



Università degli Studi di Milano

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI SOSPENSIONI DI SILICE COLLOIDALE

Relatore : Chiar.mo Prof. Leonardo **Formaro**

Correlatore: Dott.ssa Mariangela **Longhi**

Tesi di Laurea di:

Matteo **Baiguera**

Matricola n.:696727

Anno Accademico 2007-2008

INDICE

Introduzione		pag.	2
Capitolo 1	Stima delle dimensioni richieste delle particelle	pag.	5
Capitolo 2	Stabilità dello stato colloidale	pag.	12
Capitolo 3	Metodi di sintesi di colloidali per condensazione di un precursore	pag.	18
Capitolo 4	Preparazione delle sospensioni colloidali di SiO ₂	pag.	23
	Sintesi secondo il metodo Stoeber	pag.	26
	Analisi TEM	pag.	34
	Principi del Dynamic Light Scattering e risposta strumentale	pag.	38
	Sintesi di una sospensione di silice colloidale mesoporosa mediante condensazione	pag.	47
Capitolo 5	Tecniche di deposizione	pag.	52
	Deposizione della SiO ₂ su substrati mediante Spin Coating	pag.	52
	Proposta di un altro metodo di deposizione	pag.	55
Bibliografia		pag.	58

INTRODUZIONE

Lo scopo per il quale è stato effettuato il lavoro sperimentale è la preparazione di un componente necessario ad un esperimento riguardante l'antimateria.

Una nuova frontiera sperimentale della fisica, con l'intenzione di unificare teorie relativistiche e quantistiche riguardo la questione dell'origine delle forze di interazione di tipo gravitazionale, cerca di studiare il comportamento di diverse forme di antimateria in presenza del campo gravitazionale terrestre. Pertanto l'esperimento al quale si è cercato di contribuire intende misurare il valore della costante di gravitazione terrestre (g) compiendo misurazioni sul comportamento dell'antidrogeno in presenza di un campo gravitazionale. L'esperimento si svolge in più fasi distinte, tra cui inizialmente, la produzione di positronio (Ps) a partire da una sorgente di positroni (e^+). Il lavoro descritto nella tesi serve a ottenere uno dei componenti necessari a questo scopo.

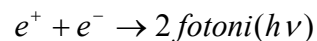
Il Positronio è un sistema costituito da un elettrone e dalla sua antiparticella, il positrone, legati insieme a formare un cosiddetto "atomo esotico". Le orbite delle due particelle e l'insieme dei loro livelli di energia sono molto simili a quelli dell'atomo di idrogeno (costituito da un elettrone e un protone). A causa però della più piccola massa ridotta, le energie in gioco sono più piccole di quelle dell'atomo di idrogeno.

Il positrone, invece è l'antiparticella dell'elettrone cioè è il suo equivalente di antimateria: ha carica elettrica pari a +1, numero quantico di spin pari a 1/2, e la stessa massa dell'elettrone.

Il positrone può essere generato dal decadimento radioattivo con emissione di positroni o dall'interazione della materia con fotoni aventi energia superiore agli 1,02 MeV.

L'interazione tra un positrone e un elettrone può portare anche al fenomeno dell'annichilazione, a seguito del quale vengono liberati due fotoni.

Il processo può essere schematizzato nel seguente modo:



La produzione di positronio invece prevede il bombardamento di un materiale nanoporoso con un intenso impulso di positroni (e^+) aventi energie da alcune centinaia di eV ad alcuni keV.

Il fenomeno, molto complesso da analizzare, può però essere descritto brevemente da un punto di vista strettamente qualitativo.

Quando i positroni vengono impiantati in questo tipo di materiali nanoporosi, disperdono gli atomi e gli elettroni della fase massiva del materiale-bersaglio, venendo così rallentati a pochi eV di energia.

A questo punto i positroni rallentati possono catturare sia elettroni di legame del materiale "colpito", sia quegli elettroni che erano stati dispersi dalla precedente collisione.

Il positronio così prodotto tende ad accumularsi nei difetti del materiale.

All'interno dei pori del materiale il positronio continua a rimbalzare contro le pareti delle cavità del materiale diminuendo ulteriormente la propria energia cinetica e raggiungendo la completa termalizzazione con il materiale. Però parte dei positroni, invece che dare origine a positronio, dà luogo al fenomeno precedentemente descritto dell'annichilazione. Sino ad ora sono stati studiati materiali che hanno portato a una resa complessiva (positronio prodotto per positrone incidente) del processo tra il 10 % e il 50%.

Misure sperimentali hanno indicato che alcuni materiali porosi di silice polimerica hanno portato a ottenere sino a un 30% di positronio termalizzato a 50K esternamente al materiale bombardato.

Il procedimento fino ad ora descritto può essere così illustrato:

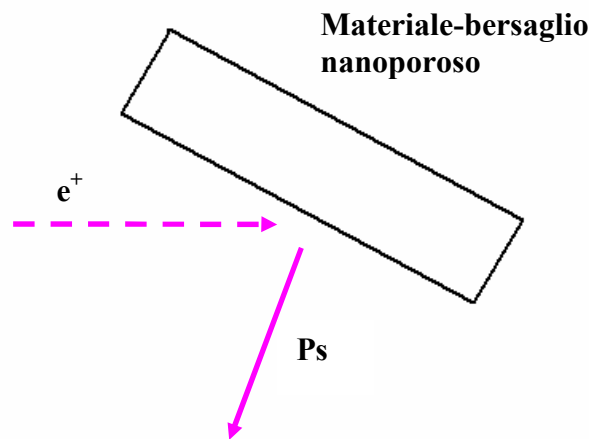


Fig. 1. Schema del processo di produzione di positronio (Ps) mediante iniezione di positroni (e^+) ad alta energia all'interno di un materiale nanoporoso.

In esperimenti simili è stato osservato che il profilo energetico del positronio (emesso da materiali polimerici) segue una tipica distribuzione Maxwell-Boltzmann.

Pertanto, conoscendo il numero totale delle particelle di positronio prodotte (N_{tot}), la frazione di esse aventi la generica energia ε_i (N_i) e tutte le n configurazioni energetiche possibili per l'atomo di positronio, è possibile ricavare la temperatura del positronio prodotto e dunque verificare se la termalizzazione sia avvenuta o meno.

Infatti data la relazione di Boltzmann:

$$\frac{N_i}{N_{tot}} = \frac{e^{-\beta \cdot \varepsilon_i}}{\sum_{i=0}^n e^{-\beta \varepsilon_i}}$$

Risulta possibile ricavare il termine β e quindi la temperatura (T) a cui si trova il positronio, infatti:

$$\beta = k_b \cdot T$$

Dove k_b rappresenta la costante di Boltzmann.

A questo punto se la temperatura del positronio coincide con quella del materiale-bersaglio si può dire che la termalizzazione sia avvenuta.

Uno degli scopi dell'esperimento è anche quello di riuscire a ottenere materiali che consentano termalizzare il positronio sino a temperature intorno ai 50K.

CAPITOLO 1

STIMA DELLE DIMENSIONI RICHIESTE DELLE PARTICELLE.

Sono state precedentemente spiegate le finalità del componente dell'esperimento e le caratteristiche fondamentali che il materiale deve avere per poter essere utile alla produzione di positronio.

Visti gli ottimi risultati in termini di resa e di termalizzazione ottenuti con materiali porosi a base di silice, sono state richieste al materiale ulteriori dettagli specifici di tipo geometrico:

- Spessore pari a circa $100\ \mu\text{m}$
- Pori del diametro di circa $50\ \text{nm}$
- Pori dalla profondità di circa $1.2\ \mu\text{m}$.

Si è pensato di ottenere il componente richiesto per impaccamento di nanosfere di silice. Il lavoro ha richiesto quindi inizialmente la sintesi delle nanosfere di silice e del loro successivo impaccamento a formare un bersaglio macroscopico meccanicamente stabile.

Si è proceduto ad una valutazione delle dimensioni delle particelle di silice e delle cavità risultanti dal loro impaccamento con diverse geometrie possibili.

Il problema dell'impaccamento delle sfere di silice nello spazio, di natura puramente geometrica, è stato impostato in maniera analoga allo studio della struttura dello stato solido. Si sono analizzate le diverse possibilità di disporre sfere rigide nello spazio assumendo che tutte le sfere avessero le medesime dimensioni.

Immaginando che un primo strato di sfere di silice si disponga su di un piano, sono ipotizzabili due geometrie possibili, come mostrato nella seguente immagine:

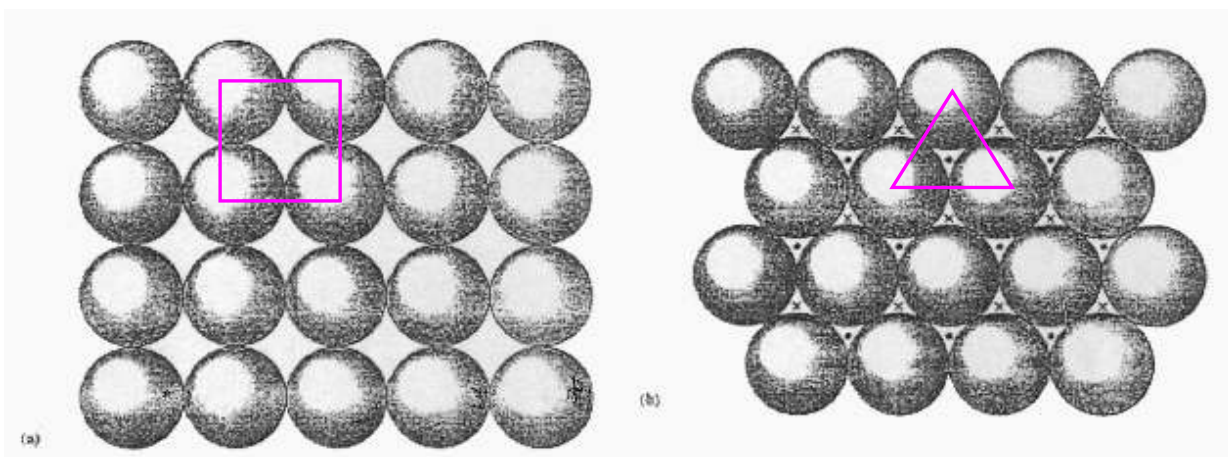


Fig.2. Possibili geometrie di disposizione di sfere rigide in un piano:
(a) Disposizione non compatta, (b) Disposizione compatta.

Se, come nel caso (a), le sfere si disponessero ai vertici di un quadrato, lo strato successivo potrebbe disporsi a sua volta in due maniere differenti.

Se il secondo strato di nanosfere di silice si sovrapponesse al primo, interponendosi nelle cavità costituite dal primo strato, otterremmo un materiale che avrebbe come unità ripetitiva una struttura cubica a corpo centrato, dalla forma seguente:

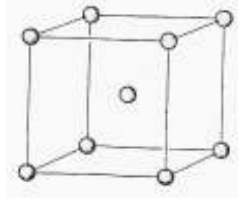


Fig.3. Geometria di impaccamento cubica a corpo centrato (*bcc*) in cui le sfere occupano i vertici e il punto centrale della cella unitaria cubica.

A questo punto la struttura ottenuta presenterebbe una percentuale di spazio vuoto pari al 32% del volume complessivo del solido.

In questa geometria di impaccamento le sfere di diametro (d) sono a contatto solo lungo la diagonale di corpo (D) del cubo.

Dunque:

$$D = 2d$$

Il lato (l) del cubo risulta essere ottenuto come:

$$l = D/\sqrt{3} = \frac{2}{\sqrt{3}} \cdot d$$

Mentre il volume complessivo del cubo (V_{tot}) risulta essere pari a:

$$V_{tot} = l^3 = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^3 \cdot d^3$$

Dato che il 32 % di tale volume risulta essere vuoto:

$$V_{vuoto} = 0.32 \cdot \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^3 \cdot d^3$$

Analizzando la struttura si osserva che il poliedro regolare che meglio è in grado di approssimare la forma dello spazio vuoto di tale struttura è l'ottaedro.

Il volume del cubo non occupato dalle sfere è circa uguale al volume di tre ottaedri di spigolo a . Infatti lo spazio vuoto è colmabile inserendo sei mezzi ottaedri (ossia sei piramidi a base quadrata con tutti gli spigoli uguali) in ciascuna faccia del cubo.

Il volume vuoto risulta quindi circa uguale a tre volte il volume di un ottaedro di spigolo a . Si noti che a coincide anche con l'ampiezza massima della cavità.

$$V_{vuoto} = 3 \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{3} \cdot a^3\right) = \sqrt{2} \cdot a^3$$

Dunque uguagliando le due espressioni ottenute per il volume vuoto si ottiene una relazione che correla il diametro delle sfere impaccate all'ampiezza dei pori:

$$0,32 \cdot \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^3 \cdot d^3 = \sqrt{2} \cdot a^3$$

Da cui si ottiene:

$$d = \sqrt[3]{0,956} \cdot a = 0,985 \cdot a$$

Dunque nell'ipotesi che le sfere di silice si impacchino con questa geometria (che ha come unità ripetitiva la cella cubica a corpo centrato) dovranno avere un diametro approssimativo di 50 nm (49.25 nm) affinché l'ampiezza massima delle cavità risulti pari a $a = 50$ nm.

Se invece le sfere del secondo strato si disponessero esattamente sopra quello del primo risulterebbe molto facile stimare la dimensione dei pori del materiale; infatti l'unità ripetitiva della struttura risulterebbe essere quella di *un cubo primitivo*; un impaccamento di questo tipo, nel caso di sfere di silice compattate è molto poco probabile.

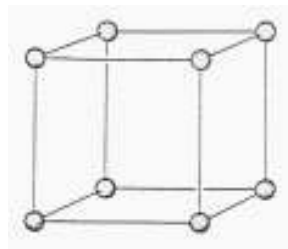


Fig.4. Geometria di impaccamento cubica primitiva

In questo caso il volume delle cavità all'interno della struttura risulterebbe pari a:

$$V_{vuoto} = V_{tot} - V_{pieno} = d^3 - \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^3 = 0,476 \cdot d^3$$

Si osservi che le sfere sono comunque a contatto perciò il diametro di una sfera equivale al lato del cubo, mentre all'interno del volume delimitato dal cubo sono presenti otto ottavi di sfera, perciò è come se all'interno del cubo vi fosse iscritta una sola sfera di raggio pari a $d/2$.

Anche in questo caso la frazione di volume vuota può essere approssimata al volume di un ottaedro di spigolo a . L'ampiezza massima dei pori coincide con a .

Dunque:

$$V_{ottaedro} = \frac{2}{\sqrt{3}} a^3$$

uguagliando le due espressioni per il volume non occupato da materia si ottiene:

$$\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot a^3 = 0,476 d^3 .$$

A questo punto è possibile ricavare l'espressione che consente di determinare le dimensioni delle nanosfere di silice in funzione della dimensione del poro desiderata:

$$d = \sqrt[3]{\frac{2}{\sqrt{3}} \cdot \frac{1}{0,476}} \cdot a$$

E essendo la dimensione richiesta dei pori di circa 50 nm :

$$d = 1.340 \cdot a = 66.2 \text{ nm}$$

Esistono geometrie di impaccamento decisamente più compatte rispetto a quelle sino ad ora illustrate.

Infatti se le sfere si disponessero nel piano ai vertici di un triangolo equilatero (come illustrato in Fig. 2b.) si otterrebbero geometrie di impaccamento del tutto diverse.

Quando il secondo strato di sfere si sovrappone al primo lo fa depositandosi nei siti interstiziali originati dal primo dando così origine a due diversi tipi di cavità.

