

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Laurea Magistrale in

Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sviluppo di un processo di sinterizzazione a
freddo per ceramici porosi di TiO₂ anatasio**

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Francesca Servadei

RELATORE

Prof. Angelo Vaccari

CORRELATORI

Dott.ssa Elena Landi
Dott.ssa Valentina Medri
Dott. Riccardo Bendoni

(CNR-ISTEC Faenza)

RIASSUNTO

Questo lavoro di tesi illustra l'attività svolta presso il CNR-ISTEC di Faenza (RA), focalizzata sullo sviluppo di un processo di sinterizzazione a freddo per ceramici porosi di puro TiO₂ anatasio. L'obiettivo è stato perseguito applicando il "Cold Sintering Process" (CSP), una nuova tecnica di sinterizzazione assistita dalla pressione che permette di ottenere ceramici densi a temperature molto basse (< 200 °C). A queste condizioni, utilizzando una nanopolvere di TiO₂, un ambiente acquoso transiente ed un polimero termoplastico (che agisce come fase sacrificale) è stato sviluppato un processo per ottenere strutture consolidate meso-macro-porose di TiO₂ anatasio. Durante lo studio sono state sperimentate diverse variabili per indagarne l'influenza sulla micro- e macro-struttura, nonché sulla composizione e sulle caratteristiche finali dei campioni prodotti, definendo le migliori condizioni di processo. L'attività svolta ha permesso lo sviluppo di un metodo potenzialmente promettente per la realizzazione di ceramici per applicazioni in ambito catalitico.

ABSTRACT

This Thesis report describes the activity carried out at CNR-ISTEC of Faenza (RA), focused on the development of a cold sintering process for porous ceramics of pure- TiO₂ anatase. The goal was pursued by applying the "Cold Sintering Process" (CSP), a new pressure-assisted sintering technique that allows to obtain dense ceramics at very low temperature (< 200 °C). Under these conditions, using a TiO₂ nanopowder, a transient aqueous environment and a thermoplastic polymer (acting as a sacrificial phase) a process was developed to obtain consolidated meso-macro-porous structures of TiO₂ anatase. During the study several variables were tested to investigate their influence on micro- and macro-structure, as well as on composition and final characteristics of produced samples, defining the best process conditions. Thus, the activity carried out has led to the development of a potentially promising method for the production of ceramics for catalytic applications.

PAROLE CHIAVE

- ❖ Ossido di titanio
- ❖ Sinterizzazione
- ❖ Bassa temperatura
- ❖ Cold Sintering Process
- ❖ Ceramiche porose

INDICE

SCOPO DELLA TESI.....	1
1 I MATERIALI CERAMICI AVANZATI.....	3
1.1 Introduzione	3
1.2 Produzione dei materiali ceramici avanzati	5
1.2.1 Scelta delle materie prime	5
1.2.2 Trattamento delle polveri.....	6
1.2.3 Formatura.....	6
1.2.4 Trattamento termico e densificazione (sinterizzazione).....	7
1.3 Bibliografia	11
2 PROCESSI DI SINTERIZZAZIONE DI MATERIALI CERAMICI A MAGGIOR EFFICIENZA ENERGETICA	13
2.1 Il problema del risparmio energetico nel settore industriale.....	13
2.2 Sinterizzazione in fase liquida	14
2.3 Sinterizzazione rapida (fast-firing sintering)	15
2.4 Tecnologia di sinterizzazione assistita da campo (FAST).....	17
2.5 Sinterizzazione laser	20
2.6 Cold Sintering	21
2.7 Bibliografia	21
3 COLD SINTERING PROCESS	23
3.1 Introduzione	23
3.2 Meccanismi del Cold Sintering Process.....	27
3.3 Esempi di ceramici sottoposti a Cold Sintering Process.....	33
3.3.1 Cold Sintering Process di ceramici con dissoluzione congruente	33
3.3.2 Cold Sintering Process di ceramici con dissoluzione incongruente	35
3.3.3 Cold Sintering Process di ceramici con dissoluzione limitata.....	38
3.3.4 Cold Sintering Process di compositi ceramico/polimero.....	40
3.4 Bibliografia	42
4 OSSIDO DI TITANIO: PROPRIETÀ E APPLICAZIONI	45
4.1 TiO ₂ : proprietà strutturali.....	45
4.2 Applicazioni del TiO ₂	47
4.2.1 TiO ₂ come supporto di catalizzatore eterogenei.....	48
4.2.1.1 Catalizzatori supportati su monoliti di TiO ₂ con porosità bimodale.....	48
4.3 Sinterizzazione di nanoparticelle di TiO ₂	53

