



Università degli Studi di Cagliari

DOTTORATO DI RICERCA
Scienze e Tecnologie Chimiche

Ciclo XXV

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NANOCOMPOSITI
AEROGEL ALTAMENTE POROSI PER APPLICAZIONI
CATALITICHE

Settore scientifico disciplinare di afferenza
CHIM/02 CHIMICA FISICA

Tesi di dottorato di:

Claudia Marras

Supervisore:
Prof.ssa Anna Corrias

Coordinatore Dottorato:
Prof. Mariano Casu

Anno accademico 2011 – 2012

A Emiliano e alla mia famiglia

INDICE

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – METODICA SOL-GEL E NANOCOMPOSITI AEROGEL: PRINCIPI TEORICI E CONDIZIONI SPERIMENTALI RELATIVI AI METODI DI SINTESI E ALLE TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE	
1.1 – SINTESI DI NANOCOMPOSITI AEROGEL	7
1.1.1 – Tecnica Sol-Gel: Principi Generali	7
1.1.2 – Preparazione Sol-Gel della Silice	8
1.1.3 – Preparazione di Nanocompositi a base di Silice	11
1.1.4 – Aerogel di Silice Pura e Nanocompositi Aerogel	12
1.2 – CONDIZIONI SPERIMENTALI DI SINTESI	16
1.2.1 – Sintesi di Nanocompositi Aerogel $MFe_2O_4-SiO_2$ (M = Co, Ni, Mn, Zn), $NiCo_2O_4-SiO_2$, Fe/Mo- SiO_2 , CuO- SiO_2 , Cu_2O-SiO_2 e Cu- SiO_2	16
1.2.2 – Essiccamento Supercritico	22
1.2.3 – Trattamenti Termici	24
1.2.3.1 – Trattamenti in Aria Statica	24
1.2.3.2 – Trattamenti in Flusso di Argon	24
1.2.3.3 – Trattamenti di Riduzione	25
1.3 – DIFFRAZIONE DI RAGGI X	25
1.3.1 – Principi Teorici	25
1.3.2 – Condizioni Sperimentali	29
1.4 – MICROSCOPIA ELETTRONICA IN TRASMISSIONE (TEM)	30
1.4.1 – Principi Teorici	30
1.4.2 – Condizioni Sperimentali	31
1.5 – FISISORBIMENTO DI N_2 A 77 K	32
1.5.1 – Principi Teorici	32
1.5.2 – Condizioni sperimentali	34
1.6 – SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO DI RAGGI X (XAS)	35
1.6.1 – Principi Teorici	35

1.6.1.1 – Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)	39
1.6.1.2 – Analisi dei Dati EXAFS	42
1.6.1.3 – X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES)	43
1.6.1.4 – Analisi dei Dati XANES	43
1.6.2 – Condizioni Sperimentali	44
1.6.2.1 – Raccolta Dati EXAFS e XANES	44
1.6.2.2 – Analisi dei Dati EXAFS e XANES	44
1.7 – MISURE MAGNETICHE (SQUID)	46
1.7.1 – Principi Teorici	46
1.7.2 – Studio del Comportamento Superparamagnetico	47
1.7.3 – Condizioni Sperimentali	49
1.8 – SPETTROSCOPIA MÖSSBAUER	50
1.8.1 – Principi Teorici	50
1.8.2 – Condizioni Sperimentali	52

CAPITOLO 2 – APPLICAZIONI IN CATALISI DI NANOCOMPOSITI AEROGEL

Premessa	53
2.1 – NANOTUBI DI CARBONIO	53
2.1.1 – Struttura dei Nanotubi di Carbonio	53
2.1.1.1 – Nanotubi a Parete Singola, SWNT	54
2.1.1.2 – Nanotubi a Parete Multipla, MWNT	55
2.1.2 – Produzione di Nanotubi di Carbonio	56
2.1.2.1 – CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition)	57
2.1.2.2 – Purificazione dei Nanotubi di Carbonio	60
2.1.3 – Meccanismi di Crescita	61
2.1.4 – Proprietà Chimico-Fisiche e Possibili Applicazioni	64
2.1.5 – Caratterizzazione di Nanotubi di Carbonio	66
2.1.5.1 – Analisi Termogravimetrica (TGA)	67
2.1.5.2 – Analisi Termica Differenziale (DTA)	67
2.1.5.3 – Condizioni Sperimentali	68
2.2 – REAZIONE DI WATER GAS SHIFT NELLE CELLE A COMBUSTIBILE	68
2.2.1 – Introduzione	68
2.2.2 – Celle a Combustibile a Base di H ₂	69

2.2.2.1 – Celle a Combustibile PEM	71
2.2.3 – Reazione di Water Gas Shift (WGS)	71

CAPITOLO 3 – SINTESI, CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA, STRUTTURALE E MAGNETICA DI NANOCOMPOSITI AEROGEL $ZnFe_2O_4-SiO_2$

Premessa	73
3.1 – SINTESI DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL $ZnFe_2O_4-SiO_2$	73
3.2 – EVOLUZIONE STRUTTURALE DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL	74
3.3 – CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSITI	75
3.3.1 – Diffrazione di Raggi X	75
3.3.2 – Microscopia Elettronica in Trasmissione	77
3.3.3 – Fisisorbimento di N_2 a 77 K	79
3.3.4 – Spettroscopia di Assorbimento di Raggi X	81
3.3.4.1 – Introduzione	81
3.3.4.2 – Risultati XANES	83
3.3.4.3 – Risultati EXAFS	85
3.3.5 – Magnetometria SQUID	92

CAPITOLO 4 – SINTESI, CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE DI NANOCOMPOSITI AEROGEL $MFe_2O_4-SiO_2$ (M = Co, Ni, Mn) E RISULTATI TEST CATALITICI

Premessa	95
4.1 – SINTESI DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL $MFe_2O_4-SiO_2$ (M = Co, Ni, Mn)	95
4.2 – CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSITI	96
4.2.1 – Diffrazione di Raggi X	96
4.2.2 – Microscopia Elettronica in Trasmissione	97
4.2.3 – Fisisorbimento di N_2 a 77 K	99
4.2.4 – Spettroscopia Mössbauer	101
4.3 – TEST CATALITICI: SINTESI DI NANOTUBI DI CARBONIO	105
4.3.1 – Procedure Sperimentali	105
4.3.1.1 – Introduzione	105
4.3.1.2 – Condizioni di Sintesi dei CNT mediante CCVD e	

Purificazione	106
4.3.2 – Resa e Qualità dei Nanotubi Prodotti	107
4.3.2.1 – Resa in Nanotubi Prodotti	107
4.3.2.2 – Qualità dei CNT Prodotti	109
4.3.2.3 – Diffrazione di Raggi X dei CNT Prodotti	112

CAPITOLO 5 – SINTESI, CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE DI NANOCOMPOSITI AEROGEL NiCo₂O₄-SiO₂ E RISULTATI TEST CATALITICI

Premessa	113
5.1 – SINTESI DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL NiCo ₂ O ₄ -SiO ₂	113
5.2 – CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSITI	114
5.2.1 – Diffrazione di Raggi X	114
5.2.2 – Microscopia Elettronica in Trasmissione	116
5.2.3 – Fisisorbimento di N ₂ a 77 K	117
5.2.4 – Spettroscopia di Assorbimento di Raggi X	119
5.2.4.1 – Introduzione	119
5.2.4.2 – Risultati EXAFS	119
5.3 – TEST CATALITICI: SINTESI DI NANOTUBI DI CARBONIO	123
5.3.1 – Risultati Preliminari di Sintesi dei CNT mediante CCVD	123

CAPITOLO 6 – SINTESI, CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE DI NANOCOMPOSITI AEROGEL Fe/Mo-SiO₂ E RISULTATI TEST CATALITICI

Premessa	127
6.1 – SINTESI DEI CATALIZZATORI AEROGEL Fe/Mo-SiO ₂	127
6.2 – CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	129
6.2.1 – Diffrazione di Raggi X	129
6.2.2 – Microscopia Elettronica in Trasmissione	133
6.2.3 – Fisisorbimento di N ₂ a 77 K	134
6.3– TEST CATALITICI: SINTESI DI NANOTUBI DI CARBONIO	136
6.3.1 – Procedure Sperimentali	136
6.3.1.1 – Introduzione	136
6.3.1.2 – Condizioni di Sintesi dei CNT mediante CCVD e	

Purificazione	136
6.3.2 – Resa e Qualità dei Nanotubi Prodotti	137
6.3.2.1 – Qualità dei CNT Prodotti	138
6.3.2.2 – Diffrazione di Raggi X dei CNT Prodotti	140
6.3.2.3 – Analisi Termogravimetrica dei CNT Prodotti	143
CAPITOLO 7 – SINTESI, CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE DI NANOCOMPOSITI AEROGEL CuO-SiO₂, Cu₂O-SiO₂, Cu-SiO₂ E RISULTATI TEST CATALITICI	
Premessa	147
7.1 – SINTESI DEI CATALIZZATORI AEROGEL CuO-SiO ₂ , Cu ₂ O-SiO ₂ e Cu-SiO ₂	147
7.2 – CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	148
7.2.1 – Diffrazione di Raggi X	148
7.2.2 – Microscopia Elettronica in Trasmissione	149
7.2.3 – Fisisorbimento di N ₂ a 77 K	151
7.3 – TEST CATALITICI: REAZIONE DI WATER GAS SHIFT	153
7.3.1 – Descrizione dell’Impianto e Condizioni di Analisi	153
7.3.2 – Condizioni Sperimentali WGS	155
7.3.3 – Prestazioni Catalitiche	156
7.3.3.1 – Catalizzatore Cu ₂ O-SiO ₂	156
7.3.3.2 – Catalizzatore CuO-SiO ₂	160
7.3.3.3 – Catalizzatore Cu-SiO ₂	163
CONCLUSIONI	171
Bibliografia	177
Pubblicazioni	187

INTRODUZIONE

Il presente dottorato di ricerca è incentrato sulla sintesi e caratterizzazione di nanocompositi altamente porosi interessanti per applicazioni catalitiche. Tali nanocompositi, materiali caratterizzati dalla presenza di due o più fasi costituenti, sono costituiti da una fase nanostrutturata, costituita da nanoparticelle di ossidi e metalli di differenti metalli di transizione, disperse in una matrice di silice altamente porosa. L'interesse verso questo tipo di materiali è legato alle loro peculiari proprietà, dovute alla combinazione delle proprietà della fase dispersa e della matrice, che, in particolare, isola le nanoparticelle al suo interno,¹⁻² in modo da impedirne l'agglomerazione, uno dei maggiori problemi che limitano le possibilità di utilizzo dei materiali nanofasici.

I nanocompositi sono stati sintetizzati utilizzando un processo sol-gel, basato sulla idrolisi e condensazione di precursori idrolizzabili,³ che risulta particolarmente vantaggioso grazie alla elevata omogeneità e purezza dei materiali ottenibili, derivante dal miscelamento dei precursori negli stadi iniziali di preparazione del sol. Questo significa che la nanofase può essere formata in situ all'interno della matrice e quindi il nanocomposito risultante avrà una omogeneità nella composizione e dispersione della nanofase migliore rispetto a quella ottenibile mediante altre tecniche, quali la impregnazione di matrici porose preformate. Tale metodo di preparazione consente di ottenere materiali altamente omogenei e di elevata purezza in una larga varietà di forme e microstrutture. In particolare, mediante tecniche di essiccamento in cui il liquido presente nei pori del gel umido viene allontanato e sostituito da aria, senza danneggiare la struttura porosa originaria,³⁻⁵ è possibile ottenere prodotti finali altamente porosi, definiti aerogel, caratterizzati da proprietà quali elevata porosità e leggerezza, alta trasparenza, bassa conducibilità termica ed elettrica.⁴⁻⁵ Di conseguenza i nanocompositi aerogel, grazie alle loro caratteristiche morfologiche e strutturali, mostrano proprietà isolanti, ottiche e catalitiche peculiari.

Nanocompositi aerogel, con una dispersione omogenea di nanoparticelle di ossidi e metalli in una matrice di silice amorfa, possono essere ottenuti per co-gelazione dei precursori della fase

dispersa, usualmente nitrati metallici, e della matrice, usualmente alcossidi di silicio, in condizioni di catalisi acida per evitare la precipitazione degli idrossidi metallici.⁶⁻⁹ Queste condizioni di preparazione tuttavia presentano tempi di gelazione estremamente lunghi accompagnati da una significativa riduzione del volume originario del sol, dando luogo ad aerogel con densità relativamente alte. Un nuovo metodo per la sintesi di nanocompositi aerogel altamente porosi è stato messo a punto alcuni anni fa su un sistema contenente nanoparticelle di ferrite di cobalto disperse in una matrice di silice,¹⁰ e il suo utilizzo è stato esteso a vari sistemi nel corso di questo lavoro.

In particolare, sono stati sintetizzati nanocompositi aerogel $MFe_2O_4-SiO_2$ ($M = Co, Ni, Mn, Zn$), $NiCo_2O_4-SiO_2$, $Fe/Mo-SiO_2$, $CuO-SiO_2$, Cu_2O-SiO_2 e $Cu-SiO_2$, con contenuto di fase dispersa variabile.

Il metodo sol-gel utilizzato per la preparazione del sol è una estensione del metodo a due stadi solitamente impiegato per la preparazione di aerogel di silice pura, che prevede un'iniziale idrolisi dell'alcossido di silicio in condizioni di catalisi acida seguito da gelazione in condizioni basiche. La variante proposta per i nanocompositi sfrutta l'uso dell'urea nel secondo stadio che promuove una rapida gelazione e nel contempo evita la precipitazione di idrossidi. Pertanto tale sintesi è particolarmente adatta per la preparazione di nanocompositi aerogel, contenenti sia ossidi metallici misti, come ferriti e cobaltiti, che metalli e leghe.

L'interesse nei confronti dei nanocompositi studiati nella presente tesi è vario. Sistemi contenenti nanoparticelle di ferriti di metalli di transizione con struttura a spinello possiedono interessanti proprietà catalitiche e magnetiche,¹¹⁻¹² spesso differenti da quelle dei materiali in bulk,¹³ trovando applicazioni in sistemi di immagazzinamento magnetico,¹⁴⁻¹⁵ somministrazione di farmaci,¹⁶⁻¹⁷ risonanza magnetica imaging,¹⁸ come materiali fotomagnetici,¹⁹ nei fluidi magnetici,²⁰ come catalizzatori per la sintesi di Nanotubi di Carbonio (CNT),²¹⁻²² e nel caso specifico della ferrite di zinco, per la sintesi di Fischer-Tropsch.²³⁻²⁶ Le proprietà delle nanoparticelle di ferrite dipendono sia dalla dimensione delle nanoparticelle sia dalla distribuzione dei cationi nella struttura spinello. In particolare, col diminuire della dimensione delle particelle, l'area superficiale aumenta, migliorando le proprietà catalitiche. Inoltre, ogni nanoparticella può essere considerata come un singolo dominio magnetico, e viene così osservato il superparamagnetismo.^{13, 27}

Nanoparticelle metalliche supportate su matrici di silice, come il Fe e il Mo, sembrano essere catalizzatori promettenti per la produzione di CNT mediante CCVD, che sfruttando la decomposizione di idrocarburi gassosi o alcol rappresenta l'approccio più efficiente per la produzione in larga scala di nanotubi di carbonio a parete multipla (Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWCNT).²⁸

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

Sistemi contenenti nanoparticelle metalliche di rame supportate su matrice di silice sono particolarmente promettenti per la reazione di Water Gas Shift (WGS),²⁹⁻³¹ che trova applicazione nella conversione del syngas prodotto nello steam reforming o nella parziale ossidazione degli idrocarburi per aumentare il rendimento di H₂.³² Negli ultimi anni, c'è stato un rinnovato interesse per tale reazione a causa del suo potenziale utilizzo nelle celle a combustibile a base di H₂, per le applicazioni mobili.³³⁻³⁶ Per le applicazioni di celle a combustibile a base di PEM (Polymer Electrolyte Membrane), l'anodo della cella, a base di Pt, viene infatti avvelenato dal CO, la cui concentrazione deve essere ridotta fino al livello dei ppm. In questo ambito la reazione WGS svolge un ruolo importante anche se deve essere accompagnata dalla reazione di ossidazione preferenziale del CO.

La caratterizzazione dettagliata dei nanocompositi aerogel è stata eseguita utilizzando un approccio multitecnica. I campioni aerogel sono stati studiati mediante diffrazione di raggi X (XRD), per studiare l'evoluzione strutturale in funzione della temperatura di calcinazione e quindi per determinare le fasi presenti e la temperatura minima di formazione delle nanoparticelle di ossido o metallo, nonché le dimensioni medie delle particelle. L'indagine degli stessi campioni mediante microscopia elettronica in trasmissione (TEM) convenzionale ha permesso di studiare le dimensioni e la distribuzione delle particelle all'interno della matrice, mentre misure di fisisorbimento di azoto sono state usate per la determinazione dell'area superficiale e delle dimensioni dei pori degli aerogel.

Queste tecniche non riescono peraltro a fornire informazioni definitive e complete, ad esempio l'utilità dell'XRD è limitata dal fatto che i fattori di scattering di Co, Ni, Zn e Fe sono simili e che le dimensioni nanometriche delle particelle provocano l'allargamento dei picchi di diffrazione. Quindi, alle tecniche più convenzionali è stato affiancato uno studio strutturale più approfondito della formazione delle nanoparticelle di ferrite e cobaltite tramite spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS), sfruttando sia la regione EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) che quella XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). La spettroscopia XAS, essendo una tecnica che permette di esaminare un elemento specifico e studiarne la struttura locale³⁷ risulta ideale per lo studio di materiali multicomponenti diluiti e disordinati. L'EXAFS fornisce informazioni sulle distanze di legame e sui numeri di coordinazione delle shell circondanti l'atomo assorbitore; lo XANES fornisce informazioni complementari sulla simmetria e sullo stato di ossidazione dell'atomo assorbitore. Nel caso dei nanocompositi con nanoparticelle con struttura a spinello, un aspetto molto importante, che può essere studiato mediante XAS, è la determinazione della distribuzione dei cationi nei siti tetraedrici ed ottaedrici nella struttura, che ne influenza le proprietà chimico fisiche come ad esempio quelle catalitiche. La distribuzione cationica dipende dalla configurazione elettronica e dalla valenza degli ioni; inoltre, alcuni studi mostrano che può essere importante anche la dimensione delle particelle, in particolare in scala nanometrica.³⁸ La distribuzione dei cationi nei siti della struttura a spinello delle nanoparticelle di ferrite di zinco è stata determinata tramite il fitting dei dati EXAFS e confrontata con la distribuzione nei campioni di riferimento in forma massiva. In particolare, misure EXAFS e XANES hanno mostrato una variazione del grado di inversione durante la crescita delle nanoparticelle di ferrite di zinco all'interno della matrice di silice aerogel. La spettroscopia XAS è stata anche usata per lo studio strutturale del nanocomposito aerogel di cobaltite di nichel, $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, contenente un altro ossido misto con struttura a spinello.

Alla tecnica di caratterizzazione strutturale XAS sono state affiancate anche tecniche di caratterizzazione magnetica, quali la Spettroscopia Mössbauer e la Magnetometria SQUID. La Spettroscopia Mössbauer ha permesso di studiare il ruolo dello ione bivalente M^{2+} sulle proprietà magnetiche della serie delle ferriti preparate. Mediante misure magnetiche SQUID è stato possibile esaminare il comportamento superparamagnetico dei nanocompositi aerogel $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$.

Gran parte dei nanocompositi aerogel preparati nel corso del dottorato sono stati testati quali catalizzatori nei confronti di due processi di interesse industriale: la CCVD (Catalytic Carbon Vapour Deposition) per la produzione di CNT e la WGSR (Water Gas Shift Reaction) importante reazione nell'ambito di dispositivi costituiti da celle a combustibile. Infatti, l'elevata area superficiale dell'aerogel accompagnata dalla presenza di pori sufficientemente grandi facilita la diffusione di reagenti e prodotti attraverso il catalizzatore.³⁹⁻⁴⁰

I nanocompositi aerogel $MFe_2O_4-SiO_2$ ($M = Co, Ni, Mn$) e $NiCo_2O_4-SiO_2$ sono stati testati quali catalizzatori nei confronti della CCVD, in collaborazione con il Dipartimento di Chimica dell'Università "La Sapienza" di Roma. Dopo aver testato in passato con successo nanocompositi aerogel in cui la fase dispersa era costituita da nanoparticelle di lega FeCo e FeCoNi⁴¹⁻⁴² si è voluto verificare l'attività catalitica degli ossidi misti, tenendo conto che la reazione di produzione dei nanotubi sviluppa idrogeno, cosicché in linea di principio si potrebbe formare in situ la fase cataliticamente attiva.

Durante l'attività di ricerca svolta nei tre anni di dottorato sono stati altresì testati, durante la mia permanenza presso l'Applied and Environmental Chemistry Department dell'Università di Szeged (Ungheria), nanocompositi aerogel Fe/Mo-SiO₂, in quanto dati di letteratura indicano che nanoparticelle di Fe e Mo sono le più attive nei confronti della CCVD.⁴³⁻⁴⁶ Nonostante le difficoltà riscontrate nella sintesi, dovute alla scarsa solubilità dei diversi precursori di molibdeno impiegati nell'ambiente di reazione sol-gel adottato, tali nanocompositi hanno mostrato un'interessante attività catalitica.

Infine, i nanocompositi aerogel CuO-SiO₂, Cu₂O-SiO₂ e Cu-SiO₂ hanno mostrato di essere attivi nei confronti della WGSR, nei test effettuati in collaborazione col gruppo di Chimica Industriale del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Cagliari.

CAPITOLO 1

METODICA SOL-GEL E NANOCOMPOSITI AEROGEL: PRINCIPI TEORICI E CONDIZIONI SPERIMENTALI RELATIVI AI METODI DI SINTESI E ALLE TECNICHE DI CARATTERIZZAZIONE

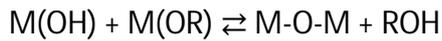
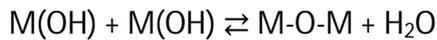
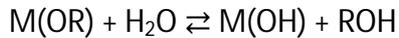
1.1 – SINTESI DI NANOCOMPOSITI AEROGEL

1.1.1 – Tecnica Sol-Gel: Principi Generali

Il metodo sol-gel è una tecnica di sintesi utilizzata per l'ottenimento di materiali amorfi, ceramici e nanofasici in forma di polveri e film sottili,³ con porosità che può variare in modo molto ampio, a seconda dei parametri di processo. Nel caso di materiali nanofasici la tecnica sol-gel risulta particolarmente adatta all'ottenimento di compositi costituiti da metalli (e leghe) o ossidi metallici dispersi in matrici isolanti, materiali che presentano un crescente interesse per le loro peculiari proprietà catalitiche, meccaniche, elettriche, magnetiche ed ottiche.

La tecnica sol-gel consiste nella gelazione, per esposizione all'aria, di miscele alcoliche o idroalcoliche di sali metallici e alcossidi metallorganici, precursori delle fasi che costituiranno il prodotto finale. Attraverso reazioni controllate (pH, temperatura, concentrazione) di idrolisi e condensazione, le miscele si trasformano inizialmente in sol (soluzioni colloidali) ed in seguito in gel umidi (alcogel o idroalcogel) che vengono quindi essiccati e sottoposti a trattamenti termici. Nel caso di nanocompositi, tali trattamenti vengono condotti in aria o in flusso di idrogeno per ottenere, come fase dispersa, nanoparticelle di ossido metallico oppure di metallo (o di lega) rispettivamente. L'essiccamento del gel potrà essere effettuato con trattamenti termici di evaporazione oppure in condizioni supercritiche per la fase liquida. Nel primo caso si otterranno xerogel e nel secondo caso si otterranno aerogel, materiali caratterizzati da struttura porosa, area superficiale e densità alquanto diverse.

Il processo sol-gel avviene mediante reazioni di idrolisi e di condensazione dei precursori. Nel caso i precursori siano degli alcossidi il processo sol-gel può essere descritto con le seguenti reazioni:



Questi processi sono reazioni di sostituzione nucleofila e coinvolgono la sostituzione dei gruppi alcossido OR da parte dei gruppi ossidrilici OH con liberazione di alcool (reazione di idrolisi), e quindi la condensazione tra due gruppi M(OH) o tra un gruppo M(OH) e un gruppo M(OR) con formazione del ponte a ossigeno M-O-M e liberazione di acqua o alcool. Le reazioni di idrolisi e condensazione hanno luogo simultaneamente.

La soluzione colloidale che si ottiene in seguito alla iniziale formazione di ponti M-O-M per aggregazione dei monomeri è definita *sol*. Il progredire delle reazioni porta alla formazione di una rete continua e quindi alla transizione a *gel*. Il tempo necessario per la transizione dallo stato di sol a quello di gel è definito tempo di gelazione. Al momento della gelazione, la rete tridimensionale del gel trattiene al suo interno i sottoprodotti del processo sol-gel, principalmente H₂O ed ROH, che devono essere quindi allontanati per ottenere un gel secco. L'essiccamento del gel può essere effettuato mediante trattamento termico a pressione atmosferica oppure mediante estrazione supercritica del solvente, dando origine a *xerogel* o *aerogel* rispettivamente.

1.1.2 – Preparazione Sol-Gel della Silice

Il sistema generalmente più studiato è la silice, SiO₂, che viene comunemente preparata a partire da alcossidi di Si (IV), quali Si(OCH₃)₄, "TMOS", e Si(OC₂H₅)₄, "TEOS".

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

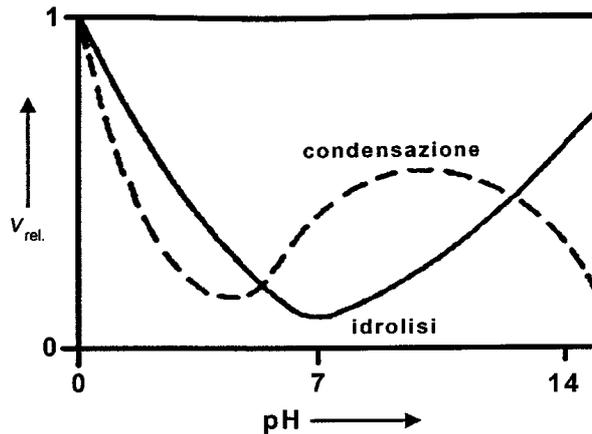


Fig. 1.1 - Andamento delle velocità di idrolisi e di condensazione rispetto al pH.

Si può notare che la velocità di idrolisi è massima a pH acido, mentre la reazione di condensazione è accelerata da una catalisi basica. Il tipo di catalisi impiegata influisce sulle caratteristiche fisiche e morfologiche del prodotto: in particolare adottando catalisi basica o acida si ottiene rispettivamente un gel con rete a struttura particolata o polimerica, come illustrato in figura 1.2. Dal punto di vista della morfologia questa differenza si traduce nel fatto che mediante catalisi basica si ottengono gel con dimensioni delle particelle e dei pori maggiori rispetto a quelli ottenuti in condizioni acide.⁴⁷

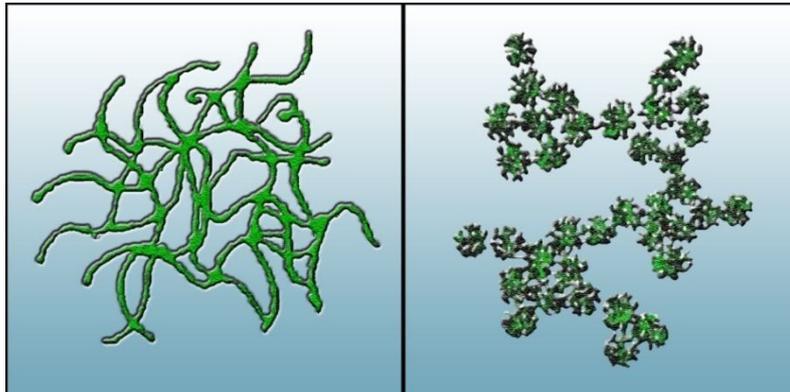
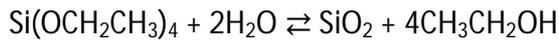


Fig. 1.2 - A sinistra: gel con rete a struttura polimerica ottenibile tramite catalisi acida; a destra: gel con rete a struttura particolata ottenibile tramite catalisi basica.

Si può anche eseguire la reazione sol-gel in due stadi adottando diversi catalizzatori: questa procedura permette un controllo più accurato della microstruttura dei gel di SiO_2 .⁴ La procedura che si è dimostrata più efficace prevede l'iniziale idrolisi dell'alcolossido di silicio in ambiente acido, e la catalisi basica nella fase successiva. La microstruttura del gel risultante è

molto simile a quella dei gel ottenuti per catalisi acida, tuttavia si è riscontrata una maggiore rigidità e resistenza del gel.

Il rapporto tra le quantità di TEOS, etanolo assoluto e acqua, per poter avere una soluzione omogenea, deve rientrare nella zona di miscibilità del sistema TEOS/EtOH/H₂O. La reazione totale di formazione della silice richiede un rapporto molare teorico tra TEOS ed acqua (definito dal parametro $r = \text{moli H}_2\text{O}/\text{moli Si}$) pari a 2, come indicato dalla reazione:



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

Oltre ai fattori che influenzano la formazione del sol e la gelazione, è necessario considerare l'effetto dell'invecchiamento del gel ovvero dell'insieme di trasformazioni a cui va incontro la struttura del gel che contiene all'interno dei suoi pori ancora solvente, monomeri che non hanno reagito o sottoprodotti di reazione. Un effetto dell'invecchiamento è quello di rafforzare la struttura del gel mediante processi di sineresi e di Ostwald ripening. Il primo riguarda la condensazione tra due gruppi ossidrilici presenti sulla superficie dei pori con conseguente fuoriuscita del liquido verso la superficie che provoca la formazione di uno strato di solvente sulla superficie del campione (figura 1.3).

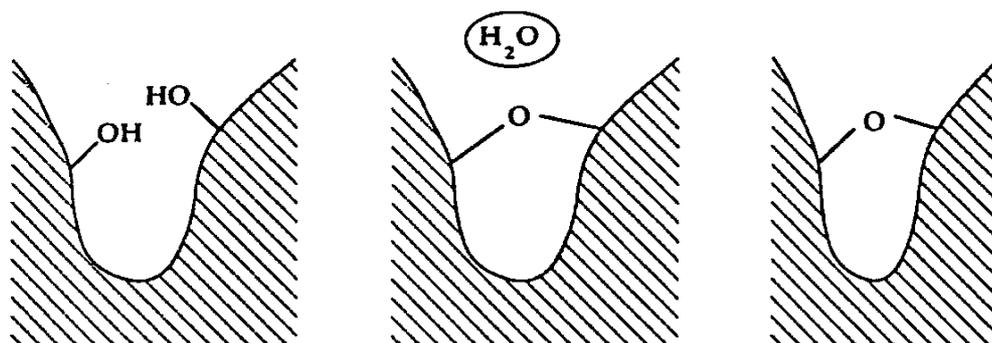


Fig. 1.3 – Schema del processo di sineresi.

Il secondo corrisponde alla tendenza dei pori più piccoli ad unirsi per formare pori più grandi. La forza trainante di questo processo è la differente solubilità di soluti aventi superfici con diversa curvatura. In tal modo si ha la distruzione della microporosità a vantaggio della mesoporosità. Per lo stesso principio, l'invecchiamento determina la scomparsa delle particelle più piccole che si dissolvono e poi precipitano a formare particelle più grandi, conseguendo la riduzione del raggio di curvatura.³

1.1.3 – Preparazione di Nanocompositi a base di Silice

L'ottenimento di materiali nanocompositi mediante la tecnica sol-gel può avvenire mediante due procedure generali: la preparazione della matrice mediante sol-gel e il successivo inserimento nei pori della fase dispersa, oppure la co-idrolisi e co-gelazione dei precursori della fase dispersa e della matrice. Quest'ultimo approccio permette sicuramente di ottenere materiali con una maggiore omogeneità composizionale in quanto i vari componenti vengono miscelati a livello molecolare, anche se ovviamente implica una maggiore difficoltà di preparazione. È importante sottolineare che non sempre la preparazione di un gel multicomponente porterà alla formazione di un nanocomposito: per fare ciò è necessario che avvenga la separazione di fase. Essa può essere legata alla natura delle fasi presenti (in particolare alla loro immiscibilità allo stato solido) oppure può essere indotta, ad esempio, mediante l'uso di precursori con notevole differenza di velocità di reazione.³

I nanocompositi più studiati sono quelli in cui è presente una fase nanometrica di metallo o di ossido metallico su una matrice di silice.⁴⁷⁻⁵⁰ Nonostante la conoscenza dell'effetto dei parametri di sintesi sulle caratteristiche del gel di silice, la sintesi di nanocompositi a base di silice non è altrettanto razionalizzata e richiede l'accurato controllo dei parametri di preparazione. In particolare, i precursori della fase dispersa comunemente utilizzati sono sali metallici solubili in acqua, mentre gli alcossidi di silicio come il TEOS sono sostanzialmente insolubili in acqua: perciò, per la preparazione del sol, è necessario aggiungere un solvente comune, generalmente un alcool. La quantità d'acqua adottata per disciogliere i sali deve inoltre essere controllata per l'effetto sopra discusso sui processi di idrolisi e condensazione. Anche la scelta del catalizzatore deve essere accuratamente studiata in funzione delle specie metalliche presenti: ad esempio valori di pH elevato possono indurre la precipitazione degli idrossidi metallici.

1.1.4 – Aerogel di Silice Pura e Nanocompositi Aerogel

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

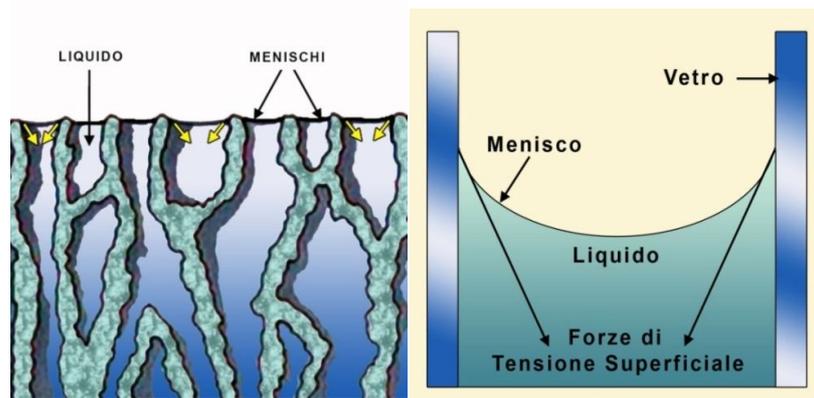


Fig. 1.4 - A sinistra: forze capillari che si generano all'interno dei pori dell'alcolgel; a destra: lo stesso fenomeno, come comunemente riscontrato in un liquido all'interno di un capillare.

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

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

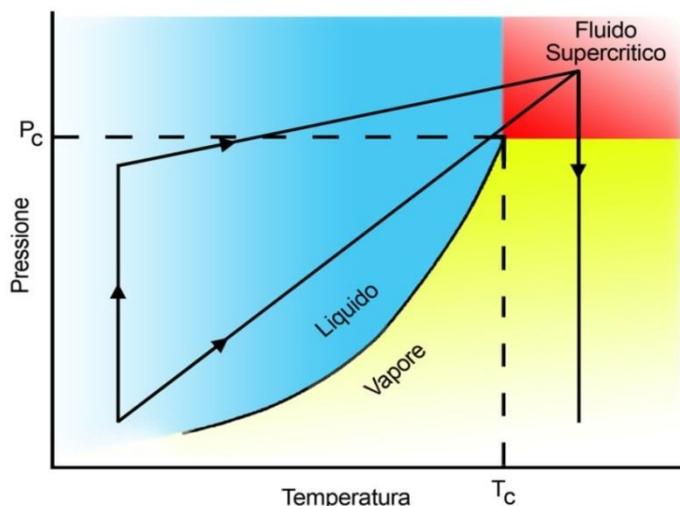


Fig. 1.5 - Andamento dell'estrazione supercritica con la possibilità di due differenti percorsi che portano entrambi all'ottenimento del fluido supercritico.

La procedura di estrazione supercritica permette di sostituire il liquido di riempimento dei pori con aria, in modo che gli aerogel così ottenuti mantengono tipicamente le dimensioni dell'alcofel iniziale e comunque la contrazione di volume è inferiore al 15%. Gli aerogel sono prevalentemente mesoporosi, con una porosità dell'85-99% rispetto al volume totale.

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

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

Tab. 1.1 - Solventi più comunemente utilizzati nella sintesi sol-gel.

Poiché le temperature necessarie per il superamento dei parametri critici sono elevate, nell'autoclave viene realizzata un'atmosfera inerte per evitare la formazione di miscele esplosive tra alcool e ossigeno. L'aggiunta di un gas inerte può essere anche utilizzata al fine di creare una sovrappressione iniziale che eviti l'evaporazione del solvente prima del conseguimento dei parametri critici e permetta di raggiungere la pressione critica senza dover raggiungere temperature troppo elevate. Un altro modo per raggiungere questo scopo consiste

nell'aggiunta di solvente puro all'interno dell'autoclave. Per la preparazione di aerogel di silice pura l'alcolgel viene immerso nel solvente puro, mentre nel caso dei sistemi nanocompositi è necessario porre il solvente all'esterno del recipiente contenente l'alcolgel per evitare che il solvente estragga gli ioni metallici dalla matrice. Come si può osservare in tabella 1.1, i parametri critici dell'acqua sono sensibilmente più elevati rispetto a quelli dei comuni alcool. Perciò, nella preparazione degli aerogel, prima dell'estrazione supercritica l'alcolgel viene sottoposto a lavaggi con alcool puro, al fine di sostituire il più possibile la miscela idroalcolica presente nei pori con alcool. Nel caso di sistemi nanocompositi tale procedura non è attuabile perché, come detto precedentemente, il lavaggio con alcool porterebbe all'allontanamento degli ioni metallici dall'alcolgel; di conseguenza, la quantità d'acqua nella preparazione dell'alcolgel deve essere limitata il più possibile.

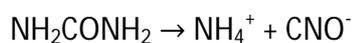
Nonostante venga prevalentemente preservata la struttura porosa originaria, durante l'estrazione supercritica del solvente possono avvenire alcune modifiche. Ad esempio, comunemente avviene la riesterificazione ad alta temperatura della superficie idrossilata da parte dell'alcool presente nell'autoclave, e conseguentemente gli aerogel ottenuti sono idrofobi.⁵¹ Durante il trattamento in autoclave si possono inoltre osservare altri effetti quali l'induzione di cristallizzazione o di separazione di fase e la decomposizione dei precursori della fase dispersa.

Inoltre non sempre il processo di estrazione supercritica del solvente porta alla formazione di aerogel: in particolare se i pori sono molto piccoli (alcolgel di partenza microporoso), la diffusione del fluido è ostacolata. Per la preparazione di aerogel è quindi preferibile ottenere alcolgel mesoporosi. In effetti la preparazione di aerogel di SiO₂ pura viene solitamente effettuata o mediante catalisi basica o mediante un processo a due stadi con preidrolisi dell'alcolossido di Si in ambiente acido, seguita da gelazione in ambiente basico.³⁻⁵ Tuttavia, queste condizioni possono rappresentare un problema nella sintesi di nanocompositi aerogel in quanto, come detto precedentemente, la catalisi basica può portare alla precipitazione di idrossidi della fase metallica.

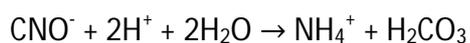
Di conseguenza, spesso i nanocompositi aerogel vengono preparati in condizioni di catalisi acida, mediante l'uso di nitrati quali precursori della fase dispersa. In queste condizioni i tempi di gelazione sono piuttosto lunghi e in particolare la gelazione avviene quando un'elevata quantità del solvente utilizzato nella preparazione si è allontanato per evaporazione.^{7-9, 52} Di

conseguenza gli aerogel ottenuti sono molto più densi di quanto non siano quelli ottenibili con catalisi basica o con processi a due stadi. Per evitare la precipitazione degli idrossidi della fase metallica è possibile usare un processo a due stadi in cui nel secondo stadio si usa come base la carbamide, o urea, (NH₂CONH₂).¹⁰ Infatti le caratteristiche chimico-fisiche dell'urea la rendono una base a graduale e lento rilascio di gruppi OH in confronto a basi come l'NH₃ che agendo più bruscamente creano non pochi problemi alla sintesi (come la formazione di gel molto disomogenei o precipitazione di idrossidi). Infatti, quando una soluzione acquosa di urea⁵³⁻⁵⁴ è riscaldata a temperature maggiori di 75°C essa si decompone in CO₃²⁻ e NH₃ con rilascio di ioni idrossido.

In assenza di acidi, la reazione coinvolta è:



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



La velocità di decomposizione dipende dalla temperatura e dalla concentrazione e quindi il pH può essere opportunamente modulato. Un ultimo fattore importante da tenere in considerazione nella preparazione di nanocompositi aerogel è l'opportunità di effettuare un invecchiamento dell'alcolgel. Infatti, questo rafforza la rete del solido e la sua resistenza al trattamento di estrazione supercritica, ma è accompagnato da ingrossamento e coalescenza delle particelle della fase dispersa.

1.2 – CONDIZIONI SPERIMENTALI DI SINTESI

1.2.1 – Sintesi di Nanocompositi Aerogel MFe₂O₄-SiO₂ (M = Co, Ni, Mn, Zn), NiCo₂O₄-SiO₂, Fe/Mo-SiO₂, CuO-SiO₂, Cu₂O-SiO₂ e Cu-SiO₂

Tutti i nanocompositi aerogel studiati nel presente lavoro di tesi sono stati preparati utilizzando una sintesi sol-gel a due stadi seguita da essiccamento supercritico ad alta temperatura, estendendo una metodica precedentemente sviluppata con successo per la preparazione di nanocompositi costituiti da leghe o ossidi di Fe, Co, Ni e Mn.^{10, 55} La velocità ottimale di

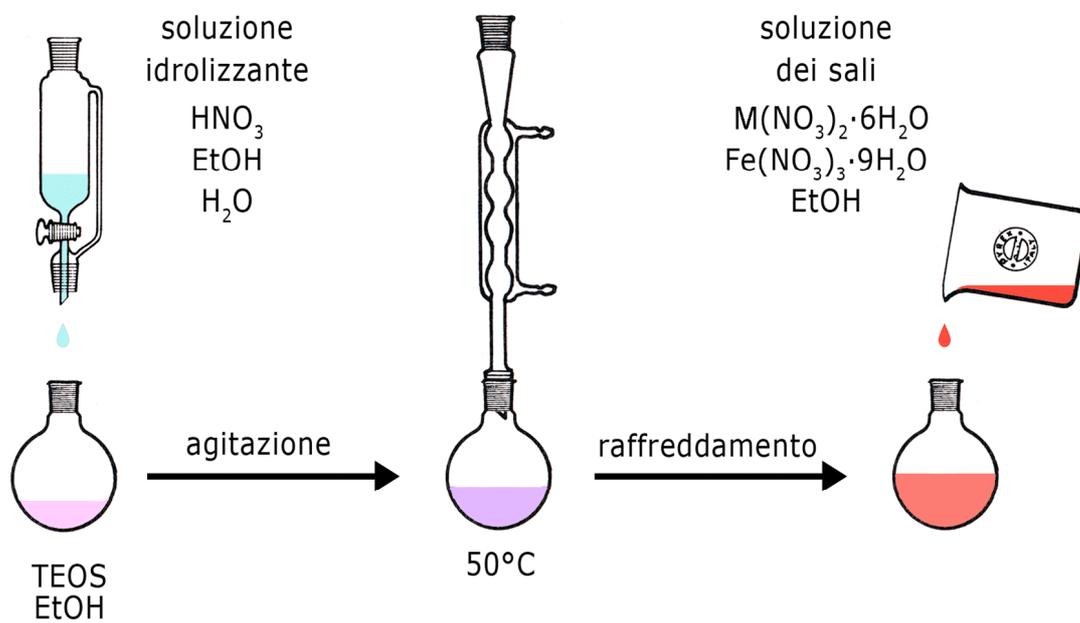
gelazione richiede un compromesso tra la formazione di un gel multicomponente omogeneo ed una limitata evaporazione di solvente durante la formazione dell'alcolgel. Tale sintesi fornisce aerogel a bassa densità dove l'urea svolge un ruolo chiave nell'ottenimento dei nanocompositi aerogel: la sua decomposizione può essere infatti modulata controllando sia la temperatura che la concentrazione, permettendo quindi un graduale aumento del pH.

In figura 1.6 è illustrato lo schema della preparazione. La procedura di sintesi adottata prevede la preidrolisi del TEOS, precursore della matrice di silice, e dei precursori della fase dispersa (usualmente nitrati) in condizioni di catalisi acida seguita dall'aggiunta al sol di una soluzione basica di urea che agisce da promotore della gelazione. La sintesi a due stadi permette da un lato di ottenere una rete di silice con particelle piccole ed allo stesso tempo di rafforzare la struttura del gel e di accelerare la gelazione favorendo l'ottenimento di aerogel ad elevata porosità.

La metodica della sintesi a due stadi è stata applicata a nanocompositi aerogel $MFe_2O_4-SiO_2$ ($M = Co, Ni, Mn$) con contenuto di ferrite variabile, ed è stata estesa anche a nanocompositi $ZnFe_2O_4-SiO_2$ con contenuto di ferrite del 10% in peso, $NiCo_2O_4-SiO_2$ con contenuto di cobaltite del 13.2% in peso e a nanocompositi $Fe/Mo-SiO_2$, $CuO-SiO_2$, Cu_2O-SiO_2 e $Cu-SiO_2$ con contenuto del 10% in peso di metallo.

Per quanto riguarda i nanocompositi $Fe/Mo-SiO_2$ è stato necessario modificare alcuni dettagli della sintesi, in quanto nel caso del Mo non sono disponibili commercialmente sali nitrato quali precursori delle nanoparticelle. Pertanto sono stati testati altri precursori, quali il polimolibdato d'ammonio, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, ed il triossido di molibdeno, MoO_3 , che sono scarsamente solubili nell'ambiente di reazione, cosicché sono stati testati anche due agenti complessanti, il dimetilformamide (DMF) e l'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA).

STEP 1



STEP 2

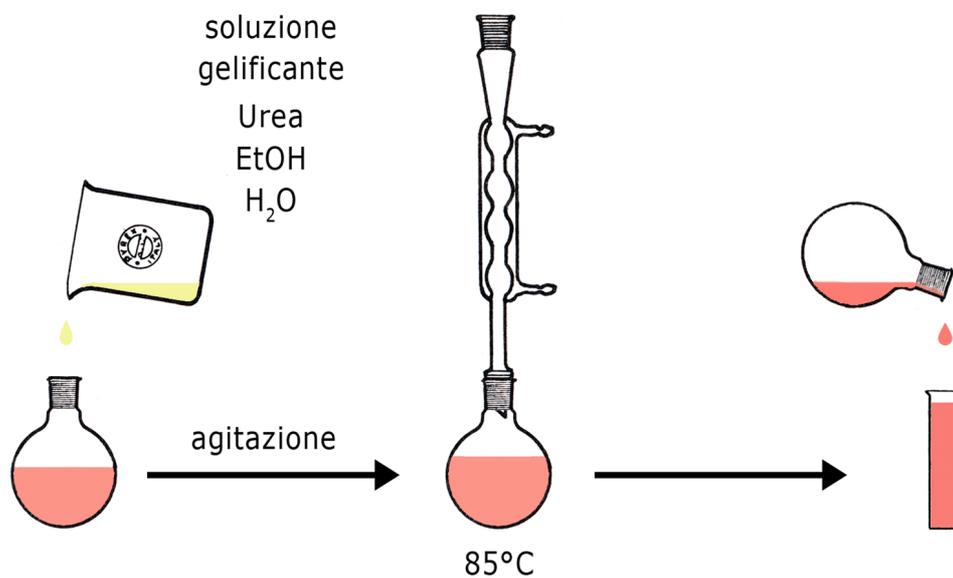


Fig. 1.6 – Schema della sintesi sol-gel adottata per la preparazione dei nanocompositi $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$.

In tabella 1.2 vengono riportati i rapporti molari tra i reagenti utilizzati.

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

Tab. 1.2 – Rapporti molari dei reagenti.

Nella figura 1.7 è indicato il punto del diagramma ternario TEOS/EtOH/H₂O corrispondente alle quantità di reagenti utilizzate: $\chi_{TEOS} = 0.041$, $\chi_{H_2O} = 0.516$, $\chi_{EtOH} = 0.443$ (le frazioni molari sono state calcolate includendo il contributo dell'acqua di idratazione dei sali).

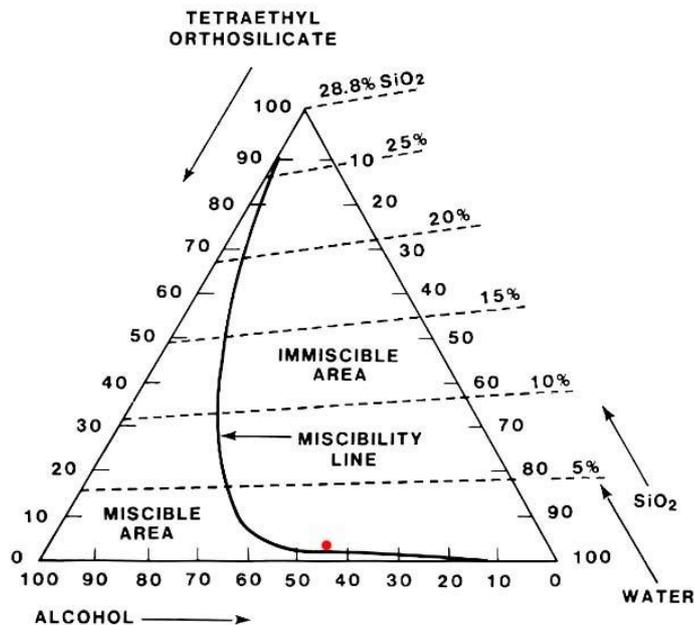


Fig. 1.7 – Diagramma ternario TEOS/EtOH/H₂O. In rosso è indicato il punto corrispondente alle frazioni molari utilizzate.

Il punto cade leggermente all'interno della zona di immiscibilità ma bisogna tenere conto che il diagramma ternario non considera altri fattori che possono modificare la posizione del punto nel diagramma (come la presenza dei sali precursori della fase metallica o l'effetto della temperatura). Sperimentalmente la soluzione è risultata perfettamente omogenea, eccetto nel caso dei nanocompositi contenenti Mo. Le quantità dei reagenti indicate nella seguente preparazione permettono di ottenere circa 30 mL di sol (equivalenti al volume dell'alcolgel, dato che questo si forma senza variazione apprezzabile di volume) che producono 1.5-1.9 g di aerogel, suddivisi in due provette da 15 mL, che vengono essiccate contemporaneamente.

Reagenti utilizzati durante le sintesi:

1. Tetraetilossilano ($\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) in sigla TEOS, Aldrich (98%)
2. Urea (NH_2CONH_2), Sigma - Aldrich (99.0-100.5%)
3. Etanolo Assoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), Fluka
4. Nitrato di Ferro (III) nonaidrato ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Aldrich (98+%)
5. Nitrato di Cobalto (II) esaidrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Aldrich (98+%)
6. Nitrato di Nichel (II) esaidrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Aldrich (100%)
7. Nitrato di Manganese (II) esaidrato ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Aldrich (98%)
8. Nitrato di Zinco (II) esaidrato ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Aldrich (98%)
9. Nitrato di Rame (III) emipentaidrato ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$), Aldrich (98+%)
10. Triossido di Molibdeno (VI) (MoO_3), Aldrich (99.5%)
11. Ammonio Eptamolibdato (VI) tetraidrato ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Carlo Erba (95%)
12. Acido Nitrico (HNO_3), Carlo Erba (65%)
13. N,N-Dimetilformammide (DMF), ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$), Aldrich (99.8%)
14. Acido etilendiamminotetracetico sale bisodico (EDTA-Na_2), ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Na})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$)₂, soluzione in acqua 0.0997 M, Aldrich (99.0-101.0%)
15. Acqua distillata

Come illustrato in figura 1.6, la sintesi si articola in due stadi, che a parte il caso dei nanocompositi contenenti Mo, consistono dei seguenti passaggi:

Stadio 1:

1. Prelievo di 3.965 ml di *soluzione idrolizzante* (200 ml di questa si preparano con: 2 ml di HNO_3 + 129.52 ml di acqua distillata + 80 ml di etanolo assoluto).
2. Preparazione della soluzione di TEOS: 3 ml di etanolo assoluto + 7.90 ml di TEOS (0.0330 mol) in un pallone da 100 ml.
3. Aggiunta per mezzo di un imbuto gocciolatore della soluzione idrolizzante a quella di TEOS, goccia a goccia sotto agitazione per 30 minuti.
4. Riscaldamento a bagnomaria a 50°C per 30 minuti sotto agitazione con refrigerante.
5. Raffreddamento sino a temperatura ambiente.
6. Preparazione della soluzione dei sali: quantità variabili a seconda della composizione del campione vengono sciolte in 7.5 ml di etanolo assoluto.
7. Aggiunta della soluzione dei sali alla soluzione ottenuta al punto 5.
8. Agitazione per 10 minuti (il pH del sol risultante è circa 0.6).

Stadio 2:

1. Preparazione della *soluzione gelificante*: 3.5130 g di urea (0.0579 mol) + 4.92 ml di acqua distillata + 9 ml di etanolo assoluto (la concentrazione della soluzione è 4.2 molare).
2. Aggiunta della soluzione gelificante alla soluzione preidrolizzata ottenuta dallo stadio 1 (il pH del sol aumenta sino a circa 2).
3. Agitazione per circa 10 minuti.
4. Riscaldamento a bagnomaria a 85°C sotto agitazione con refrigerante fino ad evidente aumento della viscosità della soluzione. Questo si verifica dopo circa 2 ore dall'inizio del trattamento a 85°C.
5. Trasferimento in provette di vetro del diametro di 1.7 cm ben chiuse con parafilm e poste in stufa ad una temperatura circa di 40°C.

Il sol così ottenuto è trasparente e presenta una colorazione differente a secondo del tipo di sale di metallo impiegato. In meno di 43 ore il campione gelifica senza perdita di volume e senza formazione di crepe nella superficie o formazione di menischi. Al fine di evitare la crescita

delle particelle, si procede subito all'essiccamento supercritico del solvente senza far invecchiare il gel.

1.2.2 – Essiccamento Supercritico

Al fine di ottenere il corrispondente aerogel, tutti gli alcogel sono stati sottoposti ad essiccamento supercritico ad alta temperatura in autoclave. L'autoclave utilizzata per l'estrazione supercritica (Parr Instruments), che possiede una capacità di 300 ml, è schematicamente illustrata in figura 1.8.

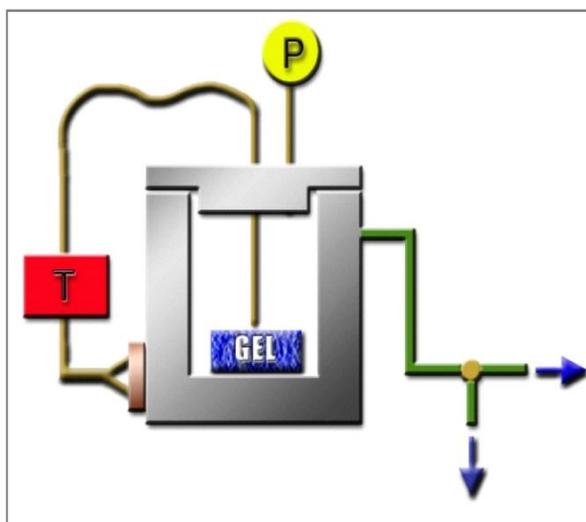


Fig. 1.8 – Schema dell'autoclave.

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

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

- Prima rampa: velocità di riscaldamento di 5°C/min fino a 250°C.
- Seconda rampa: velocità di riscaldamento di 1°C/min fino a 330°C, a mantenimento di questa temperatura per circa 5 minuti.

Il riscaldamento a 330°C permette di raggiungere una pressione di circa 70 atm e quindi di superare i parametri critici dell'etanolo ($T_c = 243^\circ\text{C}$, $P_c = 63 \text{ atm}$). Al fine di allontanare il solvente in condizioni supercritiche si evacua l'autoclave mantenendo la temperatura al di sopra del valore critico dell'etanolo. Infine si fa fluire una corrente di N_2 per eliminare i rimanenti vapori di etanolo o residui volatili.

Il peso dell'alcolgel contenuto in ciascuna provetta varia tra 11 e 13 g a seconda della composizione del nanocomposito preparato, mentre il peso dell'aerogel ottenuto dopo essiccamento supercritico è risultato essere sempre meno di un grammo per provetta. L'aerogel si presenta in forma praticamente monolitica, mantenendo forma e volume dell'alcolgel di partenza, con il tipico aspetto leggero e spugnoso degli aerogel di silice, con colore diverso a seconda del nano composito. La perdita in peso del campione dopo estrazione del solvente è di circa il 93% che, accompagnato dalla limitata variazione di volume, dà luogo a una densità apparente molto bassa di circa 0.07 g/cm^3 per tutti i campioni. In 1.9 si riporta una fotografia del sol, alcolgel e aerogel ottenuto dopo estrazione supercritica.



Fig. 1.9 - Immagini del sol (sinistra), alcolgel (centro), ed aerogel dopo estrazione (destra).

1.2.3 – Trattamenti Termici

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

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

1.2.3.1 – Trattamenti in Aria Statica

I trattamenti termici in atmosfera di aria statica sono stati fatti utilizzando i forni "Lenton Furnaces" modelli UAF 17/4E e ECF 12/6.

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

Per tutti i campioni, tranne $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, l'aerogel è stato sottoposto ad una prima calcinazione a 450°C in aria statica per 1 h allo scopo di eliminare i residui organici presenti sulla superficie dell'aerogel dopo l'essiccamento supercritico. Questo trattamento non è stato eseguito nel caso del campione $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ al fine di evitare l'ossidazione del Mn^{2+} a Mn^{3+} che porta alla formazione della fase non desiderata di bixbyite (MnFeO_3).

I campioni $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (M = Co, Ni, Mn, Zn) e $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ sono stati sottoposti a trattamenti termici a più alta temperatura dopo la prima calcinazione a 450°C. In particolare tali campioni sono stati successivamente calcinati a 750°C per tempi differenti e a 900°C per 1 h.

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

1.2.3.2 – Trattamenti in Flusso di Argon

Nel caso dei campioni $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ tutti i trattamenti termici sono stati fatti effettuati in flusso di Ar utilizzando un reattore di quarzo ed un fornetto collegato ad un programmatore "Eurotherm". Tutti i trattamenti sono stati eseguiti ad una velocità di riscaldamento di 2°C/min con un flusso di Ar di 56 mL/min.

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

1.2.3.3 – Trattamenti di Riduzione

Al fine di ottenere i nanocompositi Fe/Mo-SiO₂ e Cu-SiO₂, dopo il trattamento di calcinazione a 450°C, gli aerogel sono stati sottoposti a trattamento termico di riduzione in flusso di H₂ a 800°C, utilizzando reattore e forno descritti per i trattamenti in Ar, per promuovere la formazione di nanoparticelle di metallo. In questo caso la velocità di riscaldamento è stata di 10°C/min, la permanenza alla temperatura di 800°C è stata di 2 ore e il flusso di H₂ è stato di 80 mL/min. Prima e dopo il trattamento di riduzione, nel reattore viene fatto fluire Ar al fine di rimuovere l'aria all'interno del reattore evitando la formazione di miscele esplosive, e al fine di rimuovere i residui gassosi e l'idrogeno in eccesso.

1.3 – DIFFRAZIONE DI RAGGI X (XRD)

1.3.1 – Principi Teorici

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

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

La più semplice e nota descrizione del fenomeno della diffrazione è quella fornita dall'equazione di Bragg, che nonostante sia basata su una interpretazione non perfettamente corretta del fenomeno, fornisce in maniera semplice la direzione del fascio diffratto. Il fenomeno viene in questo caso descritto come una riflessione della radiazione X da parte di piani atomici semiriflettenti (vedi figura 1.10).

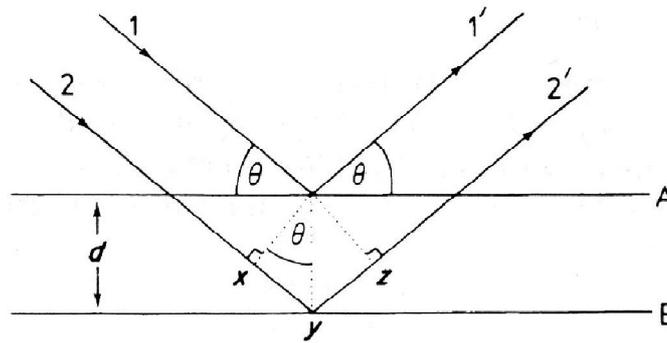


Fig. 1.10 – Riflessione della radiazione X da piani atomici semiriflettenti.

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

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

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

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

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

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

- Gli elettroni vengono rallentati e fermati per collisione e parte dell'energia che perdono viene convertita in radiazione elettromagnetica. Questo processo di frenamento fornisce "radiazione bianca" ovvero raggi X con un ampio range di lunghezza d'onda a partire da un certo valore limite, che dipende esclusivamente dal voltaggio applicato: $\lambda_{\min} (\text{Å}) = 12400/V$.
- Se gli elettroni incidenti hanno energia sufficiente a ionizzare elettroni delle shell più interne dell'anodo vengono prodotti raggi X monocromatici, in seguito all'emissione di

radiazione caratteristica. Infatti, la buca che viene a crearsi può essere riempita da un elettrone di uno dei livelli più esterni. L' emissione di radiazione caratteristica viene simboleggiata con le sigle K_α e K_β (K è il livello energetico in cui si è formata la buca, α e β indicano il salto energetico rispettivamente a partire dal livello L o M). Solitamente gli esperimenti di diffrazione sono effettuati utilizzando raggi X monocromatici e in particolare la radiazione K_α che è più intensa.

Le lunghezze d'onda dei raggi X prodotti dipendono dal numero atomico del metallo utilizzato come bersaglio (legge di Moseley).⁵⁶ Per separare la radiazione K_α dalla radiazione K_β e dalla radiazione bianca si ricorre all'uso di filtri o di cristalli monocromatori.

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

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

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

1. Posizioni dei picchi di diffrazione: le posizioni dei picchi dipendono solo dalle dimensioni e forma della cella elementare del materiale in esame. L'analisi diagnostica, che è una delle principali applicazioni della diffrazione a raggi X su campioni policristallini, è principalmente basata sulle posizioni dei picchi di diffrazione.
2. Funzioni di profilo dei picchi: l'allargamento del profilo è quantificato attraverso la larghezza a metà altezza del picco (spesso indicata con FWHM), oppure con l'allargamento integrale (che equivale all'area di un rettangolo avente stessa area totale ed altezza del picco considerato, vedi figura 1.11). Le cause di allargamento del picco di diffrazione sono dovute principalmente a:
 - Effetti strumentali.
 - Caratteristiche micro-strutturali del campione. Infatti, il picco di diffrazione si allarga al diminuire della dimensione dei domini di diffrazione coerente all'interno dei singoli grani e all'aumentare delle deformazioni e/o dei difetti. In assenza di microstrain (legati a deformazioni del reticolo, indotte da sforzi esterni, difetti reticolari, fluttuazioni locali di composizione) le dimensioni medie dei cristalliti possono essere determinate approssimativamente tramite l'*equazione di Scherrer*:

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

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

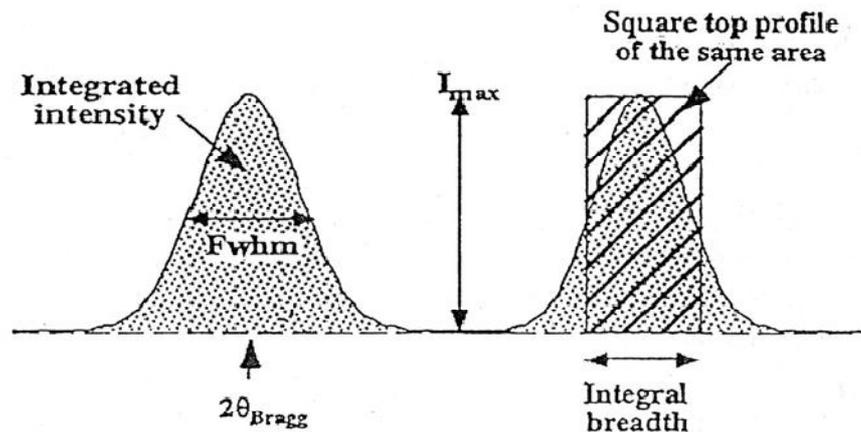


Fig. 1.11 – Larghezza a metà altezza e allargamento integrale del picco di diffrazione.