I due tipi di cavità sono qui illustrati:

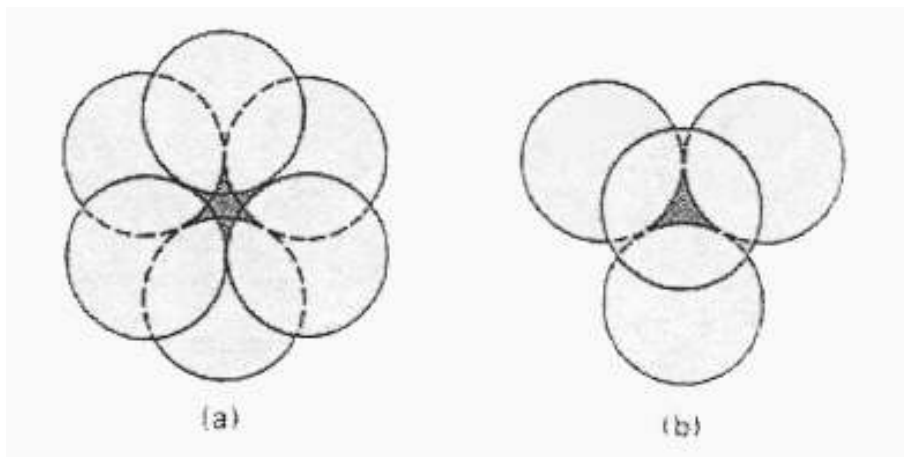


Fig.5. Cavità ottenute mediante impaccamento compatto di sfere rigide.

(a) Cavità ottaedrica, (b) Cavità tetraedrica

Impaccando n sfere con questa geometria si ottengono n cavità il cui volume è approssimabile con un ottaedro (Fig. 5a) e $2n$ cavità il cui volume è approssimabile utilizzando un tetraedro (Fig. 5b).

Le teorie riguardo l'impaccamento di sfere rigide nello spazio affermano che è possibile inserire all'interno di una cavità ottadrica una sfera di raggio massimo r pari a:

$$r = 0,414\left(\frac{d}{2}\right)$$

Dove d rappresenta sempre il diametro delle nanosfere di silice impaccate.

Dato che r approssima la metà dell'ampiezza massima (a) consentita per la cavità, possiamo ancora una volta ottenere una correlazione lineare tra l'ampiezza massima dei pori (a) e il diametro delle sfere (d).

Dunque: $a = 2r = 0.414d$

L'ampiezza della cavità (a) richiesta è di 50 nm, risultano quindi necessarie sfere con dimensioni intorno ai 120nm infatti:

$$d = \frac{a}{0.414} = 120.77 \text{ nm}$$

Per poter determinare invece l'ampiezza massima delle cavità tetraedriche è necessario stimare il raggio massimo r della sfera inscritta all'interno di tale cavità (originata dall'impaccamento delle sfere di silice).

La formula che correla r al diametro (d) delle sfere impaccate è la seguente:

$$r = 0.225 \left(\frac{d}{2} \right)$$

Come nel caso precedente, r coincide con la metà dell'ampiezza massima della cavità (a), dunque:

$$a = 2r = 0.225 d$$

Se $a=50\text{nm}$ ed è la dimensione massima desiderata per il poro, essa viene raggiunta impaccando sfere di circa 220 nm.

Infatti:

$$d = \frac{a}{0.225} = 222.22 \text{ nm}$$

Dato che le cavità tetraedriche sono la forma di cavità dominante all'interno di un impaccamento compatto, sarà necessario ottenere sfere che abbiano appunto una dimensione di circa 200 nm in modo da ottenere un numero più elevato possibile di pori con la dimensione richiesta.

Non conoscendo comunque come le sfere di silice si sarebbero impaccate si è cercato di studiare una sintesi che consentisse di variarne le dimensioni quanto più possibile per consolidarle poi in un manufatto macroscopico con la forma di parallelepipedo piatto.

Per la preparazione delle particelle sferiche di SiO_2 si è fatto ricorso a tecniche di precipitazione che sono proprie della chimica colloidale.

CAPITOLO 2

STABILITA' DELLO STATO COLLOIDALE.

Definizione di colloide

Un colloide è una sostanza che si trova in uno stato finemente suddiviso dispersa in una seconda fase con caratteristiche intermedie tra la soluzione omogenea e la dispersione eterogenea. Questo stato "microeterogeneo" consiste quindi di due fasi: una sostanza di dimensioni microscopiche (diametro da 1nm a 1000 nm) dispersa in una fase continua.

Significato di stabilità

Per spiegare i motivi termodinamici della apparente stabilità di una soluzione colloidale Everett [1] usa come esempio una bottiglia, appoggiata in posizione verticale, che viene urtata da una palla da tennis:

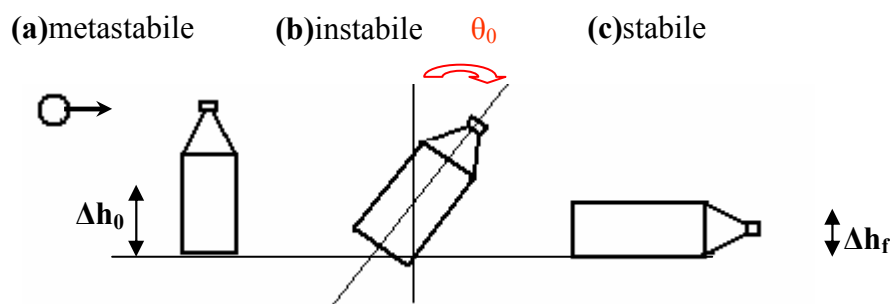


Fig. 6. Illustrazione raffigurante una palla da tennis che urta una bottiglia. Il modello è stato utilizzato per introdurre i principi fisici che governano la stabilità dello stato colloidale [1].

Ogni sistema termodinamico fuori dall'equilibrio, se mantenuto a temperatura costante, tende a evolvere in una direzione tale da abbassarne l'energia libera.

Questo vale per le trasformazioni chimiche e per le trasformazioni fisiche, come nell'esempio sopra illustrato.

È importante osservare come i sistemi termodinamici *tendono* a raggiungere lo stato a minore energia, esso infatti viene raggiunto solo se esiste un opportuno meccanismo che consenta la trasformazione.

In questo caso stiamo analizzando un'energia di tipo gravitazionale, quantificata come $m \cdot g \cdot \Delta h$, dove Δh identifica la distanza del centro di gravità della bottiglia rispetto al suolo.

Dunque il sistema nello stato (a) tende di per sé a raggiungere lo stato (c) che è a energia minore in quanto $\Delta h_0 > \Delta h_f$. Però, affinché questo avvenga, deve accadere qualcosa che faccia cadere la bottiglia; in questo caso avviene l'urto con una pallina con una energia cinetica tale da far superare alla bottiglia l'angolo di rotazione θ_0 , angolo oltre il quale l'equilibrio della bottiglia è

completamente instabile (b) e essa può dunque cadere. Nel passaggio da (a) a (b) si ha un incremento di energia (infatti b rappresenta il massimo della barriera energetica) e tale incremento (necessario affinché avvenga la trasformazione) viene definito *energia libera di attivazione* ΔG^\ddagger .

Il profilo energetico di tale trasformazione risulta essere il seguente:

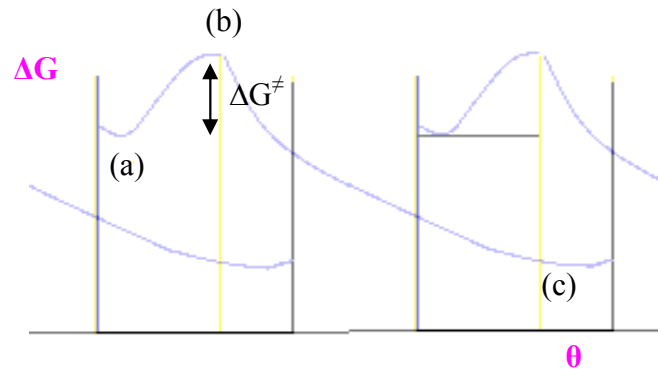


Fig. 7. Profilo energetico raffigurante la variazione di energia libera in funzione dell'angolo di rotazione della bottiglia. I termini (a), (b) e (c) si riferiscono rispettivamente agli stati energetici metastabile, instabile e stabile per la bottiglia (Fig.6).

I sistemi chimico-fisici sono ovviamente molto più complessi di quello appena illustrato, però vengono comunque descritti rappresentando le variazioni di energia libera rispetto ad un opportuno parametro di reazione.

Energia libera di superficie e implicazioni

Data la definizione di colloidale si può facilmente intuire che un'importante caratteristica di questi sistemi è la vasta area di contatto (o interfase) tra le particelle e il mezzo in cui esse sono disperse.

La presenza di un'interfase influenza tutta la termodinamica del sistema e in particolare l'energia libera dello stesso. Risulta per tanto indispensabile definire come nuova grandezza *l'eccesso di energia libera di superficie*.

L'energia libera di superficie viene definita come il lavoro necessario a separare reversibilmente a temperatura costante un materiale inizialmente compatto formando due superfici di sezione A .

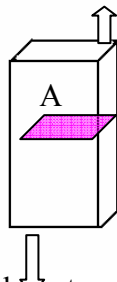


Fig. 8. Separazione di un materiale inizialmente compatto di sezione A

Si può quindi scrivere : $\Delta G = \Delta W = 2\sigma_0 \cdot A$

dove σ_0 rappresenta la *tensione superficiale*.

In seguito alla suddivisione del materiale si origina una distinzione tra le molecole che diventano dunque “molecole di superficie” o “molecole della fase massiva”.

Le molecole di superficie rispetto alle altre assumono una diversa configurazione spaziale e differenti energie.

L'andamento di σ_0 in funzione della distanza h tra le facce generate dalla separazione del materiale:

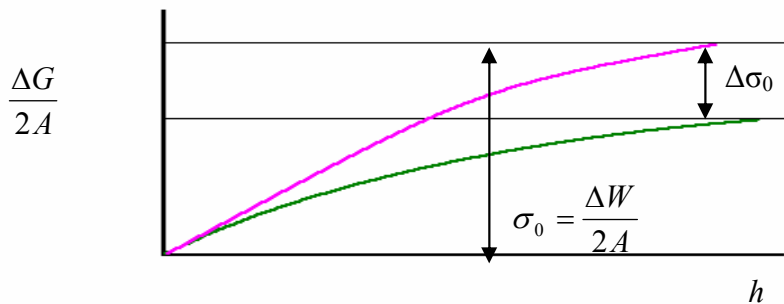


Fig.9. Variazione di energia libera per unità di superficie del sistema rappresentato in Fig.8 come funzione di h .

Dal grafico si osserva che la tensione superficiale varia in funzione della distanza tra le due superfici divise. La linea viola identifica il caso in cui si hanno superfici divise nel vuoto, quella verde il caso di due superfici divise in presenza di un mezzo che le circonda, ossia una fase disperdente. In un solvente infatti le interazioni tra le superfici separate (di natura elettrostatica) risultano attenuate dalla presenza di dipoli (permanenti o meno) nelle molecole del solvente.

Sino a una distanza di separazione infinita le superfici si attraggono, infatti il rapporto $\frac{d\Delta G}{dh}$ è positivo, indice del fatto che il processo di separazione è termodinamicamente sfavorito.

Il sistema risulta pertanto instabile sino a quando le due superfici non si trovano a distanza infinita (Fig. 10).

Infatti quando i due frammenti del solido compatto iniziano a essere separati, le molecole delle superfici al punto di separazione tendono a interagire tra loro molto fortemente in modo attrattivo. A distanza infinita, le molecole delle due superfici inizialmente a contatto, invece che interagire tra loro iniziano a farlo con quella della fase massiva sottostante, raggiungendo così una nuova situazione di equilibrio.

Lo stato colloidale è uno stato a maggiore energia rispetto allo stesso materiale in forma bulk. Questo è facilmente comprensibile dall'espressione dell'energia libera di superficie: $G = \sigma \cdot A$. Se σ è la tensione superficiale dovuta all'interfase fase dispersa-mezzo disperdente e A la superficie di contatto tra le due fasi, dalla differenziazione della formula $G = \sigma \cdot A$ si ottiene:

$$dG = \sigma \cdot dA + A \cdot d\sigma .$$

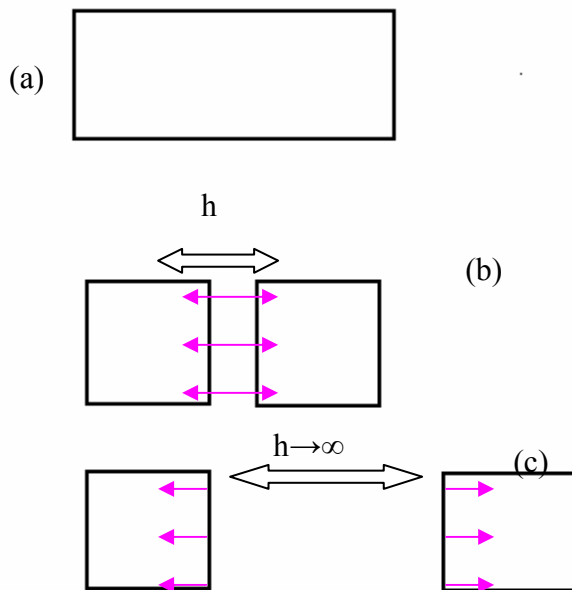


Fig. 10. Rappresentazione schematica della variazione delle interazioni molecolari in un solido inizialmente compatto durante il processo di separazione

La tensione superficiale è stata finora espressa come:

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{P,T}$$

da un punto di vista termodinamico può essere definita come il lavoro per unità di area richiesto per formare una nuova superficie.

La dipendenza di σ dalla temperatura viene invece espressa mediante una legge simile a quella di Clapeyron per i gas perfetti:

$$\sigma \cdot V_m = k \cdot (T - T_c)$$

dove k ($\text{erg} \times ^\circ\text{C}^{-1}$) rappresenta una costante diversa da sostanza a sostanza, V_m il volume molare della sostanza e T_c la temperatura critica del fluido, ossia la temperatura alla quale esso solidifica.

Dato che la tensione superficiale (σ) è una grandezza fisica influenzata solo dalla temperatura: in un processo di separazione di un solido compatto effettuato a temperatura costante si può ritenere $d\sigma = 0$. Da cui:

$$dG = \sigma \cdot dA + A \cdot d\sigma$$

Diventa:

$$dG = \sigma \cdot dA$$

Disperdendo una fase in un'altra non facciamo altro che aumentare la superficie di contatto tra le due, $dA > 0$, e poichè si era posto $d\sigma = 0$ complessivamente si ha: $dG = \sigma \cdot dA$ da cui:

$$\int dG = \int \sigma \cdot dA$$

e

$$\Delta G > 0$$

ΔG è positivo e aumenta proporzionalmente alla superficie di contatto interfase.

Avendo assodato che lo stato colloidale si trova a energia maggiore rispetto ad un solido compatto (a parità di massa, pressione e temperatura), il passaggio a uno stato a minor energia non può che essere spontaneo. Ossia, nel caso della silice colloidale, le particelle di silice disperse nel solvente tenderanno a riaggregarsi in un unico solido compatto.

Tornando all'esempio della bottiglia potremmo ricondurre lo stato colloidale alla bottiglia in piedi (a), infatti lo stato colloidale viene appunto definito *metastabile*.

La stabilità di una soluzione colloidale è sostanzialmente cinetica e dipende da quanto è alta la barriera di attivazione che da quello stato conduce a un altro con energia minore (ossia la situazione in cui il solido è aggregato). Il profilo energetico, anche tenendo conto degli effetti repulsivi dovuti alla presenza del mezzo disperdente, risulta essere il seguente:

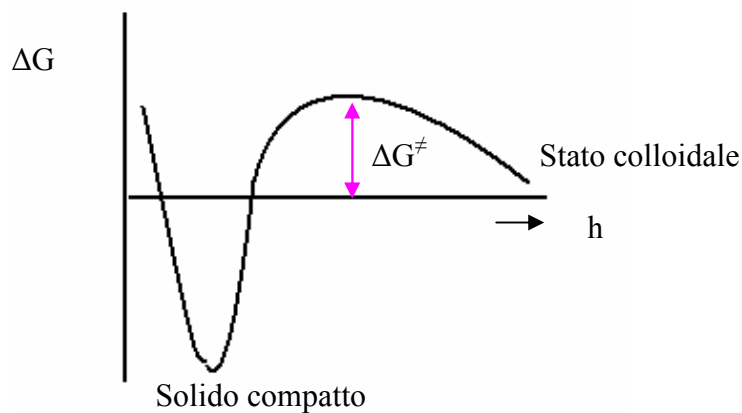


Fig. 11. Una possibile forma per il profilo energetico per una trasformazione che conduca allo stato colloidale; è il risultato della somma dei contributi attrattivi e repulsivi all'energia libera totale del sistema.