4.3.1	Lo stato dell'arte.....	53
4.4	Bibliografia.....	54
5	MATERIALI E METODI.....	57
5.1	Assemblaggio dell'apparato sperimentale.....	57
5.2	Materie prime	58
5.3	Preparazione dei campioni.....	59
5.4	Metodi di caratterizzazione	60
5.4.1	Misura della densità	60
5.4.2	Microscopia elettronica a scansione (SEM).....	61
5.4.3	Diffrazione a raggi X (XRD).....	64
5.4.4	Porosimetria ad intrusione di mercurio (MIP)	65
5.4.5	Determinazione dell'area superficiale (BET)	65
5.4.6	Dilatometria (DIL)	66
5.4.7	Termogravimetria, Calorimetria differenziale a scansione (TGA-DSC)....	68
5.5	Bibliografia.....	69
6	COLD SINTERING PROCESS DI ZnO: MESSA A PUNTO DEL SISTEMA	71
6.1	Caratterizzazione morfologica della polvere commerciale	71
6.2	Caratterizzazione strutturale, microstrutturale e densità	71
6.3	Discussione.....	73
6.4	Bibliografia.....	74
7	COLD SINTERING PROCESS DI TiO ₂	75
7.1	Caratterizzazione preliminare delle materie prime.....	75
7.1.1	Caratterizzazione cristallografica e morfologica.....	75
7.1.2	Caratterizzazione termica.....	78
7.1.2.1	Analisi TG-DSC	78
7.1.2.2	Analisi dilatometrica.....	80
7.1.3	Caratterizzazione cristallografica.....	84
7.2	Studio e ottimizzazione delle variabili di processo	85
7.2.1	Caratterizzazione strutturale e densità.....	85
7.2.2	Caratterizzazione microstrutturale	88
7.2.3	Analisi della porosità.....	93
7.2.4	Caratterizzazione dilatometrica.....	94
7.2.5	Caratterizzazione cristallografica.....	94
7.3	Preparazione di solidi ceramici meso-macro-porosi	96
7.3.1	Caratterizzazione strutturale e densità.....	96

7.3.2	Caratterizzazione microstrutturale.....	97
7.3.3	Analisi porosimetrica.....	98
7.4	Discussione	99
7.5	Bibliografia	102
8	CONCLUSIONI.....	105

SCOPO DELLA TESI

La scoperta di oggetti in ceramica nei siti archeologici a Dolní Věstonice nella Repubblica Ceca (ca. 26000 a.C.) dimostra come la tecnologia di sinterizzazione per la produzione ceramica fosse stata sviluppata dall'uomo fin dal Paleolitico superiore. Da allora, la sinterizzazione di materiali ceramici ha sempre implicato un processo irreversibile ad elevata temperatura per ottenere solidi ceramici densi da materiale particellare. Nonostante la ricerca sulla sinterizzazione negli ultimi decenni sia stata molto attiva e siano state sviluppate numerose nuove tecnologie, la sinterizzazione convenzionale di materiali ceramici policristallini è ancora eseguita a temperature piuttosto elevate. Per gli ossidi, la temperatura di sinterizzazione è tipicamente $> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed il tempo necessario per ottenere anche solo un manufatto di materiale ceramico denso può variare da alcune ore fino a diversi giorni, richiedendo elevate quantità di energia.

In questa epoca dove appare evidente il problema energetico ed i suoi effetti sull'ambiente a livello globale, si deve essere molto attenti alla domanda di energia e ripensare molti dei processi produttivi già in uso, compreso quello ceramico. Inoltre in questi anni si è assistito ad un aumento della domanda di compositi a base ceramica con metalli, polimeri o altri ceramici, che a causa della differente stabilità termica dei componenti e delle possibili incompatibilità chimiche risultano difficili da sinterizzare ad elevate temperature. Pertanto, negli ultimi decenni, lo sviluppo di tecniche di sinterizzazione a temperature inferiori ha stimolato ricerche su scala globale, in ambito sia scientifico che industriale.

Recentemente è stata sviluppata una nuova metodologia di sinterizzazione assistita dalla pressione che permette di ottenere ceramici densi usando acqua o una soluzione acquosa come solvente transiente per effettuare la densificazione, a temperature molto basse ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) e tempi brevi. Questa nuova tecnica di sinterizzazione è stata denominata "Cold Sintering Process" (CSP), per evidenziarne la differenza rispetto alla sinterizzazione convenzionale fatta ad alta temperatura. L'attuale limite della tecnica è di tipo dimensionale, ovvero si possono produrre manufatti con una sezione ridotta, a causa della necessità di applicare pressioni molto elevate (100-500 MPa) in base alle caratteristiche del materiale.

Ad oggi è stato evidenziato come un'ampia varietà di materiali inorganici (ossidi metallici, carbonati, alogenuri, fosfati, ecc.) possa essere sinterizzata a temperature molto inferiori rispetto a quelle utilizzate nella sinterizzazione convenzionale. Il CSP apre

quindi la strada per un processo ceramico più sostenibile, con elevati risparmi di energia e costi inferiori.

Nell'ambito di questa tesi, è stata applicata per la prima volta questa promettente tecnica al TiO_2 . Il TiO_2 non è però solubile nei comuni solventi polari o non polari, compresa l'acqua, e l'applicazione del CSP a un composto insolubile difficilmente può portare a una densificazione completa, se non operando in condizioni estreme. Infatti, i meccanismi di densificazione sono essenzialmente controllati da reazioni di "dissoluzione – precipitazione", influenzate da variabili intrinseche (composizione, struttura cristallina e solubilità) e variabili estrinseche (granulometria delle particelle, pH dell'ambiente di reazione, chimica del solvente, pressione, temperatura, tempo di sinterizzazione ed ambiente di sinterizzazione).