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

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

La maggior parte dei diffrattometri utilizza la geometria focalizzante di *Bragg – Brentano* (vedi figura 1.12).

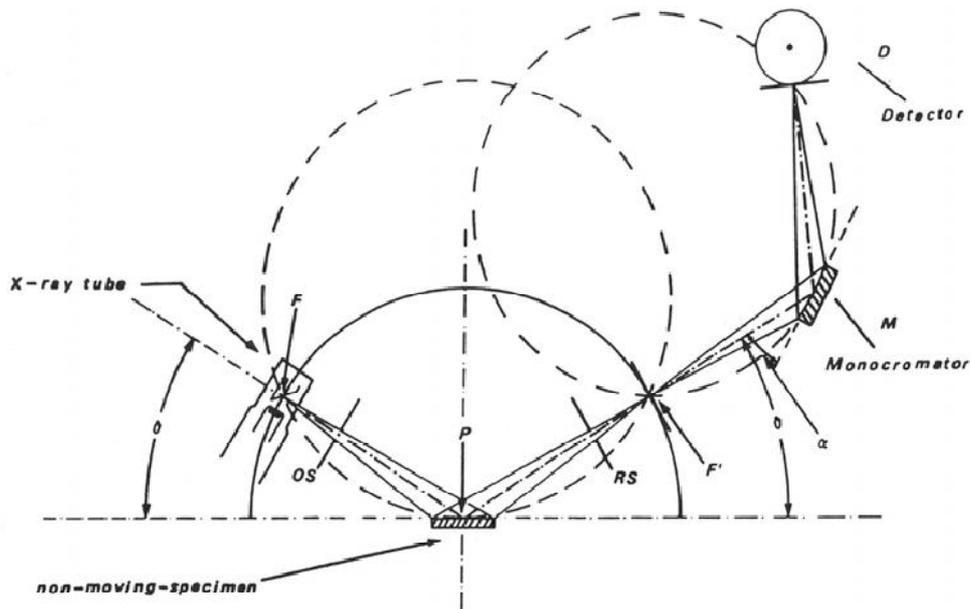


Fig. 1.12 – Schema di un diffrattometro θ - θ con monocromatore sul fascio diffratto.

I rivelatori più comunemente utilizzati sono a contatore (per esempio a scintillazione, proporzionale o Geiger), cioè sono in grado di contare un certo numero di impulsi proporzionale all'intensità della radiazione. Questi rivelatori sono puntuali, in quanto misurano l'intensità corrispondente a un singolo valore angolare per volta. Di recente sono stati introdotti i cosiddetti rivelatori lineari veloci che consentono di misurare contemporaneamente le intensità su un arco angolare. Questi rivelatori lineari sono a semiconduttore, si basano sulla tecnologia RTMS (Real Time Strip Detector) e vengono prodotti mediante un processo fotolitografico in cui strisce di Si (strip) drogato di tipo p sono depositate su un wafer di Si di tipo n.⁵⁷

1.3.2 – Condizioni Sperimentali

I pattern di diffrazione sono stati registrati con un diffrattometro di raggi X per polveri con geometria θ - θ della Panalytical modello Epyrean. Questo strumento è stato usato nella geometria focalizzante Bragg-Brentano, utilizzando come sorgente un tubo a raggi X con anodo

di Cu (radiazione $K\alpha$, $\lambda = 1.5426 \text{ \AA}$), un monocromatore in grafite sul fascio diffratto e un detector lineare veloce "X-Celerator". Le condizioni operative del generatore di raggi X sono state di 40 kV e 40 mA.

I dati ottenuti sono stati confrontati con la banca dati Powder Diffraction File (PDF) compilato e mantenuto dall'ICDD (International Centre for Diffraction Data).⁵⁸

I campioni sono stati misurati utilizzando un portacampione in Silicio "0-background".

In tabella 2.4 sono indicate le condizioni di registrazione dei pattern.

<i>2θ iniziale</i>	10°
<i>2θ finale</i>	90°
<i>Step</i>	0.05°
<i>Tempo di acquisizione</i>	Variabile

Tab. 1.3 – Condizioni di registrazione dei pattern XRD.

La dimensione media dei cristalliti è stata calcolata usando la formula di Scherrer dopo avere valutato l'allargamento strumentale su un campione di esaboruro di lantanio, LaB₆.⁵⁹

1.4 – MICROSCOPIA ELETTRONICA IN TRASMISSIONE (TEM)

1.4.1 – Principi Teorici

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

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

Il fascio trasmesso viene osservato o su uno schermo fluorescente o su un sistema di registrazione fotografica o su una camera CCD. L'intensità del fascio trasmesso dipende

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

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

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

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

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

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

1.4.2 – Condizioni Sperimentali

Lo strumento utilizzato per ottenere le immagini di microscopia elettronica in trasmissione (TEM) è un microscopio della Hitachi modello 7000 avente come sorgente di elettroni un filamento di W e operante a 125 kV corrispondenti ad una lunghezza d'onda $\lambda = 3.28 \cdot 10^{-2}$ Å.

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

1.5 – FISISORBIMENTO DI N₂ A 77 K

1.5.1 - Principi Teorici

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

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

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

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

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

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

I metodi utilizzati per misurare l'isoterma possono essere di tipo gravimetrico o soprattutto volumetrico, il tipo utilizzato anche in questa tesi. Brunauer, Deming e Teller⁶⁰ furono i primi ad individuare sei tipi differenti di isoterme, riclassificate in un secondo tempo dalla IUPAC,⁶¹ come illustrato in figura 1.13.

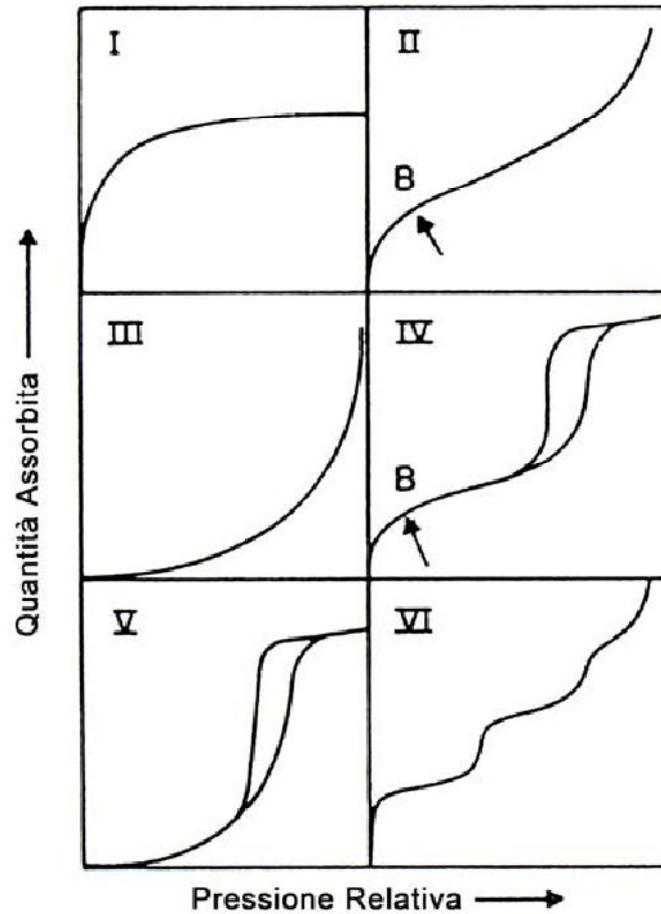


Fig. 1.13 – Classificazione IUPAC delle isoterme.

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

Secondo la classificazione IUPAC, i pori sono distinti in:

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

De Boer⁶² prima e Sing ed altri⁶³ dopo classificarono i cicli di isteresi secondo quattro diversi tipi, rivisti in seguito dalla IUPAC,⁶¹ come mostrato in figura 1.14, la cui forma può essere correlata con la geometria dei pori.

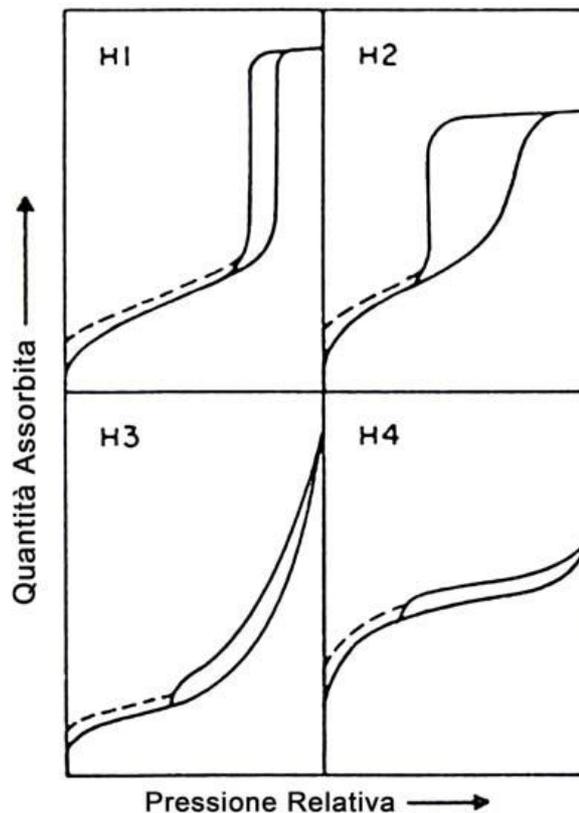


Fig. 1.14 – Classificazione IUPAC dei cicli di isteresi.

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

1.5.2 – Condizioni Sperimentali

Le misure di fisisorbimento di N_2 a 77 K sono state eseguite utilizzando lo strumento *Sorptomatic 1990* della *Fisons Instruments*, tranne che nel caso dei campioni $Cu-SiO_2$ per i quali è stato utilizzato lo strumento *ASAP 2020* della *Micromeritics*.

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

L'area superficiale è stata stimata dal fit Brunauer-Emmett-Teller (BET)⁶⁴ e la distribuzione della dimensione dei pori è stata ottenuta dall'analisi del ramo di desorbimento attraverso il metodo Barret-Joyner-Halenda (BJH).⁶⁵

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

La porosità determinata dai dati di fisisorbimento è data da:

$$P = V_P / V_{TOT} \quad (1.4)$$

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

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

$$P = \rho' / \rho_s \quad (1.5)$$

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

1.6 – SPETTROSCOPIA DI ASSORBIMENTO DI RAGGI X (XAS)

1.6.1 – Principi Teorici

La spettroscopia di assorbimento di raggi X (XAS)³⁷ è una tecnica di caratterizzazione strutturale che consente di ottenere informazioni riguardanti le prime shell di coordinazione di una particolare specie atomica in un sistema complesso, separatamente ed indipendentemente dalle altre specie atomiche presenti.

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

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

Una tipica stazione sperimentale per esperimenti XAS è rappresentato in figura 1.15.

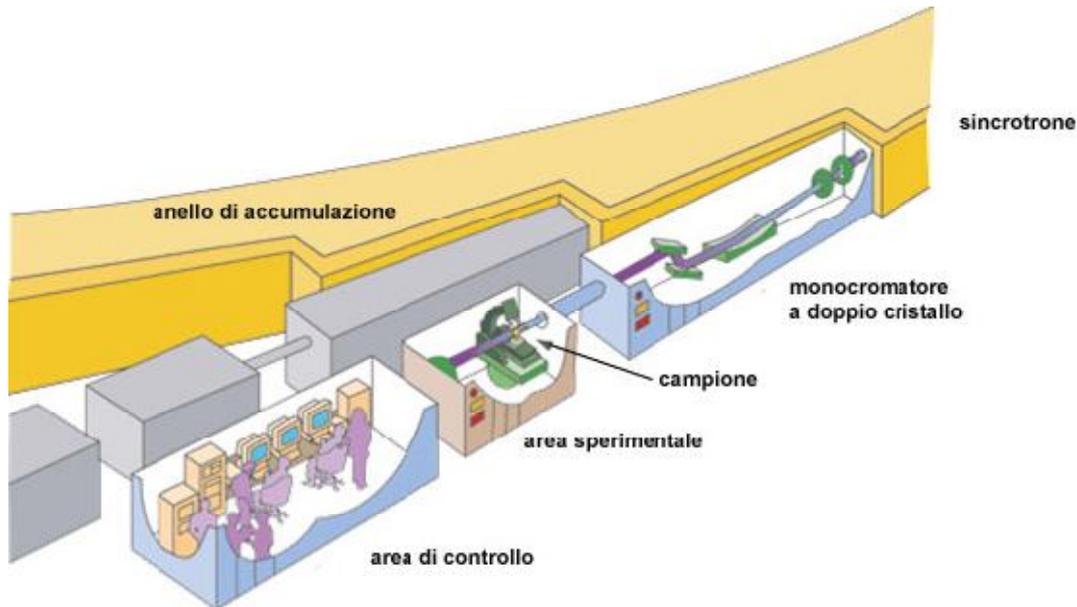


Fig. 1.15 – Schema di un esperimento EXAFS.

Il sincrotrone produce raggi X in un ampio range di energie. La singola energia (o λ) è selezionata usando un monocromatore che funziona sfruttando i principi della diffrazione di Bragg, ossia λ varia al variare dall'angolo di incidenza θ dei raggi X sul monocromatore. Lo spettro è quindi ottenuto ruotando il monocromatore e contemporaneamente misurando l'intensità I_0 e I_T dei raggi incidente e trasmesso.

Il monocromatore è un monocristallo, di solito di silicio, tagliato lungo una ben precisa famiglia di piani (111) o (311). Due successive riflessioni di Bragg da cristalli paralleli permette di mantenere la direzione dei raggi X inalterata.

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

Lo spettro di assorbimento viene generalmente ottenuto attraverso misure in trasmissione misurando le intensità I_0 e I_T dei raggi incidente e trasmesso (figura 1.16) in funzione dell'energia del fotone incidente:

$$I_T = I_0 e^{(-\mu t)} \quad (1.6)$$

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

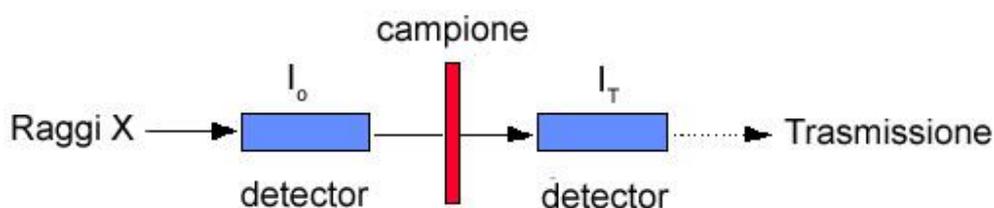


Fig. 1.16 – Schema relativo alla misura in trasmissione in un esperimento XAS.

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

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

Poiché i fotoni X possono essere assorbiti attraverso l'eccitazione di elettroni delle shell più interne, l'andamento monotono di μ è interrotto da nette discontinuità positive chiamate soglie di assorbimento; il coefficiente di assorbimento aumenta bruscamente quando l'energia dei raggi X diventa sufficiente ad estrarre un elettrone dai livelli elettronici più interni. Quindi le soglie di assorbimento si verificano per ogni livello energetico di core quando l'energia dei raggi X è uguale a quella di legame dell'elettrone. Le energie delle soglie di assorbimento dei raggi X, essendo in relazione con i livelli energetici atomici, sono diverse per le diverse specie atomiche e sono ben conosciute e tabulate.

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

Le soglie di assorbimento sono etichettate a seconda dell'elettrone di core interessato (figura 1.17):

$$K: 1s_{1/2}; L_1: 2s_{1/2}, L_2: 2p_{1/2}, L_3: 2p_{3/2} \quad (\text{notazione } nl_j)$$

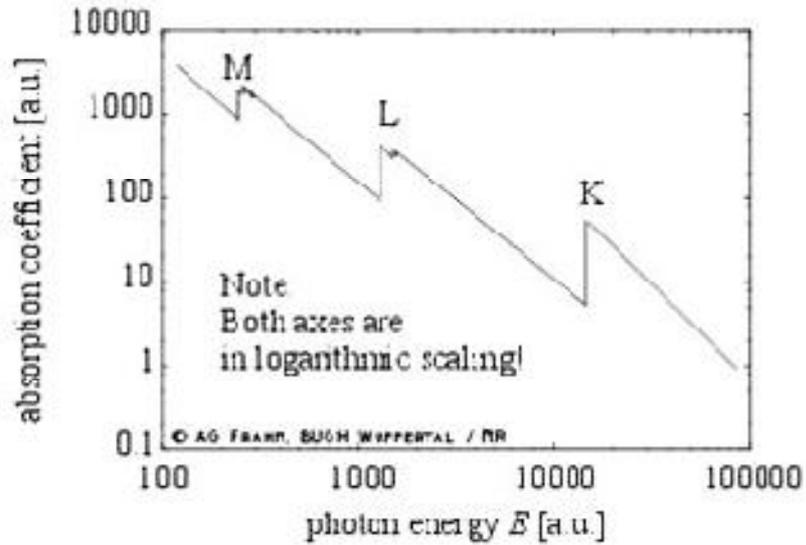


Fig. 1.17 – Denominazione delle soglie di assorbimento in funzione del livello energetico dell'elettrone interessato.

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

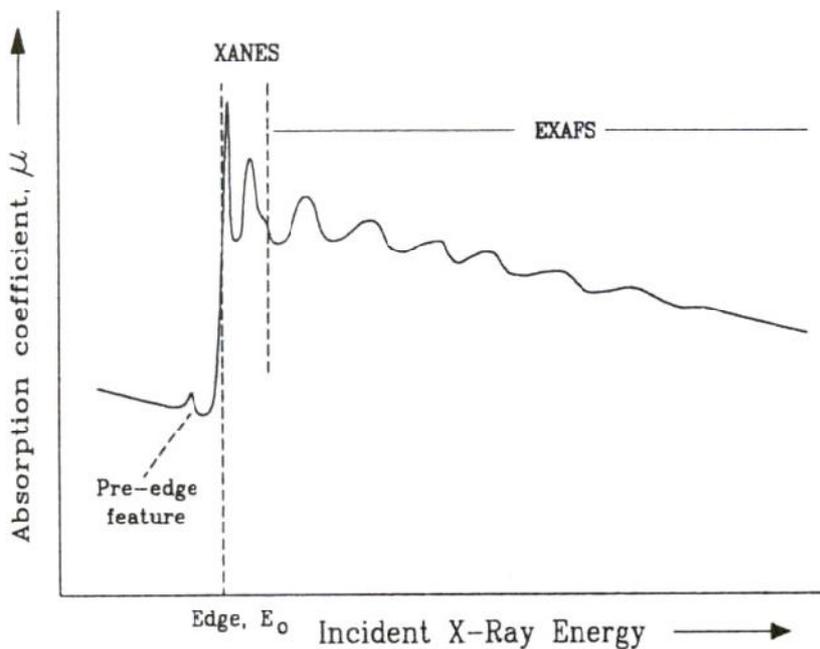


Fig. 1.18 – Regioni dello spettro di assorbimento di raggi X.

Un tipico spettro XAS (figura 1.18) può essere diviso in tre regioni: la regione presoglia che non contiene informazioni, la regione intorno alla soglia di assorbimento, detta XANES, che

permette di ottenere informazioni sullo stato di ossidazione e sulla geometria dell'atomo assorbitore e la regione chiamata EXAFS che fornisce informazioni quantitative su distanze e numeri di coordinazione.

1.6.1.1 – Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

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

Per capire l'origine delle oscillazioni EXAFS, dobbiamo considerare più da vicino quello che succede quando un atomo assorbe un fotone X (figura 1.19). Quello che si verifica è un'interferenza tra l'onda fotoelettronica uscente dall'atomo assorbitore e le onde retrodiffuse dagli atomi circostanti.

L'energia del fotone assorbito è utilizzata per estrarre un elettrone da un livello di core dell'atomo A (centrale); se l'energia del fotone è maggiore di quella di legame dell'elettrone quest'ultimo verrà espulso dall'atomo, portando con sé l'energia in eccesso. L'elettrone viene espulso dall'atomo come fotoelettrone ed è convenientemente descritto da un'onda sferica la cui lunghezza d'onda è inversamente proporzionale al momento lineare del fotoelettrone: maggiore è l'energia del fotone di raggi X assorbito, più veloce sarà il fotoelettrone sfuggente, e più corta sarà la sua lunghezza d'onda. Il fotoelettrone può essere retro diffuso dall'atomo B generando una nuova onda sferica che interferisce con quella originale.

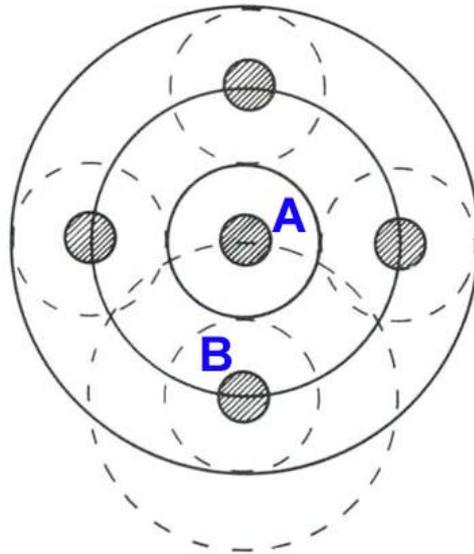


Fig. 1.19 – Schema dell'interferenza tra il fotoelettrone e le onde scatterate dagli atomi vicini.

Se la distanza tra l'atomo assorbitore e quelli retrodiffusori è fissa, l'interferenza tra le due onde dipende dalla lunghezza d'onda del fotoelettrone, che a sua volta è funzione dell'energia dei raggi X incidenti. Se l'energia del fotoelettrone aumenta in modo continuo, le condizioni di interferenza costruttiva e distruttiva si alternano.

Quando l'interferenza è costruttiva il coefficiente di assorbimento cresce, mentre se è distruttiva diminuisce. Quindi l'interferenza può essere costruttiva o distruttiva a seconda della distanza tra atomo assorbitore e atomi diffusori e della lunghezza d'onda del fotoelettrone.

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

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

$$k = 2\pi / \lambda \quad (1.7)$$

e le oscillazioni EXAFS sono espresse dalla funzione interferenza EXAFS:⁶⁶

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kR_j^2} |f(k, R_j)| \sin(2kR_j + 2\delta(k + \psi(k, R_j))) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp(-2R_j/\lambda(k)) \quad (1.8)$$

dove:

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

N_j = numero di atomi nella shell i

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

σ_i = fattore di Debye-Waller³⁷ (tiene conto del disordine termico e strutturale)

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

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

λ = cammino libero medio del fotoelettrone

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

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

Gli errori associati a questa tecnica sono tipicamente di ± 0.01 Å sulle distanze e del 10-20% sui numeri di coordinazione. Per distinguere il contributo delle diverse shell di coordinazione dell'atomo assorbitore è consuetudine sottoporre il segnale EXAFS ad una trasformata di Fourier. In questo modo le diverse frequenze del segnale EXAFS, corrispondenti a diverse shell di coordinazione, sono rappresentate da diversi picchi. Quindi l'interferenza che fornisce una oscillazione in funzione del vettore d'onda k è convertita dalla trasformata di Fourier in un picco in funzione della distanza R .

Diversamente dai metodi diffrattometrici, l'EXAFS fornisce informazioni selettive sull'intorno di un particolare atomo, non dipende dall'ordine a lungo raggio e consente di studiare campioni con basse concentrazioni di atomo assorbitore. La natura spettroscopica dell'EXAFS implica la selettività verso diverse specie atomiche: si può studiare l'intorno di un dato atomo in un composto selezionando l'energia dei raggi X ad un valore di energia corrispondente ad una delle sue soglie di assorbimento.

Il campione da analizzare deve essere preparato in modo tale da risultare di spessore il più omogeneo ed uniforme possibile, in quanto la presenza di disomogeneità, o peggio di buchi, diminuisce le ampiezze delle oscillazioni EXAFS. Inoltre lo spessore deve essere scelto in modo tale che l'assorbimento dopo soglia sia compreso tra 1 e 2, e che la differenza tra il coefficiente di assorbimento prima e dopo soglia sia superiore a 0.1-0.3.

Il modo più semplice di effettuare una misura EXAFS è in trasmissione, misure in fluorescenza si effettuano solamente nel caso di campioni molto diluiti, in cui non sia possibile soddisfare le condizioni sopra riportate.

1.6.1.2 – Analisi dei Dati EXAFS

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

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

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

$$F(R) = (1/2\pi)^{1/2} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} k^n \chi(k) W(k) \exp(2kR) dk \quad (1.9)$$

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

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

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

1.6.1.3 – X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

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

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

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

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

1.6.1.4 – Analisi dei Dati XANES

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

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

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

1.6.2 – Condizioni Sperimentali

1.6.2.1 – Raccolta Dati EXAFS e XANES

Gli spettri EXAFS e XANES dei campioni contenenti $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ sono stati registrati in trasmissione nella beamline 11.1 (XAFS) del sincrotrone ELETTRA (Trieste, Italia), mentre quelli relativi ai campioni $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ sono stati acquisiti presso la beamline B18 del sincrotrone DIAMOND (Oxfordshire, Regno Unito). Gli spettri alle soglie K del Fe (7112 eV), Co (7709 eV), Ni (8333 eV) e Zn (9659 eV) sono stati acquisiti a temperatura ambiente usando un monocromatore di Si (111).

I campioni aerogel, aventi un appropriato spessore altamente uniforme, sono stati preparati a partire da polveri diluite in polivinilpirrolidone (PVP) ad una concentrazione finale compresa tra 10-25%w/w e pressate in pellet. Nel caso dei campioni di riferimento la polvere è stata dispersa in un solvente inerte (etanolo) e poi filtrata su membrane di polietilene.

1.6.2.2 – Analisi dei Dati EXAFS e XANES

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

$$\chi = (\mu_t - \mu_{t_{post}}) / (\mu_{t_{post}} - \mu_{t_{pre}}) \quad (1.10)$$

in funzione del modulo del vettore d'onda del fotoelettrone k .⁶⁷

Il programma DL_EXCURV,⁶⁸ basato sul codice EXCURV98, è stato usato nella parte finale dell'elaborazione dati per fittare la $\chi(k)$ sperimentale tramite la teoria delle onde curve allo scopo di estrarre le informazioni strutturali.⁶⁹ Il fitting è stato eseguito nello spazio k usando il range 2.5-14 \AA^{-1} .

I parametri teorici $|f_i(k, R_i)|$, $\phi_i(k, R_i)$, $\delta(k)$ e $\lambda(k)$ sono stati calcolati ab initio.⁷⁰⁻⁷¹ In DL_EXCURV, il parametro indipendente da k AFAC (fattore di riduzione dell'ampiezza dovuto a processi a multi elettroni) prende il posto di $S_0(k)^2$ nell'equazione 1.6. AFAC è stato determinato essere 0.9 dal fitting dei campioni di riferimento. Il parametro EF, che è una correzione di E_0 era libero di variare in tutti i fitting. I parametri strutturali sono stati ottenuti con un fitting non-lineare nello spazio k con peso k^3 , basato sui minimi quadrati.

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

$$R = \frac{\sum_n k_n^3 |\chi_{\text{expt}}(k_n) - \chi_{\text{fit}}(k_n)|}{\sum_n k_n^3 |\chi_{\text{expt}}(k_n)|} \cdot 100 \quad (1.11)$$

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

Gli spettri XANES sono stati elaborati nel modo usuale per ottenere l'assorbimento normalizzato.^{37, 72} Lo XANES alla soglia K comporta l'eccitazione di un fotoelettrone 1s a livelli non occupati a bassa energia dell'atomo centrale con simmetria di tipo p. Le caratteristiche degli spettri XANES per gli ossidi di metalli di transizione⁷³ sono i seguenti: un aumento di valenza dell'atomo metallico provoca uno spostamento verso più alte energie; inoltre un picco pre-edge può essere presente a circa 15-20 eV prima della soglia K principale in corrispondenza a transizioni $1s \rightarrow 3d$ che possono divenire permesse in presenza di ibridizzazione 3d-4p. Il picco pre-edge aumenta di intensità al diminuire del grado di centro-simmetria dell'intorno dell'atomo metallico. Il picco principale della soglia di assorbimento corrisponde a transizioni verso stati 4p continui e "risonanze di forma" dell'intorno dell'atomo metallico. Per un dato intorno, il picco principale diventa più largo in caso di strutture in cui sia presente disordine. Picchi secondari ad alcune decine di eV oltre la soglia principale sono dovuti a effetti di scattering multiplo.

1.7 – MISURE MAGNETICHE: SQUID

1.7.1 – Principi Teorici

I materiali ferri e ferromagnetici massivi sono caratterizzati da una struttura magnetica a multi dominio, in cui i momenti magnetici degli atomi all'interno di ogni singolo dominio sono iso-orientati. La struttura multidominio fa sì che il momento magnetico totale sia nullo nel caso in cui il materiale non sia mai stato sottoposto all'azione di un campo magnetico esterno oppure mantiene una magnetizzazione residua se il campione ha interagito con un campo esterno. Nella zona di separazione tra due singoli diversi domini (detta parete di Bloch), il cui spessore è abitualmente compreso tra i 10 e 100 nm, la direzione del momento magnetico ruota gradualmente tra le direzioni che esso assume nei due domini.

Per una particella di materiale magnetico, al di sotto di un diametro critico dell'ordine di grandezza dello spessore delle pareti di Bloch che quello stesso materiale presenterebbe in forma massiva, l'esistenza della struttura multidominio non è più energeticamente favorita e la particella assume una struttura magnetica detta a singolo dominio, il cui momento magnetico è proporzionale al suo volume. In base alla teoria di Néel-Brown,⁷⁴⁻⁷⁵ in una particella a singolo dominio la variazione dell'orientazione del momento magnetico non avviene per rotazione graduale all'interno delle pareti di Bloch, che non sono più presenti, ma richiede il superamento di una barriera che separa due stati di minima energia, corrispondenti alle posizioni "up" e "down" lungo una direzione spaziale preferenziale per il momento (detta di facile magnetizzazione). Tale barriera energetica è essenzialmente legata all'anisotropia magnetica totale ed al volume della particella.

A temperature per le quali l'energia termica, $k_B T$, è inferiore alla barriera che separa i due minimi di energia, il momento magnetico totale di una particella a singolo dominio magnetico sarà quindi orientato lungo l'asse di facile magnetizzazione ed il relativo ciclo d'isteresi sarà non dissimile da quello di un magnete hard; esso sarà caratterizzato quindi da un elevato campo coercitivo e da una magnetizzazione di saturazione legata al materiale di cui è composta la nanoparticella ed al suo volume. All'aumentare della temperatura l'energia termica, $k_B T$, fornita al sistema può essere sufficiente per permettere il superamento della barriera di energia potenziale e quindi l'oscillazione tra le due orientazioni "up" e "down" lungo la direzione di facile magnetizzazione. Questo stato del sistema è definito superparamagnetico, poiché le

particelle si comportano in modo analogo ad un paramagnete il cui momento magnetico è molto elevato, essendo esso dato dalla somma vettoriale dei momenti magnetici di tutti gli atomi che compongono la nanoparticella.

1.7.2 – Studio del comportamento superparamagnetico

L'andamento della suscettività magnetica in funzione della temperatura è estremamente indicativo per studiare il comportamento superparamagnetico, ed ha un andamento tipico riportato in figura 1.20.

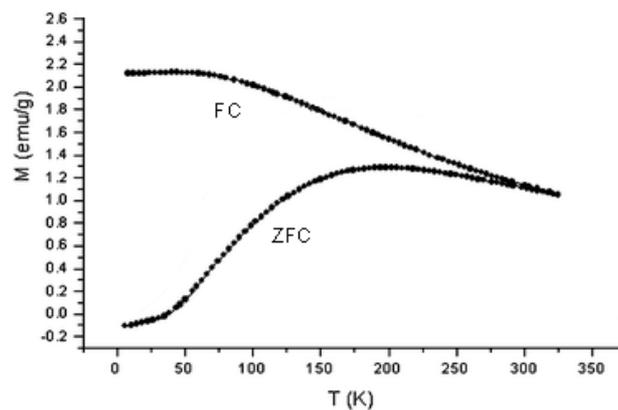


Fig. 1.20 – Curve ZFC-FC di un campione superparamagnetico.

L'esperimento consiste nel raffreddare il campione, provocando una sorta di congelamento del momento delle nanoparticelle lungo la direzione di facile magnetizzazione. A questo punto il campione viene sottoposto ad un debole campo magnetico che rende una delle due orientazioni energeticamente più favorita, e la temperatura viene quindi aumentata a velocità controllata registrando i corrispondenti valori di magnetizzazione (curva ZFC).

Inizialmente l'aumento di temperatura favorisce lo spostamento dei momenti delle particelle di volume minore verso il minimo d'energia favorito e questo si traduce in un aumento di magnetizzazione del campione. La curva ZFC presenta infatti, nella sua parte iniziale, un massimo in cui il valore di temperatura corrispondente (T_{max}) dipende dal campo magnetico esterno, dalla velocità di riscaldamento e dalla morfologia del campione. È importante sottolineare che la T_{max} è strettamente legata alle dimensioni medie delle particelle.

Superato il massimo della curva ZFC, un ulteriore aumento di energia termica fa sì che il bilancio tra l'aumento della magnetizzazione a causa delle nanoparticelle che si portano nel minimo

favorito e tra il suo abbassamento dovuto al fatto che il momento magnetico di una certa percentuale di altre particelle inizia ad oscillare tra i due minimi (rilassamento superparamagnetico) sia dominato da quest'ultimo contributo. Questo fatto spiega perché la curva ZFC dopo il massimo ha un andamento decrescente.

Completato il ramo ZFC, senza modificare il campo esterno si procede ad un raffreddamento a velocità controllata e si misura la magnetizzazione corrispondente (curva FC). La diminuzione di energia termica favorisce il bloccaggio delle particelle nel minimo favorito, e questo comporta un progressivo aumento della magnetizzazione del campione col conseguente andamento crescente della curva FC.

Al di sopra di una certa temperatura, le curve ZFC-FC sono sovrapposte; questa temperatura detta temperatura di separazione (T_{sep}) rappresenta il valore di T al di sotto del quale, in raffreddamento, inizia a bloccarsi il momento delle particelle di dimensione maggiore. La distanza tra la T_{max} e la T_{sep} fornisce una stima qualitativa della larghezza della distribuzione delle dimensioni delle particelle.

Le curve ZFC e FC forniscono una serie di importanti indicazioni sulla realtà magnetica e, indirettamente, morfologica del campione studiato. Dalla regione superparamagnetica, se essa è presente nel range termico esplorato (ossia al di sopra della temperatura dove la ZFC e la FC coincidono), è possibile ottenere sia informazione sul peso di eventuali interazioni tra le nanoparticelle sia una stima quantitativa sul loro diametro medio e su come esse sono distribuite in dimensioni.⁷⁶

Lo studio della variazione della magnetizzazione in funzione di un campo esterno è tra le caratterizzazioni più frequenti che vengono fatte sui materiali.

Nei materiali ferri e ferromagnetici misure di questo tipo danno luogo ad andamenti come quelli riportati in figura 1.21, e presentano cicli di isteresi.

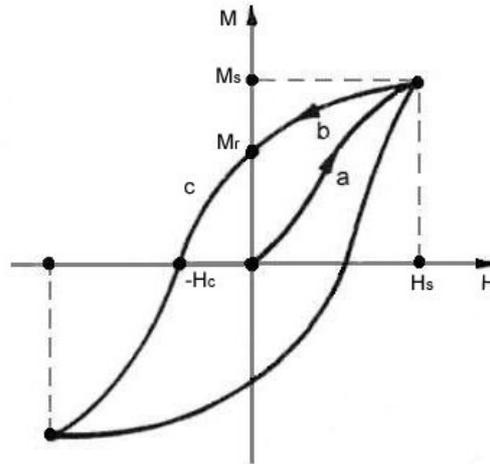


Fig. 1.21 – Ciclo di isteresi.

Il primo tratto del grafico (a) mostra che aumentando il campo, la magnetizzazione cresce gradualmente fino ad arrivare ad un valore massimo chiamato magnetizzazione di saturazione (M_s). Quando il campo esterno viene rimosso (b), il campione tende a mantenere una magnetizzazione residua (M_r) in quanto la presenza di una frazione dei domini che sono rimasti orientati lungo il campo magnetico esterno precedentemente presente permette la conservazione di un certo ordine magnetico.

Per ripristinare nel campione una condizione di magnetizzazione nulla è necessario spostarsi a valori di campo negativi (c) e il campo per il quale il materiale risulta non più magnetizzato è detto campo coercitivo (H_c). I campioni superparamagnetici nello stato sbloccato non presentano un comportamento isteretico e hanno un andamento simile a quello di un paramagnete.

1.7.3 – Condizioni sperimentali

Le misure di magnetizzazione statica in funzione della temperatura (curve ZFC ed FC) o del campo magnetico esterno (cicli di magnetizzazione e/o isteresi) sono state effettuate usando un magnetometro Quantum Design MPMS Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) equipaggiato con un magnete superconduttore che può produrre campi fino a 7 T (70 kOe). Le magnetizzazioni Zero-field-cooled (ZFC) sono state misurate raffreddando i campioni in campo magnetico nullo e successivamente aumentando la temperatura con un campo

applicato di 25 Oe, mentre le curve field-cooled (FC) sono state ottenute raffreddando il campione in presenza di un campo di 25 Oe. La dipendenza della magnetizzazione dal campo magnetico è stata misurata sino a 70 kOe, alla temperatura di 5 K per massimizzare la quantità delle particelle nello stato bloccato e poter dunque confrontare il comportamento del campione al corrispondente materiale in forma massiva.

1.8 – SPETTROSCOPIA MÖSSBAUER

1.8.1 – Principi Teorici

La spettroscopia Mössbauer⁵⁶ è una tecnica spettroscopica che studia transizioni che hanno luogo nel nucleo degli atomi sfruttando un fascio altamente monocromatico di raggi γ la cui energia può essere variata mediante effetto Doppler. L'assorbimento viene misurato in funzione dell'energia e dallo spettro ottenuto, che consiste in un certo numero di picchi, possono essere ottenute informazioni sulla struttura, ovvero stati di ossidazione, numeri di coordinazione e tipo di legame.

I raggi γ appaiono nella parte ad alta energia e bassa lunghezza d'onda λ dello spettro elettromagnetico, e vengono prodotti dal decadimento di elementi radioattivi come $^{57}\text{Fe}^*$ o $^{119}\text{Sn}^*$. L'emissione γ è associata con una variazione nella popolazione dei livelli di energia dei nuclei responsabili dell'emissione, piuttosto che con una variazione di numero atomico o di massa atomica. Sotto certe condizioni di emissione priva di rinculo, tutta la variazione di energia viene trasmessa ai raggi γ emessi. Ciò dà origine a un fascio di radiazione altamente monocromatico che può essere assorbito da un campione che contiene atomi simili a quelli responsabili dell'emissione. Poiché i livelli energetici dell'atomo assorbitore possono variare al variare dello stato di ossidazione, numero di coordinazione, etc., è necessario variare l'energia dei raggi γ sfruttando l'effetto Doppler. A questo scopo il campione è collocato in posizione fissa e la sorgente di raggi γ si muove ad una velocità costante verso il campione o lontano dal campione. Ciò ha l'effetto di aumentare o diminuire l'energia dei raggi γ incidenti sul campione, consentendo di determinare lo spettro di assorbimento di raggi γ del campione.

Pochi isotopi possono emettere raggi γ adatti alla spettroscopia Mössbauer: i più largamente utilizzati sono ^{57}Fe e ^{119}Sn e, quindi, la spettroscopia Mössbauer è stata maggiormente utilizzata su sostanze contenenti ferro e stagno. Altri isotopi che sono stati altresì studiati sono ^{129}I , ^{99}Ru , ^{121}Sb e ^{151}Eu .⁷⁷

Un'illustrazione schematica di uno spettrometro Mössbauer è riportato in Fig. 1.22.

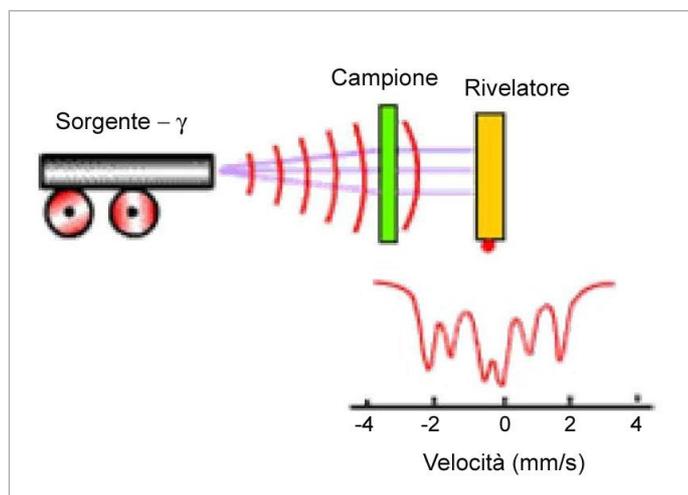


Fig. 1.22 – Schema di uno spettrometro Mössbauer.

Varie informazioni possono essere ottenute dall'analisi di uno spettro Mössbauer. Nel caso più semplice, in cui emettitore e campione sono identici, il picco di assorbimento risonante si verifica quando la sorgente è ferma. Quando l'emettitore e il campione non sono identici, il picco di assorbimento si sposta. Questo *spostamento chimico* (*chemical shift*), δ , ha origine dal fatto che i livelli di energia nucleare vengono modificati da variazioni della distribuzione di densità elettronica extra-nucleare negli atomi. I chemical shift in vari solidi contenenti Fe sono dipendenti sia dalla carica che dal numero di coordinazione, permettendo di determinare la natura del Fe in composti inorganici.

Per i nuclei che hanno un numero quantico di spin $I > \frac{1}{2}$, la distribuzione di carica positiva all'interno del nucleo non è sferica e risulta un momento di quadrupolo, Q . Questo causa lo splitting dei livelli energetici nucleari e quindi la suddivisione dei picchi nello spettro Mössbauer, che nel caso di ^{57}Fe e ^{119}Sn si suddividono in doppietti. La separazione dei doppietti, nota come *splitting di quadrupolo*, Δ , è sensibile alla struttura locale e allo stato di ossidazione. Un secondo tipo di splitting è lo *splitting iperfine magnetico Zeeman*. Ciò si verifica quando un

nucleo, di spin I , viene posto in un campo magnetico; ogni livello di energia si suddivide in $(2I + 1)$ sottolivelli. Il campo magnetico può originarsi o da effetti magnetici di scambio in campioni ferro-, antiferro- e paramagnetici o dall'applicazione di un campo magnetico esterno. Lo studio dello splitting iperfine e, in particolare, la sua dipendenza dalla temperatura fornisce informazioni sull'ordine magnetico.

1.8.2 – Condizioni sperimentali

Gli spettri di assorbimento Mössbauer sono stati ottenuti a temperatura ambiente (RT) in geometria standard di trasmissione, utilizzando una sorgente di ^{57}Co in rodio con attività 370 MBq. La taratura è stata eseguita utilizzando una lamina di $\alpha\text{-Fe}$ naturale spessa 6 μm ; la larghezza a metà altezza misurata per il picco di assorbimento è $0,29 \pm 0,1$ mm/s. I valori dello shift isomerico sono stati riferiti all' $\alpha\text{-Fe}$. Le misure sono state effettuate su campioni in polvere contenuti in un supporto di plexiglas. La quantità di ferro contenuta nei campioni corrisponde a una densità di superficie di 15 mg/cm^2 che consente di limitare un eccessivo allargamento dei picchi. L'analisi degli spettri Mössbauer è stata eseguita mediante il fitting con picchi di forma Lorentziana e applicando il metodo dei minimi quadrati.

CAPITOLO 2

APPLICAZIONI IN CATALISI DI NANOCOMPOSITI AEROGEL

Premessa

Questo capitolo è dedicato ad alcune applicazioni dei nanocompositi aerogel nella catalisi eterogenea in fase gassosa. Infatti, grazie alle loro caratteristiche morfologico-strutturali quali bassa densità, alta porosità e elevata area superficiale, i nanocompositi aerogel sono particolarmente interessanti in questo ambito, e molti dei nanocompositi preparati nel corso del dottorato sono stati testati in due processi di interesse industriale: la *Catalytic Chemical Vapour Deposition (CCVD)* per la sintesi di Nanotubi di Carbonio (CNT) e la *Water Gas Shift Reaction (WGSR)* interessante nell'ambito di dispositivi costituiti da celle a combustibile. Nel capitolo verranno quindi riportate alcune informazioni su caratteristiche, proprietà e interesse dei CNT, nonché dei metodi usati per la loro sintesi, e sulle applicazioni della WGSR.

2.1 – NANOTUBI DI CARBONIO

2.1.1 – Struttura dei Nanotubi di Carbonio

I nanotubi in carbonio sono nanomateriali di particolare interesse tecnologico scoperti nel 1991 dal ricercatore giapponese Sumio Iijima. Per mezzo di un microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione Iijima osservò la presenza di strutture particolari di forma tubolare, costituiti da fogli di esagoni di carbonio nella fase grafite, tra i prodotti secondari della produzione di fullereni.⁷⁸

I nanotubi possono essere suddivisi in due categorie: nanotubi a parete singola, SWNT (single wall nanotubes), costituiti da un solo foglio grafiteo, e nanotubi a parete multipla, MWNT

(multi wall nanotubes), formati da fogli posizionati come cilindri concentrici inseriti l'uno dentro l'altro.

2.1.1.1 – Nanotubi a Parete Singola, SWNT

Un SWNT ideale può essere descritto come un tubo di carbonio formato da uno strato di grafite arrotolato su se stesso a formare un cilindro chiuso alle due estremità da due calotte sferiche, come illustrato in figura 2.1. Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura (i suoi emisferi) sono formate da esagoni e pentagoni, come i normali fullereni. Per questo motivo i SWNT possono essere considerati come una sorta di “fullereni giganti” e perciò vengono chiamati “buckytubes”. Nella realtà i nanotubi presentano spesso dei difetti strutturali o delle imperfezioni nella struttura geometrica, ad esempio la presenza di strutture pentagonali o ettagonali nel corpo del tubo, che deformano il cilindro.

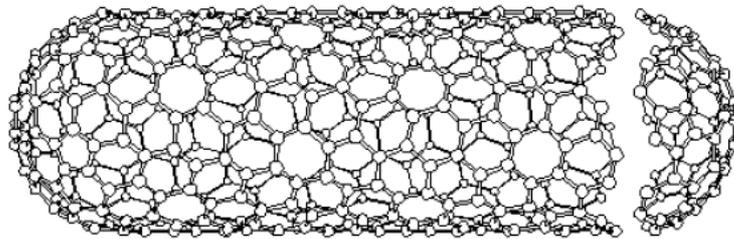


Fig. 2.1 – SWNT ideale, chiuso alle due estremità da due semi – fullereni.

Il diametro di un nanotubo SWNT è compreso tra un minimo di 0.7 nm (corrispondente al doppio della distanza interplanare della grafite) e un massimo di 10 nm, ma nella maggior parte dei casi il diametro è inferiore ai 2 nm.

Ogni SWNT è caratterizzato dal suo diametro e dal suo “vettore chirale” (n,n) o “elicità”, cioè dalla direzione di arrotolamento del foglio di grafene in rapporto all'asse del tubo. A seconda del senso di arrotolamento possono essere distinti tre tipi di nanotubi. Se le maglie della rete di grafite sono disposte con due lati degli esagoni paralleli o perpendicolari all'asse del nanotubo, si hanno rispettivamente nanotubi “zig-zag” o “armchair”, a seconda del profilo che disegnano gli atomi in una sezione del nanotubo perpendicolare al suo asse; se i lati degli esagoni sono

progressivamente sfalsati e determinano l'andamento a spirale, si hanno nanotubi chirali. La figura 2.2 mostra le tre tipologie di nanotubi.

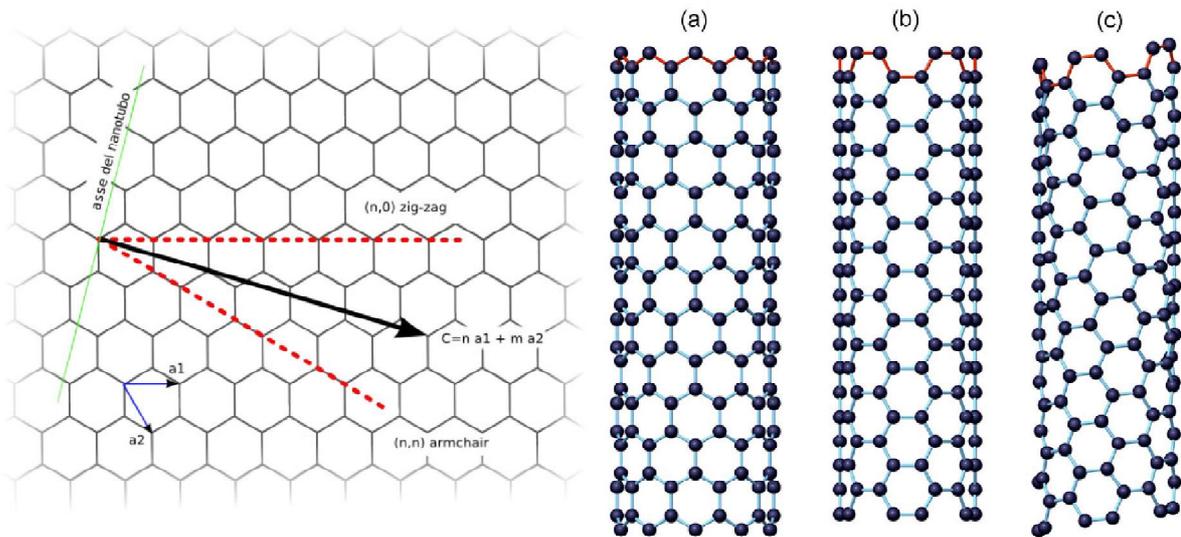


Fig. 2.2 – Strato di grafite in funzione con le possibili direzioni di arrotolamento (n,m). Nanotubo "zig-zag"(a) "armchair" (b) e con vettore chirale intermedio (c).

2.1.1.2 – Nanotubi a Parete Multipla, MWNT

I MWNT sono nanotubi formati da più SWNT concentrici e vengono per questo motivo chiamati nanotubi a parete multipla. Possono essere presenti dei legami tra le varie pareti (lip – lip interactions) che si ritiene stabilizzino la crescita di questi nanotubi⁷⁹ (figura 2.3).

Il diametro dei MWNT è di norma maggiore di quello dei SWNT, e cresce con il numero di pareti, arrivando fino a qualche decina di nanometri. In genere un MWNT di grandi dimensioni può essere considerato come un caso particolare di fibra tubolare. I MWNT possiedono un grande numero di imperfezioni nella struttura, e mostrano un'estrema varietà di forme nella loro zona terminale.

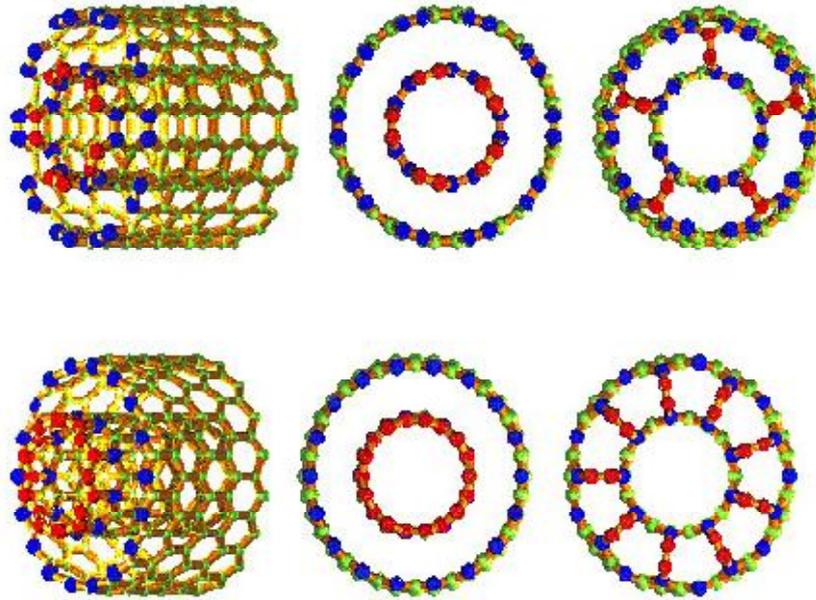


Fig. 2.3 – Modelli di MWCNT, con e senza interazioni tra pareti.

2.1.2 – Produzione di Nanotubi di Carbonio

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

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

In questo lavoro di tesi, l'interesse è rivolto verso la produzione di nanotubi a parete multipla (MWCNT) prodotti attraverso la tecnica del CCVD.

2.1.2.1 – CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition)

Il metodo CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition, deposizione chimica catalitica da fase vapore) è il solo metodo continuo (o semi-continuo) per la produzione di nanotubi, quindi il più interessante per le possibili applicazioni a livello industriale⁸⁰⁻⁸² anche per le temperature relativamente basse richieste per la sintesi (600-1200°C contro i 4000°C dell'arco). Si basa sulla decomposizione di una sorgente di carbonio (un gas ad alto contenuto di carbonio come idrocarburi leggeri o CO) in un reattore riscaldato, e la sua deposizione su un catalizzatore finemente disperso. Se le condizioni sono favorevoli la sorgente di carbonio si decompone, rilasciando il carbonio che viene adsorbito dalle particelle di catalizzatore e trasformato in nanotubi.

Il catalizzatore può essere preparato prima dell'inizio della reazione e fissato su un supporto inerte (di solito silice, grafite o zeoliti) oppure essere formato direttamente all'interno del reattore dalla decomposizione di un precursore organometallico (metalloceni di Fe, Co o Ni, Fe(CO)₅ ecc.).

La CCVD con catalizzatore non supportato ha l'indubbio pregio di permettere la produzione di nanotubi in continuo, ma fino ad oggi le numerose difficoltà tecniche nel controllo del processo hanno impedito di avere risultati soddisfacenti. Un sistema di questo tipo impedisce infatti di poter controllare rigorosamente le condizioni di formazione del catalizzatore metallico e di poter stabilire con certezza i meccanismi di reazione che portano alla formazione dei nanotubi.

La CCVD con catalizzatore supportato è la tecnica maggiormente utilizzata per la produzione di nanotubi perché permette di controllare le caratteristiche del catalizzatore prima di effettuare la deposizione. Il carbonio si deposita sul catalizzatore in polvere e può essere estratto dal reattore solo una volta terminata la deposizione. È quindi impossibile utilizzare questo metodo veramente in continuo. Il set-up sperimentale consiste di un forno ad alta temperatura all'interno del quale il catalizzatore, posto su una navicella di quarzo o metallo, è inserito dentro un reattore tubolare di quarzo in cui vengono fatti fluire la sorgente di carbonio diluita in un gas inerte, ad esempio l'azoto (figura 2.4).

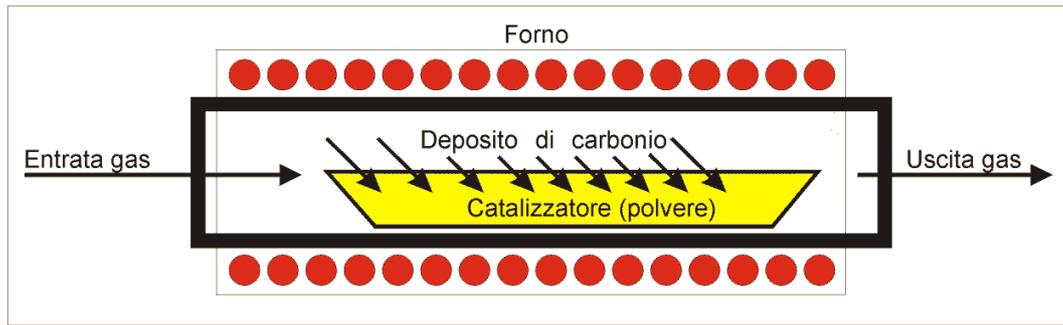


Fig. 2.4 – Schema del processo CCVD.

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

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

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

Per la preparazione dei catalizzatori supportati sono stati applicati vari metodi, come l'impregnazione,⁸³⁻⁸⁵ lo scambio ionico e la macinazione meccanica dei componenti del supporto e della fase metallica. L'attività dei catalizzatori mostra una dipendenza dalla natura del supporto (silice con differente diametro dei pori, zeoliti di varia struttura) e dal pH della soluzione durante la sintesi del catalizzatore. I catalizzatori di Co,⁸⁶ Ni,⁸⁷ Fe⁸⁸ e le loro leghe in forma supportata sono dimostrati essere i più attivi nella CCVD, e anche il Mo ha dato buoni risultati,⁴⁴ mentre altri elementi (per esempio Cu, Cr, Mn) portano a una quantità trascurabile di nanotubi.

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

Nanotubi di forma elicoidale sono stati prodotti usando catalizzatori preparati con una metodica particolare,⁸⁹ basata sulla decomposizione dell'acetilene a 700°C su catalizzatori di Co supportati su silice. In accordo con i risultati ottenuti su catalizzatori preparati per impregnazione, la qualità dei nanotubi dipende fortemente dal pH della soluzione iniziale e dal pretrattamento durante la preparazione del catalizzatore. I campioni che contengono centri acidi sulla superficie mostrano bassa attività, e in particolare la formazione di nanotubi di carbonio è osservata su catalizzatori prodotti da soluzioni con $\text{pH} \geq 7$. Benché l'attività del catalizzatore aumenti con la basicità della soluzione, la selettività verso nanotubi di carbonio elicoidali aumenta improvvisamente quando la superficie del catalizzatore ha carattere neutro. La presenza di gruppi acidi nel supporto di silice probabilmente ostacola la formazione dei nanotubi di carbonio, e reazioni secondarie che non coinvolgono deposizione di carbonio diventano dominanti. Con un aumento ulteriore di pH, la quantità di nanotubi a spirale diventa significativamente maggiore. Una possibile spiegazione di questo fenomeno risiede nella buona solubilità dell'acetato di cobalto generalmente usato nella preparazione, che porta alla formazione di particelle simmetriche sulla superficie della silice. Conseguentemente i centri catalitici sono anch'essi simmetrici. Quando il pH aumenta inizia la precipitazione di $\text{Co}(\text{OH})_2$ e alcune particelle passano sulla superficie del supporto del catalizzatore probabilmente in forma asimmetrica. È plausibile che queste particelle asimmetriche inducano regioni di differente attività catalitica, che possono favorire la formazione di nanotubi di carbonio di forma elicoidale. È da notare che la formazione di nanotubi di carbonio a spirale è stata osservata solo

in processi catalitici. È infine da constatare che particelle di ferro disperse su silice mesoporosa sono state usate per la sintesi su larga scala di MWCNT allineati.⁹⁰

Modificando il processo CCVD in modo appropriato (simile set up dell'apparato ma diversa composizione di catalizzatore, supporto e sorgente di carbonio) è possibile ottenere anche nanotubi di carbonio a parete singola.^{44, 91-92} Fe, Mo, Co e Ni sono le particelle cataliticamente più attive in modo particolare quando sono supportate su silice o allumina in un range di temperatura tra 800 e 1200°C. I risultati suggeriscono che la piccola dimensione delle particelle di catalizzatore metallico sono cruciali per la crescita di SWCNT.⁹³ Anche catalizzatori costituiti da ossidi di metalli di transizione danno luogo a SWCNT di alta qualità,⁹⁴ in modo particolare Fe₂O₃. Inoltre il metano è l'idrocarburo più utilizzato data la alta stabilità cinetica alle alte temperature. Poiché non c'è decomposizione pirolitica, gli atomi di carbonio necessari per la crescita di nanotubi vengono prodotti dalla reazione catalitica del metano sulla superficie metallica. Inoltre l'acetilene sembra essere migliore del benzene probabilmente per il suo minor ingombro sterico.

Altri studi dimostrano che l'efficienza del catalizzatore è migliorata quando è in forma di lega, suggerendo la lega FeCo come la migliore in termini di resa del processo.⁹⁵ Colomer e altri⁹⁶ hanno ottenuto risultati molto interessanti nella produzione di SWCNT. La sintesi di SWCNT è stata effettuata per decomposizione dell'etilene su catalizzatori metallici supportati preparati per impregnazione di vari supporti. Co, Fe e Ni e loro miscele binarie e ternarie sono stati usati come componenti metallici e silice e allumina come supporti, a una temperatura di reazione di 1080°C. La miglior resa è stata ottenuta usando la miscela binaria Fe-Co supportata su allumina. L'esame della letteratura sulla produzione dei nanotubi indica in conclusione che ci sono varie tecniche sperimentali per la produzione di SWCNT e MWCNT, ma al momento nessun metodo è disponibile per la produzione su larga scala di nanotubi per scopi industriali. Complessivamente la CCVD sembra essere la tecnica più promettente.

2.1.2.2 – Purificazione di Nanotubi di Carbonio

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

La separazione dei nanotubi dal catalizzatore viene effettuata sciogliendo il supporto in un appropriato acido o base, seguito da filtrazione ed essiccazione.⁸³ Per zeoliti o silice è

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

Dopo la separazione dal catalizzatore, il campione può ancora contenere carbonio non grafítico (polveri, fibre, fullereni, carbonio amorfo) e la rimozione può avvenire per riduzione o ossidazione selettiva (sfruttando il fatto che i nanotubi sono meno reattivi del carbonio amorfo e dei fullereni) o tramite filtrazione, centrifugazione, microfiltrazione di soluzioni trattate agli ultrasuoni e mediante cromatografia.

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

2.1.3 – Meccanismi di Crescita

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

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

Sono stati proposti tre meccanismi di base per la crescita di MWCNT: crescita strato per strato (modello shell-by-shell),⁹⁷⁻⁹⁸ arrotolamento di strati di grafene⁹⁹ e crescita simultanea di tutti gli strati.¹⁰⁰

Nel modello shell-by-shell ogni strato concentrico risulta dall'adsorbimento del carbonio sulla superficie dello strato esterno precedente. Tuttavia, come discusso in diversi lavori¹⁰¹⁻¹⁰² questo tipo di adsorbimento non può avvenire nelle normali condizioni di sintesi dei CNT. D'altro canto anche l'altro meccanismo di formazione di nanotubi mediante arrotolamento di larghi strati di grafene lungo la linea di difetti sp^3 è quasi impossibile. Il terzo meccanismo, cioè la simultanea crescita di tutte le pareti, rimane il solo possibile per la formazione di MWCNT.

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

È probabile che tutti i meccanismi proposti possano verificarsi in condizioni diverse. In generale tutte le teorie sono concordi sull'aspetto di base del meccanismo: il carbonio (proveniente dalla decomposizione dell'idrocarburo nel caso della CCVD) è adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore e diffonde all'interno della particella per alimentare la crescita del tubo. Gli atomi di carbonio sono estremamente mobili e capaci di muoversi facilmente su ed attraverso il metallo. A partire da questo schema vi sono innumerevoli possibili varianti: la particella può restare al suo posto ed avere la funzione di "base" per la crescita del tubo (meccanismo "base-growth") oppure allontanarsi dal supporto, al quale resta collegata tramite il tubo (meccanismo "tip-growth") (figura 2.5).