Si immagini dunque una soluzione colloidale (come quella di silice) in cui le particelle del solido, che sono a geometria sferica, sono monodisperse in un mezzo liquido (nel caso in esame etanolo).

Nel caso di soluzioni colloidali di questo tipo, l'energia necessaria a superare la barriera di attivazione proviene dal moto browniano delle particelle solide, che a sua volta deriva dal bombardamento casuale da parte delle molecole del mezzo continuo che le circonda. La direzione (anch'essa casuale) e velocità di moto delle particelle solide disperse deriva dunque dal moto casuale delle molecole della fase continua che le circondano.

Ne consegue che l'energia traslazionale media delle particelle colloidali risulta essere: $\langle E_{tr} \rangle = \frac{3}{2} \cdot k \cdot T$ dove k è la costante di Boltzmann e T la temperatura a cui il sistema colloidale si trova.

Ovviamente alcune particelle avranno energia minore di questo valore, ma altre possiederanno un'energia maggiore; dunque un sistema colloidale può definirsi metastabile solo se la barriera di energia che lo contraddistingue ha valori pari ad alcune volte il valore di kT .

Per convenzione una barriera energetica sufficientemente grande verso l'aggregazione ha un valore di circa $10 kT$.

Se ci si trova in questa condizione lo stato colloidale permane stabile indefinitamente. Si pensi che i sol di oro colloidale preparati da Faraday, conservati al Royal Institute of London, sono stabili ancor oggi.

CAPITOLO 3

METODI DI SINTESI DI COLLOIDI PER CONDENSAZIONE.

Esistono due vie fondamentali per la preparazione di soluzioni (o sospensioni) colloidali.

La prima consiste nella frammentazione di materiale macroscopico sino alle dimensioni colloidali, utilizzando dunque *metodi di dispersione* quali la comminuzione, l'emulsificazione e la sospensione di polveri in una fase omogenea liquida.

La seconda, quella utilizzata, prevede la sintesi di aggregati molecolari di dimensione crescente sino a quando le dimensioni degli stessi non raggiungono un range dimensionale che consenta di definirli particelle colloidali (1 nm-1000 nm).

Tali metodi di sintesi vengono definiti *metodi di condensazione* che sono decisamente più complessi da impiegare e necessitano di un approfondimento anche da un punto di vista termodinamico e energetico.

Il metodo consiste nella formazione di aggregati con dimensioni crescenti a partire da unità molecolari (o ioniche), inizialmente solubili e con composizione chimica corrispondente. Si tratta complessivamente di una reazione di separazione di una fase solida da una soluzione di un soluto solubile. Questa reazione si verifica solo se le condizioni di reazione sono opportunamente controllate. Ciò si verifica però solo se le condizioni sono opportunamente controllate, e, come verrà successivamente spiegato, le grandezze che maggiormente influenzano tale processo sono: temperatura, concentrazione iniziale dei reagenti ed altri parametri.

La trasformazione dallo stato molecolare a quello di particella passa attraverso una condizione intermedia in cui gli aggregati hanno una dimensione critica (tra le 10 nm). Questa viene definita *nucleazione*.

Si immagini un cluster costituito da n molecole di cui n^b compongono il core della struttura e n^s sono invece situate sulla superficie. Ragionevolmente n^b e n^s hanno proprietà diverse, dunque tra le n molecole della struttura, n^b avranno proprietà del solido compatto, e n^s proprietà di molecole di superficie.

Poiché $n = n^b + n^s$ l'energia libera molecolare totale del cluster ($g(n)$) può essere espressa in termini additivi di bulk e superficie

$$g(n) = n^b g^b + n^s g^s,$$

dove g rappresenta l'energia libera molecolare.

$$\begin{aligned} g(n) &= n^b g^b + n^s g^s = \\ &= (n^b + n^s) g^b + n^s (g^s - g^b). \end{aligned}$$

Come già visto precedentemente la tensione superficiale di una sostanza pura può essere ricollegata alla differenza di energia libera per unità di area tra le molecole del bulk e quelle della superficie:

$$\sigma = \frac{\partial G}{\partial A}$$

dove G rappresenta l'energia necessaria a separare un materiale inizialmente compatto e A la superficie.

È quindi possibile scrivere :

$$g(n) = n g^b + \sigma \cdot A$$

dove σ è la differenza di energia libera per unità di area tra le molecole del bulk e quelle della superficie: $\sigma = n^s (g^s - g^b) / A$.

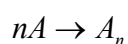
Dato che l'energia libera molecolare delle molecole nella fase massiva coincide col potenziale chimico molecolare della stessa specie in un altro qualsiasi solido omogeneo, possiamo scrivere:

$$g(n) = n\mu^b + \sigma \cdot A$$

Ipotizzando che la geometria del nucleo formatosi sia sferica, la superficie della particella dipende da $r^{\frac{2}{3}}$, ma avendo le molecole tutte la medesima dimensione si ha che la superficie dipende da: $n^{\frac{2}{3}}$. Si può pertanto scrivere, inserendo il fattore geometrico b , che rappresenta la deviazione tra la forma attuale e la forma ideale sferica:

$$g(n) = n g^b + \sigma \cdot b \cdot n^{\frac{2}{3}}$$

La reazione di formazione del cluster può essere rappresentata utilizzando la seguente stechiometria:



Nel caso della preparativa usata in laboratorio si è impiegato un metodo di letteratura [2-3] in cui si ottengono aggregati di SiO_2 amorfa facendo reagire un precursore metallorganico di silicio (tetraetil ortosilicato, TEOS), con acqua e un opportuno catalizzatore. Il solvente previsto dalla sintesi, l'etanolo, è la sostanza che ha la funzione sia di solvente di reazione sia di fase continua in cui le particelle di silice vengono disperse al momento della separazione del solido.

La trattazione vista vale anche per la reazione di idrolisi-condensazione del TEOS.

La stechiometria di reazione è la seguente:



in accordo con la stechiometria formale usata sopra.

La variazione di energia libera complessiva del processo risulta essere la differenza tra la somma dell'energia libera del monomero (o del precursore come il TEOS) e dell'acqua di reazione e l'energia libera di una generica particella di silice colloidale come calcolata sopra.

Dalla definizione di potenziale chimico di una singola molecola di soluto in una soluzione a comportamento ideale e con frazione molare, χ , del monomero:

$$\mu = \mu^0 + kT \ln \chi$$

Si può scrivere:

$$\Delta G = g(n) - n\mu$$

Dunque:

$$\Delta G = g(n) - n\mu = [n\mu^b + \sigma \cdot b \cdot n^{\frac{2}{3}}] - n[\mu^0 + kT \ln \chi]$$

Riscrivendo l'equazione dopo aver raccolto il termine n si ottiene:

$$\Delta G = g(n) - n\mu = n[\mu^b - \mu^0 - kT \ln \chi] + \sigma \cdot b \cdot n^{\frac{2}{3}}$$

μ^b rappresenta il potenziale chimico molecolare della specie solida in una fase omogenea. Nelle condizioni di equilibrio di solubilità solido-liquido, questo valore coincide col potenziale chimico della specie in nella soluzione satura in cui $\chi = \chi^{sat}$:

$$\mu^b = \mu^0 + RT \ln \chi^{sat}$$

Si ha quindi:

$$\Delta G = -nkT \ln \left[\frac{\chi}{\chi^{sat}} \right] + \sigma \cdot b \cdot n^{\frac{2}{3}}$$

Differenziando l'equazione rispetto a n , numero di molecole che partecipano alla formazione di particelle embrionali (nuclei), si ottiene:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n} \right) = -kT \ln \left[\frac{\chi}{\chi^{sat}} \right] + \sigma \cdot b \cdot n^{-\frac{1}{3}}$$

In accordo con questa espressione, l'energia libera varia col variare del numero n di molecole che partecipano alla formazione del nucleo ha un andamento del tipo:

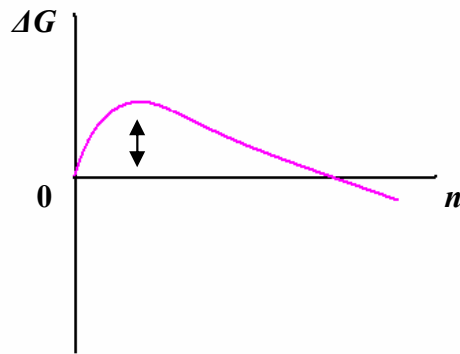


Fig. 12. Energia libera di formazione di una particella embrionale in funzione del numero di molecole che costituiscono l'aggregato.

L'energia libera di formazione degli aggregati presenta un massimo per $(\frac{\partial G}{\partial n}) = 0$

$$(\frac{\partial G}{\partial n}) = -kT \ln[\frac{\chi}{\chi^{sat}}] + \sigma \cdot b \cdot n_c^{-\frac{1}{3}} = 0$$

che permette di calcolare le dimensioni critiche, n_c , minime affinché le particelle di precipitato posano crescere stabilmente aumentando di dimensione anziché ridisciogliersi:

$$n_c = (\sigma \cdot b / kT \ln[\frac{\chi}{\chi^{sat}}])^3$$

Per questo n_c viene chiamato *dimensione del nucleo critico*: infatti se il numero di molecole nell'aggregato è minore di n_c la crescita è energeticamente sfavorita e il nucleo non solo non cresce ma si ridiscioglie. Se invece $n > n_c$ la crescita delle particelle è favorita da una diminuzione di energia libera e le particelle tendono ad crescere indefinitamente fino a dimensioni macroscopiche.

Questo chiarisce la ragione di metastabilità dei sistemi colloidali e mette in evidenza la necessità di fermare la crescita delle particelle in corrispondenza del range dimensionale desiderato.

La forma del profilo energetico sopra rappresentato è influenzata dal rapporto $\frac{\chi}{\chi^{sat}}$ che regola sia il valore della barriera di attivazione che il valore di n_c .

Il rapporto $\frac{\chi}{\chi^{sat}}$ viene chiamato grado di *sovrasaturazione* della soluzione. Perché si verifichi precipitazione la sovrasaturazione deve essere maggiore di 1 e quindi la concentrazione χ del precipitante deve essere maggiore della concentrazione che compete all'equilibrio termodinamico di solubilità, χ^{sat} . E' quindi una condizione di metastabilità che può durare per tempi più o meno lunghi e che viene comunque distrutta dalla separazione del solido in quantitativi variabili fino a

verificare nuovamente l'equilibrio di solubilità termodinamico $[\frac{\chi}{\chi^{sat}} = 1]$. La crescita del grado di

sovrasaturazione e l'aumento della temperatura provocano un abbassamento della barriera di attivazione e una diminuzione della dimensioni dei nuclei critici. Infatti dall'equazione :

$$n_c = (\sigma \cdot b / kT \ln[\chi / \chi_{sat}])^3$$

si ha che la dimensione del nucleo critico n_c decresce all'aumentare del denominatore.

Se si sostituisce il valore di n_c nell'espressione della variazione di energia libera del processo:

$$\Delta G = -nkT \ln[\chi / \chi_{sat}] + \sigma \cdot b \cdot n^{\frac{2}{3}}$$

si ottiene l'energia libera di attivazione per la formazione del nucleo critico:

$$\Delta G^\ddagger = -n_c kT \ln[\chi / \chi_{sat}] + \sigma \cdot b \cdot n_c^{\frac{2}{3}}$$

Si osservi che il primo termine domina nettamente sul secondo, così che ad una diminuzione di n_c segue anche un abbassamento della barriera di attivazione.

Estendendo il concetto si può dire che aumentando la temperatura di reazione e la concentrazione iniziale dei reagenti si raggiunge più facilmente una condizione favorevole alla formazione dei nuclei di crescita caratterizzati da dimensioni via via minori. Questo comportamento è del tutto generale ed è stato osservato anche durante le prove sperimentali del lavoro.

Inoltre, ad ogni temperatura esiste un valore di sovrasaturazione che corrisponde a un'energia libera di attivazione sufficientemente piccola da consentire la formazione dei nuclei per semplice fluttuazione termica spontanea, che poi crescono velocemente.

Condizione necessaria per la preparazione di sospensioni colloidali è che l'approvvigionamento di molecole ai nuclei e agli aggregati in crescita deve avvenire mentre questi sono ancora nel range di dimensioni colloidali.

A favorire questa condizione partecipano due fattori: a) l'uso di soluzioni diluite, b) la formazione di quanti più nuclei possibile in un tempo molto breve.

CAPITOLO 4

PREPARAZIONE DELLE SOSPENSIONI COLLOIDALI DI SiO_2

Nella preparazione di soluzioni colloidali vengono generalmente utilizzati come precursori sali o composti covalenti con diversi ligandi reattivi.

Gli alcossidi metallici sono i reagenti più comunemente usati, in quanto reagiscono con acqua anche a basse temperature.

La soluzione colloidale di silice è stata sintetizzata utilizzando il TEOS (tetraetilortosilicato) come precursore.

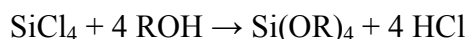
Il tetraetilortosilicato ha la formula $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ e consiste in un atomo di silicio tetra-coordinato da quattro gruppi etossi.

La sua struttura è la seguente:

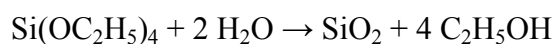


Fig. 13. Struttura del tetraetilortosilicato (TEOS). L'atomo di silicio è evidenziato in grigio, gli atomi di ossigeno sono in rosso, gli atomi di idrogeno in bianco e quelli di carbonio in nero.

Il composto può essere preparato mediante alcolisi del tetracloruro di silicio tramite la reazione:



Il composto si presenta come un liquido incolore, ha punto di ebollizione di circa 77°C e presenta una forte reattività con l'acqua. Come tutti gli alcossidi di silicio, una volta a contatto con acqua entra in una reazione di idrolisi con formazione di silice polimerica:



Il meccanismo della reazione della formazione di silice dal tetraetilortosilicato, può essere suddiviso in due fasi distinte:

- Idrolisi del TEOS (reazione del precursore con acqua)
- Condensazione (polimerizzazione) con eliminazione di acqua delle unità monomeriche.

Il meccanismo dell'idrolisi di un generico alcossido di silicio è stato chiarito facendo reagire l'alcossido con acqua arricchita nell'isotopo ^{18}O a diversi valori di pH. La reazione:



Fig. 14. Reazione di idrolisi di un alcossido di silicio con acqua arricchita con ^{18}O .

porta ad alcool non contenente ^{18}O . Questo dimostra che l'ossigeno dell'acqua sostituisce necessariamente l'ossigeno precedentemente legato al silicio. La reazione procede quindi mediante attacco nucleofilo dell'ossigeno dell'acqua sull'atomo di silicio sia in condizioni di reazione acide che basiche.

L'idrolisi e la polimerizzazione dell'alcossido procedono con velocità diverse a seconda del valore di pH delle soluzioni usate.

Le costanti di velocità della reazione sono influenzate dal pH dell'ambiente di reazione come riportato nel grafico di Fig. 15.

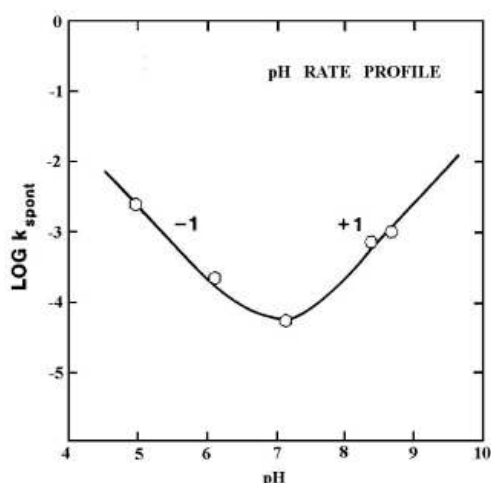


Fig. 15. Valori della costante cinetica della reazione di idrolisi in funzione del pH.

La reazione procede più velocemente a pH diversi dalla neutralità. E' una reazione catalizzata da acidi e da basi con meccanismi diversi nei due casi.