Pertanto, lo scopo di questa tesi sperimentale è stato lo sviluppo di un processo CSP per ottenere solidi ceramici di TiO_2 di pura fase anatasio e con una porosità controllata, per applicazioni ad esempio in ambito catalitico. Infatti, il CSP è stato ritenuto un possibile metodo alternativo per la preparazione di supporti di catalizzatori eterogenei a base di TiO_2 sotto forma di monoliti meso-macro-porosi. L'attuale preparazione per via sintetica richiede oltre 10 giorni con rese finali e proprietà meccaniche modeste, mentre il metodo CSP, che utilizza polveri commerciali e parametri di processo meno sensibili ad eventuali variazioni ambientali, potrebbe consentire una produzione veloce ed affidabile di monoliti meccanicamente più resistenti grazie alla sinterizzazione delle particelle.

Lo studio di ricerca si è articolato in due parti sequenziali:

- 1) Messa a punto del metodo CSP utilizzando come materiale di riferimento lo ZnO ;
- 2) Studio e ottimizzazione delle variabili di processo per la TiO_2 , per ottenere strutture consolidate meso-macro porose costituite della sola fase anatasio.

Lo studio è stato svolto presso il CNR-ISTEC di Faenza. I campioni prodotti sono stati caratterizzati presso i laboratori del CNR-ISTEC e presso i laboratori del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari" dell'ALMA MATER STUDIORUM – Università di Bologna.

1 I MATERIALI CERAMICI AVANZATI

1.1 Introduzione

Con l'evolversi della tecnologia, la progettazione e la produzione di nuovi materiali hanno portato alla necessità di creare definizioni univoche che tengano conto delle diverse caratteristiche dei materiali ceramici [1], infatti il termine ceramica (dal greco antico κέραμος, "keramos", che significa argilla) ha assunto connotazioni più ampie rispetto al significato originale.

Una definizione generale [1] che comprende tutti i materiali ceramici è: "I ceramici sono una classe di materiali inorganici, essenzialmente non metallici, provvisti di rilevanti requisiti funzionali ed ottenuti per consolidamento ad alta temperatura". Questa definizione copre una gamma molto ampia di prodotti, per quanto concerne sia le materie prime (dai ceramici a base di argille e altri silicati, ai ceramici a base di ossidi puri, di nitruri, siliciuri, boruri ecc.), sia la composizione chimica, sia le proprietà e, conseguentemente, le applicazioni (dai ceramici per edilizia a quelli per alte temperature, per elettronica, per l'industria chimica, per l'industria nucleare ecc.).

Dalla definizione generale si possono elaborare distinzioni successive in base a parametri quali struttura, microstruttura, tecnologia di fabbricazione, caratteristiche chimico-fisiche ed utilizzo. Una distinzione fondamentale è quella tra ceramici tradizionali ed avanzati. I materiali ceramici tradizionali vengono prodotti da materie prime largamente diffuse in natura (argille e silicati) ed hanno applicazioni ormai da lungo tempo consolidate (ad esempio laterizi, piastrelle, stoviglieria, sanitari, porcellane tecniche, refrattari, ecc.).

I materiali ceramici avanzati sono ottenuti da materie prime di sintesi e la loro produzione richiede un maggior grado di ingegnerizzazione (accurata progettazione composizionale, strutturale e produttiva). Allo stato attuale non esiste una definizione ufficiale per questi ultimi e, per questo motivo, organismi internazionali si stanno muovendo per dare una definizione nella quale non dovrebbero essere compresi i vetri ed i materiali sotto forma di cristallo singolo. Pertanto, si potrebbe proporre la seguente definizione: "I materiali ceramici avanzati sono prodotti inorganici, non metallici, policristallini, provvisti di rilevanti prestazioni strutturali e/o funzionali".

Per prestazioni strutturali si intende la capacità del ceramico di resistere alle sollecitazioni meccaniche ed all'usura, in condizioni di temperatura e pressione molto

elevate; invece vengono considerate funzionali tutte le proprietà che presenta o sono conferite al materiale, agendo su parametri di processo, composizione, microstruttura, ecc., per renderlo idoneo ad una specifica applicazione (Fig. 1.1) [2].