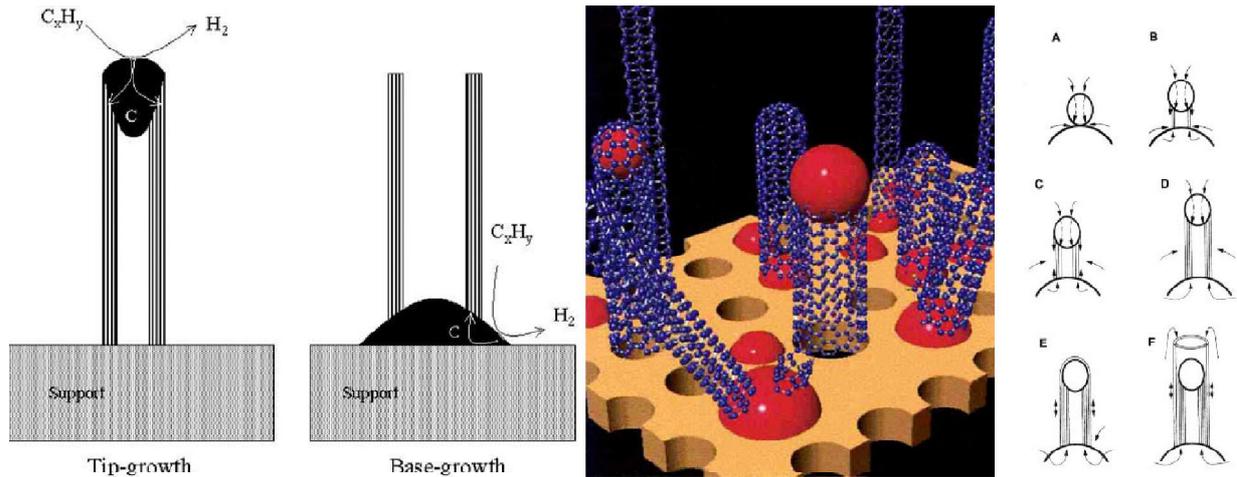


Fig. 2.5 - A sinistra e al centro: schema del meccanismo di crescita tip-growth e base-growth. A destra: schema di crescita di MWCNT a partire da una piccola particella di catalizzatore e da una più grande (A, B, C e D). Il carbonio che costituisce il tubo può giungere sia dalla particella più piccola (meccanismo "tip-growth") sia da quella più grande ("base-growth"). L'eventuale formazione di una calotta di carbone sulla superficie della particella più piccola (E) causa la sua disattivazione e la crescita può continuare solamente mediante il meccanismo "base growth" (F).

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

È ovvio che la forma del carbonio grafiteo prodotto dipende dalle proprietà chimiche e dalle dimensioni fisiche delle particelle metalliche. I metalli più efficienti, come detto prima, sono Fe, Co, Ni, Mo. L'abilità dei metalli menzionati di formare strati di carbonio grafiteo è attribuita alla combinazione di differenti fattori. Questi includono la loro attività catalitica verso la decomposizione di composti di carbonio, la possibilità di formare carburi instabili e la velocità di diffusione nella particella metallica, che deve essere estremamente rapida. È da notare che quando la dimensione delle particelle di metallo è del range dei micron il carbonio è prodotto in forma di filamenti.

Uno studio dettagliato¹⁰³ riporta l'influenza del supporto e dei metalli sulla qualità e quantità dei nanotubi di carbonio prodotti per decomposizione catalitica dell'acetilene. Gli autori attribuiscono un ruolo eccezionalmente importante alla dimensione e natura delle particelle metalliche e alla fase di lega che si genera durante la reazione. In opposizione al caso di particelle di un singolo metallo, il carbonio dissolve facilmente nella lega, portando a un aumento di un ordine di grandezza nella resa dei nanotubi.

Per i SWCNT prodotti mediante CVD la teoria più accreditata è quella conosciuta sotto il nome di "meccanismo yarmulke", proposta da Smalley.⁹¹ Secondo questa teoria la prima tappa della

crescita del tubo è la formazione di uno strato emisferico di carbone sulla superficie del catalizzatore. Il carbone adsorbito sulla superficie libera del catalizzatore diffonde nel volume della particella, la attraversa, e una volta arrivato dall'altro lato "spinge" la calotta ad allontanarsi dalla particella metallica, formando le pareti del nanotubo. Se al contrario, le condizioni operative sono sfavorevoli alla crescita del tubo, la particella viene coperta da una serie di strati concentrici di carbone che danno luogo alla tipica struttura "a cipolla" che viene spesso ritrovata mescolata ai nanotubi.

Una ipotesi accreditata ritiene che la formazione di SWCNT piuttosto che di MWCNT dipenda dalla tappa cineticamente determinante nel processo di crescita. Se la tappa determinante (cioè la più lenta) è quella della diffusione del carbonio all'interno della particella si avrà crescita preferenziale di MWCNT, mentre se la tappa più lenta è l'alimentazione di carbonio alla particella di catalizzatore si ha formazione preferenziale di SWCNT.⁴⁴ Quindi nel caso della produzione di SWNT è molto importante scegliere una fonte di carbonio che non sia troppo reattiva (CH_4 o CO) per avere una cinetica di reazione controllata dalla decomposizione della sorgente di carbonio piuttosto che dalla diffusione del carbonio all'interno della particella.

2.1.4 – Proprietà Chimico-Fisiche e Possibili Applicazioni

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

Per l'integrazione dei CNT in compositi o dispositivi è necessario valutarne le caratteristiche superficiali. È molto complicato sapere quali gruppi funzionali si trovino sulla superficie dei nanotubi: la cosa certa è che possono esserci difetti nei quali si possono inserire gruppi funzionali (C-O-C, C=O, C-OH, probabilmente COOH) spontaneamente, in tracce, dopo il processo di purificazione o sfruttando reazioni della chimica dei fullereni. Dopo l'inserzione di gruppi attivi, che ne aumentano la reattività chimica¹⁰⁴ i nanotubi possono essere attaccati facilmente da altri composti formando materiali compositi innovativi.

Le possibili applicazioni e proprietà dei CNT sono legate alla peculiare struttura atomica e morfologica. Per portare a rottura un nanotubo privo di difetti occorre spezzare tutti i legami covalenti carbonio-carbonio che lo compongono. Dato che questi legami sono i più forti conosciuti in natura, ne consegue che i nanotubi dovrebbero avere una resistenza meccanica elevatissima. Una fibra costituita da nanotubi di carbonio sarebbe quindi non solamente la più

resistente mai realizzata, ma addirittura la più resistente realizzabile.¹⁰⁵ I nanotubi non sono solo estremamente resistenti alla rottura per trazione, ma anche molto flessibili, e possono essere piegati ripetutamente fino a circa 90° senza rompersi o danneggiarsi. Quindi, grazie alla loro resistenza meccanica e flessibilità estremamente alte, i nanotubi sono promettenti come agenti di rinforzo in materiali compositi ad alte prestazioni. Ad esempio un composito polimero-nanotubo potrebbe combinare le proprietà dei nanotubi e dei polimeri in una forma più stabile e conveniente, visto anche che i nanotubi, diversamente dai polimeri, hanno alta stabilità e conducibilità termica ed elettrica. Queste enormi potenzialità sono contrastate dal problema tecnologico della costruzione di tali fibre, dato che al momento non è possibile costruire fibre macroscopiche costituite da nanotubi.

Grazie alle piccole dimensioni e alle proprietà di resistenza meccanica i nanotubi possono essere utilizzati anche per applicazioni quali sonde per microscopi a effetto tunnel (scanning tunnelling), consentendo di visualizzare oggetti nanometrici.

Grazie alla loro forma tubolare, i nanotubi possono essere riempiti con metalli, cambiandone le proprietà catalitiche e permettendo la produzione di nanoelettrodi, o ancora possono servire come reattori nanometrici in cui eseguire reazioni chimiche.¹⁰⁶

I nanotubi hanno mostrato delle sorprendenti proprietà di conduttività che cambiano a seconda del diametro e della geometria: i SWCNT "armchair" mostrano un comportamento metallico,¹⁰⁷ gli altri un comportamento o da metallo o da semiconduttore a seconda dei casi.¹⁰⁸

È stato anche notato che, in determinate condizioni, gli elettroni possono passare all'interno di un nanotubo senza scaldarlo.¹⁰⁹ Queste proprietà rendono i nanotubi molto interessanti per lo sviluppo di "nanocavi" o "cavi quantici", che potrebbero sostituire il silicio nel campo dei materiali per l'elettronica, e consentire il passaggio dalla microelettronica alla nanoelettronica. Arrangiamenti di MWCNT allineati sono stati sintetizzati allo scopo di utilizzarli in display al plasma ad altissima definizione, in quanto sfruttando la loro proprietà di conduzione funzionerebbero come cannoni elettronici. Per fare ciò occorrerebbe però sviluppare una tecnica di produzione di nanotubi di forme e dimensioni diverse e strettamente controllabile, che al momento è ancora impossibile.

A causa della loro forma tubolare, i nanotubi mostrano delle forti proprietà di capillarità,¹¹⁰⁻¹¹¹ e il loro grande rapporto superficie/peso li rende teoricamente ideali per l'adsorbimento dei gas. In ogni caso è necessario aprire le estremità dei tubi (vedi paragrafo 2.1.2.2) per permettere al liquido o al gas di entrare. Grazie a questa proprietà, ed al fatto che la grafite e i suoi derivati

adsorbono idrogeno in grande quantità, i nanotubi sono studiati come serbatoi nello stoccaggio dell'idrogeno. Quindi un grande sforzo nella ricerca è focalizzato all'investigazione dell'adsorbimento dell'idrogeno in SWCNT (ed anche in MWCNT), in vista di un loro possibile uso nelle celle a combustibile, dato che, a differenza degli altri sistemi fino ad oggi utilizzati, non sarebbe necessario lavorare ad alta pressione e bassa temperatura. Tuttavia, gli studi sulla capacità di adsorbimento di idrogeno da parte dei nanotubi hanno dato risultati diversi e talvolta addirittura contraddittori.

Recenti ricerche hanno mostrato l'uso dei nanotubi di carbonio nel campo delle celle fotovoltaiche.¹¹² Le celle solari a nanotubi di carbonio possono ottimizzare l'efficienza dell'assorbimento di energia luminosa raccogliendone il doppio rispetto a quanto possibile con le tecnologie attualmente in uso. L'efficacia della conversione della luce in elettricità riduce la dispersione dell'energia sotto forma di calore e pertanto una cella fotovoltaica costituita da nanotubi di carbonio può sfruttare con maggiore efficienza l'energia luminosa rispetto ai sistemi fotovoltaici attuali.¹¹³ Nanotubi di carbonio trovano applicazione anche nelle Dye-Sensitized Solar Cells (DSSC).

In particolare è stata recentemente proposta la possibilità di migliorare le prestazioni dei dispositivi sfruttando la formazione spontanea di giunzioni Schottky tra nanotubi di carbonio a parete multipla (MWCNT) e nanoparticelle di TiO_2 (anatasio) nella preparazione di fotoanodi DSSC.¹¹⁴

Infine, attualmente è sempre più in crescita l'utilizzo di nanotubi di carbonio in svariate applicazioni, anche nel campo dell'aerospaziale e dell'aeronautica.¹¹⁵

2.1.5 – Caratterizzazione di Nanotubi di Carbonio

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

Usando tecniche di caratterizzazione differenti, come XRD, Analisi Termica, FT-Raman, NMR e AFM, si possono ottenere altre informazioni interessanti.

In questo lavoro di tesi, la caratterizzazione dei nanotubi prodotti è stata effettuata mediante TEM e XRD (tecniche già descritte nel capitolo precedente) e Analisi Termica (TGA/DTA), di cui vengono riportati di seguito i principi teorici e le condizioni sperimentali adottate in questa tesi.

2.1.5.1 – Analisi Termogravimetrica (TGA)

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

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

2.1.5.2 – Analisi Termica Differenziale (DTA)

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

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

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

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

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

2.1.5.3 – Condizioni Sperimentali

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

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

2.2 – REAZIONE DI WATER GAS SHIFT (WGS) NELLE CELLE A COMBUSTIBILE

2.2.1 – Introduzione

Le celle a combustibile (FC), come indicato dal Dipartimento di Energia di US, sono emerse nell'ultimo decennio come una delle tecnologie più promettenti per soddisfare il fabbisogno energetico, sia per la generazione di energia sia per i trasporti.³³⁻³⁶ Gli svantaggi o le sfide da superare comprendono i seguenti fattori: il costo per kW delle celle a combustibile è ancora nettamente superiore a quello delle centrali elettriche convenzionali e il combustibile, l'idrogeno, non è facilmente disponibile e quindi è necessaria la produzione di H₂ in situ mediante reforming. Le FC sono intrinsecamente più efficienti dal punto di vista energetico in confronto ai dispositivi comuni, e potrebbero raggiungere addirittura il 70-80% di efficienza del sistema (compreso l'utilizzo di calore) negli impianti di energia elettrica che utilizzano celle a combustibile ad ossidi solidi (SO-FC), rispetto al rendimento attuale di 30-37% tramite combustione, 40-50% per trasporto con celle a combustibile a membrana elettrolitica polimerica, dette anche celle a combustibile a membrana a scambio protonico (PEM-FC), o SO-FC, e 20-35% con i motori a combustione interna (IC).

La reazione Water Gas Shift (WGS), $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, trova applicazione nella conversione del syngas prodotto nello steam reforming o nella parziale ossidazione degli idrocarburi per aumentare il rendimento di H₂.³² Negli ultimi anni, c'è stato un rinnovato interesse per tale reazione a causa del suo potenziale utilizzo nelle celle a combustibile a base di H₂, per le

applicazioni mobili. Infatti nelle celle PEM-FC, l'anodo della cella, a base di Pt, viene avvelenato dal CO, la cui concentrazione deve essere ridotta fino al livello dei ppm. D'altra parte, l'attività dei catalizzatori commerciali attualmente disponibili per la WGS è generalmente bassa e, di conseguenza, la frazione più grande del volume del reattore è occupata dalla parte WGS del processore di combustibile per la produzione di H₂. Quindi lo sviluppo di catalizzatori più attivi, robusti (non piroforici) e più selettivi per l'ossidazione preferenziale di CO a temperature più basse, potrebbero contribuire in maniera significativa allo sviluppo e all'attuazione di celle a combustibile a bassa temperatura, in particolare celle PEM-FC. Parte di questa tesi è stata dedicata a mettere a punto catalizzatori nanocompositi porosi che forniscano elevata attività nei confronti della WGS.

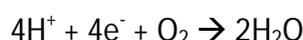
2.2.2 – Celle a Combustibile a Base di H₂

Dalle comuni pile elettriche, le celle a combustibile si differenziano in quanto sono basate su una reazione di combustione controllata, in cui il combustibile è l'idrogeno (H₂), il comburente è l'ossigeno (O) e il prodotto finale è l'acqua (H₂O). Gli elettrodi, l'anodo e il catodo, che servono da catalizzatori, sono immersi in un elettrolita. Nei vari tipi di celle a combustibile vengono usati differenti elettroliti; alcuni di questi sono liquidi, altri solidi e altri ancora hanno struttura a membrana. In una cella a combustibile, l'erogazione di energia elettrica prosegue finché la cella viene alimentata con il combustibile all'anodo e con un comburente al catodo. I due reagenti non entrano in contatto direttamente fra loro, ma attraverso la mediazione dell'elettrolita. Poiché una singola cella genera una tensione molto bassa, per ottenere tensioni maggiori, diverse celle vengono impilate a formare una pila "stack".

Lo schema del processo che ha luogo in una cella a combustibile è rappresentato in figura 2.6. Quando l'anodo è immerso nell'idrogeno (H₂) e il catodo nell'ossigeno (O), una molecola d'idrogeno si decompone in due atomi d'idrogeno con la liberazione di elettroni (e⁻):



Gli ioni idrogeno formati migrano attraverso l'elettrolita al catodo, gli ioni ossigeno cedono le loro due cariche negative a due protoni e reagendo con questi si forma acqua:



Affinché la formazione dell'acqua avvenga, sono necessari gli elettroni che prima sono stati ceduti all'anodo.

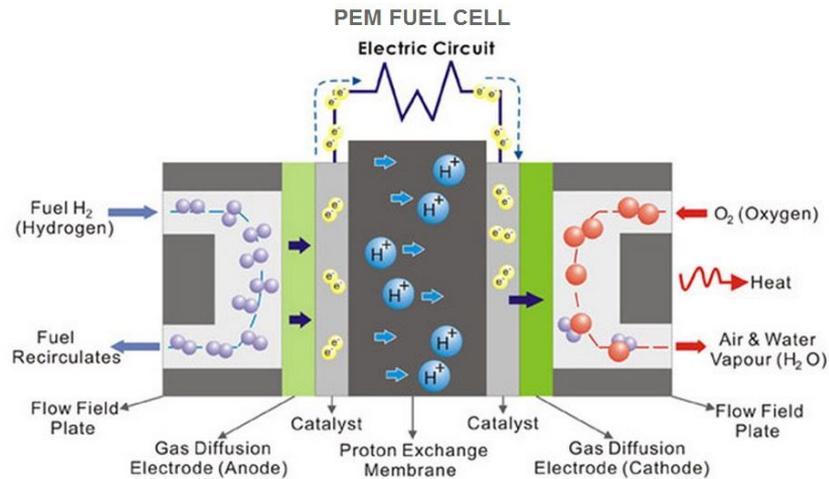


Fig. 2.6 – Schema di una cella combustibile. Nel caso specifico l'elettrolita è una membrana a scambio protonico (PEM-FC).

Gli impianti completi sono formati, oltre che dalla cella, da un sistema (*reformer*) per produrre idrogeno che si ricava a partire dai vari tipi di combustibili a disposizione (gas naturale, biogas, ecc.). Accanto al vantaggio di sfruttare tutti i combustibili in modo pulito, le celle a combustibile ne offrono altri, quali l'estrema varietà di potenza installabile (da qualche kW fino a 100 MW), la minima rumorosità e l'eccellente efficienza energetica.

Il processo che si svolge in una cella a combustibile è inverso di quello dell'elettrolisi: nel processo dell'elettrolisi l'acqua, con l'impiego di energia elettrica, viene decomposta nei suoi componenti gassosi idrogeno e ossigeno. Una cella a combustibile inverte questo processo e unisce i due componenti producendo acqua. In questo processo viene liberata la stessa quantità di energia elettrica che è stata impiegata per la decomposizione, almeno teoricamente, perché in realtà un po' di energia va dispersa a causa di altri processi fisico-chimici. Quindi l'idrogeno è un gas che consente l'accumulo di energia elettrica che può essere liberata con l'uso di una cella a combustibile. Nel processo di ricomposizione dell'acqua si usa normalmente l'aria e non l'ossigeno puro che, pertanto, non deve essere immagazzinato.

2.2.2.1 – Celle a Combustibile PEM

Una cella a combustibile PEM è di facile applicazione. Il suo peso è modesto, le sue prestazioni sono buone e il suo funzionamento richiede, come comburente, solo l'ossigeno dell'aria, mentre l'idrogeno viene prodotto in un processo di *reforming*, con l'uso di gas naturale o GPL. L'elettrolita usato consiste in una membrana solida di polimero solforato in grado di condurre protoni.

In una cella PEM, collegando i due elettrodi con un conduttore elettrico, gli elettroni attraversano la membrana che costituisce l'elettrolita generando una corrente elettrica sfruttabile, fino a che permane una sufficiente quantità di idrogeno e di ossigeno. Tuttavia, le celle PEM non tollerano la presenza del monossido di carbonio (CO) che può bloccare la catalisi sull'anodo e conseguentemente ridurre le prestazioni della cella.

Le celle a combustibile PEM sono le più promettenti per il settore dei trasporti. Queste celle infatti, date le basse temperature di esercizio, potrebbero essere facilmente installate a bordo di autoveicoli. Tuttavia, in quest'ambito, vi sono due problemi non trascurabili: uno relativo ai problemi di sicurezza, alle difficoltà di distribuzione, rifornimento e stoccaggio dell'idrogeno, l'altro alla sensibilità del catalizzatore nei confronti del CO. Da qui la necessità di una purificazione estrema (la concentrazione di CO deve essere di 10-20 ppm) dell'idrogeno inviato alla cella PEM,¹¹⁶ che procede mediante le reazioni di Water Gas Shift (WGS) e di ossidazione preferenziale del CO.

2.2.3 – Reazione di Water Gas Shift (WGS)

La reazione di Water Gas Shift trova applicazione nella conversione del syngas prodotto nello steam reforming o nella parziale ossidazione degli idrocarburi per aumentare il rendimento di H₂:



Essa è una reazione esotermica e reversibile, cineticamente controllata:¹¹⁷⁻¹¹⁸ nel processo industriale avviene in due reattori catalitici adiabatici in serie, operanti ad alta temperatura (HT-WGS, 350-400 °C, catalizzatore usato a base di ossido di ferro e ossido di cromo) e a bassa temperatura (LT-WGS, 200-250 °C, catalizzatori a base di rame, ossido di zinco e allumina).

Se il processo di WGS è integrato con un *fuel reformer* installato a bordo di un veicolo, o all'interno di una batteria per dispositivi portatili, i catalizzatori tradizionali non possono essere utilizzati. Oltre al fatto che questi non consentono di ottenere i livelli di purezza richiesti (la concentrazione di CO è inferiore all'1% nell'effluente del secondo reattore)¹¹⁹⁻¹²⁰ per un'alimentazione a PEM-FC, vi è una serie di limitazioni legata alla natura stessa dei catalizzatori. I catalizzatori convenzionali rame – ossido di zinco per la LT-WGS infatti necessitano di una pre-riduzione in situ dell'ossido di rame a rame elementare, la quale, essendo esotermica, deve procedere sotto stretto controllo della temperatura per evitare la sinterizzazione del metallo. Inoltre, una volta attivati, i catalizzatori devono essere preservati dal contatto con l'aria (che determina la riossidazione del rame) e dall'esposizione a temperature elevate (oltre 250 °C) che causano la sinterizzazione e quindi la disattivazione. Anche i catalizzatori ferro-cromo per la HT-WGS necessitano la preriduzione in situ e sono inattivati dall'esposizione all'aria.³⁵ A questo bisogna aggiungere la piroforicità, l'attività relativamente bassa, i problemi di selettività, la sensibilità all'azione di veleni quali cloro e zolfo.^{116, 118, 121-122}

Lo sviluppo quindi di catalizzatori alternativi agli attuali, che siano altamente reattivi, selettivi e stabili, e che consentano la realizzazione del processo di conversione del CO in un solo stadio a bassa temperatura, tale da ottimizzare i fattori cinetici e termodinamici che controllano la reazione, risulta di cruciale importanza per la risoluzione di questi problemi. Inoltre, una maggiore attività del catalizzatore sarebbe ideale poiché questo consentirebbe di lavorare a temperature più basse e con reattori di dimensioni minori.¹²³

Allo scopo di sviluppare catalizzatori per la reazione di WGS alternativi a quelli tradizionali, sono stati studiati numerosi sistemi catalitici; tra questi grande attenzione è stata dedicata a sistemi costituiti da metalli nobili (Pt, Pd, Rh, Ru, Au) su supporti quali ZrO₂, Fe₂O₃, CeO₂ o TiO₂.^{118, 124-130} Alcuni di questi sistemi hanno mostrato un'elevata attività e presentano il vantaggio di non essere piroforici; essi però sono ovviamente piuttosto costosi e quindi negli ultimi anni la ricerca si è indirizzata anche allo studio di sistemi catalitici attivi, stabili, non piroforici, e che contengano metalli non nobili (Ni, Fe, Co, Cu).¹³¹⁻¹³² Dati di letteratura riportano che sono stati ottenuti interessanti risultati anche utilizzando sistemi Cu/SiO₂.²⁹⁻³¹

CAPITOLO 3

SINTESI, CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA, STRUTTURALE E MAGNETICA DI NANOCOMPOSITI AEROGEL ZnFe₂O₄-SiO₂

Premessa

In questo capitolo vengono riportati i risultati della sintesi e caratterizzazione morfologica, strutturale e magnetica di nanocompositi aerogel ZnFe₂O₄-SiO₂. Questo studio si inquadra in un ampliamento della sintesi e caratterizzazione strutturale di nanoparticelle di diverse ferriti disperse in matrice di silice aerogel. Infatti di recente sono stati sintetizzati nanocompositi aerogel contenenti nanoparticelle di ferriti di cobalto, nichel e manganese, che nel corso di questa tesi sono stati caratterizzati in maggiore dettaglio e testati quali catalizzatori per la produzione di CNT (Capitolo 4). I nanocompositi aerogel ZnFe₂O₄-SiO₂ sono particolarmente interessanti dal punto di vista dello studio della correlazione tra proprietà magnetiche e grado di inversione della struttura a spinello in quanto lo spinello normale di ferrite di zinco è non magnetico a temperatura ambiente, ma una ridistribuzione dei cationi tra i siti tetraedrici e ottaedrici può portare a una magnetizzazione aumentata.

3.1 – SINTESI DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL ZnFe₂O₄-SiO₂

I nanocompositi aerogel ZnFe₂O₄-SiO₂ col 10% in peso di ferrite (ZnFe₂O₄/ZnFe₂O₄+SiO₂) sono stati preparati utilizzando una sintesi sol-gel a due stadi seguita da essiccamento supercritico ad alta temperatura, estendendo la metodica precedentemente sviluppata con successo per la preparazione di nanocompositi costituiti da leghe o ossidi di Fe, Co, Ni e Mn. Questo metodo di sintesi molto versatile prevede la co-gelazione dei precursori della matrice e della fase dispersa in due stadi: nel primo si ha la preidrolisi tramite catalisi acida dei precursori della matrice di silice (tetraetossilano, TEOS) e l'aggiunta dei precursori della fase dispersa (nitrati idrati dei rispettivi metalli, Fe(NO₃)₃·9H₂O e Zn(NO₃)₂·6H₂O) a cui segue la gelazione per catalisi basica

impiegando l'urea (NH_2CONH_2). L'urea è una base a lento rilascio di ioni OH^- che permette sia di evitare la precipitazione degli idrossidi metallici che di ottenere tempi di gelazione relativamente brevi. Al fine di ottenere l'aerogel, il gel viene sottoposto ad essiccamento supercritico in autoclave in modo tale da rimuovere il solvente (etanolo) preservando la struttura porosa. L'ottenimento del prodotto finale avviene attraverso trattamenti termici in aria dell'aerogel, che comportano la formazione di fasi intermedie disperse nella matrice altamente porosa di silice che successivamente evolvono fino alla formazione delle nanoparticelle di ZnFe_2O_4 . Maggiori dettagli riguardo la preparazione dei nanocompositi aerogel sono stati già riportati nel Capitolo 1.

3.2 – EVOLUZIONE STRUTTURALE DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL

Al fine di investigare in dettaglio l'evoluzione strutturale delle nanoparticelle di fase dispersa negli aerogel fino alla formazione dei nanocompositi finali $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ è stata effettuata una dettagliata indagine strutturale in funzione della temperatura di calcinazione.

Alle tecniche di caratterizzazione convenzionali (XRD, TEM, analisi termica, fisisorbimento di N_2) sono state affiancate tecniche di caratterizzazione strutturale avanzate quali EXAFS e XANES al fine di studiare l'intorno di Fe e Zn al variare della temperatura di calcinazione.

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

Le tecniche EXAFS e XANES si sono dimostrate potenti strumenti per lo studio strutturale di nanoparticelle di ossidi metallici, leghe e nanocompositi preparati mediante il metodo sol-gel.¹³³⁻¹⁴² In particolare, l'EXAFS è stato usato con successo per determinare la distribuzione cationica in ferrosinelli con diversi cationi bivalenti (Co, Ni, Mn),¹⁴³⁻¹⁴⁴ sfruttando la possibilità di studiare separatamente e indipendentemente lo stato di ossidazione e l'intorno strutturale del Fe^{3+} e del catione bivalente, fornendo informazioni dettagliate anche sul grado di inversione.

Inoltre, è stata effettuata anche una caratterizzazione magnetica dettagliata dei nanocompositi mediante Magnetometria SQUID. Infatti le ferriti di tipo spinello sono di grande interesse nella chimica dei materiali grazie alla buona stabilità termica e chimica combinata alla possibilità di regolare accuratamente il comportamento magnetico e catalitico in funzione dello ione bivalente M^{2+} e/o del grado di inversione.

3.3 – CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSITI

3.3.1 – Diffrazione di Raggi X

In figura 3.1 sono riportati i pattern di diffrazione del campione aerogel $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ dopo essiccamento supercritico (abbreviato d.e.) e a diverse temperature e tempi di trattamento termico (TT) in aria statica: a 450 °C per 1 ora (abbreviato TT450-1h), a 750 °C per 1 ora e per 6 ore (abbreviati TT750-1h e TT750-6h), a 900 °C per 1 ora (abbreviato TT900-1h). L'evoluzione strutturale in funzione della temperatura di trattamento termico ha un andamento analogo a quello precedentemente riscontrato per altre ferriti.^{55, 142, 145-149}

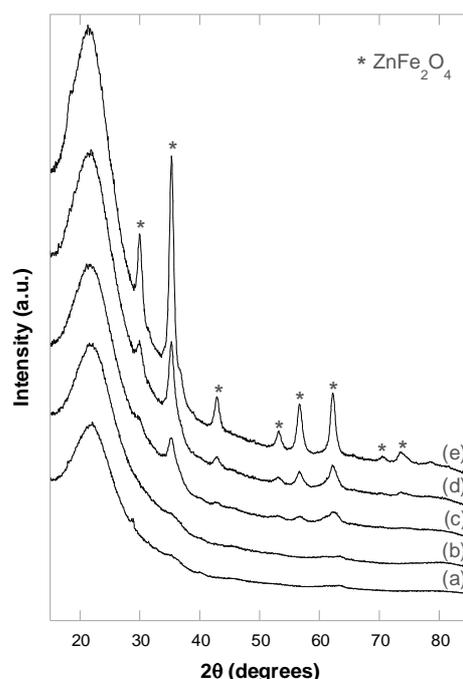


Fig. 3.1 – Pattern XRD dei campioni $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$: (a) d.e.; (b) TT450-1h; (c) TT750-1h; (d) TT750-6h; (e) TT900-1h.

In particolare, a basse temperature si notano esclusivamente l'alone della silice amorfa e picchi poco intensi e larghi che non permettono una facile identificazione. È peraltro probabile che, come riscontrato in altri campioni $MFe_2O_4-SiO_2$ ($M = Co, Mn, Ni$), anche in questo caso il Fe e lo Zn si trovino sotto forma di due fasi distinte, con il Fe in forma di ferridrite. Lo Zn è probabilmente presente sotto forma di silicato amorfo, come evidenziato in un campione sintetizzato con il solo precursore di zinco, i cui pattern di diffrazione sono riportati in figura 3.2. Si osserva infatti la totale assenza di picchi fino alla temperatura di 750 °C, mentre alla temperatura di 900 °C si forma il silicato Zn_2SiO_4 [PDF-2 card 14-653].

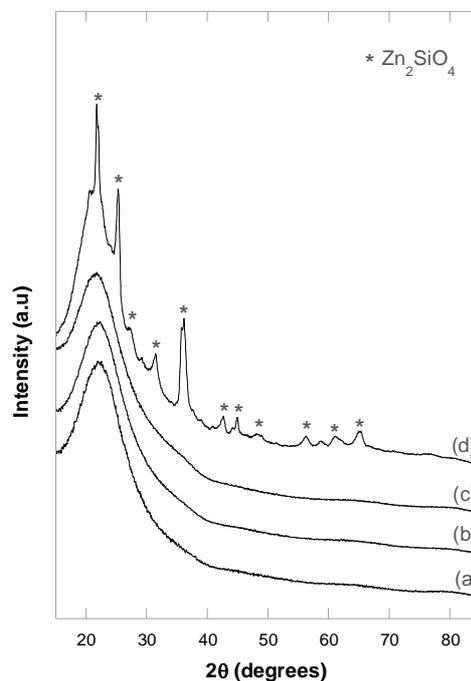


Fig. 3.2 – Pattern XRD dei campioni ZnO-SiO₂: (a) d.e.; (b) TT450-1h; (c) TT750-1h; (d) TT900-1h.

Nel campione contenente sia Fe che Zn, la comparsa dei picchi della fase nanocristallina della ferrite di zinco [PDF-2 card 22-1012] inizia alla temperatura di 750 °C e i picchi diventano sempre più evidenti e stretti all'aumentare del tempo e della temperatura del trattamento termico, fino a 900 °C per 1 ora. Le dimensioni medie dei nanocristalli sono state stimate mediante la formula di Scherrer e i valori sono riportati in tabella 3.1.

Campione	Dimensioni medie dei nanocristalli (nm)	
	XRD	TEM
ZnFe ₂ O ₄ -SiO ₂ TT750-1h	4	6
ZnFe ₂ O ₄ -SiO ₂ TT750-6h	7	12
ZnFe ₂ O ₄ -SiO ₂ TT900-1h	11	11

Tab. 3.1 – Dimensioni medie dei nanocristalli in funzione del trattamento termico ricavate da pattern XRD e da immagini TEM.

3.3.2 – Microscopia Elettronica in Trasmissione

La figura 3.3 mostra le immagini TEM in modalità “bright field” (BF) e “dark field” (DF) dei campioni di ZnFe₂O₄-SiO₂ trattati termicamente a 750 °C per 1 ora, 750 °C per 6 ore e 900 °C per 1 ora.

Le immagini in BF, riportate in figura 3.3a, 3.3c, 3.3e mostrano la struttura altamente porosa. In particolare, le immagini permettono di osservare la morfologia altamente ramificata della matrice aerogel che risulta costituita da particelle sferiche collegate mediante “colli”, con la tipica struttura degli aerogel chiamata a filo di perle. Le immagini in DF, riportate in figura 3.3b, 3.3d, 3.3f mettono in evidenza una omogenea distribuzione dei nanocristalli di ZnFe₂O₄ all’interno della matrice, e mostrano che le dimensioni dei nanocristalli aumenta all’aumentare del tempo e della temperatura di trattamento termico.

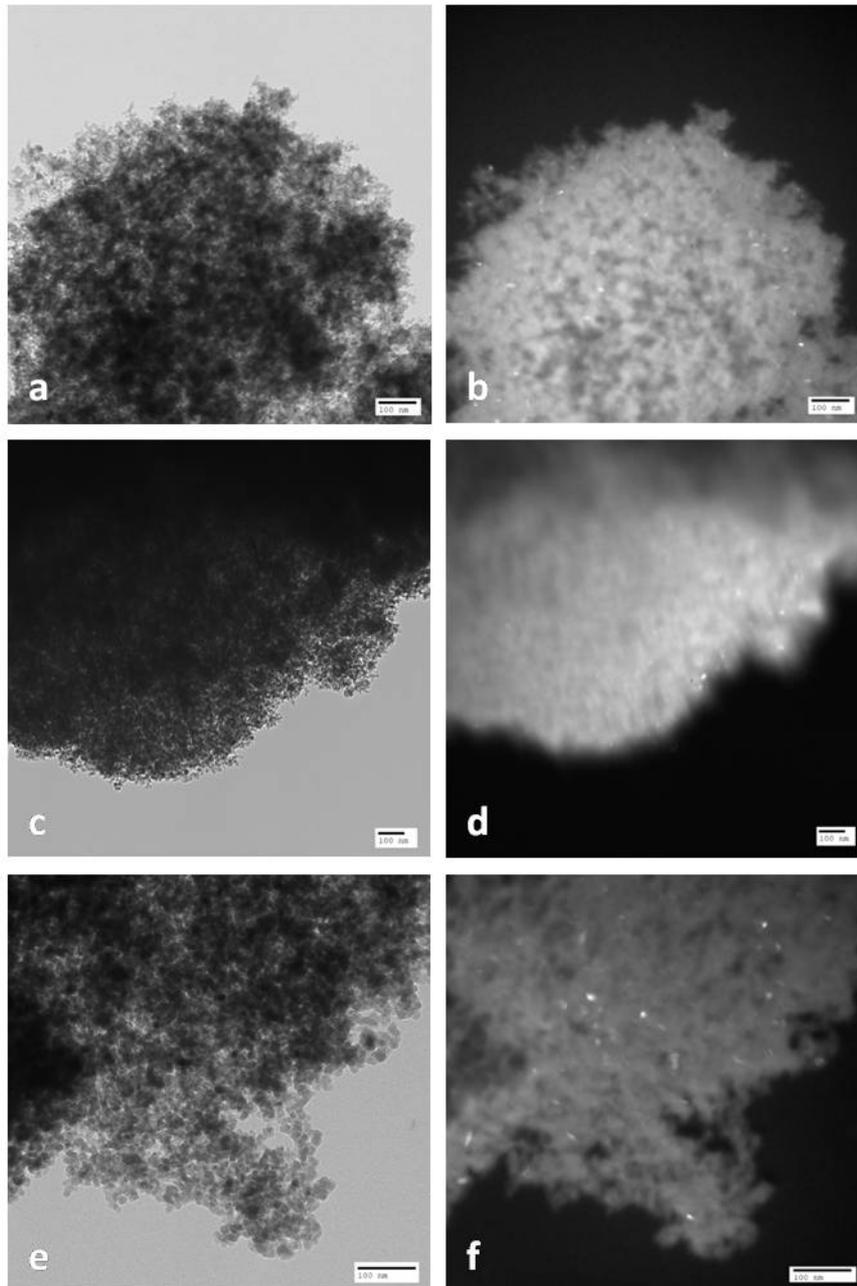


Fig. 3.3 – Immagini TEM in BF (a sinistra) e in DF (a destra) dei campioni $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$: (a,b) TT750-1h; (c,d) TT750-6h; (e,f) TT900-1h.

Dall'analisi statistica delle immagini TEM in DF sono state ricavate le dimensioni medie dei nanocristalli di fase dispersa dei campioni di $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ che sono confrontate in tabella 3.1 a quelle calcolate dai pattern XRD. I dati confermano un aumento delle dimensioni medie delle nanoparticelle di fase dispersa all'aumentare della temperatura di trattamento termico.

3.3.3 – Fisisorbimento di N₂ a 77 K

L'elevata porosità tipica degli aerogel viene anche confermata dalle misure di fisisorbimento di N₂ a 77 K. Le figure 3.4 e 3.5 riportano le curve di adsorbimento fisico di N₂ a 77 K dei campioni ZnFe₂O₄-SiO₂ trattati termicamente a 750 e 900°C. Le curve possono essere classificate come isoterme di tipo IV, tipiche di sistemi mesoporosi, e presentano inoltre un ciclo di isteresi. Il ciclo di isteresi può essere classificato di tipo H1, attribuito alla presenza di pori cilindrici che si formano tra particelle sferiche di dimensioni regolari.^{61, 150} La tabella 3.2 mostra l'area superficiale, determinata dal metodo BET,⁶⁴ ed il volume totale dei pori dei campioni aerogel dopo trattamento termico di 750 °C per 1 ora e 900 °C per 1 ora. Si può inoltre notare che il ciclo di isteresi cade ad elevate pressioni relative, ad indicare la presenza di larghi mesopori. Questo è confermato dalla distribuzione delle dimensioni dei pori, riportate nei riquadri delle figure 3.4 e 3.5, ottenuta mediante il metodo Barret-Joyner-Halenda (BJH),⁶⁵ utilizzando il ramo di desorbimento.

Campione	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	d _{PORI} ()
ZnFe ₂ O ₄ -SiO ₂ TT750-1h	311	1.69	185-300
ZnFe ₂ O ₄ -SiO ₂ TT900-1h	282	2.97	230-400

Tab. 3.2 - Area superficiale, volume dei pori e dimensione dei pori ottenuti dalle misure di fisisorbimento di N₂ per i campioni aerogel ZnFe₂O₄-SiO₂ TT750-1h e TT900-1h.

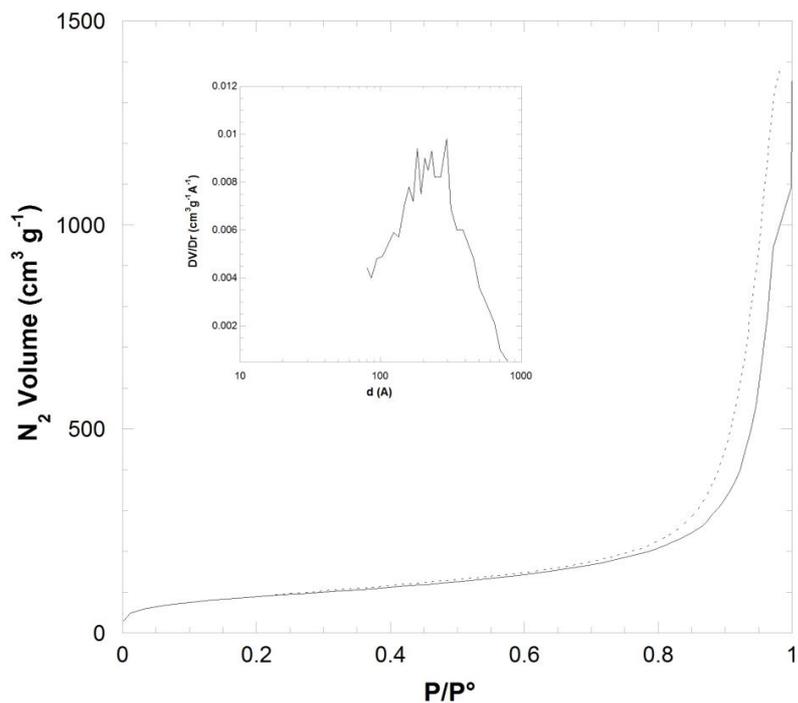


Fig. 3.4 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) di ZnFe₂O₄-SiO₂ TT750-1h e, nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

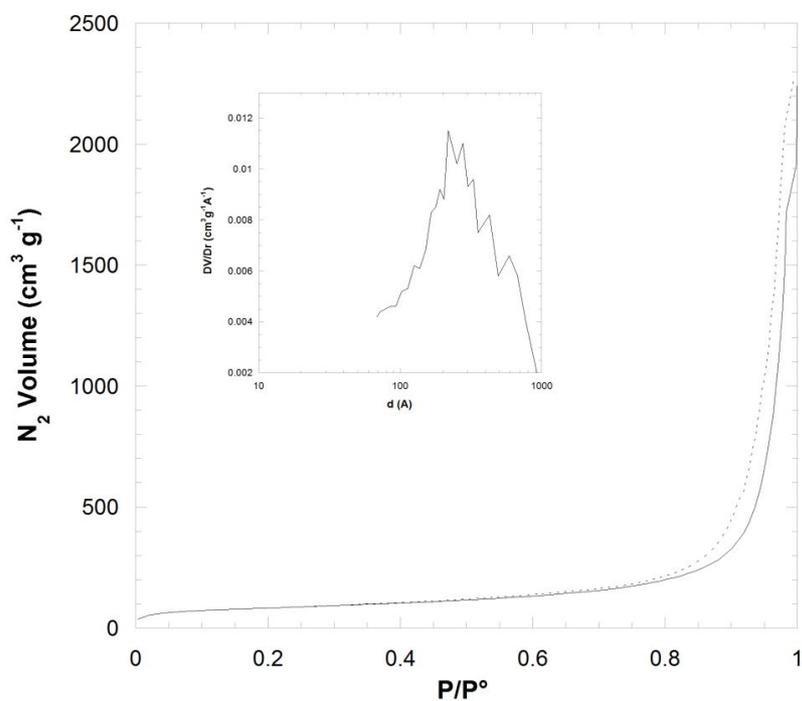


Fig. 3.5 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) di ZnFe₂O₄-SiO₂ TT900-1h e, nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

3.3.4 – Spettroscopia di Assorbimento di Raggi X

3.3.4.1– Introduzione

Per la caratterizzazione EXAFS e XANES sono stati raccolti dati sul campione ZnFe₂O₄-SiO₂ trattato termicamente a 750°C per 1 ora, 750°C per 6 ore e 900°C per 1 ora e su un campione di riferimento costituito da ferrite di zinco pura in forma massiva (bulk) preparata presso il nostro laboratorio secondo la metodica riportata da Liu e altri.¹⁵¹ Brevemente, una soluzione acquosa di Zn(NO₃)₂·6H₂O e Fe(NO₃)₃·9H₂O è stata essiccata a 80 °C e il solido rimanente è stato inizialmente calcinato a 900 °C per 5h. Al fine di ridurre la presenza di impurezze, il trattamento di calcinazione a 900 °C è stato ripetuto 2 volte per 10h. In figura 3.6 viene riportato il pattern XRD del campione di ZnFe₂O₄ bulk confrontato ai pattern di ZnFe₂O₄-SiO₂ trattati termicamente a 750°C per 1h, 750 °C per 6h e 900 °C per 1h (precedentemente mostrati anche in Fig. 3.1). La dimensione media dei cristalliti calcolata mediante la formula di Scherrer dal pattern XRD per il campione ZnFe₂O₄ bulk è di 191 nm, mentre le dimensioni dei nanocristalli relative ai campioni ZnFe₂O₄-SiO₂ sono già state riportate in tabella 3.1.

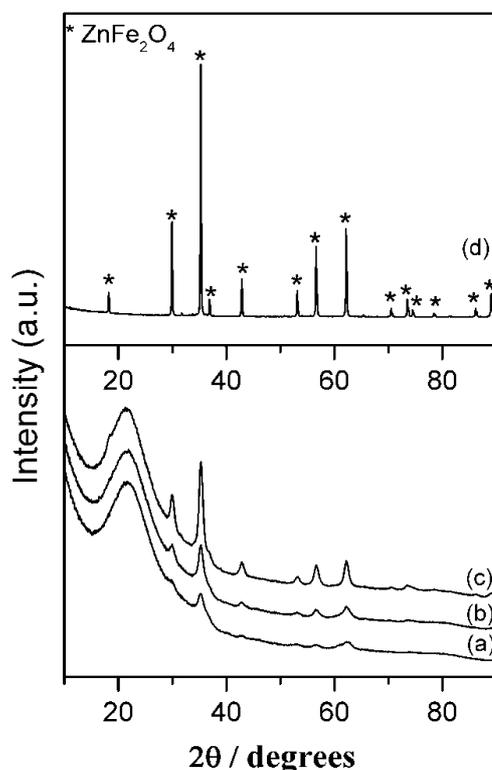


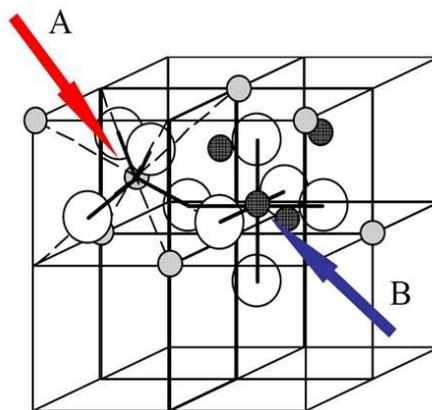
Fig. 3.6 – Pattern XRD dei campioni: (a) ZnFe₂O₄-SiO₂ TT750-1h; (b) ZnFe₂O₄-SiO₂ TT750-6h; (c) ZnFe₂O₄-SiO₂ TT900-1h; (d) ZnFe₂O₄ bulk.

$ZnFe_2O_4$, che appartiene al gruppo delle ferriti, possiede la tipica struttura cristallina a spinello della classe di composti MB_2O_4 , dove M è uno ione bivalente (Mn, Co, Ni, Zn, Mg) e B è uno ione trivalente (nel caso specifico delle ferriti Fe^{3+}).

La struttura (figura 3.7), appartenente al gruppo spaziale $Fd3m$, è caratterizzata da una cella unitaria cubica che contiene 32 ossigeni in un impaccamento cubico denso compatto con 24 cationi che occupano 8 dei 64 siti tetraedrici (siti A) disponibili e 16 dei 32 siti ottaedrici (siti B) disponibili.¹⁵² A seconda della distribuzione dei cationi nella struttura, uno spinello può essere *normale*, *inverso* o *parzialmente invertito*. Nella struttura a spinello *normale*, gli 8 siti tetraedrici sono occupati da cationi bivalenti e i 16 siti ottaedrici sono occupati da cationi trivalenti. In una struttura a spinello *inverso*, gli 8 siti tetraedrici sono occupati da cationi trivalenti, 8 dei 16 siti ottaedrici sono occupati da cationi trivalenti e i restanti 8 siti ottaedrici sono occupati da 8 cationi bivalenti.¹⁴⁴ La formula di struttura per un generico spinello MFe_2O_4 può essere scritta come:¹⁵³



dove i termini tra parentesi quadre rappresentano l'occupazione media dei siti A (tetraedrici) e dei siti B (ottaedrici) e i è il parametro di inversione. Per uno spinello normale $i = 0$ e per uno spinello invertito $i = 1$. Se i cationi bivalenti sono distribuiti tra i siti tetraedrici e ottaedrici lo spinello è *parzialmente invertito* e $0 < i < 1$.



after E.W. Gorter, *Philips Res. Rep.*, 9, 321 (1954).

Fig. 3.7 – Struttura di uno spinello.

La ferrite di zinco in bulk è uno spinello normale con i cationi Zn^{2+} che occupano i siti tetraedrici e i cationi Fe^{3+} che occupano i siti ottaedrici. Quindi, la ferrite di zinco non è magnetica a temperatura ambiente, e possiede una $T_{N\acute{e}el} = 10K$.¹⁵⁴ Tuttavia, quando la ferrite è sottoforma di

nanoparticelle è stato osservato un riordinamento della distribuzione dei cationi ottenendo una struttura di tipo parzialmente invertito, responsabile di una aumentata magnetizzazione.¹⁵⁵⁻¹⁵⁹ Bisogna inoltre sottolineare che ZnFe₂O₄ è un sistema ideale per studiare l'effetto della dimensione delle particelle sulla distribuzione dei cationi in quanto Zn²⁺ è l'unico stato di ossidazione stabile, cosicché altri possibili effetti, come ad esempio la parziale ossidazione del catione bivalente, che provoca la formazione di composti non stechiometrici, possano essere esclusi.

3.3.4.2– Risultati XANES

L'analisi della regione XANES fornisce informazioni sullo stato di ossidazione e sulla geometria di coordinazione dell'atomo assorbitore. In particolare lo stato di ossidazione può essere determinato accuratamente dal confronto della posizione della soglia di assorbimento principale con campioni di riferimento, in questo caso FeO, Fe₃O₄, α-Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃ e ZnO. Tipicamente la posizione della soglia aumenta di ~ 3 eV quando lo stato di ossidazione aumenta da +2 a +3,¹⁶⁰⁻¹⁶¹ e la posizione della soglia di un campione può essere determinata con un'accuratezza di 0.5 eV.

Gli spettri XANES sulle soglie K del Fe e dello Zn per il campione di ferrite bulk e per campioni nanocompositi sono mostrati, rispettivamente, in figura 3.8.A e 3.8.B, mentre gli spettri XANES degli ossidi di riferimento per l'edge K del Fe e dello Zn sono riportati, rispettivamente, in figura 3.9.A e 3.9.B. Sulla soglia K del Fe, la posizione della soglia per tutti i campioni è tipica del Fe³⁺, e sulla soglia K dello Zn, la posizione è tipica dello Zn²⁺, come dedotto dal confronto con gli spettri XANES degli ossidi di riferimento.

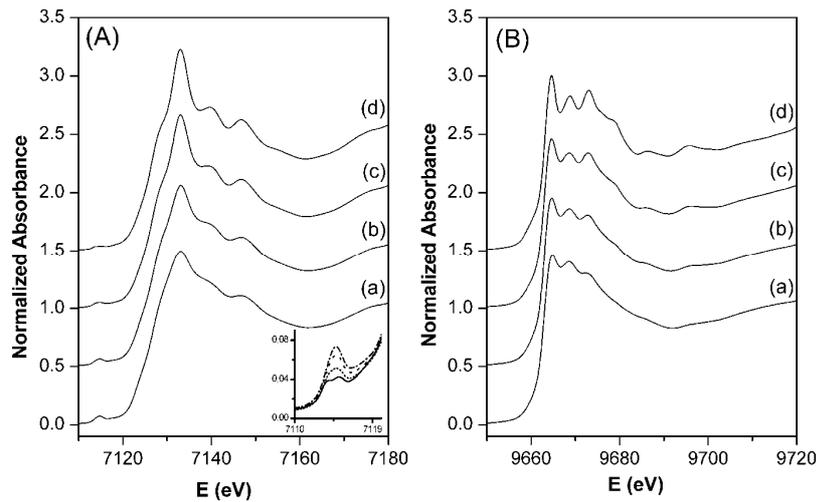


Fig. 3.8 – Spettri XANES sulla soglia K del Fe (A) e dello Zn (B) per i campioni: (a) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-1h; (b) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-6h; (c) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT900-1h; (d) ZnFe_2O_4 bulk.

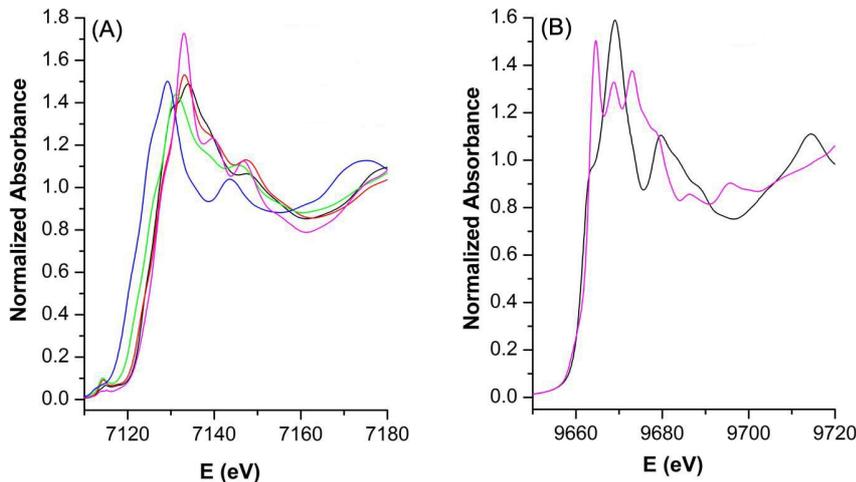


Fig. 3.9 – Spettri XANES dei composti di riferimento: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (nero), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rosso), Fe_3O_4 (verde), FeO (blu), e ZnFe_2O_4 (fucsia) sulla soglia K del Fe (A); ZnO (nero) e ZnFe_2O_4 (fucsia) sulla soglia K dello Zn (B).

Il comportamento del picco pre-soglia del Fe è ben noto.^{160, 162-163} In particolare, è più stretto e più intenso per i siti tetraedrici e più largo e meno intenso per quelli ottaedrici. Ciò è dovuto principalmente alla simmetria tetraedrica che è fortemente non-centrosimmetrica e questo permette transizioni di tipo $1s \rightarrow pd$ che contribuiscono al picco pre-soglia.¹⁶⁰ Inoltre, la forma del picco pre-soglia è influenzato dallo splitting degli stati d, il quale è differente per siti con simmetria tetraedrica e ottaedrica.¹⁶²⁻¹⁶³ Il tipico splitting è di 1.5 eV, e il tempo di vita della buca di core sulla soglia K del Fe è 1.15 eV.¹⁶² Quando entrambi i siti tetraedrici e ottaedrici sono occupati, il picco pre-soglia sarà la somma di due contributi, e aumenterà in intensità in maniera direttamente proporzionale con i siti tetraedrici.¹⁶² La posizione del picco pre-soglia

aumenta leggermente di ~ 0.3 eV passando dai siti a simmetria tetraedrica a quelli a simmetria ottaedrica (un valore basso confrontato all'aumento di ~ 1.5 eV nella posizione del picco pre-soglia quando l'ossidazione aumenta da +2 a +3).^{160, 162}

Sulla soglia K del Fe, il picco pre-soglia è presente per tutti i campioni, come mostrato nel riquadro di figura 3.7.A. Per il campione di ZnFe_2O_4 bulk, viene osservato uno splitting del pre-picco dovuto allo splitting di campo cristallino nei siti ottaedrici. Il pre-picco non è splittato in nessuno degli altri campioni. Nel campione $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT900-1h il pre-picco è abbastanza piccolo ma leggermente più alto di quello del ZnFe_2O_4 bulk, mentre l'intensità del pre-picco aumenta nel campione $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-6h e ulteriormente in $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-1h, suggerendo che questi ultimi campioni possiedono un grado di inversione più alto.

Gli spettri XANES sulla soglia K dello Zn non presentano nessun pre-picco in quanto gli orbitali d sono completamente occupati; tuttavia la regione dopo la soglia mostra alcune caratteristiche distintive che variano col grado di inversione.¹⁶⁴⁻¹⁶⁶ Sono infatti presenti tre picchi risolti a circa 9664, 9668 e 9673 eV, e una spalla significativa a 9677 eV. Stewart e altri,¹⁶⁴ hanno mostrato che il secondo picco e la spalla hanno un andamento opposto all'aumentare del grado di inversione e in particolare, il secondo picco aumenta per gradi inversione più alti mentre la spalla diminuisce. Inoltre, le posizioni dei picchi si spostano leggermente a più basse energie quando il grado di inversione aumenta. Quindi importanti informazioni complementari sul grado di inversione possono essere ottenute anche dall'analisi delle caratteristiche della regione oltre la soglia K dello Zn. In particolare, viene osservato un andamento che indica un incremento del grado di inversione nei campioni nanocompositi andando da $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT900-1h, a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-6h e ulteriormente a $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-1h, mentre il campione $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT900-1h risulta essere il più simile al campione bulk, in accordo con i risultati XANES sulla soglia K del Fe.

3.3.4.3– Risultati EXAFS

Le curve EXAFS $k^3(\chi(k))$ e le corrispondenti Trasformate di Fourier (FT) sulla soglia K del Fe e dello Zn dei campioni nanocompositi e di quello bulk sono riportate rispettivamente in figura 3.10 e 3.11.

Le ampiezze delle oscillazioni di entrambe le soglie mostrano un continuo incremento all'aumentare della dimensione dei cristalli andando dal campione nanocomposito trattato a più bassa temperatura fino a quello trattato a più alta temperatura e quindi al campione in bulk.

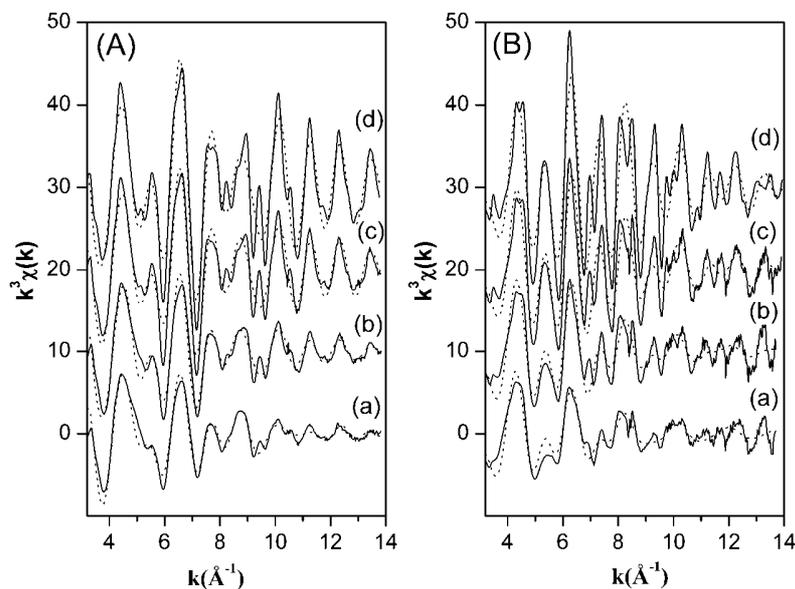


Fig. 3.10 – $k^3\chi(k)$ sulla soglia K del Fe (A) e dello Zn (B), dati sperimentali (–) e risultato dei fit (---): (a) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-1h; (b) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-6h; (c) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT900-1h; (d) ZnFe_2O_4 bulk.

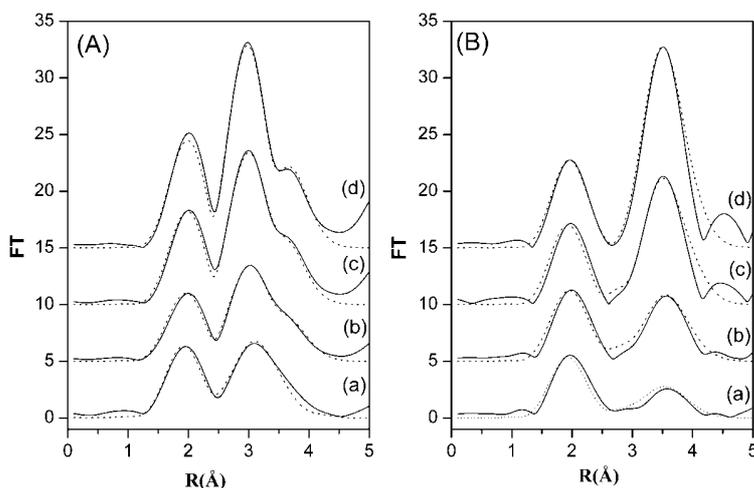


Fig. 3.11 – Trasformate di Fourier sulla soglia K del Fe (A) e dello Zn (B), dati sperimentali (–) e risultato dei fit (---): (a) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-1h; (b) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-6h; (c) $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT900-1h; (d) ZnFe_2O_4 bulk.

Il confronto delle FT nella regione tra i 2.5 e 4 Å, dove i più importanti contributi sono le distanze Fe-Fe, Zn-Zn e Zn-Fe, possono fornire indicazioni qualitative del grado di inversione

della struttura spinello. Infatti, nella ferrite di Zn, come anche in altre ferriti spinello, le distanze tra i due cationi collocati nei siti ottaedrici sono approssimativamente 3 Å, mentre le distanze che interessano i siti tetraedrici sono circa 3.5 Å. Tenendo conto che in uno spinello normale i cationi bivalenti occupano i siti tetraedrici, e in uno spinello inverso gli stessi cationi occupano i siti ottaedrici, il contributo attorno ai 3 Å nella FT della soglia K dello Zn deve aumentare passando dallo spinello normale a quello parzialmente invertito. L'andamento opposto si deve osservare per il contributo intorno ai 3.5 Å il quale deve diminuire passando dallo spinello normale a quello parzialmente invertito. Variazioni nel grado di inversione incidono anche sulla FT della soglia K del Fe. Tuttavia, l'effetto è meno evidente in quanto in uno spinello normale il 100% degli ioni Fe^{3+} occupa i siti ottaedrici e questa percentuale scende al 50% in uno spinello completamente inverso.

