3)). In entrambi i casi, per le reazioni (2) e (3) si parla di **policondensazione**.

Il principio chimico su cui si fondano i materiali a base silice realizzati con il processo sol-gel è la trasformazione di specie contenenti $(Si(OR)_4)$, come gli alcossidi del silicio, in specie idrolizzate come $(Si(OH)_4)$. Nel passaggio seguente, si generano composti silossanici $Si - O - Si$, attraverso reazioni di condensazione che evolvono in reazioni di policondensazione e da cui si origina il reticolo stesso della silice (SiO_2) mediante l'eliminazione dell'acqua come sottoprodotto.

In generale, le reazioni chimiche durante il processo sol-gel si possono descrivere tramite tre equazioni [22]:



Il risultato delle reazioni sol-gel si può riassumere sinteticamente con la reazione:



La policondensazione, che macroscopicamente corrisponde alla gelificazione, ha come effetto la formazione di un reticolo 3D rigido. In seguito, si ha l'invecchiamento del gel che implica la polimerizzazione in cui, gruppi Si – OR e Si – OH, che non hanno ancora reagito, condensano, permettendo l'aumento della connettività e della forza del reticolo del gel.

Le cinetiche delle reazioni di idrolisi e condensazione dipendono da una serie di fattori fondamentali ed elencati, di seguito, in ordine di importanza:

- 1) tipologia e concentrazione dei precursori, monocomponenti o multicomponenti
- 2) rapporto tra precursore e acqua (R_w) nel caso dei composti alcossidici
- 3) natura e concentrazione del solvente
- 4) pH
- 5) catalizzatore
- 6) forza ionica degli elettroliti in soluzione
- 7) temperatura
- 8) pressione

3.3 I precursori

La tipologia di precursore scelto influenza la cinetica delle reazioni di idrolisi e condensazione e, a livello strutturale, sia la velocità di formazione del gel che le sue proprietà finali. Possono essere utilizzati vari precursori purché siano in grado di formare monomeri e oligomeri inorganici reattivi in grado di polimerizzare.

Le principali tipologie di precursori della silice SiO_2 possono essere:

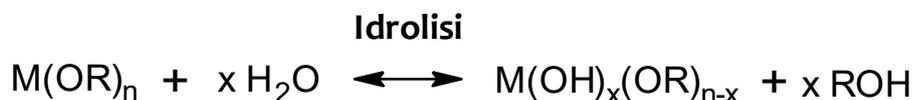
- composti alcossidici
- soluzioni acquose di silicati (*water glass*)
- sospensioni colloidali di nanoparticelle.

Verranno analizzati i primi due nei seguenti paragrafi mentre il capitolo quarto di questo lavoro di tesi sarà, invece, in gran parte, dedicato alla descrizione delle proprietà e della sintesi delle nanoparticelle.

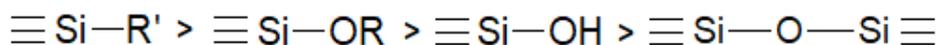
3.3.1 I composti alcossidici

I precursori per la preparazione della sospensione colloidale consistono in metalli o elementi metalloidi circondati da vari leganti non metallici.

Si preferisce utilizzare il termine “metallo-organico” rispetto a “organo-metallico” per includere i composti in cui tutti i gruppi organici sono legati a un metallo tramite un atomo di ossigeno [23]. Infatti, l’alcossido di un metallo si presenta nella forma $M(OR)_n$ dove M indica il metallo, R il gruppo alchilico, n è la valenza del metallo e, eventualmente, x rappresenta il coefficiente stechiometrico utilizzato nella particolare reazione considerata, come si evidenzia nel generico esempio seguente [24]:



Gli alcossidi dei metalli sono i migliori precursori per le reazioni sol-gel, per la rapidità di idrolisi. Sono, solitamente, molto reattivi, grazie alla presenza di gruppi OR altamente elettronegativi, che stabilizzano il metallo nel suo stato di ossidazione più alto e lo rendono pronto ad un attacco nucleofilo. L’alcossido del silicio ($Si(OR)_4$) è, invece, un’eccezione, perché necessita di un catalizzatore acido o basico per velocizzare la reazione, poiché lento a confronto con la velocità di reazione degli alcossidi degli altri elementi. Bisogna tener conto degli effetti induttivi dei sostituenti attaccati all’atomo di silicio, poiché essi stabilizzano o destabilizzano gli stati di transizione o gli intermedi durante l’idrolisi e la condensazione. La densità elettronica sull’atomo di silicio decresce nel seguente ordine [20]:



Le proprietà fisiche degli alcossidi variano a seconda del gruppo alchilico. Sono volatili possono essere purificati tramite distillazione. In tal modo, si possono ottenere prodotti particolarmente puri.

Si consideri la seguente molecola: al posto del gruppo OR, ci possono essere altri gruppi come R, OH, OSi, come si presenta in Figura 2.2.

I sostituenti alchilici, al posto degli alcossidi, essendo elettron-donatori, aumentano densità elettronica del metallo e sono in grado di stabilizzare le cariche positive.

Se, invece, si riduce la densità elettronica sul silicio, aumenta l'acidità dei protoni sui silanoli rimanenti sull'atomo centrale del silicio [25].

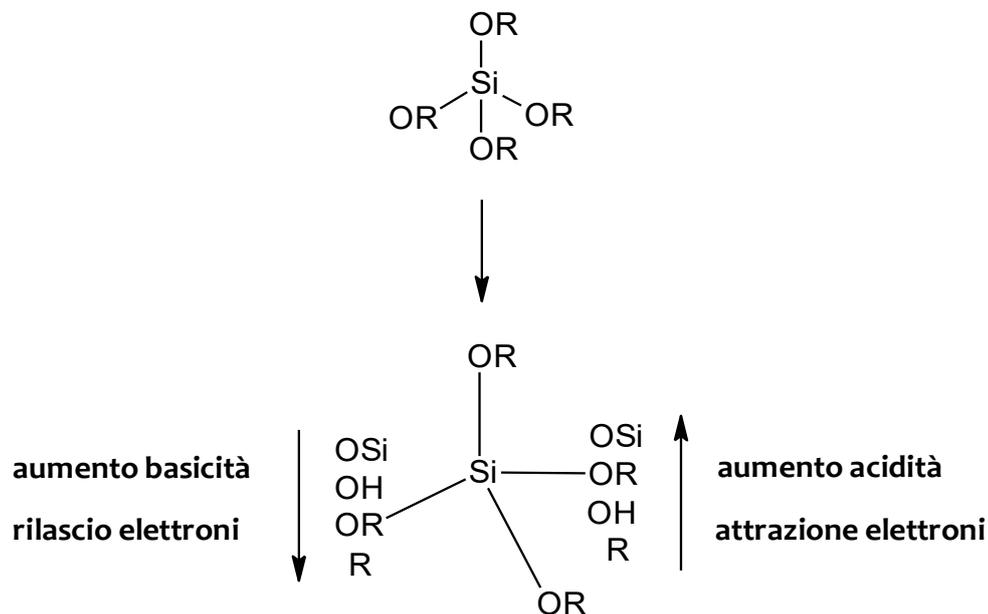


Figura 3.2: Effetto induttivo dei sostituenti attaccati all'atomo centrale di silicio, R, OR, OH o OSi sul carattere acido o basico del gruppo, in base alla capacità di attrarre o rilasciare elettroni. (fonte: Brinker, 1988)

Data l'importanza della natura del precursore, per spiegare nel miglior modo possibile l'azione sulle proprietà del materiale finale, si prendono in considerazione gli effetti sterici e induttivi.

Bisogna tener conto dell'interazione delle nubi elettroniche degli atomi e dei legami che formano le molecole per sovrapposizione o eccessivo avvicinamento che generano una vicendevole repulsione elettrostatica. Questo fenomeno prende il nome di ingombro sterico e si deve considerare come un motivo di variazione della velocità delle reazioni. Infatti, l'ingombro porta ad intralciare l'avvicinamento di una molecola ad un'altra oppure si può verificare l'eliminazione di un gruppo ingombrante velocizzata dalla diminuzione della tensione di legame della molecola. Inoltre, si possono avere casi in cui una reazione, che potrebbe avvenire su due gruppi funzionali, ha luogo in un sito di preferenza che si trova in una zona meno stericamente ingombrata. Data l'influenza anche sulla cinetica di reazione, sono più importanti i fattori sterici di quelli induttivi. Questi ultimi consistono nella polarizzazione di un legame σ e di quelli vicini da parte di atomi o gruppi che hanno elettronegatività diversa da quella dell'atomo di carbonio.

Dopo aver accennato alla natura degli alcossidi, dal punto di vista della tipologia, il più utilizzato come precursore della silice è un alcossisilano, il tetraetilortosilicato, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ abbreviato in TEOS. A seconda del prodotto che si vuole ottenere, si adottano le specifiche composizioni molari, consultando il diagramma di fase ternario di TEOS, H_2O e $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, riportato in Figura 3.3:

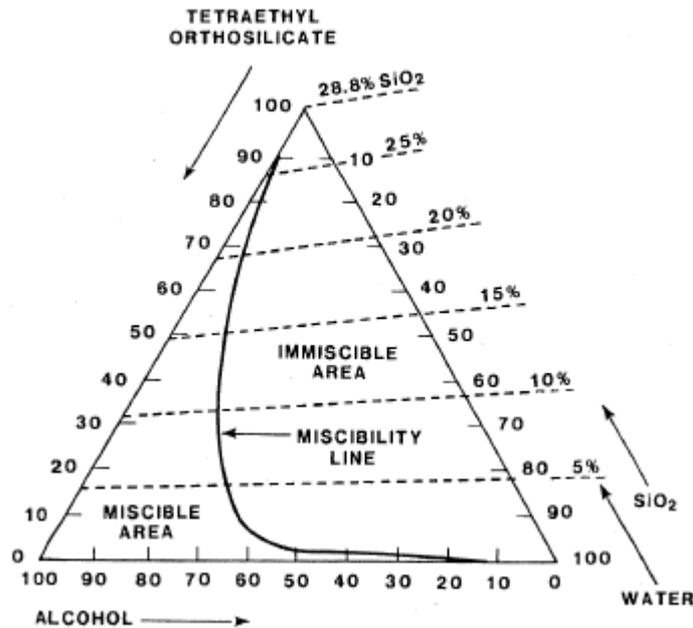


Figura 3.3: Diagramma di fase ternario alla temperatura di 25°C di TEOS, acqua e etanolo: in questo caso si ha Synasol (95% EtOH, 5% H₂O), per etanolo puro la linea di miscibilità è leggermente spostata verso destra. (fonte: Brinker e Scherer, 1990)

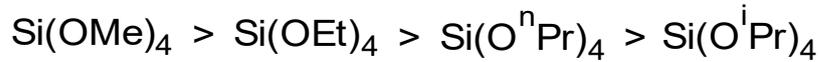
3.3.2 Le soluzioni acquose di silicati e le differenze rispetto agli alcossidi

Le soluzioni acquose di silicati amorfi e non stechiometrici sono tra i precursori più comuni per il processo sol-gel. La formula generica è $M_2O \times n SiO_2$ ($M = Na, K, Li$) dove n è compreso tra 1,5 e 4. Contengono miscele complesse di silicati monomericici o oligomericici con carica negativa e atomi con ossigeni non pontanti.

Anche se il meccanismo di reazione è lo stesso per i silicati e per i precursori alcossisilani, ci sono importanti differenze tra le due tipologie di precursori [20]:

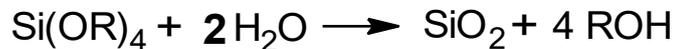
- in caso di soluzioni di silicati in acqua, la gelificazione inizia attraverso cambiamenti di pH, mentre nei sistemi con precursori alcossidici, attraverso l'aggiunta di acqua;
- il solvente, per le soluzioni di silicati, è sempre acqua, mentre gli alcossidi sono utilizzati puri o disciolti in solventi organici. Poiché molti alcossisilani sono immiscibili in acqua, vengono spesso utilizzati gli alcool per omogeneizzare la miscela di reazione, tenendo conto soprattutto del fatto che lo stesso alcool viene già liberato dall'idrolisi, per evitare reazioni di scambio alcolico;
- i sistemi basati su alcossidi sono complessi, perché entrano in gioco molti dei parametri che influenzano le reazioni sol-gel. Devono essere previsti strumenti di controllo del materiale ad ogni passaggio;
- i silicati sono stabili soltanto in condizioni fortemente alcaline, poiché le specie anioniche si respingono l'un l'altra;
- in sistemi basati su alcossidi, le reazioni di idrolisi dei gruppi Si – OR devono generare gruppi Si – OH, necessari per la condensazione ovvero la formazione delle unità Si – O – Si, che ha luogo o con eliminazione di alcool o di acqua;
- a differenza dei silicati, i gruppi Si – OR degli alcossidi siliconici devono essere, innanzitutto, idrolizzati prima della reazione di condensazione. In aggiunta agli effetti induttivi, le velocità di idrolisi degli alcossisilani sono influenzate anche da

fattori sterici. Qualsiasi ramificazione del gruppo alcossido e aumento della lunghezza della catena abbassa la velocità di idrolisi degli alcossisilani in modo che valga il seguente ordine decrescente, al variare della lunghezza della catena carboniosa:



3.4 Il rapporto precursore alcossidico/acqua (R_w)

Nel caso di reazione totale dei tetralcossisilani (TEOS), è decisivo il rapporto alcossido/acqua (R_w) e, precisamente, sono necessari due equivalenti di acqua ($R_w=2$) per convertire Si(OR)_4 in SiO_2 [20]:



La concentrazione molare stechiometrica prevede un $R_w=4$ ma, siccome la condensazione rilascia due moli di acqua, per il processo totale si richiederà un $R_w=2$.

Aumentando la quantità in proporzione dell'acqua, abbassando cioè il rapporto R_w , generalmente, si favorisce la formazione dei gruppi silanolicci (Si-OH) rispetto ai gruppi silossanici (Si-O-Si). Quando il rapporto R_w aumenta, l'idrolisi avanza. In particolare, quando si ha $R_w \ll 2$, è favorito il meccanismo di condensazione per la produzione di acqua.

La reazione non arriva mai a completezza, anche in eccesso di acqua, nel caso in cui $R_w \gg 2$. Infatti, nell'idrolisi, l'aggiunta di solventi promuove reazioni inverse.

Se aumenta il rapporto R_w , mantenendo costante il rapporto solvente/silicato, la condensazione dei silicati è ridotta. Questo, a sua volta, riduce la velocità di idrolisi e di condensazione e fa aumentare il tempo di gelificazione, che dipende anche dal rapporto $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH:TEOS}$.

Un valore di $R_w \leq 2$ incoraggia la formazione di una catena lineare dovuta alla mancanza di acqua ed è appropriato per la fabbricazione di fibre. Nell'intervallo $2 < R_w < 4$, è favorita la formazione di un reticolo a due dimensioni ed è adatto alla produzione di film. In caso di $R_w \geq 4$, è favorita la formazione del reticolo tridimensionale da cui si origina il monolito [22].

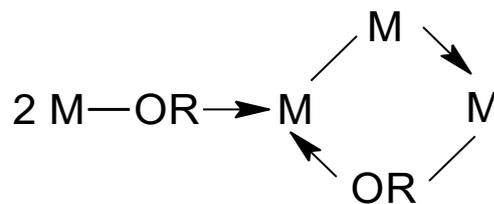
L'importanza del rapporto molare R_w si comprende evidenziando i tre ruoli cruciali dell'acqua:

1. è essenziale per la reazione di idrolisi;
2. ha solubilità limitata con il precursore alcossidico a 25°C;
3. se è presente in quantità residua, può indurre cricche.

3.5 La concentrazione e la tipologia dei componenti nella miscela di precursori

Qualunque ossido metallico si può preparare con il processo sol-gel, però ci sono dei fattori che diversificano gli alcossidi dei metalli di transizione da quelli del gruppo IV come $\text{Si}(\text{OR})_4$, più comunemente utilizzati:

- 1) i primi hanno elettronegatività più bassa, sono più elettropositivi del silicio e quindi, sono più elettrofili e soggetti ad attacco nucleofilo. Di conseguenza, essi sono meno stabili nei confronti dell'idrolisi, della condensazione e di altre reazioni nucleofile;
- 2) il numero di coordinazione per il silicio è 4 uguale al numero della valenza (+IV). Per i metalli di transizione, invece, il numero di coordinazione è maggiore della valenza e ciò si raggiunge interagendo con qualsiasi entità nucleofila (base di Lewis) nel sistema di reazione. Quando non sono saturi, infatti, possono, avere molteplici coordinazioni stabili fino ad espanderle attraverso reazioni particolari come olazione (reazione di condensazione tra due complessi metallici coordinati da molecole di acqua), ossolazione (reazione inversa dell'olazione), formazione di legami alcossi o altri meccanismi di tipo nucleofilo. Gli alcossidi di metalli di transizione disciolti in solventi non polari, ad esempio, formano oligomeri tramite ponti alcossi, con meccanismo di addizione nucleofila (A_N) in questo modo:



- 3) il silicio è sempre tetracoordinato sotto forma di tetraedri SiO_4^{4-} e essi sono collegati tra loro attraverso condivisione degli spigoli. Questo porta ad avere, nella composizione finale della silice SiO_2 , tutti gli atomi di ossigeno collegati con due atomi di silicio. Si forma sempre un gel di silice amorfo, a differenza di altri ossidi che possono dar vita anche a materiali semi o microcristallini, come ad esempio l'ossido di titanio TiO_2 , come si evidenzia in Figura 3.4 [20].

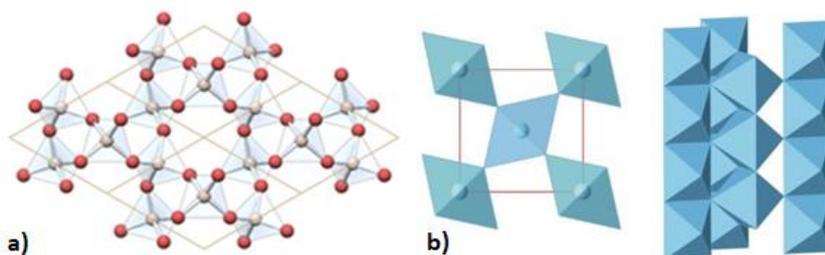
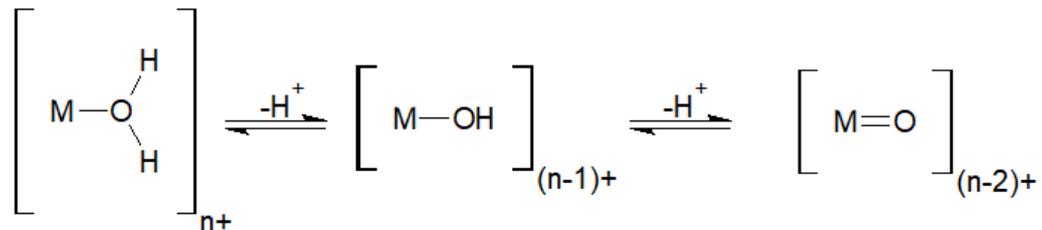


Figura 3.4: struttura della silice amorfa con i tetraedri SiO_4^{4-} (a) (fonte: <http://qaednrovruitlae.blogspot.it/2013/10/>) e rutilo (b) (fonte:

<https://sites.google.com/site/cristallografia/appunti/cristallografia-strutturale/il-contenuto-della-cella-elementare>) in cui ogni ossigeno è parte di tre ottaedri TiO_6

Nell'utilizzo dei precursori si deve prestare molta attenzione alla tipologia usata. Infatti, molti sali metallici sono idroliticamente instabili e formano dei precipitati sotto forma di

ossidi o idrossidi in soluzioni acquose producendo così, notevoli variazioni di pH. Ciò è dovuto al fatto che le molecole di acqua coordinate agli ioni metallici sono più acide di quelle in stato non coordinato, proprio per il trasferimento della carica dall'atomo di ossigeno all'atomo metallico. Si riporta quindi, lo spostamento dell'equilibrio delle reazioni di condensazione verso destra rispetto all'acqua (vd. Reazione seguente). Si può produrre pertanto, la formazione di legami M – O – M e la conseguente rottura di H₂O in funzione dell'aumento della valenza del metallo e del valore di pH. In formule, possiamo indicare questo meccanismo come segue [20]:



In particolare, ci sono tre possibilità di variare l'equilibrio (cfr. Figura 3.5):

1. l'aumento del pH corrisponde a uno sbilanciamento della reazione da sinistra a destra per una data valenza (Z). La soluzione può essere anche invecchiata a temperature elevate in modo da promuovere la dissociazione dei protoni dagli ioni dei metalli idratati;
2. soluzioni di ioni metallici formano il gel quando acidificano;
3. soluzioni con ossidi metallici in stati di ossidazione elevati possono essere ridotte per dare gel.

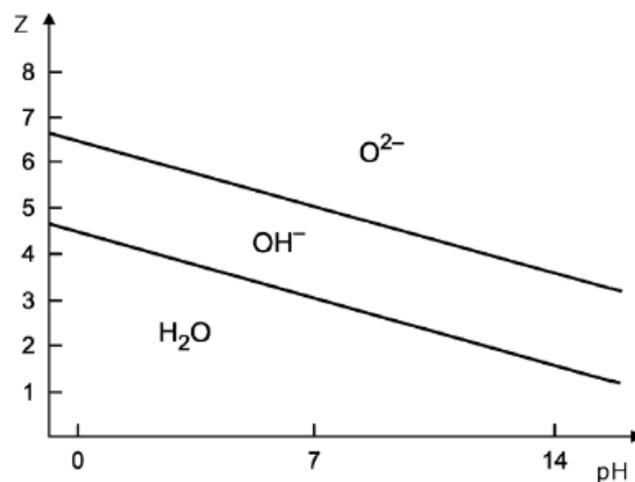


Figura 3.5: Diagramma della carica in funzione del pH che indica i domini delle specie acquose, ossidiche e idrossidiche (fonte: David Levy e Marcos Zayat, 2015)

Nel processo sol-gel che coinvolge i composti a base silice, i gruppi M – OH si creano dall'idrolisi dei gruppi M – OR, ossia dall'aggiunta di acqua agli alcossidi dei metalli. Dato che gli alcossidi dei metalli sono acidi di Lewis più forti rispetto agli alcossidi silicici, si formano più facilmente specie con numero di coordinazione maggiore. È sicuramente più facilitato l'attacco nucleofilo e aumentano notevolmente le velocità di idrolisi.

La reattività di molti alcossidi metallici in acqua è così alta che si formano spontaneamente dei precipitati appena si aggiunge acqua. Se ci si trova in presenza degli

alcossilani invece, la reattività è promossa dai catalizzatori e così le velocità di reazione degli alcossidi dei metalli devono essere moderate per ottenere gel invece dei precipitati.

All'inizio, infatti, sono gli stessi parametri ad influenzare le velocità di idrolisi e di condensazione degli alcossidi dei metalli; poi, mentre avanzano le reazioni, si deve considerare il grado di oligomerizzazione dei precursori alcossidici.

Gli alcossidi siliconici sono sempre monomerici a differenza degli alcossidi dei metalli in cui sono presenti ponti metallo-OR. Il grado del legame dipende dalla:

- dimensione del gruppo R: gruppi R più grandi favoriscono piccole unità a causa dell'ingombro sterico;
- dimensione del raggio atomico del metallo: la tendenza ad oligomerizzare aumenta con la dimensione del metallo.

Il grado di oligomerizzazione influenza non solo la solubilità dell'alcossido metallico, ma anche la cinetica di reazione, tenendo conto che oligomeri altamente legati possono essere anche insolubili. Le specie non sature hanno un'elevata reattività in reazioni di idrolisi e condensazione.

Questo non è l'unico modo per raggiungere elevati numeri di coordinazione. Quando gli alcossidi sono disciolti in solventi polari come per esempio quelli alcolici, è proprio l'aggiunta di solvente che potrebbe andare a competere con la formazione del legame coordinato.

Cambiando il solvente, si può ottenere un precipitato o un gel omogeneo. La spiegazione di questa differenza sta nel fatto che nella reazione di idrolisi il legame coordinato ROH è più facile da rompere rispetto al ponte O – R. La molecola ROH è stabilizzata attraverso legami idrogeno. Non si nota la formazione di specie oligomeriche per associazione o specie solvate, per alcossidi siliconici.

L'elevata reattività degli alcossidi metallici può essere limitata, effettuando modificazioni chimiche, sostituendo uno o più leganti alcossidici con gruppi che sono meno facilmente idrolizzabili rispetto ai gruppi OR⁻ e in aggiunta siti di coordinazione a blocchi sul metallo.

La sostituzione dei gruppi OR⁻ con leganti bidentati BL⁻ (come composti organici) non permette di avere un ulteriore sito di coordinazione sul metallo. Si ha una riduzione nella reattività di idrolisi e di condensazione, per la seguente reazione che dà luogo a composti simili agli organotrialcossilani R'Si(OR)₃:



L'unica differenza tra M(OR)_{x-n}(BL)_n e R'Si(OR)₃ è che i primi sono composti di coordinazione. Questa peculiare dipendenza dagli equilibri di coordinazione/decoordinazione non influenza il processo sol-gel vero e proprio, ma entra in gioco nella microstruttura e nella struttura macroscopica del materiale. Mentre un gruppo R' permane sull'atomo di silicio, i composti leganti BL possono migrare su altri atomi e accumularsi in aree particolari come la superficie delle particelle del *sol*.

La sostituzione porta a un grado di condensazione più basso, minori legami M – O – M possibili. In questo caso è favorita la formazione del gel invece dei precipitati.

I gruppi organici fanno cambiare anche la polarità nel senso di idrofilicità o idrofobicità del precursore e del gel risultante.

I meccanismi delle reazioni di condensazione degli alcossidi dei metalli sono simili agli alcossidi siliconici quando un gruppo M – OH subisce un attacco nucleofilo su un altro atomo di metallo. A causa dell'elevata propensione degli atomi del metallo a interagire con agenti nucleofili, non c'è bisogno di utilizzare catalizzatori acidi o basici. C'è un'importante differenza stereochimica. Quando un reticolo di silice cresce, ciò che decide la densità del gel ottenuto, è se la condensazione avviene preferenzialmente alla fine della catena dei tetraedri SiO_4^{4-} o sull'atomo centrale. Questo fenomeno dipende anche dalla natura del catalizzatore utilizzato.

Per i metalli di transizione, la questione è più complicata. Innanzitutto, il poliedro di coordinazione dei metalli di transizione deve anche mettere in comune gli spigoli e le facce per soddisfare il bisogno di coordinazione del metallo. In secondo luogo, i leganti ossidici e idrossidici coordinati sullo stesso metallo possono essere chimicamente non equivalente dovuto all'effetto dei leganti differenti trans. Un legante trans su un'unità M = O è un miglior gruppo uscente rispetto a un gruppo M – OH trans. Il processo consiste in una competizione tra i leganti acquosi, ossia i controioni del precursore salino metallico. Il controione anionico può rimanere coordinato al metallo in tutti gli stadi del processo totale fino al prodotto finale. È molto difficile arrivare a una completa rimozione e, quindi, si richiedono speciali procedure di post sintesi. Se vengono impiegati sali differenti dello stesso metallo, le reazioni di idrolisi e condensazione possono procedere in maniera diversa. [26]

3.6 Il ruolo del solvente

Le funzioni principali del solvente sono evitare la separazione di fase tra i precursori liquidi e l'acqua durante gli stadi iniziali della sintesi e variare la concentrazione dei precursori (silice e acqua), influenzando così la cinetica di gelificazione e la chimica di tutto il processo.

Le principali caratteristiche del solvente che influiscono sulla velocità di formazione delle particelle sono [27]:

- ✓ polarità: l'abilità di solvatazione è propria dei solventi in condizioni intermedie come metossietanolo, etossietanolo;
- ✓ momento di dipolo;
- ✓ presenza dei protoni labili: influenza l'aggressività dell'ambiente e le reazioni inverse, determina se anioni e cationi sono solvatati maggiormente attraverso il legame idrogeno, soprattutto per quanto riguarda la reazione di idrolisi;
- ✓ viscosità: se si verifica un aumento della viscosità, si può avere una riduzione dell'abilità del nucleo a riorientare;
- ✓ reattività chimica;
- ✓ tensione superficiale;
- ✓ pressione di vapore.

Solventi polari e protici come acqua, alcoli e formammide stabilizzano specie polari come $[\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y]_n$ attraverso ponti con legame idrogeno, che giocano un importante ruolo nei sistemi sol-gel. Solventi non polari come il tetraidrofurano e il diossano sono utilizzati, a volte, in presenza di organotrialcossisilani $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ o per sistemi alcossidici idrolizzati.

Il legame idrogeno in presenza di solvente può attivare i gruppi deboli per realizzare il meccanismo di reazione bimolecolare di tipo nucleofilo (S_N2 -Si) e concertato, ossia sono previste la formazione e la rottura di un legame in un unico stadio.

In condizioni acide, un gruppo alcossido è protonato in un primo stadio rapido:



La concentrazione iniziale di acqua presente nell'ambiente per la reazione di idrolisi permette di aumentare il diametro delle particelle, poi, diminuisce per diluizione.

La regolazione dell'acqua di sintesi influenza il tempo di gelificazione per cui sono diversi i comportamenti per idrolisi di un campione senza e con aggiunta di acqua. L'acqua introdotta in un secondo momento va a modificare il rapporto R_w e, di questo, si deve tener conto per l'efficacia della sintesi totale.

Data la scarsa solubilità tra acqua e alcossido, per ottenere una soluzione omogenea miscibile, si dovrebbe aggiungere una quantità di solvente, solitamente un alcool, maggiore rispetto agli altri due componenti.

L'alcool non è un banale solvente, ma entra in gioco nella reazione di esterificazione e nell'alcolisi, come si evidenzia in Figura 3.6, ed è un agente omogeneizzante nella reazione di idrolisi.

Anche l'acqua residua nei pori del materiale massivo tende a indurre cricche nella fase di essiccamento, ecco perché si può ricorrere a lavaggio e centrifugazione, che prevedono diversi cicli di sostituzione della soluzione invecchiata con alcool fresco e secco, per espellere l'acqua residua.

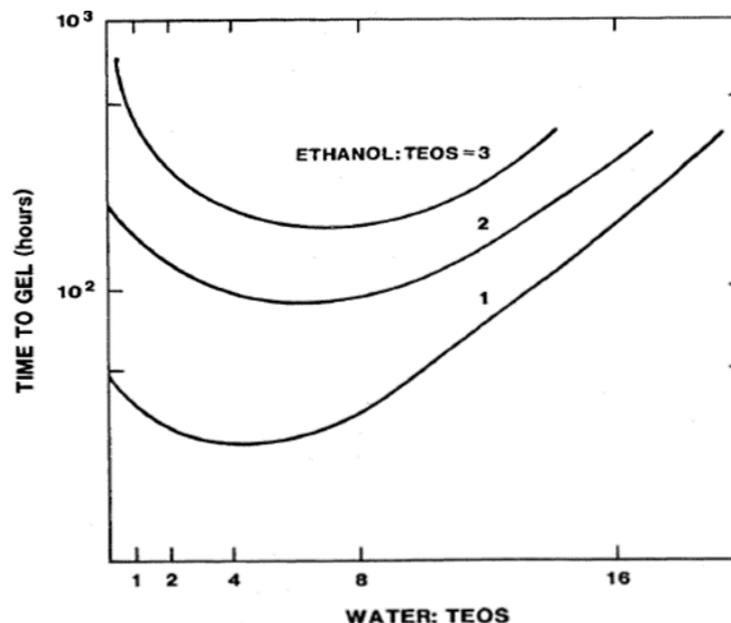


Figure 3.6: Tempo di gel in funzione del rapporto $\text{H}_2\text{O} : \text{TEOS}$, $1/R_w$ per tre rapporti $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{TEOS}$: l'aumento del tenore di alcool fa crescere notevolmente il tempo necessario per la gelificazione, in quanto si verifica un notevole aumento di solvente sia acquoso che non acquoso. (fonte: Brinker e Scherer, 1990)

3.7 I catalizzatori, il pH e il tempo di gelificazione

Un componente chimico si considera un catalizzatore [28] se:

1. non cambia chimicamente a fine reazione;
2. una piccola quantità di catalizzatore è sufficiente a far avanzare la reazione in modo sostanziale;
3. il catalizzatore non influenza la posizione di equilibrio in una reazione reversibile.

Dal punto di vista del meccanismo di gelificazione, reazioni catalizzate da acidi e da basi devono essere considerate separatamente perché procedono in modo estremamente diverso.

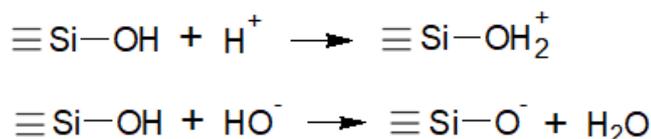
La tipologia e la concentrazione del catalizzatore influenzano la velocità di reazione, il tempo e le proprietà del *gel*.

In particolare, le velocità di idrolisi e di condensazione degli alcossidi siliconici hanno anche una differente dipendenza dal pH, come si osserva in Figura 3.7, che influenza il meccanismo di reazione, soprattutto per quanto riguarda le reazioni di condensazione, e agisce anche sulla struttura del materiale.

Il catalizzatore, modificando il pH della sospensione, consente alle reazioni di procedere quando si raggiungono valori determinanti per le trasformazioni fondamentali e per il raggiungimento del prodotto finale.

Un valore decisivo per l'evoluzione del processo sol-gel è il punto di carica zero (PZC, Point of zero charge) delle specie contenenti Si-OH. È definito come il valore di pH in cui la densità di carica elettrica netta di una superficie è zero. In questo caso, è compreso tra pH pari a 1.5 e 4.5: maggiore è il grado di condensazione delle specie a base silice, minore sarà il PZC, dato che l'acidità dei gruppi in superficie dipende dalla dimensione delle particelle.

Acidificando una soluzione a un pH al di sotto del PZC, si ottengono specie cariche positivamente, mentre aumentando il pH oltre il PZC si hanno specie cariche negativamente, come si può riscontrare nelle seguenti reazioni [20]:



La protonazione dei leganti degli alcossidi avviene facilmente in presenza di acidi. Questo può influenzare la policondensazione attraverso la formazione di polimeri inorganici parzialmente idrolizzati. La condensazione è preferenzialmente diretta alle estremità delle catene, dando luogo a polimeri inorganici più lineari.

Si ha minima velocità di reazione per l'idrolisi in corrispondenza di pH = 7 dove esiste, in soluzione, una certa quantità di silanoli, protonati e deprotonati, e per la condensazione intorno a pH = 4,5. A pH < 5, è favorita l'idrolisi e la condensazione rappresenta lo stadio cineticamente determinante. Si formano simultaneamente un grande numero di monomeri o piccoli oligomeri con gruppi reattivi Si - OH. Al contrario, l'idrolisi è lo stadio

cineticamente determinante a $\text{pH} > 5$ e le specie idrolizzate sono immediatamente consumate a causa di una condensazione più veloce.

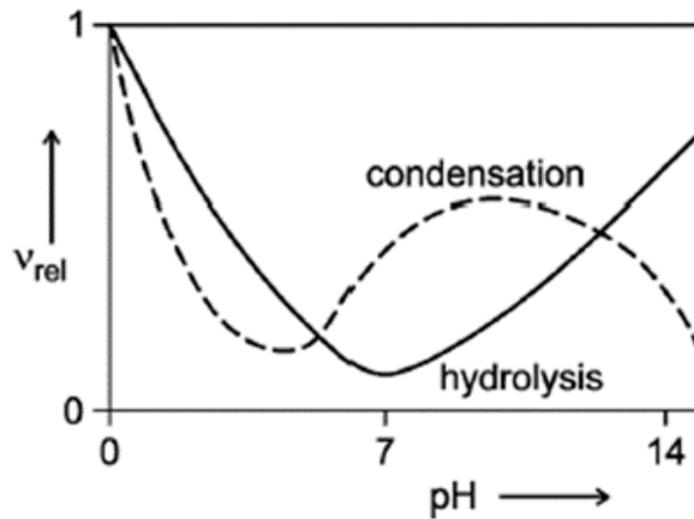


Figura 3.7: Dipendenza delle relative velocità di Si(OR)_4 di idrolisi e condensazione in funzione del pH: si nota l'andamento opposto tra idrolisi e condensazione. (fonte: David Levy e Marcos Zayat, 2015)

Il pH è un parametro particolarmente importante per controllare la struttura del gel anche a partire dalle soluzioni di vetro solubile (*water glass*). A pH intermedio, la velocità di reazione della condensazione è proporzionale alla concentrazione degli ioni OH^- . A pH minore di 2, le specie siliciche acide sono cariche positivamente e la velocità di condensazione è proporzionale alla concentrazione di H^+ . In condizioni fortemente alcaline, le soluzioni contengono soprattutto anioni e la velocità di clivaggio, intesa come la naturale tendenza di determinate strutture a separarsi, per la presenza di un'interfaccia tra due materiali diversi, di Si-O-Si o di ridissoluzione delle particelle è alta a pH elevato, come si evince dalla Figura 3.8 e dalla complementare Figura 3.9.