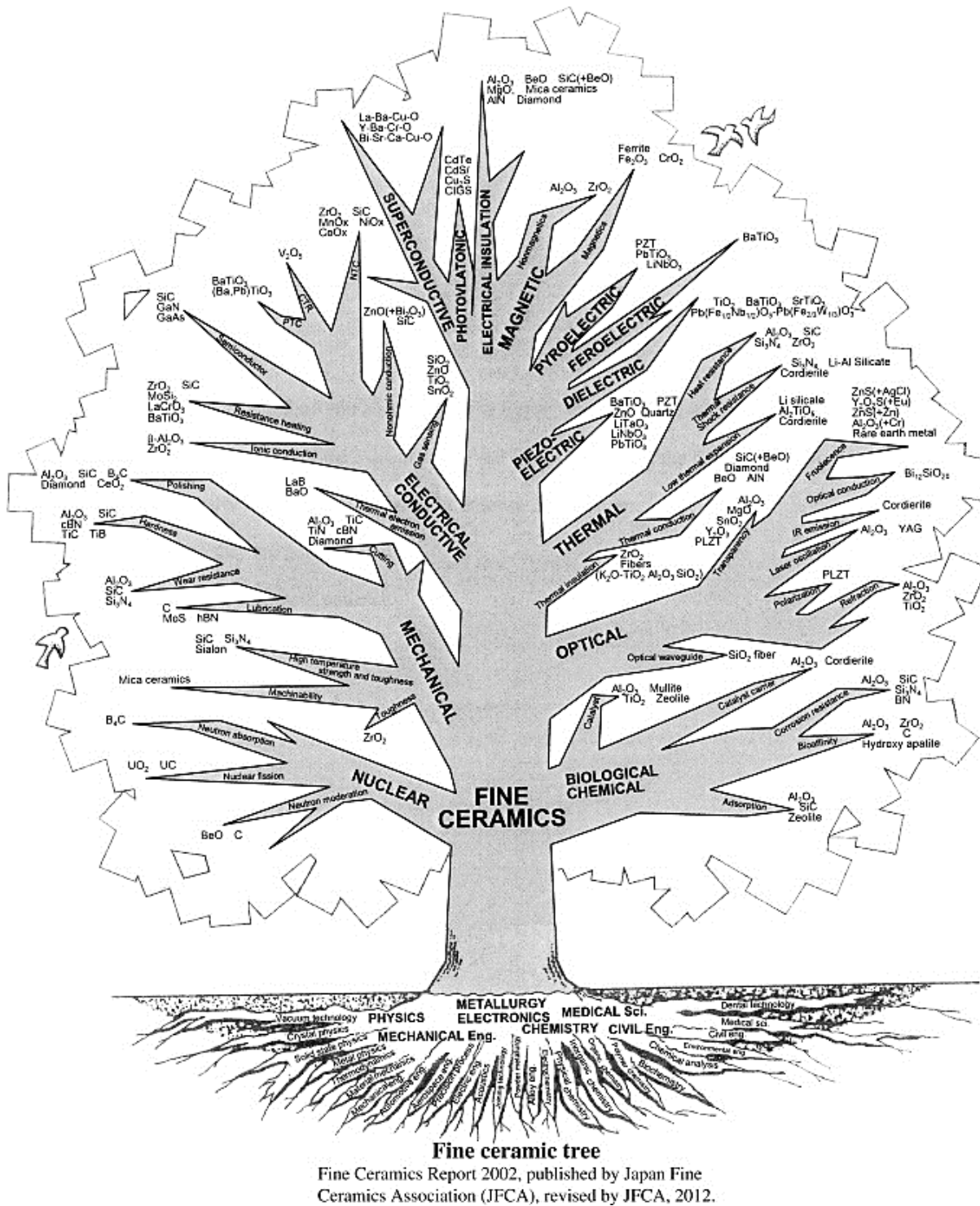


Figura 1.1 Proprietà dei materiali ceramici avanzati. (In Giappone l'espressione "Fine Ceramics" è analoga a "Advanced ceramics" ed è preferibilmente usata per indicare i materiali ceramici avanzati.) [2]

Nel corso degli anni, grazie a processi produttivi sempre più ottimizzati e controllati, si è ottenuto un crescente miglioramento della microstruttura e, di conseguenza, delle prestazioni, che ha consentito una continua espansione degli impieghi dei materiali ceramici avanzati. Innumerevoli sono oggi le loro applicazioni: memorie per i calcolatori (ferriti), materiali abrasivi (allumina, carburo di silicio), materiali per utensili (cermets), materiali per la costruzione di palette di turbine (nitruro di silicio), materiali ad altissima refrattarietà (carburi, azoturi e ossidi), superconduttori ceramici, materiali utilizzati come dielettrici e isolatori alle elevate frequenze (titanato di bario), materiali resistenti allo shock termico (vetrimeramici a dilatazione nulla), materiali piezoelettrici usati in oscillatori elettronici (quarzo), bio-materiali (allumina, zirconia e calcio fosfati e vetri bio-attivi), fibre ottiche e dispositivi per l'elettronica.

1.2 Produzione dei materiali ceramici avanzati

Molti prodotti ceramici tradizionali ed avanzati sono fabbricati compattando polveri in forme che vengono poi scaldate a temperature sufficientemente elevate ad unire insieme le particelle. Il processo di produzione consiste in: produzione e trattamento delle polveri, formatura di un verde (corpo pre-consolidato), trattamento termico e densificazione (sinterizzazione) ed, eventualmente, finitura meccanica [3].

1.2.1 Scelta delle materie prime

Le proprietà chimico-fisiche delle polveri di partenza sono fondamentali per l'ottenimento del prodotto con proprietà desiderate. I parametri da ottimizzare sono [3]:

- purezza: influenza le proprietà ad elevata temperatura del prodotto (resistenza meccanica, resistenza all'ossidazione, ecc.). I difetti creati da eventuali inclusioni abbassano la resistenza meccanica del materiale;
- dimensioni: l'intervallo di distribuzione dimensionale delle particelle deve essere tale da consentire nei processi di formatura e consolidamento un impaccamento uniforme, per avere il minimo ritiro durante la densificazione e la minima porosità residua;
- reattività: particelle con elevata superficie specifica hanno un'alta energia libera superficiale, che svolge un'azione termodinamica con diminuzione della superficie specifica. L'elevata sinterizzabilità delle polveri fini consente l'abbassamento della temperatura e del tempo necessari alla sinterizzazione, limitando l'ingrossamento dei grani.

