

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PARMA

FACOLTÁ DI SCIENZE MATEMATICHE, FISICHE, NATURALI

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

Corso di dottorato in scienze chimiche

XVIII ciclo

**Materiali in film e in bulk
con particolari proprietà ottiche,
elettriche e sensoristiche**

Relatore:

Chiar.mo Prof. A. MONTENERO

Dottorando:

Andrea Lorenzi

*La scienza è sempre imperfetta.
Ogni volta che risolve un problema,
ne crea almeno dieci nuovi.*

George Bernard Shaw

*C'è vero progresso solo quando i vantaggi
di una nuova tecnologia diventano per tutti.*

Henry Ford



Il metodo Sol-Gel^{1,2}

2.1 Generalità del processo Sol-Gel

Il processo sol-gel costituisce oggi una delle tecniche più studiate ed utilizzate per l'ottenimento di materiali vetrosi e ceramici di alta qualità. L'interesse è stimolato dall'estrema versatilità di tale metodo che, essendo altamente controllabile presenta numerosi vantaggi, rispetto ai metodi tradizionali.

Tale tecnica si realizza essenzialmente in tre passaggi:

1. Preparazione di soluzioni di adatti precursori
2. Trasformazione del sol e formazione di un gel
3. Trattamento termico del gel per ottenere il materiale desiderato

Parallelamente alla crescita di interesse per questo metodo di preparazione, sono aumentati i modi in cui viene applicato; sono riportati di seguito i più usati.

2.2 Metodo degli alcossidi

Come è facilmente intuibile dal nome, in questo metodo, i reagenti di partenza sono gli alcossidi; i più utilizzati (che sono stati usati anche in questo lavoro) sono quelli di Silicio. Gli alcossidi sono composti con formula generale $M(OR)_n$ con R=radicale alchilico o arilico; solitamente si utilizza una soluzione alcolica dell'alcossido utilizzando l'alcool corrispondente all'alcossido scelto (etanolo per tetraetossisilano, metanolo per tetrametossisilano).

¹ C.J. Brinker, G.W. Sherrer "Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press 1990

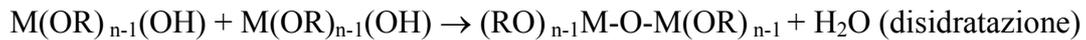
² L.L.Hench, J.K.West "The Sol-Gel Process" *Chem.Rev.* 1990, 90, 33-72

Durante il processo di gelificazione, la soluzione dell'alcoossido metallico è soggetta a reazioni di:

Idrolisi:



condensazione:



che avvengono in realtà contemporaneamente e la loro velocità relativa può essere determinante per la qualità del prodotto finale.

Il proseguire di queste reazioni aumenta il numero di legami $\equiv M-O-M \equiv$, e avviene quindi una diminuzione della flessibilità del reticolo e di conseguenza un aumento della viscosità. Anche dopo la gelificazione (invecchiamento del gel) il numero di legami $\equiv M-O-M \equiv$ continua ad aumentare causando la contrazione del gel e l'espulsione del solvente dai pori (sineresi) per cui il gel diventa sempre più rigido.

Il trattamento termico finale del gel è necessario per ottenerne la compattazione, grazie all'eliminazione del solvente residuo, e per indurre l'eventuale cristallizzazione del prodotto. Anche il tipo di essiccamento influisce sulle caratteristiche del prodotto finale determinandone una variazione della porosità e omogeneità.

La fase di essiccamento del gel è lo stadio in cui più probabilmente tendono a formarsi delle cricche, questo perché l'essiccamento dei pori di dimensioni maggiori avviene più rapidamente di quello dei pori più piccoli, a causa della maggior tensione di vapore del liquido presente in essi. Dunque mentre i pori più piccoli sono ancora riempiti di liquido e quindi soggetti a tensioni superficiali, i pori più grandi sono già asciutti e non più soggetti a tali tensioni. I pori più grandi agiscono quindi come difetti microscopici che si trasformano in rotture macroscopiche quando le tensioni esercitate dai pori più piccoli sono sufficientemente grandi da causare la rottura delle pareti che separano i pori piccoli da quelli grandi.

Per limitare la formazione di cricche occorre che l'essiccamento avvenga molto lentamente e, nel caso si vogliano produrre dei film, che se ne limiti lo spessore.

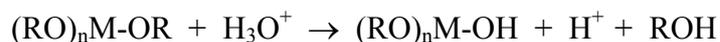
Le reattività degli alcossidi verso le reazioni di sostituzione nucleofila è influenzata da diversi fattori:

- ✓ la percentuale di carattere ionico del legame M-O, che dipende dalla differenza di elettronegatività tra metallo e ossigeno;
- ✓ la natura del gruppo R che può modificare la polarità del legame M-O, inoltre la lunghezza e la ramificazione dei gruppi R può influenzare la solubilità, la viscosità e la volatilità degli alcossidi e quindi rendere più o meno facile l'attacco di una molecola all'atomo metallico.
- ✓ la capacità del metallo di aumentare il suo numero di coordinazione legandosi, attraverso legami dativi, alle molecole di alcossido vicine.