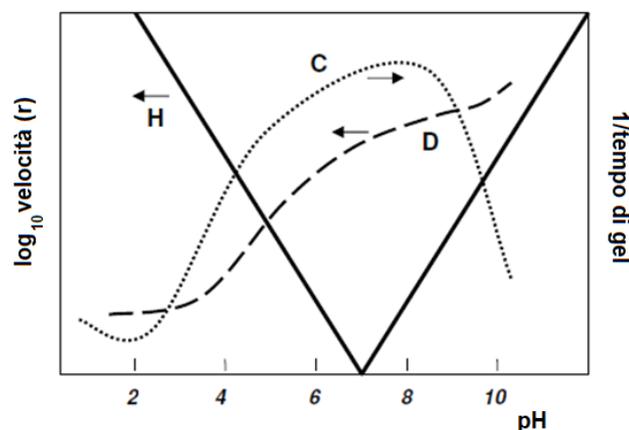


Figura 3.8: Rappresentazione schematica della dipendenza delle velocità di reazione (r), di idrolisi (H), di condensazione (C) e di dissoluzione (D) dal valore di pH per un valore arbitrario di r . (fonte: Brinker, 1988)

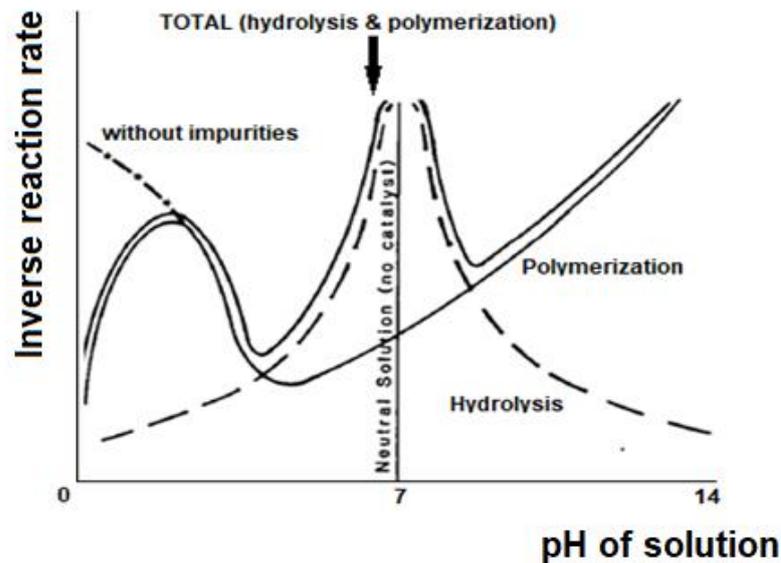
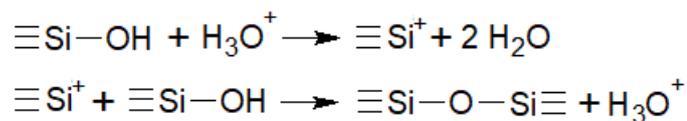


Figura 3.9: Andamento della velocità di reazione inversa di idrolisi polimerizzazione e reazione totale in funzione del pH della soluzione (fonte: E.J.A Pope e J.D. Mackenzie, 1986)

Tenendo conto del PZC e anche dell'IEP (pH = 2-3 per la silice), ossia il punto isoelettrico, il valore di pH in cui la mobilità elettronica delle particelle di SiO₂ è nulla, ossia una molecola presenta carica netta elettrica nulla, durante il processo di polimerizzazione, si possono individuare tre range di pH [25] e definire il tempo di gelificazione:

1. **pH<3:** all'interno di questo range si devono analizzare particolari valori di pH. Quando si ha pH<2, la velocità di polimerizzazione è proporzionale alla concentrazione degli ioni H₃O⁺ in base alle seguenti reazioni:



A pH<2, si ha bassa solubilità e le specie non vengono ionizzate. Si verificano insieme la nucleazione e l'aggregazione delle particelle e la maturazione successiva contribuisce di meno alla crescita appena le particelle superano i 2 nm.

Se il pH=2, ci si trova in una regione metastabile in cui i tempi di gelificazione sono molto lunghi, in corrispondenza del PZC della silice.

Non si può prescindere dal valore di R_w in quanto è un fondamentale parametro di influenza sulla gelificazione.

Se R_w>4, l'idrolisi è completa. Appena i monomeri si esauriscono, (t/t_{gel}≥0,01), avviene la condensazione tra specie completamente idrolizzate. Le reazioni procedono attraverso RLCA (Reaction Limited Cluster-cluster Aggregation) che porta a strutture debolmente ramificate caratterizzate da dimensione frattale.

Poiché la velocità della dissoluzione è bassa per trimeri e specie maggiormente aggregate, la reazione di condensazione è irreversibile; ecco perché strutture deboli sono cineticamente stabilizzate: non avviene la rottura dei legami, non sono capaci di ricostruire e non c'è sorgente di monomeri capace di riempire i vuoti.

Se $R_w < 4$, la condensazione inizia prima che l'idrolisi sia completa. Ci si aspetta la condensazione di specie non completamente idrolizzate per processo cluster-cluster, poiché la velocità di condensazione per produrre alcool è minore rispetto a quella per produrre acqua. Il modello di condensazione riflette quello di idrolisi. Gruppi non idrolizzati OR riducono la funzionalità, promuovendo strutture più debolmente ramificate: all'aumentare dell'estensione, aumenta la dipendenza della concentrazione dalla diminuzione della viscosità.

Poiché la reazione di condensazione di $R - O - R$ è improbabile, strutture estese non idrolizzate possono essere altamente concentrate senza gelificare, da qui deriva l'elevata viscosità richiesta per sottoporre il materiale al processo di *spin coating*.

Se si aggiunge acqua in un secondo passaggio di idrolisi, quest'ultima avviene velocemente, rendendo tutti i siti ugualmente reattivi.

La considerazione di oligomeri completamente idrolizzati avviene attraverso Reaction Limited Cluster-cluster Aggregation.

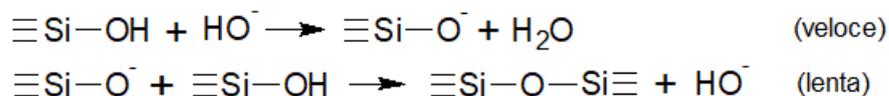
2. **$3 \leq \text{pH} \leq 8$** : in questo caso, si ottengono varie strutture di transizione.

La velocità di dissoluzione e condensazione cresce lentamente con il pH, mentre la velocità di idrolisi va verso il minimo o il pH neutro. All'aumentare di R_w , aumenta la velocità di dissoluzione e di idrolisi.

In questo ampio range di pH, si può ancora differenziare tra i valori.

A $\text{pH} < 4$, il processo di condensazione diventa irreversibile e dominano strutture debolmente ramificate.

La solubilità della silice e la velocità di dissoluzione sono massimizzate. Oltre il IEP, la velocità di condensazione è proporzionale alla concentrazione degli ioni OH^- . I silanoli acidi sono quelli contenuti in specie altamente condensate. Le reazioni coinvolte si scrivono, evidenziandone la cinetica, come segue:



La condensazione avviene preferenzialmente tra specie più altamente condensate e specie meno condensate, neutre. La velocità di dimerizzazione è bassa, ma una volta formati i dimeri, reagiscono con i monomeri per dare i trimeri e, poi, i tetrameri. A questo punto, la ciclizzazione è rapida e dovuta alla vicinanza dell'estremità delle catene e all'esaurimento sostanziale dei monomeri. Si possono formare trimeri ciclici, ma gli angoli di legame ridotti $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ e la tensione generata li rendono meno stabili in questo intervallo di pH.

Vicino al punto isoelettrico dove non c'è repulsione elettrostatica tra le particelle, la crescita e l'aggregazione avvengono insieme e non si distinguono. Poiché la

solubilità della SiO_2 è bassa in questo intervallo di pH, la crescita delle particelle si blocca quando raggiungono 2-4 nm [26] a causa della riduzione della solubilità. la solubilità e la dipendenza della dimensione dalla solubilità sono ridotte.

A $\text{pH} < 7$ la velocità di idrolisi aumenta e la velocità di dissoluzione e di condensazione diminuiscono. L'idrolisi avviene con meccanismo acido, coinvolgendo un sostituente alcossido basico protonato. La condensazione avviene con meccanismo catalizzato da base, coinvolgendo un silanolo acido deprotonato. L'idrolisi avviene su monomeri e oligomeri debolmente ramificati che, poi, condensano in cluster. La disponibilità di monomeri decresce man mano che la reazione avanza e decresce con il pH; il meccanismo predominante di crescita varia da monomero-cluster a cluster-cluster, man mano che si ha diminuzione del pH e, quindi, si verifica un notevole aumento del tempo di reazione.

A $\text{pH} = 7$, $R_w \ll 4$, la reazione di condensazione inizialmente procede tra specie non completamente idrolizzate. In questo caso, l'idrolisi è lo stadio cineticamente determinante. Si nota un'evidente similitudine tra idrolisi e condensazione.

La reazione di condensazione catalizzata da base avviene preferibilmente tra specie deprotonate acide e specie meno acide. Le specie idrolizzate sono più facilmente condensabili in un cluster mentre la depolimerizzazione e la ridistribuzione forniscono un'ulteriore sorgente di monomeri che condensano con i cluster.

All'aumentare di R_w , cresce la velocità di dissoluzione e di idrolisi, si ottengono strutture più compatte (modello di Eden, Figura 3.10).

Da $\text{pH} = 7$ a $\text{pH} = 8$, la velocità di dissoluzione e di idrolisi aumentano. Si ha crescita con modello di Eden [26], per elevati valori di R_w . Le reazioni di ristrutturazione forniscono monomeri e il processo è simile alla polimerizzazione acquosa dei silicati con formazione di particelle di silice lisce.

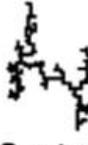
	REACTION-LIMITED	DIFFUSION-LIMITED
MONOMER-CLUSTER	<p>EDEN</p>  <p>$D = 3$</p>	<p>WITTEN-SANDER</p>  <p>$D = 2.5$</p>
CLUSTER-CLUSTER	<p>RLCA</p>  <p>$D = 2.05$</p>	<p>DLCA</p>  <p>$D = 1.7$</p>

Figura 3.10: Rappresentazioni dei modelli più comuni con le rispettive dimensioni di massa frattale. (fonte: Brinker, 1988)

3. **$8 < \text{pH} \leq 14$** : poiché le specie condensate possono essere più facilmente ionizzate, mutuamente repulsive, la crescita avviene prima attraverso l'aggiunta di monomeri alle specie condensate che non attraverso l'aggregazione delle particelle. Si formano, in pochi minuti, particelle di 1-2 nm.

A $\text{pH} > 12$, dove la maggior parte dei silanoli sono stati deprotonati, si formano i trimeri e tetrameri ciclici che bloccano la nucleazione di nuove particelle. Questi composti ciclici sono stabili in questo range di pH, poiché la configurazione ciclica e planare permette una più alta separazione di carica tra i siti deprotonati. A causa della maggiore stabilità della silice e della maggiore dipendenza della solubilità/dimensione oltre $\text{pH} > 7$, la crescita delle particelle continua attraverso la maturazione di Ostwald.

L'idrolisi e la condensazione avvengono con il meccanismo di sostituzione nucleofila di tipo 2 ($\text{S}_{\text{N}}2$), coinvolgendo rispettivamente gli anioni OH^- e $(\text{O}-\text{Si}^-)$.

Se $R_w > 4$, l'idrolisi è completa e si ha un continuo rifornimento di monomeri, anche se reazioni di redistribuzione possono produrre monomeri non idrolizzati. Poiché la condensazione avviene tra specie debolmente acide che tendono ad essere protonate e specie fortemente acide, la crescita avviene per aggregazione monomero-cluster. La RLMCA (Reaction Limited Monomer-Cluster Aggregation) è equivalente alla nucleazione e crescita e porta a strutture compatte non frattali vicino all'equilibrio.

Se $R_w \ll 4$, i siti non idrolizzati devono essere incorporati in cluster, mentre procede la crescita. La probabilità di condensazione in questi siti è minore di quella di idrolisi per cui si ha una sorta di crescita "avvelenata". In base al numero e alla distribuzione dei siti si possono ottenere oggetti di massa o superficie frattale o uniformemente porosi. L'aggiunta di acqua in un secondo passaggio, completa l'idrolisi dei cluster.

Le particelle crescono rapidamente fino a una dimensione che dipende soprattutto dalla temperatura. Poiché la crescita avviene dalla dissoluzione delle particelle più piccole e dalla deposizione della silice solubile su particelle più grandi, la velocità di crescita dipende dalla distribuzione della dimensione delle particelle. In assenza di sale, non avviene nessun concatenamento e aggregazione, poiché le particelle sono mutuamente repulsive. L'aggiunta di sale riduce lo spessore del doppio strato a un dato pH, riducendo drammaticamente il tempo di gelificazione, come si evidenzia in Figura 3.11. Per usi industriali, si possono preparare sol stabili di particelle grandi con una certa concentrazione.

Un elettrolita dissocia in soluzione acquosa. Se si aumenta la concentrazione di elettrolita in una dispersione colloidale, si ridimensiona il doppio strato elettrico intorno alle particelle, poiché il numero delle cariche richieste per bilanciare la carica superficiale è ora disponibile in un volume minore che circonda le particelle. Il colloide eventualmente coagulerà poiché la forza attrattiva tra le particelle non è cambiata, mentre si ridurrà la barriera repulsiva.

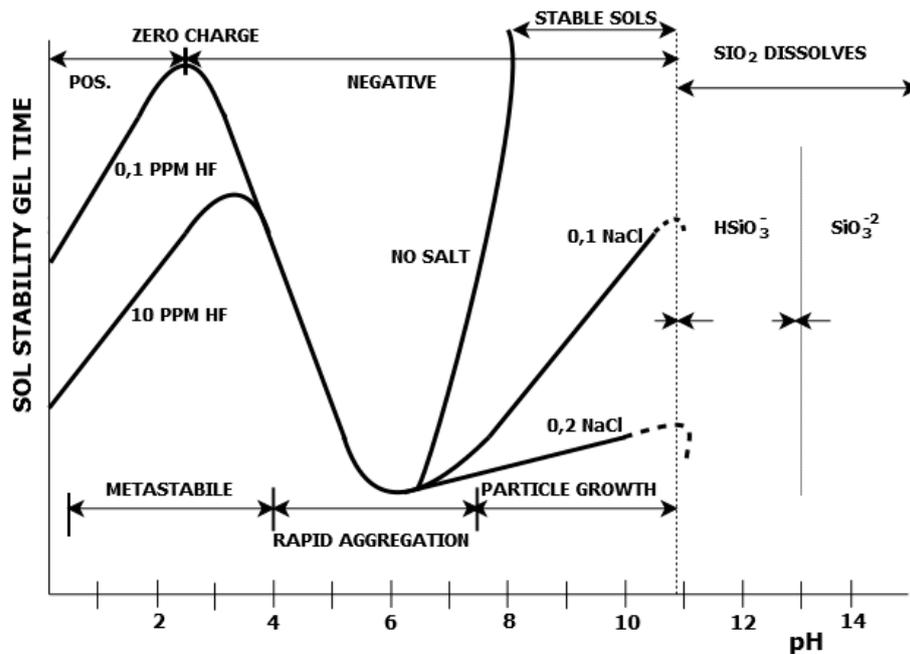


Figura 3.11: Effetti del pH in un sistema acqua-silice (fonte: Brinker e Scherer, 1990)

Quindi, la presenza di un sale elettrolita ha una forte influenza sulla gelificazione. È necessaria un'attenzione speciale per rendere riproducibile i processi sol-gel senza introdurre contaminazioni di sali indesiderate, attraverso l'acqua utilizzata per l'idrolisi di alcossidi. Spesso, si trascura la sorgente di specie ioniche dei controioni degli acidi e delle basi utilizzati come catalizzatori. L'ammoniaca è utilizzata perché non è ionica. Gli acidi sono più problematici, poiché le specie ioniche sono inevitabilmente introdotte e influenzano le velocità di reazione e gelificazione.

Per catalisi acida, la densità elettronica sull'atomo di silicio dovrebbe essere alta, perché la carica positiva dello stato di transizione è più stabilizzata. Quindi, le velocità di reazioni di idrolisi e di condensazione, in condizioni acide, aumentano dello stesso ordine della densità elettronica: le due reazioni iniziano contemporaneamente e, poi, procedono secondo la specifica cinetica.

Per catalisi basica, deve essere, invece, stabilizzato un intermedio caricato negativamente e le velocità di reazione per idrolisi e condensazione aumentano in ordine inverso rispetto alla densità elettronica.

Per iniziare ad inquadrare chimicamente le differenze tra catalisi acida e basica si possono fare le seguenti considerazioni:

- mentre l'idrolisi e la condensazione procedono, in presenza di un certo numero di unità di OH e O - Si attaccate all'atomo di silicio, l'atomo di silicio diventa più elettrofilo. Questo implica, per esempio, che una specie monomeric $\text{Si}(\text{OR})_4$, in mezzo acido, idrolizza più velocemente rispetto a una specie parzialmente idrolizzata come $\text{Si}(\text{OR})_{4-x}(\text{OH})_x$ o specie oligomeriche con più legami Si - O - Si, e viceversa in mezzo basico;
- in condizioni basiche, si ottengono reticoli ramificati, altamente condensati e in condizioni acide, invece, vere e proprie catene: a pH bassi, sono favorite le reazioni sugli atomi centrali di silicio con due o tre legami Si - O - Si, mentre, a

pH alti, prevalgono le reazioni sugli atomi terminali di silicio con un solo legame Si – O – Si;

- l'acidità del gruppo silanolico aumenta con il numero di legami Si – O – Si sull'atomo di silicio. Questa è una delle ragioni per cui il PZC cambia con il grado di condensazione;
- fondamentali sono la quantità di catalizzatore e quella di acqua nel caso dell'idrolisi e della condensazione. I catalizzatori acidi influiscono soprattutto sull'idrolisi attraverso una reazione elettrofila. Quelli basici influenzano maggiormente la reazione di condensazione attraverso una sostituzione nucleofila.

3.7.1 Catalisi acida

In condizioni acide, sono le unità terminali delle catene alcossidiche a reagire e si ha un pH al di sotto del PZC per cui l'atomo di ossigeno del gruppo $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ o $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ oppure $\equiv \text{Si} - \text{OR}$ è protonato in un primo passaggio veloce. L'acqua o l'alcool si comportano da buoni gruppi uscenti. In aggiunta, la densità elettronica si ritira dall'atomo centrale del silicio, lasciandolo più elettrofilo e più suscettibile all'attacco dell'acqua, nel caso delle reazioni di idrolisi, e dei gruppi silanolici, nel caso delle reazioni di condensazione.

La catalisi acida, riportata nelle Figura 3.12 e Figura 3.13, è caratterizzata dal fatto di essere più lenta all'inizio, poi, diminuisce nel tempo. In questo caso, l'idrolisi è reversibile e la condensazione inizia prima che l'idrolisi sia completa.

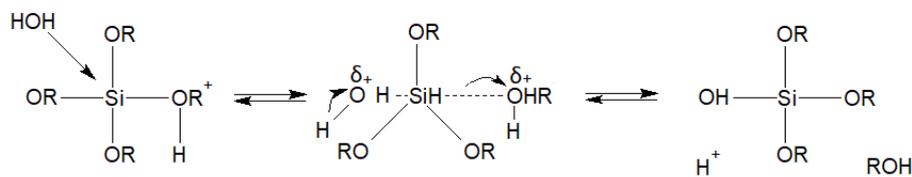


Figura 3.12: Meccanismo di idrolisi acida (fonte: Brinker, 1988)

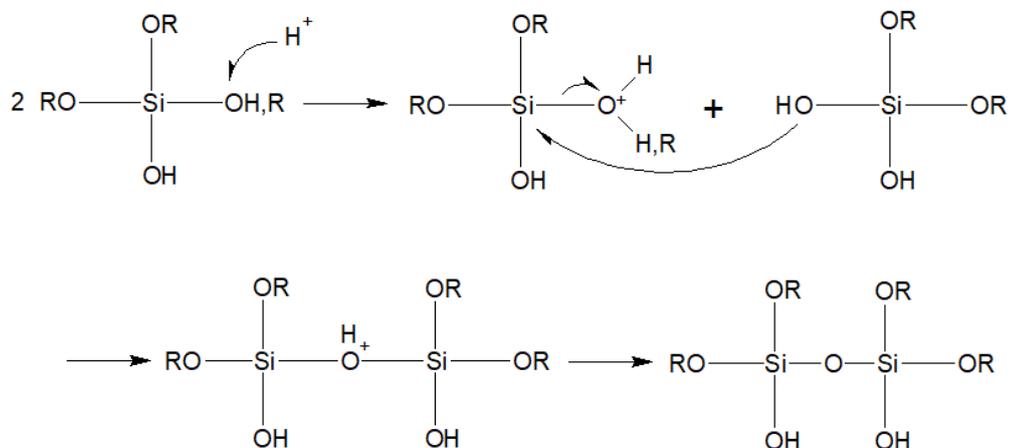


Figura 3.13: Meccanismo di condensazione acida (fonte: Brinker, 1988)

In caso di condizioni acide, si ha un notevole rallentamento della cinetica di reazione, ottenendo un gel ad alta densità non particellato, con struttura a catene lineari e bassa funzionalità e rigidità, elevata libertà a legarsi, ruotare e deformarsi plasticamente, si ha una struttura a pori fini che resiste al flusso di volatili.

3.7.2 Catalisi basica

In condizioni basiche, sono le unità centrali delle catene alcossidiche a reagire e la reazione procede attraverso attacco nucleofilo dello ione OH^- (in reazioni di idrolisi) o $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ (in reazioni di condensazione) sull'atomo di silicio con un meccanismo di tipo $\text{S}_{\text{N}}2$ (sostituzione nucleofila di tipo 2). Il gruppo entrante OH^- o $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ si forma dalla deprotonazione dell'acqua o di un gruppo $\equiv \text{Si} - \text{OH}$.

La catalisi basica, riportata nella Figura 3.14 e nella Figura 3.15, è più lenta all'inizio. Nel tempo, aumenta la sua velocità fino a quando l'idrolisi non è completa e quasi irreversibile e, a questo punto, procede la condensazione. Il meccanismo dominante in condizioni basiche è quello di nucleazione e crescita e prevede alti pH e R_w , in quanto è favorita la polimerizzazione.

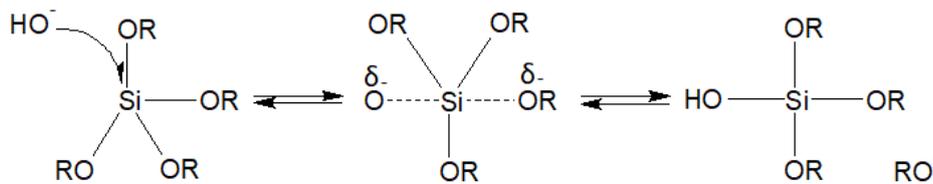


Figura 3.14: Meccanismo di idrolisi basica (fonte: Brinker, 1988)

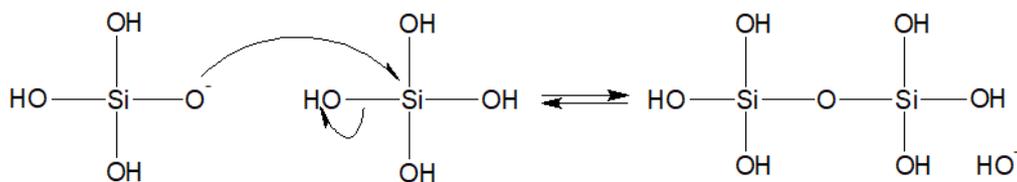


Figura 3.15: Meccanismo di condensazione basica (fonte: Brinker, 1988)

In caso di catalisi basica, si ha un cluster che cresce e genera particelle sferiche con alta funzionalità e rigidità e strutture fortemente reticolate. Si forma, così, un gel con porosità elevata, con larghi interstizi tra le sfere, che permettono l'eliminazione dei volatili durante l'essiccamento. La differenza tra tipologia di gel generato da catalisi acida e basica si evidenzia nella Figura 3.16.

I catalizzatori più efficienti, per portare a compimento l'idrolisi, sono gli acidi minerali (HCl , HNO_3), come si denota nella Figura 3.17, essendo forti e quindi, completamente dissociati in acqua. Si verifica un aumento dell'acidità dei vicini gruppi silanolic, mentre la reazione procede. Il processo va avanti a una velocità elevata grazie all'autocatalisi, mentre i silanoli acidi potrebbero neutralizzare catalizzatori basici.

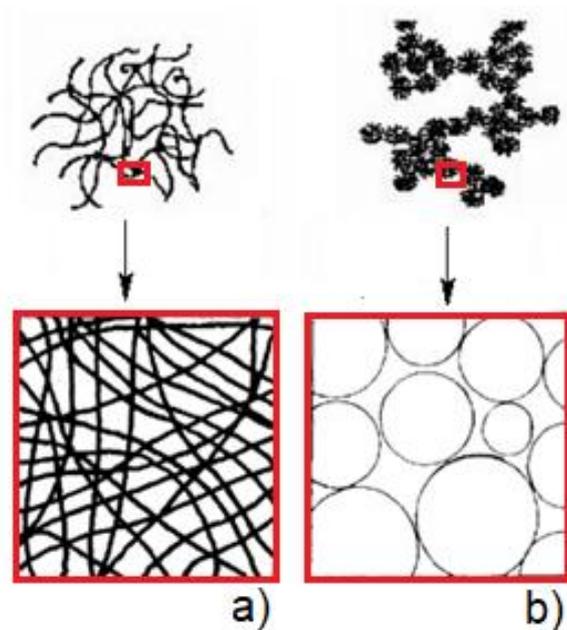


Figura 3.16: Rappresentazione di un gel generato da catalisi acida (a) e basica (b)
(fonte: E.J.A Pope e J.D Mackenzie, 1986)

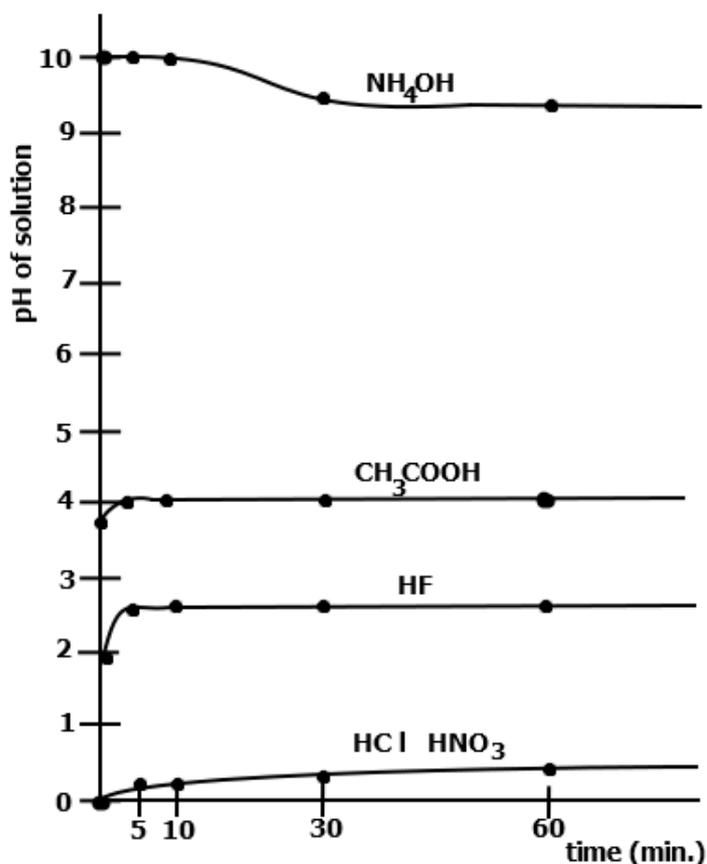


Figura 3.17: Andamento del tempo di catalisi in funzione del pH della soluzione
(fonte: E.J.A Pope e J.D Mackenzie, 1986)

Dalla Tabella 3.1 riassuntiva dei risultati degli esperimenti effettuati da Pope e Mackenzie [28], si può dedurre che l'utilizzo di acido acetico come catalizzatore è una scelta

promettente, nonostante sia un acido debole. Si nota come il pH iniziale della soluzione con CH₃COOH sia pari a 3,70 e, quindi, molto più elevato rispetto a quello di 0,05, nel caso di soluzioni con HCl, HNO₃ e HSO₄.

Tabella 3.1: Tempi di gelificazione e pH delle soluzioni per sei diversi catalizzatori (fonte: E.J.A Pope e J.D Mackenzie, 1986)

Catalyst	Concentration (mol.: TEOS)	Initial pH of solution	Gelation time (h)
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	0,05	92
HNO ₃	0,05	0,05	100
H ₂ SO ₄	0,05	0,05	106
CH ₃ COOH	0,05	3.70	72
NH ₄ OH	0,05	9.95	107
No catalyst	-	5	1000

Essendo un acido debole, CH₃COOH presenta un grado di dissociazione più basso in acqua rispetto agli acidi forti. Il fatto che il tempo di gelificazione sia minore rispetto a quello degli altri acidi forti, si può essere spiegato attraverso il meccanismo di reazione rappresentato in Figura 3.18.

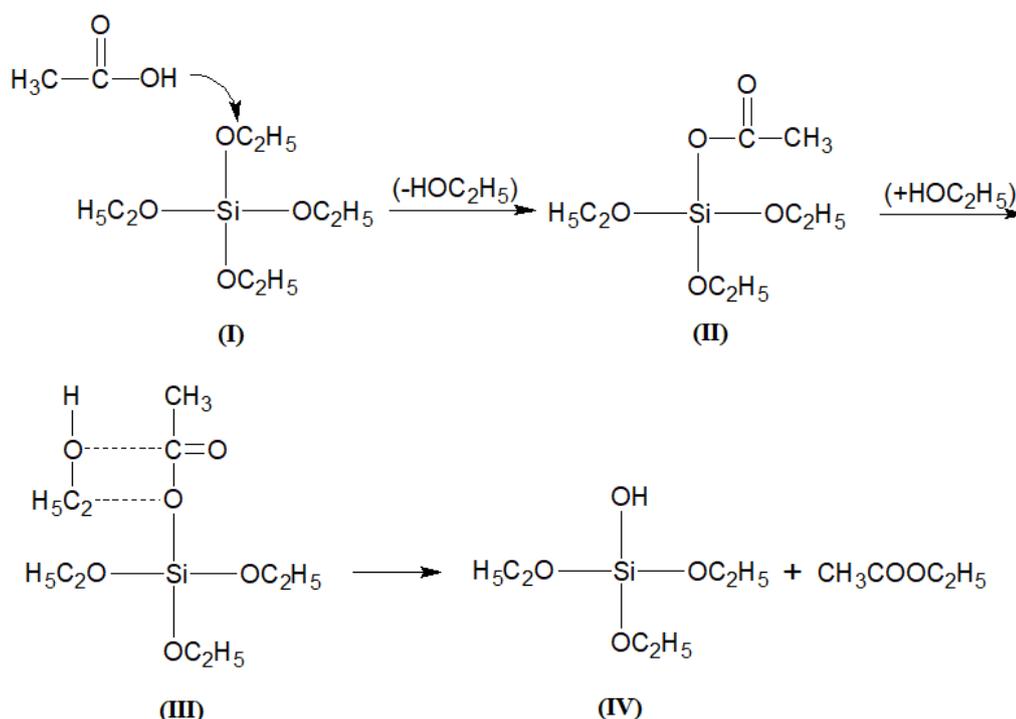


Figura 3.18: Possibile meccanismo di reazione dell'acido acetico, come catalizzatore e come vero e proprio reagente, in quattro stadi. (fonte: Brinker, 1988)

Infatti, in questo caso, l'acido acetico non è soltanto un catalizzatore nel senso stretto del termine che rispetta la definizione data in precedenza. Infatti, secondo un possibile meccanismo di reazione, esso entra come vero e proprio reagente e avvia la reazione d'idrolisi. Ciò è quanto avviene nel caso dell'idrolisi dell'alcossido del silicio la

sostituzione anionica del radicale acetile. I gruppi acetili sono consumati durante la reazione formando etilacetato come sotto prodotto. Si evidenziano i quattro stadi: **(I)** Formazione di un composto pentacovalente per reazione di $S_{Ni}-Si$, **(II)** Formazione del triossiacetossisilano, **(III)** Reazione del triossiacetossisilano con etanolo e **(IV)** Formazione di un monomero parzialmente idratato con etilacetato come sotto prodotto. Questo meccanismo potrebbe anche essere una spiegazione del valore evidentemente più alto del pH per soluzioni catalizzate da acido acetico.

Un esempio di utilizzo della silice in applicazioni biomediche, così come viene evidenziato dalla Figura 3.19, chiarisce come cambia l'andamento del processo sol-gel in condizioni chimiche e biochimiche, in presenza di un catalizzatore acido e basico. In condizioni acide, si hanno pori più piccoli, un'idrolisi veloce, molti gruppi reagiti, formazione di fibrille aggregate incorporate in ambiente acquoso. In condizioni basiche, invece, i pori saranno grandi, l'idrolisi lenta all'inizio, molti gruppi non reagiti, diminuendo il numero di particelle piccole a favore della formazione di quelle più grandi per il processo di maturazione di Ostwald.

La via chimica passa attraverso un processo di invecchiamento e essiccamento a temperature maggiori di $60^{\circ}C$ e si raggiunge la fase di stabilizzazione prima della formazione del vetro.

La via biochimica procede in condizione fisiologiche a $pH=7$ e, attraverso l'espulsione dell'acqua, si raggiunge il materiale di biosilice rigida.

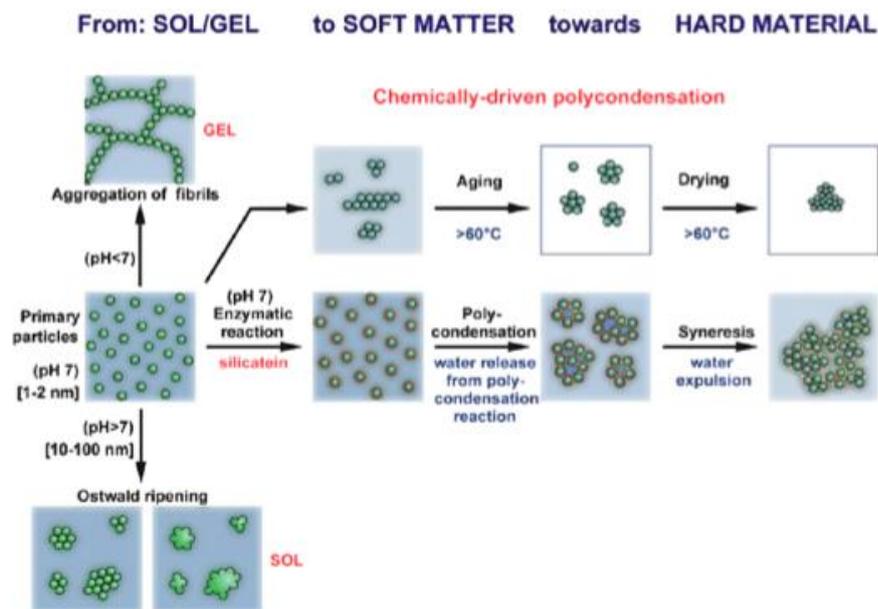


Figura 3.19: Policondensazione della silice per via chimica e via biochimica, in condizioni acide e basiche (fonte: Ciriminna et al.,2012)

La catalisi acida porta ad avere un polimero con struttura random e lineare a causa di un'idrolisi veloce con pori di piccolo volume e prodotto denso a causa di una lenta condensazione. Utilizzando un catalizzatore acido, si può preparare un monolito trasparente e otticamente denso ma limitato nelle dimensioni a causa della elevata tendenza a criccare.

La catalisi basica porta a una struttura altamente ramificata a causa di un'idrolisi lenta con larghi pori per una condensazione più veloce. Con un catalizzatore basico, si può arrivare a produrre maggiore quantità di monolito, ma con qualità ottica minore a causa della limitata omogeneità nella struttura nanometrica per distribuzione e dimensione dei pori molto maggiore.