Per tutti i campioni sembra essere presente un basso grado di inversione considerato che nella soglia K dello Zn il picco più intenso è centrato a circa 3.5 Å (intorno altamente tetraedrico) e il picco più intenso nella soglia K del Fe è centrato a più basse distanze (intorno altamente ottaedrico). Inoltre, l'effetto della dimensione dei cristalli è evidente: il secondo picco nella FT del campione $ZnFe_2O_4-SiO_2$ TT750-1h è piuttosto debole e allargato e va aumentando nelle serie $ZnFe_2O_4-SiO_2$ TT750-6h, $ZnFe_2O_4-SiO_2$ TT900-1h, $ZnFe_2O_4$ bulk. Ciò può essere dovuto sia alla diminuzione dei numeri di coordinazione sia all'incremento del disordine dei siti superficiali, oppure alla combinazione di entrambi i fattori. Tuttavia, una considerevole diminuzione dei numeri di coordinazione è previsto solamente per nanoparticelle molto piccole (al di sotto dei 5 nm).¹⁶⁷

Al fine di ottenere informazioni quantitative sul grado di inversione, è stato eseguito il fitting dei dati EXAFS introducendo le distanze tipiche della ferrite di zinco fino a circa 4 Å¹⁶⁸ in due cluster di atomi, uno avente l'atomo assorbitore (Fe o Zn) nei siti tetraedrici (in seguito chiamati Fe_A e Zn_A) e l'altro avente l'atomo assorbitore (Fe o Zn) nei siti ottaedrici (in seguito chiamati Fe_B e Zn_B). Dato che tutti i campioni sembrano avere un basso grado di inversione, e le ampiezze di backscattering (retrodiffusione) sono simili per Fe e per Zn, gli atomi retrodiffusi nei siti tetraedrici sono sempre stati assunti essere Fe (Fe_B) e quelli nei siti tetraedrici sono stati assunti essere Zn (Zn_A), in entrambe le soglie, al fine di semplificare il fitting. La distribuzione degli ioni Zn^{2+} e Fe^{3+} tra i siti tetraedrici e ottaedrici può essere indicata da un solo parametro variabile, x_B (Zn^{2+}), ossia la frazione dei cationi Zn^{2+} assorbitori che occupano i siti ottaedrici, che

corrisponde anche al parametro di inversione, i . L'occupazione dei siti tetraedrici (A) è determinata da $x_A = 1 - x_B$. La frazione degli ioni Fe^{3+} nei siti ottaedrici deve soddisfare il requisito $x_B(Fe^{3+}) = (2 - x_B(Zn^{2+}))/2$. In aggiunta a x_B , gli altri parametri lasciati liberi di variare sono stati R_i e $2\sigma_i^2$. I numeri di coordinazione nei due cluster, N_i , sono stati tenuti fissi. Come già accennato, le oscillazioni EXAFS nei materiali nanocristallini sono ridotte rispetto a quelle dei materiali corrispondenti in bulk, a causa o della diminuzione del numero di coordinazione delle shell superiori oppure dell'aumento dei fattori di Debye-Waller. Infatti, nei materiali nanocristallini è prevista una riduzione dei numeri di coordinazione delle shell superiori, in conseguenza della grande frazione di atomi, che essendo vicini alla superficie hanno sfere di coordinazione incomplete. Inoltre è previsto l'incremento dei fattori di Debye-Waller dovuto al più alto disordine dei siti superficiali. Dato che i numeri di coordinazione e i fattori di Debye-Waller sono fortemente correlati, non è facile separare i due contributi durante il fitting dei dati EXAFS. Tuttavia, mentre nei materiali nanocristallini si verifica sempre un incremento dei fattori Debye-Waller, essendo l'effetto molto più evidente quando la dimensione delle particelle diminuisce, la riduzione dei numeri di coordinazione delle shell superiori inizia ad essere rilevabile solamente quando le particelle sono più piccole di 5 nm.¹⁶⁷ Quindi, i valori N_i sono stati mantenuti fissi durante il fitting e solo i fattori di Debye-Waller sono stati lasciati liberi di variare al fine di limitare il numero dei parametri liberi. I parametri dei migliori fitting per i campioni nanocompositi e il campione bulk sono riportati nelle tabelle 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6.

Fe K-edge				Zn K-edge			
Siti A 11 (3) %	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)	Siti A 79 (2) %	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)
O	1.93(5)	4.0	0.011(1)	O	1.97(1)	4.0	0.010(1)
Zn	3.50(1)	12.0	0.018(1)	Fe	3.51(1)	12.0	0.018(1)
O	3.52(4)	12.0	0.018(1)	O	3.52(4)	12.0	0.018(1)
Fe	3.65(3)	4.0	0.012(1)	Zn	3.65(1)	4.0	0.012(1)
Siti B 89 (3) %	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)	Siti B 21 (2) %	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)
O	2.02(1)	6.0	0.016(2)	O	2.09(3)	6.0	0.020(1)
Zn	2.98(1)	6.0	0.014(1)	Fe	2.98(4)	6.0	0.020(1)
Fe	3.50(1)	6.0	0.018(1)	Zn	3.51(1)	6.0	0.018(1)
O	3.54(6)	2.0	0.027(2)	O	3.54(3)	2.0	0.027(1)
O	3.69(3)	6.0	0.019(1)	O	3.69(5)	6.0	0.011(1)
Fattore R = 40 %				Fattore R = 51 %			
Fattore R* = 21 %				Fattore R* = 22 %			

Tab. 3.3 – Distanze interatomiche (R), fattori di Debye-Waller (σ) e frazione dei cationi nei siti A (x_A) e B (x_B) ottenuti dal fitting dei dati sperimentali EXAFS del campione ZnFe₂O₄-SiO₂ TT900-1h. Inoltre sono riportati i fattori di accordo R calcolati in tutta la regione EXAFS e R* calcolati solo nel range corrispondente alle shell che sono state effettivamente fittate. I numeri di coordinazione (N) sono stati mantenuti fissi.

Fe K-edge				Zn K-edge			
Siti A 22 (2) %	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)	Siti A 71 (3) %	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)
O	1.9(2)	4.0	0.014(1)	O	1.98(1)	4.0	0.014(1)
Zn	3.50(1)	12.0	0.030(2)	Fe	3.52(1)	12.0	0.030(2)
O	3.52(2)	12.0	0.030(1)	O	3.52(4)	12.0	0.035(2)
Fe	3.64(4)	4.0	0.030(1)	Zn	3.64(3)	4.0	0.030(1)
Siti B 78 (2) %	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)	Siti B 29 (3) %	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)
O	2.02(1)	6.0	0.021(2)	O	2.03(3)	6.0	0.025(1)
Zn	2.98(1)	6.0	0.020(1)	Fe	2.98(5)	6.0	0.030(1)
Fe	3.50(1)	6.0	0.030(2)	Zn	3.52(1)	6.0	0.030(2)
O	3.54(4)	2.0	0.030(5)	O	3.54(1)	2.0	0.030(1)
O	3.70(5)	6.0	0.030(2)	O	3.70(5)	6.0	0.030(2)
Fattore R = 40 %				Fattore R = 51 %			
Fattore R* = 28 %				Fattore R* = 29 %			

Tab. 3.4 – Distanze interatomiche (R), fattori di Debye-Waller (σ) e frazione dei cationi nei siti A (x_A) e B (x_B) ottenuti dal fitting dei dati sperimentali EXAFS del campione ZnFe₂O₄-SiO₂ TT750-6h. Inoltre sono riportati i fattori di accordo R calcolati in tutta la regione EXAFS e R* calcolati solo nel range corrispondente alle shell che sono state effettivamente fittate. I numeri di coordinazione (N) sono stati mantenuti fissi.

Fe K-edge				Zn K-edge			
Siti A 20.5 (2)%	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)	Siti A 59 (3) %	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)
O	1.93(2)	4.0	0.010(1)	O	1.98(1)	4.0	0.011(1)
Zn	3.50(1)	12.0	0.034(3)	Fe	3.51(1)	12.0	0.049(1)
O	3.52(4)	12.0	0.040(1)	O	3.52(4)	12.0	0.030(2)
Fe	3.65(6)	4.0	0.046(2)	Zn	3.65(2)	4.0	0.051(1)
Siti B 79.5 (2)%	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)	Siti B 41 (3) %	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)
O	2.02(1)	6.0	0.025(3)	O	2.09(2)	6.0	0.038(1)
Zn	2.99(1)	6.0	0.025(1)	Fe	2.98(4)	6.0	0.048(1)
Fe	3.50(1)	6.0	0.034(3)	Zn	3.52(1)	6.0	0.049(1)
O	3.54(5)	2.0	0.019(2)	O	3.54(2)	2.0	0.050(1)
O	3.69(2)	6.0	0.011(1)	O	3.69(4)	6.0	0.050(3)
Fattore R = 41 %				Fattore R = 47 %			
Fattore R* = 37 %				Fattore R* = 34 %			

Tab. 3.5 – Distanze interatomiche (R), fattori di Debye-Waller (σ) e frazione dei cationi nei siti A (x_A) e B (x_B) ottenuti dal fitting dei dati sperimentali EXAFS del campione ZnFe₂O₄-SiO₂ TT750-1h. Inoltre sono riportati i fattori di accordo R calcolati in tutta la regione EXAFS e R* calcolati solo nel range corrispondente alle shell che sono state effettivamente fittate. I numeri di coordinazione (N) sono stati mantenuti fissi.

Fe K-edge				Zn K-edge			
Atomo	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)	Atomo	R (Å)	N _(Atomi)	2σ ² (Å ²)
O	2.02(1)	6.0	0.015(1)	O	1.98(1)	4.0	0.012(1)
Fe	2.99(1)	6.0	0.010(2)	Fe	3.51(1)	12.0	0.014(1)
Zn	3.50(1)	6.0	0.018(2)	O	3.53(4)	12.0	0.018(1)
				Zn	3.64(1)	4.0	0.012(1)
Fattore R = 40 %				Fattore R = 53 %			
Fattore R* = 14 %				Fattore R* = 19 %			

Tab. 3.6 – Distanze interatomiche (R), fattori di Debye-Waller (σ) e frazione dei cationi nei siti A (x_A) e B (x_B) ottenuti dal fitting dei dati sperimentali EXAFS del campione ZnFe₂O₄ bulk. Inoltre sono riportati i fattori di accordo R calcolati in tutta la regione EXAFS e R* calcolati solo nel range corrispondente alle shell che sono state effettivamente fittate. I numeri di coordinazione (N) sono stati mantenuti fissi.

Sulla soglia K del Fe, il primo picco della FT centrato intorno ai 2 Å è dovuto alle distanze di legame Fe-O. Nel caso di uno spinello normale sono presenti solo le distanze Fe_B-O, dato che gli ioni Fe³⁺ occupano solamente i siti ottaedrici, mentre nel caso di uno spinello invertito dovrebbe essere presente anche la distanza Fe_A-O, corrispondente ai cationi Fe³⁺ nei siti tetraedrici. Il doppio picco nella regione 2.5 - 4 Å è la sovrapposizione del contributo Fe_B-Fe_B (sempre presente sia nello spinello normale che in quello inverso) a circa 2.9 Å e Fe_A-Fe_B/Zn_B a circa 3.5 Å. Osservazioni simili possono essere fatte per la soglia K dello Zn. Nel caso di uno spinello normale, il primo picco della FT dovrebbe essere dovuto solo alla distanza Zn_A-O dovuta

allo Zn nei siti tetraedrici, mentre la distanza $\text{Zn}_B\text{-O}$ dovuta allo Zn nei siti ottaedrici contribuisce solo se lo spinello mostra un certo grado di inversione. La prima componente del doppio picco, centrata a circa 2.9 Å, può essere presente solo se è presente un certo grado di inversione, dato che corrisponde alle distanze $\text{Zn}_B\text{-Fe}_B/\text{Zn}_B$, mentre la seconda componente è sempre presente ed è dovuta a diversi contributi, tra cui i più importanti sono $\text{Zn}_A\text{-Zn}_A/\text{Fe}_A$, $\text{Zn}_A\text{-Fe}_B/\text{Zn}_B$.

Come già accennato, il grado di inversione i è stato determinato dal fitting della frazione dei siti tetraedrici (A) e ottaedrici (B) occupati dagli ioni Fe^{3+} e Zn^{2+} . I risultati del fitting indicano che solamente ZnFe_2O_4 bulk è uno spinello normale, come previsto per un campione bulk ben cristallizzato, mentre un certo grado di inversione è presente in tutti gli altri campioni, con valori che vanno da 0.21 ± 0.03 per il nanocomposito trattato termicamente a 900 °C per 1h, a valori di 0.29 ± 0.03 e 0.41 ± 0.03 per $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-6h e $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-1h, rispettivamente. E' già stato riportato in letteratura che quando la ferrite di zinco è in dimensioni nanometriche mostra un certo grado di inversione. In particolare, alcuni lavori hanno mostrato che la distribuzione de cationi dipende dal metodo di preparazione, ed è fortemente dipendente dalle condizioni di reazione, quali temperatura, pH e precursori usati. Ad esempio, sono stati riportati gradi di inversione $i = 0.38$,¹⁶⁹ tra 0.2 e 0.4,¹⁶⁴ e 0.18;¹⁷⁰ per nanoparticelle di ZnFe_2O_4 sintetizzate mediante co-precipitazione; inoltre per nanoparticelle di ZnFe_2O_4 preparate mediante un metodo sol-gel che usa un precursore di urea è stato riportato un grado di inversione di 0.50 e usando come precursore l'acido nitrico è stato trovato un grado di inversione di 0.25.¹⁷¹ E' interessante notare che nanoparticelle di ZnFe_2O_4 di 10 nm prodotte mediante un processo aerogel possiedono un $i = 0.21$,¹⁵⁵ e che il grado di inversione diminuisce progressivamente con il trattamento termico, un andamento che è stato riscontrato anche in questo lavoro, che per la prima volta ha incentrato lo studio su nanoparticelle disperse e tenute lontano dalla presenza della matrice altamente porosa. I nostri risultati suggeriscono che la presenza della matrice non ha una forte influenza sul grado di inversione, il quale è principalmente influenzato dalla variazione della dimensione delle particelle. Questi risultati sono interessanti, in quanto per la prima volta è stata riscontrata una variazione del grado di inversione durante la crescita di nanoparticelle di ferrite all'interno di una matrice aerogel. Infatti, nei precedenti studi EXAFS e XANES sulla crescita di nanoparticelle di ferrite di Co, Ni e Mn all'interno di una matrice aerogel di silice non è stata mai riscontrata una variazione del grado di inversione con la dimensione delle nanoparticelle,^{133, 147-149, 172} diversamente da ciò

che è stato riportato in letteratura per nanoparticelle di ferrite di Co, Ni e Mn sia non-supportate o supportate in matrici dense.¹⁷³⁻¹⁷⁷

3.3.5 – Magnetometria SQUID

Le misure di magnetizzazione statica in funzione della temperatura (curve ZFC ed FC) e del campo magnetico esterno (cicli di magnetizzazione e/o isteresi) sono state eseguite sui campioni $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ trattati termicamente in aria a 750 °C per 1 ora e per 6 ore e a 900 °C per 1 ora.

La tabella 3.7 mostra i relativi parametri magnetici ottenuti per i tutti e tre i campioni $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Le figure 3.12 e 3.13 riportano rispettivamente le curve di magnetizzazione ZFC-FC statiche dei tre campioni, ottenute con un campo magnetico esterno di 25 Oe, e i relativi cicli di isteresi.

Le curve ZFC-FC dei tre campioni mostrano un comportamento superparamagnetico, tuttavia è evidente che la transizione fra lo stato bloccato e quello superparamagnetico avvenga ad una temperatura (T_B) che diminuisce al crescere della temperatura di trattamento termico del campione. Tale diminuzione è relativamente contenuta nel passare dal campione trattato a 750 °C per 1 ora ($T_B = 37$ K) a quello trattato alla stessa temperatura per 6 ore ($T_B = 31$ K), mentre è più significativa nel passare da quest'ultimo campione a quello trattato a 900 °C ($T_B = 15$ K).

Questo andamento non può essere dovuto al trend delle dimensioni medie delle nanoparticelle stimate dall'allargamento dei picchi di diffrazione mediante formula di Scherrer e dalle immagini TEM, in base al quale dovremmo attenderci un aumento marcato della temperatura di blocking con l'aumentare della temperatura di trattamento del campione, ossia esattamente il contrario di quanto sperimentalmente osservato.

Tuttavia, oltre all'aumento di volume, altri parametri hanno influenza sulla variazione della dimensione delle nanoparticelle, ovvero il contributo superficiale dell'anisotropia, che diminuisce all'aumentare delle dimensioni e il grado d'inversione della ferrite, che diminuisce all'aumentare del diametro medio dei nanocristalli, come dimostrato dalle misure XAS in questo stesso capitolo. Inoltre, va considerato il peso delle eventuali interazioni dipolari che dovrebbe aumentare col volume della nanoparticella e diminuire col quadrato della distanza media particella-particella.

In tabella 3.7 è anche riportata la temperatura alla quale si ha sovrapposizione completa fra le curve ZFC e FC (T_{SEP}), che corrisponde alla temperatura alla quale si sblocca la particella più grande all'interno del campione.

Pertanto, la distanza tra T_{MAX} e T_{SEP} è una misura qualitativa della larghezza della distribuzione delle temperature di blocking delle nanoparticelle che compongono il campione, e quindi anche della distribuzione in dimensioni delle nanoparticelle. I risultati indicano che la distribuzione in dimensioni delle nanoparticelle é analoga nei due campioni trattati a 750 °C.

Campione	T_{MAX} (K)	T_{SEP} (K)	H_C (Oe)	M_r (emu/g)	M_{7T} (emu/g)	M_{SAT} (emu/g)	M_r / M_{7T}
ZnFe ₂ O ₄ -SiO ₂ TT450-1h	27	60	551	0.1	4.2	5.9	0.018
ZnFe ₂ O ₄ -SiO ₂ TT750-1h	37	140	786	0.4	4.3	6.3	0.087
ZnFe ₂ O ₄ -SiO ₂ TT750-6h	31	112	718	0.4	4.9	7.6	0.085
ZnFe ₂ O ₄ -SiO ₂ TT900-1h	15	305	444	0.3	5.5	9.2	0.054

Tab. 3.7 – Parametri magnetici ottenuti dalle curve di magnetizzazione ZFC-FC e cicli di isteresi dei campioni ZnFe₂O₄-SiO₂ trattati a diversa temperatura di calcinazione.

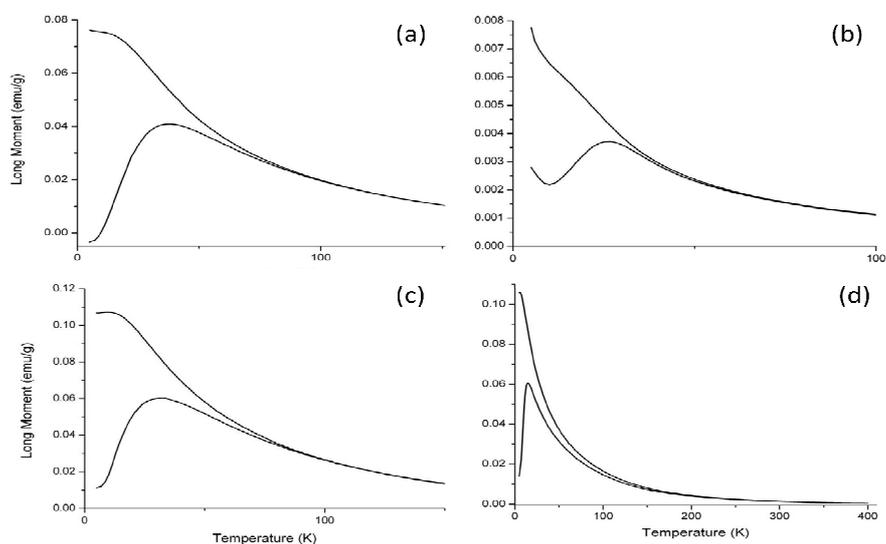


Fig. 3.12 – Curve ZFC-FC dei campioni aeogel ZnFe₂O₄-SiO₂ calcinati a differenti temperature: (a) TT450-1h; (b) TT750-1h; (c) TT750-6h; (d) TT900-1h.

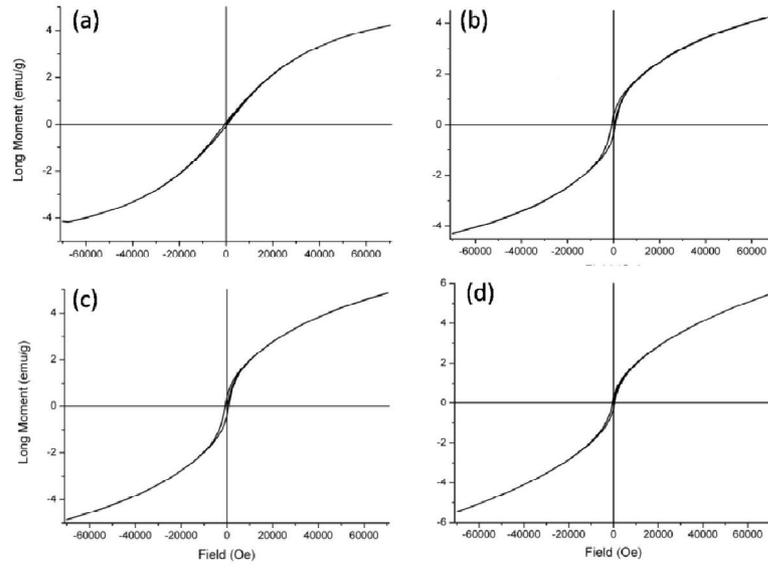


Fig. 3.13 – Ciclo di isteresi dei campioni $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ calcinati a differenti temperature: (a) TT450-1h; (b) TT750-1h; (c) TT750-6h; (d) TT900-1h.

CAPITOLO 4

SINTESI, CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE DI NANOCOMPOSITI AEROGEL MFe₂O₄-SiO₂ (M = Co, Ni, Mn) E RISULTATI TEST CATALITICI

Premessa

Presso il gruppo di ricerca in cui ho svolto il mio lavoro di tesi sono stati in precedenza sintetizzati con successo nanocompositi aerogel MFe₂O₄-SiO₂ (M = Co, Ni, Mn) col 10% in peso di fase di ferrite nel nanocomposito finale e tali sistemi sono stati ampiamente caratterizzati con varie tecniche quali XRD, TEM, Fisisorbimento di N₂ a 77 K, EXAFS e Magnetometria SQUID.^{10, 55, 133-134, 145-147, 149}

Durante la mia tesi sono stati approfonditi due ulteriori aspetti di questi nanocompositi. Da una parte gli stessi nanocompositi al 10% in peso di ferrite sono stati studiati mediante Spettroscopia Mössbauer al fine di approfondire il ruolo dello ione bivalente nel determinare le proprietà magnetiche.

Inoltre, gli stessi nanocompositi, sono stati testati quali catalizzatori per la produzione di CNT (nanotubi di carbonio) tramite CCVD (Catalytic Carbon Vapour Deposition). Al fine di effettuare le prove catalitiche, svolte in collaborazione con l'Università "La Sapienza" di Roma, i nanocompositi sono stati nuovamente sintetizzati con un contenuto di ferrite superiore, al 13% in peso, e caratterizzati preventivamente con le tecniche XRD, TEM e fisisorbimento di N₂ a 77K per verificare la riproducibilità della sintesi con questa composizione.

4.1- SINTESI DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL MFe₂O₄-SiO₂ (M = Co, Ni, Mn)

La sintesi di nanocompositi aerogel costituiti da MFe₂O₄-SiO₂ dove M = Co, Ni, Mn, col 13% in peso di ferrite, è stata effettuata utilizzando la sintesi sol-gel a due stadi seguita da essiccamento supercritico ad alta temperatura, impiegata per la preparazione degli stessi nanocompositi al 10% in peso precedentemente studiati nel gruppo di ricerca, e di cui in questo

capitolo vengono riportati i risultati Mössbauer, e anche la sintesi del nanocomposito $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, descritta nel Capitolo 2. Come precursori della fase dispersa sono stati utilizzati i seguenti nitrati: il nitrato di ferro (III) nonaidrato ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), nitrato di cobalto (II) esaidrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), nitrato di nichel (II) esaidrato ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), e nitrato di manganese (II) esaidrato ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Gli aerogel ottenuti dopo procedura di essiccamento supercritico sono stati inizialmente sottoposti a un trattamento termico alla temperatura di 450 °C e in seguito a un trattamento termico a 900 °C, al fine di promuovere la formazione di nanoparticelle di MFe_2O_4 . Nel caso dei campioni $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ i trattamenti sono stati effettuati in aria, mentre nel caso del campione $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ tutti i trattamenti sono stati fatti effettuati in flusso di Ar per evitare l'ossidazione del Mn^{2+} a Mn^{3+} , come già descritto nel Capitolo 1.

4.2 – CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSITI

4.2.1 – Diffrazione di Raggi X

I pattern XRD dei nanocompositi aerogel $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ e $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, col 13% in peso di ferrite, tutti trattati termicamente a 900 °C per 1 ora, sono riportati in figura 4.1. Si nota che i pattern XRD dei campioni calcinati a 900 °C presentano come unica fase nanocristallina la ferrite corrispondente [PDF-2 card 22-1086, 10-325, 10-319]. La calcinazione a 900°C è quindi il trattamento termico più favorevole al fine di ottenere il nanocomposito aerogel $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, con dimensioni medie dei cristalliti di ferrite comprese tra i 9 e i 13 nm (tabella 4.1), come determinato dall'allargamento dei picchi di diffrazione. I risultati mostrano che le dimensioni medie dei nanocristalli di ferrite sono leggermente superiori rispetto a quelle ottenute nei campioni al 10% in peso precedentemente studiati,^{55, 149} in cui le dimensioni medie dei nanocristalli di ferrite erano comprese tra i 6 e i 9 nm. Questo dato conferma che all'aumentare del carico di fase dispersa aumentano le dimensioni delle nanoparticelle, come riscontrato in precedenti studi su nanocompositi aerogel.^{41, 146}

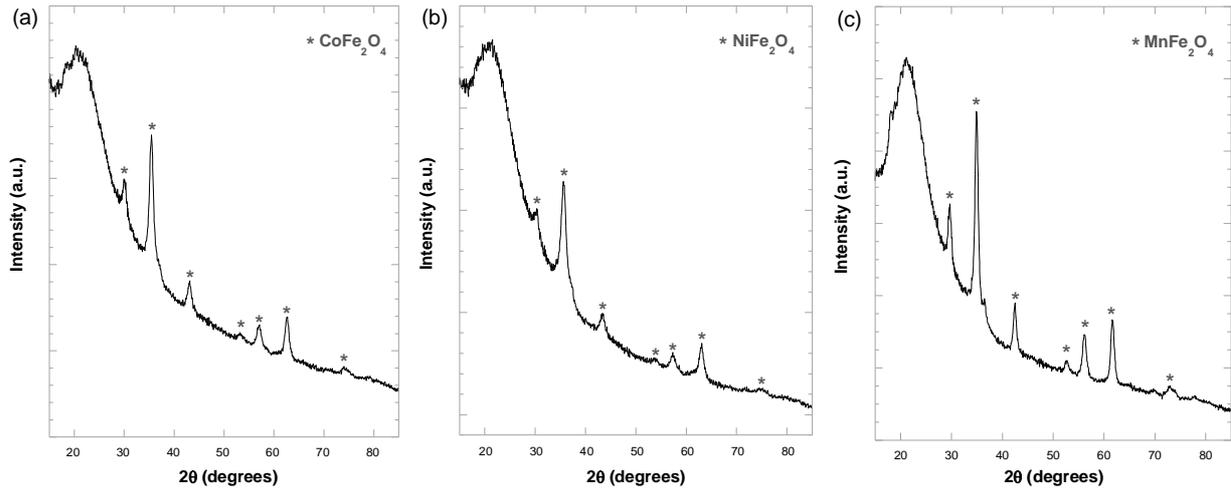


Fig. 4.1 – Pattern XRD dei nanocompositi aerogel $MFe_2O_4-SiO_2$ calcinati a 900 °C: (a) $CoFe_2O_4-SiO_2$; (b) $NiFe_2O_4-SiO_2$; (c) $MnFe_2O_4-SiO_2$.

Campione	Dimensioni medie dei nanocristalli (nm)	
	XRD	TEM
$CoFe_2O_4-SiO_2$ TT900	10	10
$NiFe_2O_4-SiO_2$ TT900	9	11
$MnFe_2O_4-SiO_2$ TT900	13	11

Tab. 4.1 – Dimensioni medie dei nanocristalli nei campioni calcinati a 900 °C ricavate da pattern XRD e da immagini TEM.

4.2.2 – Microscopia Elettronica in Trasmissione

La figura 4.2 mostra le immagini TEM in modalità BF e DF dei campioni aerogel $MFe_2O_4-SiO_2$, col 13% in peso di ferrite, calcinati a 900 °C.

Le immagini in BF, riportate in figura 4.2a, 4.2c e 4.2e mostrano la struttura altamente porosa della matrice di silice aerogel. Nelle immagini in DF si notano i nanocristalli di ferrite distribuite uniformemente all'interno della matrice in tutti i campioni: $CoFe_2O_4-SiO_2$ (figura 4.2b), $NiFe_2O_4-SiO_2$ (figura 4.2d) e $MnFe_2O_4-SiO_2$ (figura 4.2f).

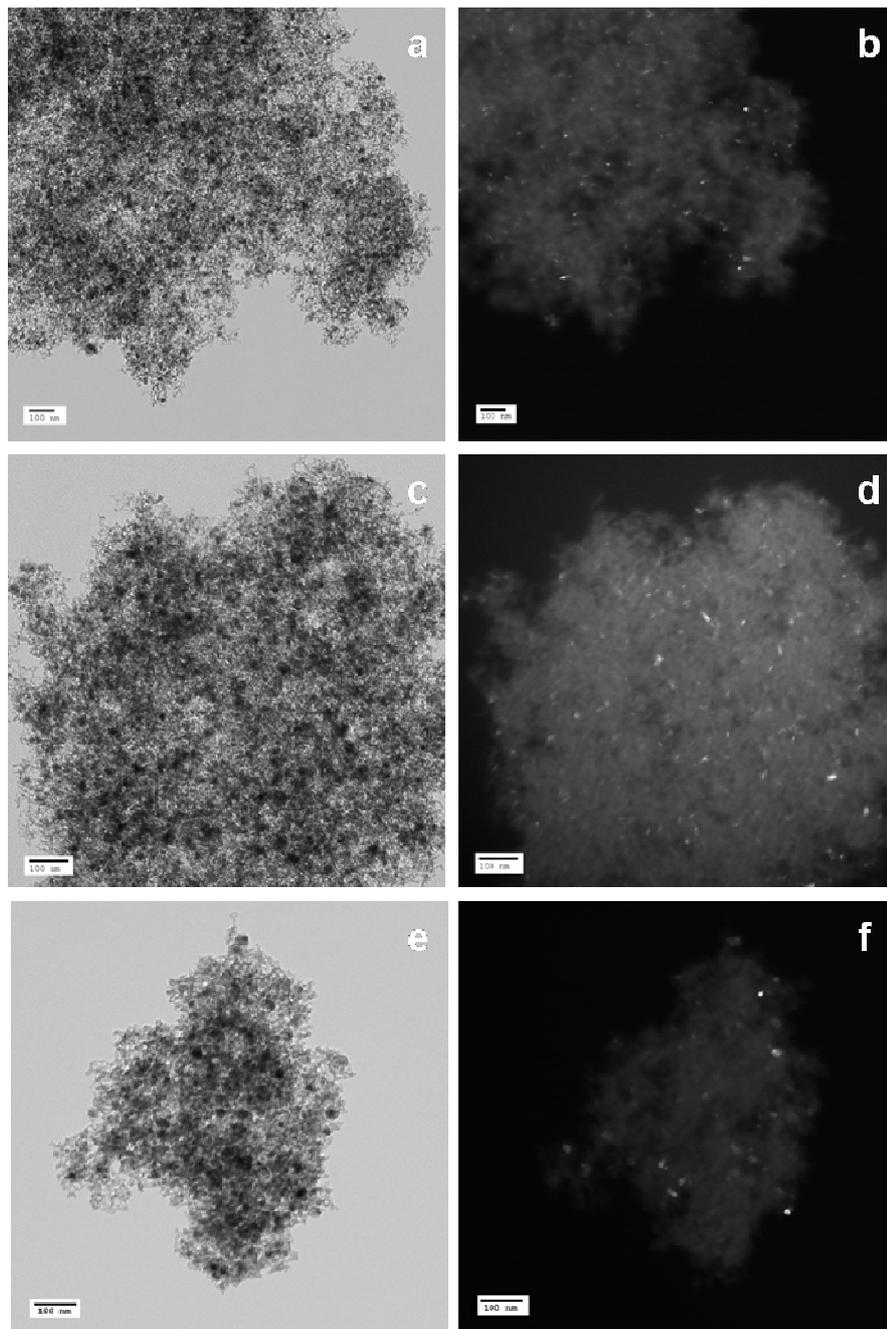


Fig. 4.2 – Immagini TEM in BF (a sinistra) e in DF (a destra) dei campioni aerogel $MFe_2O_4-SiO_2$ calcinati a $900\text{ }^\circ\text{C}$: (a, b) $CoFe_2O_4-SiO_2$; (c, d) $NiFe_2O_4-SiO_2$; (e, f) $MnFe_2O_4-SiO_2$.

Dall'analisi statistica delle immagini TEM in DF sono state ricavate le dimensioni medie dei nanocristalli di fase dispersa che sono confrontate in tabella 4.1 con quelle calcolate dai pattern XRD. Anche questi risultati dimostrano che le dimensioni delle nanoparticelle sono lievemente maggiori nei campioni al 13% in peso di ferrite in confronto a quelle dei campioni al 10% precedentemente sintetizzati.^{41, 146}

4.2.3 – Fisisorbimento di N_2 a 77 K

L'elevata porosità tipica degli aerogel al 13% in peso, trattati a 900 °C, viene anche confermata dalle misure di fisisorbimento di N_2 a 77 K, riportate nelle figure 4.3, 4.4 e 4.5, per i campioni aerogel $CoFe_2O_4-SiO_2$, $NiFe_2O_4-SiO_2$ e $MnFe_2O_4-SiO_2$ rispettivamente. Le curve possono essere classificate come isoterme di tipo IV, tipiche di sistemi mesoporosi, e presentano inoltre un ciclo di isteresi classificato di tipo H1, attribuito alla presenza di pori cilindrici che si formano tra particelle sferiche di dimensioni regolari. Il ciclo di isteresi cade ad elevate pressioni relative, ad indicare la presenza di pori con dimensioni nell'intervallo superiore della mesoporosità. Questo dato è confermato dalla distribuzione delle dimensioni dei pori, riportata nei riquadri delle figure 4.3, 4.4 e 4.5, che è stata calcolata utilizzando il metodo Barret-Joyner-Halenda (BJH), dal ramo di desorbimento. La tabella 4.2 riporta i valori di area superficiale (determinata dal metodo BET), il volume totale dei pori e la dimensione media dei pori dei campioni aerogel. I risultati sono del tutto confrontabili con quelli di campioni al 10% in peso di ferrite precedentemente sintetizzati.⁵⁵

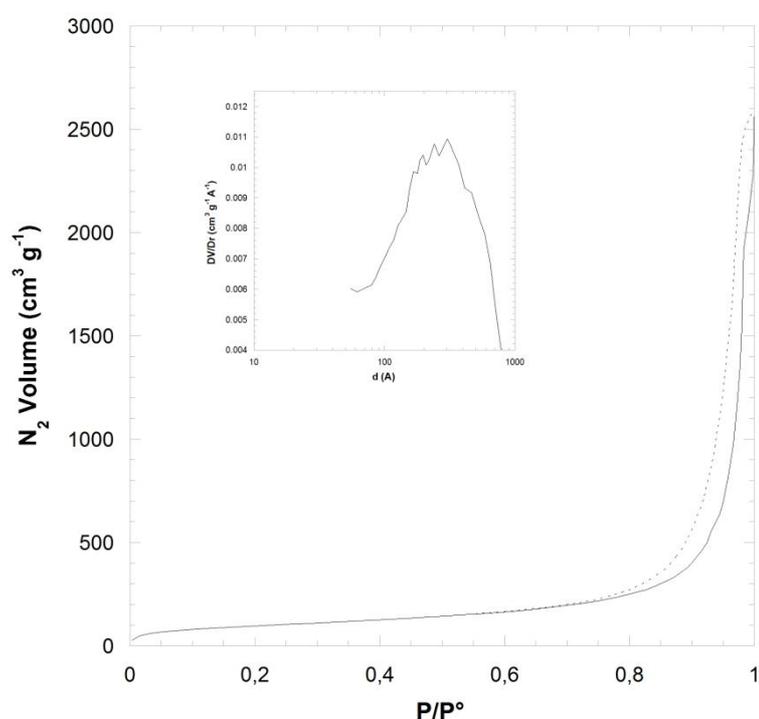


Fig. 4.3 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) di $CoFe_2O_4-SiO_2$ calcinato a 900°C e, nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

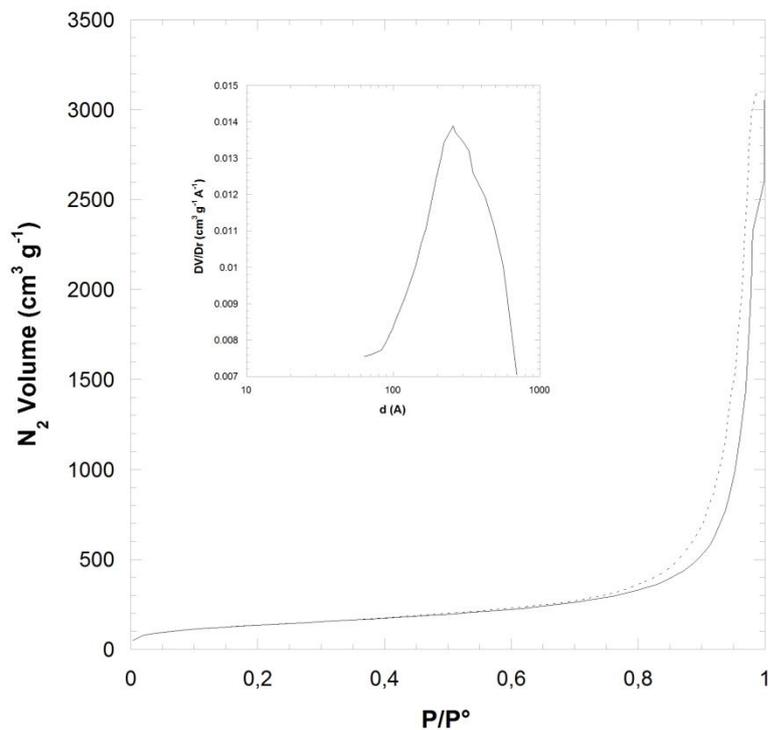


Fig. 4.4 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) di NiFe₂O₄-SiO₂ calcinato a 900°C e, nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

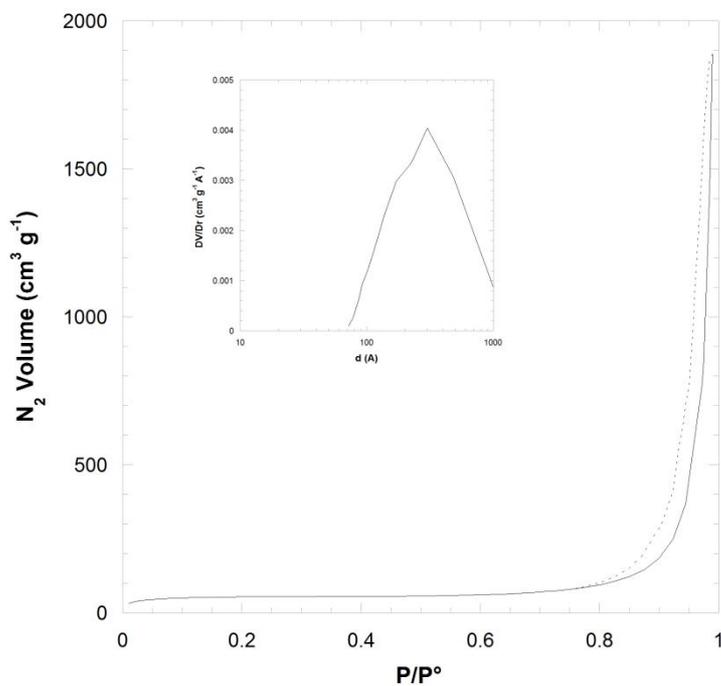


Fig. 4.5 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) di MnFe₂O₄-SiO₂ calcinato a 900°C e, nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

Campione	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_P ($cm^3 g^{-1}$)	d_{PORI} (Å)
CoFe₂O₄-SiO₂ TT900	351	3.52	190-370
NiFe₂O₄-SiO₂ TT900	492	3.60	210-330
MnFe₂O₄-SiO₂ TT900	166	2.92	220-420

Tab. 4.2 - Area superficiale, volume dei pori e dimensione dei pori ottenuti dalle misure di fisisorbimento di N₂ per i campioni aerogel dopo trattamento termico a 900 °C.

4.2.4 – Spettroscopia Mössbauer

I dati Mössbauer raccolti a temperatura ambiente sui campioni aerogel MnFe₂O₄-SiO₂, CoFe₂O₄-SiO₂ e NiFe₂O₄-SiO₂, al 10% in peso di ferrite, ovvero i campioni sintetizzati in passato,⁵⁵ sono mostrati in figura 4.6, 4.7 e 4.8 rispettivamente, e in tabella 4.3 vengono riportati i valori di shift isomerico (δ), splitting di quadrupolo (Δ), campo magnetico interno (B) e intensità relativa (A) delle componenti, ottenuti dal fitting degli spettri.

Campione	Componente	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B (T)	A (%)
MnFe₂O₄-SiO₂	I	0.34(1)	0.90(1)	38.9(1)	30(1)
	II	0.34(1)			70(1)
CoFe₂O₄-SiO₂	I	0.37(2)	0.71(5)	46.8(1)	9(1)
	T, O6-O3	0.33(1)			91(1)
NiFe₂O₄-SiO₂	I	0.32(1)	0.59(1)		100

Tab. 4.3 – Parametri Mössbauer ottenuti dal fitting degli spettri dei campioni MFe₂O₄-SiO₂. Sono riportati i valori dello shift isomerico (δ), splitting di quadrupolo (Δ), campo magnetico interno (B) e intensità relativa (A) delle componenti. Gli errori statistici sono riportati tra parentesi.

La figura 4.6 mostra lo spettro Mössbauer del nanocomposito aerogel MnFe₂O₄-SiO₂, nel quale si osserva un sestetto, associato alla frazione bloccata magneticamente ordinata del campione, insieme a un doppietto associato a una frazione superparamagnetica.¹⁷⁸ Lo spettro è stato pertanto fittato usando un sestetto per la frazione bloccata e un doppietto per la frazione superparamagnetica. Come si evince dai risultati del fit per le due frazioni, riportati in tabella 4.3, il campione è altamente bloccato a temperatura ambiente, e in particolare la frazione bloccata è pari al 70%. In questo spettro il fit fornisce un valore medio della distribuzione dei campi magnetici iperfini (HMF) delle nanoparticelle, poiché la frazione bloccata non ha

completato la transizione dallo stato superparamagnetico a quello bloccato; questo spiega perché il valore del campo iperfine è fortemente ridotto rispetto al valore della ferrite di manganese bulk.¹⁷⁹

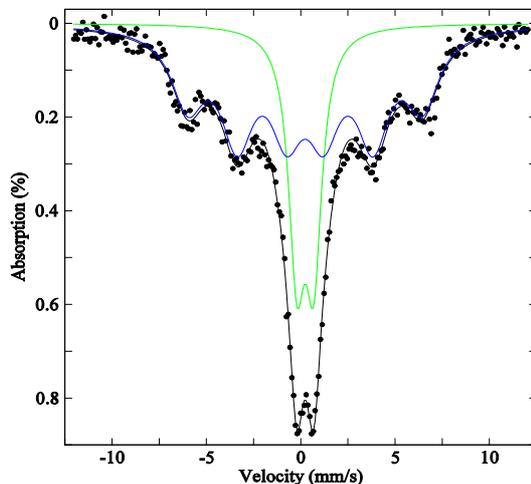


Fig. 4.6 – Spettro Mössbauer del campione $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$. I punti corrispondono ai valori sperimentali, mentre la linea nera mostra il fitting della curva; le linee colorate mostrano le componenti doppietto (verde) e sestetto (blu).

Lo spettro del nanocomposito $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, riportato in figura 4.7, mostra la presenza di una frazione bloccata magneticamente ordinata preponderante insieme ad una piccola frazione superparamagnetica. Il campione risulta infatti quasi completamente bloccato a temperatura ambiente.

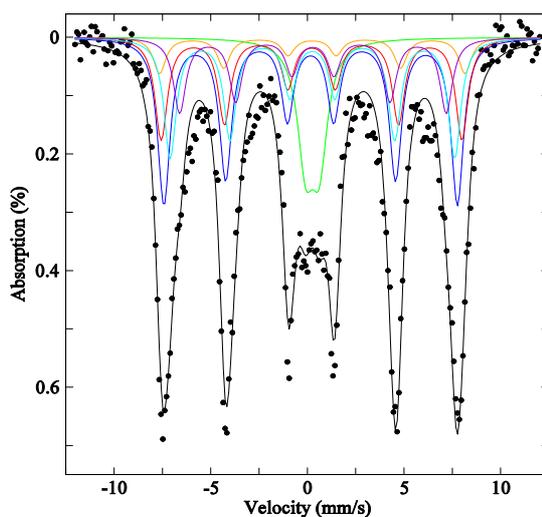


Fig. 4.7 – Spettro Mössbauer del campione $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$. I punti corrispondono ai valori sperimentali, mentre la linea nera mostra il fitting della curva; le linee colorate mostrano le componenti doppietto (verde), T (blu), O6 (arancione), O5 (rosso), O4 (turchese) e O3 (violetto).

Viceversa, lo spettro del nanocomposito $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, riportato in figura 4.8, mette in evidenza che il campione a temperatura ambiente è completamente superparamagnetico, ed è stato fittato con un solo doppietto.

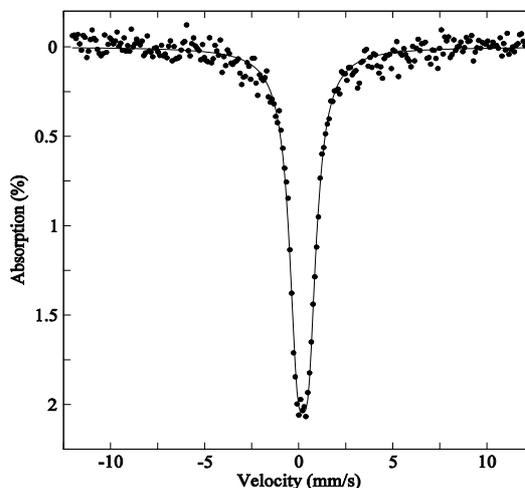


Fig. 4.8 – Spettro Mössbauer del campione $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$. I punti corrispondono ai valori sperimentali, mentre la linea nera mostra il fitting della curva.

E' da notare che tutti e tre gli spettri sono stati fittati introducendo esclusivamente componenti dovute a Fe^{3+} , come sottolineato dai valori di shift isomerico e di splitting di quadrupolo;¹⁷⁸ infatti non è stata rilevata alcuna traccia di Fe^{2+} .

Bisogna notare che la percentuale di frazione bloccata nei campioni non segue il trend legato alla dimensione media delle nanoparticelle, poichè il nanocomposito $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ che presenta le nanoparticelle più piccole, possiede la frazione bloccata più grande, mettendo in evidenza che l'effetto della sostituzione cationica è più importante dell'effetto della dimensione delle nanoparticelle.

Dato che lo spettro di $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ mostra una frazione magnetica ben ordinata, è possibile usarlo per determinare il grado di inversione nella struttura a spinello. Nella struttura a spinello il sito ottaedrico (O) ha sei siti tetraedrici (T) vicini; in uno spinello completamente inverso i sei siti T sono occupati da sei ioni Fe, mentre in quello parzialmente inverso sono occupati da uno a sei ioni Fe. Quindi lo spettro Mössbauer di uno spinello completamente inverso possiede solamente due componenti, che corrispondono allo ione ferro nel sito T e nel sito O. Al contrario, se l'inversione è parziale, il campo magnetico iperfine dello ione Fe^{3+} nel sito O dipende dalla distribuzione tra cationi ferro e cobalto nei sei siti T più vicini.¹⁷⁹ Quindi nello spettro della ferrite di cobalto nanocristallina e bulk con struttura di spinello parzialmente

inverso sono state trovate fino a quattro componenti associate ai siti O.¹⁷⁹⁻¹⁸¹ L'intensità relativa di una componente in un sito O può essere determinata statisticamente dalla relazione:

$$I(n) = \{6! / [n! (6-n)!]\} (1-x)^{6-n} x^n \quad (4.1)$$

dove n è il numero di ioni Fe^{3+} nei siti T vicini. Di seguito la componente con intensità $I(n)$ associata ai siti ottaedrici verrà chiamata O_n .

Il parametro di inversione della ferrite di Co spinello è riportato in letteratura avere un valore $i \sim 0.7$;¹⁷⁹ di conseguenza ci sono quattro componenti ottaedriche con intensità non trascurabile, che sono riportate in tabella 4.4. Lo spettro è stato fittato usando cinque sestetti per la frazione bloccata (uno per il sito tetraedrico e quattro per il sito ottaedrico) e un doppietto per la frazione superparamagnetica. Nel fit è stato mantenuto fisso il rapporto tra i campi magnetici delle componenti, come determinato nel materiale nanocristallino;¹⁸⁰ è stato mantenuto fisso anche il rapporto tra gli shift isomerici. L'intensità relativa dei sestetti è stata fissata ai valori calcolati dal parametro d'inversione i ; l'intensità relativa delle componenti tetraedriche e ottaedriche è stata corretta per la differente frazione libera da rinculo associata ai siti T e O, (f_T , f_O), misurata in varie ferriti, che fornisce un rapporto $f_O/f_T = 0.94$.^{179, 182} Il parametro di inversione i è stato variato in differenti fit attorno al valore $i \sim 0.7$; il parametro χ^2 mostra un minimo per il fit con $i = 0.68$, che è uguale a quello determinato da analisi EXAFS sullo stesso campione.¹⁴⁹ Il fit riproduce bene i dati sperimentali, eccetto per una deviazione dovuta all'asimmetria dei picchi, causata dalla distribuzione degli HMF tipica dei campioni nanocristallini.¹⁸²

Componente	A (%)	δ (mm/s)	B (T)
T	33.0	0.27(1)	47.5(1)
O6 (n = 6)	7.2	0.35(1)	49.4(1)
O5 (n = 5)	20.4	0.32(1)	48.6(1)
O4 (n = 4)	24.0	0.36(1)	46.0(1)
O3 (n = 3)	15.1	0.39(1)	43.1(1)

Tab. 4.4 – Valori di shift isomerico (δ) e campo magnetico interno (B) ottenuti dal fit delle componenti bloccate dello spettro del campione $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$. T è la componente tetraedrica e O_n è quella ottaedrica con n ioni Fe nei siti T più vicini. Gli errori statistici sono riportati tra parentesi. Sono riportati anche i valori fissati dell'intensità relativa (A) delle componenti (calcolate usando x , $I(n)$ e f_O/f_T).

I risultati dei fitting sono riportati in tabella 4.3 per le due frazioni e in tabella 4.4 per le componenti della frazione bloccata. Lo shift isomerico e lo splitting di quadrupolo del doppietto sono tipici della CoFe_2O_4 superparamagnetica;¹⁸² questa frazione corrisponde al 9% del

campione. Il valore medio dell'HMF del sestetto è più piccolo del valore di 48.9 T trovato nella CoFe₂O₄ bulk;¹⁷⁹ ciò mette in evidenza che la dimensione media delle nanoparticelle è più piccola della dimensione critica che causa la riduzione dell'HMF rispetto al bulk.

Quindi la spettroscopia Mössbauer ha indicato che l'ordine magnetico è fortemente influenzato dallo ione bivalente nelle ferriti nanocristalline. In particolare, il fitting degli spettri Mössbauer indica che a temperatura ambiente il campione NiFe₂O₄-SiO₂ è superparamagnetico, il campione MnFe₂O₄-SiO₂ è altamente bloccato (circa al 70%) e il campione di CoFe₂O₄-SiO₂ è quasi completamente bloccato. Inoltre, per il nanocomposito aerogel di CoFe₂O₄-SiO₂ è stato ottenuto un grado di inversione di 0.68, in accordo con precedenti indagini EXAFS¹⁴⁹ e con il valore del campione in bulk.

4.3 – RISULTATI TEST CATALITICI: SINTESI DI NANOTUBI DI CARBONIO

4.3.1 – Procedure Sperimentali

4.3.1.1 – Introduzione

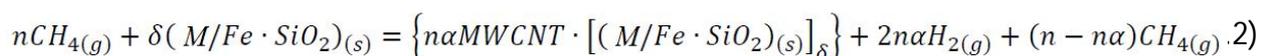
I nanocompositi aerogel MFe₂O₄-SiO₂ (M = Co, Ni, Mn), aventi una percentuale in peso di ferrite del 13%, che corrisponde al 10% in peso di fase metallica cataliticamente attiva, sono stati testati come catalizzatori nella sintesi di CNT mediante CCVD, presso i laboratori del Dipartimento di Chimica dell'Università "La Sapienza" di Roma. I risultati sono stati esaminati in termini di resa, qualità e struttura (nanotubi a parete singola, SWCNTs, o multipla, MWCNTs) dei nanotubi prodotti.

Dopo aver testato in passato con successo nanocompositi aerogel contenenti come fase dispersa nanoparticelle di lega FeCo e di FeCoNi con diverse percentuali in peso,⁴¹⁻⁴² si è voluto verificare l'attività catalitica delle tre diverse ferriti, in quanto l'ambiente di reazione nella CCVD può promuovere in situ la formazione della fase cataliticamente attiva, costituita da nanoparticelle metalliche e/o di lega metallica.

4.3.1.2 – Condizioni di Sintesi dei CNT mediante CCVD e Purificazione

I test catalitici sono stati effettuati conducendo la reazione CCVD a temperature di reazione comprese tra i 500 e i 650 °C, utilizzando metano (CH₄) come sorgente di carbonio e Ar come gas di trasporto. Il flusso di CH₄ utilizzato è stato di 5 mL/min ed è stato impiegato uno spettrometro di massa a quadrupolo (QMS) al fine di seguire la variazione del segnale di CH₄ e H₂ in uscita dal reattore.

La decomposizione catalitica del precursore viene effettuata all'interno del reattore CCVD, ponendo circa 100 mg del catalizzatore sul fondo di un crogiolo metallico, in modo da ricoprire tutta la superficie di un setto poroso. Inserito il crogiolo all'interno della fornace, i gas atmosferici e eventuali residui gassosi vengono espulsi tramite un flusso di Ar. Dopo lavaggio con Ar della camera di reazione, viene immesso un flusso di CH₄, per poter promuovere formalmente la seguente reazione:



Nell'equazione chimica sopra riportata non compare la formula bruta MFe₂O₄-SiO₂ (M = Co, Ni, Mn) poiché l'ossido misto viene ridotto a M/Fe.

La purificazione dei prodotti di reazione avviene attraverso un trattamento in condizioni basiche ed uno in condizioni acide, sempre sotto agitazione magnetica. Il trattamento basico viene applicato per rimuovere la matrice di SiO₂, mentre quello acido favorisce l'allontanamento delle componenti metalliche dai prodotti.

Inizialmente i CNT vengono versati in una soluzione di NaOH 6 M. Dopo ~ 30 min la soluzione viene filtrata, lavata con acetone e lasciata asciugare per ~ 20 min. In seguito i CNT vengono versati in una soluzione 1:1 di HCl, riscaldando per ~ 30 min alla temperatura di 50 °C. La soluzione acida viene filtrata e lavata con acqua distillata fino a raggiungere il pH ~ 7. Raggiunta la neutralità del filtrato, viene nuovamente lavato con acetone e lasciato asciugare per ~ 20 min. Infine i MWCNT raccolti vengono essiccati in stufa a 150 °C per 1 h.

4.3.2 – Resa e Qualità dei Nanotubi Prodotti

4.3.2.1 – Resa in Nanotubi Prodotti

La figura 4.9 mostra i dati acquisiti dallo spettrometro di massa, in termini di numero di moli di C prodotte al minuto in funzione del tempo, ottenuto dai test catalitici effettuati utilizzando i catalizzatori $MFe_2O_4-SiO_2$ ($M = Co, Ni, Mn$), alla temperatura costante di 500 °C, ovvero la temperatura minima alla quale sono stati effettuati i test. Per calcolare la resa della reazione è stata effettuata una calibrazione dello strumento con una miscela gassosa certificata.

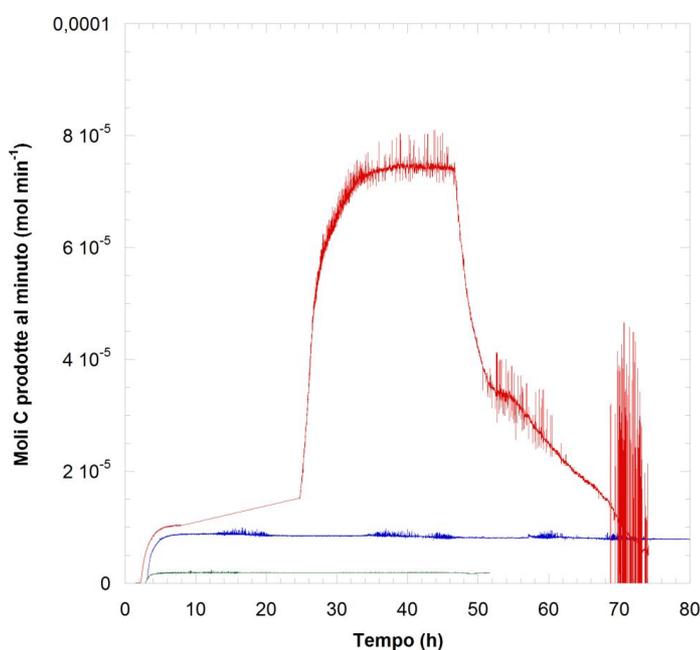


Fig. 4.9 – Andamento della velocità di reazione a 500 °C per i campioni aerogel $CoFe_2O_4-SiO_2$ (in blu), $NiFe_2O_4-SiO_2$ (in rosso), $MnFe_2O_4-SiO_2$ (in verde).

Il test di decomposizione catalitica del metano a 500 °C non ha prodotto buoni risultati sui nanocompositi aerogel $CoFe_2O_4-SiO_2$ e $MnFe_2O_4-SiO_2$, mentre il nanocomposito $NiFe_2O_4-SiO_2$ ha dato esiti molto buoni già a questa temperatura.

Bisogna notare che nel caso del catalizzatore $NiFe_2O_4-SiO_2$, l'attività catalitica non inizia immediatamente, ma dopo circa 20 ore ed in modo improvviso, per poi scendere lentamente fino ad esaurirsi in maniera praticamente completa dopo circa 40 ore.

La resa in carbonio ottenuta da ciascuna reazione catalitica è stata stimata calcolando l'incremento in massa percentuale dopo la deposizione del carbonio, definita nell'equazione 4.3.

$$\%C = \frac{m_{\text{tot}} - m_{\text{cat}}}{m_{\text{cat}}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

dove m_{tot} è la massa del prodotto dopo la reazione (cioè carbonio depositato + catalizzatore) e m_{cat} è la massa del catalizzatore introdotta nel reattore.

La resa in carbonio, C%, definita in questo modo, è un indicatore affidabile della performance di un catalizzatore nella CCVD purché i risultati ottenuti sullo stesso banco sperimentale siano confrontabili.¹⁰⁴

La quantità di MWCNT prodotti può anche essere calcolata tramite il seguente integrale definito:

$$MWCNT \text{ prodotti} = \int_{t_i}^{t_f} v_c(t) dt \quad (4.4)$$

dove $v_c(t)$ sono i grammi di carbonio prodotti al minuto, mentre t_i e t_f sono rispettivamente il tempo d'inizio e di fine reazione. La velocità $v_c(t)$ è ottenuta misurando la quantità di H_2 rilevata dal QMS in funzione del tempo, combinata con il valore del flusso di gas in entrata. La quantità di prodotto ottenuto viene poi verificata misurando la variazione in peso del crogiolo.

La tabella 4.5 mostra il confronto tra le due diverse modalità di calcolo della resa dei CNT prodotti a diverse temperature di reazione nel caso del catalizzatore $NiFe_2O_4-SiO_2$. Come si può vedere dai risultati ottenuti, i valori di resa %C, soprattutto a temperature più basse, sono molto elevati. Il dato ottenuto dalla spettrometria di massa è falsato probabilmente da un fattore legato al misuratore di flusso di gas in ingresso, ossia un probabile difetto di calibrazione.

T (°C)	%C	QMS (%)
500	403	317
525	596	265
550	537	315
575	471	284
600	514	296
625	350	296
650	69	72

Tab. 4.5 - Valori di resa ottenuti mediante il calcolo %C e QMS (%).

4.3.2.2 – Qualità dei CNT Prodotti

La qualità del nanotubo è stata determinata mediante una valutazione soggettiva delle immagini TEM. Infatti, nonostante in passato sia stato fatto un considerevole sforzo¹⁸³⁻¹⁸⁴ non esiste una misura standard della purezza o della qualità dei nanotubi definita in letteratura.

Le immagini TEM confermano l'elevata quantità di nanotubi di carbonio di tipo "multi wall" prodotti con il nanocomposito $NiFe_2O_4-SiO_2$. Le figure 4.10, 4.11 e 4.12 mostrano le immagini TEM dei CNT prodotti nelle reazioni catalitiche effettuate a differente temperatura, ottenuti prima del trattamento di purificazione (fig. 4.10) e dopo lo stesso trattamento (fig. 4.11 e 4.12). I MWCNT risultano essere di buona qualità, sia per l'assenza di altre forme di carbonio grafítico od amorfo (soprattutto per temperature al di sotto dei 600 °C) sia per la distribuzione del diametro molto omogenea. La presenza di carbonio amorfo a temperature più alte è dovuto al fatto che per temperature di sintesi ≥ 550 °C la decomposizione del CH_4 è termodinamicamente favorita e di conseguenza meno controllabile (la velocità di decomposizione di CH_4 è maggiore della velocità di formazione dei MWCNT).

Analizzando le immagini TEM si nota che in alcuni casi i MWCNT si presentano sotto forma di agglomerati. Confrontando le figure 4.10 con quelle 4.11 e 4.12 si osserva anche che dopo il trattamento di purificazione i prodotti si presentano in una forma più compatta. Infatti i MWCNT sono estremamente idrofobici, quindi tendono a disporsi in modo da diminuire la superficie di contatto con le soluzioni acquose di lavaggio.

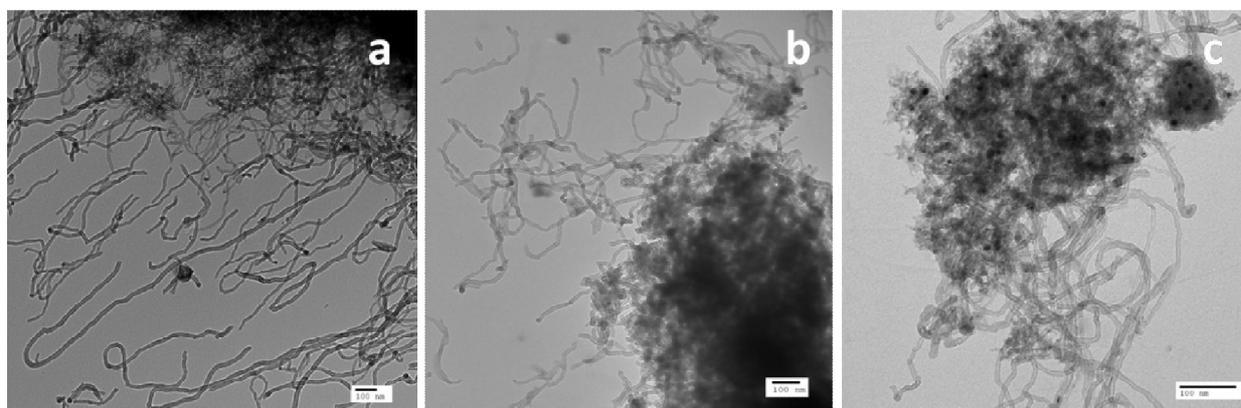


Fig. 4.10 – Immagini TEM dei MWCNT non purificati, prodotti alla temperatura di: (a) 525 °C, (b) 600 °C, (c) 650 °C.