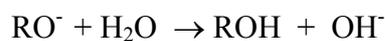
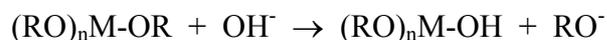
I parametri più studiati sono:

- il **rapporto r_w** , che determina il grado di idrolisi: per valori bassi la reazione di reticolazione è lenta, si formano quindi di preferenza polimeri lineari e l'evaporazione del solvente è favorita; tali soluzioni sono quindi più adatte all'ottenimento di fibre e film. Per valori elevati di r_w si formano velocemente strutture molto reticolate prima dello stadio di evaporazione del solvente con conseguente formazione di corpi estremamente porosi. Inoltre un eccesso d'acqua potrebbe portare alla precipitazione indesiderata di idrossidi.
- Il **solvente** diluisce le specie reagenti e rende possibile un'idrolisi uniforme e la polimerizzazione in tutto il sistema.
- L'**uso di agenti complessanti** (β -dichetoni, β -chetoesteri, glicoli o acidi organici) serve per rallentare la reazione di idrolisi, si usa per evitare la formazione di precipitati e per facilitare la formazione di sistemi misti omogenei.
- I **catalizzatori**, acidi o basi, vengono utilizzati per aumentare la velocità di reazione. Esistono due diversi meccanismi di reazione per la catalisi acida e basica:

- una catalisi acida favorisce l'idrolisi:



- una catalisi basica aumenta la velocità di condensazione durante la quale i gruppi M-OR reagiscono più velocemente nella forma deprotonata perché sono nucleofili più forti:



- utilizzo di F^- (catalisi nucleofila): lo ione fluoruro viene introdotto soprattutto come NH_4F o NR_4F . Grazie alla sua elevata nucleofilia, F^- si lega molto facilmente al silicio, favorendo l'ingresso di una molecola d'acqua nella sfera di coordinazione. Il passaggio successivo implica l'uscita di una molecola di alcool e la rigenerazione del catalizzatore. L'effetto complessivo è quello di accelerare estremamente la reazione di gelificazione e di portare alla formazione di polimeri molto ramificati.

Idrolisi e condensazione: la chimica

Idrolisi

L'idrolisi avviene per attacco nucleofilo dell'acqua sul silicio, genericamente:



La velocità di idrolisi dipende da diversi parametri: dal rapporto molare H_2O /alcossido, della natura dei gruppi R (sostituenti ingombranti ostacolano l'idrolisi), dall'effetto induttivo (importante nella stabilizzazione degli stati di transizione che implicano la formazione di cariche negative o positive). La cinetica di idrolisi in ambiente neutro è molto lenta, per questo motivo si conduce la reazione in catalisi acida o basica.

Idrolisi in catalisi acida

Nel primo stadio di idrolisi in soluzione acida un ossigeno del gruppo alcossido viene protonato, il silicio diventa più elettrofilo e quindi più suscettibile di attacco nucleofilo da parte dell'acqua. Il meccanismo è di tipo S_N2 e prevede la formazione di un intermedio a 5 termini:

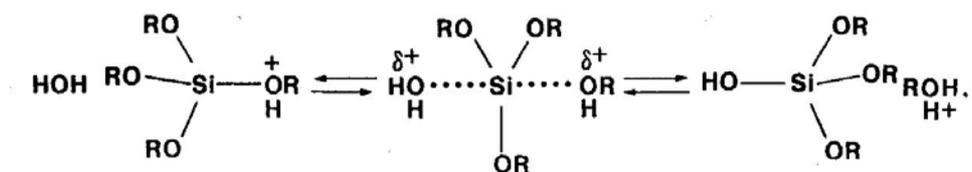


Figura 2.1: meccanismo idrolisi in catalisi acida

In catalisi acida, la velocità di idrolisi è aumentata da sostituenti con scarso ingombro sterico e da sostituenti con effetto elettron-donatore che stabilizzano la formazione di cariche positive.

Idrolisi in catalisi basica

L'idrolisi degli alcossidi di silicio in ambiente basico procede, a parità di concentrazione, con velocità minore rispetto all'idrolisi acida. Anche per la catalisi basica è stato proposto un meccanismo S_N2. La sostituzione dei gruppi alcossido è sempre più veloce man a mano che aumenta il numero di gruppi sostituiti.

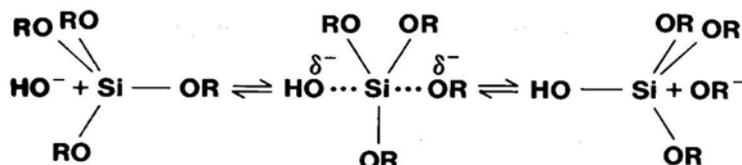


Figura 2.2: meccanismo idrolisi catalisi basica

La reazione di idrolisi è una reazione di equilibrio e come tale può procedere in direzione opposta: in questo caso avviene la *riesterificazione*.