Ecco perché, spesso, per combinare i due effetti sul materiale finale, si procede con una catalisi a due step, il primo acido e il secondo basico. Se si decide di adottare un processo in due passaggi catalitici, si evidenzia una chiara separazione attraverso la formazione di un colloide stabilizzato, dal punto di vista della carica, con gelificazione catalizzata da base.

3.8 La transizione da sol a gel

Dopo aver scelto i componenti di partenza, si definisce il rapporto molare *alcossido di silicio: acqua: solvente: catalizzatore*, stabilendo, così, implicitamente, le caratteristiche del gel che si andrà formando. La gelificazione [20], che rappresenta una divergenza nella connettività critica su larga scala, è lo stadio fondamentale per la successiva formazione del vetro e avviene attraverso un processo di percolazione che coinvolge substrutture formate con i processi di cinetica di crescita appena descritti. Un *sol* diventa *gel* quando la sua risposta a uno stress applicato si trasforma da viscosa in elastica. Il *sol* è un liquido a bassa viscosità, mentre durante il processo di gelificazione si verifica un brusco aumento della viscosità e il materiale si blocca in una particolare struttura reticolare detta *gel*. Il *gel*, come si nota in Figura 3.20, è una macromolecola ramificata con pori di dimensioni submicrometriche e catene polimeriche la cui lunghezza media è maggiore di 1 μm . Il punto di gelificazione, individuato dopo un certo tempo necessario per la formazione del reticolo del gel (t_g), è il punto in cui il gel si comporta come un solido elastico per interconnessione di un gran numero di particelle. Il tempo di gelificazione dipende dalla concentrazione del solvente, dalla natura del gruppo alcossidico e dalla quantità di acqua utilizzata per l'idrolisi. Più è pesante il gruppo alcossidico, maggiore sarà il contenuto di acqua e maggiore sarà il tempo di gelificazione. In molti sistemi sol-gel utilizzati per la sintesi di materiali ossidici, la formazione del gel è dovuta alla presenza di legami covalenti tra le particelle del sol. La formazione del gel è reversibile soltanto quando sono coinvolti legami come forze di van der Waals o legami idrogeno. La struttura del reticolo del gel dipende soprattutto dalla dimensione e dalla forma delle particelle del sol. La stabilità del reticolo dipende dalla cinetica di idrolisi e di condensazione, a loro volta funzioni del pH della fase liquida. Infatti, anche unicamente da un piccolo gruppo di particelle colloidali può nucleare e crescere un reticolo di gel che può essere di tre tipologie: *alcogel*, *xerogel* o *aerogel*.

Nell'*alcogel*, il liquido nei pori è alcool, mentre lo *xerogel* è prodotto della rimozione termica del liquido nei pori, dando luogo al ritiro del materiale e a un radicale cambiamento nella struttura. Gli *aerogel* sono gel a bassa densità (80 kg/m^3) con largo volume dei pori (oltre il 98%), prodotti dalla rimozione del liquido nei pori dal reticolo rigido di gel solido in modo però da non farlo collidere. Il gel è composto da pori interconnessi dell'ordine dei nanometri e da catene polimeriche dell'ordine dei micrometri, la cui formazione dipende strettamente dalla natura del catalizzatore utilizzato. In condizioni acide, prevale l'idrolisi con crescita cluster-cluster: ci sono molti monomeri e pochi oligomeri dispersi random nel sol che evolvono nel tempo per formare rapidamente piccoli cluster che continuano a crescere e aggregare per collisioni e si

uniconoper condensazione. Si origina una struttura debole, ma altamente porosa e con elevata densità di gruppi Si-OH. In condizioni basiche, prevale la condensazione. Dopo l'aggiunta della base a un precursore monomero contenuto in soluzione, la condensazione avviene preferibilmente con cluster già esistenti piuttosto che con altri. In questo caso, la gelificazione è più veloce rispetto alle condizioni acide. Questo gel offre un'interazione e una forza meccanica maggiori, ma anche una minore porosità e densità di gruppi silanolicci liberi.

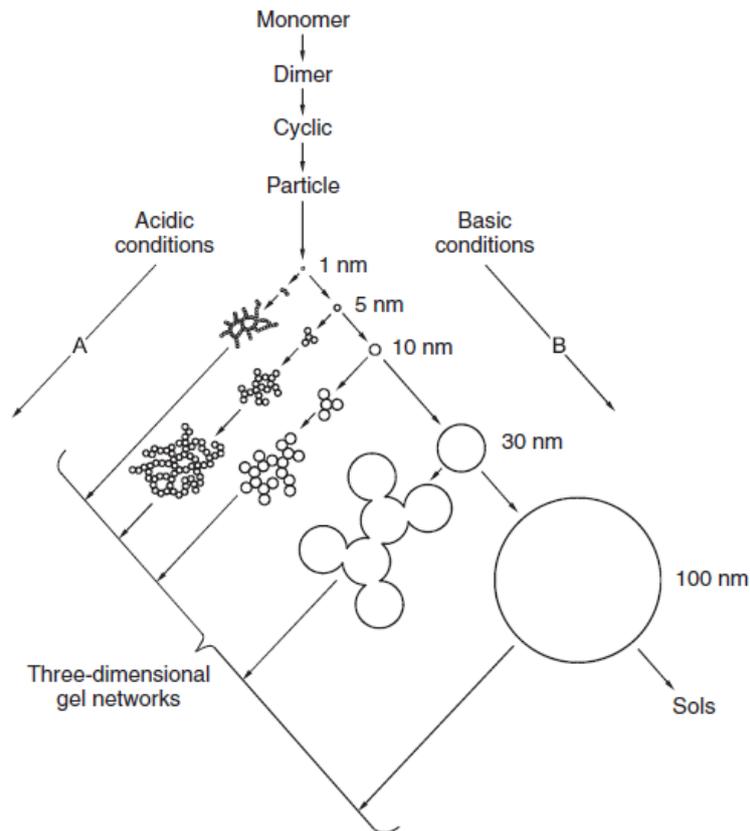


Figura 3.20: Sviluppo strutturale di un gel di silice (fonte: David Levy e Marcos Zayat, 2015)

Da un punto di vista pratico, il tempo di gelificazione, raggiunto dopo l'inizio delle reazioni di idrolisi e condensazione, si determina, capovolgendo il recipiente di reazione. Il volume del gel in questo passaggio è lo stesso di quello della soluzione con precursore originale.

Il tempo di gel diminuisce all'aumentare della velocità di condensazione, della temperatura, della concentrazione dell'alcolossido, del rapporto R_w , come si illustra nella Figura 3.21, e al diminuire delle dimensioni dei gruppi alcolossidi, in quanto sostituenti più ramificati e ingombranti ritardano l'idrolisi.

Al punto di gel, ci possono essere oligomeri liberi di varie dimensioni o anche specie monomeriche non ancora disciolte o disperse nel poro liquido, che influenzano l'invecchiamento del gel.

La gelificazione si può rappresentare come delle particelle che crescono attraverso l'aggregazione o condensazione fino a collidere per generare cluster di particelle che diventano sempre più grandi. Il gel si forma quando si arriva a creare l'ultimo

collegamento tra due cluster giganti di particelle detto *spanning cluster*, che si estende in tutto il recipiente che lo contiene.

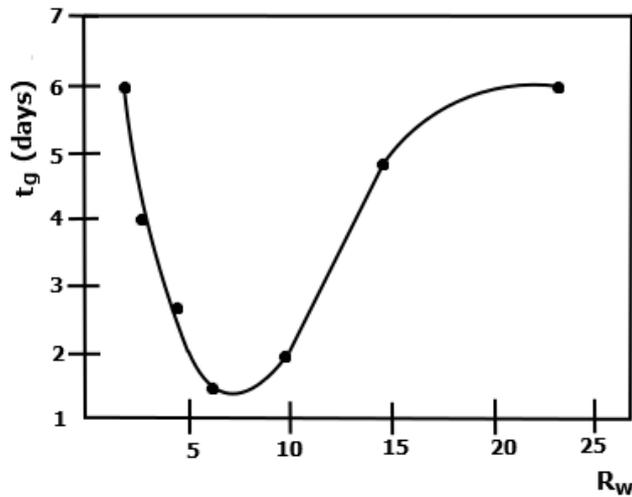


Figura 3.21: Variazione del tempo di gelificazione t_g con $R_w = (\text{H}_2\text{O}/\text{alcossido siliconico})$ (fonte: Hench, 1990)

Non è un evento termodinamico speciale la gelificazione e si può descrivere anche dal punto di vista cinetico, esaminando le differenze microstrutturali attraverso il cambiamento delle condizioni di reazione. La crescita si può verificare attraverso la condensazione di clusters con monomeri o con cluster. La velocità di condensazione può essere limitata dalla diffusione o dalla reattività.

In condizioni acide, la reazione di idrolisi è più veloce della condensazione. Le specie condensano formando oligomeri con gruppi Si – OH reattivi. In queste condizioni, sono favorite le reazioni sugli atomi terminali di silicio. Questo porta ad avere un gel simile a un polimero. Piccoli cluster subiscono reazioni di condensazione l'un l'altro per dar vita a un reticolo con piccoli pori.

In caso di crescita monomero-cluster, è necessario avere una sorgente di monomeri continuamente disponibile. In condizioni basiche, l'idrolisi è il passaggio cineticamente determinante. Si consumano immediatamente le specie idrolizzate attraverso la reazione con i cluster esistenti a causa della veloce condensazione. La velocità di rottura idrolitica dei legami Si – O – Si è maggiore di quella in condizioni acide. Questo assicura di avere una sorgente sempre disponibile di monomeri. La condensazione di cluster tra loro in queste condizioni non è favorita poiché questo processo richiede l'inversione di uno degli atomi di silicio coinvolti nella reazione. In condizioni basiche, è favorita la reazione sull'atomo centrale che dà origine a un reticolo con grandi particelle e pori larghi (gel colloidale).

3.9 L'invecchiamento, l'essiccazione e la temperatura

Una volta formato il gel, la sua struttura può cambiare notevolmente nel tempo, a seconda della temperatura, del solvente e del pH. Infatti, le reazioni chimiche che portano alla formazione del reticolo non terminano con la gelificazione, ma si possono verificare riarrangiamenti strutturali all'interno del gel in presenza ancora di solvente, attraverso un

processo continuo e difficile da controllare nel tempo che prende il nome di invecchiamento (*aging*) [29].

Monitorando i tre parametri di pH, temperatura e tempo, si può controllare l'invecchiamento, essendo una tappa cruciale del processo sol-gel caratterizzato dai quattro stadi evidenziati in Figura 3.22:

1. Policondensazione (*Dry gel*)
2. Sineresi (*Wet-Aged*)
3. Accrescimento (*Stabilized*)
4. Trasformazione di fase (*Disintegrated*)

Le proprietà fisiche che variano sono la quantità e la dimensione dei pori e l'area superficiale.

Dopo la policondensazione, il passaggio successivo consiste nella sineresi e nell'accrescimento vero e proprio del gel, durante i quali si ha diminuzione di porosità e, quindi, si registra un incremento della forza dovuto al processo continuo di policondensazione e riprecipitazione del reticolo del gel. In aggiunta, durante il processo di invecchiamento, che può essere accelerato con un processo idrotermico, si può verificare una trasformazione di fase, difficile da controllare per la continua interconnessione dei parametri caratterizzanti il processo, la cui variazione di uno solo va ad influenzare tutti gli altri.

Il gel invecchiato deve essere essiccato rimuovendo il liquido dai pori del reticolo tridimensionale, una volta diventato rigido.

Il fenomeno di invecchiamento è dovuto a diversi processi:

- il reticolo del gel con solvente contiene ancora una fase liquida continua. Il liquido nei pori, inizialmente, è il sol che contiene particelle condensabili o anche monomeri che condenseranno sul reticolo esistente, questo porta a cambiamenti graduali nella struttura e nelle proprietà del gel;
- il reticolo del gel è, inizialmente, molto flessibile. Questo permette ai gruppi M – OH e M – OR contigui di avvicinarsi l'un l'altro e subire reazioni di condensazione, causando la contrazione del reticolo e l'espulsione del liquido dai pori. Questo ritiro spontaneo del gel è chiamato *sineresi* e continua finché il gel mostra una certa flessibilità. L'energia motrice è la riduzione dell'ampia interfaccia liquido-solido del gel;
- la massa si dissolve per ragioni non favorevoli termodinamicamente, soprattutto nelle regioni con una elevata curvatura positiva o in presenza o in presenza di particelle piccole. I soluti condensano in più regioni favorite termodinamicamente, in modo particolare nei pori, nelle crepe e nei colli. Si osserva un processo di maturazione nella riduzione della curvatura netta, nella scomparsa di particelle piccole e nel riempimento dei piccoli pori.

La gelificazione indotta da rapida evaporazione del solvente è importante soprattutto per la preparazione di film e fibre. Durante il processo di essiccamento, il gel deve essere reso forte abbastanza per resistere a un cracking catastrofico dovuto allo stress capillare sviluppato all'interno del reticolo di gel invecchiato.

Inoltre, il processo di invecchiamento manifesta anche un effetto marcato sulle proprietà fisiche come il volume dei pori, l'area superficiale, la densità del gel e, quindi del vetro risultante che saranno analizzate in seguito. Il ritiro del gel essiccato varia a seconda della tipologia di trattamento termico scelto e dei parametri fondamentali di temperatura, rampa di salita, mantenimento e durata dello stadio di essiccamento. Il volume e il diametro dei

pori sono elevati. Se si continua il processo di invecchiamento, allora la dimensione dei pori continua ad aumentare, mentre l'area superficiale diminuisce. La debole struttura del gel può essere rinforzata riscaldandola in acqua, fino a ridurre l'area superficiale specifica del 10-50%. Se il gel è riscaldato a 80-100°C, allora avviene il rafforzamento e la struttura dei pori rimane la stessa.

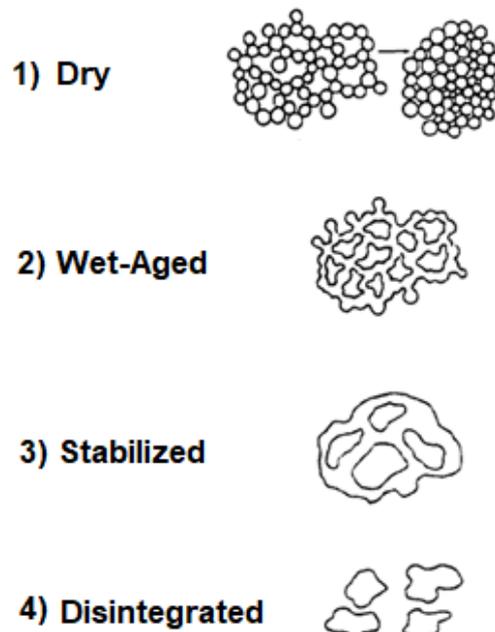


Figura 3.22: Stadi di invecchiamento di un gel (fonte: Hench, 1990)

Se si effettua l'invecchiamento del gel in acqua, sotto pressione in autoclave e sopra i 100°C, si hanno elevati cambiamenti strutturali.

Il trattamento dei vetri a elevate temperature ben definite porta alla formazione dei vetro-ceramici contenenti differenti fase cristalline, che influenzano il modulo elastico, la resistenza a rottura e la resistenza meccanica del vetro.

Quando si prepara un monolito, l'essiccamento controllato ha un ruolo cruciale. Gli *xerogel* ossia i monoliti semi porosi sono ottenuti con un semplice processo di evaporazione del solvente.

Quando un liquido evapora dal gel poroso, le pareti dei pori sono soggette a uno stress pari alla pressione capillare. Tale tensione causa il ritiro e può portare anche al collasso delle pareti. La pressione capillare dipende dalle proprietà del materiale e dal solvente e si esprime con l'equazione 3.1 di Young-Laplace:

$$P = \frac{2 \gamma_{LV} \cos \theta}{r} \quad (3.1)$$

dove P è la pressione capillare, γ_{LV} è la tensione interfacciale liquido-vapore, θ è l'angolo di contatto e r è il raggio dei pori. Per ridurre la pressione capillare si può diminuire la

tensione interfacciale tra liquido e vapore o aumentare il raggio dei pori. Preferibilmente, si adotta lo scambio o l'aggiunta di liquidi con una bassa tensione superficiale.

Due processi, infatti, sono importanti per il collasso del reticolo. Innanzitutto, un ritiro più lento del reticolo nella parte interiore del gel porta a un gradiente di pressione che causa crepe. In secondo luogo, durante l'essiccamento i pori più grandi saranno svuotati più velocemente rispetto a quelli più piccoli. Se sono presenti pori con raggio differente, il menisco del liquido diminuisce più velocemente nei pori più grandi, essendo le forze capillari notevolmente maggiori. Le pareti tra i pori di dimensione differente sono soggette a stress irregolare e si rompono.

Si può scegliere tra due meccanismi diversi di essiccamento:

- a) crescita del collo da riprecipitazione in colli interparticellari, da specie molecolari a cluster molecolari già esistenti e dissolti da parte di particelle presenti in sospensione;
- b) dissoluzione di particelle più piccole e riprecipitazione in particelle più grandi.

Durante il processo di tipo a), il materiale è trasportato alla regione del collo, in cui ci sono particelle che danno vita a un reticolo gel più rigido.

Il trasporto di materia avviene per differenza di solubilità. Per una superficie curva con raggio di curvatura r , la solubilità è data dall'equazione (3.2) di Kelvin:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{SL}V_m}{RT r}\right) \quad (3.2)$$

dove S_0 è la solubilità di una superficie piana di fase solida, γ_{SL} è l'energia interfacciale solido-liquido, V_m è il volume molare, R è la costante ideale dei gas, T è la temperatura e r il raggio.

La solubilità della silice cresce con il pH e la velocità di accrescimento è influenzata dal pH. I colli tra le particelle hanno una curvatura negativa ($r < 0$) e, quindi, una bassa solubilità, come si evidenzia in Figura 3.23. Il materiale si accumula tra le aree convesse, dopo essere trasportato da superfici concave delle particelle. Se $r > 0$, le particelle più piccole sono più solubili di una porzione piana: si dissolvono, riprecipitando sotto forma di particelle più grandi e si ha, quindi, riduzione dell'area interfacciale. Se $r < 0$, interstizi e menischi hanno solubilità più bassa, il materiale tende ad accumularsi in queste zone e si ha aumento della dimensione media della porosità.

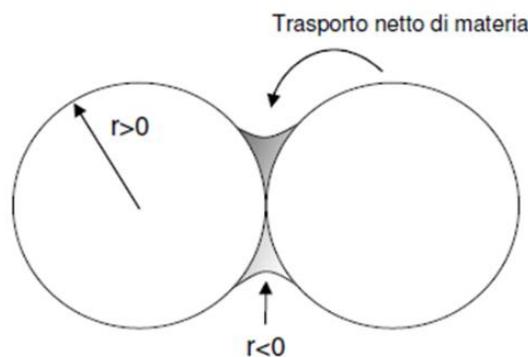


Figura 3.23: Schematizzazione del trasporto di materia nel processo di invecchiamento (fonte: David Levy e Marcos Zayat, 2015)

Oltre la deposizione preferenzialmente delle aree interparticellari del collo, le particelle più piccole si dissolvono.

Entrambi i processi portano al rafforzamento del reticolo di gel e a una struttura grossolana, conseguenze entrambe di un tempo elevato di invecchiamento.

Questo rafforzamento viene promosso dall'aggiunta di TEOS o di acqua dopo la gelificazione. Entrambi i metodi possono accelerare in modo significativo l'idrolisi dei gruppi silanolicci residui o alcossidici, o le successive reazioni di condensazioni e reazioni di dissoluzione/riprecipitazione della silice.

Le rispettive cinetiche dipendono fortemente dalla natura e dal pH del sistema di solvente.

Se la fase liquida è rimossa in modo non distruttivo, si lascia un solido poroso con la stessa forma e il volume di gel originale.

A causa dei piccoli pori e dell'alta area superficiale della struttura del gel, il processo di essiccamento ha un tremendo impatto sulle proprietà ed è una tappa che influenza il materiale finale. Per rimuovere la fase liquida dalla struttura del gel in termini di transizione di fase del solvente, ci sono tre modalità differenti di procedere da fase liquida a fase gas, evidenziate in Figura 3.24:

- a) circumnavigando il punto triplo, si ottiene un *cryogel* attraverso la sublimazione del solvente al di sotto del punto triplo;
- b) attraverso direttamente l'equilibrio liquido-gas, si ha evaporazione del solvente con un essiccamento a pressione ambiente e ottenendo uno *xerogel* o *ambigel*.

Un *ambigel* è un prodotto proveniente dall'essiccamento di un gel acquoso o organico, a pressione atmosferica, caratterizzato, a differenza di uno *xerogel* da basse densità che si avvicinano a quelle dell'*aerogel*. Il processo di produzione dell'*ambigel*, di solito, coinvolge un conseguente, scambio di solvente da polare a non polare, un'idrofobizzazione della superficie o un rafforzamento aggiuntivo di una struttura solida e uno speciale programma di essiccamento a bassa velocità di riscaldamento.

All'inizio coesistono tre fasi di solventi: il liquido confinato nei pori del solido, la fase di transizione liquido-gas e la fase gas. L'essiccamento è in fase di completamento quando l'interfaccia liquido-gas raggiunge la parte interna del materiale e il solvente passa in fase gassosa;

- c) passando attraverso lo stato supercritico, si ha aumento della temperatura e della pressione, ottenendo un *aerogel*, in cui la formazione di ponti Si – O – Si è impedita attraverso l'idrofobizzazione delle pareti.

Gli *aerogel* hanno una elevata superficie specifica fino a 800 m²/g. Per questo motivo, vengono utilizzati come isolanti termici e acustici. Si possono realizzare mattonelle 20cm x 20cm x 3cm, con essiccamento ipercritico. I monoliti aerogel di silice possono essere molto trasparenti, ma il costo diventa proibitivo, quando sono realizzati con essiccamento supercritico. Il costo si riduce notevolmente, quando si ricorre a essiccamento con tensioattivi.

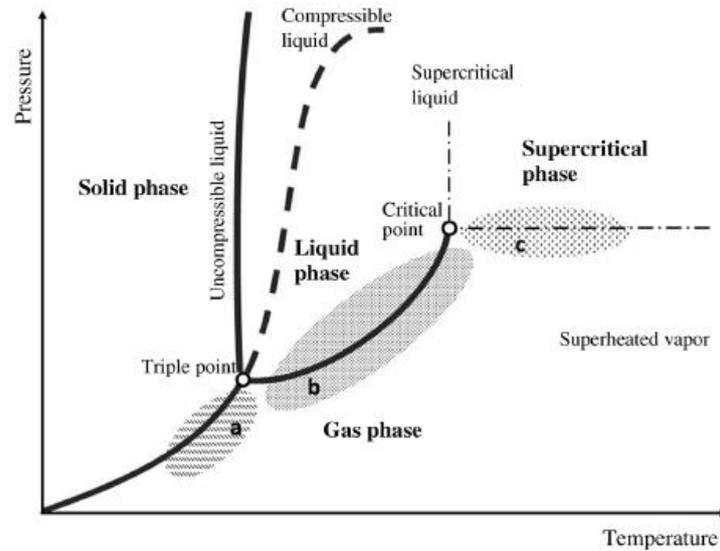


Figura 3.24: Diagramma di fase dell'essiccamento del gel
(fonte: David Levy e Marcos Zayat, 2015)

I pori del solvente sono riscaldati oltre il punto di ebollizione per cui passano in fase gassosa. Questo processo prosegue sulla linea liquido-gas, dal punto triplo al punto critico del solvente.

La velocità di evaporazione (V_e) è dettata dalla differenza tra la pressione di vapore della superficie evaporante P_s e la pressione di vapore dell'ambiente P_a , secondo l'equazione (3.3):

$$V_e = K_e \cdot (P_s - P_a) \quad (3.3)$$

La pressione di vapore è influenzata dal raggio dei pori secondo l'equazione di Gibbs-Kelvin (3.4):

$$\ln \frac{P_s}{P_0} = \frac{2B\gamma}{RT r_m} \quad (3.4)$$

dove P_s è la pressione di vapore sul menisco del poro, P_0 è la pressione sulla superficie piatta (760 Torr), B è volume molare del liquido, R è la costante dei gas, T è la temperatura assoluta, r_m è il raggio di curvatura del menisco e γ è la differenza di energia interfacciale tra solido-vapore e liquido-vapore.

L'essiccamento con evaporazione di solvente è effettuato a pressione ambiente (Ambient Pressure Drying), come si nota dalla Figura 3.25 in cui sono evidenziati gli stadi del processo:

- ❖ **STADIO I:** periodo a velocità costante in cui il liquido è confinato nei pori del solido, quando il gel totalmente saturo riduce il suo volume con un contenuto critico di umidità, dove il volume del liquido e del gas evaporato sono in equilibrio;

- ❖ STADIO II: fase di transizione in cui nel primo periodo si ha un evidente ritiro, quando il liquido non evacuato fluisce attraverso pori parzialmente vuoti; inizia al punto critico o *leatherhard point*. La forza del reticolo aumenta per la maggiore densità di impaccamento e i pori iniziano a svuotarsi;
- ❖ STADIO III: fase gassosa in cui nel secondo periodo o periodo di diffusione si ha una notevole diminuzione della velocità, quando il liquido fluisce dal gel da essiccare per mezzo del trasporto di vapore diffusivo verso l'esterno.

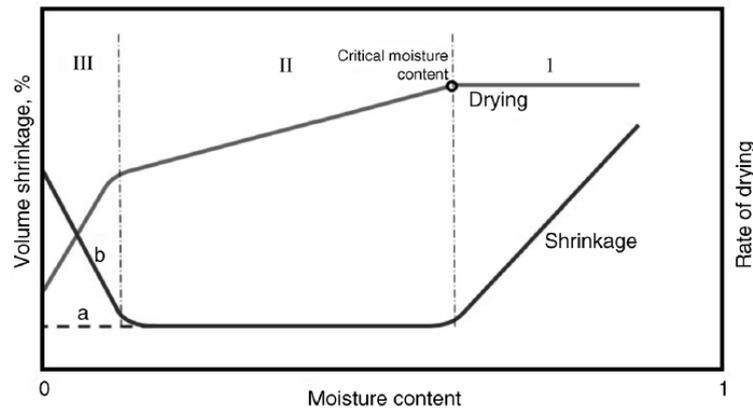


Figura 3.25: Velocità di essiccazione a pressione ambiente (APD) e ritiro di materiali porosi: gel trattato (a) e gel non trattato (b) (fonte: David Levy e Marcos Zayat, 2015)

L'essiccamento è vicino al completamento quando l'interfaccia raggiunge la parte interna del materiale: il fronte di liquido scompare e il solvente è in fase gassosa.

Si possono utilizzare i *drying control chemical additives* (DCCA) che si comportano come dei co-solventi con alcool, per facilitare il rapido essiccamento dei gel monolitici senza rottura. Ecco perché è utile conoscere la tensione superficiale, la pressione di vapore e la reattività chimica del solvente utilizzato.

Il processo di essiccazione evaporativa non permette di mantenere la struttura porosa originale, se non vengono effettuati dei pretrattamenti. L'evaporazione diretta descrive la rimozione di solvente, protico o aprotico, all'interno del gel, aumentando la temperatura del sistema oltre il punto di ebollizione. Si può riscaldare il materiale attraverso diverse modalità: forno di essiccazione con trasferimento di calore convettivo in fase gas, per conduzione termica diretta con materiale in contatto diretto con piatti riscaldati o per radiazione con infrarossi o microonde. In atmosfera controllata, un'atmosfera satura di solvente permette di controllare l'evacuazione dei gas dal gel in modo gentile e dolce. Si deve tener conto dei vari parametri per minimizzare gli stress meccanici, agendo sulla struttura del reticolo, per mantenerlo al di sotto della soglia critica per il danneggiamento del materiale.

Entrambe le tipologie di evaporazione sono realizzate in una serie di passaggi consecutivi programmati per diversi periodi di tempo, a seconda della natura e dello spessore del gel.

L'essiccamento evaporativo è accompagnato sempre da problemi di trasferimento di massa e di calore. All'inizio, quando il gel freddo è sistemato all'interno del forno preriscaldato, la temperatura deve diffondere all'interno del gel, mentre l'evaporazione del solvente inizia nelle zone già calde sulla superficie del gel. Oltre allo stress capillare, ne

esiste anche uno termico. Per tutte queste ragioni, non è possibile evitare un largo ritiro. Solo nel caso di materiali sol-gel per film e rivestimenti si riesce a controllare il ritiro.

Valgono le tre fasi appena evidenziate dal diagramma per cui, se si analizzano nel dettaglio, si possono mettere in luce le conseguenze dell'essiccamento dal punto di vista strutturale e meccanico.

Nel primo step (I), il gel ritira in modo continuo a causa delle forze capillari che agiscono fino a raggiungere un contenuto critico di umidità, per cui all'interno della struttura numerose particelle entrano in contatto. Durante il secondo stadio (II) dell'essiccamento, ci sono già molti pori vuoti all'interno del reticolo e sono connessi attraverso molti pori ancora riempiti di liquido. Si ha, così, una diminuzione graduale dell'area superficiale totale dei pori e c'è un continuo decadimento della velocità di essiccamento. Appena viene rimosso tutto il liquido dai pori, le forze capillari si sprigionano e rilasciano la presa sul fragile reticolo di particelle. Il campione si espande parzialmente e recupera il volume del gel originale attraverso l'effetto di ritorno.

Da un punto di vista meccanico, ciò è causato dalla combinazione di deformazione meccanica e la repulsione di van der Waals tra gruppi Si – R presenti sulla superficie, che si respingono appena sono abbastanza vicini. Nella terza regione (III), la velocità di essiccamento decade rapidamente, poiché la maggior parte delle molecole di solvente gassose viene espulsa con processi di diffusione.

La presenza di un gruppo organico durante la reazione di idrolisi può causare problemi, visibili con la formazione di parti nerastre sul campione per pirolisi del carbonio ad alte temperature.

Esistono numerose tecniche di essiccamento, ma la più utilizzata si chiama *heat drying*.

Si ha, in questo modo, una riduzione notevole del volume dei pori del gel con conseguente formazione di bolle, ritiro del gel e deformazione dei pori cilindrici. Si nota una differenza del comportamento del materiale tra riscaldamento e raffreddamento per cui si deve fare attenzione agli stress termici che può subire. La conoscenza delle temperature di ebollizione dei componenti, ancora una volta, risulta essere utile per controllare l'essiccamento e prevenire cosa accadrà al materiale. Anche per il controllo ulteriore della porosità, è preferibile effettuare una rimozione lenta dei solventi e dell'acqua (0,1°C/min).

Si può, così, studiare anche cosa accade in presenza o alla scomparsa dei gruppi OH sulla superficie, permettendo un'eventuale adesione tra cariche inorganiche e matrice organica. In presenza di acido, l'essiccamento del gel ha un particolare andamento in cui si possono riconoscere, come in Figura 3.26:

- Stadio I: la velocità non è costante nel tempo come in precedenza;
- Stadio II: il gel diventa opaco per due ragioni: separazione di fase del poro liquido e essoluzione del gas dal liquido;
- Stadio III: la velocità di evaporazione aumenta notevolmente e si può deidratare in condizioni più severe;
- Stadio IV: raffreddamento con aumento di peso e la $P_a > P_s$ fino alla condensazione all'interno dei pori.

I gel prodotti da alcossidi acido-catalizzati sono caratterizzati anche dalla frazione di acqua adsorbita sulla superficie (*bound water layer*) che dipende dalla chimica della superficie, dalla geometria del poro e dalla temperatura.

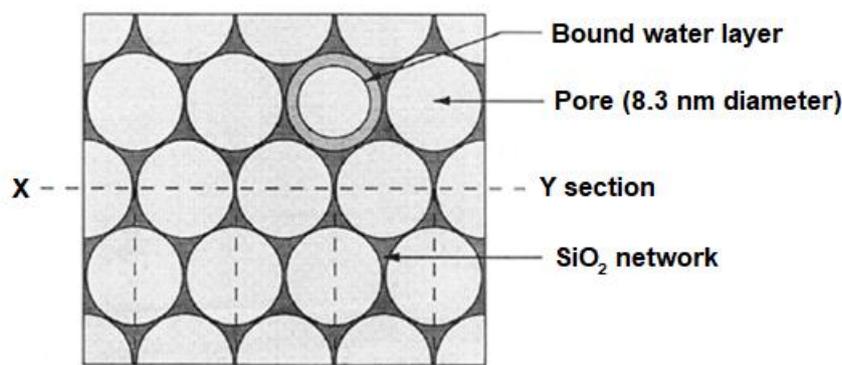


Figura 3.26: Acqua adsorbita sulla superficie (bound water layer) (fonte: Hench, 1990)

Si può procedere con l'immersione dei materiali porosi in glicerolo dopo la gelificazione per ridurre la possibilità di rottura del materiale durante il processo di essiccamento.

Durante questo stadio, si possono introdurre delle macroporosità per mantenere la struttura monolitica, attraverso la separazione di fase o l'incorporazione di templanti.

L'ultimo stadio è quello della calcinazione, un processo termico in presenza di aria o ossigeno, in cui sono rimossi tutti i composti organici dal monolito inorganico per mezzo del riscaldamento. Tale processo stabilizza a livello meccanico il materiale, ma sarà, poi, la sinterizzazione a portare alla densificazione e alla riduzione del volume dei pori e dell'area superficiale. Lo stadio della calcinazione non è sempre necessario, perché i composti organici possono essere rimossi anche con lavaggio o estrazione.

3.10 Il rischio della trasformazione di fase

Il problema che si verifica, spesso, è una separazione di fase [30] ed è difficile prevedere in che misura andrà ad inficiare l'integrità e le altre proprietà del materiale. Si possono ottenere materiali con una differente struttura lavorando con soluzioni a differente pH.

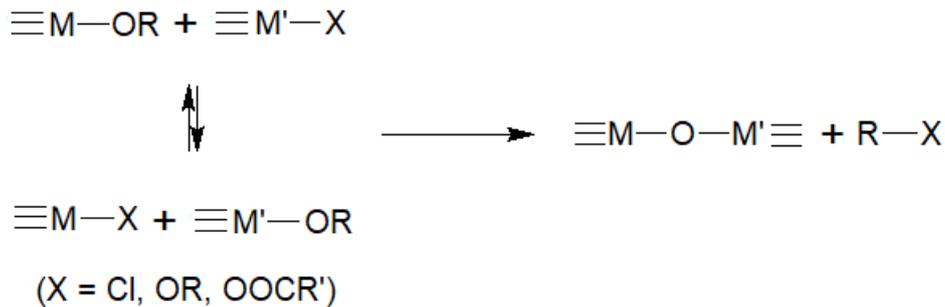
Se la differenza in velocità di reazione è molto alta, può avvenire una separazione di fase macroscopica. È bene adottare diverse strategie per evitarla:

- 1) si può ricorrere a una preidrolisi del componente reattivo più rapido con una quantità substechiometrica di acqua. Questa porta alla formazione di cluster o nanoparticelle in cui il componente più lento può condensare. Dopo l'aggiunta del secondo componente, si aggiunge il resto dell'acqua;
- 2) si può moderare la reattività del precursore reattivo più veloce attraverso degli additivi chimici come acetilacetone o acido acetico: essi convertono gli alcossidi metallici in situ in sostituenti $M(OR)_{x-n}(BL)_n$ con bassa reattività. Per ottenere materiali puramente inorganici (ossidi misti), si devono rimuovere i gruppi organici con trattamenti successivi alla sintesi;
- 3) un approccio più recente è quello di collegare due parti di alcossidi differenti metallici per mezzo di un gruppo organico idroliticamente stabile. A causa di questo, il sistema non può subire una separazione di fase macroscopica, anche se la reattività delle due parti fosse molto diversa. C'è una evidente analogia con i copolimeri a blocchi.

Occorre tenere presente che gli ioni idronio originano dall'acqua che è aggiunta come reagente o che si forma in situ attraverso reazioni che la producono, come la formazione di esteri o la condensazione aldolica. Sono state sviluppate diverse alternative a queste reazioni, in modo che i gruppi idronio siano generati attraverso l'eliminazione di cloruri

alchilici, di etere o di estere invece che di acqua o di alcool, come avviene nel processo sol-gel tradizionale. Ecco perché il processo è stato definito non idrolitico, perché non viene aggiunta acqua e gli atomi di ossigeno hanno origine dal donatore organico di ossigeno.

Da qui, si deducono le seguenti reazioni di base, nonostante non si conosca cosa accade quando esse procedono.