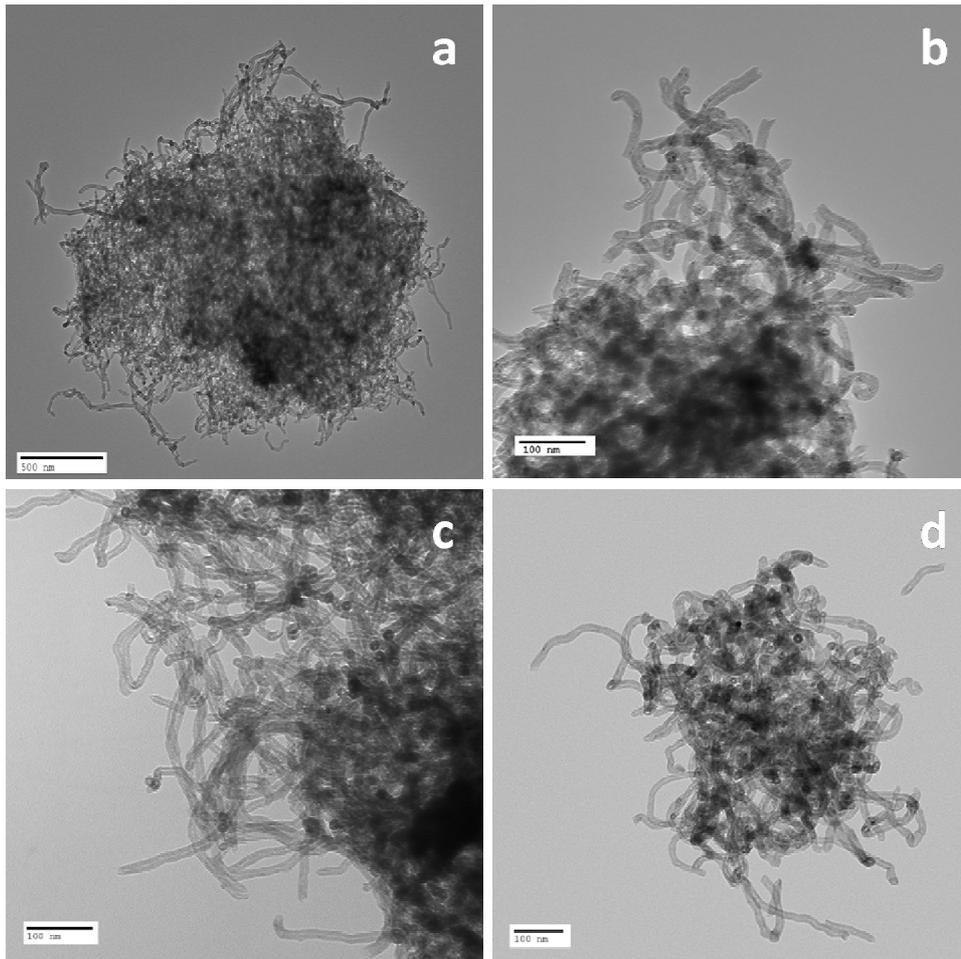


Fig. 4.11 – Immagini TEM dei MWCNT purificati, prodotti alla temperatura di: (a) 500 °C, (b) 525 °C, (c) 550 °C e (d) 575 °C.

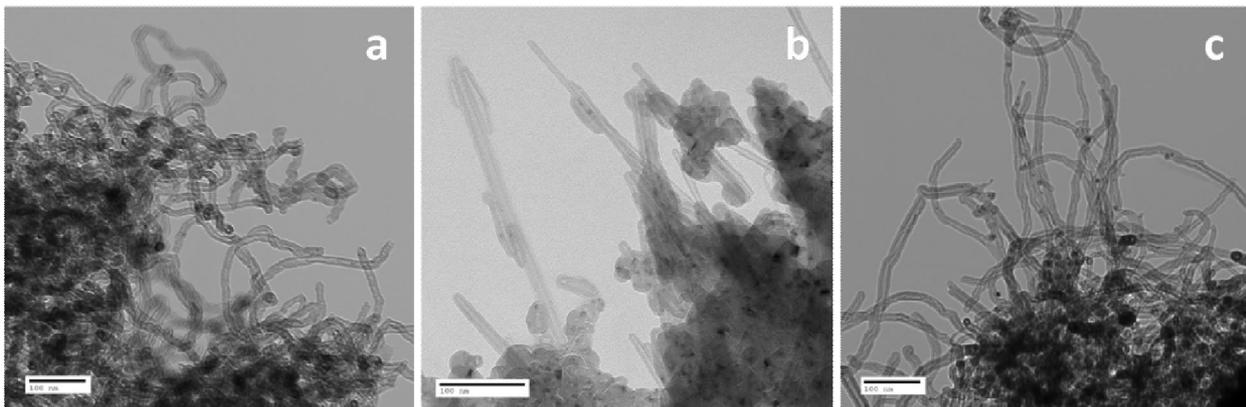


Fig. 4.12 – Immagini TEM dei MWCNT purificati, prodotti alla temperatura di: (a) 600 °C, (b) 625 °C e (c) 650 °C.

Dalle immagini TEM è stato calcolato il diametro medio dei MWCNT ottenuti alle diverse temperature di reazione (tabella 4.6). Si può notare che il diametro dei MWCNT sembra diminuire all'aumentare della temperatura di reazione. E' importante sottolineare che il

diametro dei CNT non dipende esclusivamente dalla temperatura di sintesi, ma da altri numerosi fattori, come ad esempio la morfologia delle particelle catalitiche, che hanno una forte influenza sul diametro.

T (°C)	d (nm)
500	18
525	16
550	14
575	15
600	11
625	12
650	8

Tab. 4.6 - Valori di diametro medio dei CNT prodotti a diverse temperature con il catalizzatore $NiFe_2O_4-SiO_2$.

La figura 4.13 mostra le immagini TEM di alcuni particolari dei MWCNT prodotti, non purificati (4.12a e 4.12b) e purificati (4.12c). In particolare nella figura 4.13a si può notare la presenza di nanotubi sia con estremità aperta che chiusa, mentre nelle immagini 4.13b e 4.13c si nota la presenza della nanoparticella di catalizzatore intrappolata all'interno del nanotubo stesso. Questo caso richiama il meccanismo di crescita definito "tip-growth" (Capitolo 2), in cui la particella effettivamente si allontana dal supporto, al quale resta collegata tramite il tubo che rimane chiuso dalla particella di catalizzatore.

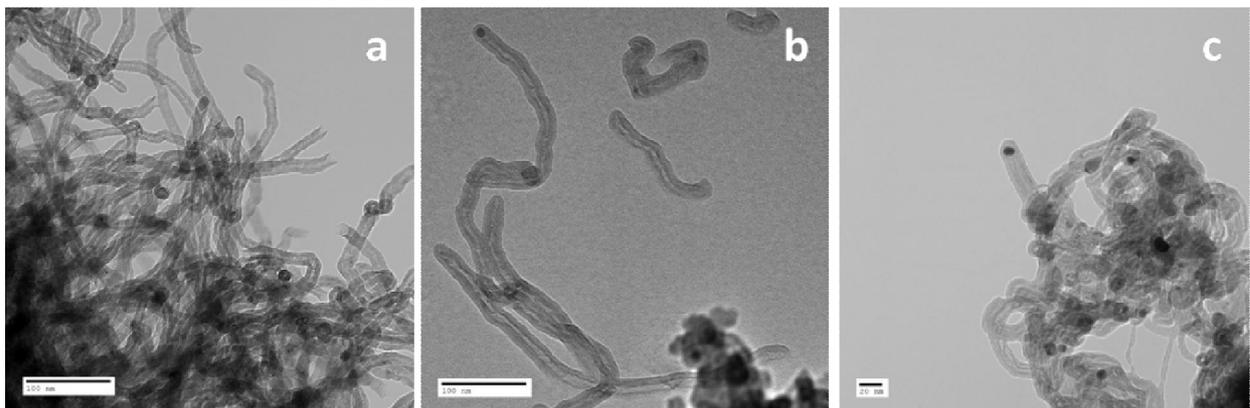


Fig. 4.13 – Particolari dei MWCNT prodotti alla temperatura di: (a) 525 °C, (b) 600 °C e (c) 650 °C.

4.3.2.3 – Diffrazione di Raggi X dei CNT Prodotti

Al fine di studiare le modifiche indotte dalla CCVD sul catalizzatore sono stati registrati i pattern XRD del prodotto delle reazioni. In figura 4.14 viene riportato come esempio il pattern dei CNT ottenuti a 650 °C prima e dopo il trattamento di purificazione. Si notano in entrambi i pattern i picchi del carbonio grafítico [PDF-2 card 41-1487] costituente la struttura del nanotubo (con un leggero scostamento rispetto alla posizione del C grafítico indice di una diversa distanza interplanare) e della lega FeNi [PDF-2 card 47-1405] (con rapporto stechiometrico Fe:Ni=2:1 tipica della ferrite di partenza) formatasi durante il processo CCVD, per l'ambiente di reazione fortemente riducente. Nel pattern del campione non purificato si nota anche la presenza dell'alone della silice amorfa, non presente nel campione ottenuto dopo purificazione dove inoltre i picchi del carbonio grafítico e della lega sono molto più intensi.

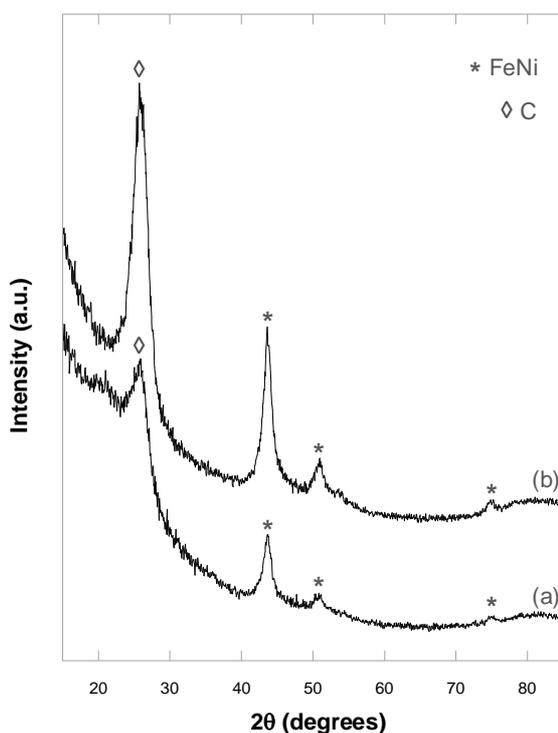


Fig. 4.14 – Pattern XRD dei CNT non purificati (a) e purificati (b) prodotti alla temperatura di 650 °C.

CAPITOLO 5

SINTESI, CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE DI NANOCOMPOSITI AEROGEL NiCo₂O₄-SiO₂ E RISULTATI TEST CATALITICI

Premessa

In questo capitolo vengono riportati i risultati della sintesi e caratterizzazione del nanocomposito aerogel NiCo₂O₄-SiO₂ con il 13% in peso di fase dispersa. Come riportato nel capitolo precedente, tra i nanocompositi aerogel MFe₂O₄-SiO₂ (M = Co, Ni, Mn), quello contenente ferrite di nichel è risultato il più attivo nei confronti della produzione di CNT (nanotubi di carbonio). Al fine di evidenziare il contributo del nichel sull'attività catalitica, la sintesi messa a punto per le diverse ferriti è stata estesa al nanocomposito NiCo₂O₄-SiO₂. Questo campione è stato sottoposto a test per la produzione di CNT, in fase di completamento presso l'Università "La Sapienza" di Roma.

Il nanocomposito NiCo₂O₄-SiO₂ è stato caratterizzato mediante le tecniche XRD, TEM e Fisisorbimento di N₂ a 77 K, accompagnate da un'analisi strutturale più dettagliata effettuata tramite Spettroscopia di Assorbimento di Raggi X. I CNT prodotti sono stati caratterizzati mediante XRD e TEM.

5.1 – SINTESI DEI NANOCOMPOSITI AEROGEL NiCo₂O₄-SiO₂

La sintesi del nanocomposito aerogel NiCo₂O₄-SiO₂, col 13% in peso di ferrite, è stata effettuata utilizzando la sintesi a due stadi già usualmente impiegata per la preparazione degli altri aerogel descritti nei capitoli 3 e 4, utilizzando come precursori della fase dispersa il nitrato di cobalto (II) esaidrato (Co(NO₃)₂·6H₂O) e il nitrato di nichel (II) esaidrato (Ni(NO₃)₂·6H₂O).

Gli aerogel ottenuti dopo essiccamento supercritico e dopo l'usuale trattamento termico in aria alla temperatura di 450 °C, sono stati sottoposti a trattamenti termici differenti da quelli usualmente impiegati per ottenere la fase dispersa di ferrite (Capitoli 3 e 4). Infatti la

formazione di nanoparticelle di NiCo_2O_4 è stata ottenuta sottoponendo il campione aerogel a un trattamento di riduzione in flusso di H_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ seguito da un trattamento in aria a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

5.2 – CARATTERIZZAZIONE DEI NANOCOMPOSITI

5.2.1 – Diffrazione di Raggi X

In figura 5.1 sono riportati i pattern di diffrazione del campione aerogel $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ dopo essiccamento supercritico e a diverse temperature e tempi di trattamento termico in aria statica: a $450\text{ }^\circ\text{C}$ per 1 ora, a $750\text{ }^\circ\text{C}$ per 1 ora e per 6 ore, a $900\text{ }^\circ\text{C}$ per 1 ora. Si nota che a basse temperature di trattamento sono presenti esclusivamente l'alone della silice amorfa e picchi poco intensi e larghi che non permettono una facile identificazione. Il campione trattato a $900\text{ }^\circ\text{C}$ mostra la presenza di due fasi nanocristalline attribuibili al silicato di cobalto [PDF-2 card 15-865] e all'ossido di nichel [PDF-2 card 47-1049]. Quindi, nel caso specifico la calcinazione in aria a $900\text{ }^\circ\text{C}$ non porta alla formazione della cobaltite di nichel, diversamente da quanto riscontrato nei nanocompositi contenenti ferriti. Tuttavia, come riportato in figura 5.2, la formazione di NiCo_2O_4 [PDF-2 card 20-781] è stata ottenuta mediante trattamento di riduzione in flusso di H_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ per 2 ore, seguito da un trattamento in aria a $450\text{ }^\circ\text{C}$ per 1 ora. Il trattamento di riduzione a $800\text{ }^\circ\text{C}$ sembra portare alla formazione di nanoparticelle di lega CoNi cubica a facce centrate (fcc). Infatti sebbene la relativa card cristallografica non sia disponibile, il pattern di diffrazione è attribuibile a una fase fcc con il picco principale a un valore angolare 44.42° , intermedio tra quello tipico del Co fcc [PDF-2 card 15-806], 44.217° , e quello del Ni fcc [PDF-2 card 4-850], 44.508° (figura 5.2).

I picchi di diffrazione del campione $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ridotto e di quello prima ridotto e poi ossidato, chiamati con le sigle TT800-H_2 e $\text{TT800-H}_2\text{+TT450}$, rispettivamente, sono molto larghi, suggerendo la presenza di nanoparticelle di fase dispersa molto piccole, come confermato dalle dimensioni medie stimate mediante la formula di Scherrer, i cui valori sono riportati in tabella 5.1.

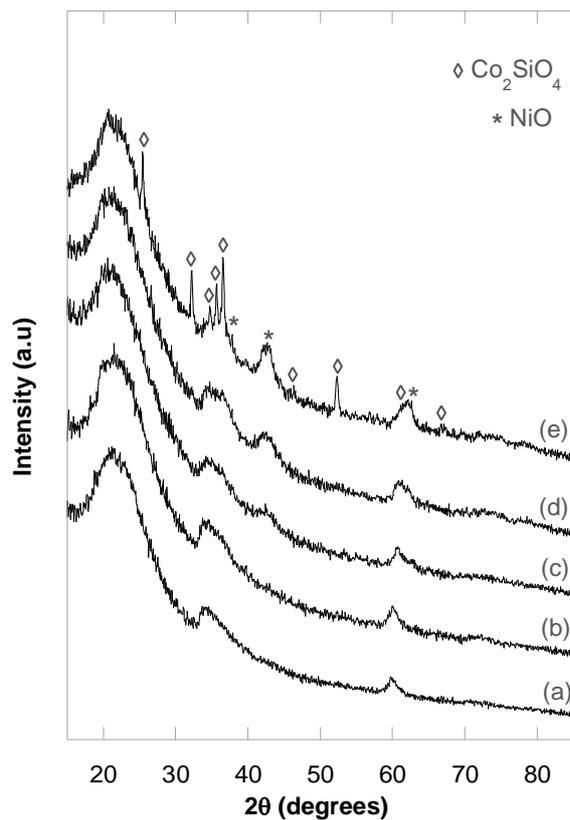


Fig. 5.1 – Pattern XRD dei campioni aerogel: (a) d.e.; (b) TT450-1h; (c) TT750-1h; (d) TT750-6h; (e) TT900-1h.

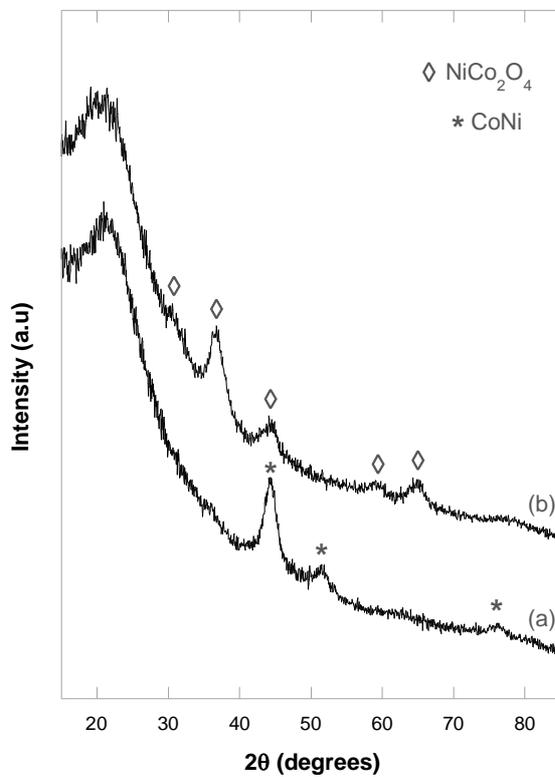


Fig. 5.2 – Pattern XRD dei campioni aerogel: (a) TT800- H_2 ; (b) TT800- H_2 +TT450.

Campione	Dimensioni medie dei nanocristalli (nm)	
	XRD	TEM
TT800-H ₂	4	5
TT800-H ₂ +TT450	4	5

Tab. 5.1 – Dimensioni medie dei nanocristalli in funzione del trattamento termico ricavate da pattern XRD e da immagini TEM.

5.2.2 – Microscopia Elettronica in Trasmissione

In figura 5.3 sono riportate le immagini TEM in modalità BF e DF dei campioni TT800-H₂ (figura 5.3a e 5.3b), contenente come fase dispersa nanoparticelle di lega CoNi, e TT800-H₂+TT450, contenente nanoparticelle di cobaltite di nichel (figura 5.3c e 5.3d).

Le immagini in BF, riportate in figura 5.3a e 5.3c, mostrano la struttura altamente porosa della matrice di silice aerogel, comune a tutti gli altri sistemi investigati. Le immagini in DF mettono in evidenza la distribuzione omogenea delle nanoparticelle di lega CoNi all'interno della matrice nel campione ridotto a 800 °C (figura 5.3b), e delle nanoparticelle di NiCo₂O₄ nel campione ridotto e poi ossidato a 450 °C (figura 5.3d).

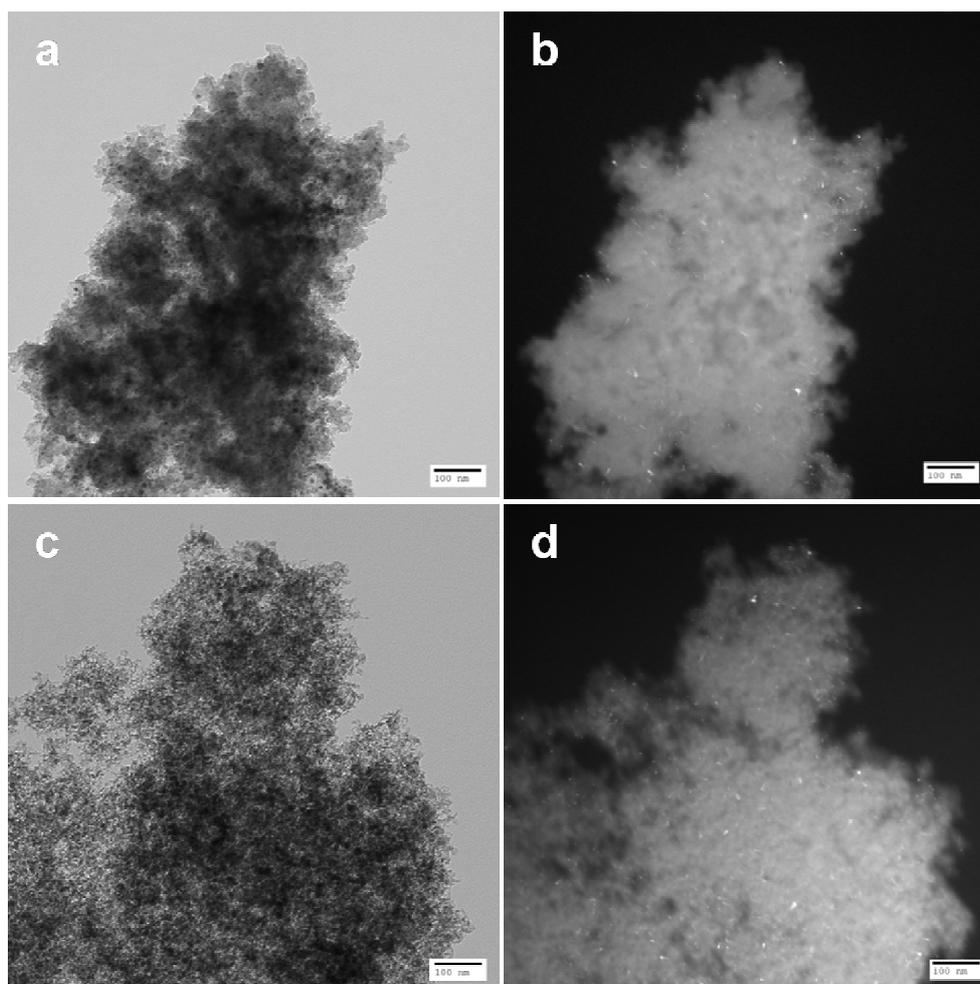


Fig. 5.3 – Immagini TEM in BF (a sinistra) e in DF (a destra) dei campioni aerogel: (a, b) TT800-H₂; (c, d) TT800-H₂+TT450.

Dall'analisi statistica delle immagini TEM in DF sono state ricavate le dimensioni medie dei nanocristalli di fase dispersa dei campioni che sono confrontate in tabella 5.1 a quelle calcolate dai pattern XRD. I dati confermano le dimensioni ridotte delle nanoparticelle di fase dispersa in entrambi i campioni.

5.2.3 – Fisisorbimento di N₂ a 77 K

La figura 5.4, dove è riportata l'isoterma di adsorbimento fisico di N₂ a 77 K per il campione TT800-H₂+TT450, prima ridotto e poi ossidato a 450°C, conferma l'elevata porosità tipica degli aerogel, già riscontrata nei campioni contenenti ferriti (Capitoli 3 e 4). Le curve possono essere classificate come isoterme di tipo IV, tipiche di sistemi mesoporosi, e presentano inoltre un

ciclo di isteresi che può essere classificato di tipo H1, attribuito alla presenza di pori cilindrici che si formano tra particelle sferiche di dimensioni regolari. Il ciclo di isteresi cade ad elevate pressioni relative, ad indicare la presenza di pori con dimensioni nell'intervallo superiore della mesoporosità. Questo dato è confermato dalla distribuzione delle dimensioni dei pori riportate nel riquadro della figura 5.4, ottenuta dal metodo Barret-Joyner-Halenda (BJH), utilizzando il ramo di desorbimento. Il valore di area superficiale, determinato dal metodo BET, è di $448 \text{ m}_2 \cdot \text{g}^{-1}$; il volume totale dei pori V_P è di $2.95 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$; la dimensione media dei pori è intorno ai 115-220 Å.

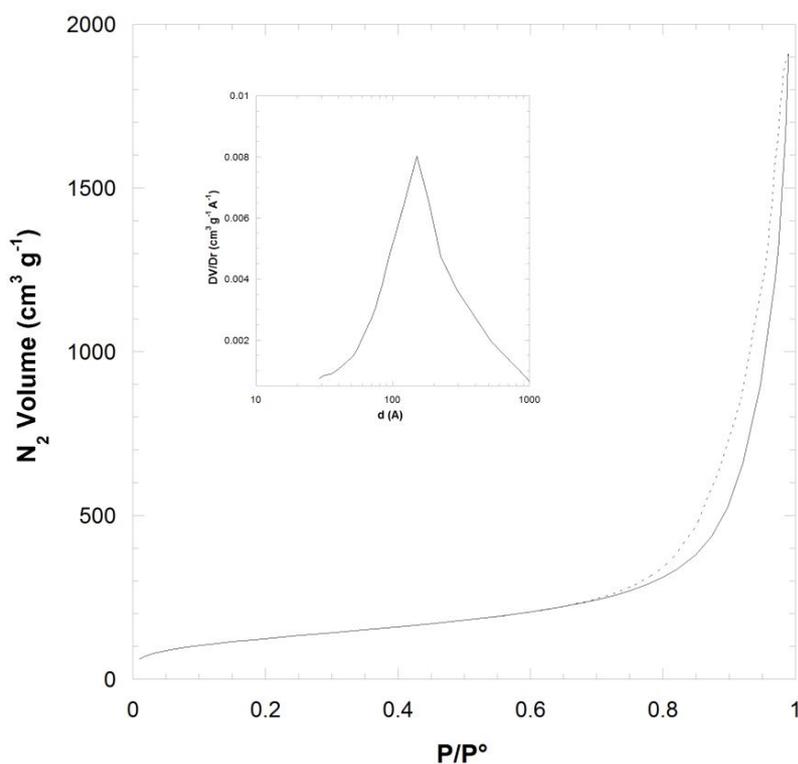


Fig. 5.4 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) del campione TT800-H₂+TT450 e, nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

5.2.4 – Spettroscopia di Assorbimento di Raggi X

5.2.4.1 – Introduzione

Al fine di identificare con certezza la formazione della fase di NiCo₂O₄, sono state eseguite misure EXAFS sulla soglia K del Co (7709 eV) e sulla soglia K del Ni (8333 eV) del nanocomposito aerogel TT800-H₂+TT450, ottenuto mediante riduzione in flusso di H₂ alla temperatura di 800 °C seguito da ossidazione in aria a 450 °C. I dati sono stati raccolti in modalità di trasmissione a temperatura ambiente su entrambe le soglie del nanocomposito aerogel e per confronto anche su un campione NiCo₂O₄ bulk, usato come campione di riferimento. Tale campione è stato preparato presso i nostri laboratori secondo la metodica riportata da Gancedo e altri.¹⁸⁵ Brevemente, una soluzione di KOH 1M è stata aggiunta goccia a goccia ad una soluzione acquosa di Co(NO₃)₂·6H₂O e Ni(NO₃)₂·6H₂O, sotto gorgogliamento di Ar per evitare la carbonatazione. Mediante centrifugazione, il precipitato è stato separato, lavato con acqua distillata riscaldata a 60 °C ed essiccato a 130 °C per 24h. Infine il solido è stato calcinato in aria a 320 °C per 24h.

A causa della vicinanza delle due soglie di assorbimento, è stato necessario fissare il valore massimo di k sulla soglia K del Co a 12 Å⁻¹.

5.2.4.2– Risultati EXAFS

Le funzioni EXAFS $k^3(\chi k)$ del nanocomposito aerogel e del campione bulk sulla soglia K del Co e del Ni sono riportate rispettivamente in figura 5.5.A e 5.5.B. Le frequenze delle oscillazioni del campione TT800-H₂+TT450 sono molto simili a quelle del campione NiCo₂O₄ bulk su entrambe le soglie, con ampiezze leggermente inferiori.

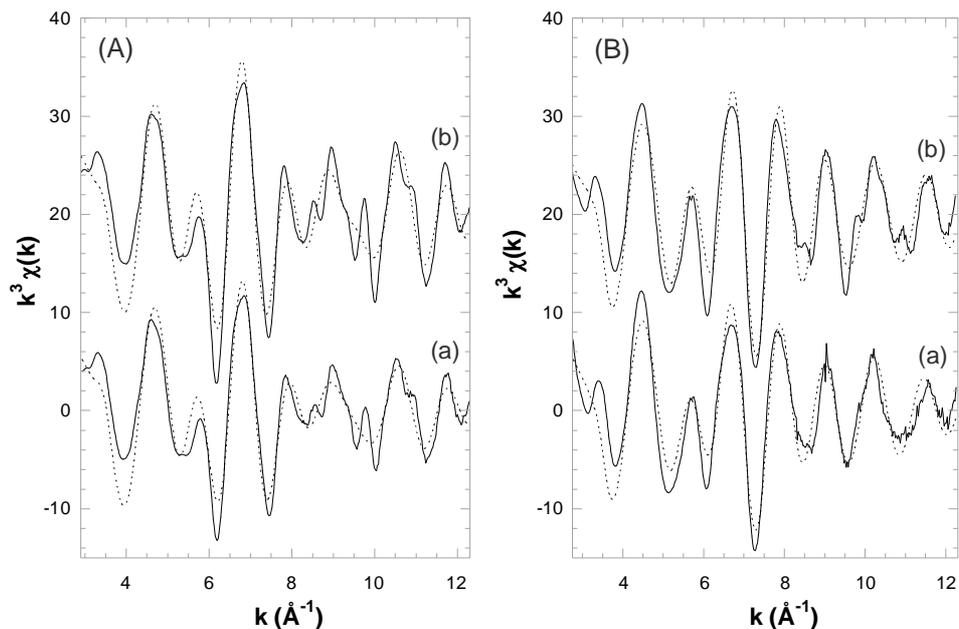


Fig. 5.5 – $k^3\chi(k)$ sulla soglia K del Co (A) e del Ni (B), dati sperimentali (–) e risultato dei fit (···): (a) TT800-H₂+TT450; (b) NiCo₂O₄ bulk (shiftato di 20 sull'asse delle ordinate).

Questo dato è confermato anche dall'analisi delle Trasformate di Fourier (FT) sulla soglia K del Co e del Ni, mostrate in figura 5.6, che sottolineano la somiglianza tra la FT del campione TT800-H₂+TT450 e quella del NiCo₂O₄ bulk. I risultati sono anche in accordo a quanto riportato in letteratura per nanoparticelle di cobaltite di nichel.¹⁸⁶

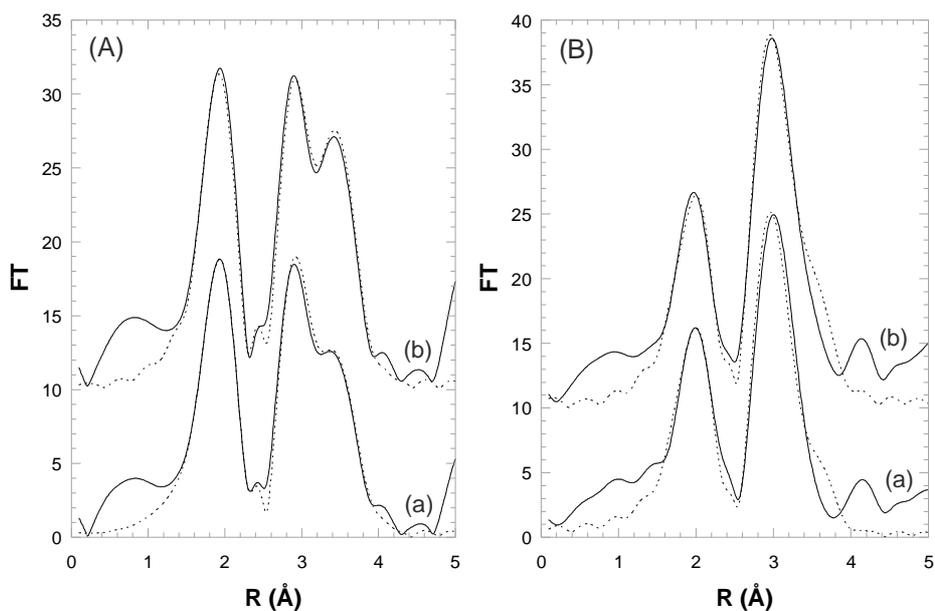


Fig. 5.6 – Trasformate di Fourier sulla soglia K del Co (A) e del Ni (B), dati sperimentali (–) e risultato dei fit (···): (a) TT800-H₂+TT450; (b) NiCo₂O₄ bulk (shiftato di 10 sull'asse delle ordinate).

La struttura della cobaltite di nichel bulk è riportata essere uno spinello completamente invertito,¹⁸⁷ pertanto il fit dei dati EXAFS è stato effettuato fissando il valore iniziale del grado di inversione a 1. In accordo con questo grado di inversione, i cationi Co³⁺ sono ugualmente distribuiti tra siti tetraedrici e ottaedrici e tutti i cationi Ni²⁺ occupano siti ottaedrici.

Di conseguenza, il fit della cobaltite di nichel è stato effettuato considerando due gruppi di atomi, uno in cui l'atomo assorbitore (Co o Ni) occupa i siti tetraedrici e l'altro in cui l'atomo assorbitore (Co o Ni) occupa i siti ottaedrici. La distribuzione dell'atomo assorbitore (Co o Ni) tra i siti tetraedrici (A) e i siti ottaedrici (B) è definita dai parametri x_A e x_B dove x_B indica l'occupazione dei siti (B) e $x_A = 1 - x_B$ l'occupazione dei siti (A).

La frazione dei cationi Ni²⁺ nei siti ottaedrici x_B (Ni²⁺), corrisponde al parametro di inversione i . La stechiometria della struttura a spinello della cobaltite è tale che la frazione degli ioni Co³⁺ nei siti (B) corrisponde a x_B (Co³⁺) = (2 - x_B (Ni²⁺))/2.

Data la similarità dei fattori di scattering di Co e Ni, tutti gli atomi retrodiffusori sono considerati essere atomi di Co nell'analisi sull' edge K del Co e tutti gli atomi retrodiffusori sono considerati essere atomi di Ni nell'analisi dell'edge K del Ni. Il fit è stato effettuato mantenendo i numeri di coordinazione, N_i , fissi per tutte le shell attorno all'atomo eccitato, permettendo piccole variazioni di distanze, R_i , entro l'errore sperimentale, mentre il parametro di Debye-Waller, $2\sigma^2$, la correzione alla posizione della soglia E_0 , EF , e il parametro di inversione, x_B (Ni²⁺), sono stati fatti variare.

I parametri ottimali del fit hanno confermato, sia nel campione aerogel TT800-H₂+TT450 che in quello NiCo₂O₄ bulk, una struttura a spinello completamente invertito, come riportato nelle tabelle 5.2 e 5.3, rispettivamente.

Co K-edge				Ni K-edge			
$x_B = 0.50$	R (Å)	N _(Atomi)	$2\sigma^2$ (Å ²)	$x_B = 1.00$	R (Å)	N _(Atomi)	$2\sigma^2$ (Å ²)
O	1.96	6.0	0.007	O	2.02	6.0	0.020
Co	2.87	6.0	0.011	Ni	2.92	6.0	0.014
Co	3.35	6.0	0.025	Ni	3.38	6.0	0.032
O	3.41	2.0	0.013	O	3.41	2.0	0.022
O	3.55	6.0	0.013	O	3.67	6.0	0.066
$x_A = 0.50$							
	R (Å)	N _(Atomi)	$2\sigma^2$ (Å ²)				
O	1.85	4.0	0.010				
Co	3.35	12.0	0.025				
O	3.39	12.0	0.040				
Co	3.43	4.0	0.014				
Fattore R = 42 %				Fattore R = 43 %			
Fattore R* = 20 %				Fattore R* = 27 %			

Tab. 5.2 – Distanze interatomiche (R), fattori di Debye-Waller (σ) e frazione dei cationi nei siti A (x_A) e B (x_B) ottenuti dal fitting dei dati sperimentali EXAFS del campione aerogel TT800-H₂+TT450. Inoltre sono riportati i fattori di accordo R calcolati in tutta la regione EXAFS e R* calcolati solo nel range corrispondente alle shell che sono state effettivamente fittate. I numeri di coordinazione (N) sono stati mantenuti fissi.

Co K-edge				Ni K-edge			
$x_B = 0.50$	R (Å)	N _(Atomi)	$2\sigma^2$ (Å ²)	$x_B = 1.00$	R (Å)	N _(Atomi)	$2\sigma^2$ (Å ²)
O	1.95	6.0	0.005	O	2.02	6.0	0.021
Co	2.87	6.0	0.009	Ni	2.92	6.0	0.012
Co	3.36	6.0	0.021	Ni	3.38	6.0	0.023
O	3.41	2.0	0.022	O	3.41	2.0	0.022
O	3.55	6.0	0.036	O	3.67	6.0	0.036
$x_A = 0.50$							
	R (Å)	N _(Atomi)	$2\sigma^2$ (Å ²)				
O	1.85	4.0	0.010				
Co	3.36	12.0	0.021				
O	3.39	12.0	0.040				
Co	3.43	4.0	0.014				
Fattore R = 44 %				Fattore R = 42 %			
Fattore R* = 18 %				Fattore R* = 27 %			

Tab. 5.3 – Distanze interatomiche (R), fattori di Debye-Waller (σ) e frazione dei cationi nei siti A (x_A) e B (x_B) ottenuti dal fitting dei dati sperimentali EXAFS del campione NiCo₂O₄ bulk. Inoltre sono riportati i fattori di accordo R calcolati in tutta la regione EXAFS e R* calcolati solo nel range corrispondente alle shell che sono state effettivamente fittate. I numeri di coordinazione (N) sono stati mantenuti fissi.

5.3 – TEST CATALITICI: SINTESI DI NANOTUBI DI CARBONIO

5.3.1 – Risultati Preliminari di Sintesi dei CNT mediante CCVD

I nanocompositi aerogel TT450-1h, TT800-H₂, TT800-H₂+TT450, aventi il 10% in peso di fase metallica cataliticamente attiva, vengono testati come catalizzatori nella sintesi di CNT mediante CCVD, presso l'Università "La Sapienza" di Roma, dove al momento della stesura della tesi i test catalitici sono in fase di completamento. In questo paragrafo vengono riportati i risultati preliminari effettuati sul campione ridotto in flusso di H₂ a 800 °C (TT800-H₂), ovvero quello dove è stata riscontrata la presenza di nanoparticelle di lega, che dovrebbero agire direttamente come fase cataliticamente attiva.

E' stata effettuata una prova esplorativa per valutare la temperatura ottimale di funzionamento, variandola durante l'esperimento, tra i 475 e i 575 °C.

La reazione CCVD è stata condotta utilizzando metano (CH₄) come sorgente di carbonio e Ar come gas di trasporto. Il flusso di CH₄ utilizzato è stato di 5 mL/min ed è stato impiegato uno spettrometro di massa a quadrupolo (QMS) al fine di seguire la variazione del segnale di CH₄ e H₂ in uscita dal reattore.

La figura 5.7 mostra i dati acquisiti dallo spettrometro di massa, in termini di numero di moli di C prodotte al minuto in funzione del tempo, ottenuto nei test catalitici effettuati utilizzando il catalizzatore TT800-H₂, alla temperatura variabile compresa tra i 475 e i 575 °C. Per calcolare la resa della reazione è stata effettuata una calibrazione dello strumento con una miscela gassosa certificata.

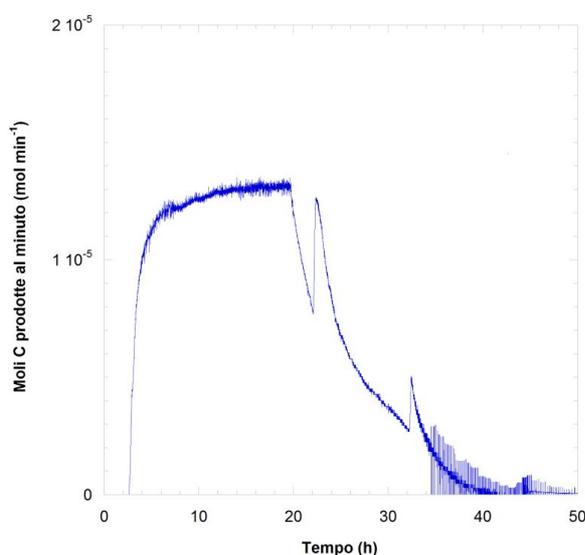


Fig. 5.7 – Andamento della velocità di reazione a T = 475 - 575 °C per il campione aerogel NiCo₂O₄-SiO₂ TT 800-H₂.

L'attività mostrata non è particolarmente rilevante, con un valore di resa dello stesso ordine di grandezza dei risultati ottenuti con il nanocomposito $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (Capitolo 4), la cui attività catalitica è stata modesta.

La qualità dei nanotubi prodotti con il catalizzatore TT800- H_2 è stata determinata mediante una valutazione soggettiva delle immagini TEM, come descritto nel Capitolo 4.

In figura 5.8 sono riportate alcune immagini TEM dei CNT non sottoposti a trattamento di purificazione, che indicano la presenza di una discreta quantità di nanotubi di carbonio di tipo "multi wall". I MWCNT risultano essere morfologicamente di qualità discreta, ma non lunghi e con distribuzione del diametro non del tutto omogenea.

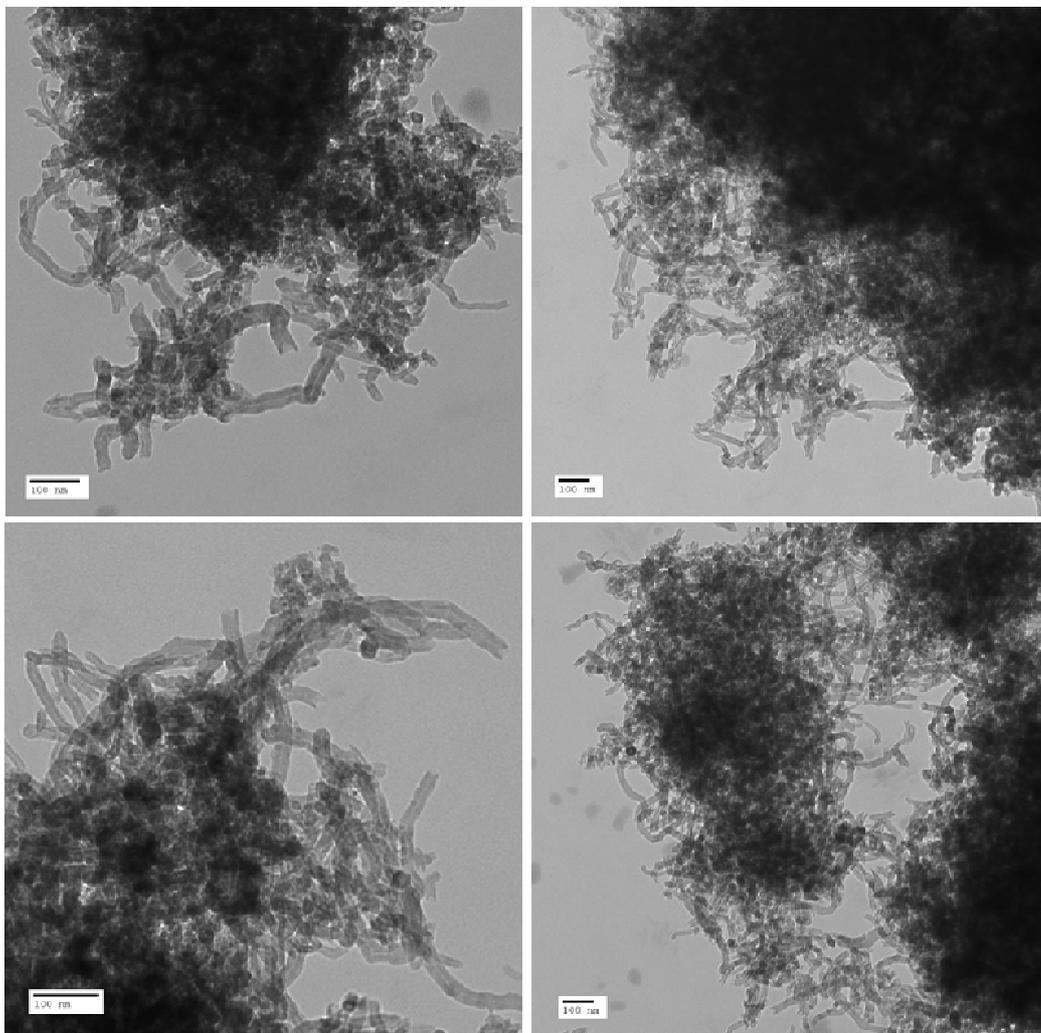


Fig. 5.8 – Immagini TEM dei MWCNT non purificati ottenuti con il catalizzatore aerogel TT800- H_2 .

Al fine di studiare le modifiche indotte dalla CCVD sul catalizzatore TT800- H_2 è stato registrato il pattern XRD del prodotto della CCVD, ovvero dei CNT non purificati, che è riportato in figura 5.9. Si notano i picchi del carbonio grafitico [PDF-2 card 41-1487] costituente la struttura del nanotubo (con un leggero scostamento indice di una diversa distanza interplanare) e della lega CoNi (con rapporto stechiometrico Co:Ni=2:1), che rappresenta la fase cataliticamente attiva durante il processo di sintesi CCVD, e che rimane inalterata durante la reazione.

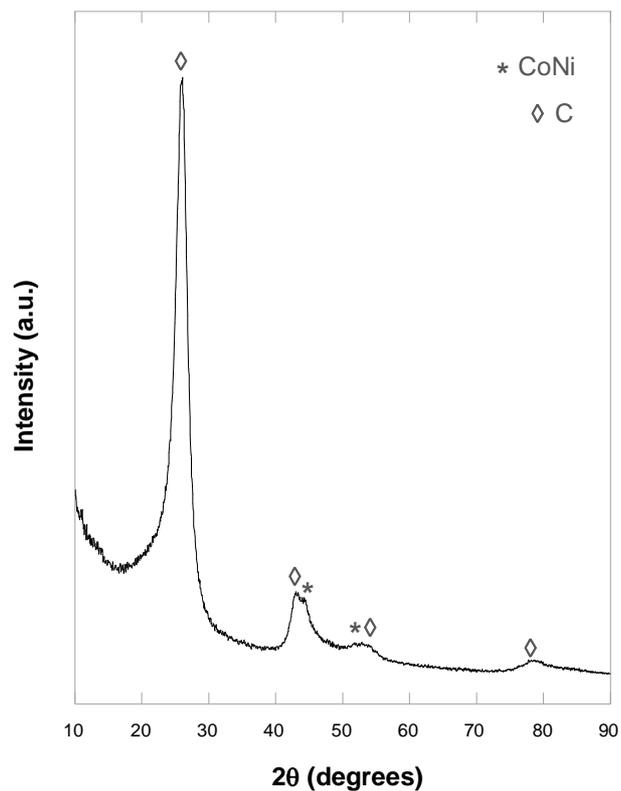


Fig. 5.9 – Pattern XRD dei CNT non purificati prodotti alla temperatura compresa tra i 475 e i 575 °C.

CAPITOLO 6

SINTESI, CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE DI NANOCOMPOSITI AEROGEL Fe/Mo-SiO₂ E RISULTATI TEST CATALITICI

Premessa

Questo capitolo è dedicato alla sintesi e caratterizzazione di nanocompositi aerogel Fe/Mo-SiO₂ che sono stati sperimentati come catalizzatori per la produzione di nanotubi di carbonio, in quanto dati di letteratura indicano che nanoparticelle di Fe e Mo sono i catalizzatori più attivi nei confronti della CCVD (Catalytic Carbon Vapour Deposition).⁴³⁻⁴⁶

6.1 – SINTESI DEI CATALIZZATORI AEROGEL Fe/Mo-SiO₂

I nanocompositi aerogel Fe/Mo-SiO₂ sono stati sintetizzati utilizzando quantità di reagenti per ottenere campioni finali aventi il 10% in peso di nanoparticelle Fe/Mo disperse sulla matrice di silice aerogel, impiegando la sintesi sol-gel a due stadi già menzionata nel Capitolo 1, seguita da essiccamento supercritico ad alta temperatura.

Tuttavia, è stato necessario in questo caso modificare alcuni dettagli della sintesi. Il principale ostacolo ha riguardato la scarsa solubilità dei diversi precursori di Mo impiegati nell'ambiente di reazione. Data la non reperibilità in commercio del nitrato di Mo, sono stati testati il polimolibdato d'ammonio, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, comunemente impiegato in letteratura,¹⁸⁸ ed il triossido di molibdeno, MoO₃, che per reazione con urea dà luogo al nitrato.¹⁸⁹ Al fine di favorire la solubilizzazione del precursore di Mo nell'ambiente di reazione si è inoltre ricorso all'uso di due agenti complessanti, il dimetilformamide (DMF) e l'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA). Ulteriori modifiche alla sintesi hanno riguardato la riduzione della quantità di etanolo utilizzata e la temperatura di sintesi. Infatti al fine di promuovere la formazione del nitrato di molibdeno a partire da triossido, come riportato in letteratura, nel secondo stadio che prevede l'uso dell'urea, si è operato a temperatura più

elevata (92 e 95°C) rispetto alla temperatura usualmente utilizzata (85 °C). Inoltre si è anche impiegata la pre-solubilizzazione dei sali precursori nella soluzione gelificante di urea. Premettendo che in nessuna sintesi è stato possibile ottenere un gel perfettamente omogeneo, quindi una totale solubilizzazione del precursore di Mo, nella maggior parte dei casi sono stati ottenuti campioni con la morfologia tipica degli aerogel altamente porosi, che sono stati sottoposti a diversi trattamenti termici: 450°C in aria e, successivamente, o 900°C in aria o 800°C in idrogeno. Anche in considerazione dei problemi di solubilizzazione e della disomogeneità dei prodotti ottenuti, è stata effettuata l'analisi elementare per determinare la reale concentrazione di Fe e Mo nel nanocomposito finale da confrontare con le composizioni nominali. In tabella 6.1 vengono riportati i parametri di sintesi dei nanocompositi aerogel Fe/Mo-SiO₂, insieme ai risultati relativi dell'analisi elementare, effettuati sugli aerogel trattati a 800°C in flusso di idrogeno. Si può notare che in molti casi si ha una significativa perdita di Mo durante la sintesi e che i soli campioni in cui la perdita di Mo è abbastanza limitata sono stati ottenuti nelle seguenti condizioni: sintesi analoga a quella solitamente utilizzata con la variante dell'uso di polimolibdato accompagnato all'aggiunta o di 4.5 mL di EDTA o di 2mL di DMF, oppure dell'uso di MoO₃ in assenza di complessante ma lavorando a T=92 °C (contro gli usuali 85 °C).

Etichetta	Rapporto nominale Fe:Mo	Analisi Chimica (wt%)				Precursori Mo	Variazioni nella sintesi
		Fe sper	Fe teor	Mo sper	Mo teor		
FeMo1	2:1	4.49	5.38	0.28	4.62	MoO ₃	Pre-solubilizzazione dei sali con ridotta quantità di EtOH, T = 95 °C nel secondo step
FeMo2	2:1	3.72	5.38	0.08	4.62	PMA	Pre-solubilizzazione dei sali con ridotta quantità di EtOH, T = 95 °C nel secondo step
FeMo3	1:1	2.63	3.68	0.54	6.32	MoO ₃	Aggiunta di 2 mL di DMF come agente complessante
FeMo4	1:1	3.22	3.68	0.90	6.32	PMA	Aggiunta di 4 mL di DMF come agente complessante, T = 92 °C nel secondo step
FeMo5	1:1	2.85	3.68	0.81	6.32	MoO ₃	Pre-solubilizzazione dei sali con ridotta quantità di EtOH, T = 95 °C nel secondo step
FeMo6	1:1	3.22	3.68	1.00	6.32	MoO ₃	Aggiunta di 4.5 mL di DMF come agente complessante, T = 95 °C nel secondo step
FeMo7	1:1	2.98	3.68	1.97	6.32	MoO ₃	Pre-solubilizzazione dei sali con ridotta quantità di EtOH, T = 92 °C nel secondo step
FeMo8	1:1	3.03	3.68	4.12	6.32	PMA	Aggiunta di 2 mL di DMF come agente complessante
FeMo9	1:1	3.04	3.68	3.97	6.32	MoO ₃	T = 92 °C nel secondo step
FeMo10	1:1	2.85	3.68	3.96	6.32	PMA	Aggiunta di 4.5 mL di EDTA come agente complessante

Tab. 6.1 – Lista dei campioni aerogel Fe/Mo-SiO₂, risultati dell'analisi chimica, tipo di precursore di Mo usato (PMA = (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) e condizioni di sintesi che si differenziano da quelle usualmente utilizzate per gli altri nanocompositi.

6.2 – CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

6.2.1 – Diffrazione di Raggi X

Le figure 6.1, 6.2 e 6.3 mostrano i pattern XRD dei nanocompositi aerogel Fe/Mo-SiO₂ ottenuti sottoponendo i campioni a trattamenti a differente temperatura e in diverse atmosfere di reazione: 450 e 900 °C in aria, e 800 °C in flusso di idrogeno, rispettivamente.

I pattern dei catalizzatori sottoposti al trattamento termico di 450 °C, mostrati in figura 6.1, sono di non facile identificazione in quanto solo in pochi casi sono presenti picchi evidenti. In particolare, sono presenti due fasi distinte di ossido misto di Fe e Mo, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [PDF-2 card 33-661] e ossido di Mo, MoO_3 [PDF-2 card 37-1445] nel caso dei campioni FeMo8, FeMo9 e FeMo10, ovvero i tre campioni in cui la perdita di molibdeno è stata più limitata.

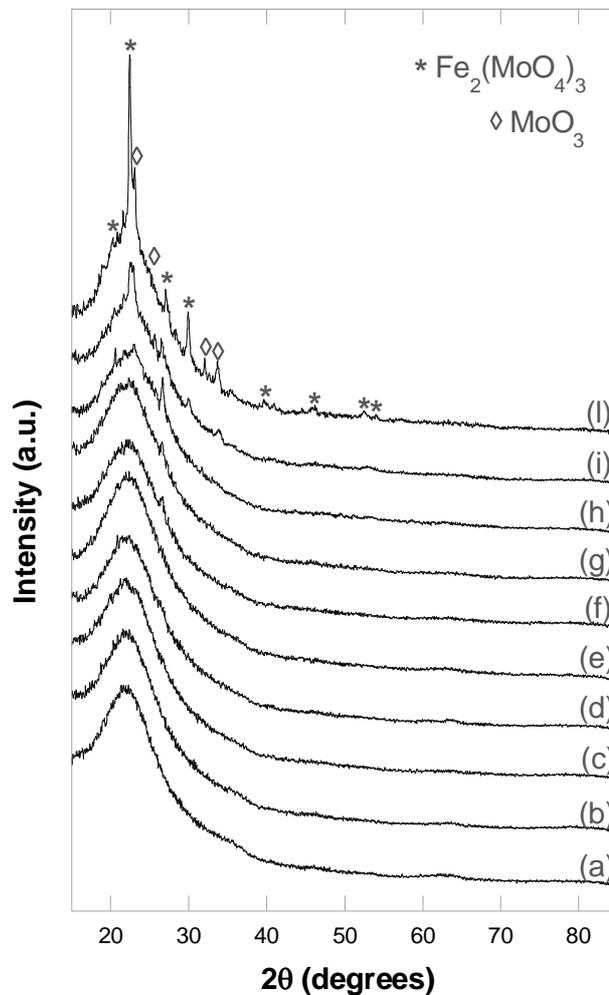


Fig. 6.1 – Pattern XRD dei campioni aerogel trattati a 450 °C: (a) FeMo1; (b) FeMo2; (c) FeMo3; (d) FeMo4; (e) FeMo5; (f) FeMo6; (g) FeMo7; (h) FeMo8; (i) FeMo9; (l) FeMo10.

I pattern dei campioni ottenuti dopo trattamento termico in aria a 900 °C (figura 6.2), mostrano la presenza di una fase di ossido di Fe, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [PDF-2 card 33-664], in tutti i campioni; nel caso dei campioni FeMo7, FeMo8 e FeMo9, aventi un maggiore contenuto di Mo, è stata riscontrata insieme alla presenza della stessa $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, anche il MoO_3 . Infine, nel caso del campione FeMo10 sono evidenti anche picchi dovuti a una fase di SiO_2 cristallina (cristobalite) [PDF-2 card 39-1425].

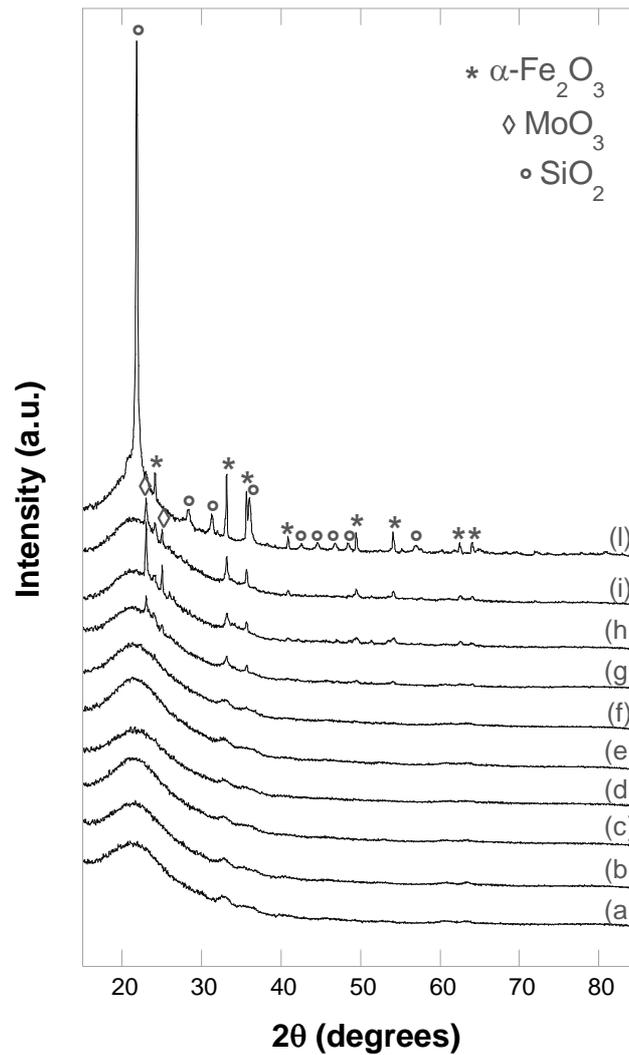


Fig. 6.2 – Pattern XRD dei campioni aerogel trattati a 900 °C: (a) FeMo1; (b) FeMo2; (c) FeMo3; (d) FeMo4; (e) FeMo5; (f) FeMo6; (g) FeMo7; (h) FeMo8; (i) FeMo9; (l) FeMo10.

Nei pattern dei campioni ridotti a 800 °C in flusso di idrogeno (figura 6.3) sono presenti picchi relativi a Fe metallico [PDF-2 card 6-696] in tutti i campioni, accompagnati da picchi relativi alla fase del Mo metallico [PDF-2 card 42-1120] solo nel caso dei catalizzatori in cui la perdita di Mo è più limitata, ossia nei campioni FeMo8, FeMo9 e FeMo10. In questi ultimi campioni i picchi relativi alla fase del Mo metallico diventano più stretti andando dal campione FeMo8 a quello FeMo10. Per quanto riguarda i picchi del Fe metallico, si nota la presenza di picchi più stretti nei campioni FeMo7, FeMo8, FeMo9 e FeMo10 rispetto a quelli presenti nei campioni da FeMo1 a FeMo6, in cui non è stata riscontrata la presenza della fase del Mo.

Come determinato dall'allargamento dei picchi di diffrazione, le dimensioni medie dei cristalliti di Fe metallico sono di circa 4 nm nei campioni FeMo1 – FeMo6 (tabella 6.2), e di circa 10 nm

nei campioni FeMo7 – FeMo10. Le dimensioni medie dei cristalliti di Mo, nei campioni FeMo8 – FeMo10 si aggirano intorno ai 15 nm.

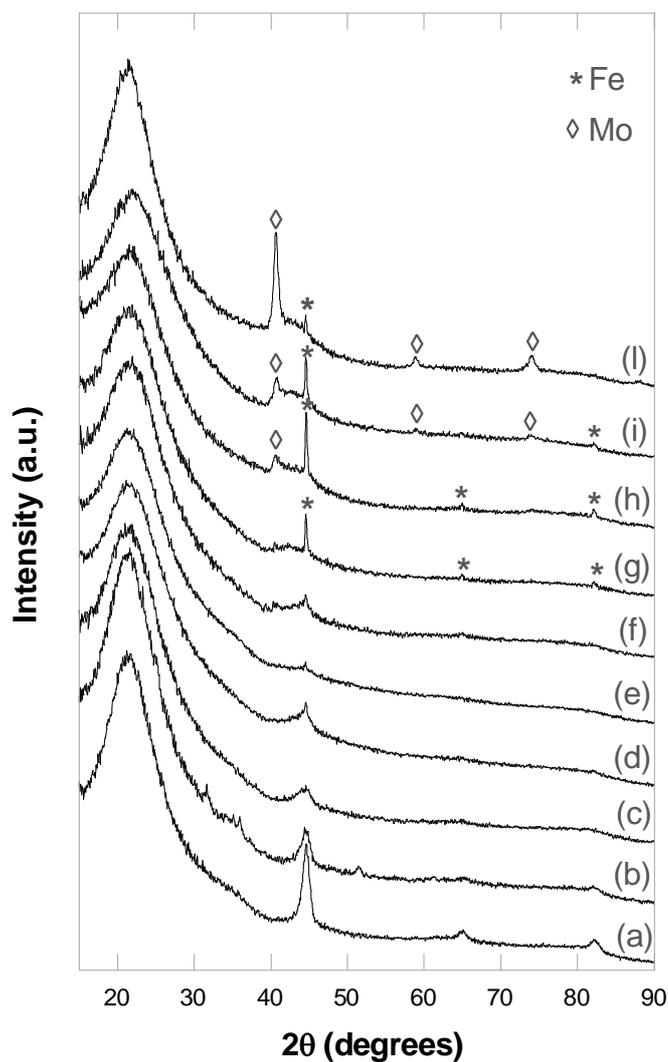


Fig. 6.3 – Pattern XRD dei campioni aerogel ridotti a 800 °C in flusso di H₂: (a) FeMo1; (b) FeMo2; (c) FeMo3; (d) FeMo4; (e) FeMo5; (f) FeMo6; (g) FeMo7; (h) FeMo8; (i) FeMo9; (l) FeMo10.

Campione Fe/Mo-SiO ₂ TT800-H ₂	Dimensioni medie dei nanocristalli (nm)	
	XRD	TEM
FeMo3	4	5
FeMo6	6	4
FeMo10	10 (Fe) – 15 (Mo)	6

Tab. 6.2 – Dimensioni medie dei nanocristalli dei campioni ridotti in flusso di H₂ a 800 °C ricavate da pattern XRD e da immagini TEM.

6.2.2 – Microscopia Elettronica in Trasmissione

L'indagine TEM ha fornito ulteriori informazioni riguardo struttura e morfologia dei campioni. In figura 6.4 vengono riportate, come esempio, le immagini TEM dei nanocompositi FeMo₃, FeMo₆ e FeMo₁₀ ridotti a 800 °C che, come riportato nei paragrafi successivi, sono risultati essere i catalizzatori più attivi. Le immagini in BF, riportate in figura 6.4a, 6.4c e 6.4e mostrano la struttura altamente porosa della matrice di silice aerogel, simile a quella riscontrata negli altri campioni studiati in questa tesi. Nelle immagini in DF si notano i nanocristalli di Fe e di Mo, con dimensioni medie di circa 5 nm, distribuiti uniformemente all'interno della matrice nei campioni FeMo₃ (figura 6.4b), FeMo₆ (figura 6.4d) e FeMo₁₀ (figura 6.4f).