Idrolisi catalizzata da ioni fluoruro

Oltre ai comuni metodi di catalisi esistono altri espedienti per accelerare la cinetica dell'idrolisi: uno di questi consiste nell'impiego di ioni fluoruro. Lo ione F⁻ ha infatti dimensioni molto simili a quelle dello ione OH⁻ e i gel ottenuti presentano proprietà simili a quelli preparati con catalisi basica. Uno dei meccanismi proposti è di tipo S_N2: si ha l'attacco nucleofilo di F⁻ sul silicio, con formazione di un intermedio penta-coordinato, e successivamente l'attacco nucleofilo dell'acqua sul silicio che ripristina lo ione fluoruro.

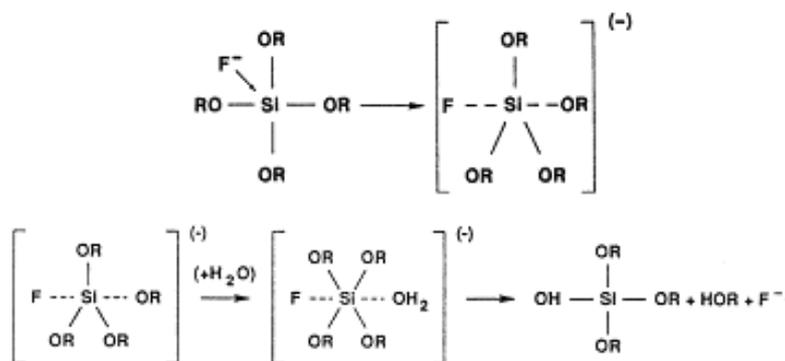
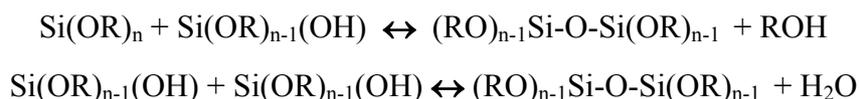


Figura 2.3: meccanismo idrolisi catalizzata da F⁻

Condensazione

I gruppi silanolo, formati nel processo di idrolisi, tendono a polimerizzare con formazione di legami Si – O – Si. I meccanismi possibili sono due: attacco con eliminazione di una molecola di alcool nel caso di un monomero parzialmente idrolizzato - *dealcolazione* - oppure attacco di un gruppo silanolo su un atomo di silicio con successiva espulsione di una molecola d'acqua - *disidratazione* -.



Anche la condensazione risente fortemente del catalizzatore presente nel mezzo di reazione.

I catalizzatori più frequentemente utilizzati sono acidi inorganici, basi, alcossidi di metalli di transizione e ioni fluoruro.

Condensazione in catalisi acida

La reazione di condensazione in ambiente acido implica la protonazione di gruppi silanolo che rende il silicio più elettrofilo e quindi più propenso all'attacco nucleofilo. I gruppi che vengono protonati più facilmente sono ovviamente quelli più basici, ovvero i gruppi silanolo contenuti in monomeri o in oligomeri poco ramificati.

La sostituzione di gruppi alcossido (elettron-donatori) con gruppi OH⁻ e SiO⁻ (elettron-attrattori) tende a destabilizzare la formazione di cariche positive nello stato di transizione con l'effetto risultante di rallentare la cinetica di condensazione.

Condensazione in catalisi basica

Il meccanismo più comunemente accettato per la condensazione in catalisi basica prevede l'attacco nucleofilo di un silanolo deprotonato su un gruppo silicico neutro. La reazione avviene al di sopra del punto isoelettrico dei gruppi silanolo e quindi dipende dal grado di polimerizzazione. La massima velocità di condensazione si ha in corrispondenza di pH = 7, quando sono alte le concentrazioni e di specie protonate e di specie deprotonate; la velocità più bassa si registra in corrispondenza del punto isoelettrico.

Riassumendo quanto detto finora, l'idrolisi in catalisi basica ha un decorso lento e aumenta via via che i gruppi silanolo vengono sostituiti da gruppi OH⁻; è completa ed irreversibile. Viceversa la condensazione in catalisi basica è più veloce e procede per addizione di monomero ai gruppi Si-O⁻

del cluster in crescita, portando alla formazione di particelle sferiche e di un network fortemente reticolato.

In catalisi acida, invece, la reazione di idrolisi è più veloce, ma è favorita anche la reazione inversa di riesterificazione. La condensazione rallenta con l'avanzare del grado di sostituzione e procede principalmente per reazione di specie neutre con gruppi Si-OH protonati, portando alla formazione di catene poco ramificate.

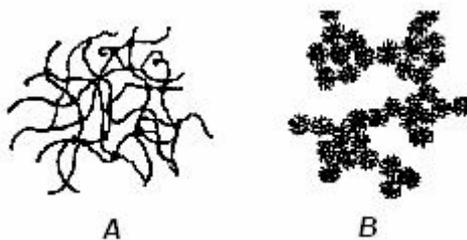


Figura 2.4: struttura delle catene di un gel ottenuto per condensazione in ambiente acido (A) o basico (B).