La condensazione avviene a temperature comprese tra i 20 e i 100°C; a volte, è necessario il catalizzatore. La cinetica dei processi sol-gel non idrolitici dipende dalla natura del metallo, la natura del donatore di ossigeno, dagli effetti elettronici del gruppo R e dalla composizione della miscela iniziale del cloruro del metallo e alcossidi dei metalli, ma è, generalmente, più lenta di quella dei processi acquosi.

Si ottengono ossidi non idratati senza residui di gruppo idrossido, dovuti alle condizioni aprotiche e, in sistemi bimetallici, i metalli M e M' hanno un ordine alternato, dovuto al meccanismo di reazione che non porta alla separazione di fase.

C'è, però, una limitazione perché il rapporto M/M' non si può scegliere liberamente, se i prodotti totalmente condensati sono concentrati. Per questa ragione, i processi sol-gel di sistemi metallici misti sono, a volte, innescati da reazioni idrolitiche, per ottenere idrolisi e condensazione complete.

La preparazione dei monoliti con strutture porose ben definite si può ottenere combinando gelificazione e separazione di fase. Questa ultima è indotta dalla presenza di un agente generatore di pori durante il processo sol-gel. In molti casi, si utilizzano polimeri anfifilici solubili in acqua e si ritiene si verifichi il seguente meccanismo: durante la gelificazione, il generatore di pori è parzialmente adsorbito sul reticolo inorganico, dove è coinvolta la parte idrofila del copolimero anfifilico. Questo riduce il numero di siti di legame idrogeno effettivi nelle molecole del polimero e si ha così, un ambiente più idrofobico intorno ai siti di legame. A causa dell'aumento dell'idrofobicità, la solubilità del polimero adsorbito è minore e si induce una separazione di fase. In altre parole, il porogeno si separa più facilmente insieme agli oligomeri inorganici adsorbiti. La solubilità nel sistema dipende dalla temperatura e dal peso molecolare del porogeno e del polimero inorganico che sta crescendo. Quando sono scelti in modo appropriato i parametri, la separazione di fase può essere "congelata" nel reticolo gel inorganico. Ecco cosa si intende per "raffreddamento chimico". Il miscelamento può essere descritto dalla equazione di Flory-Huggins (3.5):

$$\Delta G \propto RT \left(\frac{\varphi_1}{P_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{P_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right) \quad (3.5)$$

dove ΔG è la variazione di energia libera di Gibbs nella miscela, ϕ_i e P_i ($i = 1,2$) indicano il rapporto volumetrico e il grado di polimerizzazione di ciascun componente rispettivamente, e χ_{12} è un parametro che descrive l'interazione tra i componenti.

Per polimeri con elevato peso molecolare, il contributo entropico è molto piccolo (primi due termini dell'equazione) e la miscibilità e l'immiscibilità del sistema dipende soprattutto dal valore dell'entalpia di mescolamento (ultimo termine dell'equazione precedente). Da un punto di vista termodinamico, la variazione di energia libera di Gibbs di mescolamento aumenta durante la condensazione dei componenti inorganici. Quando ΔG è negativa, il mescolamento è un processo spontaneo. Tuttavia, un sistema con due fasi miscelate potrebbe essere più stabile di un sistema omogeneo e quindi avviene la separazione di fase. Essa può coinvolgere due meccanismi differenti, la nucleazione e la decomposizione spinodale, a seconda della regione del diagramma di fase coinvolta, rappresentato in Figura 3.27.

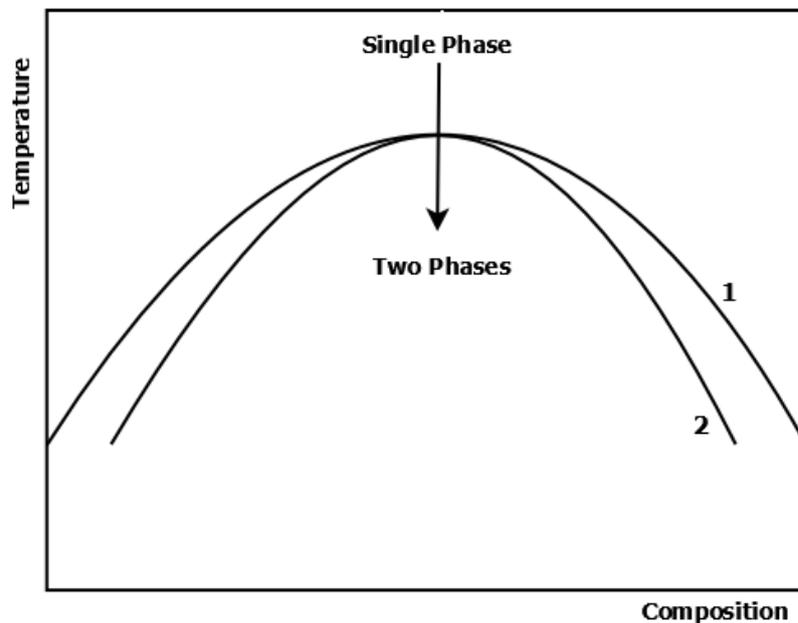


Figura 3.27: Diagramma di separazione di fase: la linea 1 e 2 indicano rispettivamente la decomposizione binodale e spinodale (fonte: Bartłomiej Gawal et al.,2010)

La figura precedente mostra il diagramma di separazione di fase, in cui la curva 1 illustra dove la derivata prima di ΔG si annulla (linea binodale) e la curva 2 mostra dove la derivata seconda di ΔG si annulla (linea spinodale). Quando la separazione di fase è indotta in una regione instabile del diagramma, dove le linee binodale e spinodale coincidono, si ha il processo di decomposizione spinodale. Durante questo processo, avvengono piccole fluttuazioni della composizione nell'intero sistema. La loro ampiezza cresce esponenzialmente con il tempo e si verifica il contrasto tra i due domini di fase. Per un sostanziale periodo di tempo, cresce una struttura bicontinua e rimane stabile. Quando inizia la separazione di fase nella regione tra linea binodale e spinodale, il meccanismo di nucleazione domina e si forma un dominio di struttura disomogeneo. Quando le frazioni di volume di domini di fase interconnessi sono confrontabili, si ha una struttura

spongiforme bicontinua (Figura 3.28 b). Questa struttura è caratterizzata da domini continui mutuamente coniugati con interfaci iperboliche. La seguente figura illustra le strutture che possono essere ottenute da differenti composizioni dei reagenti. Un reticolo bicontinuo si ottiene soltanto all'interno di una stretta composizione e in condizioni di regime. Altrimenti, il risultato è isolato in strutture porose o polveri.

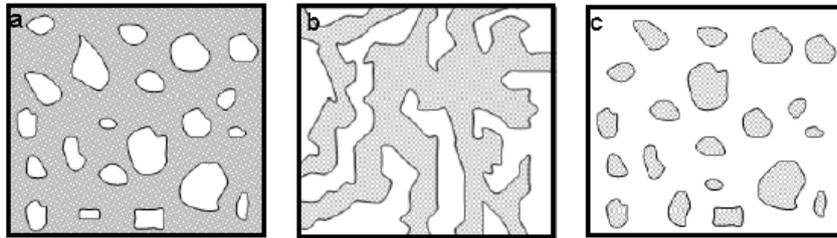


Figura 3.28: Differenti tipi di morfologie che si verificano durante la crescita di varie composizioni iniziali (fonte: Bartłomiej Gawal et al.,2010)

4. Nanoparticelle e materiali massivi: proprietà e applicazioni

4.1 Introduzione

In questo capitolo si descrivono le applicazioni delle nanoparticelle e dei materiali massivi la cui sintesi e caratterizzazione saranno oggetto dell'ultimo capitolo.

Uno dei motivi dell'utilizzo del processo sol-gel come metodo di sintesi è la possibilità di predire le caratteristiche del materiale finale variando in modo opportuno i parametri fondamentali e le condizioni ambientali di reazione. Per questa ragione, si ritiene necessario inserire una breve presentazione delle proprietà peculiari delle nanoparticelle e dei materiali massivi, evidenziandone anche le differenze.

È possibile riassumere una serie di caratteristiche delle nanoparticelle come:

- ✓ alta omogeneità dei reagenti su scala molecolare;
- ✓ possibilità di controllare la forma e la dimensione delle polveri ottenute;
- ✓ purezza;
- ✓ reattività;
- ✓ per sistemi multicomponenti si producono miscele di monocomponenti tenute insieme da legami chimici.

È utile ricordare che il passaggio dalle nanoparticelle a un materiale massivo si effettua, inizialmente, attraverso la reazione di condensazione che diventa policondensazione, appena si ha la crescita delle nanoparticelle e la loro aggregazione in cluster.

4.2 Le nanoparticelle di SiO_2

4.2.1 Proprietà e metodi di sintesi

Le proprietà delle nanoparticelle di silice [31] dipendono fortemente dalle loro dimensioni. In generale, i nanomateriali, solitamente, presentano cambiamenti a livello elettronico, evidenziando differenze nel *band gap* e nell'area superficiale. Ciò vale per gli ossidi dei metalli come il biossido di titanio (TiO_2) che si comporta come semiconduttore e, ad esempio, l'ossido di zinco come conduttore, mentre la silice rimane un isolante, senza variare le proprietà elettroniche.

Si verifica però, un drastico aumento dell'area superficiale al diminuire della dimensione delle particelle. Due parametri importanti per lo studio delle interazioni con l'ambiente circostante e per la funzionalizzazione sono la concentrazione di gruppi silanologici per grammo di silice (δ_{OH}) e il numero dei gruppi silanologici per unità di area (α_{OH}). La concentrazione dei gruppi silanologici aumenta con la diminuzione delle dimensioni delle nanoparticelle, mentre il numero dei gruppi diminuisce, come riportato in Figura 4.1.

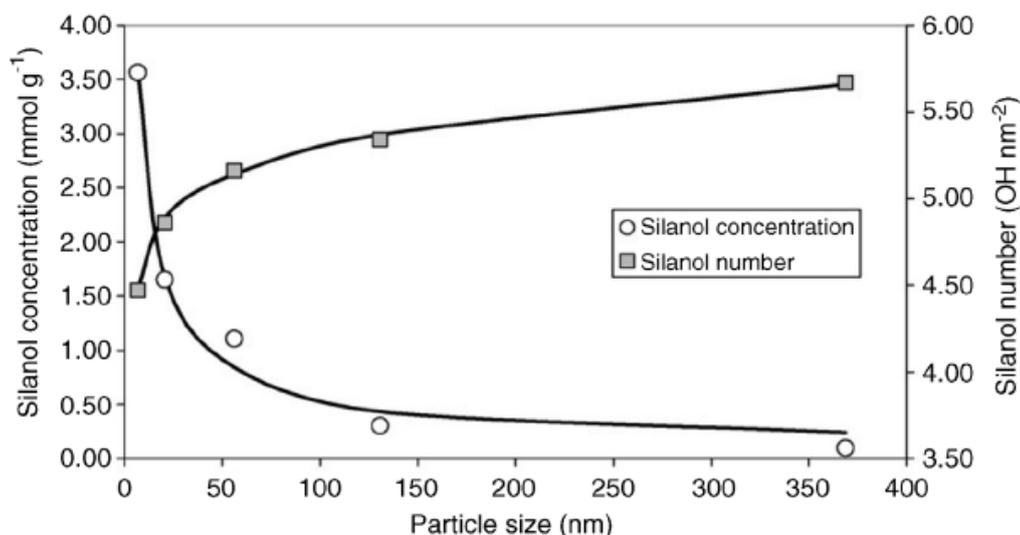


Figura 4.1: Variazione della concentrazione (δ_{OH}) e del numero (α_{OH}) dei gruppi silanoliche in funzione della dimensione delle nanoparticelle (fonte: Ab Rahman e Padavettan, 2012)

Le nanoparticelle di silice hanno bisogno di un catalizzatore per far avvenire l'idrolisi e la condensazione in tempi ragionevoli, mentre i precursori di altri ossidi sono molto più sensibili alla reazione di idrolisi per due ragioni:

1. l'acidità di Lewis degli ioni metallici è maggiore rispetto a quella del silicio e, quindi, l'attacco nucleofilo dell'acqua è maggiormente favorito;
2. molti ioni metallici compensano la loro coordinazione sferica favorita dall'attacco di legami alcoxidici, poiché la carica degli ioni è minore rispetto a quella della coordinazione sferica.

Un altro parametro fondamentale da prendere in considerazione è il pH. Il monitoraggio di esso dimostra che, se si va oltre il pH neutro, si possono riscontrare effetti di repulsione. Si può avere agglomerazione irreversibile, dopo la policondensazione tra i gruppi silanoliche sulla superficie, modificabile con operazioni di graffaggio con agenti di accoppiamento.

Dato che le reazioni avvengono a $pH > 7$, le particelle che si formano sono stabilizzate attraverso la gelificazione per le forze repulsive dovute alla carica negativa presente sulla superficie delle particelle dove si addensano i gruppi silanoliche ($Si - OH$). Per la stabilizzazione si può ricorrere a leganti di coordinazione che donano un doppietto elettronico all'atomo centrale, in questo caso coincidente con il silicio e, quindi, rallentano le reazioni di idrolisi e condensazione.

La scelta del precursore e le condizioni di reazione sono determinanti per la forma finale delle sfere di silice. Infatti, in presenza di acqua i precursori subiscono la seguente sequenza di trasformazione: idrolisi, condensazione, nucleazione e crescita.

C'è un elevato numero di parametri che influiscono sulle dimensioni finali delle particelle e sulla distribuzione dimensionale come la concentrazione relativa di TEOS, di idrossido di ammonio e di acqua insieme a quella di alcool e solvente, la temperatura di reazione e la velocità di avanzamento dei reagenti.

Studiare le condizioni di miscibilità del sistema reagente, come si può osservare nell'esempio dei dati presi dalla letteratura riportato in Figura 4.2, può essere un punto di

partenza per avviare una sintesi efficace e che permetta di predire e controllare le dimensioni delle nanoparticelle da ottenere.

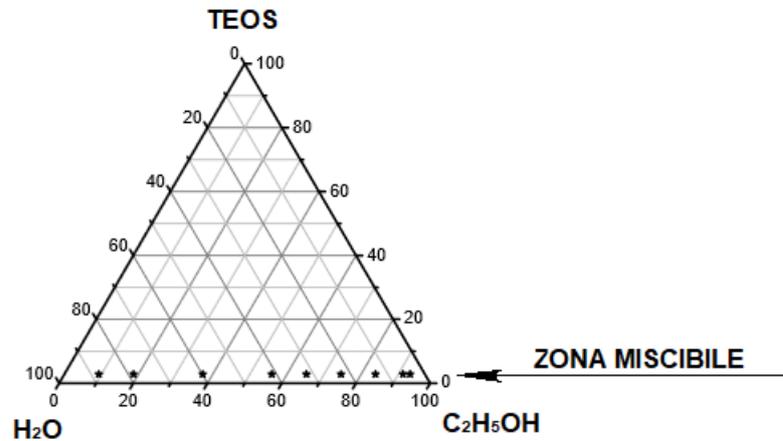


Figura 4.2: Punti sul diagramma ternario che evidenziano la zona di miscibilità utilizzata in esperimenti di sintesi di nanoparticelle di silice basata sul metodo di Stöber con un solo step catalitico basico (fonte: Sato-Berrù et al, 2013)

I precursori, solitamente, sono composti alogenidrici e alcossidici di tipo $M(OR)_n$ con M che indica il gruppo principale o il metallo di transizione, OR il gruppo butossido, propossido, iso-propossido e etossido e n il numero di gruppi leganti presenti. La quantità di leganti alcossidici che si lega effettivamente è limitata dalla carica, mentre la sfera di coordinazione è o saturata attraverso la formazione di strutture oligomeriche o attraverso la coordinazione di ulteriori leganti donatori, come l'acqua. Questo favorisce ancor più l'attacco dell'acqua e, di conseguenza, l'idrolisi dei complessi alcossidici del metallo.

Maggior controllo cinetico si può ottenere se si utilizzano leganti bidentati come acetilacetoni ($C_5H_7O_2^-$) o acidi carbossilici, aggiunti come additivi al processo sol-gel.

Tra le procedure di sintesi si devono distinguere un modo acquoso e un metodo non acquoso a base di solventi organici.

Il primo prevede l'idrolisi di composti molecolari in ambiente acquoso. Si ha la formazione di intermedi nella forma $E - OH$ con E indicante l'elemento o il metallo semiconduttore che non sono stabili in condizioni di reazione date e così avviene la condensazione. Si ha la formazione di legami $E - O - E$ e si genera un reticolo tridimensionale.

La sintesi passa attraverso una reazione di idrolisi parziale o completa a seconda anche del catalizzatore utilizzato fino a condensazione, arrivando all'assemblaggio di silicati parzialmente o completamente idrolizzati e particolari intermedi fino ad avere veri e propri solidi.

Se, in condizioni acquose, il sistema è più sensibile a piccole variazioni nei parametri di reazione che portano a significativi cambiamenti nel prodotto risultante, quando si attua il processo in presenza di solventi organici, soprattutto per gli ossidi dei metalli, si arriva a una diretta preparazione delle nanoparticelle cristalline con proprietà finali ben definite.

Infatti, un precursore, in questo ultimo caso, si converte direttamente in un solido inorganico in presenza di solvente organico e assenza di acqua e non saranno rilevabili

intermedi di reazione contenenti gruppi idrossilici. Il solvente organico o la parte organica del precursore sono la fonte di approvvigionamento degli atomi di ossigeno, necessari per la creazione del reticolo di ossido delle nanoparticelle. Si ha una trasformazione dei componenti organici con rilascio di acqua. Le temperature sono più alte rispetto a quelle adottate nei metodi acquosi ed è necessaria l'aggiunta di molecole organiche per la liberazione di atomi di ossigeno.

Nel caso di nanoparticelle di silice si preferisce adottare un metodo acquoso poiché, altrimenti, non si generano superfici di silice cariche, che sono richieste per la stabilizzazione delle nanoparticelle. Invece, con metodo non acquoso si possono produrre molti ossidi di metalli binari e ternari.

4.2.2 Nucleazione e crescita nelle nanoparticelle in sospensione

La crescita delle nanoparticelle origina dalla loro nucleazione in una soluzione colloidale che, per definizione, è una sospensione di piccole particelle [32] (1-1000 nm) con moto browniano, un movimento random dovuto alle collisioni tra di esse in cui le forze gravitazionali possono essere trascurate. Il movimento nella fase liquida deriva dall'azione di forze di interazione a corto raggio come le forze di Van der Waals e di interazioni elettriche causate dalle cariche superficiali delle particelle.

Sono stati effettuati numerosi tentativi di generare sospensioni di particelle di silice, ottenendo sfere di dimensioni al di sotto di 0,1 μm , ma prevaleva la tendenza ad aggregare per formare cluster irregolari, dando luogo a uno stato della sospensione tutt'altro che definito e stabile.

Ecco perché si passò alla produzione di particelle tramite reazione chimica di tetraesteri di acido silicico (silicati tetra-alchilici) con specifiche soluzioni.

Nel 1956, Kolbe riuscì a produrre particelle sferiche di SiO_2 in soluzioni alcoliche, con acqua e specifiche basi. La reazione procedeva lentamente portando a particelle di silice sferiche uniformi. Spesso, si otteneva un gel e raramente delle particelle. Si iniziò a considerare, quindi, necessaria un'analisi dettagliata, per quanto possibile, dei parametri che influenzavano tutto il processo.

Nel 1968, Stöber [33] sintetizzò particelle di SiO_2 monodisperse di 1,5 μm e si cominciò a parlare di popolazione di particelle monodisperse, ossia un insieme di particelle di una stessa dimensione, la cui variabilità nella distribuzione dimensionale arriva al massimo al 10%; si ottenevano, così, nanoparticelle sferiche di silice con una stretta distribuzione in condizioni ambientali. Con il metodo di Stöber si producono particelle di silice di dimensioni da 5 a 1000 nm. Le dimensioni al di sotto di 100 nm sono meno sferiche rispetto a quelle con dimensioni che superano i 100 nm.

La dimensione dipende dalla tipologia di alcossido utilizzato, dal rapporto tra i vari componenti e dalla tipologia di alcool impiegato come solvente. Se si effettua la sintesi in metanolo si ottengono particelle più piccole che aumentano di dimensione man mano che si allunga la catena carboniosa dell'alcool. Il vantaggio insito nel Metodo di Stöber è la sfericità delle particelle con una distribuzione di dimensione ristretta in condizioni ambientali. Tale procedura è il punto di partenza per lo studio della crescita delle nanoparticelle in modo da proporre nuovi processi di sintesi ottimizzati e adattati alle singole applicazioni in campi specifici.

È possibile, infatti, predire la dimensione delle particelle variando un solo parametro come la concentrazione del precursore, la temperatura o il pH.

Per la preparazione di polveri ossidiche si procede attraverso la preparazione del *sol*, la formazione del reticolo fino al *gel*, l'essiccamento del *gel* e la cristallizzazione termica del *gel*. Si può effettuare una dispersione meccanica del *sol*, ma, poi, si deve sempre tener conto della formazione di microsferi di gel precipitate attraverso il controllo del pH. Anche la carica superficiale deve essere monitorata, neutralizzandola, per cancellare la repulsione elettrostatica interparticellare.

Dato che per l'ampio range di applicazioni sono richieste le polveri, alla sintesi vera e propria segue un essiccamento la cui tipologia dipende dal prodotto finale che si vuole ottenere e, quindi, supercritico, *freeze drying*, *spray* o termico.

È uno stadio molto delicato perché durante l'essiccamento c'è un elevato rischio di agglomerazione, a causa delle reazioni di policondensazione dei gruppi silanoliche in superficie. La formazione di nanoparticelle altamente disperse, con lo scopo di generare addirittura quelle monodisperse, è la vera sfida del processo sol-gel.

Nel processo di formazione si possono individuare due stadi: la nucleazione regolata dall'aggiunta dei monomeri e la crescita con aggregazione controllata. La dimensione delle particelle è strettamente connessa al processo di nucleazione. Il modello di addizione monomerica prevede che dopo l'iniziale nucleazione, la particella inizia a crescere attraverso l'aggiunta del monomero idrolizzato e si ha la formazione della superficie della particella. Il modello di aggregazione, invece, elabora che la nucleazione non si ferma, ma procede in modo continuo attraverso la reazione del nucleo primario che si aggrega con altri e si formano dimeri, trimeri fino a dar vita alle particelle secondarie.

Si deve sempre distinguere, attraverso lo studio puntuale del processo, tra una ripetitiva addizione al monomero e un modello di crescita di nucleazione-aggregazione, come condizioni di partenza, come si evidenzia nella Figura 4.3, in cui si rappresenta schematicamente il modello di La Mer di nucleazione e crescita [34].

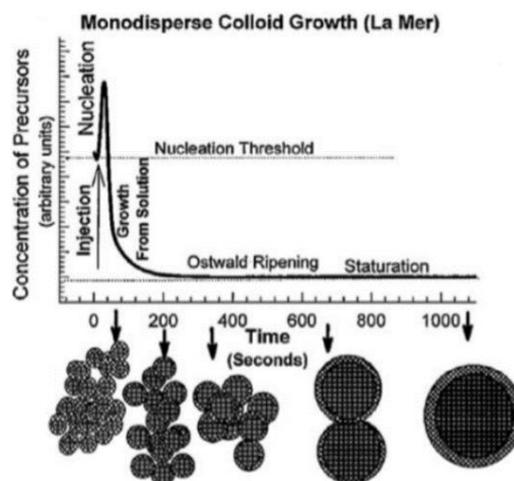


Figura 4.3: Illustrazione schematica del modello di La Mer per gli stadi di nucleazione e crescita di particelle colloidali monodisperse con andamento della concentrazione dei precursori in funzione del tempo (fonte: V. I. Klimov. Semiconductor and metal nanocrystals. Dekker, 2004)

Dunque, il sol è proprio una sospensione colloidale in un liquido preparabile anche a partire da nanoparticelle. Nello stadio iniziale delle reazioni sol-gel, si formano, infatti,

piccole particelle tridimensionali sotto forma di oligomeri. Una volta raggiunta una certa dimensione, si aggregano in un reticolo tridimensionale, o rimangono sospese in soluzione o continuano a crescere, a seconda delle condizioni sperimentali.

Si parte così da colloidali e si destabilizza il *sol*, sotto determinate condizioni, attraverso l'aumento della temperatura, il viraggio di pH o anche energeticamente con irradiazione di UV, ottenendo un network continuo che culmina con la formazione del *gel*.

Se si parte da silicati, i processi chimici di base sono gli stessi e si ottiene un reticolo con nanoparticelle cristalline o semicristalline.

Appena le particelle di *sol* aggregano e condensano, la viscosità del sol gradualmente aumenta. La transizione sol-gel, il punto di gelificazione si raggiunge quando si forma un reticolo continuo. Prima del punto di gel, la dispersione colloidale si comporta più o meno come un liquido viscoso. In corrispondenza del punto di gel, la viscosità aumenta improvvisamente ottenendo un gel elastico e stabile.

La formazione di particelle più grandi, soprattutto in sistemi acquosi, è favorita dalla maturazione di Ostwald attraverso la dissoluzione delle particelle piccole in favore della crescita delle grandi. La solubilità delle nanoparticelle (<5nm) è piuttosto alta. La crescita si interrompe quando la differenza in solubilità tra le più piccole e le più grandi nel sistema diventa solo di poche ppm. La solubilità dipende dalla temperatura e dal pH della soluzione. A temperatura elevata, si ottengono particelle più grandi, poiché aumenta la solubilità della silice.

Da punto di vista applicativo, le sospensioni colloidali sono importanti tecnologicamente perché permettono alle particelle solide di fluire come un fluido. Attraverso il controllo delle proprietà interfacciali, le interazioni interparticellari tra i colloidali possono essere regolate precisamente. La forza del potenziale può variare da fortemente repulsivo a fortemente attrattivo e includere anche entrambe le parti repulsive e attrattive; il range del potenziale d'interazione può variare da distanze due ordini di grandezza più piccoli rispetto al diametro delle particelle fino a distanze più elevate delle stesse particelle. Il fluido presente nella sospensione serve a portare a termalizzazione il sistema di particelle, assicurando che esse possano arrivare a equilibrare e coprire tutto lo spazio di una fase. La termalizzazione è il processo secondo il quale, nell'interpretazione statistica, le particelle di un sistema fisico giungono all'equilibrio termico mediante successive mutue interazioni.

Le sospensioni colloidali possono essere considerate come sistemi collettivi in movimento. Le particelle colloidali sono un modello eccezionale per lo studio dei vetri. Un vetro e un liquido sono molto simili per struttura: hanno una struttura a carattere disordinato. La differenza sta nella dinamica: un liquido subisce un rilassamento strutturale in un intervallo di tempo molto minore rispetto al vetro. Il rallentamento del rilassamento strutturale man mano che ci si avvicina alla formazione del vetro è un tratto caratteristico della transizione vetrosa. Questo influenza anche la reologia della sospensione colloidale da viscosa, a viscoelastica fino a diventare completamente elastica. Appena si raggiunge la transizione vetrosa, il rilassamento strutturale diventa maggiormente eterogeneo.

4.2.3 Ordine di introduzione dei componenti di reazione

Nel caso della sintesi delle nanoparticelle, è estremamente utile differenziare tra le varie modalità di miscelazione, poiché da esse dipendono le dimensioni e la morfologia delle nanoparticelle. L'ordine di introduzione dei componenti si studia definendo, innanzitutto,

il numero degli stadi catalitici del processo. Considerando una catalisi in due passaggi, prima acido e poi basico con aggiunta di soluzione ammoniacale, a seconda della velocità di introduzione delle gocce, si avranno nanoparticelle più o meno grandi. All'aumentare della velocità di introduzione della soluzione ammoniacale, aumentano le dimensioni delle nanoparticelle. Controllando la velocità di introduzione della soluzione basica, è possibile la sintesi di nanoparticelle ultrafini di dimensioni comprese tra i 7 e i 20 nm con due passaggi catalitici. Si ha così un'ottimizzazione dei parametri di sintesi. Considerando il processo di sintesi, si può distinguere tra tre diversi modi di introduzione dei componenti nel sistema reagente, come si osserva in Figura 4.3.

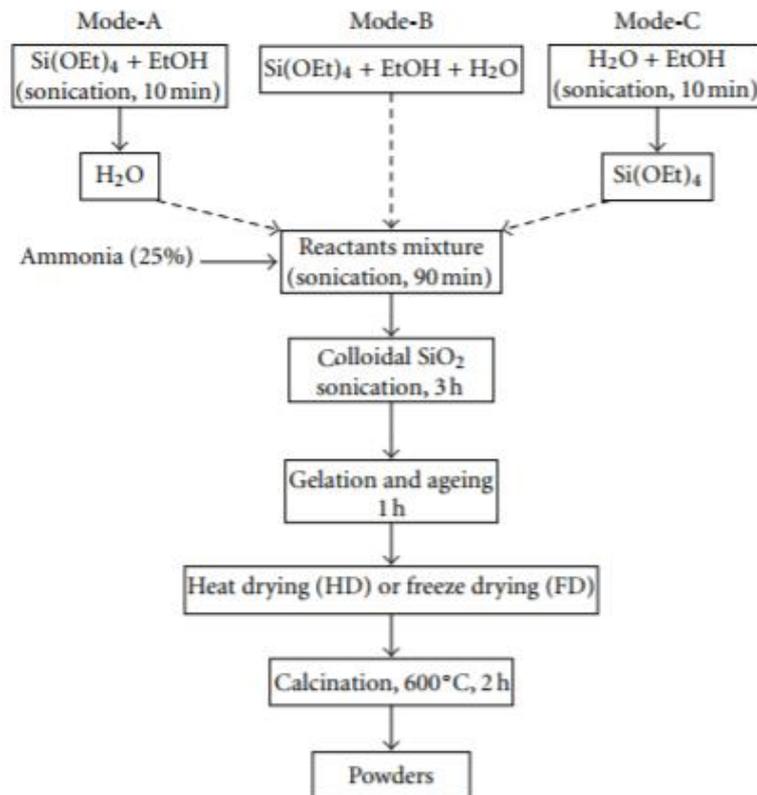


Figura 4.3: Preparazione delle nanoparticelle di silice con differenti modi di miscelazione (fonte: Ab Rahman e Padavettan, 2012)

Nel Modo C, la presenza di forti legami idrogeno tra etanolo e acqua limita l'accessibilità del TEOS alle molecole d'acqua (vicinanza e disponibilità dei reagenti) che porta ad alta probabilità di collisione tra loro. Nel caso di acqua liquida le molecole sono legate tra loro attraverso legami idrogeno che danno luogo a diverse forme e sistemi. Ci si aspetta la stessa cosa da acqua e etanolo. È chiaro che l'interazione tra due molecole polari (cluster acqua-alcool) è molto più forte rispetto a quella tra molecola non polare (TEOS) e molecola polare (etanolo). Però, la bassa omogeneità delle molecole di TEOS nel cluster acqua – etanolo porta a una separazione di microfase. La reazione di idrolisi si realizza quando il TEOS penetra nei pori del cluster acqua-etanolo attraverso l'interfaccia omogenea TEOS-etanolo. A causa della separazione della microfase, viene limitata l'accessibilità tra TEOS e acqua, per cui la crescita delle particelle aumenta in competizione con la nucleazione nel cluster, portando a particelle più grandi.

Nel caso del Modo B, in cui si ha miscelazione tra acqua, TEOS e alcool, si nota una moderata omogeneità, quindi è meglio del Modo C: la miscelazione tra tutti e tre i

componenti contemporaneamente porta ad avere la vicinanza tra agente idrolizzante (acqua) e la molecola target (TEOS), permettendo la reazione di idrolisi.

Nel caso del Modo A, si nota una elevata omogeneità tra TEOS ed etanolo rispetto sia al Modo B che al Modo C. questo porta alla facile accessibilità tra TEOS e acqua. Inoltre, l'etanolo agisce da interfaccia, aiutando a stabilire un contatto effettivo tra TEOS e acqua. Quindi, il Modo A è la preparazione migliore per ottenere nanoparticelle monodisperse più piccole rispetto a quelle sintetizzate con uno degli altri due modi, come è evidenziato nella Figura 4.4.

In conclusione, l'omogeneità effettiva del precursore nel solvente nello stadio iniziale si rivela essere un fattore decisamente critico nel processo sol-gel.

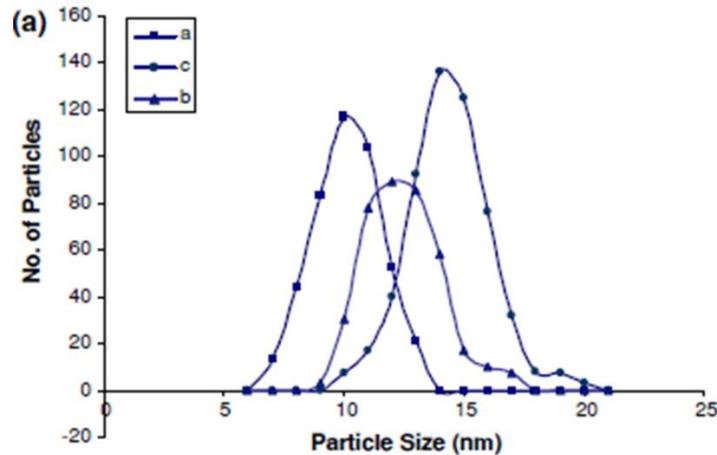


Figura 4.4: Distribuzioni delle nanoparticelle riferite al Modo (a), Modo (b) e Modo (c) (fonte: Ab Rahman e Padavettan, 2012)

4.2.4 Funzionalizzazione e applicazioni

Dopo la sintesi, altro step fondamentale è quello della stabilizzazione della sospensione di nanoparticelle con un tensioattivo che agisce come antiflocculante, attraverso polimerizzazione chimica, come si evince dalla Figura 4.5, in emulsione acqua-olio come il CTAB (Bromuro di cetil-trimetilammonio), il Triton X-100 o altre specie ioniche. Tali additivi chimici risultano decisivi sia per la creazione del gel che per la definizione delle sue proprietà finali. [35]

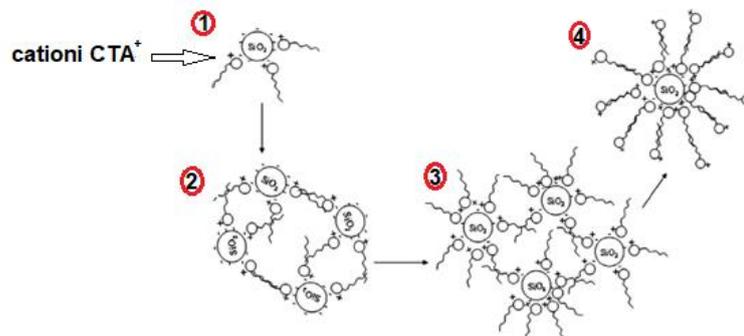


Figura 4.5: Processo di separazione efficiente delle nanoparticelle dall'acqua da parte del CTAB (Bromuro di cetil-trimetilammonio) (fonte: Y. Liu et al, 2013)

Un tensioattivo, quindi, è un agente che va ad alterare le proprietà di superficie della nanoparticella attraverso un processo che permette al nanomateriale di assolvere una particolare funzione, subendo una modifica chimica della sua struttura. Tale possibilità di

manipolare le proprietà chimico-fisiche delle nanoparticelle prende il nome di funzionalizzazione. In particolare, la policondensazione idrolitica di precursori specifici in presenza di un agente dopante in soluzione porta alla formazione di un gel di silice funzionale. In un primo passaggio, come si può osservare nella Figura 4.6, una miscela formata da organosilani (indicati in verde) e tetraortosilicati (TEOS) crea in soluzione acquosa contenente un *template* e un catalizzatore basico un nucleo nanoparticellare funzionalizzato. In seguito, si completa la crescita nanoparticellare con aggiunta di TEOS puro (rappresentato in blu) che porta alla formazione di un guscio non funzionalizzato intorno al nucleo. Alla fine, l'introduzione di un altro organotrietossisilano (RTES, che rappresenta la parte organica, in rosso) insieme al TEOS forma uno strato esterno con variabile funzionalità [36].



Figura 4.6: Strategia di co-condensazione ritardata a sito selettivo, per creare una nanoparticella di silice mesoporosa multifunzionale (MSNs, Multifunctional mesoporous silica nanoparticles di dimensioni tipicamente <500 nm) (fonte: Christian Argyo et al, 2014)

Le nanoparticelle di silice multifunzionali (MSNs) così originate, grazie alla loro bassa tossicità e biocompatibilità possono assolvere diverse funzioni come nanovettori per il trasporto di molecole idrofobiche attraverso mezzi biologici. I possibili leganti a cui si rendono accessibili le MSNs sono riportati in Figura 4.7 [37].