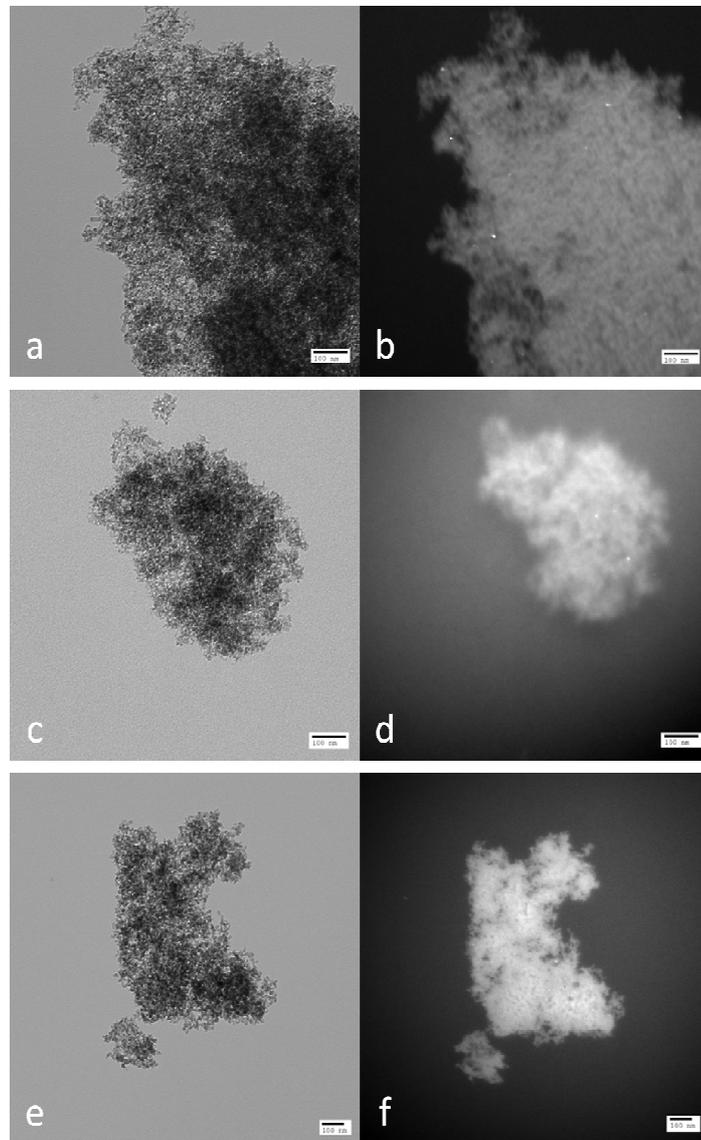


Fig. 6.4 – Immagini TEM in BF (a sinistra) e in DF (a destra) dei campioni aerogel ridotti FeMo₃ (a,b), FeMo₆ (c,d) e FeMo₁₀ (e,f).

La tabella 6.2 riassume le dimensioni medie dei nanocristalli nei tre campioni aerogel Fe/Mo-SiO₂ dopo trattamento di riduzione con H₂ a 800 °C, ricavate dalle immagini TEM in DF e dai pattern XRD mediante la formula di Scherrer.

6.2.3 – Fisorbimento di N₂ a 77 K

L'elevata porosità tipica degli aerogel viene confermata dalle misure di fisorbimento di N₂ a 77 K. Le figure 6.5, 6.6 e 6.7, relative alle curve di adsorbimento fisico di N₂ a 77 K dei campioni FeMo₃, FeMo₆ e FeMo₁₀ ridotti a 800°C, confermano l'elevata porosità tipica degli aerogel. Le curve possono essere classificate come isoterme di tipo IV, tipiche di sistemi mesoporosi, e presentano inoltre un ciclo di isteresi che può essere classificato di tipo H1, attribuito alla presenza di pori cilindrici che si formano tra particelle sferiche di dimensioni regolari. Il ciclo di isteresi cade ad elevate pressioni relative, ad indicare la presenza di pori con dimensioni nell'intervallo superiore della mesoporosità. Questo dato è confermato dalla distribuzione delle dimensioni dei pori, riportata nei riquadri delle figure 6.5, 6.6 e 6.7 ottenuta dal metodo Barret-Joyner-Halenda (BJH) utilizzando il ramo di desorbimento. La tabella 6.3 mostra i valori di area superficiale, volume totale dei pori e dimensione media dei pori dei tre campioni aerogel.

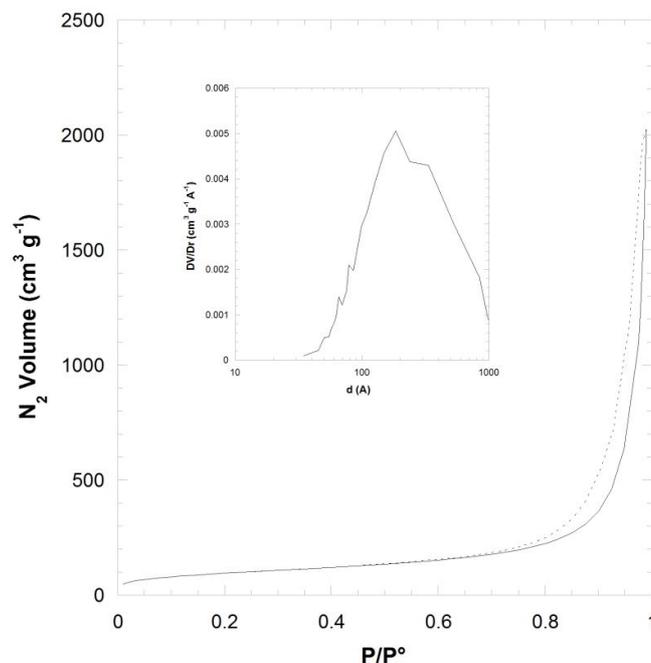


Fig. 6.5 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) di FeMo₃ e, nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

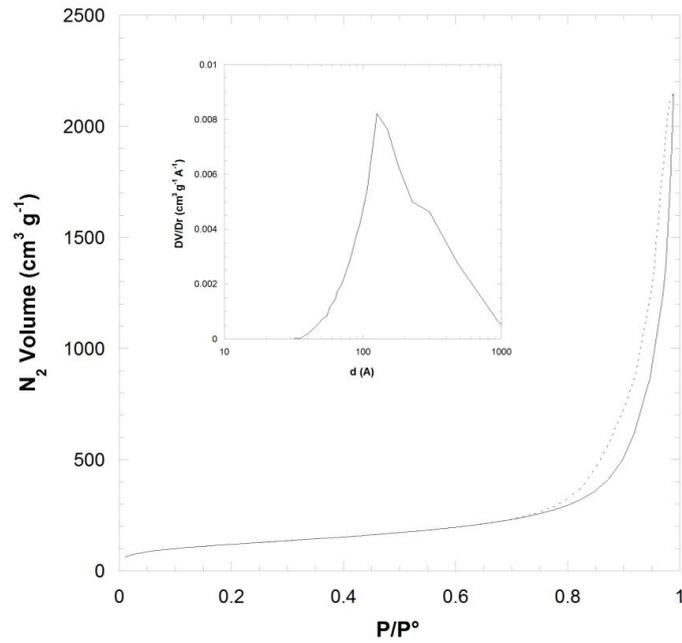


Fig. 6.6 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) di FeMo6 e, nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

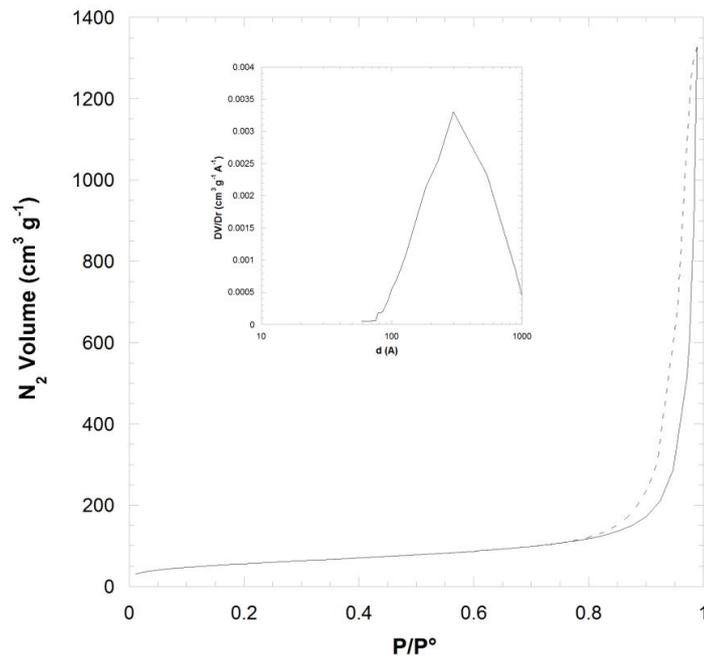


Fig. 6.7 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) di FeMo10 e, nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

Campione Fe/Mo-SiO ₂ TT800-H ₂	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	d _{PORI} (Å)
FeMo3	340	3.12	145-240
FeMo6	426	3.32	115-230
FeMo10	198	2.05	220-460

Tab. 6.3 - Area superficiale, volume dei pori e dimensione dei pori ottenuti dalle misure di fisisorbimento di N₂ per i tre campioni aerogel dopo trattamento di riduzione a 800 °C.

6.3 – TEST CATALITICI: SINTESI DI NANOTUBI DI CARBONIO

6.3.1 – Procedure Sperimentali

6.3.1.1 – Introduzione

La sintesi di CNT mediante CCVD, svolta durante la mia permanenza presso l'Applied and Environmental Chemistry Department dell'Università di Szeged (Ungheria), ha voluto individuare i più promettenti catalizzatori Fe/Mo-SiO₂, in termini di resa e qualità dei nanotubi di carbonio prodotti.

La sintesi CCVD è stata effettuata utilizzando prevalentemente come catalizzatori i nanocompositi aerogel Fe/Mo-SiO₂ ridotti in flusso di H₂ a 800 °C. Sono stati testati anche alcuni catalizzatori trattati in aria (450 e 900 °C) per verificare la possibilità di formare in situ la fase cataliticamente attiva.

6.3.1.2 – Condizioni di Sintesi dei CNT mediante CCVD e Purificazione

I test catalitici sono stati effettuati conducendo la reazione CCVD a due diverse temperature di reazione, 650 e 800 °C, utilizzando come sorgente di atomi di carbonio l'acetilene (C₂H₂), come gas di trasporto l'N₂ con un tempo di sintesi di 60 minuti.

In una tipica reazione CCVD 100 mg di catalizzatore sono stati posti in una navicella di quarzo ed inseriti all'interno di un reattore di quarzo tubolare orizzontale, collocato in un forno. Il reattore è stato preriscaldato alla temperatura di reazione desiderata e flussato con N₂ prima della reazione, che viene avviata dopo aver introdotto un flusso di acetilene di 50 mL/min insieme a un flusso di N₂ di 300 mL/min che sono stati mantenuti costanti durante la reazione di sintesi.

Dopo aver determinato la massa del prodotto della sintesi questo è stato sottoposto ad un processo di purificazione mediante un trattamento acido. Inizialmente i CNT sono stati sottoposti ad ultrasonificazione in HF. Dopo ~ 30 min la soluzione è stata filtrata, lavata con acqua distillata e lasciata asciugare per ~ 20 min. Infine i CNT raccolti sono stati essiccati in stufa alla temperatura di 50 °C per 2 h.

Il trattamento acido con HF è stato effettuato al fine di rimuovere il supporto di silice e le particelle di catalizzatore accessibili al trattamento. Questo metodo di purificazione non ossidativo ha il vantaggio di non introdurre artefatti perché lascia inalterato il rapporto originale MWCNT/carbonio amorfo e non genera gruppi funzionali idrofilici sulla superficie del nanotubo.¹⁹⁰

6.3.2 – Resa e Qualità dei Nanotubi Prodotti

In tabella 6.4 sono riportati i risultati dei test condotti con i catalizzatori aerogel Fe/Mo-SiO₂, ossidati e ridotti, alle diverse temperature di sintesi CCVD, in termini di resa quantitativa in carbonio depositato (%C, come definito nel Capitolo 4, eq. 4.3).

Le immagini TEM sono state usate per ottenere una valutazione soggettiva della qualità dei CNT prodotti e anche una valutazione qualitativa della resa dei CNT. I valori di resa quantitativa %C sono stati elevati, fino al 300 – 400%. Tuttavia la valutazione della qualità e della quantità dei CNT, ottenuta in base all'analisi TEM, ha indicato che la maggior parte dei prodotti dei test catalitici era principalmente carbonio amorfo. Inoltre, i catalizzatori ossidati Fe/Mo-SiO₂ testati non hanno mostrato risultati significativamente rilevanti in termini di qualità di nanotubi prodotti.

I risultati migliori sono stati ottenuti nel caso dei catalizzatori FeMo₃, FeMo₆ e FeMo₁₀, ridotti in flusso di idrogeno, che sono risultati essere i catalizzatori più attivi nei confronti della CCVD.

Nei paragrafi successivi vengono quindi riportati i risultati della caratterizzazione dei nanotubi di carbonio prodotti utilizzando questi tre catalizzatori.

Catalizzatore impiegato	TT Catalizzatore	T Sintesi CCVD (°C)	Resa %C	TEM	
				Resa	Qualità
FeMo1	800 °C (H ₂)	650	78	Bassa	Discreta
		800	234	Alta	Bassa
FeMo2	800 °C (H ₂)	800	176	Nulla	-
FeMo3	800 °C (H ₂)	650	100	Discreta	Alta
		800	308	Alta	Discreta
FeMo4	800 °C (H ₂)	650	69	Bassa	Bassa
		800	164	Discreta	Bassa
FeMo5	800 °C (H ₂)	650	129	Bassa	Bassa
		800	258	Bassa	Discreta
FeMo6	800 °C (H ₂)	650	132	Discreta	Alta
		800	405	Bassa	Bassa
FeMo7	800 °C (H ₂)	650	107	Bassa	Discreta
		800	222	Discreta	Discreta
FeMo8	800 °C (H ₂)	650	99	Bassa	Bassa
		800	108	Bassa	Bassa
FeMo9	800 °C (H ₂)	650	78	Bassa	Discreta
		800	320	Bassa	Bassa
FeMo10	800 °C (H ₂)	650	69	Bassa	Discreta
		800	256	Discreta	Alta
FeMo1	450 °C (aria)	800	260	Discreta	Bassa
FeMo3	450 °C (aria)	800	324	Bassa	Bassa
FeMo4	450 °C (aria)	800	328	Bassa	Alta
FeMo5	450 °C (aria)	800	372	Bassa	Bassa
FeMo8	450 °C (aria)	800	258	Bassa	Bassa
FeMo10	450 °C (aria)	800	176	Discreta	Discreta
FeMo8	900 °C (aria)	800	278	Bassa	Bassa

Tab. 6.4 – Risultati in termini di resa e qualità dei CNT ottenuti utilizzando i vari catalizzatori aerogel Fe/Mo-SiO₂ a diverse temperature di sintesi CCVD.

6.3.2.1 – Qualità dei CNT Prodotti

In figura 6.8 sono riportate le immagini TEM dei CNT prodotti con i catalizzatori ridotti FeMo3, FeMo6 e FeMo10, alle temperature di reazione catalitica di 650 e di 800 °C, prima del trattamento di purificazione con HF. Tali immagini dimostrano un interessante attività catalitica con comportamenti diversi a seconda della temperatura di reazione impiegata: il catalizzatore

FeMo6 è attivo nella produzione di MWCNT mediante CCVD condotta alla temperatura di 650 °C mentre a 800 °C la sua attività crolla, in quanto la resa in carbonio è più alta ma in gran parte dovuta a carbonio amorfo; il catalizzatore FeMo10 ha un comportamento opposto al precedente mostrando una elevata attività quando la CCVD viene condotta a 800 °C e una scarsa attività a 650 °C; infine il catalizzatore FeMo3 si comporta bene ad entrambe le temperature con un andamento che sembra portare, all'aumentare della temperatura di reazione, ad un aumento della quantità di MWCNT ma ad una diminuzione della loro qualità.

I risultati mostrano inoltre che un aumento di temperatura porta alla formazione di MWCNT di diametro medio maggiore: si passa dai 12 e 11 nm per i nanotubi ottenuti con le prove condotte a 650 °C con i catalizzatori FeMo3 e FeMo6, rispettivamente, ai 25 e 23 nm per quelli prodotti nelle prove eseguite con gli stessi catalizzatori a 800 °C. Gli altri catalizzatori Fe/Mo-SiO₂ testati hanno mostrato, come precedentemente detto, una scarsa attività, con bassa quantità di nanotubi prodotti e in taluni casi di bassa qualità. Come esempio si riportano in figura 6.9 le immagini TEM dei prodotti ottenuti con il catalizzatore FeMo7 (test eseguiti a 650 e 800 °C)

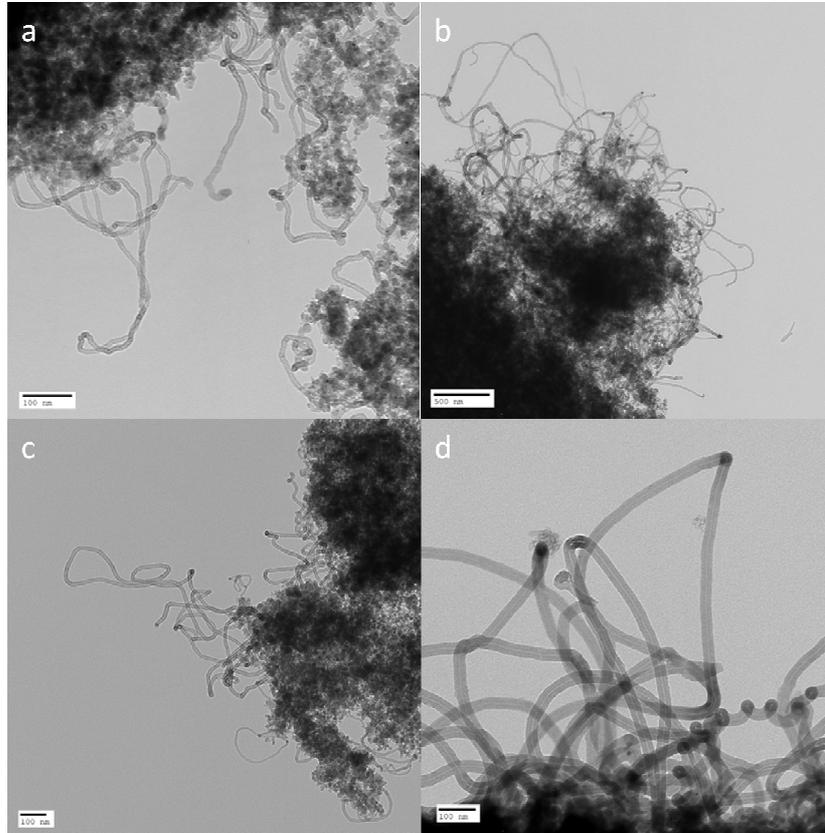


Fig. 6.8 – Immagini TEM dei CNT prodotti usando i catalizzatori a diverse temperature CCVD: FeMo3 a T = 650 (a) e a T = 800 °C (b), FeMo6 a T = 650 °C (c), FeMo10 a T = 800 °C (d).

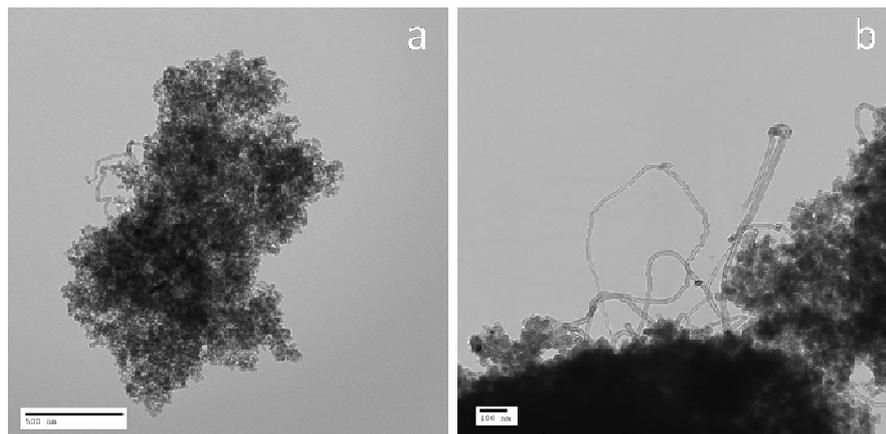


Fig. 6.9 – Immagini TEM dei CNT prodotti con il catalizzatore a due diverse temperature di reazione CCVD: FeMo7 a T = 650 (a) e a T = 800 °C (b).

6.3.2.2 – Diffrazione di Raggi X dei CNT Prodotti

Al fine di valutare le eventuali modifiche indotte sul catalizzatore dalla reazione CCVD, sono stati raccolti i pattern XRD dei prodotti della reazione che, tuttavia, non sono di facile interpretazione. In generale, è evidente la presenza della fase del C grafítico, insieme alla SiO₂ amorfa presente nei campioni non sottoposti al trattamento di purificazione con HF; inoltre in taluni casi si osserva la presenza di SiO₂ cristallina (cristobalite e tridimite) e/o le fasi di Fe e di carburo di Mo, fase intermedia nel processo di formazione dei nanotubi. In nessun campione viene riscontrata la presenza di Mo metallico.

La figura 6.10 riporta il pattern dei prodotti ottenuti dai test effettuati con il catalizzatore FeMo3 a 650 e 800 °C prima e dopo purificazione con HF. Si può distinguere la fase bcc del Fe metallico, già presente nel catalizzatore prima della catalisi, e del C grafítico [PDF-2 card 41-1487] in tutti i campioni, e la fase di SiO₂ cristallina (cristobalite) nel caso del prodotto non purificato ottenuto a 800 °C. Nel campione non purificato con HF ottenuto dal test effettuato a 650 °C, la banda attribuibile al C grafítico è meno evidente, a conferma della bassa resa in CNT rispetto al campione ottenuto dal test eseguito a 800 °C.

Come mostrato in figura 6.11, nel pattern dei prodotti ottenuti dal test effettuato con il catalizzatore FeMo6 a 650 e 800 °C sembrano presenti le fasi del Fe metallico e del C grafítico in tutti i campioni. Deboli picchi ascrivibili alla fase di carburo di Mo [PDF-2 card 35-787], sono

visibili nei campioni non purificati ottenuti sia a 650 °C che a 800 °C. Tali picchi sono accompagnati da quelli dovuti alla fase di SiO₂ cristallina (tridimite) [PDF-2 card 42-1401] nel campione non purificato ottenuto a 650 °C. Anche in questo caso il campione non purificato ottenuto dal test eseguito a 650 °C presenta un picco del C grafítico poco evidente, confermando la bassa quantità di CNT prodotti.

Nel caso dei prodotti dei test effettuati con il catalizzatore FeMo10 a 650 e a 800 °C (figura 6.12) è presente in tutti i pattern la fase di carburo di Mo, accompagnata dalla fase di SiO₂ cristallina (cristobalite) nel campione non purificato ottenuto a 800 °C. La fase del C grafítico nei prodotti ottenuti alla temperatura di 800 °C è più evidente, a conferma di un maggior resa. Da questi dati si può ipotizzare che la presenza del molibdeno metallico, confermata dal pattern XRD del catalizzatore di partenza e dal carburo di molibdeno del post-catalisi, sia benefica in termini di resa e qualità dei CNT prodotti solo a 800°C.

Dopo il processo catalitico CCVD non si riscontra quindi la presenza di Mo metallico che insieme al Fe dovrebbe essere la fase cataliticamente attiva.⁴³⁻⁴⁶ Si deve presumere che lo stesso processo di formazione dei nanotubi di carbonio dia luogo alla formazione del carburo di Mo presente nel prodotto finale.¹⁹¹⁻¹⁹²

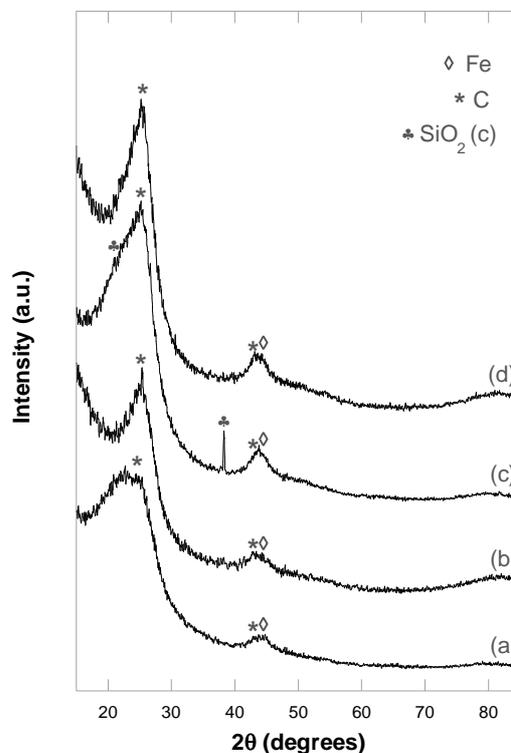


Fig. 6.10 – Pattern XRD dei CNT prodotti usando il catalizzatore FeMo3 a 650 e 800 °C, prima e dopo trattamento con HF: (a) FeMo3 650; (b) FeMo3 650-HF; (c) FeMo3 800; (d) FeMo3 800-HF.

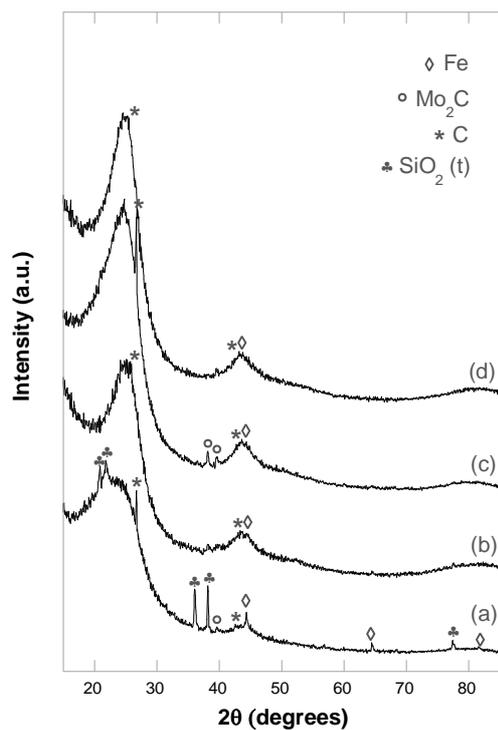


Fig. 6.11 – Pattern XRD dei CNT prodotti usando il catalizzatore FeMo6 a 650 e 800 °C, prima e dopo trattamento con HF: (a) FeMo6 650; (b) FeMo6 650-HF; (c) FeMo6 800; (d) FeMo6 800-HF.

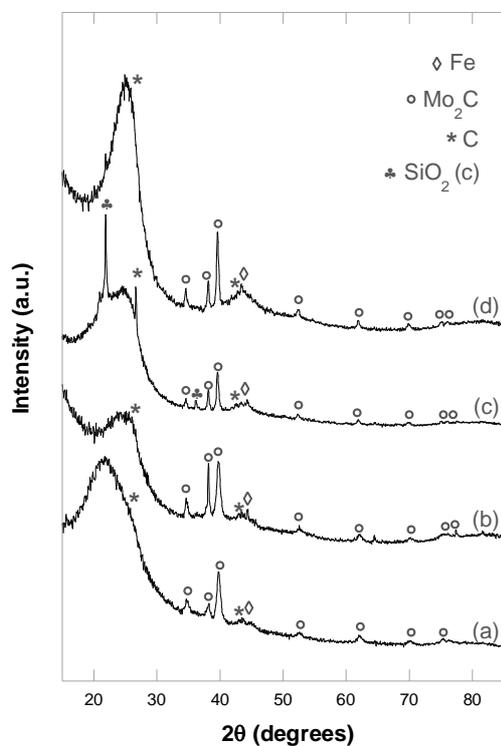


Fig. 6.12 – Pattern XRD dei CNT prodotti usando il catalizzatore FeMo10 a 650 e 800 °C, prima e dopo trattamento con HF: (a) FeMo10 650; (b) FeMo10 650-HF; (c) FeMo10 800; (d) FeMo10 800-HF.

6.3.2.3 – Analisi Termogravimetrica dei CNT Prodotti

E' stata eseguita anche l'analisi termogravimetrica (TGA) e l'analisi termica differenziale (DTA) sui nanotubi di carbonio ottenuti. L'analisi è stata effettuata sia sul prodotto della CCVD che sui campioni ottenuti dopo trattamento di purificazione con HF. Le figure 6.13, 6.14 e 6.15 riportano le curve TGA e DTA dei CNT, purificati e non purificati, ottenuti conducendo la sintesi CCVD alle temperature di 650 e 800 °C, utilizzando i catalizzatori FeMo₃, FeMo₆ e FeMo₁₀, rispettivamente.

Nei CNT non purificati ottenuti con i catalizzatori FeMo₃, FeMo₆ e FeMo₁₀, alla temperatura CCVD di 650 °C, si notano perdite in peso del 43, 47 e 32%, rispettivamente; nei CNT purificati ottenuti nelle medesime condizioni, le perdite in peso sono del 90, 93 e 79% (figura 6.13a, 6.14a e 6.15a). Nei CNT non purificati ottenuti, alla temperatura CCVD di 800 °C, con i catalizzatori FeMo₃, FeMo₆ e FeMo₁₀ sono state riscontrate perdite in peso del 65, 78 e 67%, rispettivamente; nei CNT purificati, ottenuti nelle stesse condizioni, le perdite in peso sono del 95, 97 e 91% (figura 6.13b, 6.14b e 6.15b). Le maggiori perdite in peso ottenute per i campioni purificati confermano che il trattamento con HF si è rivelato essere efficace nell'eliminare il catalizzatore.

Nel caso dei campioni non purificati ottenuti col catalizzatore FeMo₃ alla temperatura CCVD di 650 °C la curva DTA mostra un picco esotermico alla temperatura di 500 °C; mentre il picco è centrato a 520 °C per il prodotto purificato (figura 6.13c). Quando la reazione CCVD è condotta a 800 °C con lo stesso campione il picco esotermico è centrato più o meno alla stessa temperatura (530 °C) sia per il campione purificato che per quello non purificato (figura 6.13d).

La reazione CCVD condotta col catalizzatore FeMo₆ alla temperatura di 650 °C porta a un picco DTA centrato tra 490 °C per il campione non purificato e 500 °C nel campione purificato (figura 6.14c). Nel caso della reazione condotta a 800 °C il picco DTA si trova a temperature lievemente superiori, intorno ai 560 °C sia nei campioni purificati che non purificati (figura 6.14d).

Nel caso dei campioni ottenuti col catalizzatore FeMo₁₀ alla temperatura CCVD di 650 °C il picco DTA è centrato intorno alla temperatura di 450 °C sia nel caso dei campioni purificati che non purificati (figura 6.15c). Anche in questo caso il picco DTA si trova a temperature superiori (520 °C) nel caso della reazione condotta a 800 °C (figura 6.15d).

Come riportato in letteratura,¹⁹³⁻¹⁹⁴ l'analisi DTA consente di distinguere il carbonio amorfo, che si decompone a temperatura compresa tra i 300 e i 400 °C, dai CNT, che si decompongono a temperature superiori ai 400 °C. Dai dati ottenuti, la frazione di carbonio amorfo in questi campioni è trascurabile.

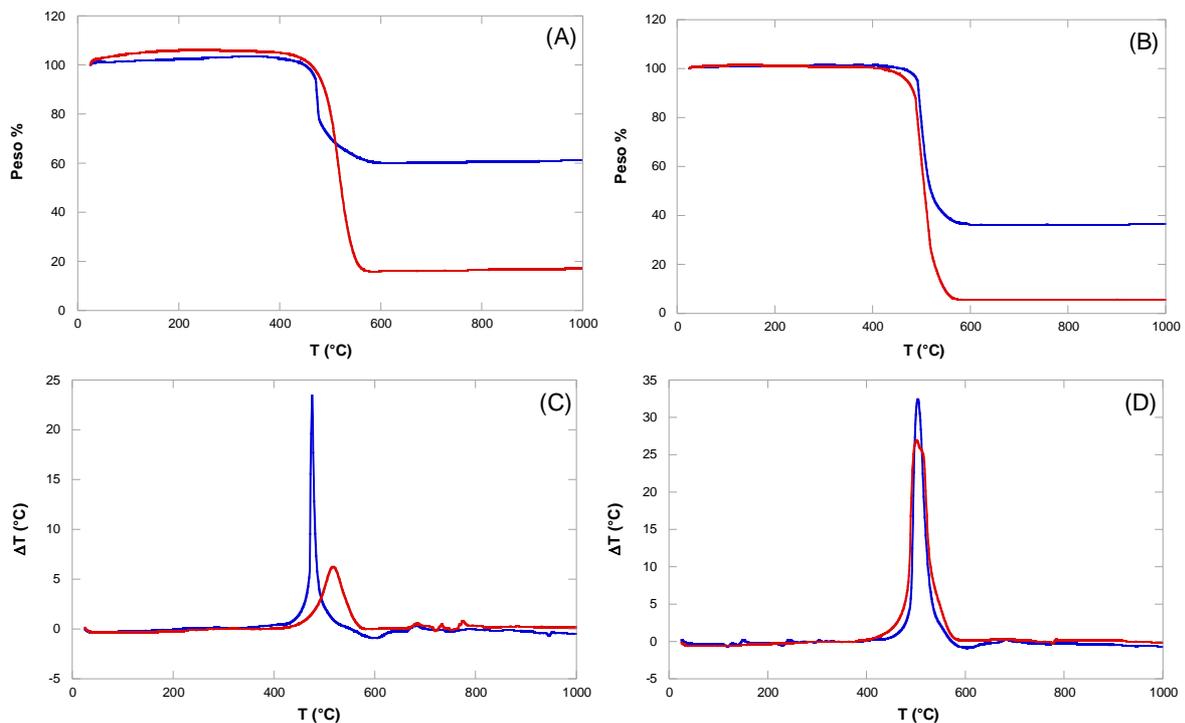


Fig. 6.13 – Curve TGA (in alto) e DTA (in basso) dei nanotubi non purificati (blu) e purificati (rosso) ottenuti utilizzando il catalizzatore FeMo₃, conducendo la CCVD alle temperature di: (A, C) 650 °C; (B, D) 800 °C.

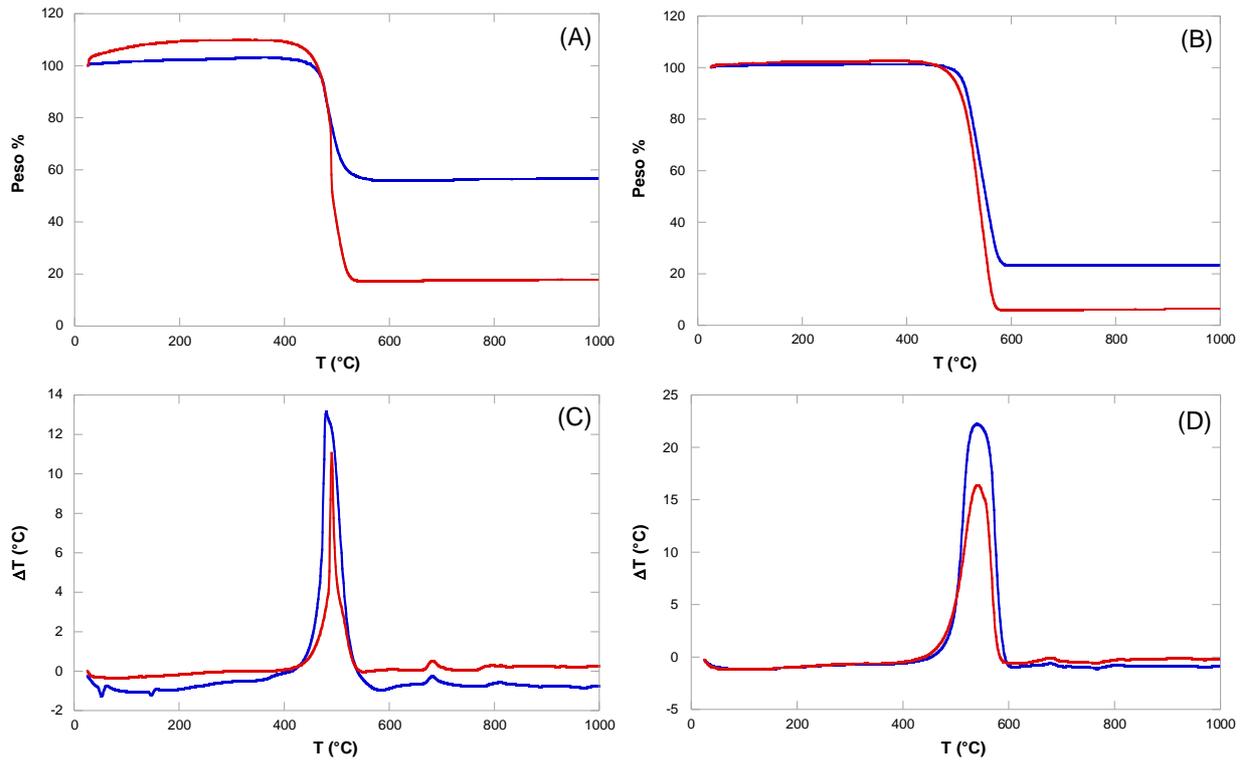


Fig. 6.14 – Curve TGA (in alto) e DTA (in basso) dei nanotubi non purificati (blu) e purificati (rosso) ottenuti utilizzando il catalizzatore FeMo₆, conducendo la CCVD alle temperature di: (A, C) 650 °C; (B, D) 800 °C.

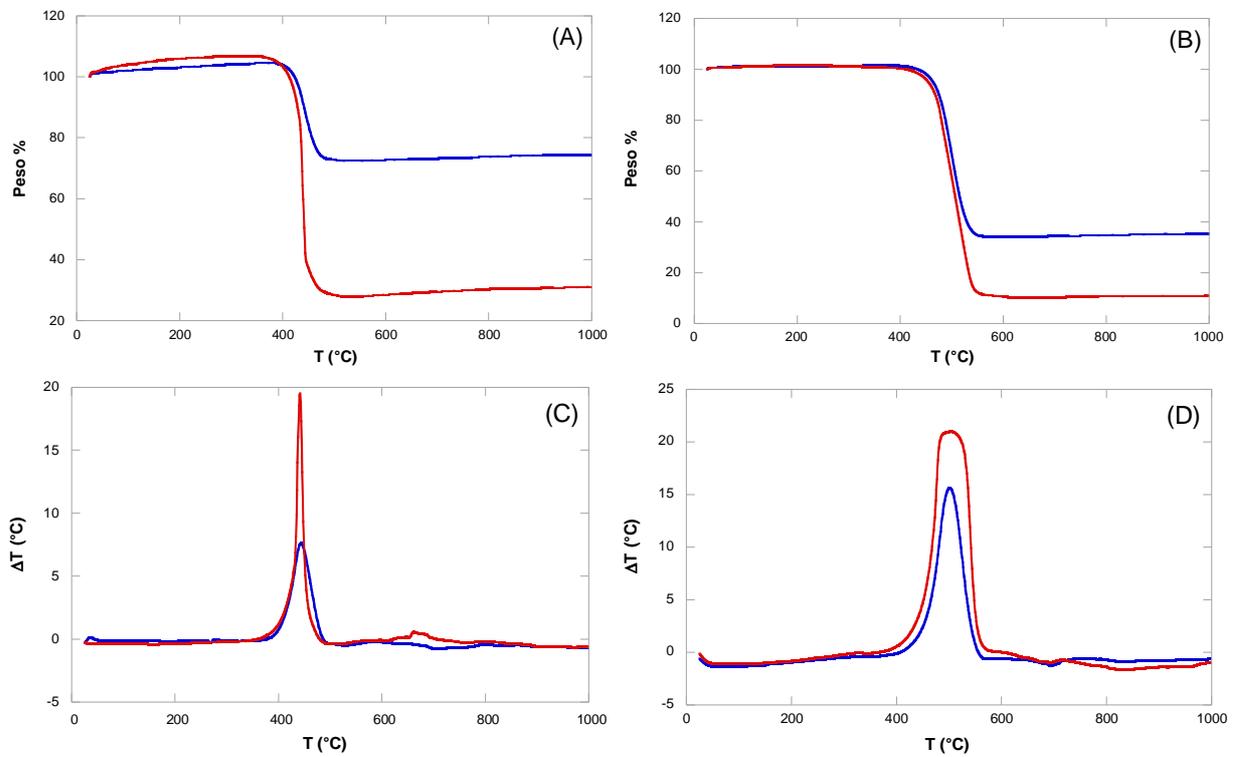


Fig. 6.15 – Curve TGA (in alto) e DTA (in basso) dei nanotubi non purificati (blu) e purificati (rosso) ottenuti utilizzando il catalizzatore FeMo₁₀, conducendo la CCVD alle temperature di: (A, C) 650 °C; (B, D) 800 °C.

CAPITOLO 7

SINTESI, CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA E STRUTTURALE DI NANOCOMPOSITI AEROGEL CuO-SiO₂, Cu₂O-SiO₂, Cu-SiO₂ E RISULTATI TEST CATALITICI

Premessa

Questo capitolo è dedicato alla sintesi e caratterizzazione di nanocompositi aerogel costituiti da nanoparticelle di rame, sia sottoforma di ossido che di metallo, disperse in matrice di silice, che sono stati testati quali catalizzatori nei confronti della reazione Water Gas Shift (WGS), interessante nell'ambito di dispositivi costituiti da celle a combustibile a base di H₂ di tipo PEM (acronimo che indica indifferentemente Polymer Electrolyte Membrane o Proton Exchange Membrane). E' infatti riportato in letteratura che nanoparticelle di rame risultano essere molto attive nei confronti della reazione di WGS^{123, 131-132} e interessanti risultati sono stati anche ottenuti utilizzando nanoparticelle di rame supportate su matrice di silice.²⁹⁻³¹

7.1 – SINTESI DEI CATALIZZATORI AEROGEL CuO-SiO₂, Cu₂O-SiO₂ e Cu-SiO₂

I nanocompositi aerogel CuO-SiO₂, Cu₂O-SiO₂ e Cu-SiO₂ sono stati preparati utilizzando quantità di precursori tali da fornire Cu-SiO₂ col 10% in peso di metallo nel campione ridotto. La sintesi è stata effettuata utilizzando il metodo sol-gel a due stadi seguito da essiccamento supercritico ad alta temperatura, impiegato per la preparazione degli aerogel contenenti nanoparticelle di ossidi e metalli riportati nei capitoli precedenti. Come precursore della fase dispersa è stato utilizzato il nitrato di rame (III) (Cu(NO₃)₂·2.5H₂O); ulteriori dettagli della sintesi sono riportati nel Capitolo 1.

Dopo il processo di essiccamento supercritico in autoclave l'aerogel ottenuto è stato dapprima sottoposto a trattamento termico in aria alla temperatura di 450 °C per 1 ora e in seguito a

trattamento di riduzione in flusso di idrogeno a 800 °C per 2 ore al fine di promuovere la formazione di nanoparticelle di rame metallico.

7.2 – CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI

7.2.1 – Diffrazione di Raggi X

In figura 7.1 sono riportati i pattern di diffrazione del campione aerogel dopo essiccamento supercritico (abbreviato d.e.), dopo trattamento in aria a 450 °C per 1 ora (abbreviato TT450-1h) e dopo successivo trattamento di riduzione in flusso di idrogeno alla temperatura di 800 °C per 2 ore (abbreviato TT800-2h-H₂).

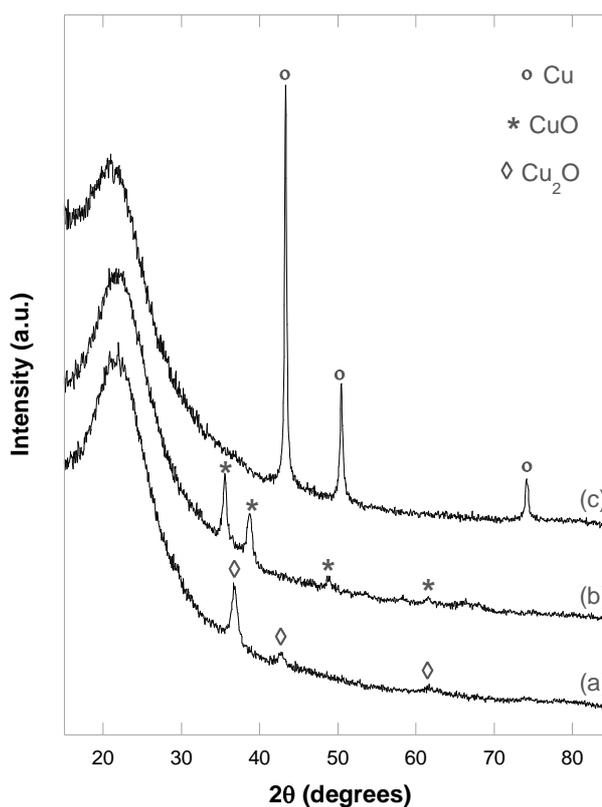


Fig. 7.1 – Pattern XRD dei campioni aerogel: (a) d.e.; (b) TT450-1h; (c) TT800-2h-H₂.

I pattern XRD mostrano una diversa fase dispersa in funzione del trattamento termico che porta alla formazione del rame sottoforma di ossido o metallo. In particolare, l'evoluzione strutturale

in funzione della temperatura di trattamento termico mostra un andamento differente da quello riscontrato per tutti gli altri nanocompositi aerogel preparati nel presente lavoro di tesi. Infatti, già dopo essiccamento supercritico e dopo trattamento termico a bassa temperatura, sono presenti due fasi di rame ben definite, ovvero il Cu₂O [PDF-2 Card 5-667] nel campione dopo essiccamento supercritico e il CuO [PDF-2 Card 48-1548] nel campione sottoposto a trattamento termico a 450 °C. Dopo trattamento di riduzione in flusso di H₂ a 800 °C è invece presente la sola fase di Cu metallico [PDF-2 Card 4-836]. L'allargamento dei picchi di diffrazione diminuisce all'aumentare della temperatura di trattamento, indicando che le dimensioni medie dei cristalliti aumentano nel passare dalla fase Cu₂O, a quella CuO e infine a quella Cu, come evidenziato dai valori calcolati mediante la formula di Scherrer, riportati in tabella 7.1.

Campione	Fase dispersa presente	Dimensioni medie dei nanocristalli (nm)	
		XRD	TEM
d.e.	Cu ₂ O	9	9
TT450-1h	CuO	12	10
TT800-2h-H ₂	Cu	49	18

Tab. 7.1 –Dimensioni medie dei nanocristalli e fase presente nei campioni dopo essiccamento e trattati termicamente in diverse condizioni ricavate da immagini TEM e da pattern XRD.

7.2.2 – Microscopia Elettronica in Trasmissione

La figura 7.2 mostra le immagini TEM in modalità BF e DF dei campioni aerogel contenenti rame trattati a differente temperatura e atmosfera di reazione. Le immagini in BF, riportate in figura 7.2a, 7.2c e 7.2e, mostrano la struttura altamente porosa della matrice di silice aerogel. Le immagini in DF mettono in evidenza la distribuzione delle nanoparticelle di Cu₂O, CuO e Cu, all'interno della matrice, nei campioni dopo essiccamento supercritico (figura 7.2b), trattato in aria a 450 °C (figura 7.2d) e ridotto in flusso di H₂ a 800 °C (figura 7.2f), rispettivamente. In quest'ultimo campione l'analisi TEM mostra una certa disomogeneità nelle dimensioni delle nanoparticelle con la maggior parte di esse di dimensioni relativamente ridotte accompagnate dalla presenza di alcune nanoparticelle di dimensioni maggiori.

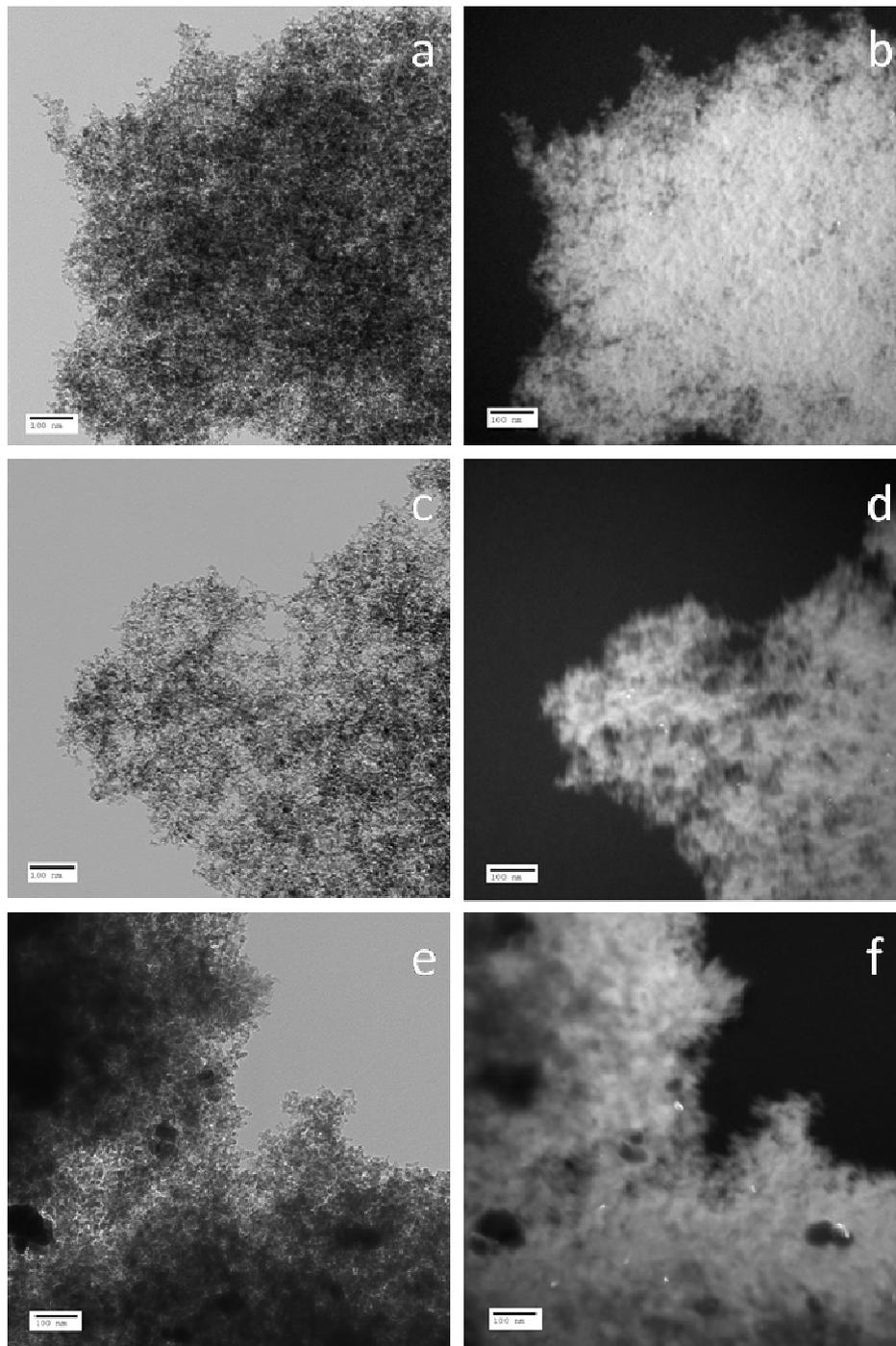


Fig. 7.2 – Immagini TEM in BF (a sinistra) e in DF (a destra) dei catalizzatori aerogel: (a, b) d.e.; (c, d) TT450-1h; (e, f) TT800-2h-H₂.

Dall'analisi statistica delle immagini TEM in DF sono state ricavate le dimensioni medie dei nanocristalli di fase dispersa che sono confrontate in tabella 7.1 con quelle calcolate dai pattern XRD.

I dati riportati in tabella 7.1 confermano un aumento delle dimensioni medie delle nanoparticelle di fase dispersa all'aumentare della temperatura di trattamento termico, mentre

nel contempo la fase dispersa cambia, passando dalla fase ossidata dopo essiccamento supercritico e alla temperatura di 450 °C fino alla fase metallica dopo riduzione a 800 °C. D'altro canto si può notare una discrepanza tra i dati di dimensione media ricavati da XRD e TEM nel campione ridotto, che può essere dovuta alla disomogeneità nelle dimensioni delle nanoparticelle messa in evidenza dall'analisi TEM.

7.2.3 – Fisisorbimento di N₂ a 77 K

Le figure 7.3, 7.4 e 7.5 riportano le curve di adsorbimento fisico di N₂ a 77 K dei campioni d.e., TT450-1h e TT800-2h-H₂. Le curve possono essere tutte classificate come isoterme di tipo IV, tipiche di sistemi mesoporosi, e presentano inoltre un ciclo di isteresi che può essere classificato di tipo H1, attribuito alla presenza di pori cilindrici che si formano tra particelle sferiche di dimensioni regolari. Il ciclo di isteresi cade ad elevate pressioni relative, ad indicare la presenza di pori con dimensioni nell'intervallo superiore della mesoporosità. Ciò è confermato dalla distribuzione delle dimensioni dei pori riportate nei riquadri delle figure 7.3, 7.4 e 7.5, ottenuta dal metodo Barret-Joyner-Halenda (BJH), utilizzando il ramo di desorbimento. I valori di area superficiale, volume e dimensione media dei pori dei tre campioni aerogel sono riportati in tabella 7.2. I risultati mostrano che l'elevata porosità e volume dei pori viene preservata anche dopo trattamento di riduzione a 800 °C.

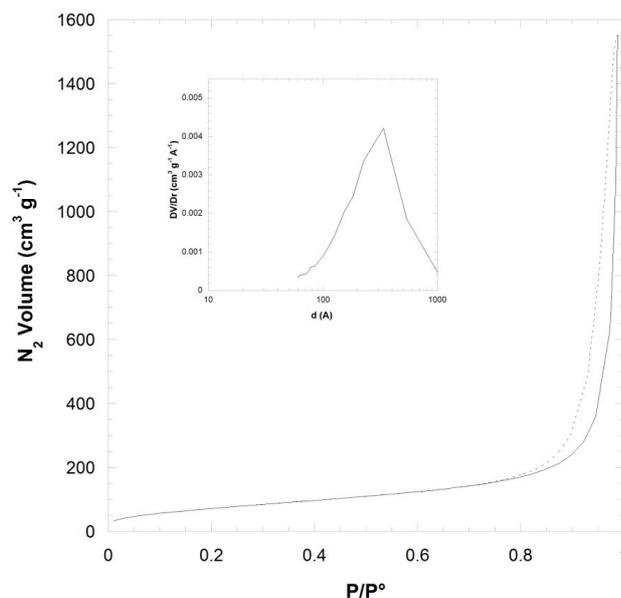


Fig. 7.3 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) del campione d.e., nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

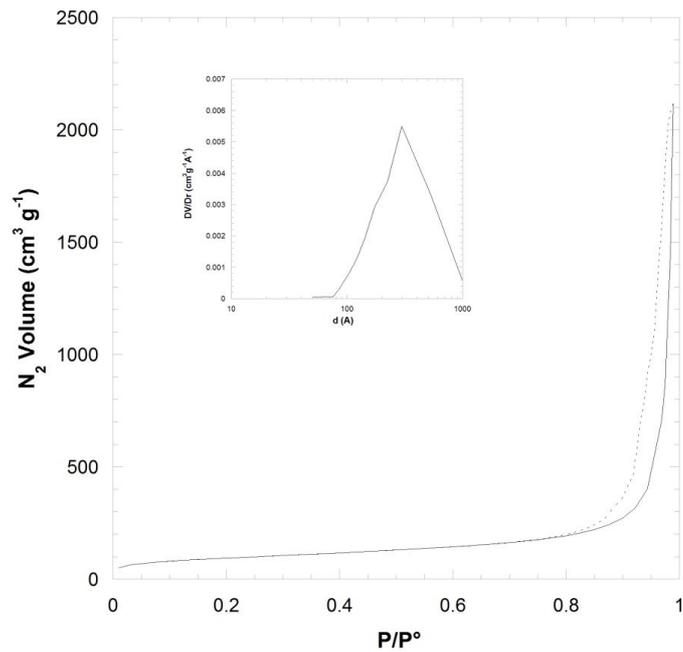


Fig. 7.4 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) del campione TT450-1h e, nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

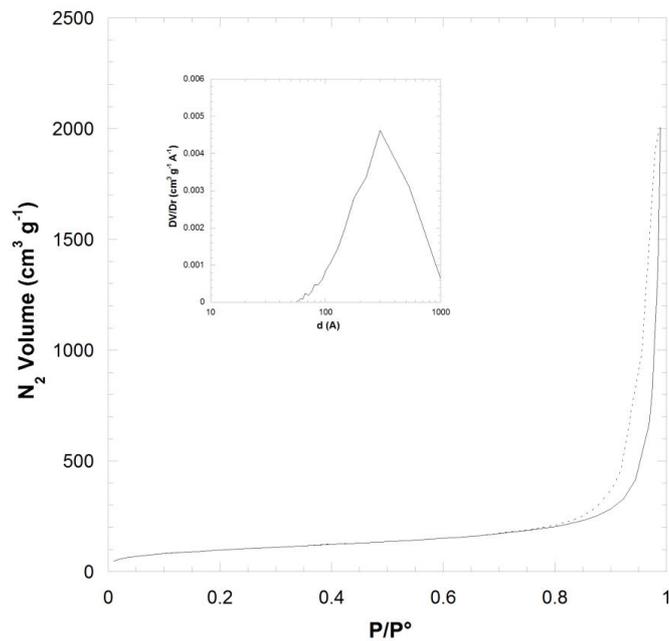


Fig. 7.5 - Isotherma di adsorbimento (linea continua = ramo di adsorbimento, linea tratteggiata = ramo di desorbimento) del campione TT800-2h-H₂ e, nel riquadro, distribuzione della dimensione dei pori calcolata dal ramo di desorbimento.

Campione	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _P (cm ³ g ⁻¹)	d _{PORE} (Å)
d.e.	273	2.39	220-440
TT450-1h	332	3.27	230-460
TT800-2h-H ₂	347	3.10	230-470

Tab. 7.2 - Area superficiale, volume dei pori e dimensione dei pori ottenuti dalle misure di fisisorbimento di N₂ a 77 K per i campioni aerogel dopo essiccamento supercritico e dopo trattamento termico a 450 °C in aria e a 800 °C in flusso di H₂.

7.3 – TEST CATALITICI: REAZIONE DI WATER GAS SHIFT

7.3.1 – Descrizione dell’Impianto e Condizioni di Analisi

Le prove catalitiche sono state eseguite a pressione atmosferica in un microimpianto schematizzato in figura 7.6. La reazione avviene in un microreattore continuo a letto fisso in quarzo (diametro interno 10 mm), all’interno del quale viene posto il catalizzatore. Il reattore è alloggiato all’interno di un forno tubolare, in materiale refrattario, che permette di operare a temperature elevate. Il forno è governato da un controllore di temperatura (unità di potenza abbinata ad un programmatore Eurotherm), collegato ad una termocoppia di cromel-allumel rivestita in acciaio, inserita all’interno del reattore stesso e contenuta in una termoguaina in quarzo. La camicia esterna del reattore è riempita con carborundum (carburo di silicio) in polvere, tenuto in agitazione da un flusso di aria compressa. La sua funzione è quella di uniformare la temperatura all’interno del reattore, e di assicurare che i reagenti arrivino già caldi al letto catalitico.

L’acqua viene prelevata da un serbatoio mediante una pompa di precisione per liquidi (modello 260D, ISCO), che la invia ad una camera di miscelazione. In questa camera, riscaldata a 200 °C per mezzo di resistenze collegate a un variatore di potenza (VARIAC, Belotti), avviene la miscelazione tra l’acqua vaporizzata e il CO (24.99% in N₂). I reagenti miscelati entrano quindi nel reattore, dove vengono a contatto con il catalizzatore. I flussi dei gas reagenti e di quelli

usati per l'attivazione dei catalizzatori sono opportunamente controllati da controllori di flusso (MFC 260 e MFC 280, Tylan).

Il flusso gassoso in uscita dal reattore viene sottoposto a condensazione dell'eventuale acqua non reagita, la quale potrebbe danneggiare la colonna del gascromatografo (GC), attraverso una trappola a bagno di ghiaccio e una trappola riempita con setacci molecolari (Setacci molecolari 3° 1/16", Carlo Erba Analyticals). La miscela gassosa secca in uscita dal reattore viene inviata, attraverso una linea calda (160 °C) mantenuta tale attraverso resistenze collegate a un variatore di potenza (VARIAC, Belotti), ad una valvola campionatrice riscaldata anch'essa a 160 °C e collegata al gascromatografo (6890 PLUS, HP/Agilent). La valvola viene azionata manualmente a opportuni intervalli di tempo per effettuare il prelievo per l'analisi. Quando la valvola è chiusa i gas vengono inviati allo scarico. L'intero impianto catalitico è alloggiato all'interno di una cappa aspirante *walk-in*, che permette di lavorare in sicurezza.

Il gascromatografo è interfacciato ad un PC che, tramite un software, permette l'intera gestione dell'analisi, dalla rampa di temperatura all'acquisizione ed elaborazione dei cromatogrammi, tramite i quali è stato possibile analizzare la composizione del gas in uscita dal reattore.

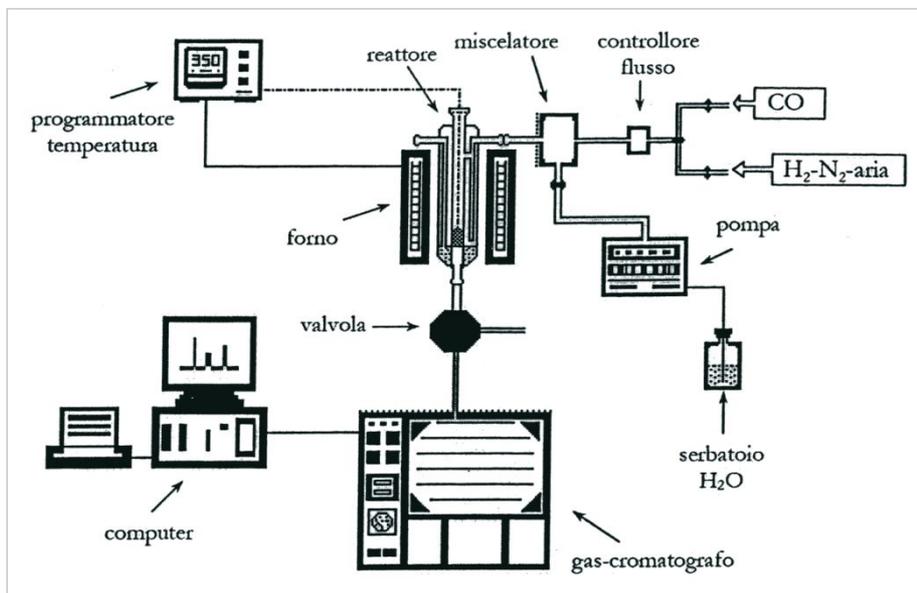


Fig. 7.6 – Schema dell'impianto catalitico per la reazione di WGS.

Per eseguire le analisi cromatografiche sono state adottate le seguenti condizioni:

- colonna capillare in silice fusa (Carboxen™ 1010 Plot, Supelco) lunga 30 m, con diametro interno di 0.53 mm;
- gas di trasporto elio, flusso in colonna 2.9 mL/min; rapporto di splittaggio 30;
- temperatura dell'iniettore 230 °C, temperatura del rivelatore a conducibilità termica (TCD) 230 °C;
- programmata di temperatura: 9 minuti a 35 °C, rampa di riscaldamento 5 °C/min fino a 120 °C, rampa di 20 °C/min fino a 230 °C mantenendo la temperatura per 10 minuti.

7.3.2 – Condizioni Sperimentali WGS

Le condizioni di reazione WGS hanno previsto che, prima di ogni prova catalitica, il catalizzatore venisse sottoposto ad una fase di trattamento/attivazione in diverse atmosfere (aria, azoto e idrogeno) con flusso di 20 mL/min, a temperatura compresa tra i 300 e i 500 °C per 6h, a seconda del catalizzatore utilizzato, con velocità di riscaldamento di 5 °C/min, e successivo raffreddamento a 200 °C, con tale temperatura mantenuta fino all'avvio della reazione.