Essiccamento

La compattazione del gel si ottiene mediante un trattamento termico che favorisce l'eliminazione del solvente residuo, induce l'eventuale cristallizzazione dei composti e ne modifica porosità e omogeneità, influenzando sulle caratteristiche del prodotto finale.

Durante l'essiccamento, la fase liquida tende a fluire dall'interno dei pori verso l'esterno, sostituendo quella evaporata per azione della forza capillare che il liquido esercita sulla fase solida; in questo stadio il gel non è ancora completamente rigido e si comprime con diminuzione di volume pari al volume di liquido evaporato.

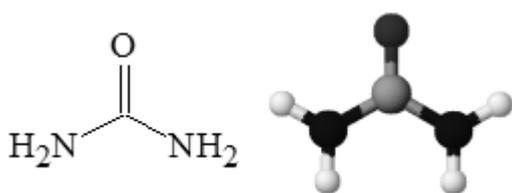
La contrazione continua finché il gel non diventa sufficientemente rigido da opporsi alla forza capillare, allora il liquido retrocede all'interno del solido.

Va considerato però che sopra il menisco dei pori più grandi la tendenza ad evaporare è maggiore e quindi l'essiccamento dei pori più grandi avviene più rapidamente rispetto ai pori più piccoli: questo fenomeno può causare la formazione di cricche poiché i pori più piccoli contengono ancora liquido e sono soggetti a tensioni superficiali, assenti nei pori più grandi già secchi.

I pori più grandi si comportano come difetti microscopici che si trasformano in rotture macroscopiche quando le tensioni esercitate dai pori più piccoli sono abbastanza forti da causare la rottura delle pareti fra un poro e l'altro. La formazione di cricche può essere limitata essiccando molto lentamente e, nel caso del film, contenendo il più possibile lo spessore.

2.3 Metodo con Urea

In tutti i casi in cui non sia possibile o non sia conveniente utilizzare alcossidi, sono stati sviluppati metodi sol-gel alternativi che permettono la formazione di sospensioni colloidali e gel tramite l'aggiunta di cosiddetti agenti gelificanti. Il più utilizzato è senza dubbio il metodo dei citrati, a cui si accennerà in seguito. In letteratura, negli ultimi otto anni sono apparsi alcuni lavori (non tantissimi) nei quali l'agente gelificante proposto è l'urea; i vantaggi sono legati all'alta solubilità dell'urea in acqua e alla sua completa degradazione a seguito del trattamento termico.



Urea	
Formula bruta	CH ₄ N ₂ O
Massa molecolare	60,06 u.m.a.
Aspetto	Solido incolore
Densità	1,33 g/cm ³
Solubilità in acqua	1193 g/l a 25°C
Temp. di fusione	133°C
Reticolo cristallino	tetragonale

Gli esempi dell'applicazione dell'urea al metodo sol-gel possono essere divisi in due gruppi: in un caso l'urea viene utilizzata come templante per creare nel materiale porosità controllate^{3,4}, nel secondo viene invece usato come unico agente gelificante^{5,6,7}. Nel primo caso l'urea viene aggiunta in quantità variabili tra il 10 e il 50% in peso rispetto alla concentrazione di solido nella sospensione colloidale. Durante l'irrigidimento del reticolo, l'urea rimane intrappolata e viene allontanata dopo l'essiccazione del gel per estrazione in acqua distillata. I risultati riportati in letteratura indicano (portando la titania come esempio) l'aumento di un ordine di grandezza dell'area superficiale e la formazione di pori più grandi (5 nm circa contro i 2-3 del materiale senza urea). Con un

³ Luis René Pizzio "Mesoporous titania: effect of thermal treatment on the texture and acidic properties" *Materials Letters* **59** (2005) 994–997

⁴ J-Y. Zheng, J-B. Pang, K-Y. Qiu, Y. Wei "Synthesis and characterization of mesoporous titania and silica-titania materials by urea templated sol-gel reactions" *Microporous and Mesoporous Materials* **49** (2001) 189-195

⁵ C. Vazquez-Vazquez, M. C. Blanco, M. A. Lopez-Quintela, R. D. Sanchez, J. Rivas and S. B. Oseroff "Characterization of La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_{3±d} particles prepared by the sol-gel route" *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**(4), 991–1000

⁶ Yi Hu, S.-H. Hou "Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ thin films from colloidal precursors" *Materials Chemistry and Physics* **86** (2004) 21–25

⁷ M. Pekala, V. Drozd, J. Kovac, I. Skorvanek "Magnetic characterization of La_{0.75-x}Gd_xCa_{0.25}MnO₃ manganites" *Czechoslovak Journal of Physics*, Vol. **54** (2004), Suppl. D

procedimento simile, diminuendo significativamente la quantità di urea (2-10%) Cheng et alii⁸ sono riusciti ad ottenere particelle di titania con forme differenti passando da bastoncini a sfere al crescere della quantità di urea presente.