Meccanismo in condizioni acide

In condizioni acide il primo step, molto rapido, consiste nella protonazione di un gruppo alcossido. La densità elettronica viene spostata dall'atomo di silicio a quello di ossigeno. Il silicio diventa ancora più elettrofilo e subisce un attacco da parte dei doppietti elettronici dell'ossigeno dell'acqua. Lo stato di transizione è un silicio penta-coordinato ed è seguito da una reazione con andamento tipicamente $\text{S}_{\text{N}}2$ in cui si ha eliminazione di una molecola di alcool e inversione del tetraedro.

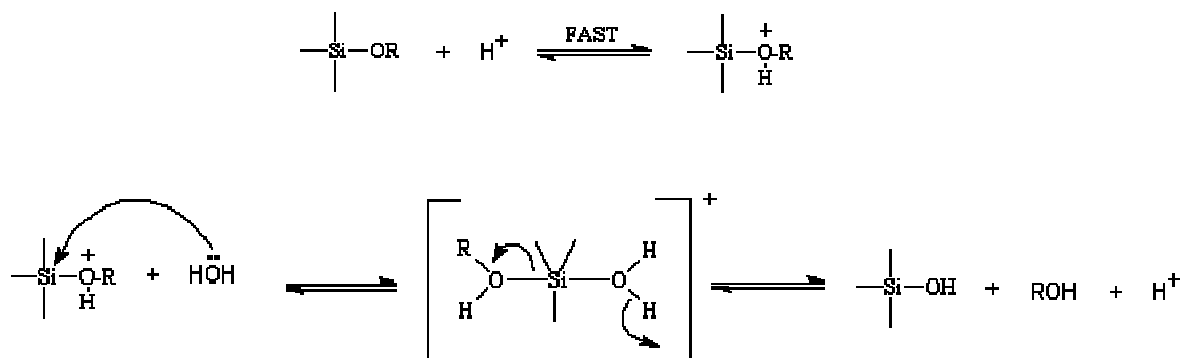


Fig. 16. Meccanismo della reazione di idrolisi degli alcossidi di silicio in condizioni acide.

La successiva reazione di polimerizzazione procede con formazione di legami Si-O-Si per condensazione con eliminazione d'acqua tra due gruppi silanolici. Questo è passaggio conclusivo del meccanismo di reazione

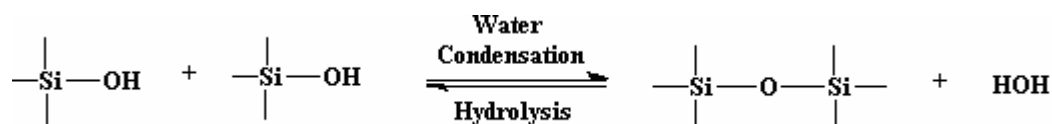


Fig. 17. Meccanismo di condensazione di due gruppi silanolici.

Meccanismo in condizioni basiche

In condizioni basiche, come nel lavoro di Stoeber [2], la reazione procede molto lentamente poiché l'ossigeno dell'alcossido tende a respingere lo ione OH⁻ impedendone l'attacco nucleofilo verso l'atomo di silicio. In seguito però all'idrolisi iniziale e al distacco del primo gruppo alcossido come alcool, le successive reazioni di sostituzione nucleofila avvengono via via più velocemente della precedente.

Il meccanismo di idrolisi è il seguente: l'equilibrio di autoprotolisi dell'acqua fa sì che in soluzione si abbia un eccesso di ioni idrossile. Gli ioni OH⁻ possono così effettuare un attacco nucleofilo sull'atomo di silicio:

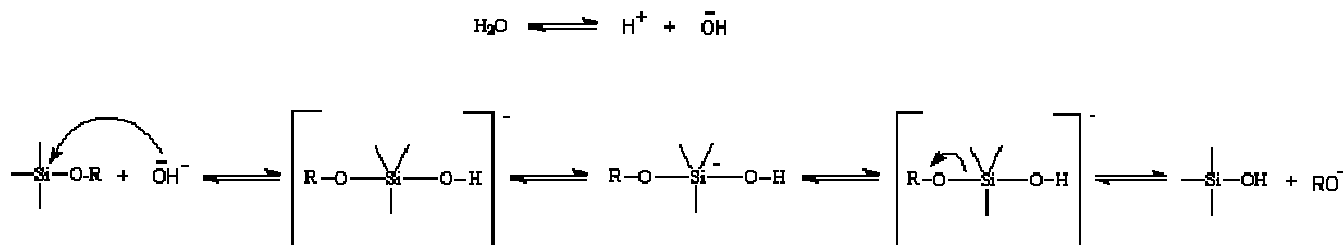


Fig. 18. Meccanismo della reazione di idrolisi per un alcossido di silicio condotta in ambiente alcalino

Anche in questo caso la teoria propone un meccanismo ad andamento S_N2 in cui lo ione OH⁻ sostituisce il gruppo -R-O.

In seguito all'idrolisi la successiva condensazione procede nel seguente modo:



Fig. 19. Fase conclusiva della reazione: condensazione dell'alcolossido di silicio a silice con la conseguente perdita d'acqua.

Oltre al pH dell'ambiente di reazione vi sono altri tre importanti fattori che influenzano sia le dimensioni delle particelle della soluzione colloidale sia la cinetica della reazione:

- Rapporto molare Si/H₂O
- Temperatura
- Natura del catalizzatore

Il comportamento di alcuni di questi parametri accennati è stato oggetto di studio nel corso del lavoro sperimentale.

SINTESI SECONDO IL METODO DI STOEBER

Come primo approccio si è cercato di riprodurre i risultati ottenuti da Stoeber [2]. Secondo dati di letteratura il metodo proposto da Stoeber [1] permette di ottenere nanoparticelle di silice sferiche aventi una distribuzione dimensionale quasi perfettamente unimodale e prive di porosità interna. Si è quindi cercato di riprodurlo per verificare le condizioni sperimentali.

La sintesi Stoeber consiste nell'idrolisi di un alcolossido di silicio in condizioni di catalisi basica. Come alcolossido si è usato il tetraetilortosilicato (TEOS) facendolo reagire con acqua in una soluzione ammoniacale (catalizzatore) di etanolo (solvente) sotto agitazione costante.

Secondo la letteratura né l'agitazione né le dimensioni o la geometria del recipiente di reazione influenzano il risultato finale. Sono invece influenti sia la concentrazione iniziale dei reagenti sia la temperatura di reazione.

Bogush [3] ha ripreso il lavoro di Stoeber da un punto vista quantitativo ed è arrivato a formulare un'equazione che, date le concentrazioni iniziali dei reagenti, consente di predeterminare le dimensioni delle particelle colloidali ottenute dalla sintesi a diverse temperature. L'equazione empirica ammette una certa tolleranza ed è stata ricavata misurando la dimensione delle particelle mediante analisi TEM. Sono stati preparati oltre 100 campioni con differenti concentrazioni iniziali dei reagenti comprese nei seguenti intervalli: 0.1-0.5 M TEOS, 0.5-17.0 M H₂O e 0.5-3.0 M NH₃ (le concentrazioni riportate sono tutte espresse su una base di concentrazione molare con etanolo come solvente). Le miscele di reazione sono state lasciate reagire a temperatura costante (T= 25 °C) determinando poi le dimensioni delle particelle con microscopia elettronica TEM.

E' stato anche osservato che il tempo necessario a completare la reazione è dell'ordine di grandezza delle tre ore per concentrazioni dei reagenti intermedie agli intervalli indicati e diventa di circa 40 minuti nel caso in cui si utilizzi una concentrazione di acqua superiore ($H_2O = 24M$).

L'equazione ottenuta da Bogush è la seguente [3]:

$$d = A[H_2O]^2 \cdot \exp(-B[H_2O]^{\frac{1}{2}})$$

in cui d è il diametro medio osservato delle particelle, e i parametri A e B hanno le espressioni:

$$A = [TEOS]^{\frac{1}{2}} \cdot (82 - 151 \cdot [NH_3] + 1200 \cdot [NH_3]^2 - 366 \cdot [NH_3]^3)$$

$$B = 1,05 + 0,523 \cdot [NH_3] - 0,128 \cdot [NH_3]^2.$$

Dalla relazione risulta che la concentrazione dell'acqua, H_2O , è il termine che influenza maggiormente la dimensione finale delle particelle di SiO_2 . Questo era già stato notato dallo stesso Stoeber [2] che aveva studiato la reazione osservando qualitativamente la variazione dimensionale delle particelle in funzione della concentrazione di acqua.

L'effetto della concentrazione di acqua sulla dimensione delle particelle osservato nel lavoro di Bogush è riportato in Fig.20. I risultati sono stati ottenuti a $T = 25^\circ C$ facendo variare la concentrazione di acqua in soluzioni con concentrazioni di ammoniaca e TEOS costanti ($[NH_3] = 1.0 M$, $[TEOS] = 0.17 M$).

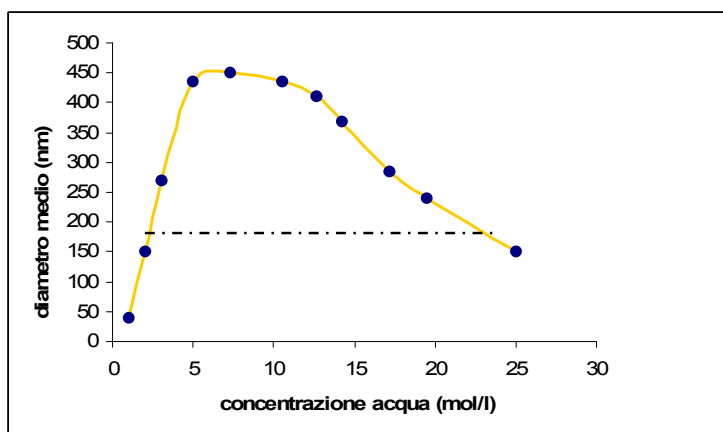


Fig. 20. Dimensione media delle particelle di silice in funzione della concentrazione di acqua nel mezzo di reazione ($[NH_3] = 1.0 M$, $[TEOS] = 0,17 M$, solvente EtOH, $T = 25^\circ C$) [3].

Vista la flessibilità del metodo, nel corso del lavoro sperimentale si sono applicate le modalità operative del lavoro di Bogush, mantenendo le concentrazioni iniziali di NH_3 e TEOS costanti e uguali a quelle indicate in Fig. 20 ($[NH_3] = 1.0 M$, $[TEOS] = 0.17 M$) e facendo variare la concentrazione di acqua tra i due valori che permettono di ottenere particelle con le dimensioni di progetto (~200 nm, si veda la linea tratteggiata in Fig. 20).

Sono state tuttavia adottate alcune differenze operative:

- per rendere più veloce la reazione invece di lavorare a una temperatura costante di 25°C si è deciso di riscaldare inizialmente i campioni a 40°C per 20 minuti in un bagno d'acqua termostato,
- l'agitazione non è stata mantenuta costante, ma è stata usata solo per alcuni minuti prima dell'immersione dei campioni nel bagno d'acqua, sino all'intorbidimento della soluzione.
- l'ammoniaca è stata dosata a partire da una soluzione acquosa al 25 % in peso, anziché come gas iniettato nella soluzione di etanolo come fatto in [3], imponendo quindi un valore minimo della concentrazione di acqua presente nel mezzo di reazione, es. per $[\text{NH}_3] = 1.0 \text{ M}$ $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{min}} = 2.83 \text{ M}$. La determinazione delle dimensioni delle particelle è stata effettuata con uno strumento per Dynamic Light Scattering (DLS) e non con il TEM. Le sospensioni non sono state analizzate alla fine della reazione ma dopo 24h.

Le reazioni sono state condotte usando provette di plastica (Sterilin, hd PE) con volume di 40ml, provviste di ancorette magnetiche per l'agitazione. I reagenti sono stati dosati utilizzando sia pipette graduate manuali sia pipette automatiche.

Particolare attenzione è stata posta al prelievo e alla conservazione del TEOS dopo i ripetuti prelievi dal contenitore commerciale. Il TEOS è stato conservato in un dry-bag, una sacca di plastica, condizionata con azoto per alcune ore (12-20 h) prima di ogni prelievo del reagente in modo da evitare che venisse a contatto con l'umidità ambiente, idrolizzandosi.

Valutazione generale delle condizioni di reazione.

Sono state eseguite 5 sintesi nelle condizioni indicate e alle concentrazioni dei reagenti riportate in Tabella 1. Il tempo di reazione è stato di 24 h.

Tab. 1. Composizione delle soluzioni impiegate per la precipitazione di Silice; solvente EtOH

campione	$[\text{NH}_3]$ M	$[\text{TEOS}]$ M	$[\text{H}_2\text{O}]$ M
1	1.00	0.17	2.83
2	1.00	0.17	6.00
3	1.00	0.17	10.00
4	1.00	0.17	15.00
5	1.00	0.17	20.00

I valori dei diametri medi delle particelle da misure DLS sono riportate in Tab. 2 in funzione della concentrazione di acqua.

I valori di "diametro medio" riportati in Tab. 2 e in quelle successive sono le medie delle determinazioni sperimentali DLS ottenute con misure ripetute sullo stesso campione, o su campioni diversi come eventualmente specificato. I risultati dell'apparecchio DLS sono una media pesata dell'abbondanza relativa (%) delle singole classi dimensionali rilevate dallo strumento. La risposta dello strumento verrà esaminata ulteriormente nel paragrafo relativo al suo funzionamento.

Tab. 2. Diametri medi delle particelle di Silice in funzione della concentrazione di acqua. Valori ricavati da misure DLS dopo 24 h di reazione.

campione	[H ₂ O] M	diametro medio (nm)
1	2.83	216.80
2	6.00	475.37
3	10.00	440.20
4	15.00	293.67
5	20.00	279.00

Come mostrato dalla Fig. 21, il confronto dei risultati ottenuti con quelli di letteratura [3] è molto soddisfacente, specialmente a bassa concentrazione di acqua dove il valore di diametro medio sperimentale è 216,80 nm contro 220,34 nm calcolato numericamente dall'equazione di Bogush riportata sopra.

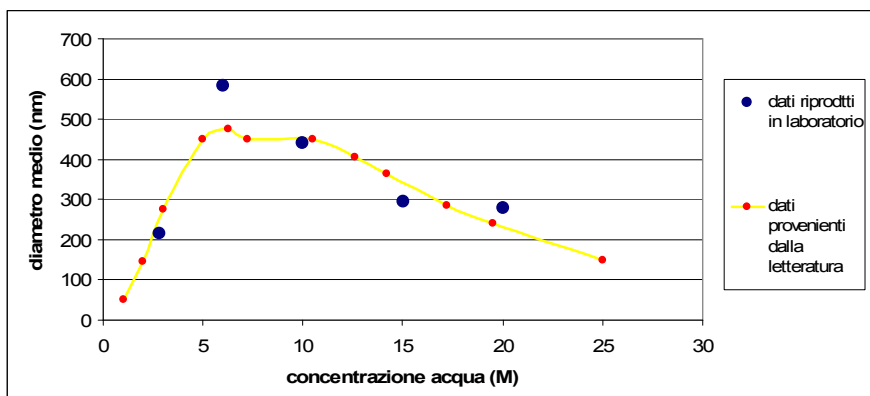


Fig. 21. Confronto tra risultati sperimentali e dati di letteratura.

Come altra caratteristica favorevole dei risultati si può notare che la concentrazione d'acqua più bassa porta all'ottenimento di particelle con diametro molto vicino a quello di progetto (~200 nm).

Effetto della temperatura iniziale di reazione.

La reazione è stata accelerata usando un periodo iniziale di riscaldamento a $T = 25\text{ °C}$ per 20 minuti. Si è quindi cercato di verificarne gli eventuali effetti sulle dimensioni delle particelle in modo da ottenere criteri di confronto con i dati di letteratura.

Si sono effettuate due prove della durata totale di 24 h usando concentrazioni uguali dei reagenti, una a temperatura ambiente e l'altra con riscaldamento iniziale delle soluzioni a 40 °C per 20 minuti, seguiti da raffreddamento spontaneo a temperatura ambiente. Le condizioni usate sono le seguenti:

Tab. 3. Composizione e temperatura delle soluzioni usate per verificare l'effetto della temperatura iniziale sulle dimensioni delle particelle (tempo totale di reazione 24 h).

campione	[NH ₃] M	[TEOS] M	[H ₂ O] M	Temperatura
A	1,00	0,17	2,83	ambiente
B	1,00	0,17	2,83	40 °C (20 min)

I diametri medi delle particelle misurati il giorno successivo sono riportati in Tab. 4.