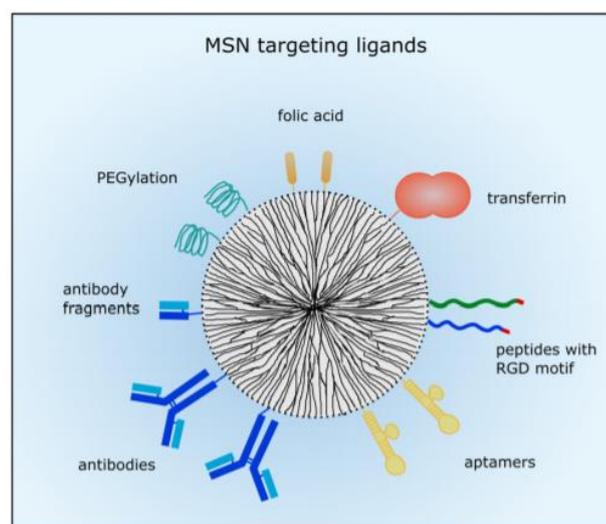


Figura 4.7: Possibili leganti antitumorali graffiabili sulle MSNs (fonte: Anna Watermann e Juergen Brieger, 2017)

Le nanoparticelle di silice possono essere utilizzate in campo biotecnologico, diagnostico e ricerca clinica. È il caso dell'azienda Aczon Nano Bio Tech [38] che ne ha promosso l'impiego come sonde fluorescenti Nano ChromesTM & Nano TandemTM e sonde calorimetriche le cosiddette Nano BrightTM, come si riporta in Figura 4.8.

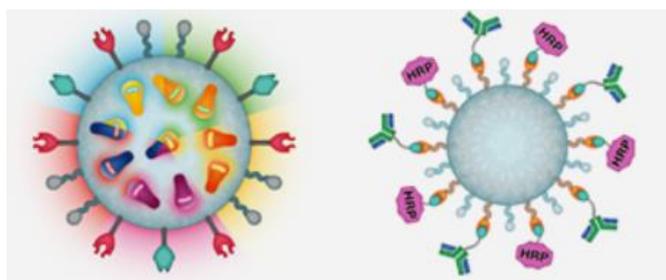


Figura 4.8: NanoChromes™ & NanoTandem™ (sonde fluorescenti) a sinistra e NanoBright™ (sonde calorimetriche) a destra (fonte: <http://www.aczonpharma.com/ita/tecnologia/nanoparticelle-in-silice-tc-138.html>)

Precisamente, le sonde NanoChromes sono prodotte per applicazioni in fluorescenza in cui le nanoparticelle di silice sono dopate con molecole fluorescenti in modo da superare i limiti delle comuni sonde di tipo molecolare fluorescenti sottoposti a cicli continui di fotodegradazione, esposizione a radiazioni, intensità di emissione influenzata dal pH o attenuata o spenta da agenti esterni. È proprio il nucleo della nanoparticella di silice a proteggere le molecole al suo interno, in modo che siano schermate e non abbiano alcun contatto con l'ambiente esterno. Così si riesce ad ottenere un segnale intenso e stabile nel tempo, come si nota nella Figura 4.9.

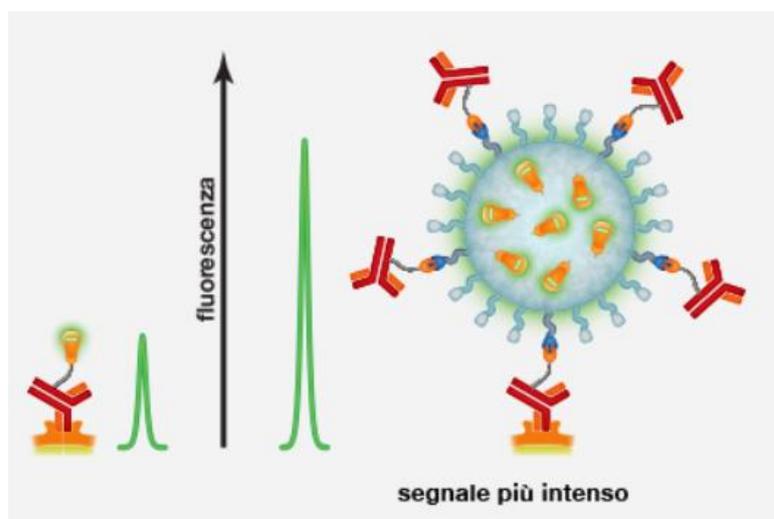


Figura 4.9: Confronto tra un anticorpo coniugato con un fluoroforo tradizionale (sinistra) e con una nanoparticella di silice dopata con molecole fluorescenti, funzionalizzata esternamente e bioconiugata con anticorpi (destra).
(fonte: <http://www.aczonpharma.com/ita/tecnologia/nanoparticelle-in-silice-tc-138.html>)

4.3 Le nanoparticelle di TiO_2

4.3.1 Precursori

Il biossido di titanio è tra i composti più attrattivi per le sue proprietà chimico-fisiche, soprattutto nelle dimensioni nanoparticellari.

Anche per le nanoparticelle di titania è fondamentale la scelta del precursore. L'alcoossido di titanio ha una cinetica veloce in acqua che porta a precipitazione, per cui si preferisce adottare un metodo non acquoso, utilizzando a volte anche precursori inorganici come il TiCl_4 . Il problema relativo a tetracloruro di titanio riguarda il rilascio di una certa quantità di HCl sotto forma di gas tossico e le impurezze date dal cloro che rimangono anche nel materiale finale. Per evitare tutti questi inconvenienti, si prediligono gli alcoossidi del titanio come n-butossido o isopropossido di titanio come precursori. Oltre a realizzare la sintesi in sistemi non acquosi, è opportuno aggiungere un agente chelante per l'ottenimento di *sol* stabili [31].

4.3.2 Applicazioni

Oltre alle applicazioni come rivestimenti antibatterici e celle solari, l'utilizzo di TiO_2 è ampiamente riservato a rivestimenti autopulenti, che si servono della luce solare e della pioggia per mantenere pulite le superfici su cui aderiscono [39]. Il meccanismo che permette di assolvere questa funzione risiede nell'elevata fotoattività dei rivestimenti di anatasio, come si nota nella Figura 4.10, che può portare alla decomposizione dei contaminanti organici e indurre idrofilicità di superficie in presenza di radiazione ultravioletta. Il meccanismo completo è riportato in Figura 4.11.

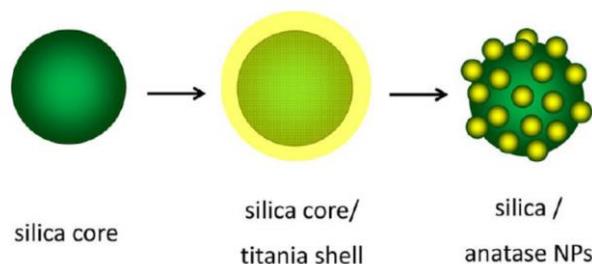


Figura 4.10: Nanoparticelle formate da una matrice di silice rivestita con titania, in cui nello stadio finale, dopo calcinazione, si nota il rivestimento a base di nanoparticelle di anatasio (fonte: Xiaoyu Li e Junhui He, 2013)

Il problema è che il biossido di titanio ha un indice di rifrazione alto ($n \approx 2,52$ per l'anatasio) e, quindi, quando viene applicato come rivestimento antiriflessivo e autopulente alle celle solari, la percentuale di TiO_2 deve essere mantenuta a un valore abbastanza basso per avere un indice di riflessione minore rispetto a quello totale.

Per superare questo limite si può preparare un composito di TiO_2 con un altro materiale a basso indice di rifrazione come la silice ($n \approx 1,5$). L'assemblaggio strato su strato è un metodo semplice, conveniente e favorevole all'ambiente per ottenere rivestimenti antiriflessivi e autopulenti con composizione chimica adattabile e possibilità di controllare la struttura di ogni superficie degli strati [40].

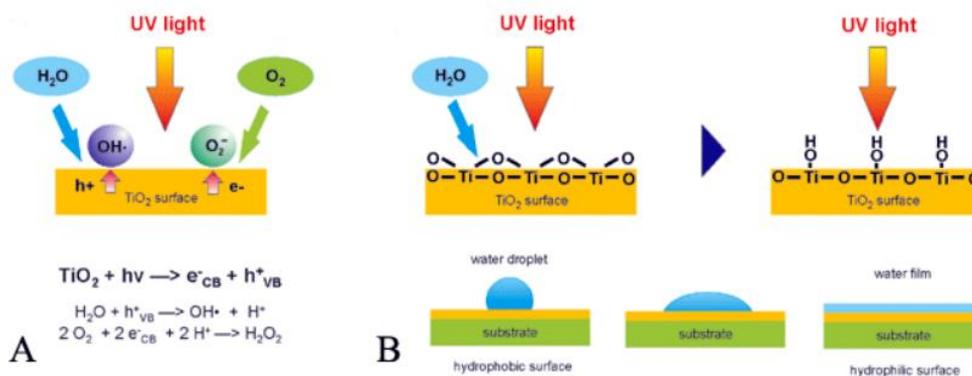


Figura 4.11: Meccanismo di azione fotocatalitica del biossido di titanio (fonte: http://www.nanopin.eu/en/en_page01.html)

Le proprietà fotocatalitiche emergono quando il biossido di titanio è sottoposto a radiazione ultravioletta ($\lambda < 390 \text{ nm}$), attraverso l'azione degli elettroni della banda di conduzione e delle lacune fotoindotte della banda di valenza da parte del reticolo cristallino di TiO_2 . In presenza di acqua e ossigeno queste specie producono radicali altamente reattivi come $\text{OH}\cdot$ e O_2^- sulla superficie di TiO_2 , come si nota nella parte A della Figura 4.11.

Queste attivano la degradazione ossidativa di un ampio range di composti organici e specie biologiche presenti in superficie.

Inoltre, questi materiali possono manifestare anche superidrofilicità fotocataliticamente indotta che trasforma la superficie da idrofobica in idrofilica in caso di esposizione ai raggi ultravioletti, come si evidenzia nella parte B della Figura 4.11. Questo causa la formazione di film uniformi di acqua sulla superficie che prevengono l'adesione di componenti sia organici che inorganici e conserva la superficie pulita invece sul fotocatalizzatore.

Questi materiali nanocristallini fotocatalitici possono localizzarsi sulle superfici di vari substrati come vetro, ceramici o metalli in modo da realizzare strati che dimostrano proprietà di autosterilizzazione e autopulizia, durante l'esposizione alla luce solare. Il potenziale di questi materiali è evidente e include applicazioni mediche, strutturali in architettura, nel settore dell'*automotive* e nell'industria alimentare, tessile e del vetro, oltre alla protezione ambientale nel settore della disinfezione e purificazione dell'aria e dell'acqua.

4.4 I materiali massivi

4.4.1 Introduzione e parametri principali

La versatilità del processo sol-gel ha permesso la fabbricazione di materiali massivi monolitici, la cui struttura omogenea non presenta nessun componente strutturale distinguibile ad una osservazione al microscopio ottico. Le caratteristiche principali sono un'elevata area specifica superficiale ed un'elevata omogeneità.

La complessità nel produrre gel o vetri monolitici rende tale processo particolarmente accattivante e lo studio minuzioso e attento non può prescindere dalle seguenti considerazioni [41]:

- ❖ è difficile mantenere un sol a un valore di viscosità costante, necessario per applicazioni a film sottili e a fibre, a causa della progressiva tendenza verso la gelificazione. Modificando le condizioni di reazione e riducendo l'umidità per inibire la successiva gelificazione, una volta raggiunta la viscosità desiderata, si produce un sol stabile che rimane filabile in fibra per oltre trecento ore;
- ❖ è una vera sfida convertire il gel monolitico in vetro a causa degli stress differenziali creati dall'evaporazione del solvente, dell'elevato ritiro, della porosità residua, della presenza di gas di acqua e di materiali organici, ognuno con una apposita temperatura di ebollizione;
- ❖ dati i lunghi tempi di processo, per ottimizzare il processo, due metodi possono essere utilizzati: l'essiccamento, in condizioni ipercritiche o con il controllo da parte di additivi chimici (DCCA, Drying Control Chemical Additives), associato a un'ottimizzazione simultanea di tutti gli stadi;
- ❖ tener sempre presente che il processo *batch*, di solito, è più costoso di un processo continuo.

Si possono realizzare forme complesse a temperatura ambiente e consolidarle a temperature molto più basse rispetto a quelle di fusione.

L'attenzione peculiare nei confronti del vetro massivo realizzato con processo sol-gel deve scaturire, innanzitutto, dalla considerazione di esso come un altro vero e proprio stato di aggregazione della materia. Infatti, il passaggio dalle nanoparticelle al monolito si effettua prendendo in considerazione l'importanza della reazione di policondensazione da cui si ha la crescita delle particelle, attraverso la rottura dei colli interparticellari che distinguono ancora quelle più piccole. Così con tale processo di inglobamento delle piccole nelle grandi avviene la maturazione di Ostwald che permette di procedere verso la formazione di aggregati, aerogel e xerogel, come nell'esempio in Figura 4.12.



Figura 4.12: Monoliti di silsesquiossano pontato con dipropiletere, preparati attraverso la polimerizzazione sol-gel acido catalizzata del bis-3-trietilsililpropiletere (0,4 M in etanolo con 2,4 M di H₂O e 0,04 M HCl). L'aerogel poroso a sinistra subisce essiccamento supercritico in anidride carbonica, mentre lo xerogel non poroso a destra si prepara con essiccamento lento in aria. (fonte: http://www.ing.unitn.it/dimti/ita/seminari/seminario_ind_dire_260508.pdf)

C'è una evidente e stretta connessione tra i parametri del processo sol-gel quali i precursori organici e inorganici, il solvente organico, l'acqua, il catalizzatore e il pH con le proprietà fisiche da controllare e che il materiale finale deve possedere come densità, porosità, viscosità e tensione superficiale.

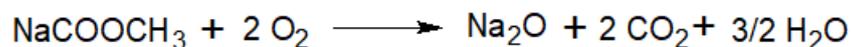
Prima della sintesi si deve stabilire la composizione che deve avere il vetro, definendo gli ioni da intercalare nel reticolo sotto forma di ossidi. In questo caso, si sceglie di produrre vetro *soda-lime* con esclusiva presenza di ossido di sodio (Na₂O) e ossido di calcio (CaO), le cui proprietà sono riportate nella Tabella 4.1.

Per la sintesi è fondamentale individuare il ruolo di ogni ossido nel reticolo del vetro. L'ossido Na₂O è un modificatore del reticolo che fluidifica il vetro, fa diminuire la viscosità e abbassare la temperatura di fusione. L'ossido CaO è uno stabilizzatore del reticolo che fa aumentare la lavorabilità.

4.4.2 Precursori

Nel caso dei materiali massivi i precursori più utilizzati sono [24]:

- **metallo-alcossidi:** gli alcossidi si idrolizzano più facilmente e sono più facilmente eliminabili di sali inorganici come i nitrati e si potrebbero sintetizzare anche poco prima della sintesi. Si devono dosare in modo opportuno all'inizio in base alla scelta del rapporto R_w tra acqua e alcossido. Si utilizza il TEOS (tetraetilortosilano, Si(OC₂H₅)₄) come precursore della silice. È molto reattivo, subisce attacco nucleofilo sull'atomo centrale di silicio e il prodotto finale è esente da cloruri, nitrati e acetati. Il TEOS subisce idrolisi e degradazione termica intorno a T = 500°C;
- **sali inorganici:** nitrati, in questo caso, come precursori di Na₂O e CaO. L'utilizzo dei nitrati permette di inglobare soltanto piccole quantità di uno o più ossidi nel reticolo del vetro ad esempio si può avere dal 3 al 5% di Na₂O partendo da NaNO₃ [23];
- **sali organici:** acetati, come precursori di Na₂O e CaO. Per quanto riguarda gli acetati dei metalli del I e del II gruppo, essi subiscono pirolisi tra 150 e 450°C, sono solubili in acqua, compatibili con alcossidi e non volatili. In particolare, sono soggetti alle seguenti reazioni [23]:



Lo studio del comportamento differente è necessario per la scelta opportuna del sale, a seconda del composto finale che si vuole ottenere. È preferibile avere catalizzatore e sale precursore simili, per affinità chimica, una base coniugata dell'altro, ad esempio nel caso di precursori organici, acetato di sodio e acido acetico, o nel caso di precursori inorganici, nitrato di sodio e acido nitrico.

Gli acetati, essendo la base coniugata forte dell'acido debole, possono dar luogo a una prematura e quasi istantanea gelificazione. L'aggiunta di una quantità opportuna di acido acetico permette la regressione della gelificazione. L'ammontare di acido acetico deve essere tale da non sconvolgere enormemente la cinetica di reazione, ma quanto basta per far retrocedere la gelificazione e far tornare il materiale allo stadio precedente. Il processo

reattivo deve poter riprendere e tendere alla gelificazione secondo una cinetica tale da evitare la formazione di precipitati e un possibile inglobamento di bolle d'aria [23]. Si attende la successiva gelificazione in tempi ragionevoli e si procede con essiccamento graduale del gel appena si formerà.

Tabella 4.2: proprietà principali del vetro soda-lime (fonte: http://webusers.fis.uniroma3.it/~meso/MO_corso0809_tot.pdf)

Properties	Soda-lime glass for containers	Soda-lime glass for windows
Chemical composition, wt%	74 SiO_2 , 13 Na_2O , 10.5 CaO , 1.3 Al_2O_3 , 0.3 K_2O , 0.2 SO_3 , 0.2 MgO , 0.04 Fe_2O_3 , 0.01 TiO_2	73 SiO_2 , 14 Na_2O , 9 CaO , 4 MgO , 0.15 Al_2O_3 , 0.03 K_2O , 0.02 TiO_2 , 0.1 Fe_2O_3
Viscosity $\log(\eta, \text{dPa}\cdot\text{s or Poise}) = A + B / (T \text{ in } ^\circ\text{C} - T_0)$	550–1450°C: A = -2.309 B = 3922 $T_0 = 291$	550–1450°C: A = -2.585 B = 4215 $T_0 = 263$
Glass transition temperature, T_g, °C	573	564
Coefficient of thermal expansion , ppm/K, ~100-300°C	9	9.5
Density at 20°C, g/cm ³	2.52	2.53
Refractive index n_D at 20°C	1.518	1.520
Dispersion at 20°C, $10^4 \times (n_F - n_C)$	86.7	87.7
Young's modulus at 20°C, GPa	72	74
Shear modulus at 20°C, GPa	29.8	29.8
Liquidus temperature , °C	1040	1000
Heat capacity at 20°C, J/(mol·K)	49	48
Surface tension , at ~1300°C, mJ/m ²	315	
Chemical durability , Hydrolytic class , after ISO 719 ^[2]	3	3...4
Critical stress intensity factor , ^[6] (K_{IC}), MPa·m ^{0.5}	?	0.75

Rispetto ai nitrati gli acetati entrano nel reticolo a temperature notevolmente più basse. Tra 400 e 500°C, si ha una pirolisi che porta alla formazione dell'ossido desiderato puro. Si può, eventualmente, ricorrere a un ulteriore riscaldamento a temperature più elevate per permettere la rimozione delle ultime tracce di residui organici. Se si riscalda rapidamente, si possono produrre schiume o avere intrappolamento di residui carboniosi.

Anche se più facili da incorporare, i nitrati si eliminano a temperature più elevate lasciando porosità e microstruttura meno omogenea. Nel caso della sintesi con nitrati, si devono considerare le seguenti temperature caratteristiche per la scelta dei parametri degli stadi di essiccamento e di calcinazione:

- 145°C: rimozione di acqua con picco endotermico
- 230°C: deidratazione $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- 415°C: decomposizione precursori organici
- 529°C: inizio decomposizione nitrati
- 630°C: decomposizione $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CaO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- 700 – 900°C: decomposizione $2\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + 2\text{NO} + 1,5 \text{O}_2$.

4.4.3 Sintesi in assenza di alcool come solvente

Nonostante la trattazione effettuata nel capitolo precedente sul ruolo del solvente per omogeneizzare la soluzione e formare il *sol*, è necessario fare una precisazione che porta a una sintesi alternativa. Un'elevata quantità di alcool causa molti problemi nella fabbricazione, soprattutto di materiali massivi, perché richiede una totale evaporazione e genera, di conseguenza, un elevato ritiro con formazione di vere e proprie cavità fino a una eventuale rottura del materiale.

Esiste la possibilità di realizzare un monolito senza l'impiego iniziale di alcool come solvente, per due motivi [42]: la prima è l'efficienza della reazione che avviene all'interfaccia tra acqua e alcossido, anche se non c'è agitazione; la seconda è la produzione di solvente durante l'idrolisi.

Poco dopo l'inizio della reazione, il sistema diventa omogeneo e all'interfaccia si verifica un meccanismo interessante: l'iniziale rilascio di molecole di alcool porta a definire un limite tra le fasi presenti che, man mano, diventa sempre più diffuso e permette una maggiore concentrazione di molecole di alcossisilano di reagire. Intanto, aumenta anche la concentrazione dell'alcool e questo meccanismo continua nel tempo, procedendo con le tipiche reazioni del processo sol-gel.

La struttura dello *xerogel* preparato senza aggiungere alcool all'inizio della sintesi e quella del materiale sintetizzato in presenza di solvente organico non presentano sostanziali differenze. Il sistema bifasico, in questo caso, risponde con una variazione di parametri di reazione, ossia l'alcossido di silicio reagisce molto lentamente. L'aggiunta di ioni H^+ accelera la velocità di reazione e, così, diminuisce il tempo di transizione da sistema bifasico a monofasico e ciò corrisponde all'aumento del rapporto tra acqua e alcossido. Ad esempio, se si aggiungono 3.26 ml di acqua a 6.75 ml di TMOS (tetrametilortosilano) (acqua/alcossido = 1:4) e il sistema a due fasi è agitato per 15 min, viene rilasciata una quantità sufficiente di metanolo per formare un *sol* omogeneo, che continua a reagire e gelifica dopo 3-3.5h [42].

4.4.4 La criticità dello stadio di essiccamento e degli stadi successivi

L'essiccamento è lo stadio più critico nel caso di materiali massivi in quanto può portare a rottura del materiale. Un espediente per evitare questo problema è l'introduzione di un polimero organico in una o due fasi nella matrice sol-gel, come il glicerolo, o ad esempio la DMF (dimetilformammide) [43], generando così un materiale ibrido organico-inorganico.

Per mantenere integro il gel, deve esserci una distanza interparticellare media il cui valore di soglia non deve essere oltrepassato. Nel caso del reticolo di silice, l'integrità si raggiunge in base al grado e alla natura della polimerizzazione, a seconda che essa sia

lineare o reticolata, a seconda della concentrazione dei gruppi alchilici e idrossidi rimasti, della distribuzione e della posizione di questi ultimi gruppi nella struttura del reticolo.

A tal proposito, è meglio avere i gruppi organici nelle terminazioni delle catene che come ponti tra i componenti, altrimenti la struttura si rompe.

Si deve fare notevole attenzione all'effetto elettrolitico del composto aggiunto. La forza ionica è un parametro fondamentale, in questo caso. Gli acetati sono una sorgente elettrolitica debole, mentre i nitrati sono una sorgente elettrolitica forte ed è per questo che si riesce a incorporare una quantità minore di cationi in questo caso.

L'acetato non si elimina durante la sintesi, ma riscaldando tra 300 e 400°C. L'eccesso di acqua permette la densificazione vicino alla T_g e converte la materia residua organica in alcool e promuove la reticolazione.

La superficie del materiale è più compatta e omogenea poiché si ha un'unione interparticellare forte con meno spazio tra le particelle, una morfologia regolare e nucleazione omogenea.

Si può verificare con un'analisi combinata SEM - EDS che la resa inorganica è minore di quella organica.

Subito dopo o durante l'essiccamento, possono essere effettuati i cosiddetti trattamenti di post-sintesi.

Se ci si aspetta di ottenere materiali puramente inorganici, i gel devono essere riscaldati in aria o in atmosfera inerte a temperature non troppo alte per rimuovere gruppi residui organici e composti aggiunti deliberatamente durante la sintesi come i DCCA (Drying Control Chemical Additives), ossia componenti che generano pori o *templates*.

C'è la possibilità di produrre materiali ibridi in una certa quantità, collegando gruppi organici o frammenti polimerici. Dopo il processo sol-gel, la parte organica del doppio reticolo si forma in un processo separato, attraverso le reazioni del gruppo pendente organico R' , come reazioni di polimerizzazione o di addizione. Questo può essere indotto con trattamenti termici o fotochimici del gel.

È necessario conoscere i punti di ebollizione di tutti i componenti che intervengono nella sintesi, perché si deve tener conto della volatilità degli alcossidi, come si vede in Figura 4.13, soprattutto in sistema aperto. Eventualmente, si può ricorrere a un sistema con aperture controllate e piccole, forando il tappo.

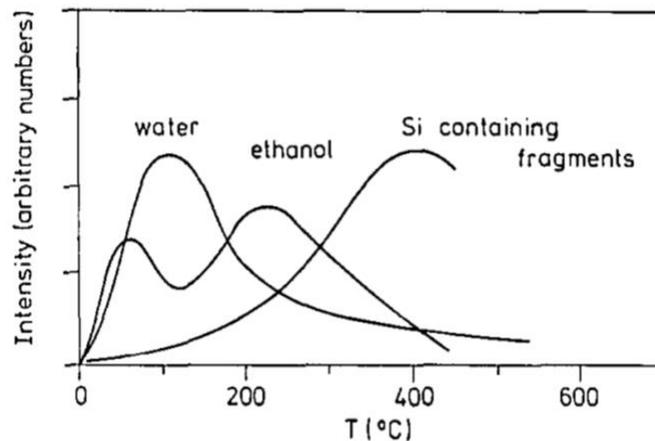


Figura 4.13: Specie volatili individuate con analisi spettroscopiche di massa di un cocondensato $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_3/\text{SiO}_2$ (fonte: Schimdt, 1988)

Intorno alla temperatura di 150-200°C, si ha la formazione di alcool, per successiva condensazione. Questa reazione può influenzare la composizione e l'omogeneità del sistema. Sono proprio i bassi punti di ebollizione dei componenti di sintesi che portano alla formazione dei composti volatili. Si ottiene un basso contenuto di acqua e un'alta diluizione con alcoli come solventi.

La reazione dei gruppi $\text{Si}(\text{OR})_4$ è incompleta e lenta. Si ha un'evaporazione di monomeri non completamente consumati durante l'essiccamento e trattamenti termici successivi che porta a una notevole diminuzione della resa di reazione. Per prevenire tale fenomeno, è opportuno scegliere adeguatamente il precursore e le condizioni di reazione. La composizione originale cambia a causa della formazione di specie volatili o parzialmente volatili, intermedi di reazione e reazioni inverse, anche durante un eventuale lavaggio del sistema.

Si trovano numerosi gruppi silanolicci ($\text{Si} - \text{OH}$) nel sistema. In presenza di questi gruppi appena si forma il gel, la sua superficie può essere modificata attraverso gruppi funzionali organici. Successivamente, avviene la deidrossilazione del gruppo silanologico con cui si ha rilascio delle molecole di acqua per condensazione dei gruppi ($\text{Si} - \text{OH}$) e la formazione dei gruppi silossanici ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$).

Si vuole cercare di ottenere una distribuzione omogenea dei componenti durante la gelificazione, indipendentemente dalla forma del materiale (polvere, film o monolito).

Si può avere cristallizzazione a temperature molto elevate, oltre i 900°C e c'è il rischio anche di una separazione di fase. Questi fenomeni sono disomogeneità riscontrabili o nella sintesi o, spesso, introdotte con i trattamenti termici successivi. Infatti, la vera sfida è ottenere un gel amorfo.

Quando il sistema arriva sopra la temperatura del liquido, si può fare una previsione piuttosto precisa sulla formazione o meno di un vetro stabile. Il problema sta nel fatto che non tutti i formatori del vetro sono altrettanto eccellenti formatori di gel.

La cristallizzazione dipende dalla velocità di raffreddamento e nucleazione e può essere estremamente lenta. Evitare la cristallizzazione di singole fasi differenti durante la formazione del gel è un prerequisito per sintetizzare polveri ceramiche multicomponenti

altamente reattive. Le condizioni chimiche dell'ambiente di reazione e lo stato di coordinazione del gel sono fattori fondamentali. L'aggiunta di specie ioniche può alterare e cambiare la stabilità del *sol*, portando alla precipitazione delle strutture differenti del gel. Il processo di formazione del gel dipende dalla chimica applicata e, soltanto in secondo luogo, dall'abilità dei formatori del reticolo a realizzare un network inorganico.

È utile tener sempre in considerazione i componenti di reazione, il solvente, il tipo di precursore, la composizione, le condizioni di reazione come pH e temperatura, i formatori di complessi e la sequenza di aggiunta di composti differenti.

Prima di procedere con l'essiccamento è necessario tener conto dei cambiamenti chimico-fisici che avvengono alle seguenti temperature caratteristiche [9]:

- a $T < 130^{\circ}\text{C}$, si ha adsorbimento fisico dell'acqua e, in caso di catalisi in due step, si ha intrappolamento dell'ammoniaca residua;
- a $T = 130 - 320^{\circ}\text{C}$, si verifica il rilascio dell'acqua, dell'ammoniaca e di una minima quantità di etanolo dai pori;
- a $T = 320 - 540^{\circ}\text{C}$, si ha deidrossilazione del gruppo silanico e degradazione del TEOS e degli acetati;
- a $T = 540 - 900^{\circ}\text{C}$, continua la deidrossilazione dei gruppi silanici e si ha ultima degradazione del TEOS.

4.4.5 Applicazioni

Le fibre ottiche hanno avuto un crescente sviluppo negli ultimi quindici anni, soprattutto per quanto riguarda la flessibilità nel dopaggio del core ed il controllo della microstruttura della fibra. Si utilizza il processo sol-gel per la produzione della maggior parte dei materiali per le fibre e, di recente, è stato messo a punto un metodo con silice in forma granulare per l'assemblaggio della preforma. Quest'ultimo consente di raggiungere una flessibilità senza precedenti, rispettando la geometria delle fibre. Si realizza un prototipo rapido di fibra, impiegato per filare le fibre senza il passaggio della vetrificazione ma direttamente da tubi di silice riempiti in modo opportuno con silice in forma granulare. Si inizia da una miscela di ossidi dei componenti con cui si desidera fabbricare la fibra. Grani grossolani di silice pura sono miscelati con polvere fine di dopante come, ad esempio ossidi di terre rare o ossidi di metalli di transizione e con polvere di co-dopante come ossido di alluminio Al_2O_3 o di germanio GeO_2 . [44] Poiché potrebbero essere presenti microbolle o disomogeneità tipiche del vetro, si ricorre a ripetuti passaggi di fusione e macinazione per la silice in forma granulare per aumentarne l'omogeneità.

È utile combinare i vantaggi strutturali di tale metodo con quelli del processo sol-gel elencandoli come segue:

- si produce il materiale di base con il processo sol-gel, introducendo i dopanti a livello granulare;
- si effettua un processo a posteriori per ottenere le distribuzioni granulometriche desiderate. Una dimensione di grano nel range dei $100\ \mu\text{m}$ è favorevole e così quando si introduce la preforma nel forno si ha fuoriuscita dei componenti indesiderati, ottenendo prototipi di fibre di qualità elevata;
- la combinazione del processo sol-gel con il metodo con silice in forma granulare permette di avere un buon controllo sull'indice di rifrazione del materiale.

La produzione del *pellet* di vetro di 1-2 cm con la miscela suddetta di ossidi può essere una delle forme di materiali all'interno del tubo piccolo. È possibile introdurre anche una barra solida come alternativa, come si vede in Figura 4.14. Un tubo di silice più piccolo è

riempito con silice dopata in forma granulare e un tubo di silice più grande è riempito con della silice in forma granulare pura non dopata.

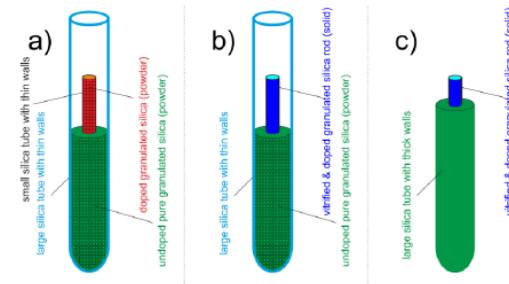


Figura 4.14: Tecnica della polvere in tubo (a) per *core* di barre di vetro con *cladding* della preforma in silice pura in forma granulare (b) o solida (c) (fonte: Sönke Pilz et al., 2017)

Si evidenzia in Figura 4.15 la differenza tra il metodo con lo stadio di vetrificazione e quello in cui si realizza il prototipo senza ricorrere alla vetrificazione.

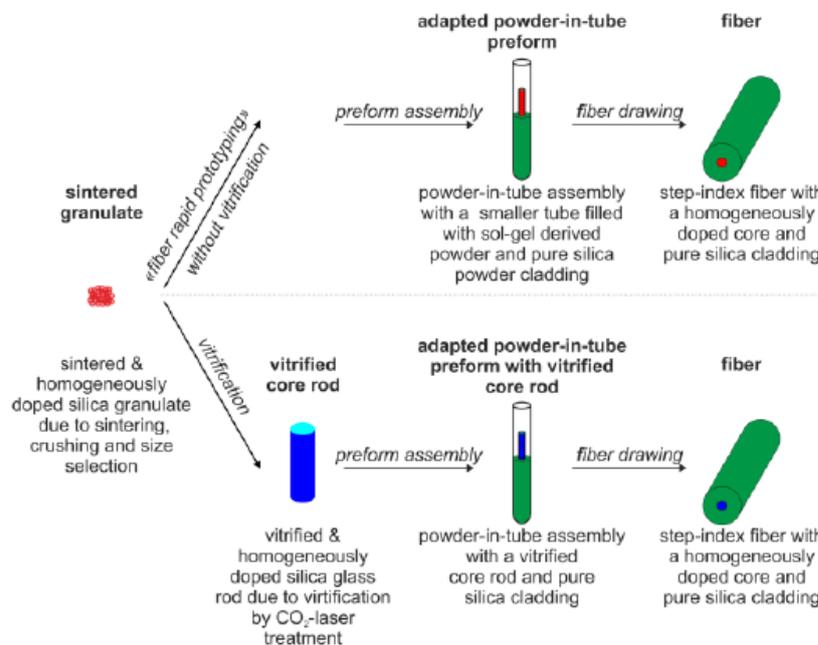


Figura 4.15: Panoramica sull’assemblaggio delle preforme, filatura delle fibre e vetrificazione aggiuntiva (fonte: Sönke Pilz et al., 2017)

Se si decide di ricorrere a un passaggio di vetrificazione aggiuntiva, è possibile vetrificare il granulato di silice in una barra di vetro di diametro fino a 5 mm, come l’esempio in Figura 4.16.

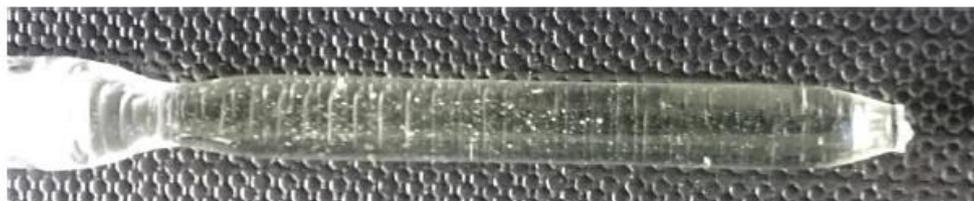


Figura 4.16: *Core* di barra di vetro dopo trattamento di vetrificazione (diametro < 5mm) (fonte: Sönke Pilz et al., 2017)

5. Parte sperimentale

5.1 Sintesi e caratterizzazione delle nanoparticelle

Per la sintesi delle nanoparticelle sono stati utilizzati i seguenti composti:

- TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) come precursore della SiO_2 (99.99%, Aldrich)
- Etanolo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (99.99%, Aldrich)
- Idrossido di ammonio NH_4OH (28%, Aldrich)
- Acqua milli-Q
- Acido nitrico (HNO_3 65%, Aldrich)
- Nitrato di calcio ($\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (99.9%, Aldrich) come precursore di CaO
- Nitrato di neodimio ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ($\geq 99.9\%$, Aldrich)
- Tetra (n-butil) titanato ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) (97%, Aldrich) come precursore di TiO_2
- Acetato di erbio ($\text{Er}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

5.1.1 Nanoparticelle di SiO_2

La sintesi delle nanosfere di silice procede attraverso una modifica del metodo di Stöber come presentato in [45], con un rapporto variabile tra acqua (x ml, con $x = 0, 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 45$) e etanolo ($(50 - x)$ ml), utilizzando TEOS come precursore e una soluzione di NH_4OH come catalizzatore basico e acqua milli-Q. Il metodo risulta essere molto semplice ed efficace per la sintesi delle nanoparticelle e la presenza di NH_4OH favorisce la sfericità delle nanoparticelle di SiO_2 . Partendo da una quantità definita di TEOS (3 ml) e di soluzione di NH_4OH (6 ml), si sceglie di utilizzare 40 ml di acqua e 60 ml di etanolo come solventi. Negli esperimenti effettuati, partendo da questi reagenti si è variato soltanto il rapporto acqua/etanolo secondo le quantità sopra riportate.