In questo lavoro, al contrario, l'urea è stata usata come vero e proprio agente gelificante; questo metodo è molto indicato nel caso si debba lavorare con due o più metalli differenti, è necessario però trovare il rapporto molare ottimale tra ioni metallici e urea; valori diversi da quello ottimale possono infatti causare la segregazione di ossidi nel gel e portare ad un prodotto non puro ma inquinato da ossidi.

$$\psi = \frac{[urea]}{\sum [M]}$$

Questo rapporto è solitamente compreso tra 4 e 20, come si può notare la quantità di urea è molto maggiore a quella che si impiega quando l'urea ha funzione di templante.

Nella pratica, si prepara una soluzione di urea e degli ioni metallici utilizzando sali facilmente solubili (spesso i nitrati), si scalda allontanando così l'acqua e favorendo la decomposizione dell'urea. Nella soluzione si formano parecchie specie chimiche che fungono da leganti per i diversi cationi metallici. Evaporata almeno la metà del solvente, si forma il gel il quale può essere poi trattato termicamente per allontanare la (grande) componente organica. Per avere il composto completamente inorganico è necessario, solitamente, superare i 400°C.

I parametri più importanti in questo tipo di preparazione sono la concentrazione assoluta di urea e (forse più importante) il rapporto molare tra l'urea e gli ioni metallici; sperimentalmente abbiamo notato che anche la forza del riscaldamento influisce in modo drastico sul risultato finale. Un riscaldamento eccessivo, che portava all'ebollizione del solvente, ha infatti provocato l'apparizione, nei campioni, di fasi ossido indesiderate.

⁸ P. Cheng, J. Qiu, M. Gu, Y. Jin, W. Shanguan "Synthesis of shape-controlled titania particles from a precursor solution containing urea" *Materials Letters* **58** (2004) 3751– 3755

2.4 Metodo di Yoldas per gli alcossidi di Alluminio

Gli idrossidi e gli ossidi idrati di alluminio sono spesso sintetizzati in quanto precursori di allumine utilizzate come supporti per catalizzatori o come materiali ceramici. Lo studio della loro sintesi ha ottenuto grandissimo interesse da quando Yoldas, alla fine degli anni settanta, ne ha messo a punto una sintesi decisamente innovativa. Contrariamente a quello che accade con il silicio, gli alcossidi di alluminio sono molto reattivi e quindi, in presenza di acqua, si forma subito del precipitato solido; il metodo di Yoldas prevede la peptizzazione di questi prodotti solidi portando alla formazione di una sospensione colloidale stabile.

Alcossidi di alluminio

Negli alcossidi di Alluminio, spesso i monomeri danno luogo alla formazione di oligomeri ancora prima dell'idrolisi; l'ampiezza di questa oligomerizzazione dipende principalmente dall'ingombro sterico: nel caso l'ingombro sia ridotto (leganti che portano il legame $-O-CH_2-$ sul metallo quali $n-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$, etc.) si originano molecole simmetriche, corrispondenti alla struttura riportata in figura 2.5 D. Gruppi stericamente ingombranti (secondari o terziari) impediscono, invece, la conversione da una struttura tetraedrica a pentacoordinata o ottaedrica, portando alla formazione di specie lineari, sia dimeri che trimeri (strutture A e B). Per $Al(OBu^s)_3$ è stata proposta la struttura B.

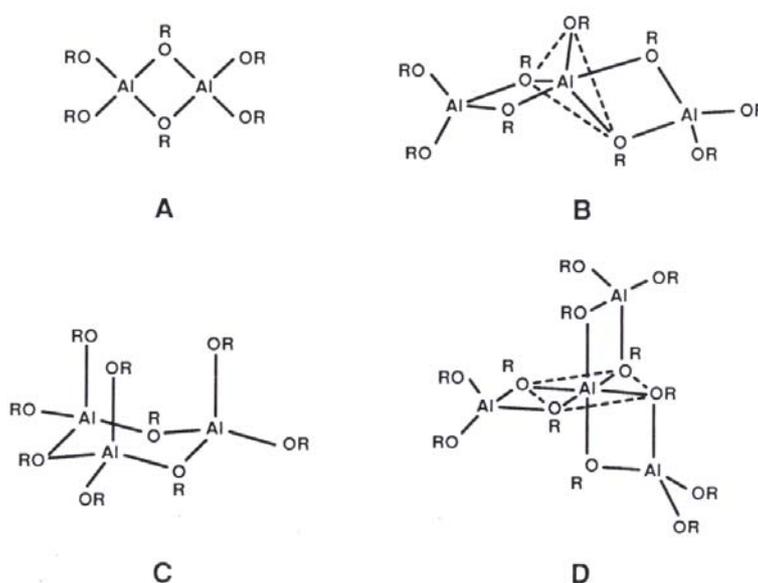


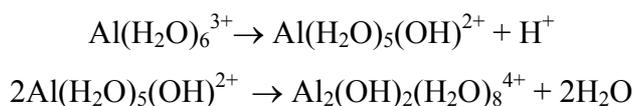
Figura 2.5: Strutture oligomeriche degli alcossidi di Alluminio

Gli alcossidi di alluminio in soluzione

Lo ione Al^{3+} ha un raggio ionico di 0,5 Å e coordina 6 molecole d'acqua. Esiste nella forma non idrolizzata solo a pH inferiori a 3; all'aumentare del pH la specie $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ si trasforma in $[\text{Al}(\text{OH})_h(\text{OH}_2)_{6-h}]^{(3-h)+}$ perdendo ioni H^+ . Le specie mononucleari in soluzione corrispondono alla serie con h compreso tra 0 e 4.