Tabella. 4. Dimensioni delle particelle ottenute nelle condizioni di Tabella C.

campione	diametro medio (nm)
A	249,67
B	179,67

Si può osservare che la dimensione delle particelle diminuisce in seguito al riscaldamento iniziale, questo in accordo con i risultati ottenuti in [3], secondo i quali la dimensione finale delle particelle decresce in modo monotono all'aumentare della temperatura. Il fenomeno è quasi sicuramente dovuto a un aumento della velocità di idrolisi del TEOS negli stadi iniziali di reazione, da cui deriva un aumento della concentrazione istantanea di specie contenenti silicio nella soluzione, e il conseguente aumento del numero di nuclei di crescita attivi per l'accrescimento delle particelle.

Variazione dimensionale delle particelle di silice durante la reazione

Quale che ne sia l'impiego, la dimensione delle particelle di silice deve rimanere costante nel tempo. E' stato quindi necessario verificare se le dimensioni delle particelle variassero nel tempo di reazione (secondo Bogush [3] la reazione si completa in 3 h a temperatura ambiente) e trovare eventualmente una tecnica per arrestarne la crescita una volta raggiunta la dimensione desiderata.

È stata condotta una nuova sintesi misurando i valori di diametro durante la reazione, dapprima ogni 30 minuti e poi dopo 24 h. La reazione è stata effettuata usando il riscaldamento iniziale a 40°C per 20 minuti; le concentrazioni dei reagenti sono quelle di Tab. 3. Contrariamente ai risultati di Bogush [3], si è riscontrata una crescita significativa delle dimensioni delle particelle di silice, soprattutto dopo 24 h (vedi Tab. 5).

Tab. 5. Variazione dimensionale delle particelle di silice nel corso di reazione.

t (min)	diametro medio (nm)
30	162
60	179
90	167
120	169
1440	214

I risultati sono evidenziati dalla Fig. 22.

Questo risultato dimostra che la reazione non arriva a completamento se non a tempi troppo lunghi per avere un significato pratico. E' stato quindi necessario trovare un modo per arrestare la crescita delle particelle una volta raggiunte le dimensioni desiderate.

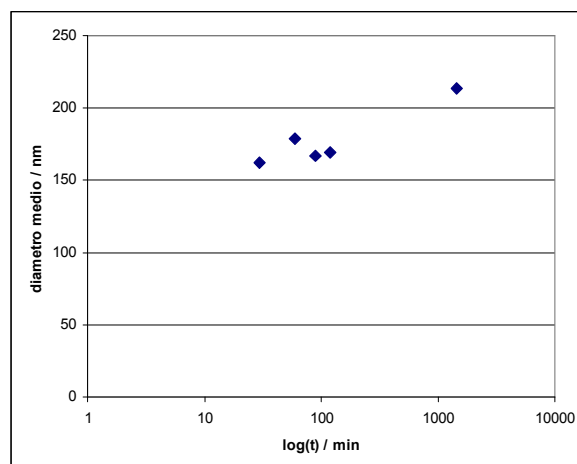


Fig. 22. Variazione dimensionale delle particelle di silice nel corso di reazione. (per le condizioni sperimentali si veda il testo).

Si è proceduto per tentativi. Dapprima si è cercato di arrestare la crescita delle particelle neutralizzando il catalizzatore di reazione. Inizialmente si è usato acido acetico aggiungendone una quantità stechiometrica alla miscela di reazione. Il risultato si è rivelato inconsistente dato che, come mostrato dalle analisi DLS, il TEOS comincia ad idrolizzare con meccanismo di catalisi acida generando aggregati con dimensione di ~40nm e con forte non-uniformità dimensionale. Si è successivamente usato un tampone a base di fosfato. In questo caso si è però osservata una forte coagulazione delle particelle, con formazione di aggregati visibili a occhio nudo, della grandezza di alcune decine di millimetri. Infine un terzo tentativo, che si è rivelato vincente e quindi utilizzato per tutte le altre prove, è consistito nell'eliminazione dei reagenti non reagiti mediante lavaggio con etanolo in forte eccesso durante la filtrazione sotto vuoto dei precipitati. L'eccesso di etanolo richiesto è stato di circa 10 ml di EtOH per 5 ml della soluzione di reazione.

Particolare attenzione è stata necessaria porre nella scelta dei filtri, per due ragioni.

La dimensione dei pori del filtro deve essere confrontabile con quella delle particelle da filtrare (~200nm). Filtri con porosità più ridotta rendono impossibile la filtrazione a causa del loro intasamento. Filtri con porosità invece più grande non trattengono efficacemente le particelle colloidali. Inoltre i filtri devono essere restituenti all'ammoniaca presente nelle soluzioni.

Si sono quindi utilizzati filtri in polivinilidenefluoruro (PVDF, Durapore®, Millipore) con pori del diametro di 0.20 μm .

La fase solida recuperata dopo filtrazione è risultata disperdibile sia in etanolo che in acqua. Si è quindi potuto procedere all'analisi dimensionale DLS dei prodotti dopo ridispersione.

Questo ha reso possibile confrontare le dimensioni della silice in tre condizioni successive, relative a tre stadi ritenuti critici della preparativa: sintesi, isolamento per filtrazione e successivo invecchiamento del prodotto sospeso in EtOH. A questo scopo sono state fatte tre preparative e ne sono stati esaminati i prodotti: a) appena prelevati dalla soluzione a reazione ancora in corso (30

min dall'inizio), b) dopo filtrazione-lavaggio-ridispersione in EtOH dei prodotti prelevati allo stesso tempo, e c) dopo successivo invecchiamento di queste sospensioni per 24 h.

Le condizioni operative sono riassunte nella seguente tabella.

Tab. 6. Condizioni sperimentali usate per determinare la stabilità dimensionale di silice in corrispondenza a diversi stadi di preparazione e invecchiamento (vedi testo).

N° campione	[NH ₃] (M)	[TEOS] (M)	[H ₂ O] (M)	T di reazione
1	1.00	0.17	2.83	40°C per 20 minuti
2	1.00	0.17	10.00	40°C per 20 minuti
3	1.00	0.17	10.00	ambiente

Le dimensioni dopo 30 min dall'inizio della reazione sono riportate in Tab. 7 assieme ai relativi Δ strumentali (vedi paragrafo successivo).

Tab. 7. Dimensioni delle particelle dopo 30 min di reazione nelle condizioni di Tabella 6.

n° campione	diametro medio (nm)
1	156.67 ± 37
2	315.67 ± 28
3	274.00 ± 38

Le dimensioni dei campioni ottenuti allo stesso tempo di reazione ma sottoposti a immediata filtrazione e ridispersione in EtOH sono riportate in Tab. 8.

Tab. 8. Dimensioni dei campioni di Tab.6 dopo filtrazione e ridispersione in EtOH.

n° campione	diametro medio (nm)
1	193.67 ± 31
2	307.33 ± 41
3	268.67 ± 46

La Tab. 9 riporta da ultimo le dimensioni ricavate sulle sospensioni in EtOH degli stessi campioni dopo immagazzinamento di 24 h.

Tab. 9. Dimensioni dei campioni di Tab. 8 dopo invecchiamento di 24 h.

n° campione	diametro medio (nm)
1	176.67 ± 24
2	359.00 ± 67
3	277.67 ± 39

Sia pure con una certa dispersione (si vedano i valori di Δ strumentali, in particolare quello, molto elevato, del campione 2 in Tab. 9) le dimensioni delle particelle prelevate a reazione ancora in corso si mantengono abbastanza inalterate fino alla fine della procedura di isolamento e condizionamento. Un esame più dettagliato di alcuni fattori che possono intervenire nel determinare i valori sperimentali viene data nei paragrafi successivi. Una osservazione immediata, di significato generale, deriva dal fatto che, mentre i risultati di microscopia elettronica (vedi paragrafo successivo) sono una fotografia del sistema immobilizzato in una certa situazione, quelli di

Dynamic Light Scattering si riferiscono invece a una situazione dinamica, in cui le particelle del sistema sono soggette a moto browniano per collisione sia da parte delle molecole di solvente sia tra di loro con fenomeni di possibile aggregazione-disaggregazione che dipendono statisticamente dalla concentrazione delle particelle e da variazioni di composizione del solvente. Nelle prove sopra descritte questi due ultimi parametri non sono stati controllati (non sarebbe stato neppure possibile dato che il solvente di reazione (dati in Tab. 7) è necessariamente diverso dall'etanolo puro impiegato nelle prove di Tab. 8 e 9).

ANALISI TEM

Precedentemente è stato illustrato come sintesi di tipo Stoeber consentano di ottenere particelle sferiche di silice di dimensione controllata che non presentano alcun tipo di porosità al loro interno.

L'analisi DLS assimila le particelle a una sfera. Risulta quindi impossibile verificarne la geometria reale. Per integrare le informazioni del DLS con una tecnica indipendente si sono eseguite alcune analisi TEM, così da avere un riscontro obbiettivo delle determinazioni DLS usate fino a questo momento.

Sono state pertanto ripetute alcune delle sintesi precedentemente perfezionate e si è poi proceduto alle analisi dimensionali sia mediante Dynamic Light Scattering sia mediante Microscopia Elettronica a Trasmissione TEM.

Si può già anticipare che per quanto riguarda la geometria delle particelle, l'analisi TEM ha rivelato su tutti i campioni morfologia e porosità delle particelle simili a quelle attese dai risultati di letteratura [2,3]. Sono state dunque osservate nanoparticelle sferiche regolari con porosità interna nulla, non aggregate e con distribuzione quasi monodimensionale.

Le condizioni di reazione utilizzate per la preparazione dei campioni analizzati con le due tecniche sono le seguenti:

Tab. 10. Condizioni operative della preparazione di campioni per il confronto di determinazioni dimensionali con DLS e TEM.

campione	[NH3] (M)	[TEOS] (M)	[H2O] (M)	Condizioni di reazione
C2	1.00	0.17	2.83	40°C per 20 minuti
C4	1.00	0.17	10.00	40°C per 20 minuti

Trascorsi ~30-40 minuti dall'inizio della reazione è stata eseguita la filtrazione e la ridispersione delle sospensioni colloidali in EtOH, usando le stesse modalità precedentemente descritte. La filtrazione è stata usata per fermare la crescita delle particelle, quindi il diametro rilevato durante le analisi corrisponde a quello raggiunto al momento del prelievo.

Per migliorare la possibilità di confronto dei due tipi di risultati l'analisi DLS è stata eseguita pochi minuti prima della deposizione della soluzione di silice colloidale sul retino del TEM, e ha dato come diametro medio il seguente valore:

$$d_{DLS} = 340 \text{ nm con } \Delta = 40 \text{ nm}$$

(si veda il paragrafo successivo per la definizione di Δ).

Per l'analisi TEM le dimensioni sono state misurate geometricamente come media dei diametri di 75 particelle ($d_{TEM} = 286 \text{ nm}$, con $\sigma = 59 \text{ nm}$) individuate in una delle micrografie (Fig. 23).

La Fig. 23 mostra che le particelle sono sferiche e che tendono ad organizzarsi in forma di collane.

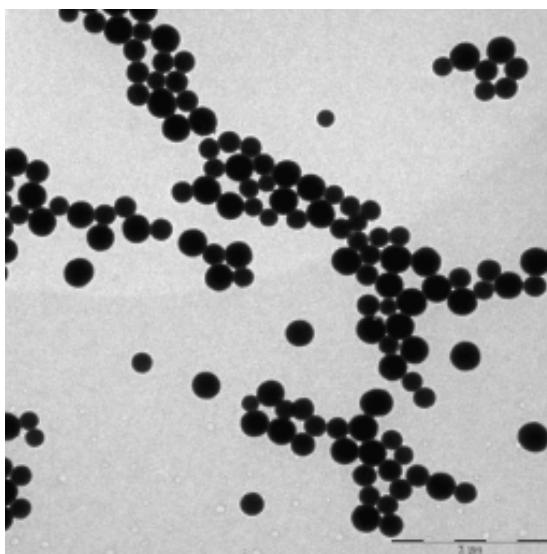


Fig. 23. Fotografia TEM. (Barra: 2 μm)

Se si confrontano i risultati TEM e DLS si osserva come i due valori ottenuti differiscano di 54 nm, che è compreso all'interno del σ proprio delle misure TEM:

$$d_{DLS} - d_{TEM} = 340 - 286 = 54 \text{ nm} < \sigma_{TEM}.$$

In alcune delle fotografie TEM è stato rilevato un principio di coalescenza tra due o più particelle di silice (Fig. 24). Nella zona di contatto delle due particelle si nota l'inizio della formazione di nuova materia che deriva dalla dissoluzione-riprecipitazione della parte principale delle due sfere. La zona di contatto è infatti una regione con raggio di curvatura negativo rispetto a quello positivo delle sfere. Secondo la legge di Young-Laplace a questa condizione corrisponde un minimo di solubilità. Diventa quindi possibile il trasporto di materia dalla superficie esterna delle sfere alla regione anulare di contatto. Questo meccanismo è chiamato meccanismo di Ostwald Ripening.

Nella foto seguente (campione C2, Fig. 25) si evidenzia ulteriormente uno stadio avanzato del fenomeno di Ostwald Ripening con fusione di due particelle colloidali inizialmente distinte sino ad ottenerne una di dimensioni circa doppie collegate con un ponte di silice a una terza particella. Sul campione C2 non è stato possibile eseguire le misure necessarie a confrontare le analisi TEM e quelle DLS, poiché le foto non contenevano un numero sufficiente di sfere.

Viene inoltre riportata un'ultima immagine TEM (campione C4, Fig. 26) particolarmente rappresentativa del campione:

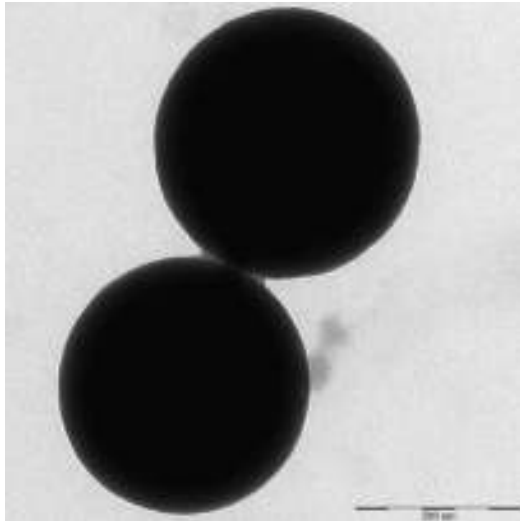


Fig. 24. Fotografia TEM. Inizio del fenomeno di coalescenza. Viene evidenziato il meccanismo di Ostwald Ripening (Barra: 200 nm).

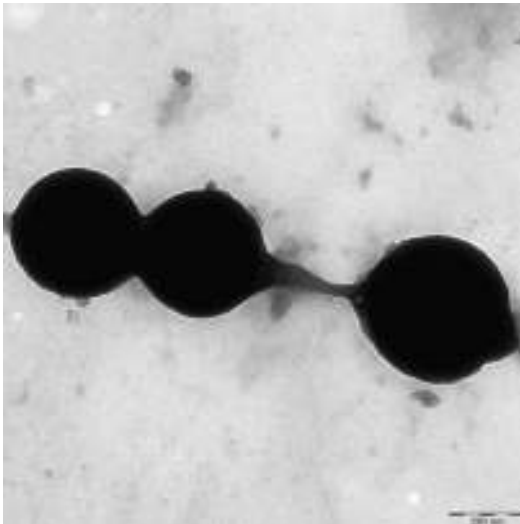


Fig. 25. Fotografia TEM. Altri fenomeni di aggregazione tra particelle. (Barra: 200 nm)

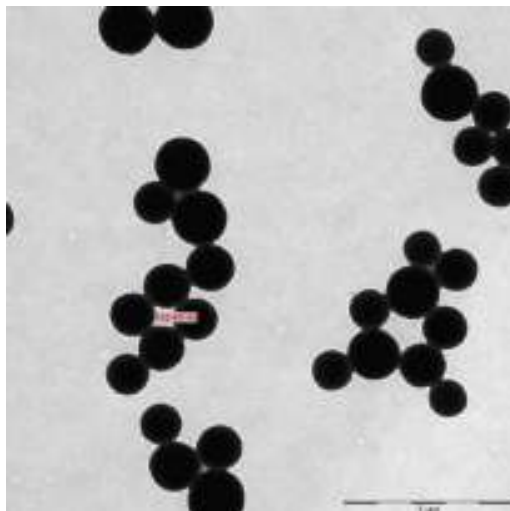


Fig. 26. Fotografia TEM relativa al campione C4. (Barra: 1 μm)

Principi fisici del DLS.