1.2.2 Trattamento delle polveri

Uno stadio di pretrattamento quale l'additivazione delle polveri di partenza, cioè la miscelazione con additivi organici o inorganici, è funzione dei processi successivi e delle qualità ricercate nel prodotto finito. Gli additivi possono essere leganti (necessari per il compattamento del materiale), lubrificanti (facilitano le operazioni di formatura e pressatura), plastificanti (permettono lo sviluppo di deformazioni plastiche), deflocculanti (aumentano la stabilità di sospensioni colloidali), agenti antistatici, agenti antischiumogeni ed additivi di sinterizzazione [3].

1.2.3 Formatura

È lo stadio del processo durante il quale una certa quantità di polvere viene modellata dandole una forma simile a quella finale [3]. Il semilavorato ottenuto, detto "verde", ha solitamente densità relativa nell'intervallo 40-60% della densità teorica massima del materiale [4,5] e possiede caratteristiche meccaniche tali da consentirne la manipolazione. Il metodo di formatura dipende dalle caratteristiche finali desiderate. Le tecniche maggiormente usate sono le seguenti [3]:

- pressatura uniassiale: la compattazione avviene in uno stampo rigido e la pressione (qualche decina di MPa) viene applicata lungo una singola direzione. Può essere condotta a secco (umidità inferiore al 4%), o a umido;
- pressatura isostatica a freddo: la pressione è applicata uniformemente in tutte le direzioni ed è esercitata da un fluido virtualmente incomprimibile su uno stampo di gomma;
- colaggio: una sospensione acquosa delle polveri è colata in stampi porosi; in funzione della viscosità e del tipo di stampo si usano diversi metodi di colaggio: su stampi di gesso, sotto pressione, su stampi solubili e su nastro;
- elettroforesi: particelle fini in soluzione possiedono una carica elettrica dovuta all'adsorbimento di ioni ed è perciò possibile, sotto l'azione di un campo elettrico, condurle ad uno stampo che funge da elettrodo con carica opposta;
- formatura allo stato plastico: la pressione è applicata su miscele di polveri e additivi che favoriscono la deformazione plastica. Le tecniche più usate sono lo stampaggio ad iniezione, lo stampaggio per compressione, la formatura a caldo e l'estrusione.

1.2.4 Trattamento termico e densificazione (sinterizzazione)

Con il termine “sinterizzazione” si intende il processo di consolidamento di un compatto di polveri mediante la formazione di legami tra le particelle adiacenti e la rimozione di porosità, grazie all’applicazione di energia termica. Spesso è necessario associare al riscaldamento l’azione sinergica di una pressione esterna per ottenere una densità elevata; due comuni metodi di sinterizzazione assistita dalla pressione sono [3]:

- pressatura a caldo (Hot Pressing, HP): la pressione, che può raggiungere i 35 MPa, è applicata in modo uniassiale ed il riscaldamento avviene in genere per induzione. Con questa tecnica si ottengono densità teoriche, strutture fini e buona resistenza meccanica, ma possono presentarsi orientazioni preferenziali dei grani ed anisotropie strutturali;
- pressatura isostatica a caldo (Hot Isostatic Pressing, HIP): l’applicazione della pressione, che può raggiungere i 350 MPa, avviene uniformemente in tutte le direzioni ad opera di un gas (Ar o He). Con questa tecnica vengono eliminati gli inconvenienti dovuti ad orientazioni preferenziali o anisotropie di struttura.

Il consolidamento eseguito senza l’applicazione di una pressione esterna è denominato “sinterizzazione termica convenzionale” [6].

La sinterizzazione rappresenta il nucleo centrale della produzione degli oggetti ceramici, compresi quelli tradizionali, e viene impiegata anche su un’ampia gamma di materiali non ceramici. Diversamente dai materiali ceramici tradizionali, la cui produzione avviene per vetrificazione (durante la cottura si forma una fase liquida che riempie le porosità e successivamente vetrifica sotto raffreddamento), i ceramici avanzati sono ottenuti prevalentemente per sinterizzazione allo stato solido [7]: quando le particelle di una sostanza cristallina vengono compattate e riscaldate in un’atmosfera in cui sono stabili, ad una temperatura al di sotto della loro temperatura di fusione, si legano spontaneamente senza la formazione di una fase liquida.

Il processo di sinterizzazione può essere suddiviso in tre stadi (Fig. 1.2). Nello stadio iniziale, le particelle iniziano ad aggregarsi e nei punti di contatto si ha la formazione di colli di dimensioni inferiori ad un terzo del diametro delle particelle; questo comporta un restringimento molto ridotto (al massimo 3%), corrispondente generalmente ad una densità inferiore al 70% di quella teorica. Lo stadio intermedio porta alla crescita dei colli formati, mentre la struttura viene riorganizzata in modo da massimizzare l’area di contatto tra le particelle di polvere, portando alla formazione di pori interconnessi ed

aperti. Si ha elevata contrazione rispetto agli altri stadi, raggiungendo densità comprese tra il 70 e il 92% di quella teorica. Nella fase finale, i pori collassano, trasformandosi in pori sferici chiusi ed isolati; viene così rimossa la quasi totalità della porosità residua e, al termine del processo di sinterizzazione, la densità del materiale è oltre il 95% di quella teorica [6,8].