La successiva eventuale condensazione porta alla formazione di idrossidi polinucleari ed ossidi idrati, metastabili rispetto alla precipitazione della bayerite, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$.

Il dimero, che consiste in due ottaedri che condividono uno spigolo, si forma per condensazione tra i due monomeri idrolizzati:

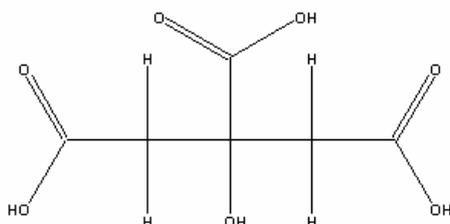


Il procedimento

Nella pratica un alcossido di alluminio (il più usato è $\text{Al}(\text{sec-OBu})_3$) viene idrolizzato con un largo eccesso di acqua bollente. Nel caso la concentrazione del sol non sia un parametro critico per il seguito della preparazione, r viene scelto fino a valori di 200. Nel nostro caso ci si è dovuti limitare a 20. Una volta completata l'idrolisi, nella soluzione si sono già formate particelle solide di boehmite. Se l'acqua viene aggiunta a freddo, precipita un composto amorfo che evolve poi in bayerite ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$). La boehmite viene peptizzata aggiungendo un acido; la scelta dell'acido e la sua concentrazione possono modificare in modo drastico il prodotto finale. Nel caso di acidi organici, il rapporto AH:Al deve stare tra 0,03 e 0,15, mentre per gli acidi organici può aumentare fino a 0,27. In entrambe le situazioni (acido organico o inorganico) un rapporto pari a 0,07 garantisce il minor "volume di gel" del sol. La funzione dell'acido è quella di protonare le particelle di boehmite mantenendole lontane tra loro per repulsione coulombiana. La soluzione colloidale così ottenuta è trasparente con riflessi blu.

2.5 Metodo dei citrati

Un altro metodo sol-gel sviluppato negli ultimi anni è il cosiddetto “metodo dei citrati”, questo è simile alla sintesi con urea che abbiamo usato nella preparazione della perovskiti, però è più diffuso. In questo metodo, l’acido citrico viene usato come agente complessante in soluzioni acquose di sali metallici. I sali (solitamente nitrati) vengono sciolti in acqua e quindi aggiunto acido citrico nella concentrazione desiderata. La soluzione viene concentrata per evaporazione dell’acqua (75°C-90°C) fino alla formazione di un sol, nella maggior parte dei casi il sol ottenuto subisce una precalcinazione (200°C-400°C) che distrugge la parte organica producendo un gel inorganico. Questo gel (spesso dopo essere stato macinato) viene infine calcinato ad una temperatura compresa tra i 650°C e i 1200°C a seconda del composto sintetizzato e degli utilizzi per i quali viene studiato.



pK_{a1}	3.15
pK_{a2}	4.77
pK_{a3}	5.19

I parametri di sintesi più importanti sono il pH e il rapporto molare tra ioni metallici e acido citrico. Questo metodo è ben noto e molto studiato, tanto che ne è stata proposta una variante, la “Pechini-type PC route”⁹; in questo tipo di sintesi, Pechini usa acido citrico e etilen-glicole facendo avvenire una poliesterificazione. La formazione di un network polimerico rigido previene eventuali segregazioni e precipitazioni, assicurando l’omogeneità del composto finale.

M. Popa e M. Kakihana¹⁰ hanno pubblicato un ottimo studio comparando, nella sintesi di LaCoO_3 , i due metodi: quello “tradizionale” con acido citrico e il Pechini-type (acido citrico più glicole etilenico); in questo studio, hanno ottenuto risultati migliori (maggiore omogeneità e maggiore area superficiale) con il secondo metodo. Va sottolineato comunque che Popa e Kakihana nel loro studio hanno usato come reagenti La_2O_3 e CoCO_3 e non nitrati (che danno i risultati migliori nel metodo dei citrati)¹¹.

⁹ M.P. Pechini, U.S. Patent No. 3, 330 (1967) 697.

¹⁰ M. Popa and M. Kakihana, Synthesis of lanthanum cobaltite (LaCoO_3) by the polymerizable complex route. *Solid State Ionics* 151 (2002) 251–257

¹¹ N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Grange, L.E. Cadús, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 232–244

Come è già stato scritto, I parametri di sintesi più importanti nel metodo dei citrati sono il rapporto molare acido citrico/ioni metallici e il pH; il valore di questi parametri deve essere scelto (o ricercato) per ogni diversa sintesi. Solitamente viene scelto un rapporto Citrato/Metalli > 1 per assicurare la completa complessazione degli ioni metallici ed evitare la precipitazione di solidi (ossidi o idrossidi). Il rapporto C/M deve essere d'altra parte minore di 2 per evitare la cristallizzazione e successiva precipitazione dell'eccesso di acido citrico durante l'allontanamento del solvente^{12,13}.