È noto che quando una radiazione elettromagnetica investe una qualsiasi forma di materia, essa può essere assorbita, diffratta, riflessa oppure rifratta. Inoltre si può verificare il cosiddetto fenomeno di scattering, e, in particolare per lo studio dei colloidi, anche il fenomeno dello *scattering elastico*.

Per scattering elastico si intende l'interazione tra luce e particelle per la quale: quando oggetti microscopici vengono investiti da una radiazione elettromagnetica, riemettono un'onda sferica della medesima frequenza della radiazione incidente, ma con intensità diminuita.

Quando una radiazione luminosa non monocromatica investe particelle dalle dimensioni colloidali (costituite da diverse migliaia di atomi) non tutte le frequenze dello spettro luminoso danno origine al fenomeno dello scattering. La maggior parte delle frequenze viene infatti riflessa o assorbita dalle particelle, quest'ultima viene poi degradata ad energia termica all'interno delle particelle.

Uno studio dettagliato dell'interazione di una particella colloidale con una radiazione elettromagnetica qualsiasi richiederebbe un complesso approccio quantistico.

Una trattazione classica è invece sufficiente a descrivere l'interazione di particelle colloidali con un singolo raggio di luce monocromatica. Per semplicità di utilizzo, nella chimica dei colloidi, viene appunto adottato un approccio classico nel descrivere il fenomeno dello scattering.

Infatti il fenomeno dello scattering fu inizialmente studiato da Rayleigh nel 1871, dunque molto tempo prima che le teorie quantistiche fossero formulate.

Rayleigh derivò un'equazione (valida per particelle dal diametro inferiore a un ventesimo della lunghezza d'onda del raggio incidente) in grado di correlare l'intensità della luce di scattering (I) emessa da una singola particella precedentemente irradiata con un'onda (idealmente monocromatica) di intensità I_0 e lunghezza d'onda λ . Si consideri dunque un sistema in cui una particella viene investita da un'onda luminosa idealmente monocromatica di intensità I_0 e di rilevare I alla distanza r dall'oggetto irraggiato e ad un angolo θ rispetto alla direzione del raggio incidente (Fig. 27).

Quando una particella viene investita da un'onda elettromagnetica avviene una dislocazione degli elettroni all'interno della materia di cui la particella è costituita, si dice che la particella viene *polarizzata* dalla radiazione luminosa. Infatti gli elettroni della particella tenderanno a muoversi lungo le linee del campo elettrico originando così un *dipolo indotto*; la particella invece non subisce spostamenti in quanto l'energia del raggio incidente ha energia sufficiente a spostare gli elettroni della materia, ma non i nuclei.

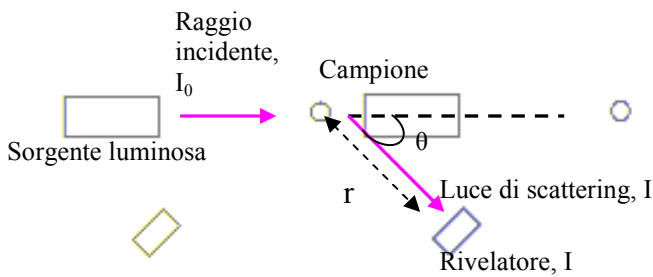


Fig. 27. Rappresentazione schematica del fenomeno di scattering

Dato che l'intensità della radiazione elettromagnetica varia nel tempo alla frequenza ν e dato che la particella è piccola (sempre se confrontata con la lunghezza d'onda del raggio incidente); ad ogni istante di tempo anche il momento dipolare (p) del dipolo originatosi varierà allo scorrere del tempo secondo la relazione:

$$p(t) = \alpha \cdot I_0(t)$$

dove p rappresenta il momento dipolare e α la polarizzabilità della materia irradiata.

La polarizzabilità è un parametro che dipende dall'indice di rifrazione del materiale di cui la particella è costituita (n_1), dall'indice di rifrazione del mezzo che la circonda (n_0) e dalle dimensioni della stessa.

Nel caso di una particella sferica di raggio a :

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 \cdot a^3 \cdot \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)}$$

con $n = n_1/n_0$.

Si è dunque originato un cosiddetto *dipolo oscillante indotto* il cui momento dipolare oscillerà alla medesima frequenza dell'onda irradiante lungo un asse di simmetria ortogonale alla direzione di propagazione dell'onda incidente.

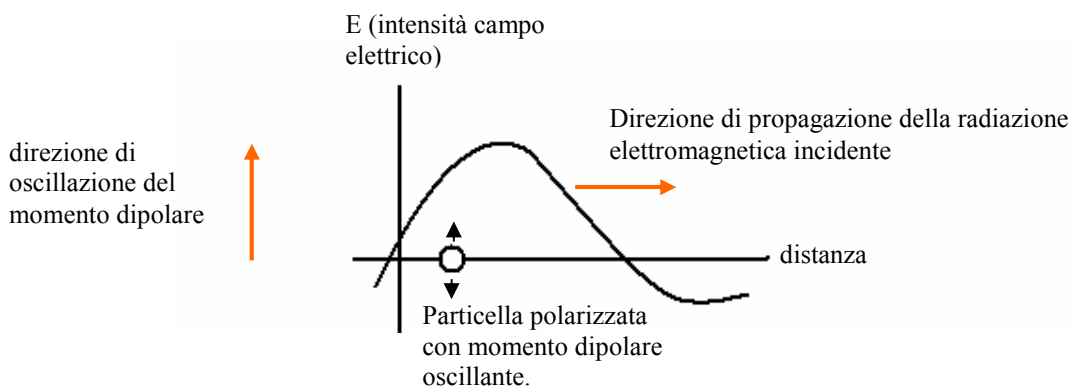


Fig. 28. Polarizzazione di una particella piccola rispetto alla lunghezza d'onda della luce.

Il flusso di elettroni all'interno della particella costituisce di fatto una corrente indotta che, in accordo con le teorie di Maxwell, genera a sua volta una radiazione elettromagnetica.

Questa nuova radiazione originata è appunto la luce di scattering: possiede intensità I , si propaga in ogni direzione e ha la medesima λ del raggio incidente (nel caso dello scattering elastico).

Rayleigh, in accordo con le teorie classiche della fisica, ha formulato la seguente equazione in grado di correlare l'intensità della luce di scattering (I) all'angolo (θ) a cui vengono compiute le misure, alla distanza (r) dalla particella irraggiata, all'intensità (I_0), alla lunghezza d'onda (λ) della radiazione incidente e alla polarizzabilità (α) della materia soggetta al fenomeno di scattering.

L'equazione di Rayleigh è la seguente:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{8\pi^4}{\lambda^4 r^2} \cdot \left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot (1 + \cos\theta)$$

È importante precisare che l'equazione si riferisce al fenomeno di scattering dovuto ad una sola particella.

Sostituendo l'espressione della polarizzabilità per particelle sferiche prima esplicitata nell'equazione di Rayleigh e raccogliendo il volume della particella sferica (V) esprimibile come

$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a^3$, si ottiene:

$$\frac{I}{I_0} = \left[\frac{9\pi^2 (n_1 - n_0)^2}{2\lambda^4 (n_1^2 + 2n_0^2)} \cdot V^2 \cdot (1 + \cos\theta) \right] \cdot \frac{1}{a^2}$$

Dove V corrisponde al volume di una singola particella.

Viene definito coefficiente di Rayleigh (R_θ) il termine:

$$R_\theta = \frac{9\pi^2 (n_1 - n_0)^2}{2\lambda^4 (n_1^2 + 2n_0^2)} \cdot V^2 \cdot (1 + \cos\theta)$$

Dunque: $\frac{I}{I_0} = R_\theta \cdot \frac{1}{a^2} = R_\theta a^{-2}$

Assunto che le soluzioni colloidali non siano troppo concentrate, lo scattering complessivo, dovuto all'interazione della luce con tutte le particelle della soluzione, è la somma dei contributi dovuti a ogni singola particella.

Da cui è possibile ricavare l'intensità della luce di scattering emessa per unità di volume (I_v), esplicitata come:

$$\frac{I_v}{I_0} = R_\theta \cdot c \cdot \frac{1}{a^2}$$

dove c rappresenta la concentrazione della soluzione colloidale espressa come numero di particelle per unità di volume.

L'intensità totale di scattering dovuta a una soluzione colloidale irraggiata con un'onda elettromagnetica di intensità I_0 viene definita τ , *torbidità* della soluzione. L'espressione di τ può essere ricavata integrando l'intensità totale della luce di scattering sulla superficie di una sfera.

L'espressione di τ è la seguente:

$$\tau = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \cdot V^2 \cdot c$$

Si noti che la torbidità dipende ancora sia dal volume delle particelle (V) che dalla concentrazione (c) della soluzione

Già dalle semplici relazioni riportate è possibile intuire come rilevando I (noti: I_0 , λ , θ e la concentrazione della soluzione c) sia possibile determinare il raggio di particelle sferiche.

Nella tecnica analitica del Dynamic Light Scattering la soluzione contenente le particelle, di cui si vuole determinare la dimensione viene irraggiata mediante un laser di luce coerente e misurando I . Se con tale luce si irradianse un reticolo con particelle fisse si otterrebbe una figura di interferenza regolare costituita da spot luminosi.

La figura di interferenza dovuta allo scattering generato da particelle colloidali in continuo movimento presenta invece spot luminosi che danno origine ad una sorta di scintillio.

Considerazioni riguardanti i risultati forniti dallo strumento.

Lo strumento utilizzato in laboratorio (Coulter® model N4) fornisce come risultato di un'analisi differenziale la percentuale di particelle corrispondente ad alcuni valori significativi di diametro scelti dallo strumento.

Per chiarire il concetto viene ora riportato un esempio.

L'analisi DLS relativa al "campione1" in Tab. 1 ($[\text{H}_2\text{O}]_{\text{in}} = 2.83\text{M}$) ha fornito i seguenti valori (Tab. 11):

Tab. 11. Percentuali di particelle rilevate dallo strumento DLS.

diametri (nm)	68	100	147	215	316	464	681	1000
percentuali (%)	0.15	3.25	21.25	43.75	26.25	19.00	0.32	0.00

Il dato sperimentale è rappresentato in Fig. 29. Si osservi che l'andamento delle percentuali di particelle in funzione del diametro segue un andamento approssimativamente Gaussiano.

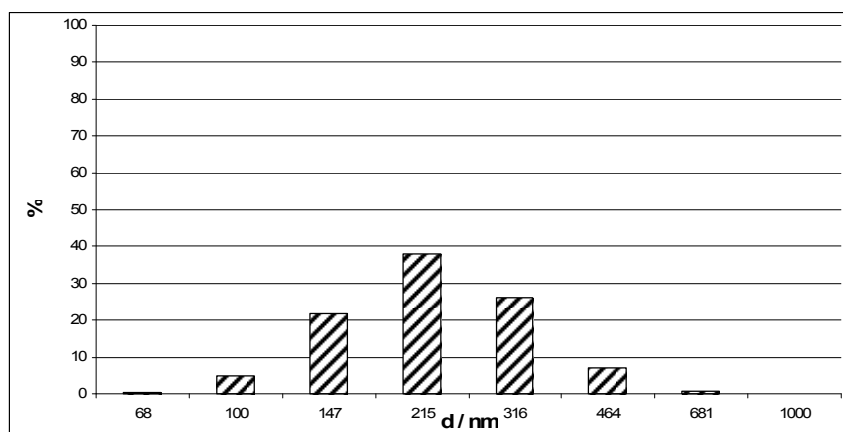


Fig. 29. Analisi differenziale DLS sul campione1, Tab. 1

I risultati dell'analisi DLS sugli altri campioni elencati in Tab. 1 sono stati poi elaborati come è stato fatto precedentemente per il campione1. Il risultato di quest'ultima elaborazione può essere riassunto nel seguente grafico:

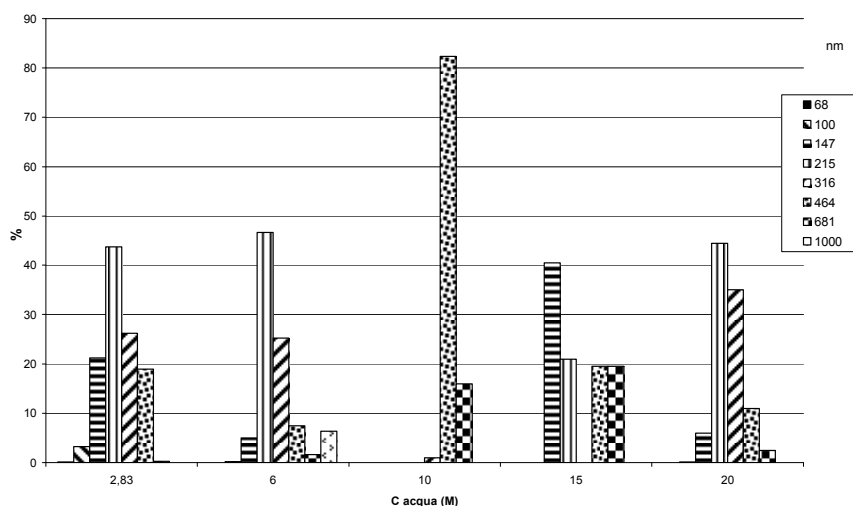


Fig. 30. Percentuali delle particelle aventi i diametri riportati in legenda alle diverse concentrazioni di acqua alle quali si sono effettuate le reazioni Stoeber.

Lo strumento rielabora poi i risultati dell'analisi differenziale fornendo due dati ulteriori. Uno è la dimensione media delle particelle (d) (risultato di una media aritmetica pesata), l'altro è il valore Δ , indice di come le dimensioni delle particelle sono disperse intorno al valore d .

Il parametro utilizzato in tutte le indagini sperimentali riguardanti la sintesi Stoeber è il valore d .

Per il commento di alcuni risultati sperimentali sulla sintesi Stoeber ci si è avvalsi anche del valore Δ .

La stessa elaborazione dei dati DLS è stata effettuata anche per indagare la distribuzione delle dimensioni delle particelle di silice ottenute a temperature di reazione inizialmente differenti.

Le condizioni operative delle prove a diverse temperature sono riassunte in Tab. 3.

L'analisi DLS ha portato ai risultati in Fig. 31.

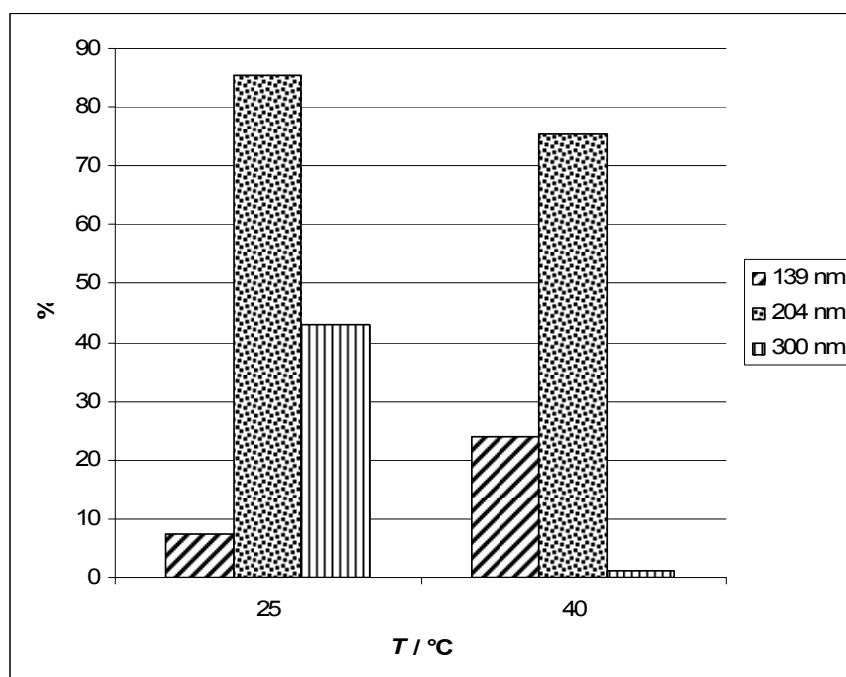


Fig. 31. Percentuali delle particelle aventi i diametri riportati in legenda a diverse temperature di riscaldamento iniziale.