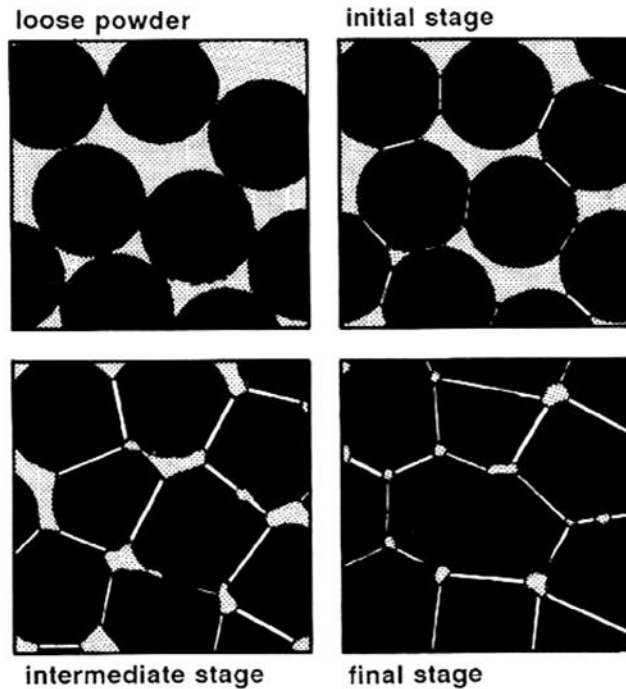


Figura 1.2 Illustrazione degli stadi del processo di sinterizzazione, con evidenza dei cambiamenti nella struttura dei pori [8]

Dal punto di vista termodinamico, la driving force è la diminuzione dell'energia libera [6]. Durante la sinterizzazione, avvengono due processi favoriti termodinamicamente, la densificazione e la crescita del grano, che riducono i bordi di grano e la superficie libera delle particelle e, di conseguenza, l'energia complessiva del sistema [9]. Questi processi sono basati sul trasporto di materia per diffusione degli atomi attraverso la microstruttura verso i punti di contatto tra particelle adiacenti. I diversi percorsi che gli atomi compiono per passare da un punto all'altro sono detti "meccanismi di sinterizzazione" e sono illustrati in figura 1.3:

- 1) diffusione superficiale – diffusione di atomi lungo la superficie di una particella
- 2) trasporto di vapore – evaporazione di atomi che si condensano su una superficie diversa
- 3) diffusione dalla superficie nel reticolo – diffusione degli atomi dalla superficie attraverso il reticolo

- 4) diffusione nel reticolo dal bordo di grano – diffusione degli atomi dal bordo di grano attraverso il reticolo
- 5) diffusione dal bordo di grano – diffusione degli atomi lungo il bordo di grano
- 6) deformazione plastica – il movimento di dislocazione causa il flusso di materia.

Si possono distinguere meccanismi densificanti e non densificanti. I meccanismi 1-3 sono non densificanti, ovvero spostano gli atomi dalla superficie e li riorganizzano all'interno della porosità, ma non la riducono; i meccanismi 4-6 sono meccanismi densificanti, poiché gli atomi vengono spostati dalla massa alla superficie dei pori eliminando così la porosità ed aumentando la densità del materiale [6]. In breve, la diffusione degli atomi dalla superficie delle particelle al collo induce la crescita del collo e l'ingrossamento del grano, ma non contribuisce alla densificazione. La densità del materiale cresce solamente grazie al processo di densificazione, alla cui base vi è il trasporto di materia dal bordo di grano al collo [9].

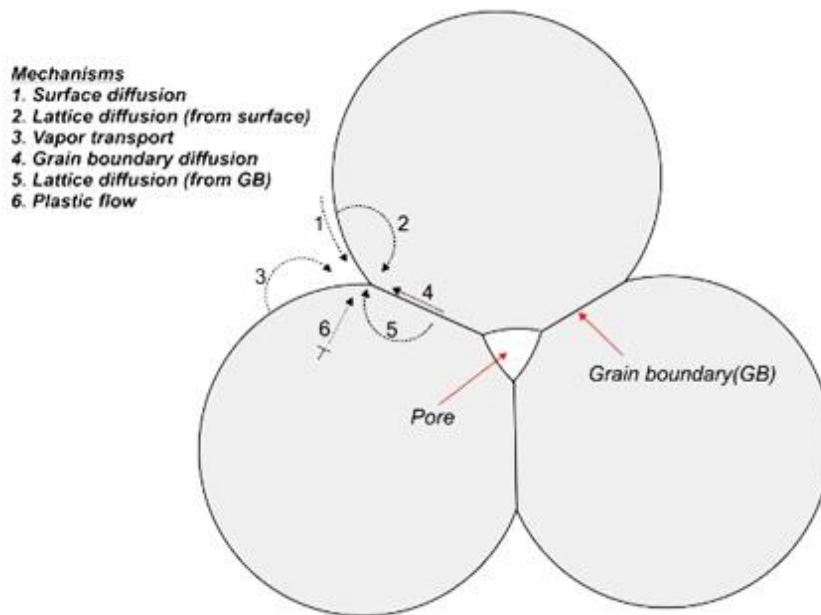


Figura 1.3 Rappresentazione schematica dei meccanismi di sinterizzazione nei materiali policristallini [5]

La spinta termodinamica per il processo di densificazione può essere rappresentata mediante la disequaglianza (1):

$$\gamma_{gb} < 2\gamma_{sg} \cos \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

dove γ_{gb} e γ_{sg} rappresentano rispettivamente l'energia del bordo di grano e della superficie libera; siccome l'energia superficiale può essere rappresentata tramite la

tensione di superficie, mentre θ è l'angolo tra le tensioni e rappresenta la curvatura del collo (Fig. 1.4).