La reazione di WGS è stata condotta a pressione atmosferica nell'intervallo di temperatura tra i 200 e i 350 °C. La miscela di reazione è costituita da 14.9 vol% di CO, 40.5 vol% di H₂O, usando N₂ come gas di trasporto (flusso totale 24.56 mL/min).

Per ogni prova sono stati utilizzati 0.15 g di catalizzatore miscelati con 0.10 g di quarzo vetroso (40-80 mesh per entrambi). Il catalizzatore è stato posizionato su un letto di lana di quarzo (introdotta manualmente durante l'operazione di carica del reattore) e un letto di quarzo (0.15 g, 40-120 mesh). La presenza del letto di quarzo è importante perché evita che il catalizzatore venga trascinato dall'acqua.

La prima analisi è stata effettuata dopo un'ora dall'avvio della reazione. La temperatura è stata variata nell'intervallo di interesse con incrementi di 50 °C e velocità di riscaldamento di 2 °C/min. Per ciascuna temperatura di reazione, la prima iniezione al GC è stata effettuata 30 minuti dopo il raggiungimento del nuovo livello termico. Per ogni temperatura sono state eseguite due analisi per verificare la stabilità del sistema alla temperatura in esame; i risultati

sono riportati come media dei due valori nel caso in cui questi erano riproducibili, negli altri casi sono riportati i valori di entrambe le analisi eseguite alla stessa temperatura.

7.3.3 – Prestazioni Catalitiche

Il comportamento catalitico dei campioni aerogel $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$, CuO-SiO_2 , Cu-SiO_2 nei confronti della reazione WGS viene descritto in termini di conversione del CO. Nonostante spesso la reazione WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) sia accompagnata da quella di metanazione ($\text{CO} + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$), per nessuno dei sistemi in esame è stata osservata la formazione di metano. Per tale motivo la conversione di CO coincide con la resa a CO_2 :

$$\text{conv. CO (mol \%)} = (n_{\text{CO reag.}} / n_{\text{CO alim.}}) \times 100 = (n_{\text{CO}_2 \text{ prod.}} / n_{\text{CO alim.}}) \times 100$$

Di seguito vengono riportati i risultati dei test catalitici ottenuti utilizzando i tre diversi catalizzatori.

7.3.3.1 – Catalizzatore $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$

Il catalizzatore aerogel d.e., che contiene nanoparticelle di Cu_2O , è stato sottoposto inizialmente ad una fase di pre-trattamento a 300 °C in flusso di N_2 . In seguito è stata eseguita un'ulteriore fase di trattamento sempre alla temperatura di 300 °C ma questa volta in aria, poiché il catalizzatore non si attivava in flusso d'azoto, presumibilmente a causa della presenza di residui organici sulla superficie dell'aerogel, che inibiscono la reazione WGS. In tabella 7.3 sono riportati i valori di conversione di CO in funzione della temperatura di reazione catalitica, eseguita nell'intervallo di temperatura tra 200 e 300 °C, e del tipo di gas utilizzato nella fase di pre-trattamento del catalizzatore.

Temperatura (°C)	Conversione di CO (%)	
	Trattamento in N_2 a 300 °C	Trattamento in Aria a 300 °C
200	0.5	2
250	1	4
300	1	7

Tab. 7.3 – Conversione di CO in funzione della temperatura di reazione, dopo trattamenti del catalizzatore d.e. in diverse atmosfere di reazione a 300 °C.

La conversione è trascurabile per il campione trattato in flusso di N₂, mentre il trattamento in aria porta ad una modesta attivazione, che non supera il 7% a 300 °C. Dopo queste prime prove esplorative insoddisfacenti, quindi, sono stati eseguiti altri due trattamenti, prima in aria al fine di eliminare completamente i residui organici presenti sulla superficie dell'aerogel, e successivamente in azoto, sempre alla temperatura di 500 °C per 6 ore, per distinguere l'effetto dell'ambiente di trattamento da quello della temperatura.

La tabella 7.4 riporta i valori di conversione di CO ottenuti in funzione della temperatura di reazione dopo queste ulteriori fasi di trattamento del catalizzatore. La figura 7.7 mostra un confronto tra i valori di conversione di CO ottenuti con le due diverse prove.

Conversione di CO (%)		
Temperatura (°C)	Trattamento in Aria a 500 °C per 6 h	Trattamento in N₂ a 500 °C per 6 h
200	25	16
250	34	24
300	38	32
350	44	39

Tab. 7.4 – Conversione di CO in funzione della temperatura di reazione, dopo trattamenti del catalizzatore d.e. in diverse atmosfere di reazione a 500 °C per 6 ore.

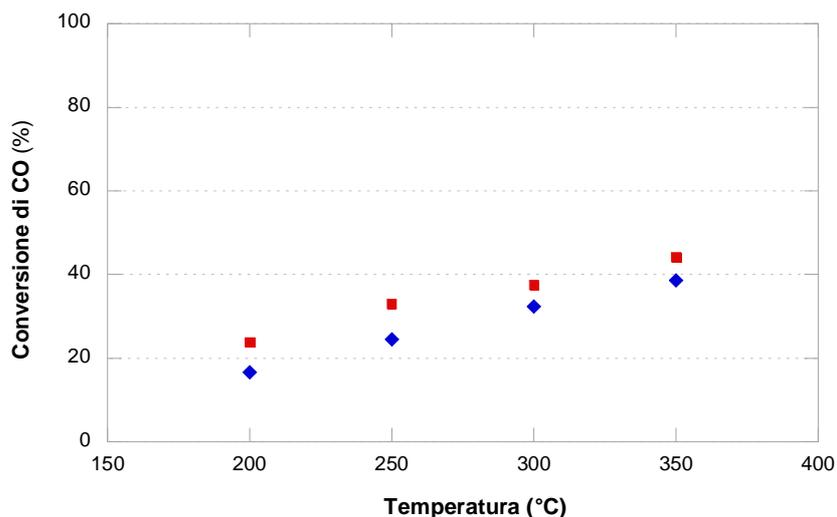


Fig. 7.7 – Confronto dei valori di conversione di CO in funzione della temperatura di reazione del catalizzatore d.e. dopo trattamenti a 500 °C. Si riportano il trattamento in aria (rosso) e in flusso di azoto (blu).

Il trattamento del catalizzatore alla temperatura di 500 °C porta a un sensibile aumento della conversione di CO, probabilmente perché a questa temperatura è possibile eliminare i residui organici presenti sulla superficie del catalizzatore aerogel dopo essiccamento supercritico. Inoltre, i valori di conversione di CO ottenuti dopo il successivo trattamento in flusso di azoto alla stessa temperatura mostrano un lieve ma apprezzabile peggioramento. Quindi, il catalizzatore è molto sensibile al trattamento a 500 °C ma mostra una certa sensibilità anche al tipo di gas utilizzato, e in particolare sembra che l'attivazione del catalizzatore richieda la presenza di un ambiente ossidante.

Le prestazioni catalitiche inferiori osservate dopo trattamento in flusso di azoto potrebbero suggerire una possibile disattivazione del catalizzatore durante l'esercizio. Pertanto, per verificare la stabilità del catalizzatore nel tempo, è stata infine eseguita una reazione catalitica, dopo ripetizione del trattamento in aria a 500 °C per 6 ore, alla temperatura costante di 200 °C, i cui risultati in funzione del tempo di reazione sono riportati in figura 7.8.

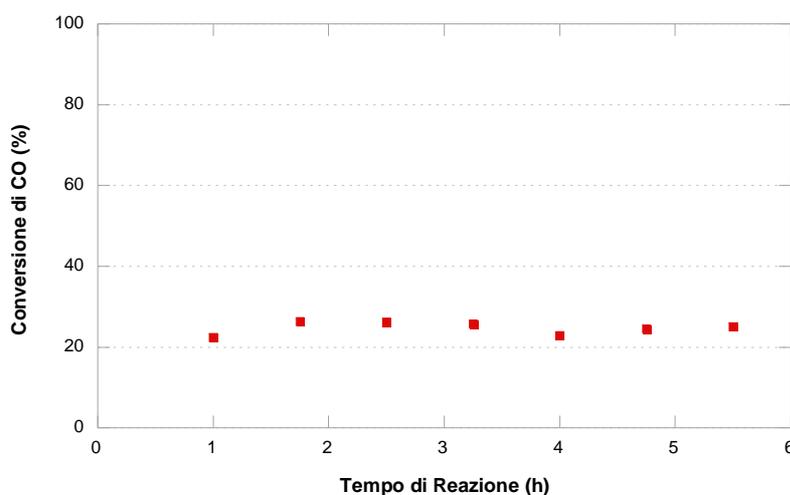


Fig. 7.8 – Valori di conversione di CO in funzione del tempo di reazione a temperatura costante di 200 °C.

I valori di conversione di CO sono tutti compresi tra 22 e 27%, dimostrando che il catalizzatore d.e. una volta attivato rimane stabile nel tempo a temperatura costante.

La figura 7.9 riporta il confronto tra il pattern XRD del catalizzatore d.e. prima e dopo la reazione WGS. Il pattern post-catalisi mostra la presenza delle fasi di rame metallico e carburo di silicio [PDF-2 card 29-1131]. Quindi durante la reazione catalitica tutto il Cu I si riduce a Cu 0; il SiC potrebbe essere un'impurezza di carborundum proveniente dal reattore nella fase di

scarico del catalizzatore. I picchi di tutte le fasi presenti sono molto stretti indice della presenza di larghe nanoparticelle, di dimensione di 42 nm nel caso della fase di rame metallico.

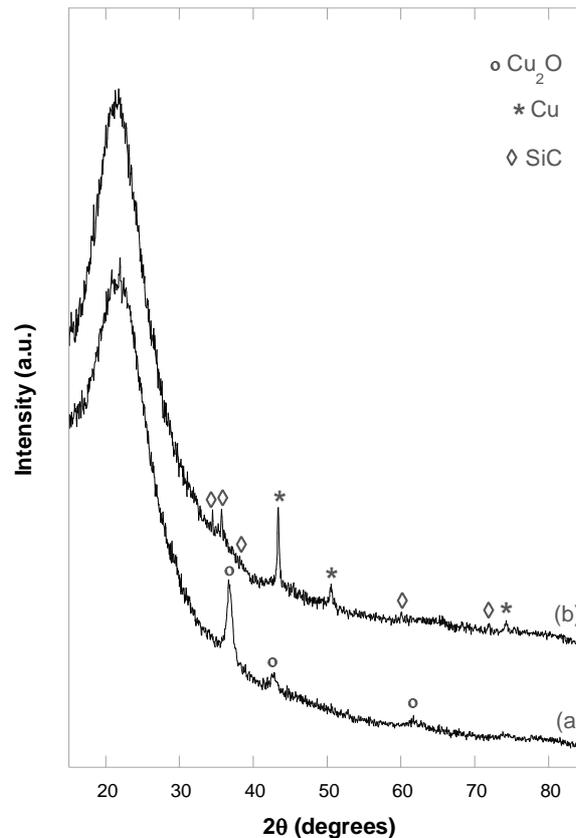


Fig. 7.9 – Confronto dei pattern XRD del catalizzatore aerogel d.e.: (a) prima della reazione WGS; (b) dopo la reazione WGS.

La figura 7.10 mostra le immagini TEM in modalità BF e DF del campione aerogel d.e. dopo reazione WGS.

L'immagine in BF, riportata in figura 7.10a, mostra la tipica struttura altamente porosa della matrice di silice aerogel, che viene mantenuta anche dopo reazione catalitica. L'immagine in DF mette in evidenza la distribuzione dei nanocristalli di rame metallico all'interno della matrice nel campione d.e. (figura 7.10b).

Dall'analisi statistica delle immagini TEM è stata ricavata la dimensione media dei nanocristalli di fase dispersa di 8 nm. Si nota che, come già riscontrato nel caso dei catalizzatori pre-catalisi, è presente una certa disomogeneità nelle dimensioni delle nanoparticelle, con la maggior parte di esse di dimensioni relativamente ridotte (8 nm) accompagnate dalla presenza di alcune nanoparticelle di dimensioni maggiori.

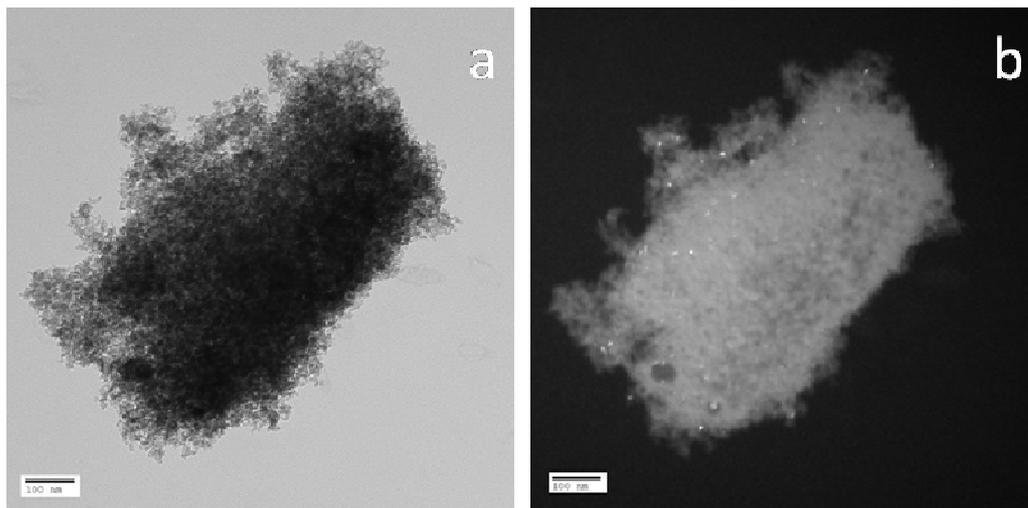


Fig. 7.10 – Immagini TEM in BF (a) e in DF (b) del catalizzatore aerogel d.e. post-catalisi.

7.3.3.2 – Catalizzatore CuO-SiO₂

Il catalizzatore aerogel TT450-1h, che contiene nanoparticelle di CuO, è stato sottoposto a pre-trattamenti in flusso d'aria a 400 °C per 6 ore. Dopo il primo trattamento la reazione catalitica ha mostrato un aumento di conversione di CO nel tempo soprattutto alla temperatura di 200 °C, come si può osservare in tabella 7.5. Per questo motivo i valori delle due prove effettuate a ciascuna temperatura in questo caso non sono stati mediati. Si può infatti notare una iniziale sensibile variazione a 200 °C e anche, più limitata a 250 °C. Visto questo risultato il campione è stato sottoposto a un secondo trattamento in aria a 400 °C per sei ore e in questo caso i valori di conversione rimangono stabili nel tempo e superiori a quelli riscontrati alle stesse temperature dopo il primo trattamento in aria. In particolare i valori di conversione sono superiori al 50% a 350 °C. Valori di conversione confrontabili sono stati ottenuti dopo altri due trattamenti del catalizzatore in aria a 400 °C per sei ore. La figura 7.11 mostra il confronto dei risultati ottenuti nelle due prove.

Temperatura (°C)	Tempo di Reazione (h)	Conversione di CO (%)	
		1° Trattamento in Aria a 400 °C per 6h	2° Trattamento in Aria a 400 °C per 6h
200	1.00	8	34
200	1.75	22	35
250	2.50	32	43
250	3.25	36	43
300	4.00	41	46
300	4.75	40	47
350	5.50	47	54
350	6.25	38	54

Tab. 7.5 – Valori della conversione di CO in funzione del tempo e della temperatura di reazione del catalizzatore TT450-1h, dopo il primo e il secondo trattamento in aria a 400 °C per 6 ore.

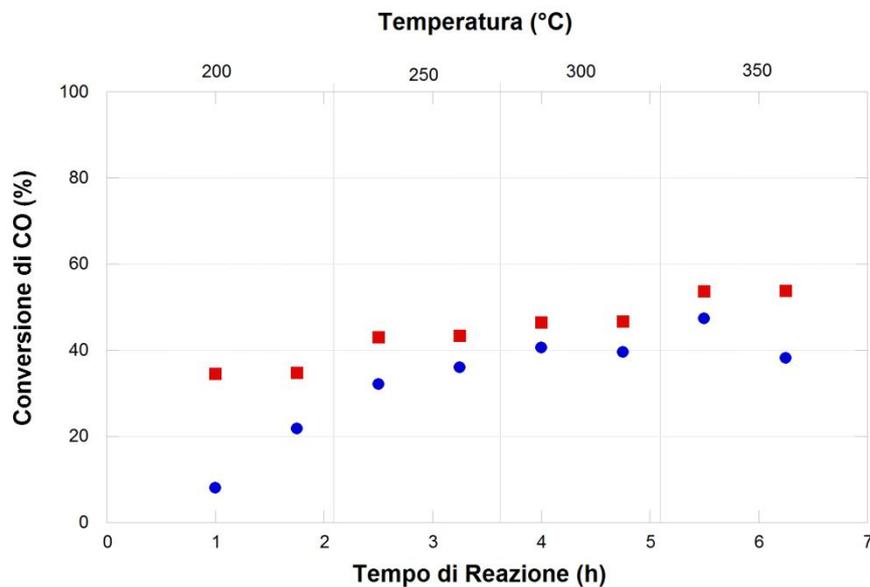


Fig. 7.11 – Valori della conversione di CO in funzione del tempo e della temperatura di reazione del catalizzatore TT450-1h, dopo il primo (blu) e il quarto trattamento (rosso) in aria a 400 °C per 6 ore.

La figura 7.12 riporta il confronto tra il pattern XRD del catalizzatore TT450-1h prima e dopo la reazione WGS. Il pattern post-catalisi mostra la presenza delle sole fasi di Cu₂O e Cu, indicando che durante la reazione catalitica tutto il Cu II si riduce a Cu₀ e Cu I. Si può inoltre notare che i picchi attribuibili alla fase Cu₂O sono molto più larghi di quelli della fase ridotta, le cui particelle crescono sensibilmente. In particolare le dimensioni medie calcolate dalla formula di Scherrer sono di 7 nm per la fase Cu₂O e di 39 nm per la fase di rame metallico.

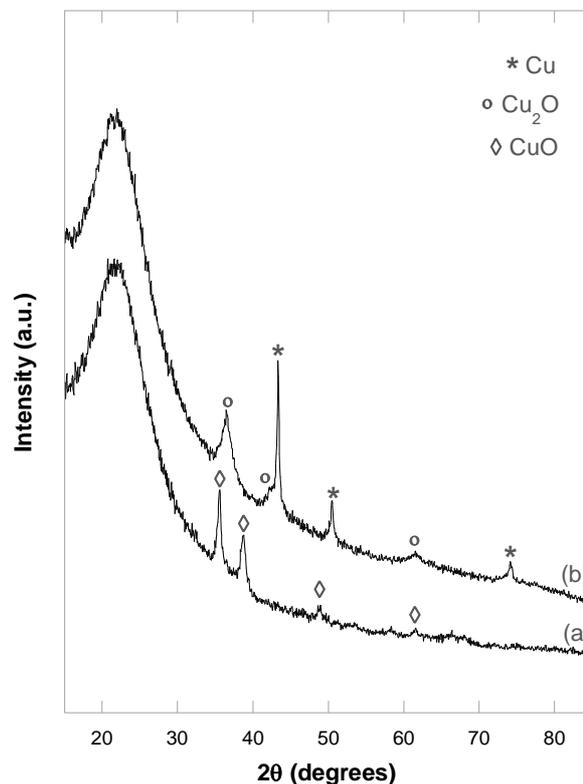


Fig. 7.12 – Confronto dei pattern XRD del catalizzatore aerogel TT450-1h: (a) prima della reazione WGS; (b) dopo la reazione WGS.

La figura 7.13 mostra le immagini TEM in modalità BF e DF del campione aerogel TT450-1h dopo reazione WGS.

L'immagine in BF, riportata in figura 7.13a, conferma la struttura altamente porosa della matrice di silice aerogel. L'immagine in DF mette in evidenza la distribuzione dei nanocristalli di Cu₂O e Cu all'interno della matrice nel campione TT 450-1h (figura 7.13b).

Dall'analisi statistica delle immagini TEM in DF è stato ricavato un valore per la dimensione media dei nanocristalli di fase dispersa di 7 nm, che sono confrontabili con il valore ricavato dalla formula di Scherrer per la fase Cu₂O.

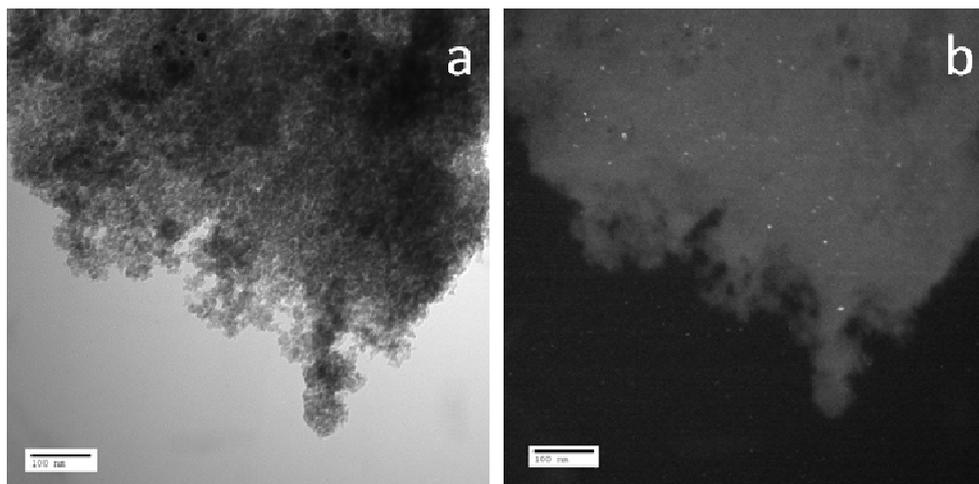


Fig. 7.13 – Immagini TEM in BF (a) e in DF (b) del catalizzatore aerogel TT450-1h post-catalisi.

7.3.3.3 – Catalizzatore Cu-SiO₂

Il catalizzatore aerogel TT800-2h-H₂, che contiene nanoparticelle di Cu, è stato sottoposto inizialmente a un pre-trattamento in flusso di azoto a 500 °C per 6 ore. Poiché i valori di conversione di CO ottenuti sono risultati trascurabili, sono state eseguite due prove catalitiche una di seguito all'altra, ciascuna dopo un trattamento in aria sempre a 500 °C. In tabella 7.6 sono riportati i valori di conversione di CO in funzione della temperatura di reazione catalitica, dopo i suddetti trattamenti.

Temperatura (°C)	Conversione di CO (%)		
	Trattamento in N ₂ a 500 °C per 6h	1° Trattamento in Aria a 500 °C per 6h	2° Trattamento in Aria a 500 °C per 6h
200	0.5	4	4
200		3	7
250	0.5	7	14
250		9	10
300	1	9	12
300		9	10
350	1	12	14
350		10	13

Tab. 7.6 – Valori della conversione di CO in funzione della temperatura di reazione catalitica del catalizzatore TT800-2h-H₂, dopo il primo e il secondo trattamento in aria alla temperatura di 500 °C per 6 ore.

I valori di conversione di CO ottenuti dopo i trattamenti in aria, pur comunque modesti, risultano più elevati di quelli ottenuti dopo trattamento in flusso di azoto. In particolare si nota un lieve aumento dei valori di conversione di CO dopo il secondo trattamento in aria, che nel contempo mostra un livellamento nei valori di conversione all'aumentare della temperatura di reazione. Questo andamento potrebbe essere dovuto a due effetti contrastanti: un aumento di conversione normalmente atteso con l'aumento della temperatura e una disattivazione nel tempo.

Al fine di studiare la stabilità del catalizzatore in funzione del tempo e verificare l'ipotesi appena menzionata, sono state eseguite due nuove reazioni catalitiche alla temperatura costante di 200 °C, ciascuna dopo trattamento in aria a 500 °C per sei ore. I valori di conversione di CO ottenuti in funzione del tempo di reazione, alla temperatura di 200 °C, sono riportati in tabella 7.7. Il confronto dei risultati ottenuti dopo il terzo e il quarto trattamento in aria a 500 °C per sei ore è riportato in figura 7.14.

Conversione di CO (%)		
Tempo di Reazione (h)	3° Trattamento in Aria a 500 °C per 6h	4° Trattamento in Aria a 500 °C per 6h
1.00	4	3
1.75	12	13
2.50	9	13
3.25	7	10
4.00	6	9
4.75	5	9
5.50	3	8
6.25	4	8

Tab. 7.7 – Valori della conversione di CO in funzione del tempo di reazione del catalizzatore TT 800-2h-H₂, alla temperatura costante di 200 °C, dopo il terzo e il quarto trattamento in aria alla temperatura di 500 °C per 6 ore.

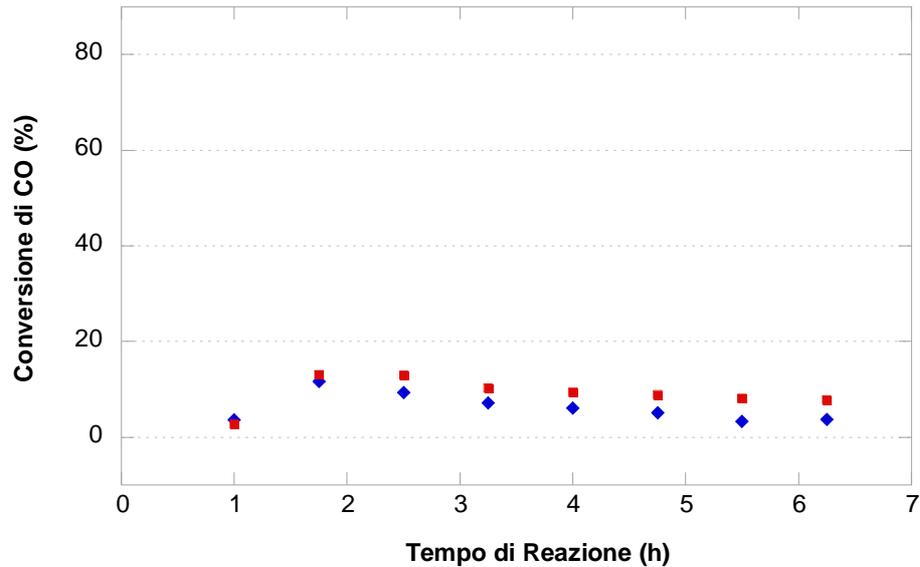


Fig. 7.14 – Valori della conversione di CO in funzione del tempo di reazione del catalizzatore TT 800-2h-H₂, alla temperatura costante di 200 °C, dopo il terzo (in blu) e il quarto trattamento in aria (in rosso) alla temperatura di 500 °C per 6 ore.

Si nota che i valori di conversione di CO aumentano sino a 1.75 h per poi decrescere, dimostrando che il catalizzatore si disattiva nel tempo.

Dopo queste prove esplorative insoddisfacenti, si è deciso di effettuare un'ulteriore prova catalitica dopo aver sottoposto il catalizzatore ad un'altro trattamento condotto in aria a 500 °C per sei ore.

Come riscontrabile dalla figura 7.15, dove è riportato il confronto tra quest'ultimo quinto trattamento (tabella 7.8) e il secondo (tabella 7.6), si nota che a bassa temperatura i valori di conversione di CO sono notevolmente peggiorati, mentre a temperature superiori, dopo il quinto trattamento, anziché osservare il livellamento riscontrato dopo il secondo trattamento, i valori di conversione mostrano l'usuale aumento con la temperatura, anche se sembra osservarsi a tutte le temperature una lieve diminuzione nel tempo.

Conversione di CO (%)				
Temperatura (°C)	Tempo di Reazione (h)	5° Trattamento in Aria a 500 °C per 6h	Trattamento in H ₂ a 500 °C per 6h	Trattamento in N ₂ a 500 °C per 6h
200	1.00	1	7	6
200	1.75	1	11	2
250	2.50	15	15	3
250	3.25	14	13	2
300	4.00	17	16	4
300	4.75	16	15	3
350	5.50	24	21	6
350	6.25	23	20	6

Tab. 7.8 – Valori della conversione di CO in funzione del tempo e della temperatura di reazione del catalizzatore TT800-2h-H₂, dopo quinto trattamento in aria, trattamento in flusso di H₂ e trattamento in flusso di N₂, alla temperatura di 500 °C per 6 ore.

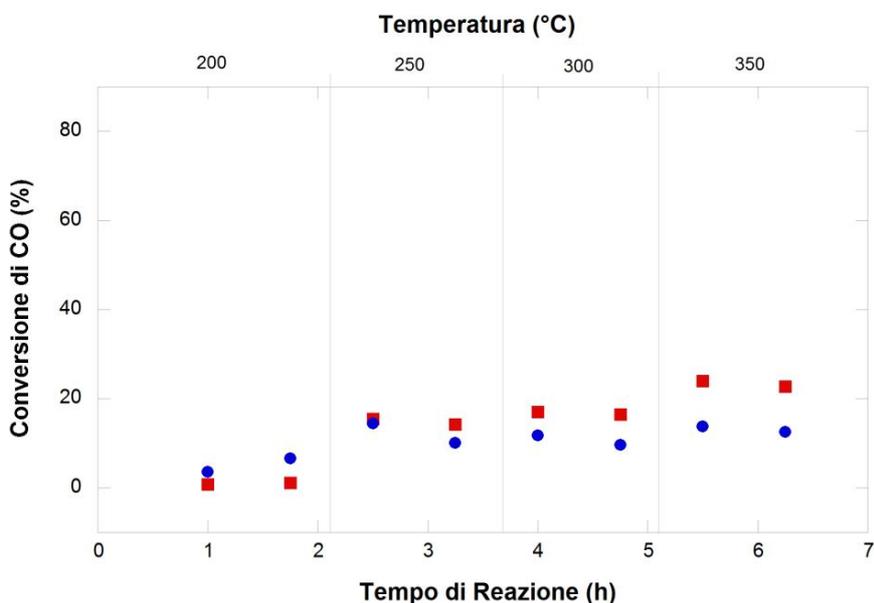


Fig. 7.15 – Valori della conversione di CO in funzione del tempo e della temperatura di reazione del catalizzatore TT800-2h-H₂, dopo quinto (rosso) e secondo (blu) trattamento in aria, alla temperatura di 500 °C per sei ore.

Infine, si è deciso di effettuare due nuove prove catalitiche dopo aver sottoposto il catalizzatore a trattamenti tutti condotti a 500 °C per sei ore ma in atmosfere diverse: un trattamento in flusso di idrogeno e un trattamento in flusso di azoto. In tabella 7.8 sono riportati i valori di conversione di CO in funzione del tempo e della temperatura di reazione, eseguita fino a 350 °C, dopo i due suddetti trattamenti.

In figura 7.16 è riportato il confronto dei valori di conversione in funzione del tempo e della temperatura di reazione dopo il quinto trattamento in aria, successivo trattamento in flusso di idrogeno e infine il trattamento in flusso di azoto.

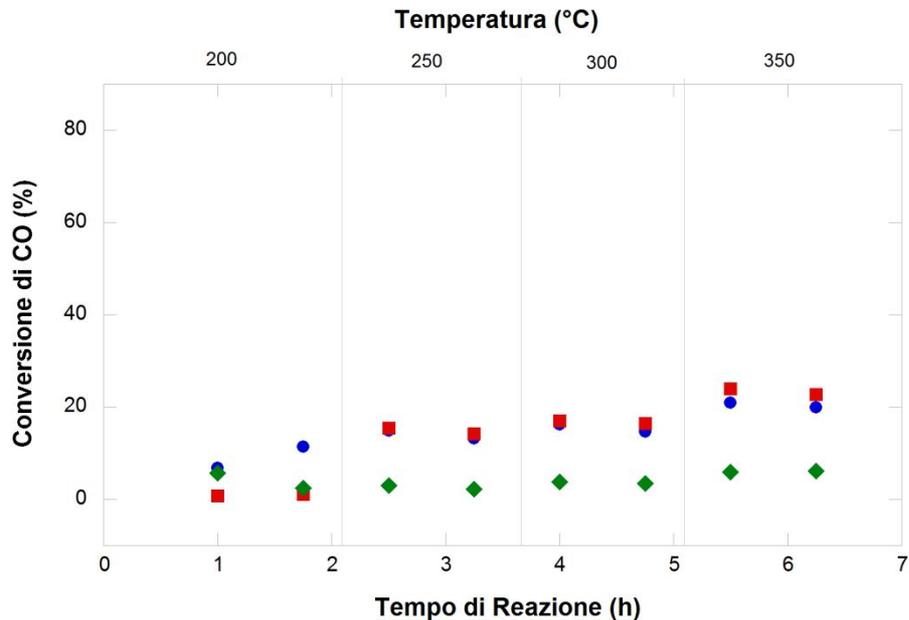


Fig. 7.16 – Valori della conversione di CO in funzione del tempo e della temperatura di reazione del catalizzatore TT800-2h-H₂, dopo quinto trattamento in aria (rosso), dopo trattamento in flusso di H₂ (blu), e dopo trattamento in flusso di N₂ (verde), alla temperatura di 500 °C per sei ore.

Il successivo trattamento in flusso di idrogeno mostra un miglioramento ma solo alle temperature più basse e una disattivazione a temperature più alte. Dopo l'ultimo trattamento in flusso di azoto sono stati ottenuti valori di conversione piuttosto bassi ma comunque più elevati rispetto a quelli ottenuti dopo il primo trattamento in flusso di azoto iniziale (tabella 7.6), dimostrando che i diversi trattamenti effettuati in precedenza hanno avuto un effetto positivo sul risultato finale.

La figura 7.17 riporta il confronto tra il pattern XRD del catalizzatore TT800-2h-H₂ prima e dopo la reazione WGS. Il pattern post-catalisi mostra che è ancora presente il rame sottoforma metallica accompagnato dalla fase Cu₂O, dimostrando che parte del Cu 0 si è ossidata a Cu I. Inoltre, le dimensioni medie calcolate dalla formula di Scherrer sono di 14 nm per la fase Cu₂O e di 25 nm per la fase di rame metallico. Quest'ultimo valore è significativamente inferiore rispetto a quello di 49 nm riscontrato nel catalizzatore pre-catalisi (tabella 7.1).

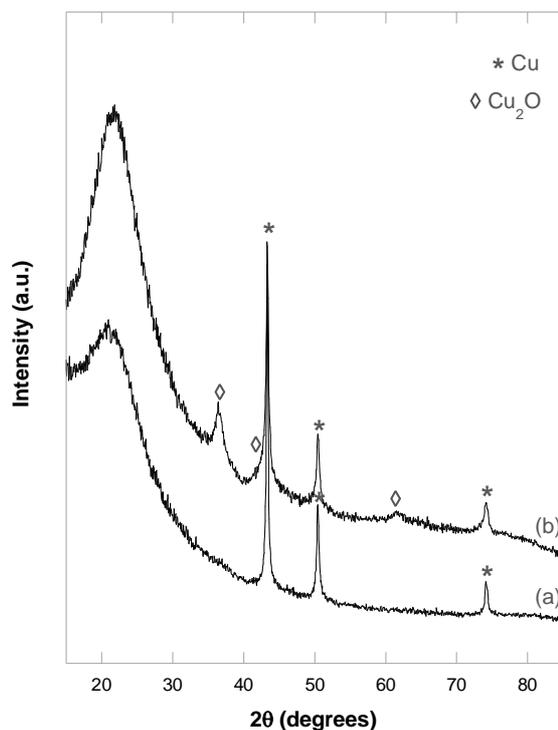


Fig. 7.17 – Confronto dei pattern XRD del catalizzatore aerogel TT800-2h-H₂: (a) prima della reazione WGS; (b) dopo la reazione WGS.

La figura 7.18 mostra le immagini TEM in modalità BF e DF del campione aerogel TT800-2h-H₂ dopo reazione WGS.

L'immagine in BF, riportata in figura 7.18a, mostra la struttura altamente porosa della matrice di silice aerogel. L'immagine in DF mette in evidenza la distribuzione dei nanocristalli di Cu₂O e Cu all'interno della matrice nel campione TT800-2h-H₂ (figura 7.18b).

Dall'analisi statistica delle immagini TEM in DF è stata ricavata la dimensione media dei nanocristalli di fase dispersa di 9 nm.

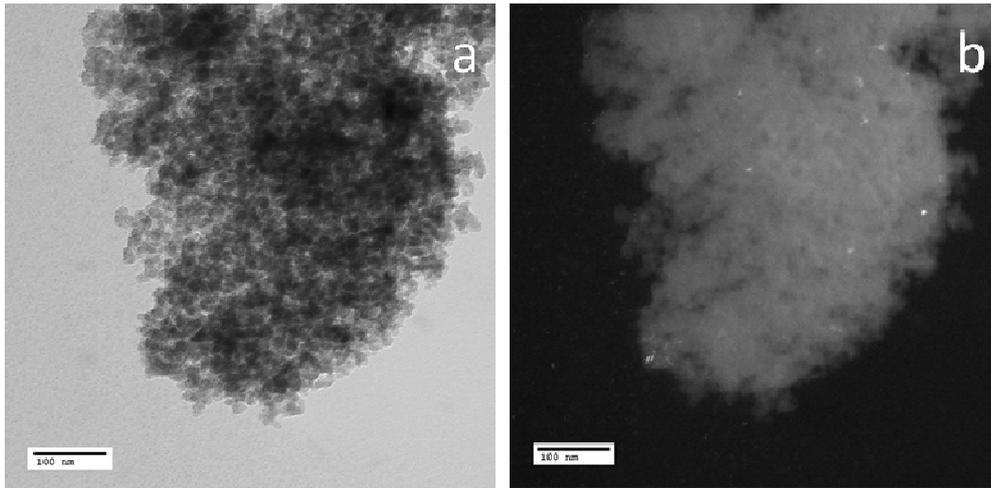


Fig. 7.18 – Immagini TEM in BF (a) e in DF (b) del catalizzatore aerogel TT800-2h-H₂ post-catalisi.

L'insieme delle prove catalitiche condotte su questo campione accompagnate dal pattern XRD post-catalisi consentono di fare delle ipotesi sul meccanismo di funzionamento del catalizzatore. Nonostante la fase cataliticamente è nota essere il Cu metallico, i trattamenti in aria sono quelli che risultano necessari per ottenere valori di conversione soddisfacenti. Questo fatto sembra legato ad una migliore dispersione della fase ossidata, che verosimilmente viene ridotta in situ durante l'esercizio, mantenendo dimensioni ridotte rispetto alle dimensioni delle nanoparticelle ridotte iniziali. Il continuo miglioramento con il ripetersi dei trattamenti in aria sembra indicare che si ottenga un sistema sempre più disperso e sempre più stabile strutturalmente. I trattamenti nelle altre atmosfere portano a un peggioramento come conseguenza di un peggioramento della dispersione.

Questo quadro è confermato anche dai risultati ottenuti sugli altri due campioni. In particolare è confermato che l'ambiente di reazione è riducente e porta alla formazione di rame metallico in entrambi i casi e le fasi ossidate risultano sempre più disperse.

CONCLUSIONI

La metodica sol-gel impiegata in questo lavoro di tesi è risultata essere altamente versatile e particolarmente adatta per la preparazione di nanocompositi aerogel $MFe_2O_4-SiO_2$ ($M = Co, Ni, Mn, Zn$), $NiCo_2O_4-SiO_2$, $Fe/Mo-SiO_2$, $CuO-SiO_2$, Cu_2O-SiO_2 e $Cu-SiO_2$ altamente porosi con contenuto di fase dispersa variabile. La procedura sol-gel è basata sulla co-idrolisi e co-gelazione dei precursori della silice e della fase dispersa, condizioni che consentono una elevata omogeneità in termini di distribuzione della fase dispersa e composizione chimica del nanocomposito finale. Inoltre, la procedura risulta facilmente riproducibile ed ha brevi tempi di gelazione grazie all'uso dell'urea come catalizzatore che permette un controllo sul processo di sintesi, favorendo la gelazione ma evitando la precipitazione degli idrossidi. Tuttavia nel caso della preparazione dei nanocompositi $Fe/Mo-SiO_2$ sono state riscontrate alcune difficoltà dovute alla scarsa solubilità dei precursori di molibdeno nell'ambiente di reazione sol-gel adottato. Per favorire la solubilizzazione del precursore di molibdeno nell'ambiente di reazione sono stati usati due agenti complessanti, il dimetilformammide (DMF) e l'acido etilendiamminotetraacetico (EDTA), accompagnati da ulteriori modifiche alla sintesi quali la riduzione della quantità di etanolo utilizzata, la variazione della temperatura di sintesi, e la pre-solubilizzazione dei sali precursori nella soluzione gelificante di urea. Nonostante in nessuna sintesi sia stato possibile ottenere un gel perfettamente omogeneo, quindi una totale solubilizzazione del precursore di Mo, nella maggior parte dei casi sono stati ottenuti campioni con la morfologia tipica degli aerogel altamente porosi.

La caratterizzazione dettagliata dei nanocompositi aerogel è stata eseguita utilizzando un approccio multi tecnica, mediante Diffrazione di Raggi X (XRD), Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM) e fisisorbimento di azoto a 77 K. A queste tecniche più convenzionali è stato affiancato uno studio strutturale e/o magnetico più approfondito mediante Spettroscopia di Assorbimento di Raggi X (XAS), Spettroscopia Mössbauer e Magnetometria SQUID.

La caratterizzazione morfologica e strutturale indica che l'omogeneità composizionale, la dimensione dei cristalliti e la porosità sono controllati dai parametri della preparazione sol-gel.

La caratterizzazione, in funzione dei trattamenti termici dei campioni contenenti nanoparticelle di ferrite ha mostrato che la formazione della fase nanocristallina avviene a temperature superiori a 750°C, alle quali viene mantenuta l'elevata porosità tipica degli aerogel.

Nel caso dei nanocompositi $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, i nanocristalli di fase dispersa subiscono una crescita limitata durante i trattamenti termici e risultano ben distribuiti all'interno della matrice anche dopo trattamenti ad alte temperature. Infatti, la dimensione media dei nanocristalli varia da 5 a 11 nm, all'aumentare della temperatura del trattamento termico mantenendo un alto volume dei pori.

Nel caso dei nanocompositi $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ (M = Co, Ni, Mn), la dimensione media dei nanocristalli di ferrite al 13% in peso si aggira tra i 9 e i 13 nm, valori leggermente superiori rispetto a quelli ottenuti nei campioni al 10% in peso precedentemente studiati, confermando che all'aumentare del carico di fase dispersa aumentano le dimensioni delle nanoparticelle.

Per quanto riguarda i nanocompositi $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$, la formazione dei nanocristalli di cobaltite avviene mediante trattamenti termici differenti da quelli usualmente impiegati per ottenere la crescita delle nanoparticelle di ferrite. Infatti le nanoparticelle di NiCo_2O_4 , con dimensioni medie dei nanocristalli di 4-5 nm, si formano sottoponendo il campione aerogel a un trattamento di riduzione in flusso di H_2 a 800 °C, seguito da un trattamento in aria a 450 °C.

Nel caso dei nanocompositi CuO-SiO_2 , $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2$ e Cu-SiO_2 si ottiene una diversa fase dispersa in funzione del trattamento termico. Infatti, già dopo essiccamento supercritico e dopo trattamento termico a bassa temperatura, sono presenti due fasi di rame ben definite, ovvero il Cu_2O e il CuO rispettivamente, mentre dopo trattamento di riduzione in flusso di H_2 a 800 °C si forma la fase di Cu metallico. In particolare, le dimensioni medie dei cristalliti aumentano all'aumentare della temperatura di trattamento nel passare dalla fase Cu_2O , a quella CuO e infine a quella Cu .

La caratterizzazione mediante XAS, ha consentito, nel caso dei nanocompositi con nanoparticelle di ferrite e cobaltite con struttura a spinello, di determinare la distribuzione dei cationi nei siti tetraedrici ed ottaedrici nella struttura. La distribuzione dei cationi nei siti della struttura a spinello delle nanoparticelle di ferrite di zinco e della cobaltite di nichel è stata determinata tramite il fit dei dati EXAFS e confrontata con la distribuzione in campioni di riferimento in forma massiva.

Nel caso dei nanocompositi $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ le misure EXAFS e XANES hanno dimostrato una variazione del grado di inversione durante la crescita delle nanoparticelle di ferrite di zinco all'interno della matrice di silice aerogel. Il grado di inversione diminuisce all'aumentare della dimensione delle nanoparticelle, non arrivando mai a 0, come nella ferrite di zinco bulk. I valori sono infatti di 0.41 per nanoparticelle da 4.7 nm ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-1h), 0.29 per nanoparticelle da 8 nm ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT750-6h), e 0.21 per nanoparticelle da 11 nm ($\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ TT900-1h). Questi risultati, che sono in accordo con precedenti studi su nanoparticelle di ferrite di Zn non-supportate, suggeriscono che la variazione del grado di inversione con la dimensione delle particelle sia una caratteristica intrinseca della ferrite di zinco e non viene influenzata dalla presenza della matrice di silice che tiene le nanoparticelle separate.

Nel caso del nanocomposito $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ le misure EXAFS hanno confermato che la struttura della cobaltite di nichel è uno spinello completamente invertito, come la cobaltite bulk. In accordo con questa distribuzione, i cationi Co^{3+} sono ugualmente distribuiti tra siti tetraedrici e ottaedrici e tutti i cationi Ni^{2+} occupano siti ottaedrici.

Per quanto riguarda i nanocompositi aerogel $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) col 10% in peso di fase dispersa, la spettroscopia Mössbauer ha indicato che l'ordine magnetico è fortemente influenzato dallo ione bivalente nelle ferriti nanocristalline. In particolare, il fitting degli spettri Mössbauer ha indicato che a temperatura ambiente il campione $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ è superparamagnetico, il campione $\text{MnFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ è altamente bloccato (circa al 70%) e il campione di $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ è quasi completamente bloccato.

I risultati relativi alla produzione di CNT effettuati mediante CCVD hanno indicato che, tra i nanocompositi aerogel $\text{MFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) col 13% in peso di fase di ferrite, l'unico catalizzatore risultato essere particolarmente attivo è il $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$. La caratterizzazione eseguita mediante TEM ha mostrato infatti l'elevata quantità e qualità di nanotubi prodotti, di tipo "multi wall" con distribuzione del diametro dei nanotubi molto omogenea. In particolare, si è notato che all'aumentare della temperatura di reazione il diametro medio dei nanotubi diminuisce, e a temperature superiori ai 550 °C si ha la formazione di carbonio amorfo tra i prodotti dei test catalitici. L'analisi TEM ha altresì indicato la presenza delle particelle di catalizzatore all'interno dei nanotubi, che diffondono e si allontanano dal supporto di silice alimentando la crescita del tubo. Inoltre, le misure XRD hanno confermato che durante la produzione dei nanotubi la fase di ferrite di nichel viene ridotta con formazione di lega FeNi,

che risulta essere la fase cataliticamente attiva.

Al fine di evidenziare il contributo del nichel sull'attività catalitica, sono state effettuate prove catalitiche per la produzione di CNT anche sul nanocomposito $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$. Risultati preliminari eseguiti sul campione ridotto in flusso di H_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ (TT800- H_2), ovvero quello dove sono presenti nanoparticelle della lega che agisce direttamente come fase cataliticamente attiva, indicano che l'attività non è particolarmente rilevante. Tuttavia, la caratterizzazione eseguita mediante TEM ha confermato una discreta quantità di nanotubi di carbonio di tipo "multi wall", morfologicamente di qualità discreta, ma non lunghi e con distribuzione del diametro non del tutto omogenea.

Tra i catalizzatori aerogel Fe/Mo-SiO_2 , i risultati dei test catalitici per la produzione di CNT mediante CCVD hanno indicato una buona attività catalitica per i campioni FeMo_3 , FeMo_6 e FeMo_{10} ridotti in flusso di idrogeno a $800\text{ }^\circ\text{C}$ che forniscono rese abbastanza elevate. La caratterizzazione TEM ha mostrato che i nanotubi prodotti sono di qualità soddisfacente anche se con una distribuzione del diametro non del tutto omogenea. L'analisi termica ha confermato la presenza dei CNT, mentre la frazione di carbonio amorfo è trascurabile, in quanto si osserva la decomposizione del carbonio a temperature superiori ai $400\text{ }^\circ\text{C}$. L'analisi XRD del prodotto dei test catalitici ha mostrato la presenza del Fe metallico e di Mo sottoforma di carburo. Dopo il processo catalitico CCVD non si riscontra quindi la presenza di Mo metallico che insieme al Fe dovrebbe essere la fase cataliticamente attiva. Presumibilmente lo stesso processo di formazione dei nanotubi di carbonio dà luogo alla formazione del carburo di Mo presente nel prodotto finale.

I test catalitici effettuati nei confronti della reazione WGS mostrano che tutti i catalizzatori aerogel contenenti rame sono attivi. Tra questi, il catalizzatore migliore è il nanocomposito trattato termicamente a $450\text{ }^\circ\text{C}$, ossia quello contenente come fase dispersa CuO . Dopo diverse fasi di attivazione del catalizzatore in aria sono stati ottenuti valori di conversione di CO superiori al 50% e il catalizzatore risulta stabile nel tempo a temperatura costante. Il catalizzatore ottenuto dopo essiccamento supercritico, contenente Cu_2O come fase dispersa, ha fornito valori di conversione più bassi probabilmente a causa della presenza dei residui organici sulla superficie del catalizzatore aerogel che inibiscono la reazione catalitica di WGS. Il catalizzatore aerogel contenente Cu metallico invece è risultato essere poco attivo e inoltre non

stabile nel tempo. In tutti i casi è confermato che l'ambiente di reazione è riducente e porta alla formazione di rame metallico mentre le fasi ossidate risultano sempre più disperse. La fase ridotta è quindi la fase cataliticamente attiva, ma è necessario che venga ridotta in situ durante la reazione catalitica, mantenendo dimensioni ridotte rispetto alle dimensioni della fase ridotta ottenuta per trattamento ex-situ dal catalizzatore.

Bibliografia

1. Komarneni S., *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2, 1219
2. Newnham R.E., McKinstry S.E., Ikaia H., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1990**, 175, 161
3. Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-gel Science*; Academic Press, San Diego, **1990**
4. Hüsing N., Schubert U., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **1998**, 37, 22
5. Pierre A.C., Pajonk G.M., *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 4243
6. Moreno E.M., Zayat M., Morales M.P., Serna C.J., Roig A., Levy D., *Langmuir*, **2002**, 18, 4972
7. Casula M.F., Corrias A., Paschina G., *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1505
8. Casula M.F., Corrias A., Paschina G., *J. Non-Cryst. Solids*, **2001**, 293-295, 25
9. Casula M.F., Corrias A., Paschina G., *J. Mater. Res.*, **2000**, 15, 2187
10. Casula M.F., Loche D., Marras S., Paschina G., Corrias A., *Langmuir*, **2007**, 23, 3509-3512
11. Congiu F., Concas G., Ennas G., Falqui A., Fiorani D., Marongiu G., Marras S., Spano G., Testa A.M., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 272, 1561
12. Hutlova A., Niznansky D., Rehspringer J.L., Estournes C., Kurmoo M., *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 1622
13. Mathew D.S., Juang R.S., *Chem. Eng. J.*, **2007**, 129, 51
14. Han D.H., Luo H.L., Yang Z.J., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1996**, 161, 376
15. Kryder M.H., *MRS Bull.*, **1996**, 21, 17
16. Tae-Jong Y., Jun Sung K., Byung Geol K., Kyeong Nam Y., Myung-Haing C., Jin-Kyu L., *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2005**, 44, 1068
17. Haefeli U., Schuett W., Teller J., Zborowski M., *Eds. Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers*, Plenum, New York, **1997**
18. Cunningham C.H., Arai T., Yang P.C., McConnell M.V., Pauly J.M., Connolly S.M., *Magn. Reson. Med.*, **2005**, 53, 999
19. Giri A.K., Pellerin K., Pongsaksawad W., Sorescu M., Majetich S.A., *IEEE T. Magn.*, **2000**, 36, 3029
20. Raj K., Moskowitz R., Casciari R., *J. Magn. Magn. Mater.*, **1995**, 149, 174
21. Altavilla C., Sarno M., Ciambelli P., *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 4851-4858
22. Khedr M.H., Bahgat M., Abdel-Moaty S.A., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2009**, 84, 117-123

23. Li S., Li A., Krishnamoorthy S., Iglesia E., *Catal. Lett.*, **2001**, 77 (4), 197-205
24. Li S., Krishnamoorthy S., Li A., Meitzner G.D., Iglesia E., *J. Catal.*, **2002**, 206, 202-217
25. Lin M.G., Fang K.G., Li D.B., Sun Y.H., *Acta Phys-Chim Sin*, **2008**, 24 (5), 833- 838
26. Wanga H., Yanga Y., Xua J., Wanga H., Dinga M., Li Y., *J. of Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, 326, 29-40
27. Tirosh E., Shemer G., Markovich G., *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 465
28. Ivanov V., Nagy J.B., Lambin P., Lucas A., Zhang X.B., Zhang X.F., Bernaerts D., Van Tendenloo G., Amelinckx S., Van Landuyt J., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 223, 329
29. Chen C.S., Lai T.W., Cheng W.H., Lin S.S., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**, 257, 97-106
30. Chen C.S., Lin J.H., Lai T.W., Li B.H., *J. Cat.*, **2009**, 263, 155-166
31. Chen C.S., Lai T.W., Chen C.C., *J. Cat.*, **2010**, 273, 18-28
32. Bartolomew C.H., Farrauto R.J., in: C.H. Bartolomew, R.J. Farrauto (Eds.), *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Wiley, Hoboken, NJ, **2006**
33. Larminie J., Dicks A.L., *Fuel Cell Systems Explained*, Wiley, New York, **2000**
34. Baujura R.A., *Fuel cells: simple solutions in a complicated world*, in: *Proceedings of the Joint DOE/EPRI/GRI Review Conference on Fuel Cell Technology*, Chicago, IL, **1999**
35. Chalk S.G., Miller J.F., Wagner F.W., *J. Power Sources*, **2000**, 86, 40-51
36. Milliken J., *Transportation fuel cell program*, in: *Proceedings of the Annual National Laboratory R&D Meeting of DOE Fuel Cells for Transportation Program*, Tri-Cities, WA, **2000**
37. Koningsberger D.C., Prinz R., *X-ray Absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Wiley, New York, **1988**
38. Tang Z. X., Sorensen C. M., Klabunde K. J., Hadjipanayis G. C., *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, 67, 3602
39. Toledo-Antonio J.A., Nava N., Martinez M., Bokhimi X., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2002**, 234, 137
40. Silva J.B., Diniz C.F., Lago R.M., Mohallem N.D.S., *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 348, 201
41. Falqui A., D. Loche, M.F. Casula, A. Corrias, D. Gozzi, and A. Latini, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2010**, 11, 2215-2225
42. Vanyorek L., Loche D., Katona H., Casula M.F., Corrias A., Kónya Z., Kukovecz Á., Kiricsi I., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 5894-5902
43. Deng W.Q., Xu X., and Goddard W.A., *Nano Lett.*, **2004**, 4 (12), 2331-2335

44. Hafner J.H., Bronikowsky M.J., Azamian B.R., Nikolaev P., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296, 195-203
45. Zheng B., Li Y., Liu J., *Appl. Phys. A*, **2002**, 74, 345-348
46. Pèrez-Mendoza M., Vallès C., Maser W.K., Martinez M.T. and Benito A.M.; *Nanotechnology*, **2005**, 16, S224–S229
47. Ennas G., Casula M.F., Piccaluga G., Solinas S., Morales M.P., Serna C.J., *J. Mater. Res.*, **2002**, 17, 590
48. Piccaluga G., Corrias A., Ennas G., Musinu A., *Sol-Gel preparation and Characterization of Metal-Silica and Metal Oxide-Silica Nanocomposites*, Material Research Foundation Vol. 13, Trans Tech Publications Ltd., Uetikon, Switzerland, **2000**
49. Ennas G., Musinu A., Piccaluga G., Zedda D., Gatteschi D., Sangregorio C., Stanger J. L., Concas G., Spano G., *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 495
50. Ennas G., Falqui A., Marras S., Sangregorio C., Marongiu G., *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 5659
51. Prassas M., Phalippou J., Zarzycki J., *J. Mater. Sci.*, **1984**, 19, 1656
52. Cannas C., Casula M.F., Concas G., Corrias A., Gatteschi D., Falqui A., Musinu A., Sangregorio C., Spano G., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 3180
53. Macêdo M.I.F., Osawa C.C., Bertran C.A., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2004**, 30, 135
54. Vasquez-Vasquez C., Blanco M.C., Lopez-Quintela M.A., Sanchez R.D., Rivas J., Oseroff S.B., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 991
55. Loche D., Casula M.F., Falqui A., Marras S. and Corrias A.; *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2010**, 10, 1008-1016
56. West A.R., *Basic Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1999**
57. Pecharsky V. K., Zavalij P. Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer, New York, **2009**
58. PDF-2 File, JCPDS International Centre for Diffraction Data, 1601 Park Lane, Swarthmore, USA
59. Klug H.P., Alexander L.E., *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, **1974**
60. Brunauer S., Deming L.S., Deming W.S., Teller E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1723
61. Sing K.S.W., Everett D.H., Hault R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., *Pure & Appl. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309

62. De Boer J.H., *The Structure and Properties of Porous Materials*, ed. Everett D.H., Stone F.S., Butterworths, London, **1958**
63. Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, 2nd edn., **1982**
64. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309
65. Barret E.P., Joiner L.G., Halenda P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373
66. Catlow C.R.A., Greaves G.N., *Applications of synchrotron radiation*, Blackie, New York, **1990**
67. Klementiev K.V., *Appl. Phys.*, **2001**, 34, 209
68. Tomic S., Searle B.G., Wander A., Harrison N.M., Dent A.J., Mosselmans J.F.W., Inglesfield J.E., CCLRC Technical Report; DLTR-2005-001, ISSN 1362-0207, **2005**
69. Gurman S.J., Binsted N., Ross I., *J. Phys. C*, **1984**, 17, 143
70. Von Barth U., Hedin L., *J. Phys. C*, **1972**, 5, 1629
71. Crozier E.D., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **1997**, 133, 134
72. Bianconi A., *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, Prinz R., Koningsberger D.C., Wiley, **1988**, New York, Chapter 11
73. Grunes L. A., *Phys. Rev. B*, **1983**, 27, 2111.
74. Néel L., *Adv. Phys.*, **1955**, 4, 191.
75. Brown W.F. Jr., *J. Appl. Phys.*, **1959**, 30, 130.
76. Dormann J. L., Fiorani D., Tronc E., *Adv. Chem. Phys.*, **1997**, 98, 283.
77. Concas G., Congiu F., Spano G., Bettinelli M., Speghini A., Flint C. D., *Zeitschrift für Naturforschung. A, A Journal of Physical Sciences*, **2001**, 56, 789-793
78. Iijima S., *Nature*, **1991**, 354, 56-58
79. Buongiorno-Nardelli M., Brabec., *Phys. Rev. Lett.*, **1998**, 80, 313
80. Terranova M.L., Sessa V., Rossi M., *Chem. Vapor Depos.*, **2006**, 12, 315-325
81. Oncel C., Yurum Y., *Fuller. Nanotub. Car. N.*, **2006**, 14, 17-37
82. Dupuis A.C., *Prog. Mater. Sci.*, **2005**, 50, 929-961
83. Fonseca A., Hernadi K., Piedigrosso P., Colomer J.-F., Mukhopadhyay K., Doome R., Lazarescu S., Biró L.P., Lambin P., Thiry P.A., Beraerts D., Nagy J.B., *Appl. Phys. A*, **1998**, 67, 11-22
84. Li W.Z., Xie S.S., Qian L.X., Chang B.H., Zou B.S., Zhou W.Y., Zhao R.A., Wang G., *Science*, **1996**, 274, 1701-1703

85. Pan Z.W., Xie S.S., Chang B.H., Wang C.Y., Lu L., Liu W., Zhou W.Y., LiW.Z., Qian L.X., *Nature*, **1998**, 394, 631-632
86. Ivanov V., Nagy B.J., Lambin Ph., Lucas A., Zhang X.B., Zhang X.F., D. Bernaerts, Van Tendeloo G., Amelinckx S., Van Landuyt J., *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 223, 329-335
87. Yudasaka M., Kituchi R., Matsui T., Ohki Y., Yoshimura S., *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, 67, 2477-2479
88. Hernadi K., Fonseca A, Nagy J.B., Bernaerts D., Lucas A., *Carbon*, **1996**, 34, 1249-1257
89. Hernadi K., Fonseca A, Nagy J.B., Bernaerts D., *Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes*, Yoshimura S., Chang R.P.H. (eds.), *Materials Science, Supercarbon*, Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 81-97, **1998**
90. Ren Z.F., Huang Z.P., Xu J.W., Wang J.H., Bush P., Siegal M.P., Provencio P.N., *Science*, **1998**, 282, 1105
91. Dai H.J., Rinzler A.G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T., Smalley R.E., *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 260, 471-475
92. Fonseca A., Hernadi K., Piedigrosso P., Biro L.P., Lazarescu S.D., Lambin P., Thiry P.A., Bernaerts D., Nagy J.B., *Synthesis of Carbon Nanotubes over Supported Catalysts*, eds. Kadish K.M. and Ruoff R.S., *Fullerens Volume IV: Recent Advances in the Physics and Chemistry of Fullerenes and Related Materials*, The Electrochemical Society Inc., Proceedings Volume 97-14, 884-906, **1997**
93. Satishkumar B.C., Govindaraj A., Sen R., Sao C.N.R., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 293, 47-52
94. Kong J., Cassell A.M., Dai H.J., *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 292, 567-574
95. Flahaut E., Govindaraj A., Peigney A., Laurent Ch., Rousset A., Rao C.N.R., *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 300, 236-242
96. Colomer J.-F., Bister G., Willems I., Kónya Z., Fonseca A., Van Tendeloo G., Nagy J.B., *Chem. Commun.*, **1999**, 14, 1343-1344
97. Endo M., Kroto H.W., *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 6941-6944
98. Ugarte D., *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 198, 596-602
99. Eletsii A.V., Smirnov B.M., *Usp. Fiz. Nauk.*, **1995**, 165, 977-1009
100. Saito Y., Yoshikawa T., Inagaki M., Tomita M., Hayashi T., *Chem. Phys. Lett.*, **1993**, 204, 277-282
101. Lozovik Y.E., Popov A.M., *Phys. Lett. A*, **1994**, 189, 127-130
102. Lozovik Y.E., Popov A.M., *Teplofiz. Vys. Temp.*, **1995**, 33, 534-539

103. Hamon M.A., Chen J., Hu H., Chen Y.S., Itkis M.E., Rao A.M., Eklund P.C., Haddon R.C., *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 834-840
104. Kukovecz Á., Kónya Z., Nagaraju N., Willems I., Tamási A., Fonseca A., Nagy J.B., Kiricsi I., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 3071-3076
105. R. Dagani, *Chem Eng News*, **1999**, 1, 31-34
106. Ugarte D., Chatelain A., De Heer W.A., *Science*, **1996**, 274, 1897-1899
107. Wang D.Z.L., Liu Y., Zhang Z., *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, Chapter 13 "Electron Transport Properties of Metallic Nanotubes", Tsinghua University Press, **2003**
108. Odom T.W., Huang J.L., Kim P., Lieber C.M., *Nature*, **1998**, 391, 62
109. White C.T., Todorov T.N., *Nature*, **1998**, 393, 240-242
110. Pederson M.R., Broughton J.Q., *Phys. Rev. Lett.*, **1992**, 69, 2689
111. Dujardin E., Ebbesen T.W., *Science*, **1994**, 265, 1850-1852
112. Dang X., Yi H., Ham M. H., Qi J., Yun D. S., Ladewski R., Strano M. S., Hammond P.T., Belcher A. M., *Nat. Nanotechnol.*, **2011**, 6, 377-384
113. Gabor N. M., Zhong Z., Bosnick K., Park J., McEuen P. L., *Science*, **2009**, 325, 1367-1371
114. Quaranta S., Gozzi D., Tucci M., Lazzarini L., Latini A., *J. Power Sources*, **2012**, 204, 249-256
115. Shi H., Ok J. G., Baac H. W., Guo L. J., *Appl. Phys. Lett.*, **2011**, 99, 211103
116. Lee Brown F., *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2001**, 26, 381
117. Tanaka Y., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Eguchi K., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 242, 215
118. Luengnareuemitchai A., Osuwan S., Gulari E., *Catal. Comm.*, **2003**, 4, 215
119. Rhodes G., Hutchings G.J., Ward A.M., *Catal. Today*, **1995**, 23, 43
120. Jacobs G., Chenu E., Patterson P.M., Williams L., Sparks D., Thomas G., Davis B.H., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**, 258, 203
121. Wang X., Gorte R.J., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2003**, 247, 157
122. Chong S.Y., Ferrandon M., Krause T., *Catal. Today*, **2005**, 99, 257
123. Kušar H., Hočevár S., Levec J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2006**, 63, 194
124. Bunluesin T., Gorte R.J., Graham G.W., *Appl. Catal. B: Environ.*, **1998**, 15, 107
125. Tonkovich A.Y., Zilka J.L., LaMont M.J., Wang Y., Wegeng R.S., *Chem. Eng. Sci.*, **1999**, 54, 2947