Dalla Fig. 31 si osserva che conducendo la sintesi Stoeber con un riscaldamento iniziale ($T=40^{\circ}\text{C}$) si ottengono particelle con dimensioni più omogenee.

Considerazioni sulla preparazione del campione per l'analisi DLS

La determinazione del diametro di particelle colloidali mediante Dynamic Light Scattering ha richiesto la dispersione del campione in un ulteriore volume di solvente (o mezzo disperdente) sino al raggiungimento di un intervallo di torbidità operativo.

La torbidità (τ) di una soluzione colloidale dipende dalla concentrazione della soluzione intesa come numero di particelle per unità di volume. Lo strumento consente di eseguire l'analisi solo se il counts fornito prima dell'avvio dell'analisi è compreso nel range: $1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-4}$.

L'analisi DLS risulta fortemente influenzata dalla diluizione del campione; infatti se la fase solida di una soluzione colloidale non è dispersa in una quantità sufficiente di solvente possono verificarsi fenomeni di aggregazione tra le particelle.

Questo è un effetto del tutto spiacevole; infatti se due o più particelle si aggregano, i fenomeni di scattering rilevati coincidono con quelli dati da un oggetto dalle dimensioni pari alla somma delle dimensioni di tutte le particelle che si sono aggregate.

Per verificare se l'aggregazione si verifica durante le analisi, si sono effettuate diverse letture sul medesimo campione diluito in quantità crescenti di mezzo disperdente.

La diminuzione della concentrazione dovuta alle successive aggiunte di solvente è stata verificata controllando la variazione dei counts strumentali in seguito a diluizione.

Si è quindi proceduto all'analisi DLS vera e propria misurando il diametro medio delle particelle.

I valori di diametro medio misurati sono stati quindi riportati in Tab. 12 per essere confrontati con i counts associati ad ogni lettura.

Tab. 12. Valori di diametro medio associati ai counts della misura a diluizioni successive di due campioni indipendenti.

Counts	d (nm)
8.16×10^5	312
3.40×10^5	388
1.26×10^5	316

Counts	d (nm)
4.10 E05	111
2.45 E05	125
1.56 E05	122
1.53 E05	107

Ogni lettura all'interno di ogni tabella differisce dalle altre solo per la quantità di solvente in cui il campione è stato diluito.

Dato che sono osservabili ampie oscillazioni tra letture successive si è concluso che si verificavano fenomeni di aggregazione tra le particelle colloidali della soluzione di silice.

SINTESI DI DI SILICE COLLOIDALE MESOPOROSA PER CONDENSAZIONE IN PRESENZA DI TEMPLANTI

La crescita controllata di silice non porosa con sintesi Stoeber non è stata l'unica via sperimentata nell'intento di realizzare il materiale poroso necessario alla produzione di positronio.

Si è infatti pensato di ottenere particelle di silice contenenti un sistema di pori interni generati direttamente dalla sintesi e non dal successivo impaccamento di particelle non porose come quelle Stoeber. L'ipotesi di lavoro è che la porosità intrinseca delle particelle e quella derivante dal loro successivo impaccamento possano soddisfare, sia pure in misura diversa, i requisiti del progetto.

Il fattore che accomuna la sintesi Stoeber alla seconda via sintetica provata è l'utilizzo del medesimo precursore organo-silicico (tetraetilortosilicato, TEOS) e degli stessi principi riguardanti la sua reattività in acqua.

Un primo approccio sintetico provato è consistito nell'effettuare la condensazione del TEOS in condizioni basiche utilizzando un tensioattivo non ionico come templante (tali metodi sintetici vengono definiti *metodi di condensazione*).

Partendo dai risultati di J. Kolber, K. Moller e T. Bein [4], è stata usata una sintesi che porta a silice colloidale costituita da una fase dispersa formata da aggregati, con geometria irregolare e dimensioni comprese tra 40 e 150nm, che contengono un sistema di pori interni con cavità del diametro di alcuni nanometri.

Per ottenere silici con queste caratteristiche J. Kolber et al. [4] hanno usato una procedura di reazione abbastanza complessa che comprende diversi passaggi:

- Preparazione di una miscela bifasica di TEOS e trietanolamina (TEA) che viene scaldata a 90 °C per 20 min,
- Preparazione di una soluzione micellare di un tensioattivo ionico (cetiltrimetilammoniocloruro, CTACl) in acqua, che viene scaldata a 60 °C per 20 min,
- Aggiunta della seconda soluzione alla prima con raffreddamento spontaneo sotto agitazione,
- Estrazione del tensioattivo usato come template dal prodotto di reazione.

Per spiegare il successo della procedura Kobler *et al.* [4] hanno proposto che la trietanolamina, oltre alla funzione di catalizzatore basico per l'idrolisi-condensazione del TEOS, agisca anche come complessante del TEOS e come ritardante dell'idrolisi: l'ammina ingloberebbe quasi completamente l'alcoossido ritardandone il contatto con acqua e la conseguente idrolisi. Il TEOS non complessato reagirebbe lentamente con l'acqua originando dei cluster "embrionali" che, dopo essersi disposti all'interno della struttura template del CTACl in acqua, continuerebbero a crescere separatamente, probabilmente per effetto del largo eccesso di TEA utilizzato. Ad un certo punto della crescita si avrebbe contatto e fusione dei diversi centri di nucleazione con formazione di una struttura reticolare.

Il processo è stato visualizzato dallo schema seguente:

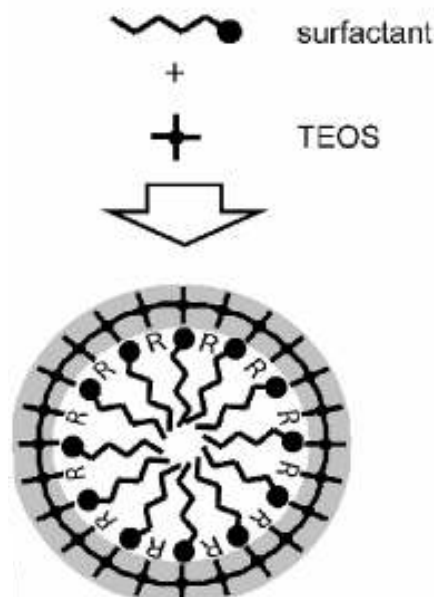


Fig. 32. Schema del processo di condensazione [4].

La sintesi è stata condotta preparando separatamente due soluzioni, di cui la prima è costituita da una miscela di TEOS (2 ml) e trietanolamina (14,35 g) preriscaldata a $T = 90^{\circ}\text{C}$ per 20 minuti.

La seconda soluzione è una soluzione acquosa (26,75 g) di CTACl al 2,5% in peso che viene preriscaldata a T di 60°C per 20 minuti.

Dopo questo tempo la *seconda* soluzione viene aggiunta alla *prima* (in [4] non viene data nessuna giustificazione per questo ordine di aggiunta).

La soluzione risultante è lasciata raffreddare a temperatura ambiente sotto agitazione magnetica per 4 ore.

Si osserva un intorbidamento, probabilmente dovuto alla reazione di idrolisi del TEOS.

Dopo 4 h si è poi proceduto alla centrifugazione della sospensione (6000 rpm, 20 minuti) e successivamente alla rimozione del liquido surnatante (mediante aspirazione con pipetta pasteur).

Il liquido surnatante contiene l'acqua e gli altri reagenti in eccesso o non consumati (TEOS e trietanolamina).

Si è poi usata ripetutamente la seguente procedura:

1. dispersione della fase solida in EtOH (~ 30ml) con sonicatura,
2. centrifugazione,
3. rimozione del liquido surnatante.

fino a che la sospensione è ritornata trasparente. E' stato poi necessario rimuovere il templante.

A tale scopo sono stati fatti tre ulteriori lavaggi con le modalità viste sopra ma usando successivamente una soluzione di $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ (20g/l) in EtOH e di HCl (5 g/l) ancora in EtOH e da ultimo solo con EtOH.

Al termine dell'ultimo lavaggio la fase solida viene dispersa in EtOH e sottoposta a caratterizzazioni dimensionali e morfologiche con microscopia TEM.

Una immagine TEM significativa è riportata in Fig. 33.

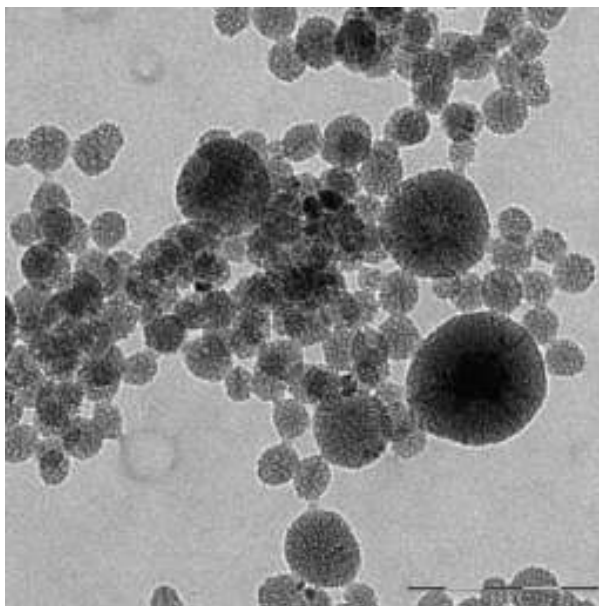


Fig. 33. Fotografia TEM della silice ottenuta per condensazione in presenza di templanti. E' evidenziata la porosità interna delle singole particelle che appaiono come "scheletri" vuoti.

Le particelle di Fig. 33 hanno caratteristiche dimensionali e di morfologia complessiva e di costituzione interna molto simili a quelle di letteratura [4] riportate in Fig. 34.

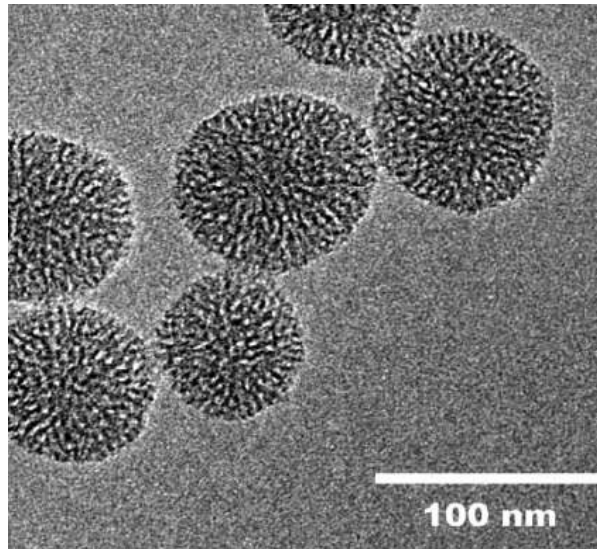


Fig. 34. Immagine TEM da [4] della SiO₂ ottenuta in condizioni che differiscono per alcuni dettagli da quelle del lavoro.

La Fig. 35 mostra che la struttura interna delle particelle contiene zone di diversa densità ottica organizzate tra loro a formare aggregati di forma complessivamente sferica. La struttura interna potrebbe essere una traccia del volume originariamente occupato dalle micelle del tensioattivo templante in cui probabilmente avviene la crescita del particolato primario (forse i cluster embrionali).

La stessa figura mostra che dopo la formazione degli aggregati sferici si verifica anche un principio di aggregazione tra le particelle (Ostwald Ripening).

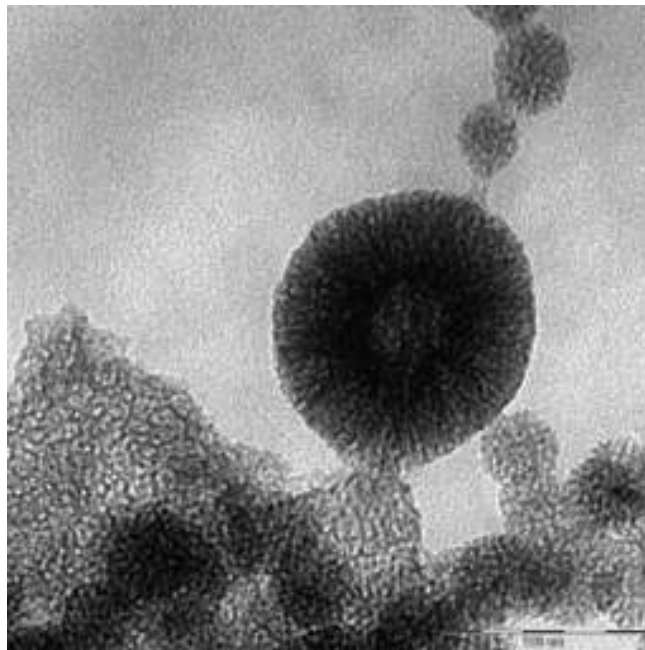


Fig. 35. Dettaglio di un immagine TEM di un campione ottenuto durante il lavoro che consente di osservare come lo scheletro di silice richiami una forma micellare.

Questo tipo di silice è stata depositata mediante spin-coating su lastre di vetro ed esaminata con microscopia SEM (si veda il Capitolo successivo) per ottenere indicazioni morfologico-strutturali del materiale bersaglio.

CAPITOLO 5

TECNICHE DI DEPOSIZIONE

Come è detto nel Capitolo 1, il materiale bersaglio necessario alla sintesi di positronio richiede due stadi successivi:

1. sintesi di sospensioni di silice colloidale,
2. consolidamento della fase solida delle sospensioni in un manufatto macroscopico con la forma di parallelepipedo appiattito.

Nel Capitolo 4 sono state descritte le vie di sintesi impiegate e i loro risultati. Questo capitolo, riguarda due tecniche di deposizione, una effettivamente utilizzata e una proposta, funzionali alla preparazione del manufatto indicato.

DEPOSIZIONE DELLA SiO_2 SU SUBSTRATI MEDIANTE SPIN COATING

Mediante l'impiego della tecnica spin coating è stato ottenuto un film di silice su vetro. Il metodo si basa sulla deposizione di piccole gocce di soluzioni fluide viscosi al centro del substrato su cui si vuole effettuare la deposizione e che viene tenuto in rotazione a velocità controllate (p. es. 3000 rpm). L'accelerazione centrifuga causa lo spandimento del fluido sul substrato (parte della soluzione viene espulsa) e la formazione di uno strato sottile della sostanza sulla superficie.

Lo spessore finale del film ed altre sue proprietà (omogeneità, presenza di aggregati molecolari) dipendono dalla natura della soluzione deposta e dalle sue proprietà chimico-fisiche come la viscosità, la velocità di evaporazione del solvente, la percentuale di aggregati non filtrati e la tensione superficiale. La qualità finale del film deposto è inoltre influenzata dai parametri scelti per il processo di rotazione; infatti fattori come la velocità rotazionale iniziale e finale, l'accelerazione ed il contributo dato dall'evaporazione durante il processo vanno ad aggiungersi alla definizione del tipo di deposito che viene ottenuto.

Come supporto per la deposizione si è usato un vetrino da microscopia. Le dimensioni dei substrati erano all'incirca di 1.5 cm \times 1.5 cm.

Prima di effettuare qualsiasi deposizione la superficie del vetrino è stata lavata con NaOH concentrata.

La soluzione di nanoparticelle di silice in EtOH è stata depositata secondo la tecnica "drop casting": la soluzione è stata gocciolata goccia a goccia sul substrato sin dall'inizio della rotazione. Eseguendo la deposizione con questo metodo la qualità dei film è risultata nettamente superiore a quella ottenuta impiegando la tecnica tradizionale che prevede prima la deposizione e poi la rotazione.