La soluzione viene messa sotto agitazione per un'ora a temperatura ambiente per garantirne l'omogeneità. Non sono state rilevate evidenti modifiche di aspetto della sospensione, ad eccezione di una colorazione bluastra che ci si attendeva in quanto riportata da esperimenti precedenti presenti in letteratura.

Una volta effettuata la sintesi, dopo il tempo stabilito, si procede ad una caratterizzazione microstrutturale con microscopio elettronico a scansione (SEM), di cui le immagini riportate nelle seguenti Figura 5.1, Figura 5.2 e Figura 5.3 sono riferite alla sintesi con 60 ml di etanolo e 40 ml di acqua della sospensione mantenuta in agitazione per un'ora.

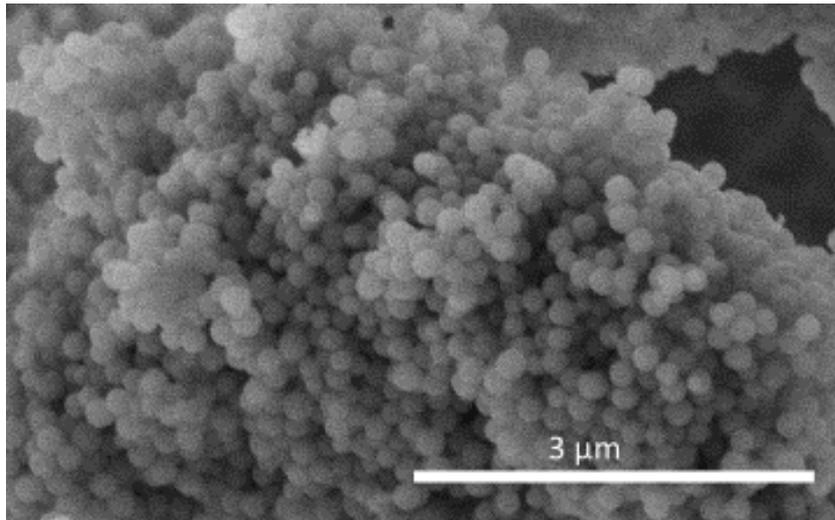


Figura 5.2: Immagine al SEM a 30000X delle nanoparticelle di SiO₂

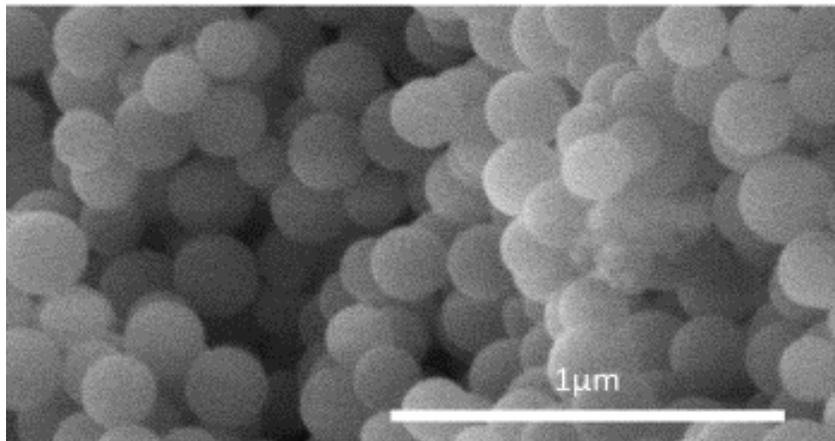


Figura 5.2: Immagine al SEM a 85000X delle nanoparticelle di SiO₂

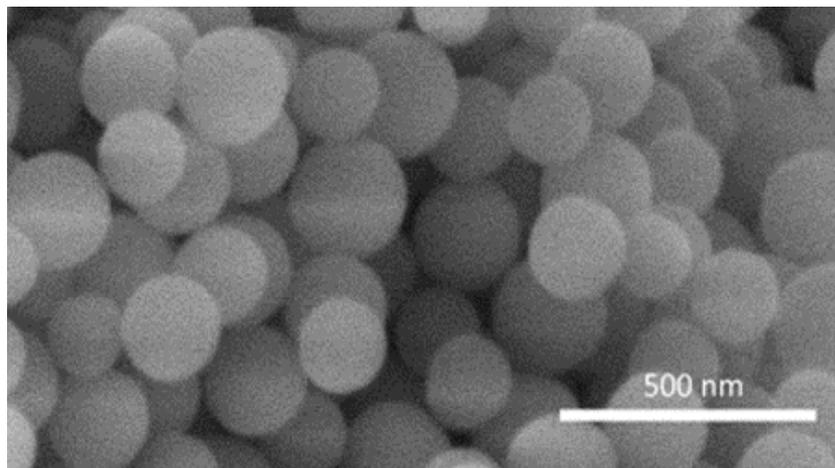


Figura 5.3: Immagine al SEM a 120000X delle nanoparticelle di SiO₂

Dalle immagini al SEM, sono apprezzabili la sfericità e l'omogeneità elevata delle nanoparticelle la cui taglia risulta essere intorno ai 200 nm. La facilità di tale metodo di sintesi permette di avere a disposizione una quantità notevole di nanoparticelle, dopo soltanto un'ora di reazione. Presentano caratteristiche e proprietà tali da essere impiegate subito dopo la sintesi.

5.1.2 Nanoparticelle di SiO₂-CaO (75%-25%) dopate con Nd³⁺(1%)

Dopo la sintesi di nanoparticelle di silice pura, sono state sintetizzate nanoparticelle a base di silice aventi nel reticolo del calcio, introdotto sotto forma di ossido. Anche in questo caso, la sintesi si basa sul metodo di Stöber modificato con due stadi catalitici [46]. Il primo in cui si idrolizza il TEOS fino alla produzione di un *sol* in ambiente acido (soluzione acquosa con HNO₃ (65%)) e il secondo in cui si ha condensazione fino alla gelificazione in ambiente basico (soluzione acquosa con NH₄OH (28%)). Per effettuare analisi in fotoluminescenza si aggiunge, come dopante, il neodimio Nd³⁺ sotto forma di nitrato, all'inizio della sintesi.

Dopo aver effettuato calcoli stechiometrici per ottenere la composizione stabilita prima della sintesi, si disperde il TEOS in una miscela di acqua milli-Q ed etanolo con una piccola quantità di HNO₃ aggiunta fino a ottenere un pH = 2. Dopo 1h di agitazione di questa sospensione (SOL 1) essa si preleva e si aggiunge, goccia a goccia, ad una soluzione di acqua contenente NH₄OH e etanolo (SOL 2) a pH = 11.5, mantenuta sotto agitazione vigorosa.

In seguito, si lascia dissolvere il CaNO₃ · 4H₂O in qualche ml di acqua milli-Q e la soluzione si lascia sotto agitazione per 20 h.

Si procede con una centrifugazione pura in centrifuga HERMLE alternata a lavaggio con etanolo e due volte con acqua.

Si effettua un essiccamento a 80°C per 24 h e, dopo aver trasferito la polvere in un becker di vetro, si porta a compimento il processo con lo stadio finale di calcinazione a 800°C per 2 h.

Se per la sintesi i parametri fondamentali sono il pH, il volume di solvente e il rapporto molare TEOS/H₂O/etanolo, per i trattamenti post-sintesi sono decisivi la temperatura di essiccamento e quella di calcinazione e il tempo di mantenimento. Il campione assume colorazione bianca a fine processo e si effettua una caratterizzazione microstrutturale per riscontrare l'effettiva presenza di nanoparticelle prima e dopo la calcinazione, con analisi al microscopio FE-SEM, come riportato in Figura 5.4, Figura 5.5.

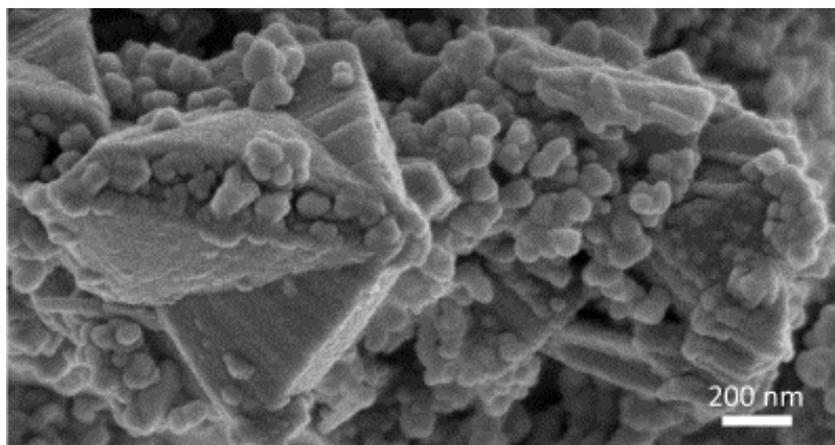


Figura 5.4: Immagine al FE-SEM delle nanoparticelle di SiO₂-CaO essiccate a 100000X

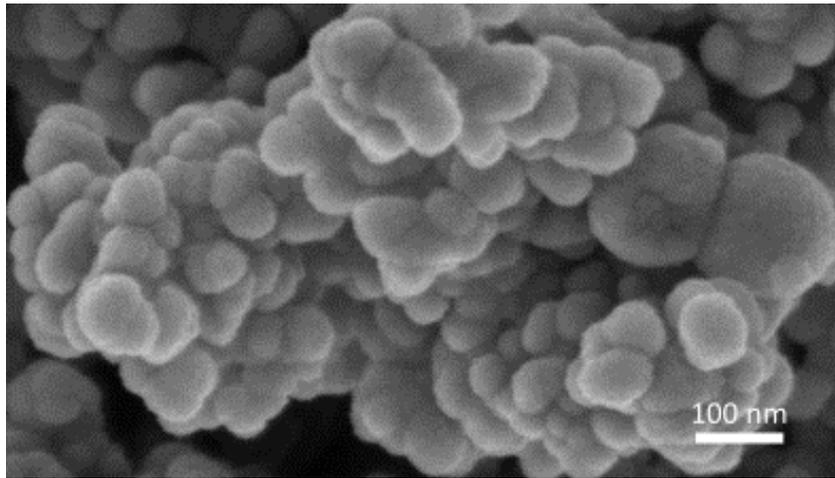


Figura 5.5: Immagine FE-SEM delle nanoparticelle di SiO₂-CaO essiccate a 250000X

Nelle immagini 5.4 e 5.5 sono evidenti degli addensamenti di materiale riconducibili a escrescenze massive di forma geometrica regolare dovute ad una possibile cristallizzazione iniziata per la presenza di calcio. Le nanoparticelle intorno all'escrescenza presentano una forma sferoidale anche se si nota un'aggregazione delle stesse in strutture dalla superficie corrugata.

L'analisi SEM di cui si riportano le immagini in Figura 5.6 e Figura 5.7 delle nanoparticelle dopo la calcinazione a 800°C presentano un aspetto differente.

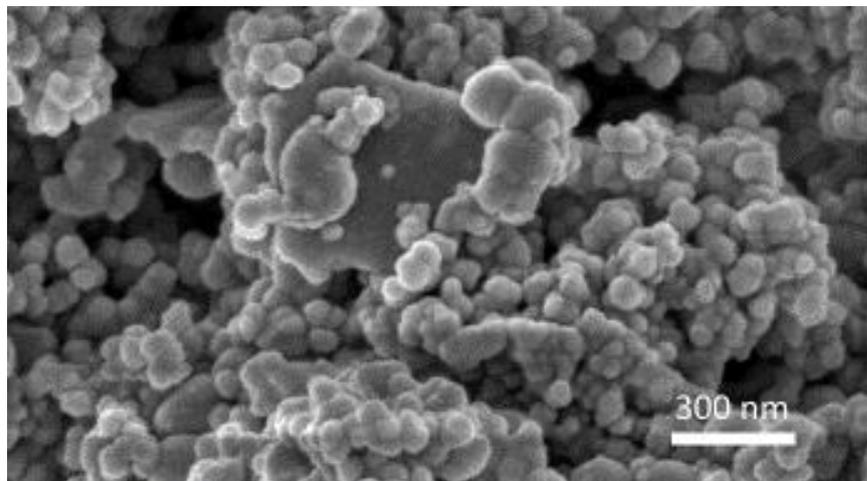


Figura 5.6: Immagine al FE-SEM a 100000X delle nanoparticelle SiO₂-CaO calcinate a 800°C per 2 h

Infatti, nelle particelle che hanno subito il trattamento di calcinazione si può notare la presenza di un elevato numero di particelle più piccole, che potrebbero inglobarsi a quelle più grandi, dando luogo alla maturazione di Ostwald. Tale processo si può intravedere con una perdita di limiti netti delle nanoparticelle e una formazione di colli che denota un processo fisico di sinterizzazione in atto.

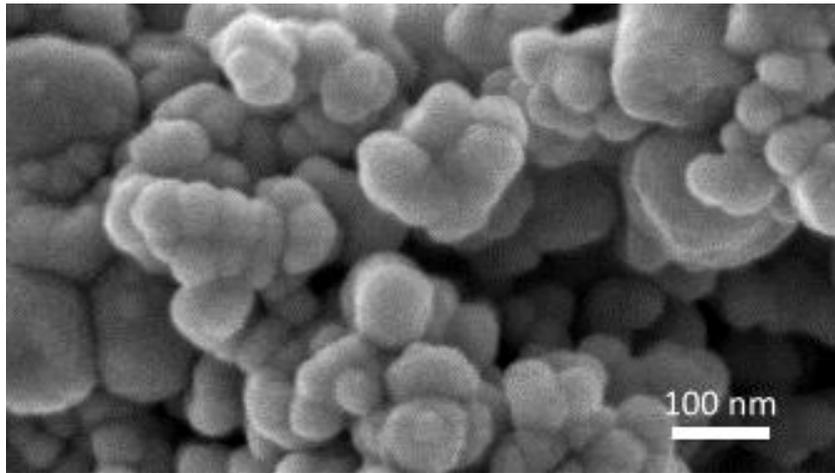


Figura 5.7: Immagine al FE-SEM a 250000X delle nanoparticelle SiO₂-CaO calcinate a 800°C per 2 h

Data la disomogeneità del campione su scala nanometrica, dovuta presumibilmente alla presenza di CaO che genera domini cristallini, è utile ricorrere ad un'analisi combinata SEM – EDS (Spettrometria per Dispersione di Energia). La sonda EDS permette di effettuare un'analisi qualitativa puntuale per rilevare la presenza del calcio e del silicio in un determinato punto in scala nanometrica. In questo caso, dalla microanalisi puntuale si estrae lo spettro presentato in Figura 5.8, con cui si può dimostrare l'effettiva presenza di silicio, in quantità maggiore rispetto al calcio, come si vede dai risultati in Tabella 5.1, sebbene riferita a un particolare punto del campione scelto arbitrariamente.

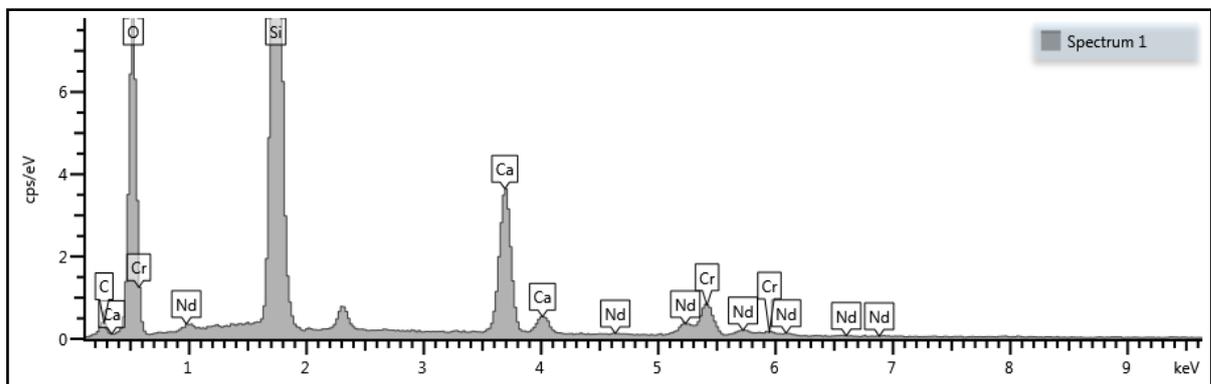


Figura 5.8: Spettro estratto dalla microanalisi puntuale con sonda EDS

Tabella 5.1: Microanalisi chimica puntuale delle nanoparticelle dopo calcinazione a 800°C

Element	Wt%	Wt% Sigma
C	7.22	0.55
O	53.66	0.46
Si	27.29	0.27
Ca	8.63	0.13
Nd	3.19	0.21
Total:	100.00	

5.1.3 Nanoparticelle di TiO₂ dopate con Er³⁺ (2%)

La sintesi delle nanoparticelle di titania prevede l'utilizzo di un metodo completamente diverso rispetto a quelle di silice, caratterizzato da riscaldamento a 90°C a refluxo. [47]

Il precursore tetra (n-butil) titanato (Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄) viene disciolto in 100 ml di etanolo e, poi, aggiunto, goccia a goccia, ad una miscela di 2 ml di acqua distillata, 100 ml di etanolo e 1,116 g di acetato di erbio (Er(CH₃CO₂)₃). Il processo si effettua in un pallone a tre colli con termometro, apparecchiatura per refluxo, illustrata nella Figura 5.9, e agitatore. Una volta che l'aggiunta è stata completata, si forma una soluzione bianca. La soluzione viene riscaldata a refluxo a temperatura di 90°C e la miscela si mantiene sotto refluxo per 24 h. Si procede con una centrifugazione dei precipitati ottenuti con etanolo per almeno due volte, si deve effettuare un controllo costante della soluzione dopo ogni lavaggio e centrifugazione, e decidere così il numero di volte in cui procedere. I precipitati, poi, vengono sottoposti a essiccazione a 85°C per 24 h. Il campione ha assunto una colorazione giallo paglierino, come visibile dalla Figura 5.10, come si può vedere e, come ultimo stadio, subisce una calcinazione a 800°C per 2h.



Figura 5.9: Apparecchiatura per la sintesi con riscaldamento a refluxo delle nanoparticelle di TiO₂



Figura 5.10: Aspetto giallo paglierino delle nanoparticelle di TiO₂ dopo l'essiccazione a 85°C

Si effettua la caratterizzazione microstrutturale con FE-SEM, si nota una dimensione di qualche μm , contrariamente a quanto ci si poteva attendere, distinguendo tra particelle di titania essiccate (Figura 5.11) e calcinate (Figura 5.12).

Nelle immagini al FE-SEM, si nota la presenza di componenti quasi sferici formati dall'assemblaggio di particelle da cui fuoriescono escrescenze a forma di bastoncino ben definite, del tutto assenti dopo lo stadio a 85°C in Figura 5.11. Sono stati effettuati trattamenti anche a 900°C e 1000°C in Figura 5.12: si nota un aumento della dimensione dei cristalliti, man mano che si procede a temperature sempre più elevate

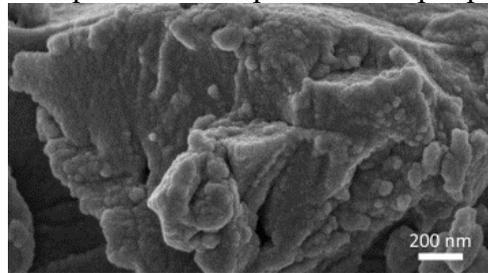


Figura 5.11: Immagine al FE-SEM a 100000X delle nanoparticelle di TiO_2 dopo essiccamento a 85°C per 24h

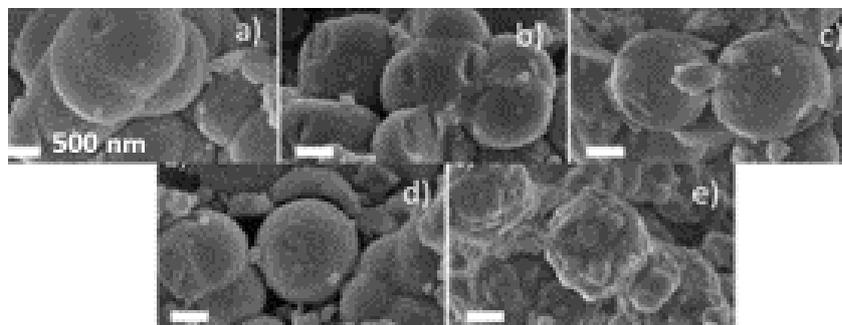


Figura 5.12: Immagini al FE-SEM a 100000X delle particelle di TiO_2 dopate con 2% mol di erbio dopo essiccamento a), calcinate a 700 b), 800 c), 900 d) e 1000°C e) per 2h

Si verifica la presenza di domini cristallini con analisi XRD, confrontando le particelle di TiO_2 non dopate con quelle dopate con 0,5%, 2%, 5%, 10%, 14,3% mol (costruzione della spezzata sul diagramma ternario in Figura 5.14 di erbio e si riporta lo spettro che evidenzia la presenza della fase cristallina dell'anatasio A, del rutilo R e del pirocloro P, come in Figura 5.15:

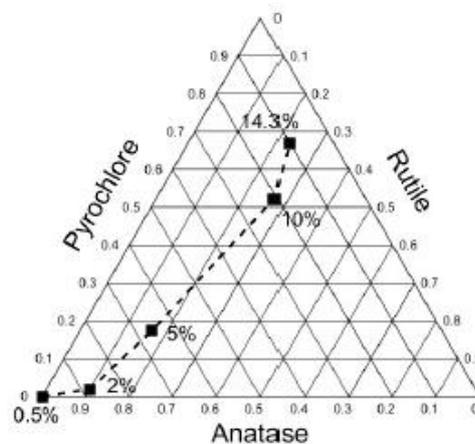


Figura 5.13: Diagramma ternario tra le tre fasi cristalline: anatasio, rutilo e pirocloro (fonte: Davide Janner et al, 2018)

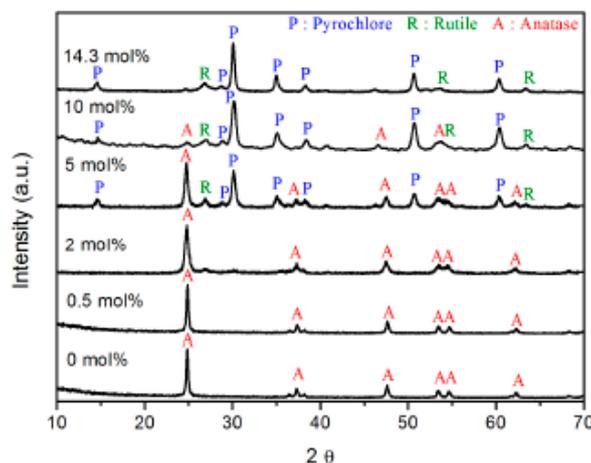


Figura 5.14: Spettro XRD delle particelle TiO_2 non dopate, dopate con 0.5%, 2%, 5%, 10% e 14.3% mol di erbio e calcinate a 800°C per 2h (fonte: Davide Janner et al, 2018)

5.2 Sintesi e caratterizzazione dei campioni massivi

Nella seconda parte del lavoro in laboratorio, si decide di trasferire e ampliare la ricerca sul processo sol-gel con prove sperimentali finalizzate alla produzione di materiali vetrosi massivi.

Si parte dalla definizione di una precisa composizione (wt%) di vetro da raggiungere: SiO_2 (75%) – Na_2O (15%) – CaO (10%).

I componenti utilizzati nelle prove sperimentali sono:

- TEOS ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) come precursore della SiO_2 (99.99%, Aldrich)
- Etanolo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (99.99%, Aldrich)
- Metanolo (CH_3OH) (99.8%, anidro, Aldrich)
- Soluzione ammoniacale (NH_3) (28%, Aldrich)
- Acqua milli-Q
- Acido nitrico (HNO_3) (65%, Aldrich)
- Acido cloridrico (HCl) (37%, Aldrich)
- Acido acetico glaciale (CH_3COOH , 99,7%, Aldrich)
- Acetato di sodio (NaCH_3COO , Aldrich)
- Acetato di calcio ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Nitrato di calcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (99.9%, Aldrich) come precursore di CaO
- Nitrato di sodio (NaNO_3) (99,95%, Aldrich)
- Idrossido di sodio (NaOH) (98%, Sigma)

Il passaggio seguente è selezionare il rapporto molare R_w tra TEOS e acqua, adatto al materiale che si vuole ottenere calcolando quantità stechiometriche richieste di: TEOS, acqua, etanolo e catalizzatore.

Nel corso degli esperimenti, si effettua la variazione di uno o più parametri fondamentali contemporaneamente, analizzando i risultati con caratterizzazioni ed osservazioni sperimentali, procedendo verso la definizione di un metodo di sintesi stabile e robusto.

5.2.1 Prima procedura di sintesi per vetri soda-lime

Il primo campione (EM1) viene preparato in un becker di vetro per realizzare 2 g di vetro.

Si procede attraverso gli stessi passaggi utilizzati per la sintesi delle nanoparticelle SiO₂ – CaO, partendo da un rapporto molare molto elevato, a partire da due soluzioni in due stadi catalitici, il primo acido e il secondo basico, secondo la sequenza che segue:

- 1) preparazione della SOL 1 (TEOS: H₂O:C₂H₅OH: HNO₃) e agitazione per 1h dopo aver fissato:
 - il rapporto molare tra H₂O/C₂H₅OH = 30/20,
 - la quantità di catalizzatore HNO₃ (65%) fino a raggiungere il pH = 2,
 - la quantità di TEOS da introdurre;
- 2) preparazione della SOL 2 (H₂O: C₂H₅OH: NH₃) dopo aver stabilito:
 - il rapporto molare tra H₂O/C₂H₅OH = 40/60,
 - la quantità di catalizzatore NH₃ (28%) 2M fino a raggiungere pH = 12;
- 3) aggiunta, goccia a goccia, della SOL 1 alla SOL 2;
- 4) aggiunta di NaCH₃COO
- 5) aggiunta di Ca(CH₃COO)₂

Nella Tabella 5.2 e Tabella 5.3 seguenti vengono riportate le quantità dei componenti da aggiungere, ipotizzando di voler ottenere 2 g di vetro, dopo i calcoli stechiometrici:

Tabella 5.2: Quantità dei componenti necessari per la produzione del vetro necessari per il calcolo delle quantità dei precursori

	wt%	MW	mol	mol%	weight	theor.weight	mol
SiO ₂	75	60,0843	1,248	74,81	44,948	1,5	0,0250
Na ₂ O	15	61,9788	0,242	14,50	8,990	0,3	0,0048
CaO	10	56,0774	0,178	10,69	5,993	0,2	0,0036
tot			1,669		59,931		

Tabella 5.3: Quantità dei precursori da aggiungere per rispettare la composizione del vetro stabilita

	MW	purity	density	theor. weight.	theor.amm	
TEOS	208,33	99	0,933	2,600	2,787	ml
NaCH ₃ COO	82,03	99		0,397		g
Ca(CH ₃ COO) ₂ *H ₂ O	176,17	99	1,5	0,314		g

Dopo aver lasciato la soluzione sotto agitazione per tre giorni, si procede con la centrifugazione pura alternata a lavaggio per due volte con acqua distillata e due volte con etanolo, in modo da eliminare più acqua possibile prima dell'essiccamento. A questo punto la soluzione appare gelatinosa, come si nota dalla Figura 5.15.



Figura 5.15: Campione EM1 dopo la centrifugazione

La soluzione gelatinosa si trasferisce in un becker da 50 ml. Mentre si sta pesando il campione, si nota una diminuzione costante anche se di pochi mg, dovuta alla continua evaporazione dell'etanolo in corso, di cui si dovrà tenere conto nei trattamenti termici successivi, per evitare formazione di cavità che porterebbero a rottura del materiale. La temperatura fissata è per procedere a una prima evaporazione di solvente anche se una parte dell'acqua sarà ancora presente, a livello molecolare. Si procede con un primo essiccamento in forno Manfredi da temperatura ambiente fino a 80°C per 24 h con rampa di salita di 1°C/min. Il raffreddamento lento del campione fino a temperatura ambiente e il rapporto R_w , porta al seguente aspetto bianco, assunto dal campione presumibilmente diventato un vero e proprio ceramico, il giorno seguente, come si evidenzia in Figura 5.16.



Figura 5.13: Campione EM1 dopo il primo essiccamento a 80°C per 24 h

Dopo il primo essiccamento, il campione si presenta come una pasticca bianca circondato da polvere dello stesso colore. Dopo una settimana di invecchiamento a temperatura ambiente, si effettua un'analisi termica DTA, per vedere lo stato del campione e individuare le temperature caratteristiche. Si procede con la misura su 52 mg di campione con rampa di 5°C/min fino a 900°C. Lo strumento per analisi termica DTA, il crogiolo in platino e lo stato del campione a fine processo, sono rappresentati in Figura 5.17.



Figura 5.17: Strumento per analisi termica DTA con crogiolo e campione a fine processo

La curva, in Figura 5.18, rappresentativa delle temperature caratteristiche è caratterizzata da un picco esotermico in corrispondenza di 80°C, presumibilmente quando si verifica la prima evaporazione di una parte di solvente.

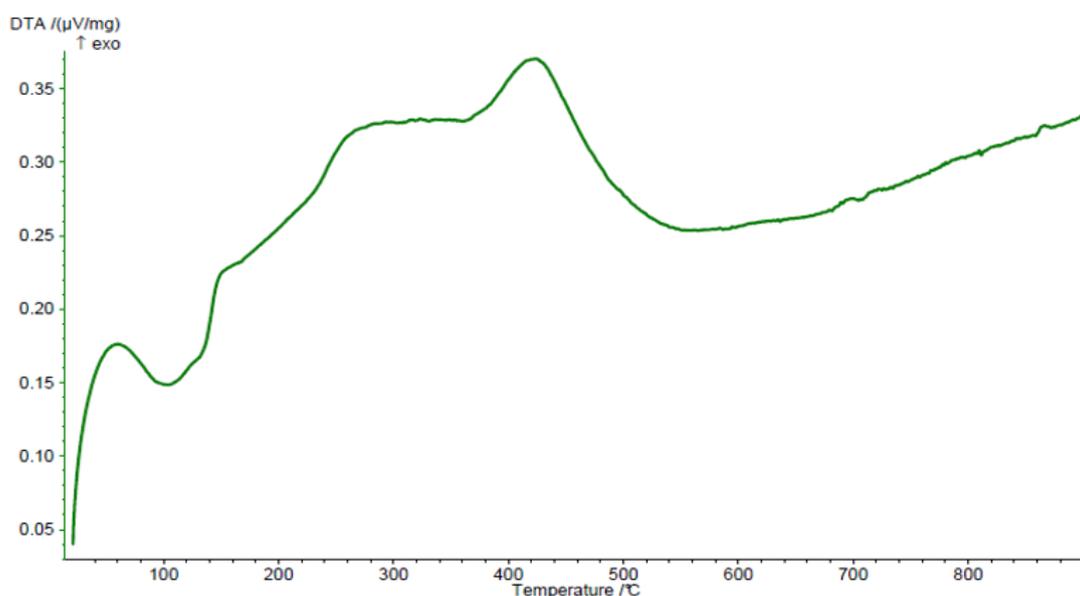
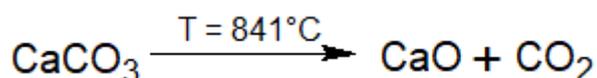
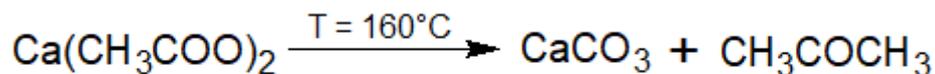


Figura 5.14: Curva DTA relativa al campione EM1

Si può osservare un cambiamento di pendenza di minore entità in corrispondenza dei 160°C, dovuta ad una reazione di decomposizione dell'acetato di calcio che dà luogo a carbonato di calcio che dissocia a 841°C, per dare ossido di calcio e anidride carbonica. Tale reazione potrebbe essere responsabile della comparsa di parti nerastre sul campione per pirolisi di composti carboniosi. Un altro picco esotermico si rileva intorno ai 424°C, coincidendo con la decomposizione dell'acetato di sodio. Di seguito, sono riportate le reazioni di decomposizione degli acetati.



La parte del campione in forma di pastiglia, dopo essere stata posizionata con attenzione in un crogiolo di allumina, subisce ulteriori trattamenti termici con rampa fissa di 1°C/min a 160°C per 2h, a 424°C per 2h, a 550°C per 1h e 600°C per 2h e discesa lenta a 1°C/min, come si riporta nel diagramma in Figura 5.17.

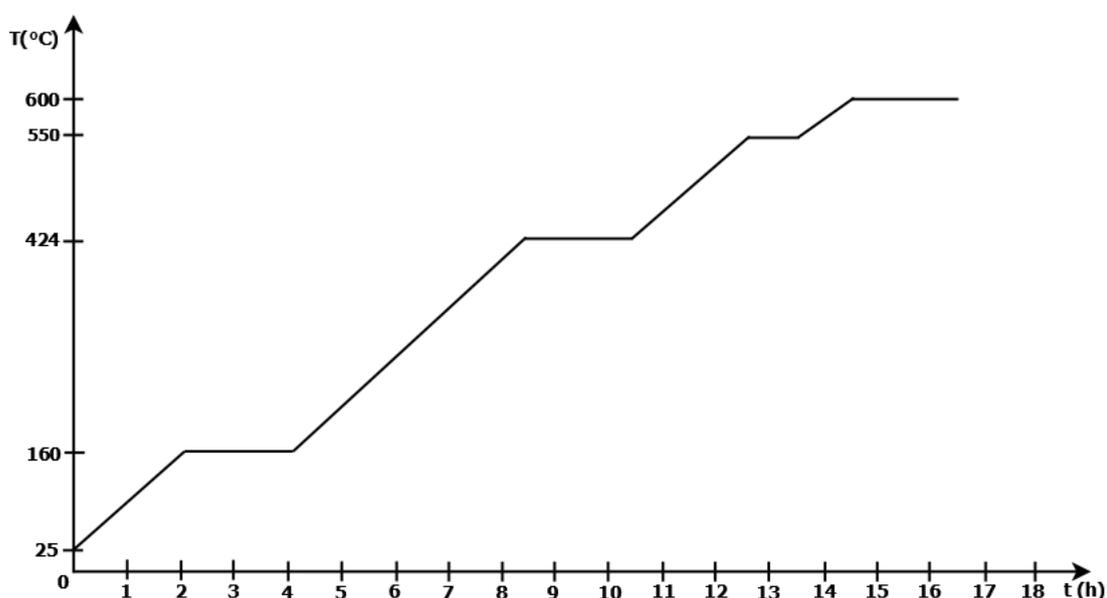


Figura 5.15: Rampa dei trattamenti termici in forno Manfredi dopo il primo essiccamento del campione EM1

La scelta delle temperature è regolata dalle reazioni di decomposizione degli acetati e dalla temperatura di transizione vetrosa che, nel caso di un vetro *soda lime* commerciale è compresa tra 564°C (*flat glass*) e 573°C (*container glass*).

Alla fine dei trattamenti termici, si estrae il campione dal forno e si nota una pirolisi dei composti carboniosi evidente, data la presenza di depositi nerastri sul crogiolo di allumina e la comparsa degli stessi sul campione stesso, come si osserva nelle seguenti Figura 5.20 del campione prima dei trattamenti e Figura 5.21 al termine del processo.



Figura 5.20: Campione EM1 prima dei trattamenti termici in forno Manfredi



Figura 5.21: Campione EM1 dopo i trattamenti termici di essiccazione e calcinazione in forno Manfredi con chiara comparsa di depositi nerastri presenti anche sul crogiolo

L'analisi microstrutturale al SEM, coadiuvata da quella con sonda EDS sono riportate nelle Figure 5.22 e 5.23 e nella Tabella 5.3. Si nota come non ci siano stati sostanziali cambiamenti. La presenza dei vari elementi è rilevata effettuando una mappatura puntuale per tracciare la zona considerata attraverso una mappa combinata come la seguente in Figura 5.24

L'intento di produrre un vetro non è stato raggiunto perché ci si trova davanti a un probabile materiale ceramico. Il monitoraggio dei passaggi dalla centrifugazione all'ultimo trattamento termico consente di apprendere il comportamento di un materiale che, come primo tentativo, è il risultato di un gel formato non dopo invecchiamento a temperatura ambiente, bensì durante lo stadio di centrifugazione e lavaggio. Si ha formazione del gel indotta da una estrazione di solvente portata oltre il limite necessario.