La scelta del pH dell'ambiente di reazione è guidata dalla necessità di evitare precipitazione prima che si sia formato il sol, quindi deve essere scelto tenendo conto del tipo di metalli presenti in soluzione e della dissociazione dell'acido citrico, un pH medio-alto (9-10) assicura la dissociazione dell'acido. Nella maggior parte dei lavori pubblicati, il pH ottenuto dalla dissoluzione dei sali metallici è già adatto alla sintesi e non richiede di essere aggiustato.

In fine, la temperatura di calcinazione e il tempo di stazionamento alla temperatura massima sono importanti per ottenere materiali con il grado di cristallinità richiesto.

¹² Qing Xu, Duan-ping Huang, Wen Chen, Joong-hee Lee, Hao Wang, Run-zhang Yuan, Citrate method synthesis, characterization and mixed electronic–ionic conduction properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ perovskite-type complex oxides *Scripta Materialia* 50 (2004) 165–170

¹³ M.M. Patil, V.V. Deshpande, V. Ravi, Synthesis of nanocrystalline $\text{Sn}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{TiO}_4$ by the citrate gel method, *Ceramics International* (2005) in press

2.6 Deposizione di film sottili

Le deposizioni superficiali possono essere realizzate mediante metodi fisici, usati in particolare per la deposizione di metalli nobili, come "physical vapour deposition" (PVD) (sputtering, laser ablation), chemical vapour deposition (CVD) e "metal-organic chemical vapour deposition" (MOCVD), oppure mediante metodi chimici, tra i quali, appunto, la tecnica sol-gel.

Esistono tre tecniche di deposizione utilizzate con il metodo sol-gel:

- 1) Metodo a spruzzo (spray).
- 2) Per immersione (dipping).
- 3) Per rotazione (spinning).

- 1) La tecnica a spruzzo viene utilizzata industrialmente per fluidi pseudo-plastici. La soluzione da spruzzare viene scaldata preventivamente per avere l'evaporazione istantanea del solvente e una migliore adesione del film sul substrato. Con questa tecnica si possono depositare film di spessore di circa $50\mu\text{m}$.
- 2) Il dip-coating è consiste nell'immersione e nell'estrazione del substrato nel sol a velocità costante.
- 3) Nello spin coating si deposita sul substrato un eccesso di sol, a causa della forza centrifuga dovuta dalla rotazione del supporto, il sol tende a ricoprire uniformemente la superficie. Il liquido in eccesso è spinto all'esterno del supporto. Questo metodo permette di ottenere spessori fino a $10\mu\text{m}$.

In questo lavoro sono stati depositati film per dip-coating e spin-coating

Deposizione per immersione

Il dip-coating è la più semplice delle tecniche di ricoprimento: il substrato viene immerso in una soluzione e successivamente estratto a velocità costante; viene quindi lasciato ad asciugare e quindi trattato alla temperatura desiderata. Lo spessore del film è funzione della velocità d'estrazione, della viscosità della soluzione e della sua natura.

Per sistemi in regime newtoniano lo spessore del film può essere calcolato attraverso l'equazione di Landau-Levich:

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}}$$

dove:

h = spessore del film;

η = viscosità ;

γ_{LV} = tensione superficiale;

ρ = densità;

g = gravità;

v = velocità d' estrazione.

Come si vede dall'equazione, alte velocità d'estrazione causano un ispessimento del coating, non permettendo agli strati più esterni di scivolare su quelli sottostanti.

Alti valori di viscosità comportano una maggiore difficoltà di scorrimento tra i piani, quindi un aumento di spessore. La singola deposizione mediante dip-coating consente di avere film di spessore variabile tra i 100 ed i 300 nm.

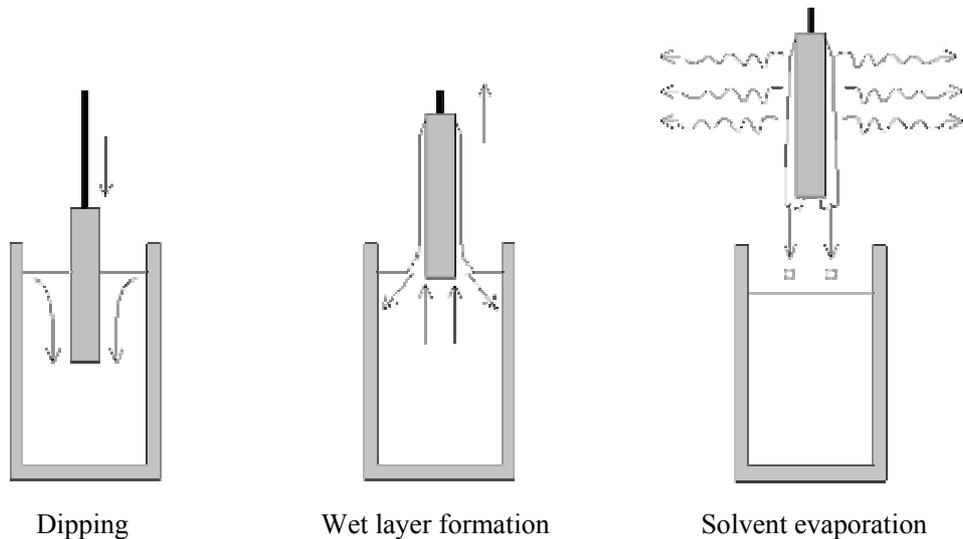


Fig 2.6: Fasi del processo di dip coating

Deposizione per rotazione

Fisicamente il processo di spin-coating può essere diviso in quattro step¹⁴:

- 1) Deposizione del sol sul substrato.
- 2) Aumento velocità di rotazione del substrato e distribuzione soluzione.

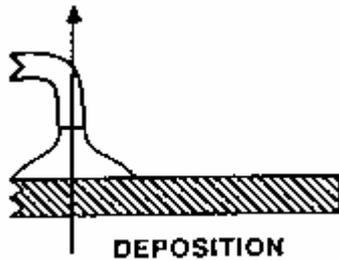


Fig 2.7.1 step 1

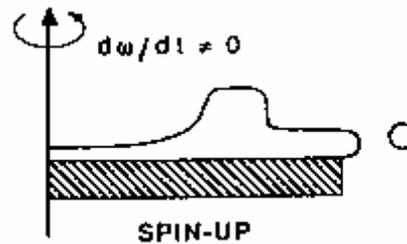


Fig 2.7.2 step 2

- 3) Il substrato gira a velocità costante e lo spessore del film è controllato dalle forze viscosse.
- 4) Il substrato gira a velocità costante e lo spessore del film è controllato dall'evaporazione del solvente.

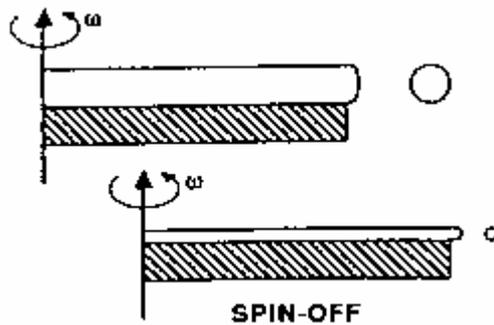


Fig 2.7.3 step 3

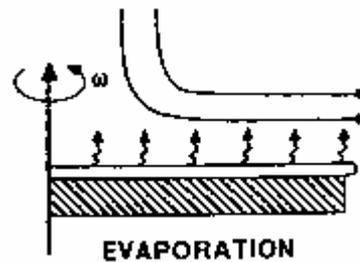


Fig 2.7.4 step 4

Il trattamento matematico del sistema impone il bilanciamento tra le forze viscosse e la forza centrifuga; in più è necessario tenere conto che, a causa dell'evaporazione del solvente, la viscosità varia nel tempo.

¹⁴ www.mse.arizona.edu/faculty/birnie/coatings/index.htm

La formula finale è:

$$h_f = c_0 \cdot \left(\frac{e}{2 \cdot (1 - c_0) \cdot K} \right)^{\frac{1}{3}}$$

dove:

h_f = spessore del film

C_0 = concentrazione di solido nella soluzione

e = velocità di evaporazione = $C \cdot \sqrt{\omega}$

$$K = \frac{\rho \cdot \omega^2}{3\eta}$$

In generale h dipende da $\omega^{-1/2}$ e da $\eta^{1/3}$ e quindi, per avere film spessi, è conveniente usare soluzioni viscosi e basse velocità di spin; entrambe queste condizioni portano però a film meno omogenei.

Dal punto di vista applicativo è fondamentale che la superficie del supporto sia pulita e che la soluzione ricopra tutto il substrato.

In molti casi è possibile deporre più strati uno sopra l'altro, purché si esegua il trattamento termico tra uno strato e l'altro.

2.7 Vantaggi e svantaggi del processo sol-gel

Come tutte le tecniche di preparazione, il processo sol-gel presenta vantaggi e svantaggi.

Vantaggi:

- a) Possibilità di produrre oggetti di piccole dimensioni con materiali del tutto simili a quelli ottenuti per fusione o sinterizzazione, ma con un notevole risparmio energetico in quanto le temperature necessarie sono molto minori.
- b) Possibilità di produzione di ossidi misti, grazie al controllo stechiometrico della composizione della soluzione di partenza.
- c) L'uso di reattivi sintetici e non minerali garantisce un elevato grado di purezza.
- d) Semplicità delle reazioni coinvolte.
- e) Facilità di deposizione del sol su diversi substrati tramite dip-coating, spin-coating, e tecniche spray.
- f) Controllo della porosità del materiale prodotto mediante il controllo del trattamento termico.

Svantaggi:

- a) Elevato costo delle materie prime.
- b) Rischio di formazione di cricche a causa del notevole restringimento del gel durante il processo di essiccamento.
- c) Tempi di processo talvolta lunghi.