All'inizio della sinterizzazione le particelle si toccano in un punto (assumendo di avere particelle sferiche), θ è 0 e la spinta termodinamica è massima. Durante la densificazione, come si può vedere dalla figura 1.4, tra le particelle si forma e si accresce il collo, quindi l'angolo θ aumenta e la driving force per la densificazione diminuisce. Per questo motivo la velocità della densificazione è più elevata nel primo stadio della sinterizzazione (prima del 90% di densità), mentre diminuisce verso la fine della sinterizzazione (sopra al 90% di densità). In alcuni casi, lo spazio vuoto tra le particelle forma una porosità sferica, dove θ è 180° ; così la porosità è termodinamicamente stabile e rimane nella microstruttura fino alla fine del processo di sinterizzazione [9].

Più le particelle sono piccole, più è significativa la differenza di energia libera; per questo motivo la velocità di densificazione è inversamente proporzionale alla dimensione del grano, indicando come particelle fini densifichino più velocemente di particelle grossolane. Altro parametro che influisce sulla velocità di sinterizzazione è la temperatura: siccome il movimento degli atomi aumenta con la temperatura, la sinterizzazione è accelerata dalle elevate temperature [6].

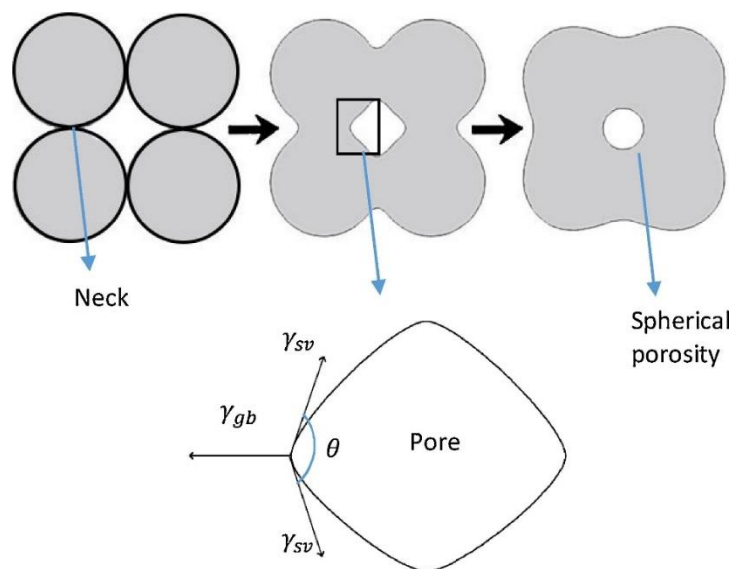


Figura 1.4 Schema del processo di densificazione e rappresentazione delle tensioni superficiali in gioco [9]

La densificazione e la crescita del grano sono due processi separati, ognuno con la propria energia di attivazione, poiché la diffusione degli atomi ha inizio da punti diversi. Tutte le più moderne tecniche di sinterizzazione puntano a favorire la densificazione e ad

ostacolare un'eccessiva crescita del grano [9] che, generalmente, allunga i tempi necessari alla densificazione e provoca il deterioramento delle proprietà e delle funzionalità del materiale ceramico.

1.3 Bibliografia

- [1] P. Vincenzini, *Ceramurgia*, **2** (1989) 60
- [2] S. Sōmiya, *Handbook of Advanced Ceramic (2nd Edition): Materials, Applications, Processing, and Properties*, Academic Press, New York, NY (2013)
- [3] A. Bellosi, rapporto interno n. 87270 CNR IRTEC Faenza
- [4] M.N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, CRC Press, Boca Raton, FL (2003)
- [5] M.N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, Boca Raton, FL (2007)
- [6] Z.Z. Fang, *Sintering of Advanced Materials – Fundamentals and processes*, Woodhead Publishing, Oxford, UK (2010)
- [7] S.L. Moskowitz, *The Advanced Materials Revolution – Technology and Economic Growth in the Age of Globalization*, Wiley, New York, NY (2014)
- [8] T. Rivera, *Synthesis and Thermoluminescent Characterization of Ceramics Materials*, in *Advances in Ceramics – Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, Costas Sikalidis (Ed.), InTech, Rijeka, HR (2011), Ch. 6
- [9] D. Sohrabi Baba Heidary, M. Lanagan, C.A. Randall, *Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** (2018) 1018-1029

2 PROCESSI DI SINTERIZZAZIONE DI MATERIALI CERAMICI A MAGGIOR EFFICIENZA ENERGETICA

2.1 Il problema del risparmio energetico nel settore industriale

Mai come in questi anni appare evidente la criticità della questione energetica e tangibile la sua ripercussione sull'ambiente. Il fabbisogno energetico mondiale aumenta più lentamente che in passato, ma da qui al 2040 si stima che la domanda crescerà ulteriormente del 30%. Il settore industriale rappresenta la quota maggiore del consumo energetico in tutto il periodo di proiezione e ci si aspetta che la domanda energetica aumenti del 18%, raggiungendo i $2.8 \cdot 10^{26}$ Btu entro il 2040 [1].