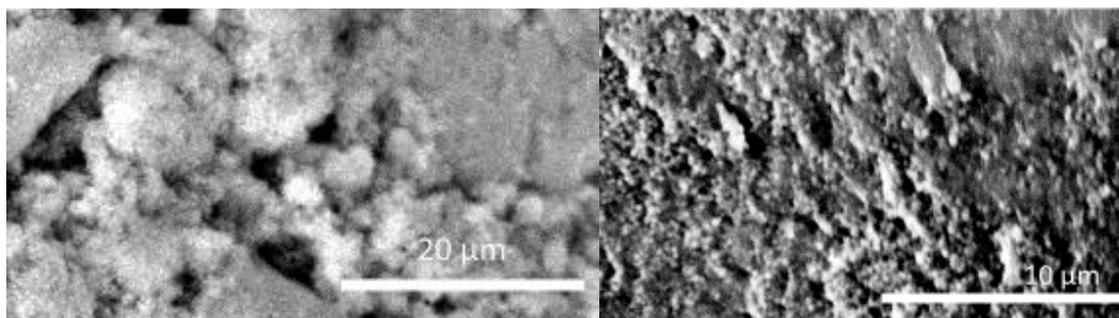


Figura 5.22: Immagini al SEM del campione EM1 dopo essiccamento a 3400X e alla fine dei trattamenti termici a 7700X

Tabella 5.4: Microanalisi chimica puntuale del campione EM1 dopo trattamenti termici

Element Symbol	Atomic Conc.	Weight Conc.	Oxide Symbol	Stoich. Conc.
C	61.88	52.96	C	93.62
O	33.90	38.65	O	
Si	2.41	4.83	Si	3.65
Na	1.31	2.15	Na	1.99
Ca	0.49	1.40	Ca	0.74

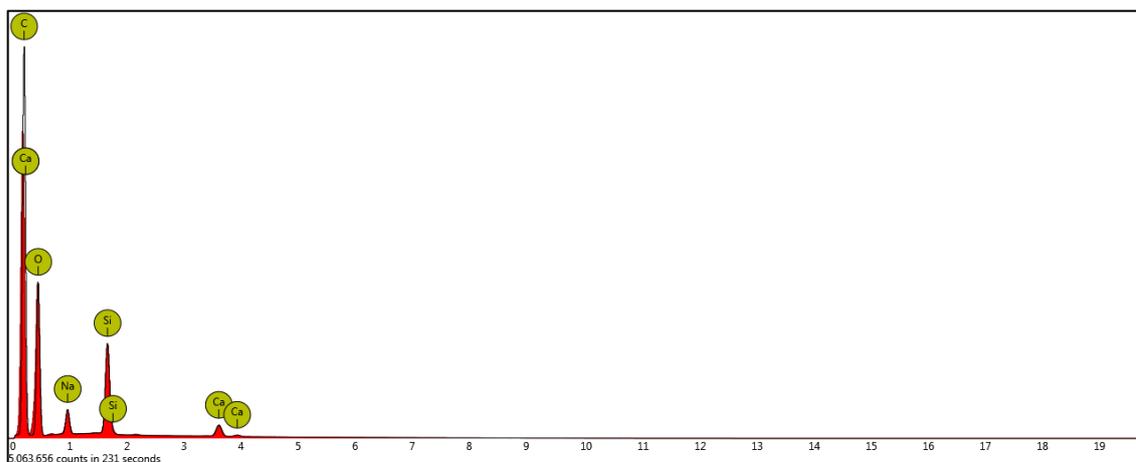


Figura 5.23: Spettro EDS del campione EM1 dopo trattamenti termici in cui si nota l'esigua presenza di sodio e un picco più marcato in corrispondenza del calcio

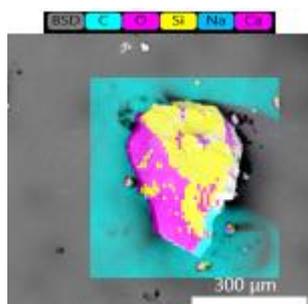


Figura 5.24: Mappa combinata degli elementi sovrapposti presenti nella zona considerata dalla sonda EDS riferita al campione EM1 dopo trattamenti termici

Come secondo tentativo di sintesi decide, di utilizzare un contenitore da 50 ml tipo Falcon chiuso in polipropilene, tipicamente utilizzato come contenitore di sostanze da sottoporre a centrifugazione. La scelta di cambiare il contenitore è dovuta alla riduzione del diametro del recipiente di reazione, alla capacità di aderire alle pareti per affinità chimica tra i precursori di sintesi e le pareti del recipiente, su cui per permettere una evaporazione naturale durante la sintesi si praticano dei fori della stessa dimensione e distanza tra loro. Si decide, così di sintetizzare, con la stessa procedura del precedente, un altro campione (EM2) per la produzione di 1g di vetro, variando il contenitore e la quantità aggiunta del catalizzatore basico ammoniacale nel secondo stadio di reazione.

La quantità di solvente prodotto, oltre che immesso all'inizio, è notevole e infatti, dopo la sintesi e la centrifugazione nelle stesse precedenti condizioni, durante il primo essiccamento a 80°C per 24h, si nota una eccessiva quantità di solvente residuo, come si osserva in Figura 5.25. La quantità di catalizzatore è un parametro decisivo per le proprietà del gel. Si decise così, di effettuare i seguenti esperimenti costantemente con un contenitore in polipropilene, per procedere in modo più controllato, variando un solo parametro di processo.



Figura 5.25: Campione EM2 prima e dopo il primo essiccamento

5.2.3 Dalle nanoparticelle al bulk con acido acetico come solvente e catalizzatore

L'analisi approfondita sul ruolo dei catalizzatori, sui parametri fondamentali del processo sol-gel e sulla sintesi dei monoliti ha portato a una scelta del rapporto $R_w = 4$, del catalizzatore e del solvente. [22] [48] L'acido acetico (CH_3COOH) glaciale e, quindi, senza presenza di acqua, con duplice ruolo di solvente e catalizzatore, è stato introdotto in un recipiente in polipropilene chiuso con tappo e sigillato con parafilm dopo l'introduzione dei componenti. Si aggiunge, subito dopo, esclusivamente al TEOS, in rapporto molare TEOS: $\text{CH}_3\text{COOH} = 1:4$. Essi sono entrambi allo stato liquido e si è ritenuto necessario utilizzare una cospicua quantità di acido acetico, per assolvere entrambe le funzioni. La scelta del rapporto molare pari a 4, si spiega con la reale possibilità di ottenere un materiale massivo in 3D, dopo l'analisi della letteratura, essendo un valore critico in cui si passa dalla sintesi di nanoparticelle all'evoluzione delle stesse verso uno xerogel monolitico [22].

In questo caso, non si aggiungono gli acetati di sodio e di calcio, ma si effettua una sintesi per avere esclusivamente un vetro a base silice, controllando pH e monitorando il tempo di gelificazione.

Per la produzione di 5 g di vetro, si procede nella sintesi in assenza di acqua come solvente. La soluzione (EM3) è inizialmente trasparente con pH tra valori di 5 e 6, misurato grazie a cartine tornasole a causa della difficoltà di utilizzo di un pHmetro in assenza di soluzione acquosa. Dopo poco più di 1h, l'aspetto è traslucido, indice di una possibile reazione di idrolisi in atto, come si osserva in Figura 5.26.

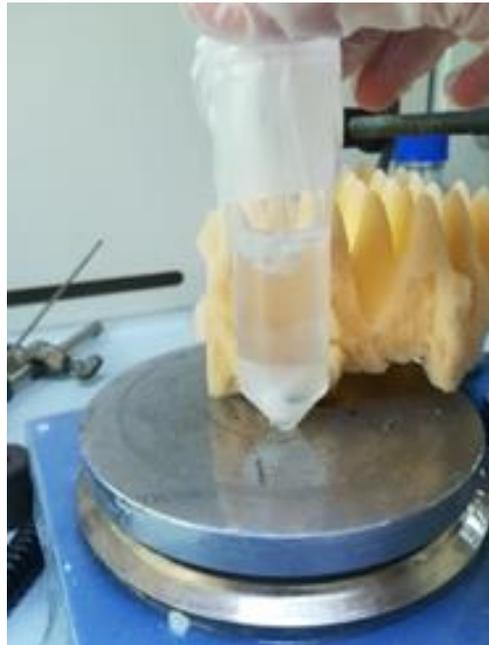


Figura 5.26: Campione EM3 dopo 1h di agitazione

Secondo le prove sperimentali di Pope e Mackenzie del 1988 [28], il tempo di gelificazione di un *sol* acquoso con TEOS, etanolo e acido acetico come catalizzatore è di solo 72h. Entro tre giorni il campione EM3 non gelifica, ma si rileva una variazione del pH da 5-6 a 4, che denota il possibile aumento della cinetica di condensazione a discapito di quella di idrolisi. Si consideri che il pH iniziale di una soluzione di acido acetico è, inoltre pari a 3.70 ($pK_a = 4.76$).

Nel corso dei giorni, in assenza di gelificazione, si nota una separazione di fase di colorazione biancastra e molto più densa della soluzione intorno, sul fondo conico del recipiente, in cui si addensano impurezze per gravità.

La gelificazione avviene lentamente dopo 25 giorni, come riportato in Figura 5.27, ma questa è una condizione sufficiente per avere l'auspicata omogeneità del campione, con graduale passaggio da nanoparticelle alla struttura densa tipica del campione massivo, verificato a fine trattamenti di post sintesi con analisi microstrutturali al FE-SEM.



Figura 5.27: Campione EM3 sotto forma di sol e di gel, con separazione di fase visibile con colorazione bianca sul fondo conico del recipiente

Si procede con un essiccamento a 85°C per 24h, con la rampa più lenta possibile che si possa impostare nel forno, cioè 0,1°C/min. Al termine del trattamento, il campione appare traslucido con più fasi presenti: zone opache nella maggior parte e una parte biancastra che si trova sul fondo del recipiente, ben visibile nella Figura 5.28.



Figura 5.28: Campione EM3 dopo il primo trattamento di essiccamento a 85°C per 24h

A questo punto, si effettua un'analisi al FE-SEM scoprendo la presenza di nanoparticelle molto piccole, come si può osservare in Figura 5.29.

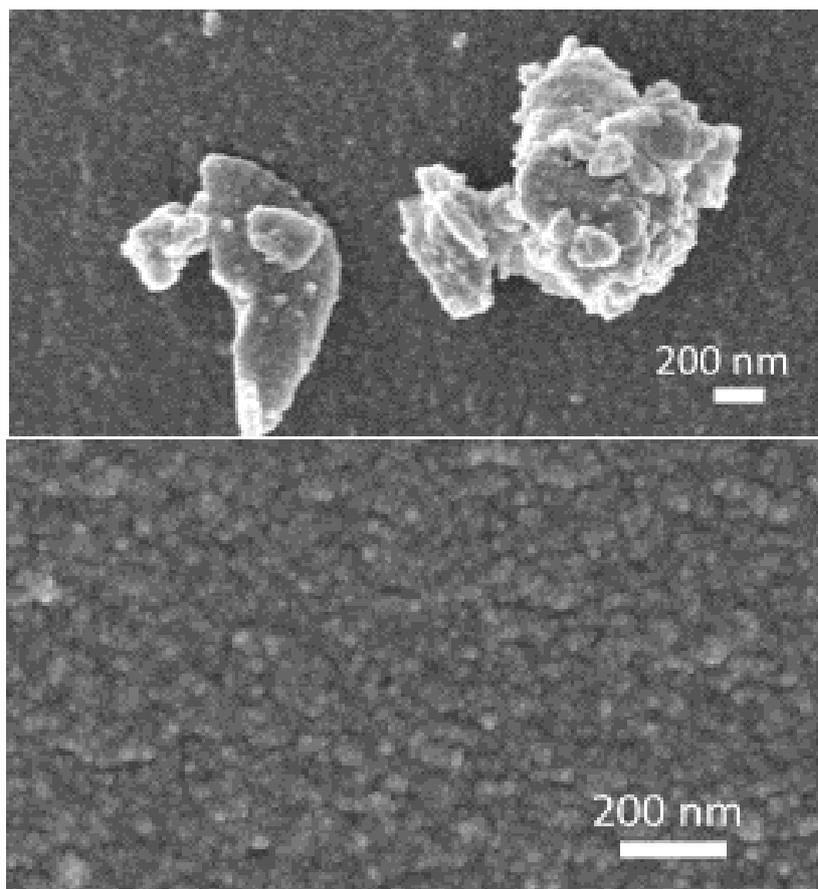


Figura 5.29: Immagini FE-SEM del campione EM3 dopo essiccamento a 85°C per 24 h

Si procede con un ulteriore essiccamento a 120°C per 24 h con rampa di 1°C/min, notando una variazione nella colorazione del campione che diventa giallastro nelle parti opache, permanendo, invece, le parti bianche per una possibile cristallizzazione. La colorazione giallina, ben apprezzabile in Figura 5.30, potrebbe essere attribuita alla formazione di composti dopo giorni di invecchiamento. Si presume che a 120°C sia eliminato tutto l'acido acetico.



Figura 5.30: Campione EM3 dopo secondo trattamento a 120°C

Segue un trattamento termico in forno a 600°C per 2h con rampa 1°C/min. Quando si estrae il campione, le parti in precedenza gialline sono diventate trasparenti, come si evidenzia in Figura 5.31 e Figura 5.32. Sono rimaste le parti bianche e sono comparsi dei residui nerastri per una possibile pirolisi dei gruppi carboniosi presenti, dopo la reazione dell'acido acetico con il TEOS.



Figura 5.31: Campione EM3 trasparente dopo trattamento a 600°C con comparsa di depositi nerastri per possibile pirolisi dei composti carboniosi e permanenza delle zone bianche del fondo del recipiente



Figura 5.32: Particolari pezzi trasparenti e una parte bianca del campione EM3 dopo trattamento a 600°C

Dopo il trattamento a 600°C, il fatto che il campione sia trasparente si potrebbe spiegare con una possibile efficace densificazione a una temperatura notevolmente più bassa rispetto a quella di trattamento della silice. La presenza di nanoparticelle molto piccole può essere indice di una densificazione realizzabile in modo completo anche a temperature di qualche centinaia di gradi inferiori a quella di transizione vetrosa propria della silice pari a 1175°C.

Si procede, poi, con l'ultimo trattamento termico a 1050°C per 2h con rampa di salita a 1°C/min. Quando si estrae il campione dal forno, si nota che ha assunto colorazione bianca, come si vede in Figura 5.33, per una possibile cristallizzazione da verificare con

analisi XRD. Sempre presenti sono i depositi nerastri dovuti presumibilmente a una pirolisi dei composti organici presenti. Possiamo ipotizzare quindi che ci sia una temperatura molto al di sotto della temperatura di transizione vetrosa in cui si ha passaggio da materiale vetroso a ceramico, in presenza di cristallizzazione. A 900°C si dovrebbe avere la completa eliminazione del TEOS.

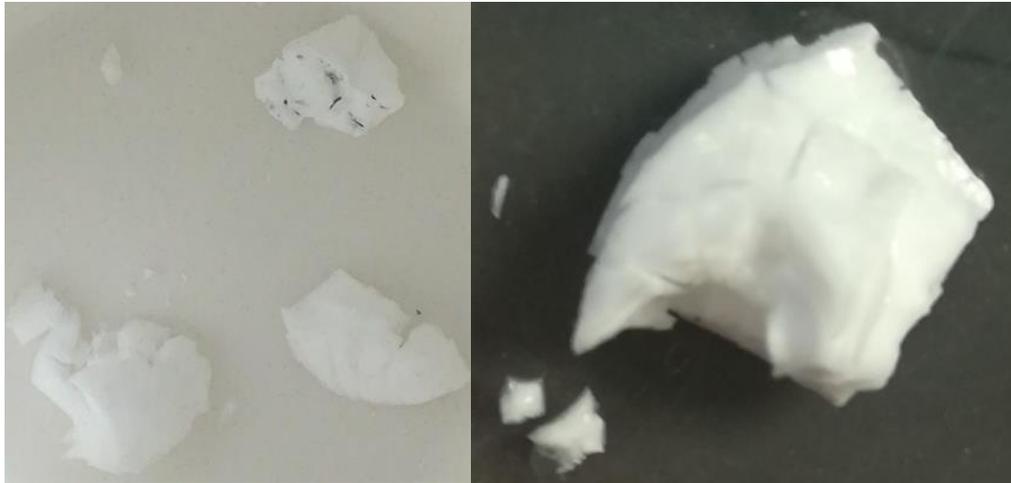


Figura 5.33: Campione EM3 completamente bianco dopo ultimo trattamento a 1050°C

5.2.3 Sintesi con acetati e acido acetico come solvente e catalizzatore

La stessa procedura utilizzata per il campione EM3, si impiega, in questo caso, con un'unica differenza, in quanto vengono introdotti anche l'acetato di sodio e di calcio.

C'è una differenza nel tempo di gelificazione notevole rispetto al precedente. Si nota, infatti, che il nuovo campione EM4, dopo un'ora e mezza dall'aggiunta degli acetati, gelifica con comparsa di bolle d'aria intrappolate nel gel, come si può osservare nelle foto in Figura 5.34.



Figura 5.34: Campione EM4 sotto forma di gel con bolle d'aria intrappolate

La probabile motivazione di questa gelificazione si può ritrovare nella rapida reazione acido-base tra TEOS con acido acetico e gli acetati che sono le basi forti dell'acido acetico

debole. Non è indicativa di un buon andamento del processo. Si è avuto riscontro, successivamente, in letteratura [24]. La reazione troppo rapida che porta a gelificazione generava precipitati cristallini oltre al gel. Si può ovviare aggiungendo dell'acido acetico al gel in modo da riportare la cinetica di reazione in condizioni favorevoli per il proseguimento della sintesi. In questo caso, si procede con ulteriori trattamenti termici per osservare le caratteristiche microstrutturali del campione.

Si procede con un primo essiccamento a 80°C per 24h con rampa di 1°C/min, estraendo dal forno un materiale solidificato con separazione di fase evidente: in alto colorazione dello strato sottile bianco e in basso colorazione traslucida, di consistenza molto friabile, come si nota dalla Figura 5.35.



Figura 5.35: Campione EM4 dopo il primo essiccamento con separazione di fase

Viene effettuata un'analisi termica DTA sul campione, inserendo delle scaglette del campione in Al_2O_3 , pari a un peso di 110 mg per un totale di 169 mg totali. Sono stati evidenziati i picchi notevoli della curva in Figura 5.36: si riscontrano un picco endotermico in corrispondenza di una temperatura di 132°C, e due picchi esotermici in corrispondenza di 246°C e 433°C, presumibilmente riferiti alla decomposizione degli acetati. Sono stati evidenziati anche i tre onset dei picchi. Il campione dopo tale analisi termica, presenta puntini neri sulla superficie per una possibile pirolisi dei composti carboniosi.

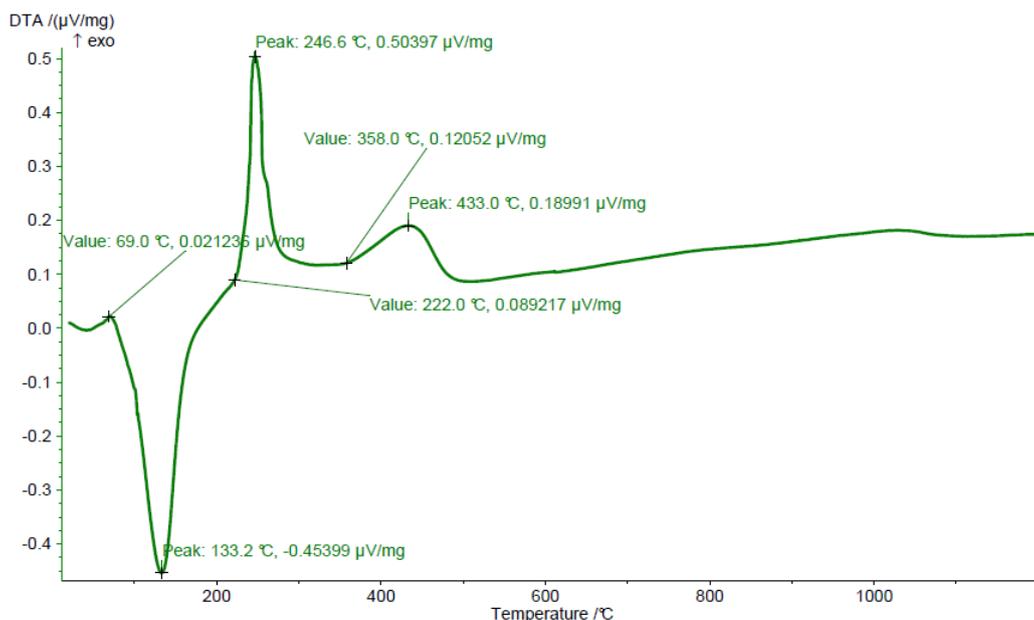


Figura 5.36: Curva DTA relativa al campione EM4 in cui si evidenziano i picchi caratteristiche e gli onset

Da un'analisi al microscopio SEM si nota il seguente aspetto del campione, evidenziato nelle foto in Figura 5.37.

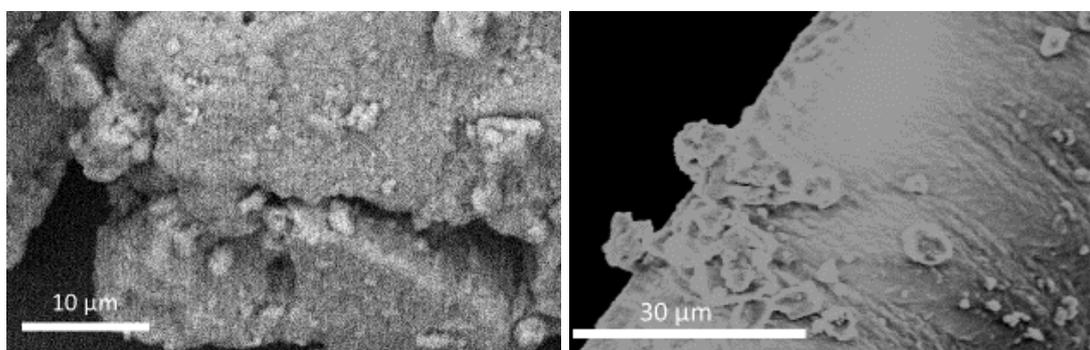


Figura 5.37: Immagini al SEM del campione EM4 dopo il primo essiccamento con separazione di fase a 2600X e a 4700X

Si procede con un trattamento termico a 120°C per 24 h con rampa di 1°C/min.

Appena si estrae il crogiolo di allumina dal forno, si nota un aspetto biancastro con consistenza friabile, come evidenziato in Figura 5.38.

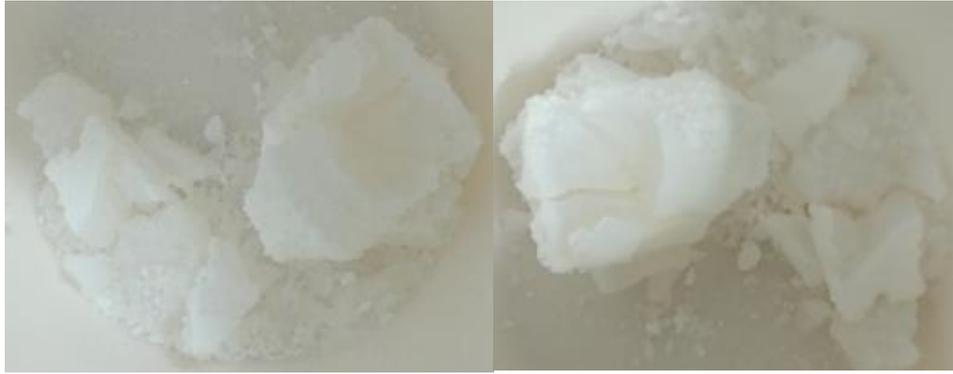


Figura 5.38: Campione EM4 dopo il trattamento a 120°C

Si decide per una sequenza di trattamenti termici a 200°C per 24h con rampa di 1°C/min, a 300, 400, 500°C, analizzando cosa accade al termine di ogni passaggio di lavorazione. Dopo il trattamento a 200°C, si nota ancora un aspetto biancastro, ma con zone opache che tendono alla trasparenza, come si vede in Figura 5.39.



Figura 5.39: Campione EM4 dopo trattamento a 200°C

5.2.4 Sintesi con variazione della tipologia del catalizzatore

Dato che le proprietà del gel, soprattutto la densità, e quindi, del materiale finale dipendono strettamente dalla tipologia e dalla concentrazione del catalizzatore, si passa alla sintesi di tre campioni in parallelo. Mantenendo lo stesso rapporto molare tra TEOS, acqua, alcool etilico e catalizzatore, variando esclusivamente la natura dell'acido catalitico (TEOS:H₂O:C₂H₅OH:catalizzatore = 1:4:4:0,05) con le quantità di solvente e catalizzatore espresse nella Tabella 5.5, si procede in modo da avere:

- 1) EM5 con HNO₃
- 2) EM6 con HCl
- 3) EM7 con CH₃COOH.

Si vuole produrre 1g di vetro.

Tabella 5.5: Quantità di solvente e catalizzatori introdotte all'inizio della sintesi dei tre campioni in parallelo EM5, EM6, EM7

	MW	mol	density	purity	theor. weight	theor. amm	
H ₂ O	18	0,050	1,000			0,899	ml
C ₂ H ₅ OH	46,07	0,050	0,789		2,300	2,915	ml
HNO ₃	63,01	0,000624123	1,395	65	0,039	0,0282	ml
HCl	36,46	0,000624123	1,19	37	0,023	0,0191	ml
CH ₃ COOH	60,05	0,000624123	1,05	99,7	0,037	0,0357	ml

Sono stati introdotti, nell'ordine, prima l'etanolo, poi acqua milliQ, catalizzatore e TEOS in una provetta in polipropilene, sotto agitazione a temperatura ambiente.

È stato effettuato un prelievo per pH con cartina tornasole e rispettive provette, e poi, con pH metro con sonda aggressiva.

Si introduce nelle tre soluzioni l'acetato di calcio. Dopo pochi minuti, la soluzione con acido nitrico gelifica, subito dopo anche quella con acido cloridrico e si nota che la soluzione con acido acetico diventa più opaca rispetto alle altre due.

La particolarità di questa sintesi è che anche se non si introduce una base come NH₃ in soluzione acquosa, a fare da base saranno proprio gli acetati, essendo basi forti dell'acido acetico debole. Da qui, la gelificazione velocissima, nel giro di pochi minuti, in presenza di HNO₃ e di HCl. Quando si utilizza acido acetico la gelificazione è più lenta e ciò è un vantaggio dato che una formazione del gel accelerata da una reazione acido forte e sale con base forte realizza un materiale in cui non è detto che riescano a incorporarsi gli ioni e che manifesta numerose criticità sia a livello microstrutturale che meccanico.

I campioni EM5 e EM6 assumono l'aspetto di gel traslucido con una parte di solvente residuo, come si vede in Figura 5.40.



Figura 5.40: Campioni EM5 e EM6 prima e dopo gelificazione

Data la mancata gelificazione della soluzione con acido acetico, si riesce ad introdurre anche l'acetato di sodio. Il campione EM7 inizia a polimerizzare, ma dato che la quantità di solvente presente è molto rilevante si decide di effettuare una centrifugazione piuttosto spinta in cui, tenendo costante il tempo a 5 minuti, si aumenta il numero di rotazioni per

minuto da 4000, 5000 fino a 6000 rpm a cui si associa un prelievo di solvente estratto. A fine operazione il gel ha un aspetto frastagliato, come si può osservare in Figura 5.41.



Figura 5.41: Campione EM7 sotto forma di gel dopo centrifugazione

Si procede con un primo trattamento termico in parallelo dei tre campioni. Vengono messi in forno con i recipienti forati ognuno con 5 buchi, all'interno di contenitori di allumina, a 85°C per 24h con rampa di 0,1°C/min, come si osserva nelle Figura 5.42:



Figura 5.42: I tre campioni EM5, EM6 e EM7 in forno

Appena vengono estratti dal forno, si nota un differente aspetto:

- 1) EM5 catalizzato con HNO_3 , ha assunto colorazione giallina in alcune parti e non è rimasto integro completamente a fine trattamento e le pareti del contenitore appaiono opache per eccesso di solvente a fine sintesi, come si rileva dalla Figura 5.43.



Figura 5.43: Campione EM5 dopo il trattamento a 85°C

- 2) EM6 catalizzato con HCl, è rimasto integro, con colorazione bianca e opaca, non del tutto uniforme, ma piuttosto denso. Le pareti del contenitore sono sporche per eccesso di solvente dopo la sintesi, come si nota in Figura 5.44.



Figura 5.44: Campione EM6 dopo trattamento a 85°C

- 3) EM7, catalizzato con CH₃COOH, centrifugato per quattro volte prima del trattamento a 85°C, è molto poroso e frastagliato, con colorazione biancastra, non integro e di consistenza spugnosa, come si osserva dalla Figura 5.45.



Figura 5.45: Campione EM7 dopo trattamento a 85°C

L'analisi al microscopio SEM sui tre campioni dimostra la diversità microstrutturale che li caratterizza, come si può apprezzare dalle Figure 5.46, 5.47, 5.48.

La particolarità è del campione EM7 in cui si evidenziano dei fasci di nanofibre che caratterizzano tale materiale dall'aspetto macroscopico tipico dell'*aerogel*.

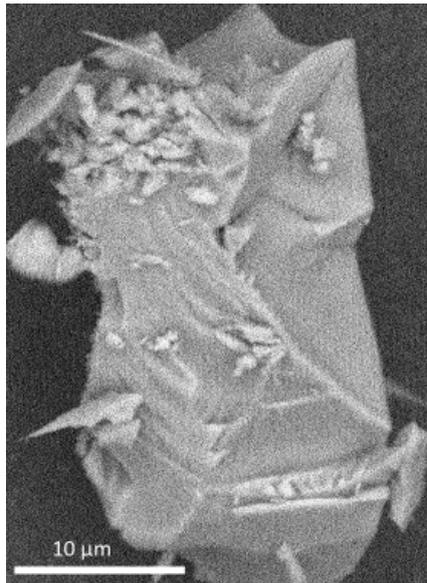


Figura 5.46: Immagine al SEM del campione EM5 catalizzato con HNO_3 a 7100X

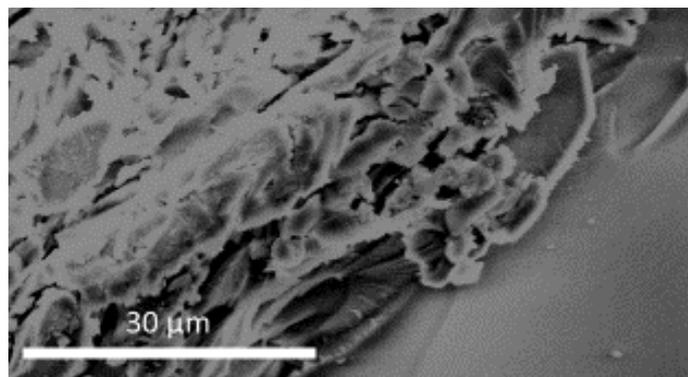


Figura 5.47: Immagine SEM del campione EM6 a 2850X

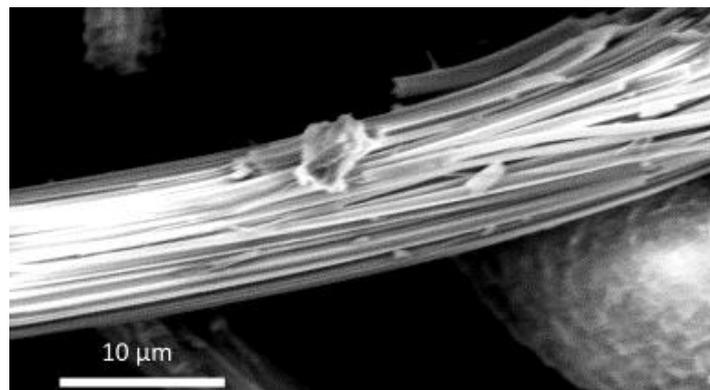


Figura 5.48: Immagine al SEM di un fascio di nanofibre presente nel campione EM7 a 5800X

Dall'analisi al FE-SEM effettuata sul campione EM7, si nota un aspetto variegato evidenziato dalle seguenti Figura 5.49 e Figura 5.50.

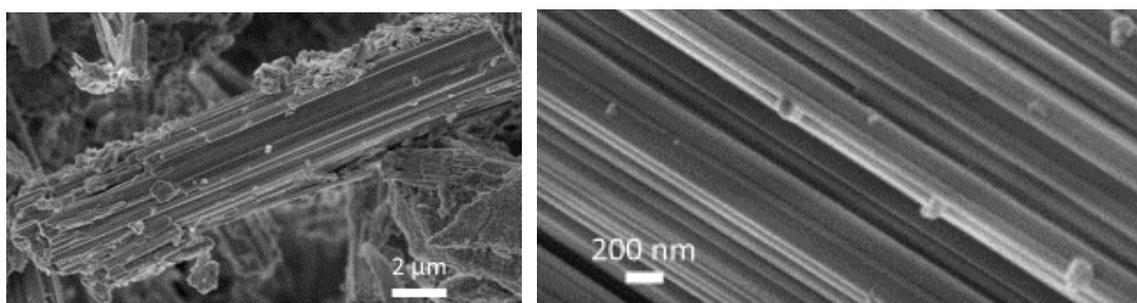


Figura 5.49: Immagini al FE-SEM del campione EM7 con particolare sulle nanofibre a 10000X e a 50000X

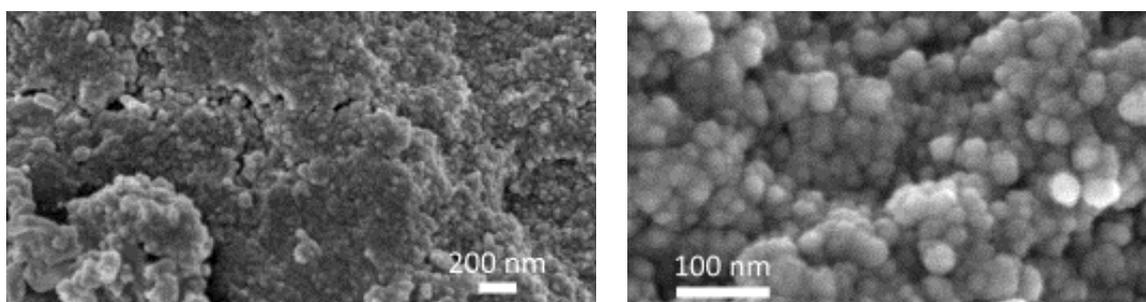


Figura 5.50: Immagini al FE-SEM del campione EM7 con particolare sulle nanoparticelle a 50000X e a 250000X

È stata effettuata un'analisi termica DSC del campione EM7 catalizzato con acido acetico da temperatura ambiente fino a 1200°C con rampa di 5°C/min. il campione è stato dapprima macinato e, poi pesato, sotto forma di polvere. Si riporta in Figura 5.51 la curva ottenuta.

Si evidenzia un picco esotermico intorno a 400°C per una possibile reazione e formazione di più fasi all'interno del campione, che non rende il picco netto, ma è presente un cambio di pendenza tipico della comparsa di una nuova fase cristallina rilevabile con opportuna analisi XRD.