I parametri che caratterizzano la tecnica sono la velocità di rotazione (ω), il tempo necessario per raggiungere tale velocità (t_1), il tempo di rotazione (t_2) ed il numero di step di accelerazione-rotazione coinvolti. Le condizioni sperimentali impiegate sono riportate nelle didascalie delle figure.

Le Fig. 36-40 sono le immagini SEM dei film ottenuti mediante Spin Coating variando le condizioni sperimentali di deposizione.

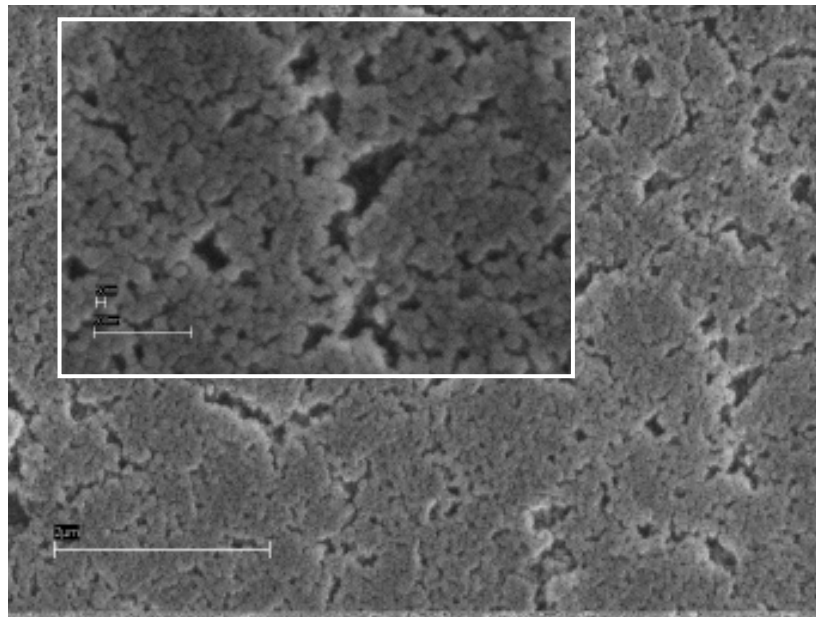


Fig. 36. Micrografie SEM (15000 \times , inserto 40000 \times). Deposito da Spin Coating (Step 1: $\omega=400$ rpm, $t_1=3$ s, $t_2=180$ s; Step 2: $\omega=400$ rpm, $t_1=1$ s, $t_2=20$ s, n. 3 deposizioni successive)

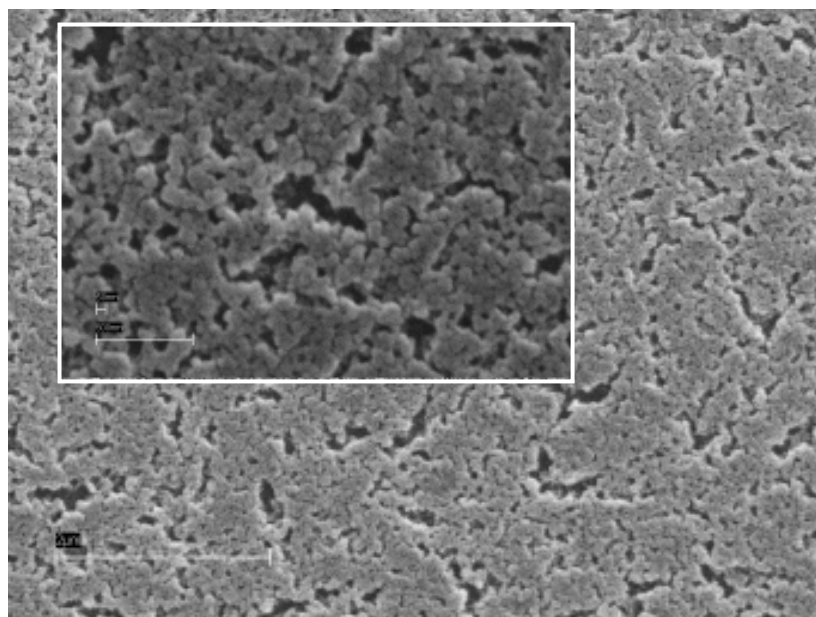


Fig. 37. Micrografie SEM (15000 \times , inserto 40000 \times). Deposito da Spin Coating (Step 1: $\omega=400$ rpm, $t_1=3$ s, $t_2=30$ s; Step 2: $\omega=400$ rpm, $t_1=1$ s, $t_2=20$ s, n. 1 deposizione)

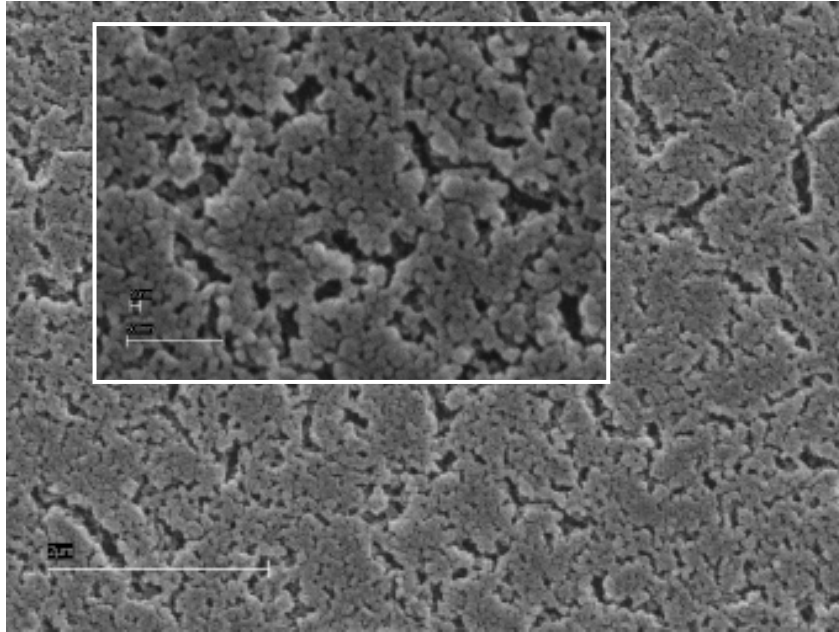


Fig. 38. Micrografie SEM (15000 \times , inserto 40000 \times). Deposito da Spin Coating (Step 1: $\omega= 400$ rpm, $t_1= 3$ s, $t_2= 30$ s; Step 2: $\omega=400$ rpm, $t_1= 1$ s, $t_2= 20$ s, n. 1 deposizione)

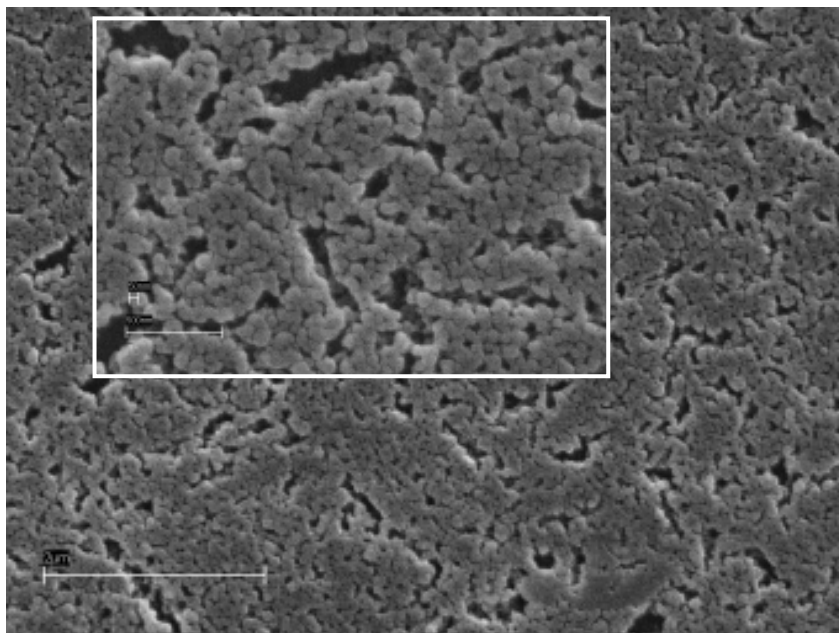


Fig. 39. Micrografie SEM (15000 \times , inserto 40000 \times). Deposito da Spin Coating (Step 1: $\omega= 500$ rpm, $t_1= 3$ s, $t_2= 30$ s; Step 2: $\omega= 500$ rpm, $t_1= 1$ s, $t_2= 1$ s, n. 1 deposizione)

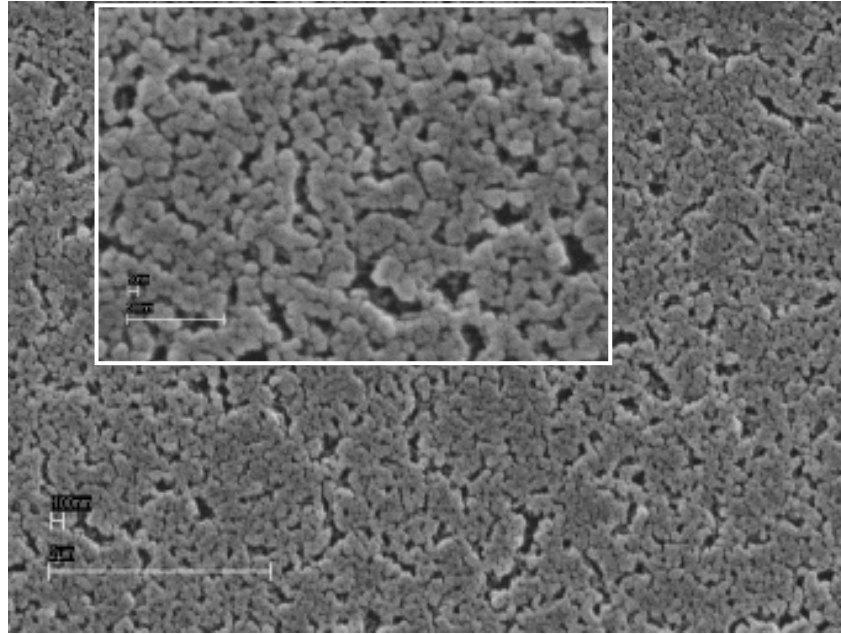


Fig. 40. Micrografie SEM (15000×, inserto 40000×). Deposito da Spin Coating (Step 1: $\omega= 600$ rpm, $t_1= 3$ s, $t_2= 30$ s; Step 2: $\omega= 600$ rpm, $t_1= 1$ s, $t_2= 1$ s, n. 1 deposizione)

Il confronto fra le micrografie di Fig. 37 e 38, ottenute su depositi indipendenti preparati nelle stesse condizioni sperimentali, mostra che la tecnica di deposizione adottata è riproducibile.

Le immagini su depositi ottenuti a diverse velocità di rotazione e tempi di deposizione mostrano che l'aumento della velocità di rotazione e la diminuzione del tempo di deposizione provocano una minor compattezza del film con il mantenimento dell'individualità delle singole particelle.

Infine dalle micrografie si può osservare che la dimensione delle particelle è simile a quella ottenuta da immagini TEM (circa 40-50 nm), pertanto si può concludere che la deposizione non altera la morfologia delle particelle.

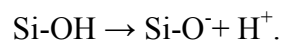
PROPOSTA DI UN SISTEMA DI IMPACCAMENTO DI SILICE PER DEPOSIZIONE ELETTROFORETICA.

In soluzione acquose la superficie di ossidi presenta una carica superficiale il cui segno e valore dipendono dal pH della soluzione e da un grandezza caratteristica del solido, il suo punto di carica zero (pH_{pzc}). In generale questo comportamento dipende dal fatto che gli ioni H^+ e OH^- hanno un'affinità speciale per la superficie di ossidi, e assorbendosi sulla loro superficie vi impartiscono una carica.

Il valore di punto di carica zero (pH_{pzc}) traduce nei termini di un parametro sperimentale facilmente determinabile la maggiore o minore tendenza della superficie di un certo ossido ad adsorbire H^+/OH^- in relazione col pH della soluzione stessa. Il parametro è infatti caratteristico della composizione dell'ossido e della sua superficie. Si ha quindi che un ossido messo in contatto con una soluzione acquosa tende a spostare la preesistente condizione dell'equilibrio acido-base dell'acqua ($H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$), spostando il valore di pH verso valori più acidi o basici per

adsorbimento preferenziale di H^+ o di OH^- , a seconda che il pH_{pzc} del solido sia rispettivamente maggiore (adsorbimento di OH^-) o minore (adsorbimento di H^+) del pH iniziale della soluzione. I solidi ad alto grado di suddivisione (colloidi) si comportano come tamponi acido-base.

La silice è caratterizzata da un pH_{pzc} molto acido ($pH_{pzc} \sim 2$). Le sue sospensioni presentano quindi normalmente una carica negativa dovuta alla dissociazione di gruppi superficiali silanolici secondo la reazione:



che si sposta verso destra al crescere di pH.

Da quanto sopra si è pensato a un metodo di ottenimento dei bersagli porosi di silice che sfruttasse queste proprietà. Un metodo possibile è la deposizione elettroforetica. Il metodo consiste nell'imporre una differenza di potenziale tra due elettrodi immersi in una sospensione di silice colloidale.

La differenza di potenziale necessaria (50 - 150 V cc) dipende dalla carica del materiale che si intende depositare e dalla conducibilità della soluzione.

Le particelle di silice dovrebbero depositarsi normalmente sul polo positivo della cella elettrochimica. Si è anche ipotizzato di usare catodi costituiti da silicio. Data l'affinità della silice per il silicio metallico, l'uso di quest'ultimo potrebbe servire a stabilizzare lo strato di silice, inizialmente ancora instabile perché idratata, durante uno stadio finale di pirolisi.

La deposizione elettroforetica dovrebbe essere fatta da soluzioni neutro-alcaline a bassa forza ionica per massimizzare le interazioni tra campo elettrico imposto e il potenziale zeta della silice. Questo parametro è correlato in segno e valore con la carica superficiale della silice.

Si ritiene che possa essere anche utile l'aggiunta di TEOS, a bassa concentrazione, durante o dopo la deposizione elettroforetica. Il TEOS potrebbe favorire la formazione di ponti di silice tra le particelle del deposito e aumentarne la stabilità meccanica.

Hamaker [7] ha studiato tecniche di deposizione elettroforetica di fasi solide cariche (non silice) sospese in solventi diversi dall'acqua (come l'etanolo, solvente in cui le nanosfere di silice prodotte con le sintesi descritte sono già disperse al momento della preparazione), utilizzando un dispositivo sperimentale del tipo seguente:

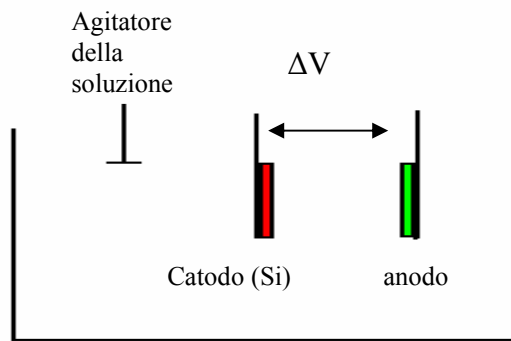


Fig. 41. Schema della disposizione sperimentale proposta per la deposizione elettroforetica di strati spessi di silice.

Attualmente si stanno definendo le condizioni operative adatte per proseguire con la sperimentazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.H. Everett, “*Basic Principles of Colloid Science*”, Royal Society of Chemistry (1988).
- [2] W. Stoeber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62-69 (1968).
- [3] G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski IV, *J. Non Crystalline Solids*, **104**, 95-106 (1988).
- [4] J. Kobler, K. Moeller, Th. Bein, *Acs Nano*, **2**, 791-799 (2008).
- [5] A. Kellerbauer *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 266, 351-356 (2008)
- [6] R.J. Hunter, “*Foundations of Colloid Science*”, Oxford Science Publications (1991)
- [7] H.C. Hamaker, E.W. Verwey, *Trans. Faraday Soc.*, 36-39 (1940)