126. Andreeva D., Idakiev V., Tabakova T., Ilieva L., Falaras P., Bourlinos A., Travlos A., *Catal. Today*, **2002**, 72, 51
127. Leppelt R., Schumacher B., Plzak V., Kinne M., Behm R.J., *J. Catal.*, **2006**, 244, 137
128. Duarte de Farias A.M., Bargiela P., Rocha M.G.C., Fraga M.A., *J. Catal.*, **2006**, 244, 137
129. Azzam K.G., Babich I.V., Seshan K., Lefferts L., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**, 338, 66
130. Zane F., Trevisan F., Pinna F., Signoretto M., Menegazzo F., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2009**, 89, 303
131. Li Y., Fu Q., Flytzani-Stephanopoulos M., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2000**, 27, 179
132. Hilarie S., Wang X., Luo T., Gorte R.J., Wagner J., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2004**, 258, 271
133. Carta D., Mountjoy G., Navarra G., Casula M.F., Loche D., Marras S., Corrias A., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 6308
134. Carta D., Corrias A., Mountjoy G., Navarra G., *J. Non-Cryst. Solids*, **2007**, 353, 1785
135. Carta D., Mountjoy G., Gass M., Navarra G., Casula M.F., Corrias A., *J. Chem. Phys.*, **2007**, 127, 204705
136. Moscovici J., Michalowicz A., Decker S., Lagadic I., Latreche K., Klabunde K., *J. Synchrotron Radiat.*, **1999**, 6, 604
137. Moscovici J., Benzakour M., Decker S., Carnes C., Klabunde K., Michalowicz A., *J. Synchrotron Radiat.*, **2001**, 8, 925
138. Chadwick A.V., Mountjoy G., Nield V.M., Poplett I.J.F., Smith M.E., Strange J.H., Tucker M.G., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1219
139. Corrias A., Mountjoy G., Piccaluga G., Solinas S., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 10081
140. Corrias A., Ennas G., Mountjoy G., Paschina G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, 2, 1045
141. Corrias A., Casula M.F., Ennas G., Marras S., Navarra G., Mountjoy G., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 3030
142. Corrias A., Navarra G., Casula M.F., Marras S., Mountjoy G., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 13964
143. Nakagawa T., Yuya M., Tachibana T., Takada Y., Nitani H., Emura S., Yamamoto T.A., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 288, 366
144. Harris V.G., Koon N.C., Williams C.M., Zhang Q., Abe M., Kirkland J.P., *Appl. Phys. Lett.*, **1996**, 68, 15
145. Mountjoy G., Loche D., Wang P., Sader K., Corrias A., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 5358–5365

146. Casu A., Casula M.F., Corrias A., Falqui A., Loche D., Marras S., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 916-922
147. Carta D., Loche D., Mountjoy G., Navarra G., Corrias A., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 15623-15630
148. Carta D., Casula M.F., Corrias A., Falqui A., Loche D., Mountjoy G., Wang P., *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 945-953
149. Carta D., Casula M.F., Falqui A., Loche D., Mountjoy G., Sangregorio C., Corrias A., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 8606-8615
150. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S.W., *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London, **1999**
151. Liu S., Yue B., Jiao K., Zhou Y., He H., *Mater. Lett.*, **2006**, 60, 154
152. Verwey J. W., Heilmann E. L., *J. Chem. Phys.*, **1947**, 15, 174
153. Sickafus K.E., Wills J.M., Grimes N.W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 12, 3279-3292
154. Yao C.W., Zeng Q.S., Goya G.F., Torres T., Liu J.F., Wu H.P., Ge M.Y., Zeng Y., Wang Y.W., Jiang J.Z., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 12274
155. Hamdeh H.H., Ho J.C., Oliver S.A., Willey R.J., Oliveri G., Busca G., *J. Appl. Phys.*, **1997**, 81, 1851
156. Chinnasamy C.N., Narayanasamy A., Ponpandian N., Chattopadhyay H., Greneche G. and J. M., *J. Phys. Condens. Matter*, **2000**, 12, 7795
157. Hofmann M., Campbell S.J., Ehrhardt H., Feyerherm R., *J. Mater. Sci.*, **2004**, 39, 5057
158. Shim J.H., Lee S., Park J.H., Han S.-J., Jeong Y.H., Cho Y.W., *Phys. Rev. B*, **2006**, 73, 064404
159. Roy M.K., Haldar B., Verma H.C., *Nanotechnology*, **2006**, 17, 232
160. Waychunas G. A., Apter M. J., Brown G. E., *Phys. Chem. Mater.*, **1983**, 10, 1
161. Farges F., *Phys. Rev. B*, **2005**, 71, 155109
162. Wilke M., Farges F., Petit P-E., Brown G.E., Martin F., *Am. Mineral.*, **2001**, 86, 714
163. Westre T.E., Kennepohl P., DeWitt J.G., Hedman B., Hodgson K.O., Solomon E.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 6297
164. Stewart S.J., Figueroa S. J.A., Ramallo Lopez J.M., Marchetti S.G., Bengoa J.F., Prado R.J., Requejo F.G., *Phys. Rev. B*, **2007**, 75, 073408
165. Blanco-Gutierrez V., Jimenez-Villacorta F., Bonville P., Torralvo-Fernandez M. J., Saez-Puche R., *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 1627

166. Gomes J.A., Azevedo G.M., Depeyrot J., Mestnik-Filho J., Da Silva G.J., Tourinho F.A., Perzynski R., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2011**, 323, 1203
167. Greegor R.B., Lytle F.W., *J. Catal.*, 1980, 63, 476
168. Gomes J.A., Sousa M.H., Tourinho F.A., Mestnik-Filho J., Itri R., Depeyrot J., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2005**, 289, 184-187
169. Nordhei C., Ramstad A.L., Nicholson D.G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 1053
170. Makovec D., Kodre A., Arčon I., Drofenik M., *J. Nanopart. Res.*, **2011**, 13, 1781
171. Akhtar M.J., Nadeem M., Javaid S., Atif M., *J. Phys.: Condens. Mat.*, **2009**, 21, 405303
172. Carta D., Casula M. F., Mountjoy G., Corrias A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, 10, 3108
173. Van der Zaag P.J., Brabers V.A. M., Johnson M.T., Noordermeer A., Bongers P.F., *Phys. Rev. B*, **1995**, 51, 17
174. Mahmoud M.H., Hamdeh H.H., Abdel-Mageed A.I., Abdallah A.M., Fayek M.K., *Physica B*, **2000**, 291, 49
175. Chinnasamy C.N., Narayanasamy A., Ponpandian N., Chattopadhyay K., Shinoda K., Jeyadevan B., Tohji K., Nakatsuka K., Furubayashi T., Nakatani I., *Phys. Rev. B*, **2001**, 63, 184108
176. Chkoundali S., Ammar S., Jouini N., Fiévet F., Molinié P., Danot M., Villain F., Grenèche J-M., *J. Phys. Condens. Mat.*, **2004**, 16, 4357
177. Ferreira T. A.S., Waerenborgh J.C., Mendonça M.H.R.M., Nunes M.R., Costa F.M., *Solid State Sci.*, **2003**, 5, 383
178. Gütlich P., Link R., Trautwein A., *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1978**
179. Sawatzky G.A., Van der Woude F., Morrish A.H., *Phys. Rev.*, **1969**, 187, 747
180. Concas G., Spano G., Cannas C., Musinu A., Peddis D., Piccaluga G., *J. Magn. Magn. Mater.*, **2009**, 321, 1893
181. Sawatzky G.A., Van der Woude F., Morrish A.H., *J. Appl. Phys.*, **1968**, 39, 1204
182. Vandenberghe R.E., De Grave E., *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, edited by F. Grandjean and G. J. Long, Plenum Press, New York, Vol. 3, p. 59, **1989**
183. Itkis M.E., Perea D.E., Jung R., Niyogi S., Haddon R.C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 3439-3448

184. Arepalli S., Nikolaev P., Gorelik O., Hadjiev V.G., Bradlev H.A., Holmes W., Files B., Yowell L., *Carbon*, **2004**, 42, 1783-1791
185. Marco J.F., Gancedo J.R., Gracia M., Gautier J.L., Ríos E.I., Palmer H.M., Greaves C., Berry F.J., *J. Mater. Chem.*, **2011**, 11, 3087-3093
186. Chadwick A.V., Savin L.P.S., Fiddy S., Alcántaro R., Fernández Lisbona D., Lavela P., Ortiz G.F., Tirado J.L., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 4636-4642
187. Knop O., Reid K.I.G., Sutarno R., Nakagawa Y., *Can. Chem.*, **1968**, 46, 3463-3476
188. Kuang W., Fan Y., Chen Y., *Colloid Interf. Sci.*, **1999**, 215, 364-369
189. Refat M.S., Sadeek S.A., Teleb S.M., *Argent. Chem. Soc.*, **2004**, 92, 23-29
190. Kanyo T., Kónya Z., Kukovecz A., Berger F., Dekany I., Kiricsi I., *Langmuir*, **2004**, 20, 1656-1661
191. Chesnokov V.V., Zaikovskii V.I., Chichkan A.S., Buyanov R.A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**, 363, 1–2, 86-92
192. Herrera J.E., Balzano L., Borgna A., Alvarez W.E., Resasco D.E., *J. Catal.*, **2001**, 204, 129
193. Landi B.J., Cress C.D., Evans C.M., Raffaele R.P., *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 6819
194. Carta D., Casula M.F., Corrias A., Falqui A. Dombovári Á., Gálos A., Kónya Z., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2011**, 11, 6735-6746

Pubblicazioni

An X-ray absorption spectroscopy study of the inversion degree in zinc ferrite nanocrystals dispersed on a highly porous silica aerogel matrix

D. Carta,¹ C. Marras,¹ D. Loche,¹ G. Mountjoy,² S. I. Ahmed,^{3,4} and A. Corrias^{1,a)}

¹*Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, and INSTM, Università di Cagliari, S.S. 554, Bivio per Sestu, 09042 Monserrato (CA), Italy*

²*School of Physical Sciences, Ingram Building, University of Kent, Canterbury CT2 7NH, United Kingdom*

³*Elettra, Sincrotrone Trieste, Strada Statale 14 - km 163,5 in AREA Science Park, 34149 Basovizza, Trieste, Italy*

⁴*Physics Department, Faculty of Science, Ain Shams University, Cairo, Egypt*

(Received 8 November 2012; accepted 14 January 2013; published online 1 February 2013)

The structural properties of zinc ferrite nanoparticles with spinel structure dispersed in a highly porous SiO₂ aerogel matrix were compared with a bulk zinc ferrite sample. In particular, the details of the cation distribution between the octahedral (B) and tetrahedral (A) sites of the spinel structure were determined using X-ray absorption spectroscopy. The analysis of both the X-ray absorption near edge structure and the extended X-ray absorption fine structure indicates that the degree of inversion of the zinc ferrite spinel structures varies with particle size. In particular, in the bulk microcrystalline sample, Zn²⁺ ions are at the tetrahedral sites and trivalent Fe³⁺ ions occupy octahedral sites (normal spinel). When particle size decreases, Zn²⁺ ions are transferred to octahedral sites and the degree of inversion is found to increase as the nanoparticle size decreases. This is the first time that a variation of the degree of inversion with particle size is observed in ferrite nanoparticles grown within an aerogel matrix. © 2013 American Institute of Physics. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4789479>]

I. INTRODUCTION

Spinel ferrites MFe₂O₄ (M being a bivalent cation) are of great interest for their remarkable magnetic, catalytic, optical, and electrical properties, which strongly depend on their structure. The spinel structure, belonging to space group *Fd3m*, is characterized by a cubic unit cell containing 8 formula units forming a cubic close packing of 32 oxygen anions, with the 24 cations located in 8 of the 64 tetrahedral sites (A sites) and in 16 of the 32 octahedral sites (B sites).¹

Depending on cation distribution, a spinel can be *normal*, *inverse*, or *partially inverse*. In a *normal* spinel, the 8 bivalent cations are all located in tetrahedral sites and the 16 trivalent cations are all located in octahedral sites whilst in an *inverse* spinel structure the 8 bivalent cations occupy 8 octahedral sites and the 16 trivalent cations are distributed between 8 tetrahedral and 8 octahedral sites.² For a generic spinel ferrite the structural formula can be written as³

$$[M_{1-i}Fe_i]^A[M_iFe_{(2-i)}]^B O_4, \quad (1)$$

where the amounts in brackets represent the average occupancy of A-sites and B-sites, and *i* is the *inversion parameter*, which is 0 for a normal spinel and 1 for an inverse spinel. If the bivalent cations are distributed between tetrahedral and octahedral sites the spinel is *partially inverted* and $0 < i < 1$.

Since the peculiar properties of ferrites are strictly related to the distribution of cations between octahedral and tetrahedral sites in the spinel structure, the control of cation distribution provides a means to tailor their properties. Therefore, there is a particular interest in studying the cation distribution

in ferrites. Cation distribution depends on electronic configuration and valence of ions; moreover, some studies show that particle size can also be influential, in particular at the nanometric scale.⁴

Nanoparticles of transition metal spinel ferrites due to their interesting magnetic and catalytic properties, frequently different from those of bulk materials,⁵ find applications in magnetic storage systems,⁶ site-specific drug delivery,⁷ magnetic resonance imaging,⁸ and as photomagnetic materials.⁹ The properties of ferrite nanoparticles depend on both the size of the nanoparticles and the cation distribution in the spinel structure. With decreasing particle size, the surface area increases, improving the catalytic properties. Moreover, each nanoparticle can be considered as a single magnetic domain, and superparamagnetism is observed.

Bulk zinc ferrite is a normal spinel with Zn²⁺ cations occupying tetrahedral sites and Fe³⁺ cations occupying octahedral sites. Therefore, it is not magnetic at room temperature, and has T_{Néel} = 10 K.¹⁰ However, a rearrangement of the cation distribution has been observed when this ferrite is at the nanoscale and a partially inverted structure is obtained, which is responsible for an enhanced magnetization.^{11–15} Therefore, this is an ideal system to study the effect of particles size on the distribution of cations in ferrite spinels also because Zn²⁺ is the only stable oxidation state for zinc, so that other possible effects, such as partial oxidation of the bivalent cation, which gives rise to non-stoichiometry, can be excluded.

Several techniques can be used to study the inversion degree, such as X-ray (XRD) and neutron (ND) diffraction,¹⁶ and Mössbauer spectroscopy.¹⁷ However, the effectiveness of XRD is limited by the similarity of the scattering factors of the cations, while Mössbauer spectroscopy is effective in

^{a)}E-mail: corrias@unica.it.

determining the environment of Fe^{3+} ions but does not provide information on the bivalent cations.¹⁸

On the other hand, X-ray absorption spectroscopy (XAS) has been shown to be a very powerful tool to study complex nanomaterials containing different metals,¹⁹ and in particular to determine the cation distribution in ferrite spinels,^{20–23} since it is ideal for studying multicomponent dilute and disordered materials, being element specific and sensitive to the local structure.²⁴ Both extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and X-ray absorption near edge structure (XANES) provide valuable information: XANES gives information on site symmetry and oxidation state of the absorbing atom while EXAFS gives information about bond distances and coordination numbers of shells surrounding the absorbing atom. The combined use of EXAFS and XANES at the K-edges of the two cations of the spinel ferrites has been shown to allow one to determine the inversion degree with great accuracy.

EXAFS and XANES have been recently used to study the degree of inversion in zinc ferrite at the nanoscale.^{25,26} However, this has been done either on unsupported particles^{25,26} or on nanoparticles supported on silica xerogel with a high loading.²⁶ In this paper we present an XAS study of the degree of inversion in zinc ferrite nanoparticles dispersed on a highly porous silica aerogel matrix, with a low loading of nanoparticles. In fact, since nanoparticles have the tendency to agglomerate and grow and the magnetic properties are strongly influenced by nanoparticle interactions, the study of the inversion degree of zinc ferrite nanoparticles which are formed within a highly porous matrix to keep them far apart is of great interest. Moreover, our previous EXAFS and XANES studies on Co, Mn, and Ni ferrite nanoparticles grown within a highly porous silica aerogel matrix^{20–23} have indicated that the degree of inversion is not influenced by particle size, differently from what it has been reported in the literature for Co, Mn, and Ni ferrite nanoparticles obtained by different routes.^{27–31} In particular, the results of our previous studies seemed to suggest that other factors, such as partial oxidation of Mn^{2+} to Mn^{3+} ,²¹ were more important in influencing the inversion degree.

II. EXPERIMENTAL

The nanocomposite aerogel samples were prepared using a synthetic approach developed in our laboratories for $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$ and successfully extended to several other nanocomposites.^{32,33} The details of the synthesis can be found in Ref. 32. Briefly, the samples are obtained by sol-gel process using tetraethoxysilane ($(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich 98%, TEOS) as a precursor for silica, iron (III), and zinc (II) nitrates ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich, 98%) as precursors for the ferrite phase, and absolute ethanol (EtOH, Fluka) as mutual solvent. The precursors were added in such a way to obtain nanocomposites containing a nominal ratio of 10 wt. % $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/(\text{ZnFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2)$. The ethanolic solution of the metal salts was added into the pre-hydrolyzed TEOS under acidic catalysis. A hydro-alcoholic solution of urea (NH_2CONH_2 , Aldrich, > 99.0%) was then added under reflux for 2 h at 85 °C as basic gelation agent. The sols

were left in closed vials at 40 °C; gelation occurred after less than 2 days. The alcogels were submitted to high temperature supercritical drying in an autoclave (Parr, 300 cm³). The gel is inserted in the autoclave filled with 70 mL of ethanol and flushed with N_2 before being heated in such a way to take the solvent to the supercritical state (i.e., 330 °C, 70 atm). The autoclave was then vented and highly porous aerogel samples were obtained. The samples were thermally treated up to 900 °C in air.

A bulk Zn ferrite sample was prepared by following the method reported by Liu *et al.* in Ref. 34. Briefly, an aqueous solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was dried at 80 °C and the remaining solid was firstly calcined at 900 °C for 5 h. In order to reduce the presence of impurities, the calcination treatment at 900 °C was repeated twice for 10 h.

Wide-angle XRD patterns were recorded on a Panalytical Empyrean diffractometer equipped with a graphite monochromator on the diffracted beam and a X'Celerator linear detector. The scans were collected within the range of 10°–90° (2θ) using Cu $K\alpha$ radiation. The average size of crystallite domains was calculated using the Scherrer formula, determining instrumental broadening using a standard LaB_6 sample.³⁵

Surface areas, pore sizes, and pore volumes were obtained from N_2 adsorption-desorption measurements at 77 K recorded on a Sorptomatic 1990 System (Fisons Instrument). Surface area were estimated using the Brunauer-Emmett-Teller model,³⁶ pore size and pore volumes were estimated using the Barret-Joyner-Halenda (BJH) method.³⁷

Transmission electron microscopy (TEM) images were recorded on a Hitachi H-7000 instrument running at 100 KV, equipped with a AMT DVC (2048 × 2048 pixel) CCD camera. Prior to observation, the samples were finely ground and deposited on a carbon-coated copper grid.

EXAFS and XANES spectra were recorded at beamline 11.1 (XAFS) of the ELETTRA synchrotron (Trieste, Italy). Spectra at the Fe (7112 eV) and Zn (9659 eV) K-edges were acquired at room temperature in transmission mode using a Si(111) monochromator. Measurements were made on the nanocomposite sample submitted to three different thermal treatments, 750 °C for 1 h (sample hereafter called ZF750_1), 750 °C for 6 h (sample hereafter called ZF750_6), 900 °C for 1 h (sample hereafter called ZF900_1) and on a ZnFe_2O_4 bulk sample synthesized following the details reported above (sample hereafter called ZF_B). Samples with a suitable and highly uniform optical thickness were prepared from powders diluted in polyvinylpyrrolidone to a final concentration in the range 10%–25% w/w and pressed as pellets.

The program VIPER was used to sum the data, identify the beginning of the absorption edge, E_0 , fit pre and post edge backgrounds, and hence to obtain the normalized absorbance χ as a function of the modulus of the photoelectron wavevector k .³⁸ The modular package DL_EXCURV,³⁹ based on the EXCURV98 code, was used in the final stage of data processing to model the experimental $\chi(k)$ in order to extract structural information. This code uses fast curved wave theory and calculates *ab initio* the effective curved wave backscattering amplitude of the scatterer,⁴⁰ the phase shift due to the absorbing atom potential, the phase shift due to the scatterer, and the inelastic mean free path of the photoelectron.^{41,42}

The S_0 parameter (called AFAC in EXCURV98), which is the many-body amplitude reduction factor, was determined to be 0.9 from fitting to the reference samples. The parameter EF, which is a correction to E_0 was free to vary in all fitting. The structural parameters were obtained by non-linear least squares fitting in k -space with a k^3 weighting to emphasize the high-energy part of the spectrum. The fitting was carried out using the k range 2.5–14 \AA^{-1} , at all edges. The errors in the fit parameters, were obtained from the 95% confidence level, as calculated in EXCURV98. The number of fitted parameters was always less than the number of statistically independent data points, as estimated in the standard way.⁴³ The quality of the fit was judged from the normalized sum of residuals

$$\text{R-factor} = \frac{\sum_n k_n^3 |\chi_{\text{expt}}(k_n) - \chi_{\text{fit}}(k_n)|}{\sum_n k_n^3 |\chi_{\text{expt}}(k_n)|} \times 100. \quad (2)$$

R-factors were calculated both on the experimental $k^3\chi(k)$ and on the data obtained by back transforming the Fourier transforms (FTs) in the region of R space corresponding to the shells which were fitted. The second value, named *R-factor, is more meaningful in stating the goodness of the fit since the backtransforms do not contain low R contributions due to imperfect background removal and high R contributions which were not introduced in the fitting. Reasonable EXAFS fits of single shells typically have values of R-factor around 20%; however, when the fit is performed on the total EXAFS spectra, higher values of R-factor can still correspond to good fits especially if the fit is not extended to peaks at high R.

The XANES spectra were processed in the usual way to obtain normalized absorbance.⁴⁴ XANES at the K-edge involves the excitation of a $1s$ photoelectron into low-lying empty states at the central atom with p -type symmetry. The characteristic features of the XANES spectra for transition metal oxides⁴⁵ are as follows. An increase in valence of the metal atom causes a shift to higher energies. Pre-edge peak(s) may occur at about 15–20 eV before the main K-edge corresponding to $1s$ to $3d$ transitions with $3d-4p$ mixing. The pre-edge peak increases in intensity as the degree of centrosymmetry of the metal atom environment decreases. The main peak and shoulders of the absorption edge correspond to transitions to $4p$ continuum states and “shape resonances” of the metal atom environment. For a given environment, the main peak is broadened by disorder in the nearest neighbor distances. Secondary peaks occurring a few 10 eV above the main peak correspond to multiple scattering from neighboring atom shells.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. XRD, TEM, and N_2 physisorption

In Figure 1 the XRD pattern of the bulk ferrite sample, ZF_B, is reported together with the nanocomposite submitted to different thermal treatments. All the peaks present in the pattern of the ZF_B sample can be assigned to the Zn ferrite phase,⁴⁶ apart from some very faint peaks, indicating that the bulk Zn ferrite sample prepared in our laboratory is practically pure. In the patterns of the nanocomposites broad peaks due to the ferrite phase are superimposed to the

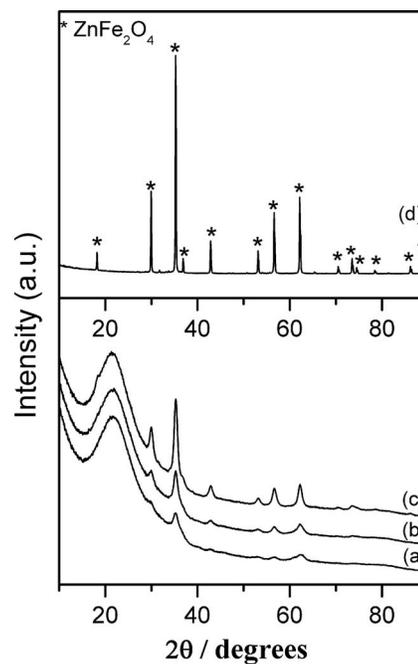


FIG. 1. Wide angle XRD patterns of: (a) ZF_750_1; (b) ZF_750_6; (c) ZF_900_1; and (d) ZF_B.

amorphous silica halo due to the matrix at $2\theta \approx 20^\circ$. Peaks become more evident and sharper in the series ZF_750_1, ZF_750_6, ZF_900_1 samples. Average crystallite dimensions, as derived from the FWHM of the ferrite peaks, corrected for instrumental broadening, using the Scherrer formula, are 4.2 nm, 7.3 nm, and 11.2 nm, respectively, for the ZF_750_1, ZF_750_6, and ZF_900_1 samples, and 191 nm for the ZF_B sample.

The morphology of the nanocomposites was studied using N_2 physisorption analysis and TEM. The surface areas of the samples treated at different calcination temperatures are all quite similar, with values in the range 280–310 m^2/g . In Fig. 2(a) the isotherm of the ZF_900_1 sample is reported as an example: the isotherm is type IV with an H1 hysteresis lying at high relative pressures, indicating the occurrence of interconnected mesopores with large size typical of the aerogel structure. In particular, the pore size is in the range 23–40 nm, the pore volume is 2.97 cm^3/g and the surface area is 282 m^2/g . These results, which indicate that the aerogel porosity is not strongly influenced by the thermal treatment, are in agreement with previous findings on nanocomposite aerogels containing nanoparticles of Co, Mn, and Ni ferrites obtained by the same synthetic approach.³³ TEM observations also present similar features to nanocomposite aerogels containing nanoparticles of Co, Mn, and Ni ferrites, as shown by the bright field TEM image of ZF_900_1 reported in Fig. 2(b).

B. XANES

Analysis of the XANES region gives information on the oxidation state of the absorbing atom and on its local atomic environment, in particular on the site symmetry. For both Fe and Zn the oxidation state can be determined accurately from the position of the main absorption edge in comparison to

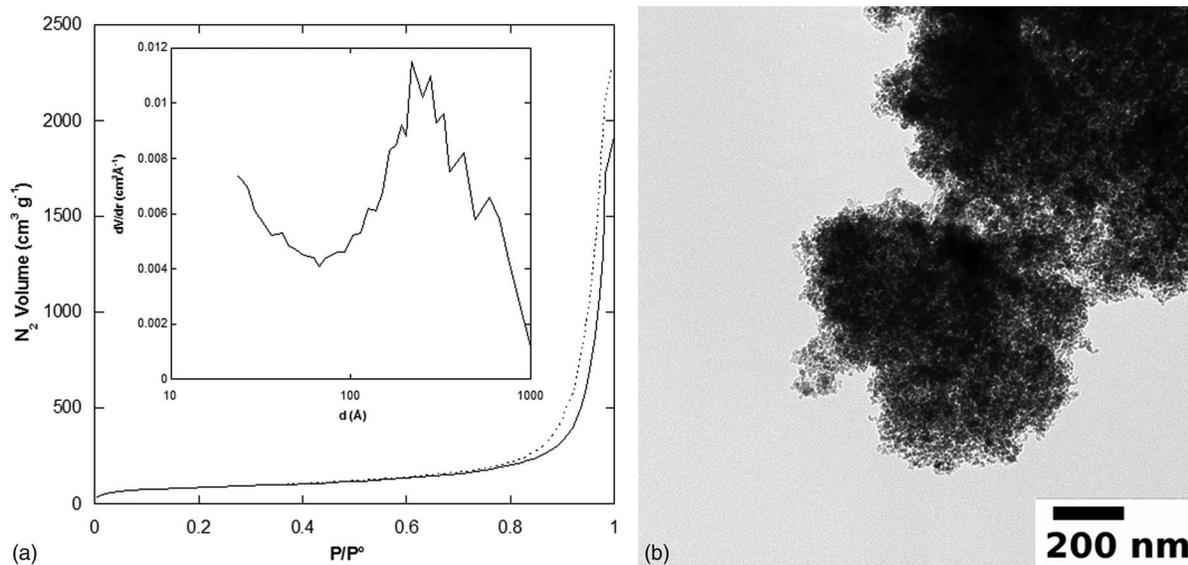


FIG. 2. (a) N_2 physisorption isotherms at 77 K of ZF_900_1, and corresponding BJH pore size distribution as derived from the desorption branch (inset), and (b) TEM bright field image of ZF_900_1.

reference compounds, in the present case FeO, Fe_3O_4 , α - and γ - Fe_2O_3 for Fe, and ZnO for Zn. Typically the edge position increases by ~ 3 eV when oxidation increases from +2 to +3,^{47,48} and the edge position of a sample can be determined with an accuracy of 0.5 eV.

The XANES spectra at the Fe and Zn K-edges for the bulk ferrite sample and for the nanocomposite samples are shown in left and right panels of Figure 3, respectively, while the XANES spectra of the reference oxides are reported as supplementary material.⁴⁹ At the Fe K-edge, the position of the edge for all the samples is typical of Fe^{3+} , and at the Zn K-edge, the position is typical of Zn^{2+} , as inferred by comparison with the XANES spectra of different reference oxides.

The behaviour of the pre-edge peak is well documented for Fe.^{47,50,51} In particular, it is narrower and more intense for tetrahedral sites and broader and less intense for octahedral symmetry. This is primarily because tetrahedral symmetry is highly non-centrosymmetric and this enables $p \rightarrow d$ transitions which contribute to the pre-edge peak.⁴⁷ In addition, the shape of the pre-edge peak is influenced by the splitting of d-states which is different for tetrahedral and octahedral site symmetry.^{50,51} The typical splitting is 1.5 eV, which is larger than broadening due to the core-hole lifetime at the Fe K-edge which is 1.15 eV.⁵⁰ When both tetrahedral and octahedral sites are occupied, the pre-edge peak will be the sum of these contributions, and will increase in intensity directly with

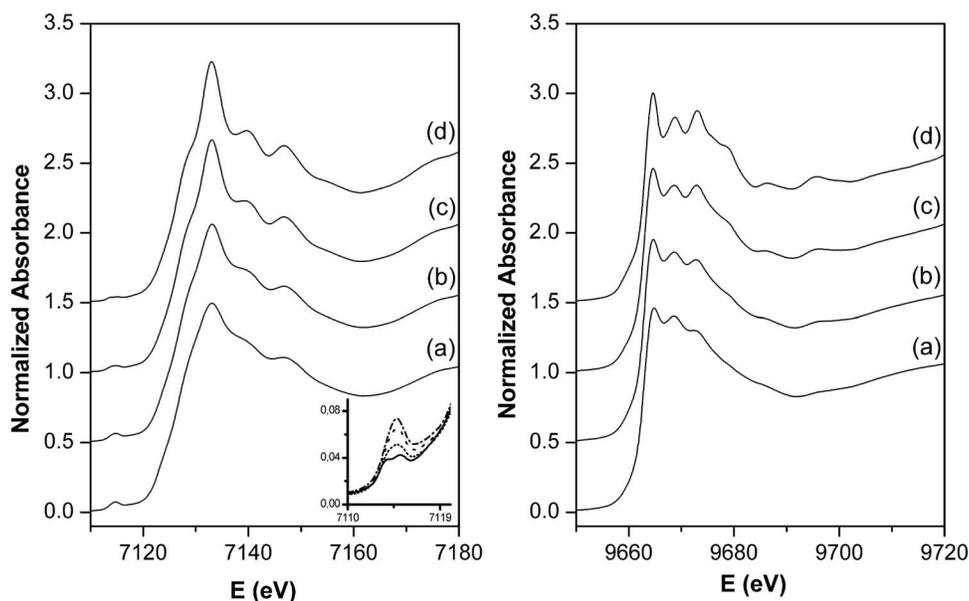


FIG. 3. XANES spectra from experiment at the Fe K-edge (left) and Zn K-edge (right): (a) ZF_750_1; (b) ZF_750_6; (c) ZF_900_1; and (d) ZF_B. (Inset) Pre-peak of ZF_750_1, ZF_750_6, ZF_900_1, ZF_B are shown from top to bottom.

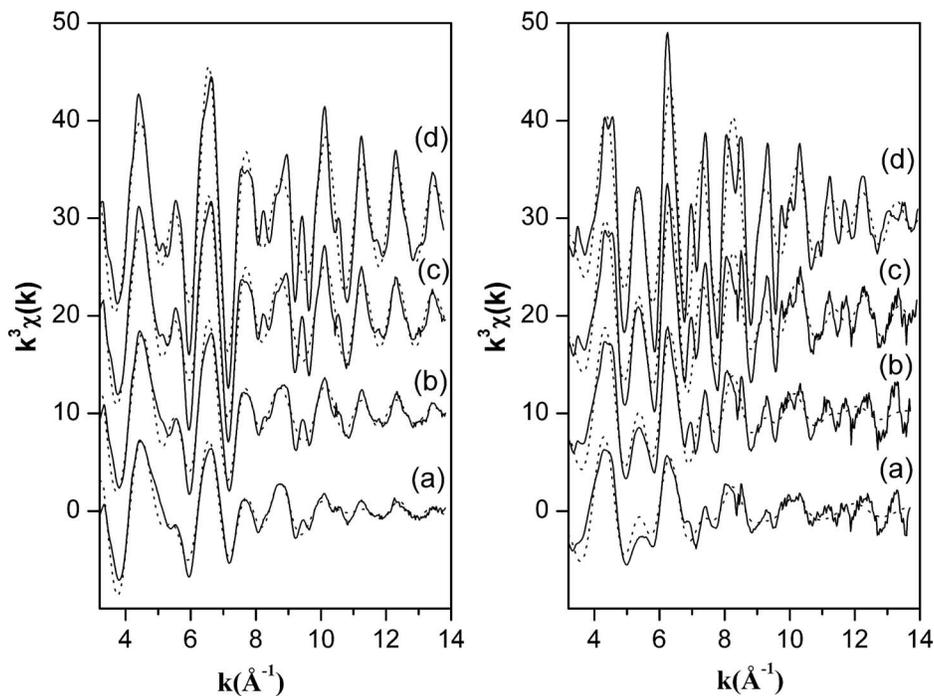


FIG. 4. $k^3\chi(k)$ at the Fe K-edge (left) and Zn K-edge (right) from experiment (—) and fit results (⋯): (a) ZF_750_1; (b) ZF_750_6; (c) ZF_900_1; and (d) ZF_B.

the proportion of tetrahedral sites.⁵⁰ The pre-edge peak position increases slightly by ~ 0.3 eV in going from tetrahedral to octahedral site symmetry (which is small compared to the ~ 1.5 eV increase in pre-edge peak position when oxidation increases from +2 to +3).^{47,50}

At the Fe K-edge, the pre-edge peak is present for all samples, as shown in the inset of Fig. 3, left. For the bulk sample ZF_B, a splitting of the small pre-peak is observed which is due to the crystal splitting in octahedral sites. The pre-peak is not split in any of the other samples. In ZF_900_1 the pre-peak is quite small but slightly higher than in ZF_B, while the pre-peak intensity increases in ZF_750_6 and further in ZF_750_1, suggesting that the latter samples have the highest inversion degree.

Zn K-edge XANES does not present any pre-peak; however, the post-edge XANES shows some distinct features which vary with the inversion degree.^{25,26,52} At the white line, three resolved peaks at about 9664, 9668, and 9673 eV and a significant shoulder at 9677 eV are present. Stewart *et al.*,²⁵ have shown that the second feature and the shoulder vary with the degree of inversion, the second peak increasing for higher inversion while the shoulder weakens. Moreover, the peak positions slightly shift to lower energy when the degree of inversion increases. Therefore valuable complementary information on the degree of inversion can be obtained also by the analysis of the Zn K-edge post-edge features. In particular, a trend indicating an increase of the inversion degree in the nanocomposite samples going from ZF_900_1 to ZF_750_6 and further to ZF_750_1 is observed, the ZF_900_1 sample being the most similar to the bulk sample, in agreement with Fe K-edge XANES results.

C. EXAFS

The EXAFS $k^3\chi(k)$ and corresponding FTs for the bulk and nanocomposite samples are reported in Figures 4 and 5, respectively. At both edges the oscillations show a continuous increase with increasing crystal size going from the nanocomposite sample treated at lower temperature to the one treated at higher temperature and then to the bulk sample.

The comparison of the FTs in the region between 2.5 and 4 Å, where the most important contributions are the Fe-Fe, Zn-Zn, and Zn-Fe distances, can provide some qualitative indication of the degree of inversion of the spinel structure. In fact in Zn ferrite, as well as in other ferrite spinels, the distances between two cations located in the octahedral sites are approximately 3 Å, while the distances involving tetrahedral sites are about 3.5 Å. Taking into account that in the normal spinel the 2+ cations are all located in tetrahedral sites, and in an inverse spinel the 2+ cations are all located in octahedral sites, the contribution around 3 Å in the Fourier transform (FT) at the Zn K-edge should increase going from a normal to a partially inverted spinel. The opposite trend should be observed for the contribution around 3.5 Å which should decrease going from a normal to a partially inverted spinel. Variations in the degree of inversion should also affect the same region of the FT at Fe K-edge. However, while in a normal spinel 100% of the Fe^{3+} ions occupies octahedral sites, the proportion only goes down to 50% in a completely inverted spinel.

For all samples a low degree of inversion seem to be present since at the Zn K-edge the most intense peak is centered at about 3.5 Å (mostly tetrahedral environment) and the most intense peak at the Fe K-edge is centered at lower

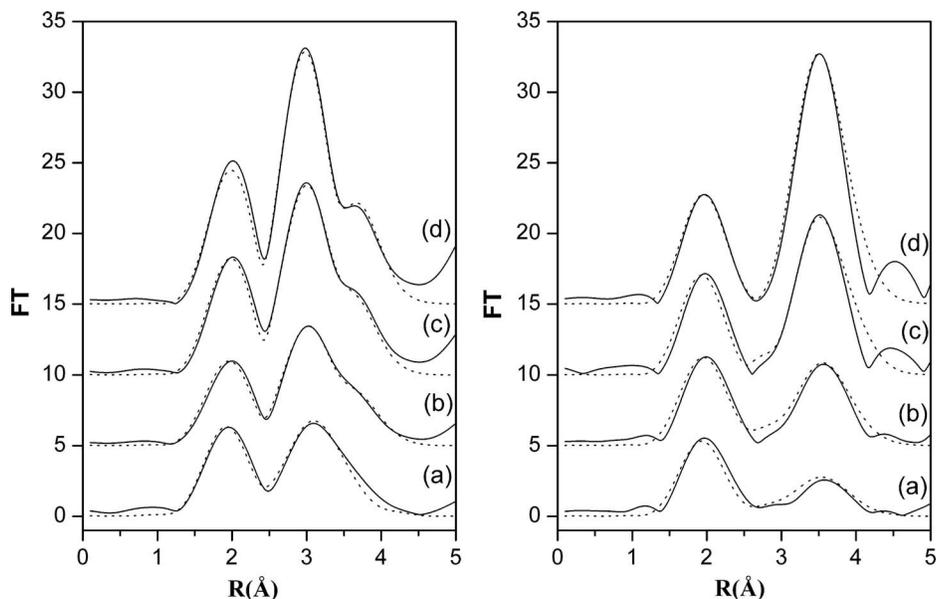


FIG. 5. Fourier transforms of $k^3\chi(k)$ spectra at the Fe K-edge (left) and Zn K-edge (right) from experiment (—) and fit results (· · ·): (a) ZF_750_1; (b) ZF_750_6; (c) ZF_900_1; and (d) ZF_B.

distances (mostly octahedral environment). Moreover, the effect of crystal size is also noticeable: in the ZF_750_1 sample the second peak is quite weak while it increases continuously in the series ZF_750_6, ZF_900_1, ZF_B. This can be due to either a reduction in coordination numbers or an increasing disorder of the superficial sites, or to a combination of the two. However, an appreciable reduction of coordination numbers is only expected for very small nanoparticles (below 5 nm).⁵³

In order to obtain quantitative information on the degree of inversion, the fitting of the EXAFS data was performed by introducing the typical distances of the spinel ferrites up to 3.7 Å in two clusters of atoms, one having the absorbing atom (Fe or Zn) in tetrahedral sites (hereafter called Fe_A and Zn_A) and the other having the absorbing atom (Fe or Zn) in octahedral sites (hereafter called Fe_B and Zn_B). Since all the samples seem to have a low degree of inversion, and Fe and Zn backscattering amplitudes are fairly similar, the backscatterers in tetrahedral sites were always assumed to be Zn (Zn_A), and the backscatterers in octahedral sites were always assumed to be Fe (Fe_B), at both edges, in order to simplify the fitting. The distribution of Zn²⁺ and Fe³⁺ between tetrahedral sites and octahedral sites can be specified by a single variable parameter, $x_B(\text{Zn}^{2+})$, i.e., the fraction of Zn²⁺ absorbing cations located in octahedral sites, which also corresponds to the inversion parameter, i . The occupancy of tetrahedral (A) sites is determined from $x_A = 1 - x_B$. The fraction of Fe³⁺ in octahedral sites must satisfy the requirement $x_B(\text{Fe}^{3+}) = (2 - x_B(\text{Zn}^{2+}))/2$. In addition to x_B , the other parameters left free to vary were R_i , $2\sigma_i^2$, and EF. Coordination numbers in the two clusters, N_i , were kept fixed. As already mentioned, in nanocrystalline materials EXAFS oscillations are smaller than in the corresponding bulk materials due either to a reduction of the coordination number of the outer shells or to an increase of the Debye-Waller factors. In fact, in nanocrystalline materials a reduction of coordination numbers of outer shells

is expected due to the large fraction of atoms in sites near the surface, i.e., with incomplete coordination spheres. The increase in Debye-Waller factors is also expected due to the higher disorder of the surface sites. Since coordination numbers and Debye-Waller factors are strongly correlated it is not easy to separate the two contributions when fitting the EXAFS data. However, while an increase in Debye-Waller factors always occurs in nanocrystalline materials, the effect being more and more evident as the particle size decreases, the reduction of coordination numbers of outer shells only begins to be detectable when the particles are smaller than 5 nm.⁵³ Therefore, N_i were kept fixed during the fitting and only the Debye-Waller terms were left free to vary in order to limit the number of free parameters. Best fitting parameters are reported in Tables I–IV. The distances are all very close to the starting values, i.e., the values typical of the spinel structure, and the Debye-Waller terms for each sample tend to increase for the outer shells, as expected for nanoparticles.

At the Fe edge, the first FT peak near 2 Å is due to Fe-O bond distances. In the case of a normal spinel only the Fe_B-O distance are present, since Fe³⁺ are only located in octahedral sites, while in the case of an inverted spinel the Fe_A-O distance, corresponding to Fe³⁺ located in tetrahedral sites, should also be present. The double peak in the region 2.5–4 Å is the overlapping of the contribution from the Fe_B-Fe_B (always present both in normal and inverted spinel) at about 2.9 Å and a series of other contributions at higher R values, the most important being Fe_B-Zn_A (always present both in normal and partially inverted spinel) and Fe_A-Fe_B/Zn_B (present if some degree of inversion is observed). Similar observations can be made for the Zn²⁺ edge. In the case of a normal spinel, the first FT peak should be due only to Zn_A-O distance due to zinc in tetrahedral sites, while Zn_B-O due to zinc in octahedral sites should appear if some inversion occurs. The first component of the double peak, would only be present if some degree of inversion is present, since it

TABLE I. Interatomic distances (R), Debye-Waller factors (σ) and fraction of cations in sites A (x_A) and B (x_B) obtained by fitting the experimental EXAFS of ZF_900_1. Values of EF, R-factor, and *R-factor are also reported. Coordination numbers (N) were kept fixed.

Fe K-edge				Zn K-edge			
Sites A 11(3)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)	Sites A 79(2)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)
O	1.93(5)	4.0	0.011(1)	O	1.97(1)	4.0	0.010(1)
Zn	3.50(1)	12.0	0.018(1)	Fe	3.51(1)	12.0	0.018(1)
O	3.52(4)	12.0	0.018(1)	O	3.52(4)	12.0	0.018(1)
Fe	3.65(3)	4.0	0.012(1)	Zn	3.65(1)	4.0	0.012(1)
Sites B 89(3)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)	Sites B 21(2)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)
O	2.02(1)	6.0	0.016(2)	O	2.09(3)	6.0	0.020(1)
Zn	2.98(1)	6.0	0.014(1)	Fe	2.98(4)	6.0	0.020(1)
Fe	3.50(1)	6.0	0.018(1)	Zn	3.51(1)	6.0	0.018(1)
O	3.54(6)	2.0	0.027(2)	O	3.54(3)	2.0	0.027(1)
O	3.69(3)	6.0	0.019(1)	O	3.69(5)	6.0	0.011(1)
EF = 7.1(4)				EF = 1.1(3)			
R-factor = 40%				R-factor = 51%			
R*-factor = 21%				R*-factor = 22%			

TABLE II. Interatomic distances (R), Debye-Waller factors (σ) and fraction of cations in sites A (x_A) and B (x_B) obtained by fitting the experimental EXAFS of ZF_750_6. Values of EF, R-factor, and *R-factor are also reported. Coordination numbers (N) were kept fixed.

Fe K-edge				Zn K-edge			
Sites A 22(2)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)	Sites A 71(3)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)
O	1.94(2)	4.0	0.014(1)	O	1.98(1)	4.0	0.014(1)
Zn	3.50(1)	12.0	0.030(2)	Fe	3.52(1)	12.0	0.030(2)
O	3.52(2)	12.0	0.030(1)	O	3.52(4)	12.0	0.035(2)
Fe	3.64(4)	4.0	0.030(1)	Zn	3.64(3)	4.0	0.030(1)
Sites B 78(2)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)	Sites B 29(3)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)
O	2.02(1)	6.0	0.021(2)	O	2.03(3)	6.0	0.025(1)
Zn	2.98(1)	6.0	0.020(1)	Fe	2.98(5)	6.0	0.030(1)
Fe	3.50(1)	6.0	0.030(2)	Zn	3.52(1)	6.0	0.030(2)
O	3.54(4)	2.0	0.030(5)	O	3.54(1)	2.0	0.030(1)
O	3.70(5)	6.0	0.030(2)	O	3.70(5)	6.0	0.030(2)
EF = 7.7(4)				EF = 0.6(3)			
R-factor = 40%				R-factor = 51%			
R*-factor = 28%				R*-factor = 29%			

TABLE III. Interatomic distances (R), Debye-Waller factors (σ) and fraction of cations in sites A (x_A) and B (x_B) obtained by fitting the experimental EXAFS of ZF_750_1. Values of EF, R-factor, and *R-factor are also reported. Coordination numbers (N) were kept fixed.

Fe K-edge				Zn K-edge			
Sites A 20.5(2)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)	Sites A 59(3)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)
O	1.93(2)	4.0	0.010(1)	O	1.98(1)	4.0	0.011(1)
Zn	3.50(1)	12.0	0.034(3)	Fe	3.51(1)	12.0	0.049(1)
O	3.52(4)	12.0	0.040(1)	O	3.52(4)	12.0	0.030(2)
Fe	3.65(6)	4.0	0.046(2)	Zn	3.65(2)	4.0	0.051(1)
Sites B 79.5(2)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)	Sites B 41(3)%	R(Å)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (Å ²)
O	2.02(1)	6.0	0.025(3)	O	2.09(2)	6.0	0.038(1)
Zn	2.99(1)	6.0	0.025(1)	Fe	2.98(4)	6.0	0.048(1)
Fe	3.50(1)	6.0	0.034(3)	Zn	3.52(1)	6.0	0.049(1)
O	3.54(5)	2.0	0.019(2)	O	3.54(2)	2.0	0.050(1)
O	3.69(2)	6.0	0.011(1)	O	3.69(4)	6.0	0.050(3)
EF = 9.1(4)				EF = 1.0(2)			
R-factor = 41%				R-factor = 47%			
R*-factor = 37%				R*-factor = 34%			

TABLE IV. Interatomic distances (R) and Debye-Waller factors (σ) obtained by fitting the experimental EXAFS of ZF_B. Values of EF, R-factor, and *R-factor are also reported. Coordination numbers (N) were kept fixed.

Atom	Fe K-edge			R (\AA)	Zn K-edge		
	R (\AA)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (\AA^2)		R (\AA)	N (Atoms)	$2\sigma^2$ (\AA^2)
O	2.02(1)	6.0	0.015(1)	O	1.98(1)	4.0	0.012(1)
Fe	2.99(1)	6.0	0.010(2)	Fe	3.51(1)	12.0	0.014(1)
Zn	3.50(1)	6.0	0.018(2)	O	3.53(4)	12.0	0.018(1)
				Zn	3.64(1)	4.0	0.012(1)
	EF = 6.9				EF = 1.2(3)		
	R-factor = 40%				R-factor = 53%		
	R*-factor = 14%				R*-factor = 19%		

corresponds to the Zn_B-Fe_B/Zn_B-Zn_B distances, while the second component should always be present and it is due to several contributions, the most important being Zn_A-Zn_A/Zn_A-Fe_A and Zn_A-Fe_B/Zn_A-Zn_B distances.

As already mentioned, the degree of inversion i was determined by fitting the fraction of tetrahedral (A) and octahedral (B) sites occupied by Fe^{3+} and Zn^{2+} . The results of the fitting indicate that only ZF_B is a normal spinel, as expected for a well crystallized bulk sample, while some degree of inversion is present in all the other samples, the value being 0.21 ± 0.02 for the nanocomposite thermally treated at 900°C for 1h, ZF_900_1, and increases further in the samples thermally treated at 750°C , the values being in this case 0.29 and 0.41 for ZF_750_6 and ZF_750_1, respectively. It has been reported in the literature that when bulk normal spinel becomes nanosized then it exhibits some degree of inversion. In particular, several works have shown that the site distribution of the metals depends on the method of preparation, being strongly dependent on reaction conditions such as temperature, pH, and precursors used. $ZnFe_2O_4$ nanoparticles synthesized by co-precipitation have been reported to have an $i = 0.38$,⁵⁴ between 0.2 and 0.4,²⁵ and 0.18,⁵⁵ by different authors, respectively. $ZnFe_2O_4$ nanoparticles prepared by sol-gel using an urea precursor were found to have an $i = 0.50$ and using a citric acid precursor were found to have an $i = 0.25$.⁵⁶ It is interesting to notice that 10 nm $ZnFe_2O_4$ nanoparticles produced by the aerogel process were found to have an $i = 0.21$,¹¹ and the inversion degree progressively decreases upon annealing, a trend which was also found in this work. The current findings suggest that the presence of the matrix which keeps the nanoparticles wide apart does not have a strong influence on the degree of inversion, which is mainly influenced by the variation in particle size. These results are quite interesting because for the first time a variation of the degree of inversion is observed during the growth of ferrite nanoparticles within an aerogel matrix. In fact, our previous EXAFS and XANES studies on the growth of Co, Ni, and Mn ferrite nanoparticles inside a silica aerogel matrix never pointed out a variation of the inversion degree with particle size,²⁰⁻²³ differently from what had been reported in the literature for Co, Ni, and Mn ferrite nanoparticles either unsupported or supported on denser matrices.²⁷⁻³¹ A possible explanation of the different behaviour of Zn compared to Co, Ni, and Mn might be due to a different growth mechanism of the ferrite nanoparticles within the silica aerogel matrix. In fact,

as it will be reported in a further paper reporting the magnetic characterization of the $ZnFe_2O_4-SiO_2$ aerogels, at the early stages of the thermal treatments, before the ferrite nanoparticles begin to form, zinc is present as an amorphous phase, while Co, Ni, and Mn gave rise to crystalline silicates.²⁷⁻³¹

The results of the in-depth magnetic characterization, which will be presented in a further paper, clearly indicates that the collective magnetic behaviour of the nanoparticles is influenced by diverse factors: final nanoparticle size and amount of ferrite dispersed in the host silica matrix, inversion degree and surface anisotropy contributions. At the same time, the aerogel matrix keeps the nanoparticles wide apart, lowering the strength of dipolar interparticle magnetic interactions.

IV. CONCLUSIONS

XAS analysis has been used to study the Fe^{3+} and Zn^{2+} local environment in bulk and nanosized zinc ferrite dispersed in a silica aerogel matrix calcined at different temperatures. In particular, the distribution of the Fe^{3+} and Zn^{2+} ions in the octahedral and tetrahedral sites of the spinel structure was studied. XANES indicates that only Fe^{3+} and Zn^{2+} are present; moreover both the pre-peak at the Fe K-edge and the post-edge features present at the Zn K-edge show a trend consistent with the degree of inversion decreasing with increasing particles size, during the growth of the ferrite nanoparticles inside the highly porous silica matrix, which is obtained by both varying the duration and the temperature of the thermal treatment. The qualitative observation of the EXAFS Fourier transforms also indicate a progressive increase of the inversion degree when the nanoparticles are smaller. The quantitative fitting of the EXAFS data points out that in the bulk well crystallized spinel ferrite all bivalent Zn^{2+} ions are located at the tetrahedral sites and trivalent Fe^{3+} ions occupy octahedral sites ($i = 0$), as expected. EXAFS of nanosized spinel ferrites prepared by the aerogel process exhibit some degree of inversion, indicating that some Zn^{2+} ions are transferred from A sites to B sites. The inversion degree increases as the nanoparticle size decreases, being 0.21 ± 0.02 for 11 nm nanoparticles (ZF_900_1), 0.29 ± 0.03 for 8 nm nanoparticles (ZF_750_6) and 0.41 ± 0.03 for 4.7 nm nanoparticles (ZF_750_1). These results, which are in agreement with previous findings on unsupported zinc ferrite nanoparticles, suggest that the correlation of the degree of

inversion with particle size is an intrinsic characteristic of zinc ferrite and is not influenced by the presence of the matrix which keeps the nanoparticles far apart.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been funded by the Italian Institute of Technology (IIT), project SEED “NANOCAT,” the project “Porous catalyst for the production of carbon nanotubes with tailored features,” funded by the Italian Ministry for Education, University and Research (MIUR) through the PRIN 2009 call, with the contribution of “Ministero degli Affari Esteri, Direzione Generale per la Promozione del Sistema Paese” and of the Regione Autonoma della Sardegna through POR Sardegna FSE 2007-2013, L.R.7/2007 “Promozione della ricerca scientifica e dell’innovazione tecnologica in Sardegna.”

- ¹J. W. Verwey and E. L. Heilmann, *J. Chem. Phys.* **15**, 174 (1947).
- ²V. G. Harris, N. C. Koon, C. M. Williams, Q. Zhang, M. Abe, and J. P. Kirkland, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2082 (1996).
- ³K. E. Sickafus and J. M. Wills, *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3279 (1999).
- ⁴Z. X. Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, and G. C. Hadjipanayis, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3602 (1991).
- ⁵D. S. Mathew and R-S. Juang, *Chem. Eng. J.* **129**, 51 (2007).
- ⁶D. H. Han, H. L. Luo, and Z. Yang, *J. Magn. Magn. Mater.* **161**, 376 (1996).
- ⁷Y. Tae-Jong, K. Jun Sung, K. Byung Geol, Y. Kyeong Nam, C. Myung-Haing, and L. Jin-Kyu, *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 1068 (2005).
- ⁸C. H. Cunningham, T. Arai, P. C. Yang, M. V. McConnell, J. M. Pauly, and S. M. Connolly, *Magn. Reson. Med.* **53**, 999 (2005).
- ⁹A. K. Giri, K. Pellerin, W. Pongsaksawad, M. Sorescu, and S. A. Majetich, *IEEE Trans. Magn.* **36**, 3029 (2000).
- ¹⁰C. W. Yao, Q. S. Zeng, G. F. Goya, T. Torres, J. F. Liu, H. P. Wu, M. Y. Ge, Y. Zeng, Y. W. Wang, and J. Z. Jiang, *J. Phys. Chem. C* **111**, 12274 (2007).
- ¹¹H. H. Hamdeh, J. C. Ho, S. A. Oliver, R. J. Willey, G. Oliveri, and G. Busca, *J. Appl. Phys.* **81**, 1851 (1997).
- ¹²C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, H. Chattopadhyay, H. Guerault, and J. M. Grenèche, *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 7795 (2000).
- ¹³M. Hofmann, S. J. Campbell, H. Ehrhardt, and R. Feyerherm, *J. Mater. Sci.* **39**, 5057 (2004).
- ¹⁴J. H. Shim, S. Lee, J. H. Park, S.-J. Han, Y. H. Jeong, and Y. W. Cho, *Phys. Rev. B* **73**, 064404 (2006).
- ¹⁵M. K. Roy, B. Haldar, and H. C. Verma, *Nanotechnology* **17**, 232 (2006).
- ¹⁶J. Zhang, Z. L. Wang, C. Chakoumakos, and J. S. Yin, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1800 (1998).
- ¹⁷J. Wang, Y. Wu, and Y. Zhu, *Int. J. Mod. Phys. B* **21**, 723 (2007).
- ¹⁸J.-G. Lee, J. Y. Park, and C. S. Kim, *J. Mater. Sci.* **33**, 3965 (1998).
- ¹⁹D. Carta, G. Mountjoy, M. Gass, G. Navarra, M. F. Casula, and A. Corrias, *J. Chem. Phys.* **127**, 204705 (2007).
- ²⁰D. Carta, G. Mountjoy, G. Navarra, M. F. Casula, D. Loche, S. Marras, and A. Corrias, *J. Phys. Chem. C* **111**, 6308 (2007).
- ²¹D. Carta, M. F. Casula, G. Mountjoy, and A. Corrias, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3108 (2008).
- ²²D. Carta, D. Loche, G. Mountjoy, G. Navarra, and A. Corrias, *J. Phys. Chem. C* **112**, 15623 (2008).
- ²³D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, and A. Corrias, *J. Chem. Phys. C* **113**, 8606 (2009).
- ²⁴*X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, edited by D. C. Koningsberger and R. Prins (Wiley, New York, 1988).
- ²⁵S. J. Stewart, S. J. A. Figueroa, J. M. Ramallo Lopez, S. G. Marchetti, J. F. Bengoa, R. J. Prado, and F. G. Requejo, *Phys. Rev. B* **75**, 073408 (2007).
- ²⁶V. Blanco-Gutierrez, F. Jimenez-Villacorta, P. Bonville, M. J. Torralvo-Fernandez, and R. Saez-Puche, *J. Phys. Chem. C* **115**, 1627 (2011).
- ²⁷P. J. Van der Zaag, V. A. M. Brabers, M. T. Johnson, A. Noordermeer, and P. F. Bongers, *Phys. Rev. B* **51**, 12009 (1995).
- ²⁸M. H. Mahmoud, H. H. Hamdeh, A. I. Abdel-Mageed, A. M. Abdallah, and M. K. Fayek, *Physica B* **291**, 49 (2000).
- ²⁹C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, and I. Nakatani, *Phys. Rev. B* **63**, 184108 (2001).
- ³⁰S. Chkoundali, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, P. Molinié, M. Danot, F. Villain, and J-M. Grenèche, *J. Phys. Condens. Matter* **16**, 4357 (2004).
- ³¹T. A. S. Ferreira, J. C. Waerenborgh, M. H. R. M. Mendonça, M. R. Nunes, and F. M. Costa, *Solid State Sci.* **5**, 383 (2003).
- ³²M. F. Casula, D. Loche, S. Marras, G. Paschina, and A. Corrias, *Langmuir* **23**, 3509 (2007).
- ³³D. Loche, M. F. Casula, A. Falqui, S. Marras, and A. Corrias, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10**, 1008 (2010).
- ³⁴S. Liu, B. Yue, K. Jiao, Y. Zhou, and H. He, *Mater. Lett.* **60**, 154 (2006).
- ³⁵P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures* (Wiley, New York, 1974).
- ³⁶S. Brunauer, P. H. Emmet, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- ³⁷P. Barret, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
- ³⁸K. V. Klementev, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 209 (2001).
- ³⁹S. Tomic, B. G. Searle, A. Wander, N. M. Harrison, A. J. Dent, J. F. W. Mosselmans, and J. E. Inglesfield, CCLRC Technical Report No. DL-TR-2005-001, ISSN , CCRLC, Warrington, U.K., 2004.
- ⁴⁰S. J. Gurman, N. Binsted, and I. Ross, *J. Phys. C* **17**, 143 (1984).
- ⁴¹U. Von Barth and L. Hedin, *J. Phys. C* **5**, 1629 (1972).
- ⁴²E. D. Crozier, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **133**, 134 (1997).
- ⁴³See http://ixs.iit.edu/subcommittee_reports/sc/ for Error Report of the International XAFS Society Standards and Criteria Committee, 2000.
- ⁴⁴A. Bianconi, in *X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, edited by D. C. Koningsberger and R. Prins (Wiley, New York, 1988), Chap. 11.
- ⁴⁵L. A. Grunes, *Phys. Rev. B* **27**, 2111 (1983).
- ⁴⁶PDF-2 Card n. 22-1012.
- ⁴⁷G. A. Waychunas, M. J. Apted, and G. E. Brown, *Phys. Chem. Mater.* **10**, 1 (1983).
- ⁴⁸F. Farges, *Phys. Rev. B* **71**, 155109 (2005).
- ⁴⁹See supplementary material <http://dx.doi.org/10.1063/1.4789479> for XANES spectra of reference compounds.
- ⁵⁰M. Wilke, F. Farges, P-E. Petit, G. E. Brown, and F. Martin, *Am. Mineral.* **86**, 714 (2001).
- ⁵¹T. E. Westre, P. Kennepohl, J. G. DeWitt, B. Hedman, K. O. Hodgson, and E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 6297 (1997).
- ⁵²J. A. Gomes, G. M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, G. J. da Silva, F. A. Tourinho, and R. Perzynski, *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 1203 (2011).
- ⁵³R. B. Gregor and F. W. Lytle, *J. Catal.* **63**, 476 (1980).
- ⁵⁴C. Nordhei, A. L. Ramstad, and D. G. Nicholson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1053 (2008).
- ⁵⁵D. Makovec, A. Kodre, I. Arçon, and M. Drogenik, *J. Nanopart. Res.* **13**, 1781 (2011).
- ⁵⁶M. J. Akhtar, M. Nadeem, S. Javaid, and M. Atif, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 405303 (2009).

Ringraziamenti

Vorrei ringraziare di cuore tutti i componenti del mio gruppo di ricerca di Materiali Funzionali, in particolare la Prof.ssa Anna Corrias per avermi seguito in questo lavoro di tesi così interessante, il Dott. Danilo Loche e la Dott.ssa Daniela Carta per l'aiuto costante, la Dott.ssa Maria Francesca Casula, il Dott. Salvatore Bullita, la Dott.ssa Erika Conca e la Dott.ssa Francesca Cugia, per l'infinita disponibilità e l'incoraggiamento.

Ringrazio il Dott. Alessandro Latini e il Prof. Zoltán Kónya per le interessanti collaborazioni instaurate in questi anni sulla parte relativa alla sintesi di nanotubi di carbonio.

Un ringraziamento anche alla Dott.ssa Giorgia Cutrufello per il grande aiuto sullo sviluppo della parte della sintesi di Water Gas Shift.