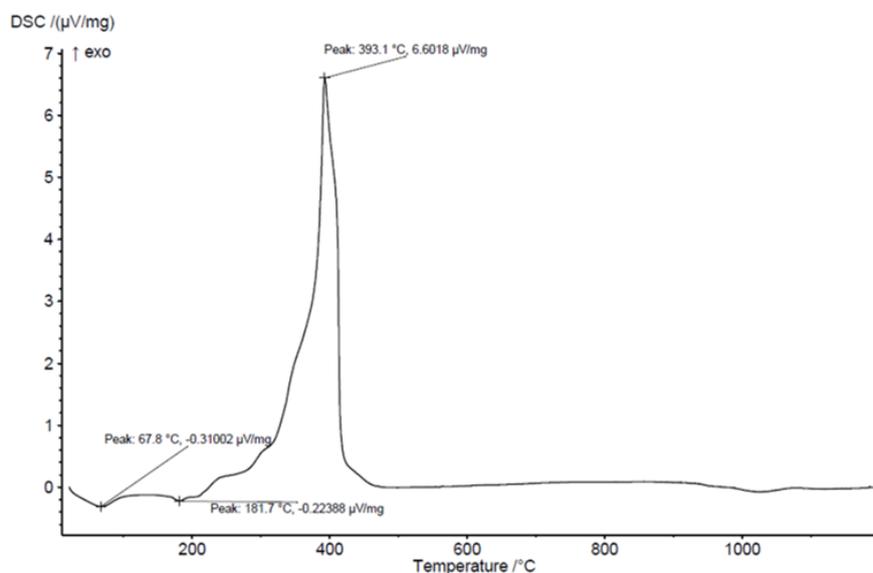


Figura 5.51: Curva DSC relativa al campione EM7 con picchi caratteristici segnalati

5.2.5 Sintesi con variazione di catalizzatore e rapporto molare

In questo caso, si decide di variare contemporaneamente due parametri: il catalizzatore, utilizzando HNO_3 e il rapporto molare $\text{TEOS} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 6$, introducendo anche gli acetati. Dopo aver aggiunto acetato di calcio, la soluzione ha gelificato istantaneamente. Poi, è stato aggiunto l'acetato di sodio. Il gel (EM8) appare disomogeneo e bianco, come si osserva in Figura 5.52, con addensamenti evidenti per separazione di fase e bolle d'aria. Il tentativo effettuato si è rivelato come una prova sperimentale non andata a buon fine, ma comunque utile per riscontrare la rapidità della gelificazione in tali condizioni operative di processo.

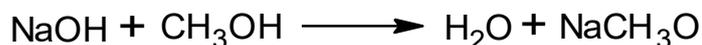


Figura 5.52: Campione EM8 prima e dopo la gelificazione

5.2.6 Sintesi con NaOH e metanolo

Si procede con una sintesi con metanolo e NaOH solido con rapporto molare di TEOS: CH₃OH = 1: 10. Quest'ultimo è utilizzato sia come precursore per Na₂O che come catalizzatore basico.

La soluzione (EM9) diventa opaca dopo aggiunta e dissoluzione della base. Si introduce anche l'acetato di calcio, parzialmente solubile in metanolo. Dalla reazione tra metanolo e idrossido di sodio si produce acqua, in cui è solubile l'acetato di calcio:



Appena si nota una certa omogeneità nella soluzione, che appare comunque bianca, lasciata in agitazione per 3h, si aggiunge il TEOS e si lascia ad invecchiare a temperatura ambiente in attesa che gelifichi. Con il passare del tempo non ha ancora gelificato, ma presenta una separazione di fase sul fondo come si vede in Figura 5.53. Non sono stati aggiunti additivi chimici che possano controllare l'essiccamento come ad esempio il glicerolo, questa potrebbe essere una delle cause della mancata gelificazione.



Figura 5.53: Campione EM9 a fine sintesi e dopo tre giorni

5.2.7 Sintesi con nitrati

Questa è l'unica sintesi (EM10) con i nitrati di calcio e di sodio. In questo caso, sotto agitazione, si utilizza un rapporto molare di TEOS: H₂O: HNO₃ = 1: 9,9:0,1.

È necessario fare attenzione all'ordine di introduzione dei componenti: soluzione acquosa con catalizzatore, TEOS, NaNO₃ e Ca(NO₃)₂.

Nelle Tabelle 5.5 e 5.6 sono riportate le quantità stechiometriche utilizzate nella sintesi.

Tabella 5.5: Quantità relative ai precursori del campione EM10

	MW	purity	density	theor.weight	theor.amm	
TEOS	208,33	99	0,933	13,002	13,936	ml
NaNO ₃	84,99	99	2,26	2,057		g
CaNO ₃ * 4H ₂ O	236,15	99	1,82	2,858		g

Tabella 5.6: Quantità relative a solvente e a catalizzatore del campione EM10

	MW	mol	density	purity	theor.weight	theor.amm	
H ₂ O	18	0,618	1			11,122	ml
HNO ₃	63,01	0,006241	1,395	65	0,393	0,282	ml

Tra un'aggiunta e l'altra si attende che la soluzione diventi omogenea e trasparente. La peculiarità è l'assenza dell'alcool etilico per cui, inizialmente, ha luogo una separazione di fase tra soluzione con catalizzatore acido e TEOS [42]. Tale separazione potrebbe essere l'effetto macroscopico delle reazioni di idrolisi e condensazione che iniziano contemporaneamente; un tipico comportamento nel caso di meccanismo di catalisi acida. La presenza di emulsione nella soluzione scompare appena si annulla l'agitazione.

Il sistema bifasico risponde alla variazione dei parametri di reazione come evidenziato al capitolo terzo mediante il seguente meccanismo: il TEOS reagisce lentamente mentre il catalizzatore acido aumenta la velocità di reazione e fa diminuire il tempo di transizione dal sistema bifasico al sistema monofasico portando all'aumento del rapporto R_w .

Per ridurre al minimo la presenza di cristalli dopo l'aggiunta di NaNO₃ si ricorre all'uso degli ultrasuoni per un tempo di almeno 10 minuti. Si riporta in agitazione magnetica al massimo, fino a completa dissoluzione del NaNO₃. Dopo un'ora, si aggiunge il Ca(NO₃)₂*4H₂O (2,8625 g), il quale si dissolve dopo pochi minuti mediante semplice agitazione magnetica, senza dover ricorrere a ultrasuoni.

In questo caso, non sono state effettuate misure di pH, per mancanza di reperibilità dello strumento, ma è stato adattato il procedimento riportato nella referenza [49]

Si lascia proseguire la reazione per tre giorni, alla fine dei quali si ha la formazione di un gel completamente trasparente e omogeneo come riportato in Figura 5.54.



Figura 5.54: Campione EM10 prima e dopo gelificazione

Pertanto, si è proceduto con un trattamento termico a 60°C per 12 h con rampa di 1°C/min lasciando il gel formato nel contenitore di sintesi. A fine trattamento, era presente una piccola quantità di liquido trasparente e il campione ha conservato il suo aspetto trasparente.

Per il successivo trattamento di essiccazione si è trasferito il gel in un becker di vetro, dato che il contenitore in polipropilene non resiste a una temperatura superiore a 100°C.

Per preparare il campione al successivo trattamento termico, si decide di metterlo in un crogiolo di allumina per effettuare entrambi i successivi trattamenti, dato che il becker in vetro borosilicato ha una temperatura limite di utilizzo di 525°C.

Si capovolge il contenitore e, quindi, a contatto con aria, la parte sul fondo, dove si accumulano impurezze e difetti subisce una criccatura molteplice istantanea. Si introduce, subito dopo, nel forno a 200°C per 5 h con rampa di salita di 1°C/min.

Si evidenziano i passaggi appena descritti nella Figura 5.55.



Figura 5.55: Preparazione campione EM10 prima del secondo trattamento a 200°C

Quando si recupera il campione, scoprendo che ha assunto l'aspetto di scaglie grandi con colorazione sui bordi giallina e parti biancastre, con alcune parti trasparenti, come è visibile dalla Figura 5.56. Le pareti del crogiolo presentano dei puntini neri.



Figura 5.56: Campione EM10 dopo trattamento a 200°C

Si procede con ultimo trattamento termico a 700°C per 2h con rampa di 5°C/min e si nota l'aspetto piuttosto spugnoso, simile alla consistenza dell'osso spongioso per la presenza di calcio, con caratteristiche tendenti all'*aerogel*, bianco senza patina giallina, rimasta soltanto nelle pareti del crogiolo, come si può vedere nella Figura 5.54.

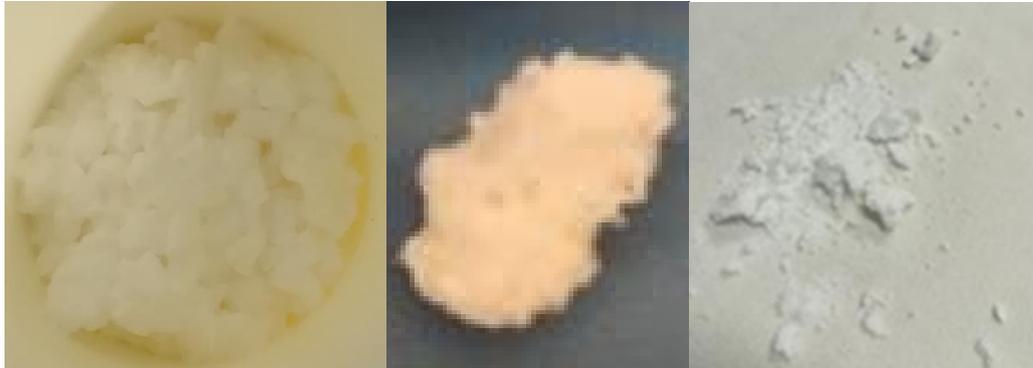


Figura 5.57: Campione EM10 dopo trattamento a 700°C

Si procede con analisi al FE-SEM da cui si rileva elevata porosità evidenziata attraverso la presenza di grandi cavità, visibili in Figura 5.58, Figura 5.59, Figura 5.60 e Figura 5.61.

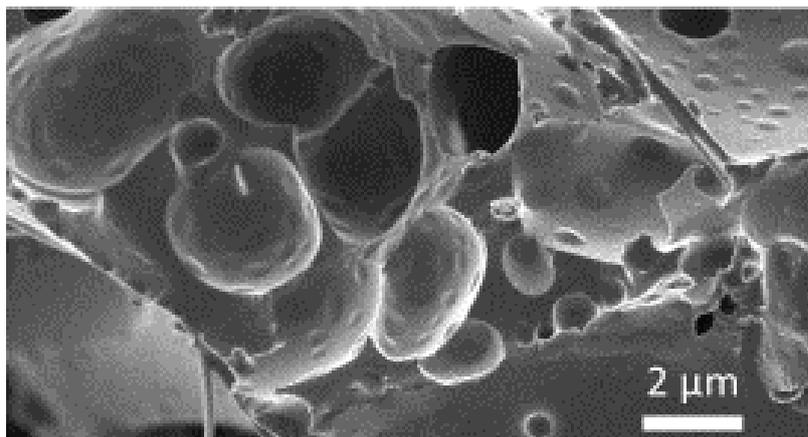


Figura 5.58: Immagine FE-SEM a 10000X del campione EM10 dopo trattamento a 700°C

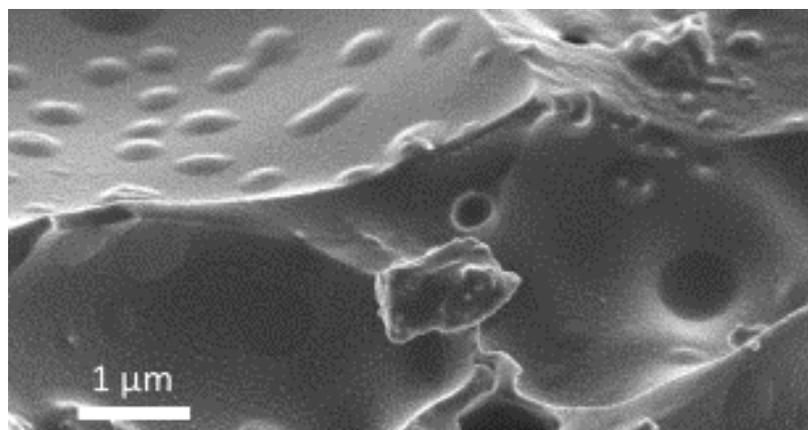


Figura 5.59: Immagine FE-SEM a 25000X del campione EM10 dopo trattamento a 700°C

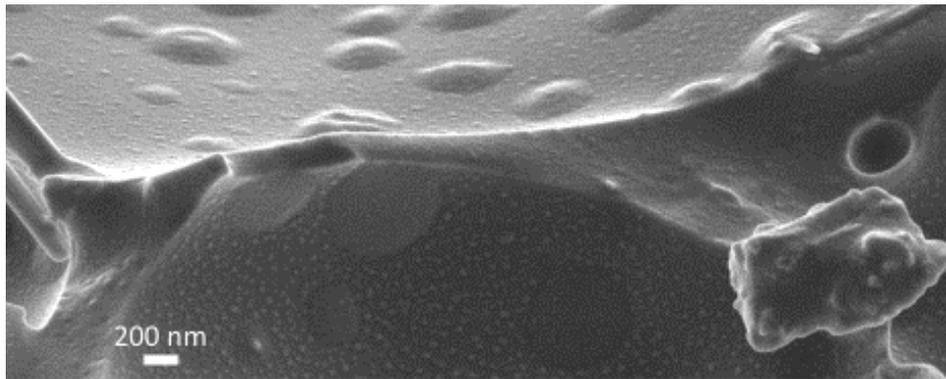


Figura 5.60: Immagine FE-SEM a 50000X del campione EM10 dopo trattamento a 700°C

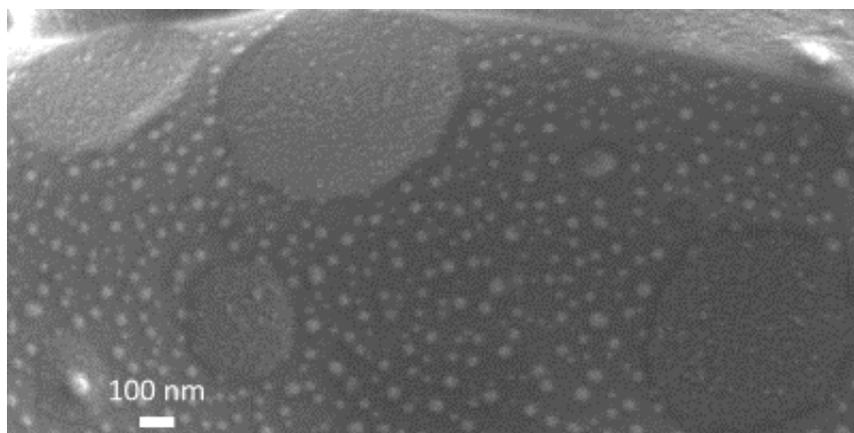


Figura 5.61: Immagine FE-SEM a 100000X del campione EM10 dopo trattamento a 700°C

Di seguito, nell'Appendice vi è una tabella riassuntivo dei campioni di materiale massivo per confrontare i risultati.

6. Conclusioni e sviluppi futuri

Il presente lavoro di tesi si è focalizzato sul processo sol-gel, come valida alternativa bottom up di tipo chimico ai metodi tradizionali per la produzione del vetro. Dopo aver presentato un'analisi approfondita dei vantaggi rispetto ai metodi tradizionali come il *melt quenching* si sono definite le reazioni di idrolisi e condensazione, i meccanismi e i parametri di riferimento del processo sol-gel. L'attenzione si è rivolta soprattutto alla natura e alla concentrazione molare del precursore che innesca le reazioni, al solvente ed al catalizzatore.

Inizialmente, si è proceduto con la sintesi delle nanoparticelle di silice amorfe con un metodo di Stöber modificato, con cui si producono nanosfere particolarmente omogenee, come si osserva con FE-SEM e con dimensione facilmente controllabile attraverso la quantità del catalizzatore e dell'acqua. L'esperimento con l'aggiunta di CaO e del neodimio come dopante dimostra un'evidente formazione di escrescenze massive, indice di una possibile cristallizzazione dovuta al calcio.

Per le nanoparticelle di titania si è adottato un metodo di sintesi totalmente diverso che ha previsto un riscaldamento a reflusso. La particolarità delle nanoparticelle si è evidenziato nella diversità tra l'aspetto irregolare dopo l'essiccamento a 85°C e quello regolare con forma sferica abbastanza definita dopo la calcinazione.

Il passaggio dalla sintesi delle nanoparticelle al materiale massivo, con incorporazione degli ossidi Na₂O e CaO, è stato affiancato da un attento studio sull'adattamento dei parametri del processo sol-gel al caso dei monoliti. Inizialmente è stata utilizzata la stessa procedura delle nanoparticelle. Si è notata la difficoltà a rimuovere il solvente negli stadi di trattamenti successivi alla sintesi. La prima prova con precursori organici quali TEOS, acetato di calcio e acetato di sodio ha portato a un materiale dall'aspetto bianco con depositi dovuti a una possibile pirolisi dei composti organici.

Lo studio del vetro massivo ha richiesto un tempo notevole a causa dei tempi di gelazione e di quelli richiesti dai trattamenti termici. I buoni risultati ottenuti dalla sintesi mediante il solo acido acetico richiedono una ripetizione per comprovare la robustezza del metodo. Partendo da questa sintesi, in futuro, si potrà iniziare ad incorporare gli ossidi di calcio e sodio per ottenere un vetro soda-lime. Vista la complessità del processo, ad ogni stadio sarà opportuno effettuare un'analisi chimica e mediante microscopia elettronica per verificare la struttura. Inoltre, sarebbe auspicabile una stima sperimentale delle cinetiche delle reazioni e dell'incorporazione degli ossidi di sodio e calcio all'interno del reticolo di silice.

Il buon livello e la ripetibilità del processo di sintesi delle nanoparticelle di ossido di titanio e di silice drogata permettono in prospettiva di orientarsi verso le applicazioni e il loro utilizzo in celle fotovoltaiche per l'ossido di titanio o all'interno di core di fibre ottiche per la silice drogata con neodimio per la fabbricazione di laser ad alta efficienza.

Bibliografia

- [1] Van Nostrand, «Sol-gel Technology», *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*, vol. 3, 3 Volume Set vol. Glenn D. Considine & Peter H. Kulik, pagg. 1–11, 2008.
- [2] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Beland, L. M. Ilharco, e M. Pagliaro, «The Sol–Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications», *Chemical Reviews*, 2012.
- [3] L. C. Klein, *Sol-gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics and specialty shapes*. Noyes Publications, 1988.
- [4] I. Ab Rahman e V. Padavettan, «Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review», *Journal of Nanomaterials*, 2012.
- [5] B. Roy, H. Jain, S. K. non Saha, e D. Chakravorty, «Comparison of structure of alkali silicate glasses prepared by sol-gel and melt-quench methods», *Journal of Non-Crystalline Solids*, pagg. 268–276, 1995.
- [6] G. Kaur, G. Pickrell, N. Sriranganathan, V. Kumar, e D. Homa, «Review and the state of the art: Sol–gel and melt quenched bioactive glasses for tissue engineering», *Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com)*., 14-apr-2015
- [7] John D. Mackenzie, «Applications of sol-gel process», *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, North Holland, pagg. 162–168, 1988.
- [8] J. Wenzel, «Trends in sol-gel process: towards 2004», *Journal of Non-Crystalline Solids*, pagg. 693–699, 1985
- [9] H. Schimdt, «Chemistry of material preparation by the sol-gel process», *Journal of Non-Crystalline Solids 100*, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [10] E. Le Bourhis, *Glass: Mechanics and Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008.
- [11] G. Pasqualetto, «Decadimento della resistenza dei contenitori in vetro in utilizzo: simulazione e caratterizzazione del processo di danneggiamento», Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali, Università degli Studi di Padova, 2016.

- [12] http://spazioinwind.libero.it/giovann_baldi/Capitolo%202/Capitolo%202.htm
- [13] http://www.ksr.tul.cz/glassman/download/10_05_10_00-Trier
- [14] Pierre, Alain C. *Introduction to sol-gel processing*. Springer Science + Business Media. New York: Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [15] S. P. Sajjad, «Sol-Gel process and its application in nanotechnology», *Journal of Polymer Engineering and Technology*, pagg. 38–41, 25-giu-2005.
- [16] S. Liu e M.-Y. Han, «Silica-Coated Metal Nanoparticles», *Chem. Asian. J.*, Weinheim, Germany, pagg. 36–45, 2010.
- [17] B. Rezaei e H. Mosaddeghi, «Applications of Titanium Dioxide Nanocoating», presentato al Nano-Technology in Environments Conference – February 2006, 2009.
- [18] Davide Janner *et al.*, «Design, Synthesis, and Structure-Property Relationships of Er³⁺-Doped TiO₂ Luminescent Particles Synthesized by Sol-Gel», *Nanomaterials*, 02-gen-2018.
- [19] K. J. Shea e D. A. Loy, «A Mechanistic Investigation of Gelation. The Sol-Gel Polymerization of Precursors to Bridged Polysilsesquioxanes», *Accounts of Chemical Research*, vol. 34, n. 9, 2001.
- [20] David Levy e Marcos Zayat, *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Application*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany, 2015, cap.1, 2-27.
- [22] David Levy e Marcos Zayat, *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Application*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany, 2015, cap.10,317-340.
- [23] B.E Yoldas, «Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds», *Journal of Materials Science*, vol. 12, pagg. 1203–1208, 1977.
- [24] M. Gugliemi e G. Carturan, «Precursors for sol-gel preparations», *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, North-Holland, pagg. 16–30, 1988.

- [25] C. Brinker, «Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure», *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 100, pagg. 31–50, 1988.
- [26] C. J. Brinker e G. W. Scherer, *Sol-Gel Science_The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. 1990.
- [27] E.J.A. Pope e J.D. Mackenzie, «SOL-GEL PROCESSING OF SILICA II. The role of the solvent», *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, North Holland, pagg. 185–198, 1986.
- [28] E.J.A. Pope e J.D.Mackenzie, «SOL-GEL PROCESSING OF SILICA II. The role of the catalyst», *Journal of Non-Crystalline Solids*, Amsterdam, North Holland, pagg. 185–198, 1986.
- [29] L. L. Hench, «The Sol-Gel Process», *Chemical Reviews*, vol. Vol. 90, n. No. 1, pagg. 33–72, 1990.
- [30] Bartłomiej Gawęł, Kamila Gawęł, e Gisle Øye, «Sol-Gel Synthesis of Non-Silica Monolithic Materials», *Materials*, pagg. 2815–2833, 2010.
- [31] David Levy e Marcos Zayat, *The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization and Application*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany, 2015, cap.7, 227-239.
- [32] Peter J. Lu e David A. Weitz, «Colloidal Particles: Crystals, Glasses, and Gels», *Annual Review of Condensed Matter Physics*, vol. 4, pagg. 217–233, 2013.
- [33] W. Stober, A. Fink, e E. Bohn, «Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range», *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 26, 1968.
- [34] V. I. Klimov. *Semiconductor and metal nanocrystals*. Dekker, 2004
- [35] Y. Liu, M. Tourbin, S. Lachaize, e P.Guiraud, «Silica nanoparticles separation from water: Aggregation by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)», *Chemosphere*, n. 92, pagg. 681–687, 2013.
- [36] Christian Argyo, Veronica Weiss, Christoph Brauche, e Thomas Bein, «Multifunctional Mesoporous Silica Nanoparticles as a Universal Platform for Drug Delivery», *Chemistry of Materials*, pagg. 435–451, 2014.

[37] Anna Watermann e Juergen Brieger, «Mesoporous Silica Nanoparticles as Drug Delivery Vehicles in Cancer», *Nanomaterials*, vol. 7, n. 189, 2017.

[38] <http://www.aczonpharma.com/ita/tecnologia/nanoparticelle-in-silice-tc-138.html>

[39] Xiaoyu Li e Junhui He, «Synthesis of Raspberry-Like SiO₂-TiO₂ Nanoparticles toward Antireflective and Self-Cleaning Coatings», *Applied Materials & Interfaces*, 2013.

[40] http://www.nanopin.eu/en/en_page01.html

[41] J. Zarzycki, M. Prassas, e J. Phalippou, «Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels», *Journal of Materials Science*, pagg. 3371–3379, 1982.

[42] D. Avnir e V. R. Kaufman, «Alcohol is an unnecessary additive in the silicon alkoxide sol-gel process», *Journal of Non-Crystalline Solids*, n. 192, pagg. 180–182, 1987.

[43] Tatsuhiko Adachi e Sumio Sakka, «Preparation of monolithic silica gel and glass by the sol-gel method using N, N -d i methylforma m ide», *Journal of Materials Science*, pagg. 4407–4410, 1987.

[44] Sönke Pilz, Hossein Najafi, e Valerio Romano, «Granulated Silica Method for the Fiber Preform Production», *Fibers*, vol. 5, n. 24, 2017.

[45] R. Sato-Berrù, J. M. Saniger, J. Flores-Flores, e M. Sanchez-Espindola, «Simple Method for the Controlled Growth of SiO₂ Spheres», *Journal of Materials Science and Engineering*, vol. A, n. 3 (4), pagg. 237–242, 2013.

[46] A. Lukowiak, J. Lao, L. Lacroix, e J.-M. Nadelec, «Bioactive Glass Nanoparticles through Sol-Gel Chemistry», *The Royal Society of Chemistry*, giu-2013.

[47] Scheda di sintesi Colorobbia Italia S.p.A “TiO₂ 2% Er acetate doped reflux”, Pablo Lopez Iscoa, (COACH Project) 2008.

[48] Leliz T. Arenas, Carolina W. Simm, e Yoshitaka Gushikem, «Synthesis of Silica Xerogels with High Surface Area using Acetic Acid as Catalyst», *J. Braz. Chem. Soc*, Brazil, pagg. 886–890, 2007.

[49] Qi-Zhi Chen, Yuan Li, Li-Yu Jin, Julian M.W. Quinn, e Paul A. Komesaroff, «A new sol-gel process for producing Na₂O-containing bioactive glass ceramics», *Acta Biomaterialia*, n. 6, pagg. 4143–4153, 2010.

Appendice

NOME CAMPIONI	PRECURSORI	STEP DI SINTESI	RAPPORTO MOLARE	SOLVENTE	CATALIZZATORE	pH	DESCRIZIONE PROCESSO	FOTO
EM1 (becker di vetro) (2g di vetro)	TEOS = 5,574 ml NaCH ₃ COO = 0,794 g (sciolti in 3 ml di H ₂ O) Ca(CH ₃ COO) ₂ = 0,628g	2 → SOL 1 con catalisi acida e SOL2 con catalisi basica	SOL1 TEOS: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH: HNO ₃ = 1:30:20:0,05 SOL2 TEOS: H ₂ O: C ₂ H ₅ OH:NH ₃ = 1:40:60: drop to drop fino a pH =12	SOL1 C ₂ H ₅ OH = 29,125 ml H ₂ O = 13,5 ml SOL2 C ₂ H ₅ OH = 21,02 ml H ₂ O = 4,32 ml	HNO ₃ = 0,0546 ml NH ₃ (2M) = 3 ml	SOL 1 pH = 1,97 SOL2 pH = 11,72	<ul style="list-style-type: none"> • Soluzione biancastra lattiginosa • Aggiunta in agitazione degli acetati • Agitazione per 3 giorni • Centrifugazione 2 volte con H₂O e 2 volte con C₂H₅OH • Soluzione molto densa • Essiccamento a 80°C per 24h a 1°C/min • DTA • Trattamento termico a più step a 1°C/min con dual a 160°C per 2h, a 424°C per 2h e a 550°C per 1h • Sinterizzazione a 600°C per 2h a 1°C/min 	

<p>EM2 (Falcon con buchi) (1g di vetro)</p>	<p>TEOS = 2,787ml NaCH₃COO = 0,3977 g Ca(CH₃COO)₂ = 0,3157g</p>	<p>2 → SOL 1 con catalisi acida e SOL 2 con catalisi basica</p>	<p>SOL 1 TEOS: H₂O: C₂H₅OH: HNO₃= 1:30: 20: 0,05</p> <p>SOL 2 TEOS: H₂O: C₂H₅OH:NH₃= 1:40:60: drop to drop fino a pH =12</p>	<p>SOL 1 C₂H₅OH = 14,57ml H₂O = 6,75 ml</p> <p>SOL2 C₂H₅OH = 14,7144 ml H₂O =3,024 ml</p>	<p>HNO₃ = 0,028 ml</p> <p>NH₃ (2M) = 2,5 ml</p>	<p>SOL1 pH = 1,81</p> <p>SOL2 pH = 11,66</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Soluzione biancastra lattiginosa • Aggiunta degli acetati in agitazione • Separazione di fase dopo pochi minuti • Agitazione per 6 giorni (pH = 7-8) • Centrifugazione per 3 volte con H₂O e 3 volte con C₂H₅OH • Essiccamento a 80°C per 24h 	
<p>EM3 (Falcon) (5g di vetro)</p>	<p>TEOS = 13,936 ml</p>	<p>1 → catalisi acida</p>	<p>TEOS: CH₃COOH = 1: 4</p>	<p>CH₃COOH= 14,2976 ml</p>	<p>CH₃COOH</p>	<p>pH acido (cartine tornasole → pH = 5- 6)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Soluzione inizialmente trasparente • Dopo poco più di 1h, soluzione opaca • Gel dopo 25 giorni con una separazione di fase: polvere bianca sul fondo e gel trasparente sopra • Essiccamento a 85°C per 24h con rampa a 0,1°C/min: consistenza friabile con parti 	

							<p>trasparenti e parti bianche</p> <ul style="list-style-type: none"> • Essiccamento a 120°C per 24 h con rampa a 1°C/min: parti trasparenti gialline e parti bianche • Essiccamento a 600°C per 2 h con rampa di 1°C/min: campione trasparente, parti bianche e puntini neri per pirolisi composti organici • Sinterizzazione a 1050°C/min per 2 h con rampa di 1°C/min 	  
EM4 (Falcon) (5g di vetro)	TEOS = 13,936 ml NaCH ₃ COO = 1,985g (sciolto in qualche ml di acqua milliq) Ca(CH ₃ COO) ₂ = 1,571g (sciolto in qualche ml	1 → catalisi acida	TEOS: CH ₃ COOH = 1 :4	CH ₃ COOH = 14,2976 ml	CH ₃ COOH	pH acido (cartine tornasole → pH = 5-6) e poi scende intorno a 4	<ul style="list-style-type: none"> • Soluzione inizialmente trasparente • Dopo 25 minuti, la soluzione inizia a opacizzare. • Dopo 30 minuti, introduzione dell'acetato di calcio. • Dopo 10 minuti, introduzione 	

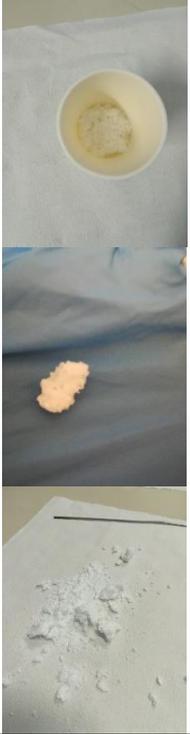
	di acqua milliq)						<p>dell'acetato di sodio.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Dopo 1h e 30', inizio della gelificazione, con bolle d'aria intrappolate nel reticolo. • Essiccamento a 80°C per 24h a 1°C/min: separazione di fase, in alto strato superficiale sottile bianco e consistenza friabile, il resto del campione opaco e molto friabile. • Essiccamento a 120°C per 24h a 1°C/min: aspetto biancastro con consistenza friabile • Essiccamento a 200°C per 24/min: aspetto biancastro ma più trasparente del precedente stadio 	    
--	------------------	--	--	--	--	--	---	--

EM5 (Falcon) (1g di vetro)	TEOS = 2,787 ml Ca(CH ₃ COO) ₂ = 0,314g (sciolti in 1 ml di acqua milliq)	1→ catalisi acida	TEOS: H ₂ O:C ₂ H ₅ OH: HNO ₃ = 1:4:4: 0,05	C ₂ H ₅ OH = 2,915 ml H ₂ O = 0,899 ml	HNO ₃ = 0,0282 ml	pH = 1,39	<ul style="list-style-type: none"> • Introduzione di etanolo, acqua, catalizzatore e TEOS, sotto agitazione magnetica. • Dopo 1h, introduzione di acetato di calcio. • Gelificazione dopo pochi minuti. • Essiccamento a 85°C per 24h a 0,1°C/min. • Campione si cricca in due parti e assume una colorazione a tratti giallina. 	
EM6 (Falcon) (1g di vetro)	TEOS = 2,787 ml Ca(CH ₃ COO) ₂ = 0,314g (sciolti in 1 ml di acqua milliq)	1→ catalisi acida	TEOS: H ₂ O:C ₂ H ₅ OH: HCl= 1:4:4: 0,05	C ₂ H ₅ OH = 2,915 ml H ₂ O = 0,899 ml	HCl = 0,0191 ml	pH = 1,39	<ul style="list-style-type: none"> • Introduzione di etanolo, acqua, catalizzatore e TEOS, sotto agitazione magnetica. • Dopo 1h, introduzione di acetato di calcio. • Gelificazione dopo pochi minuti. • Essiccamento a 85°C per 24h a 	

							<ul style="list-style-type: none"> 0,1°C/min. Campione rimane integro, con colorazione traslucida. 	
EM7 (Falcon) (1g di vetro)	TEOS = 2,787 ml Ca(CH ₃ COO) ₂ = 0,314g (sciolti in 1 ml di acqua milliq) NaCH ₃ COO = 0,397 g (sciolti in 1ml di acqua milliq)	1→ catalisi acida	TEOS: H ₂ O:C ₂ H ₅ OH: CH ₃ COOH= 1:4:4: 0,05	C ₂ H ₅ OH = 2,915 ml H ₂ O = 0,899 ml	CH ₃ COOH= 0,0357 ml	pH=4,37	<ul style="list-style-type: none"> Introduzione di etanolo, acqua, catalizzatore e TEOS, sotto agitazione magnetica. Dopo 1h, introduzione di acetato di calcio. Gelificazione dopo pochi minuti. Centrifugazione a 4000 rpm per 5 min, a 5000 rpm per 5 min, 2 volte a 6000 rpm per 5 min. Profilo frastagliato Essiccamento a 85°C per 24h a 0,1°C/min. Campione frastagliato, spugnoso, poroso. Si effettua DSC: due picchi endotermici a 67,8 	

							e 181°C e un picco esotermico rilevante a 393°C.	
EM8 (Falcon da 15 ml) (1g di vetro)	TEOS = 2,787 ml Ca(CH ₃ COO) ₂ = 0,314g (sciolti in 1 ml di acqua milliq) NaCH ₃ COO = 0,397 g (sciolti in 1ml di acqua milliq)	1 → catalisi acida	TEOS: H ₂ O:C ₂ H ₅ OH: HNO ₃ = 1:6:6: 0,05	C ₂ H ₅ OH = 4,373 ml H ₂ O = 1,348 ml	HNO ₃ = 0,0282 ml	pH = 1,39	<ul style="list-style-type: none"> • Introduzione di etanolo, TEOS e HNO₃. • In agitazione per 30'. • Introduzione di acetato di calcio. • Gelificazione della soluzione a dir poco istantanea. • Introduzione, mescolando con una spatola, dell'acetato di sodio. • Campione molto disomogeneo di colorazione biancastra lattiginosa. 	
EM9 (Falcon 50 ml) (5g di vetro)	TEOS = 14 ml NaOH = 0,9906g Ca(CH ₃ COO) ₂ *4H ₂ O = 1,5721	1 → catalisi basica	TEOS: CH ₃ OH = 1: 10	CH ₃ OH = 25 ml	NaOH catalizzatore e reagente	Non sono state effettuate misure di pH	<ul style="list-style-type: none"> • Introduzione metanolo • Introduzione NaOH allo stato solido • Soluzione diventa opaca • Introduzione di Ca(CH₃COO)₂*4H₂O 	

							<ul style="list-style-type: none"> • Si lascia in agitazione finché non si dissolve tutta la parte solida. • Si lascia invecchiare in attesa della gelificazione a T_{amb}. 	
EM10 (Falcon 50 ml) (5g di vetro)	TEOS = 14ml NaNO_3 = 2,06g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ = 2,8625 g	1 → catalisi acida	TEOS: H_2O : HNO_3 = 1 : 9,9 : 0,1	nessuno	HNO_3 = 0,282 ml	Non sono state effettuate misure di pH	<ul style="list-style-type: none"> • Preparazione della soluzione acquosa acida, in agitazione. • Aggiunta del TEOS alla suddetta soluzione • Appena la soluzione diventa chiara, aggiunta di NaNO_3 • Dopo 1h, aggiunta $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ • Il giorno 15.01.18 si nota la gelificazione con aspetto trasparente e omogeneo • Trattamento in forno Manfredi a 60°C per 12 h con rampa di $1^\circ\text{C}/\text{min}$ • Permane la consistenza di gel 	

							<ul style="list-style-type: none">• Trattamento in forno Manfredi a 200°C per 5h con rampa di 1°C/min• Formazione di scaglie biancastre con parti trasparenti e patina giallastra• Trattamento in Forno Manfredi a 700°C per 2h a 5°C/min• Aspetto simile a osso spongioso, colorazione bianca con cavità evidenti tipiche dell'aerogel.	
--	--	--	--	--	--	--	---	---