Si stanno pertanto effettuando numerosi sforzi per sviluppare ed utilizzare tecnologie avanzate per ridurre il consumo di energia nel settore industriale, in particolare nell'industria manifatturiera [2]. Tra le tecniche di manifattura, una delle maggiormente applicate è la sinterizzazione, processo impiegato per produrre solidi densi da materiale particellare e tipicamente assistito da energia termica e/o pressione. A causa delle elevate temperature di fusione della maggior parte dei materiali ceramici, la sinterizzazione convenzionale di ceramici policristallini è generalmente eseguita a temperature elevate (~1000-1200 °C, come regola generica si assume che la temperatura di sinterizzazione sia il 50-75% della temperatura di fusione) ed il tempo necessario per ottenere anche solo un pellet di materiale denso può variare da alcune ore fino a diversi giorni [3,4]. Questo processo richiede quindi enormi quantità di energia.

È stato osservato che utilizzare nanopolveri invece che polveri di dimensioni micrometriche come materiale di partenza, potrebbe ridurre la temperatura di sinterizzazione, in quanto l'elevato rapporto superficie su volume delle nanoparticelle fornisce una forte driving force che promuove i processi diffusivi, specialmente ad elevate temperature. Tuttavia, la riduzione della temperatura di sinterizzazione è limitata e temperature elevate, generalmente > 1000 °C, sono comunque richieste per ottenere ceramici densi [5]. Inoltre le nanopolveri a causa di una elevata volatilità e delle dimensioni ridotte devono essere utilizzate in ambienti protetti e sono difficili da maneggiare.

Per diminuire la temperatura e/o il tempo di sinterizzazione, molte innovazioni sono state sviluppate: sinterizzazione in fase liquida [6,7], sinterizzazione assistita da

pressione [8], sinterizzazione a microonde [9,10], tecniche FAST (Field Assisted Techniques) [11], flash sintering [12] e, molto recentemente, CSP (Cold Sintering Process) [13]. Applicando queste nuove tecniche al processo ceramico, si potrebbe arrivare a ridurre il consumo di energia di un ordine di grandezza [2].

2.2 Sinterizzazione in fase liquida

La strategia più semplice ed efficace per ridurre la temperatura di sinterizzazione e, di conseguenza, il consumo di energia, è la sinterizzazione in fase liquida. Il processo si basa sull'idea di aggiungere al sistema una fase con bassa temperatura di fusione, che fonde durante la sinterizzazione e scorre tra le particelle [2]. Il processo avviene a temperature più basse rispetto al materiale senza additivi in quanto la fase liquida "lubrifica" i grani rendendone possibile il mutuo scorrimento e la conseguente riduzione di porosità. Allo stesso tempo, questa fase discioglie parzialmente il materiale di base modificando la geometria dei grani, e permettendo così un loro più favorevole riarrangiamento. Sono evidenziabili tre stadi: riarrangiamento, soluzione-riprecipitazione, rimozione della porosità residua [14,15] (Fig. 2.1).

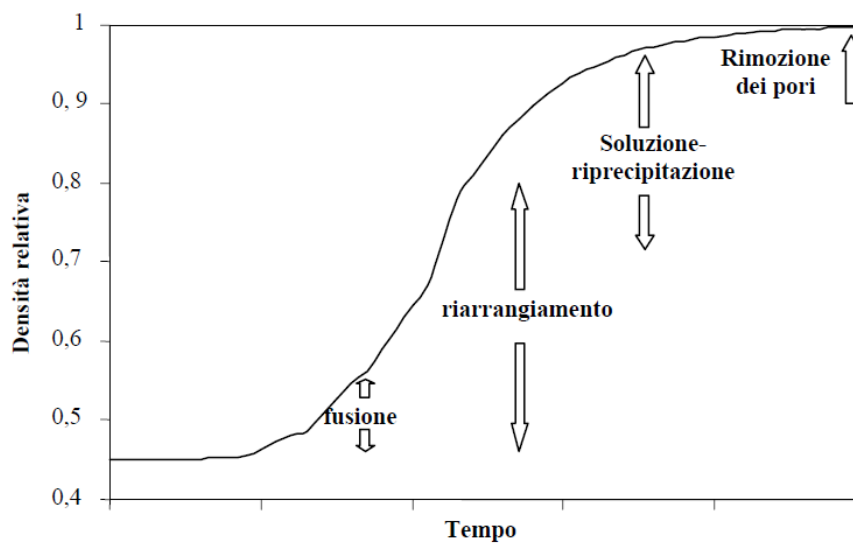


Figura 2.1 Curva di sinterizzazione in fase liquida [15]

La sinterizzazione in fase liquida è stata studiata in dettaglio [16,17]. Uno degli esempi più popolari di utilizzo della sinterizzazione in fase liquida è nei varistori di ZnO, dove polveri di Bi₂O₃, con punto di fusione di 817 °C, sono state utilizzate come promotori di sinterizzazione. Una tipica microstruttura di varistori di ZnO commerciali è mostrata in figura 2.2: la fase più chiara ai bordi di grano è Bi₂O₃, che fonde nello stadio iniziale della sinterizzazione per poi scorrere tra le particelle di ZnO. L'utilizzo di Bi₂O₃

ha il vantaggio di ridurre la temperatura di sinterizzazione e fornire proprietà elettriche uniche [2].

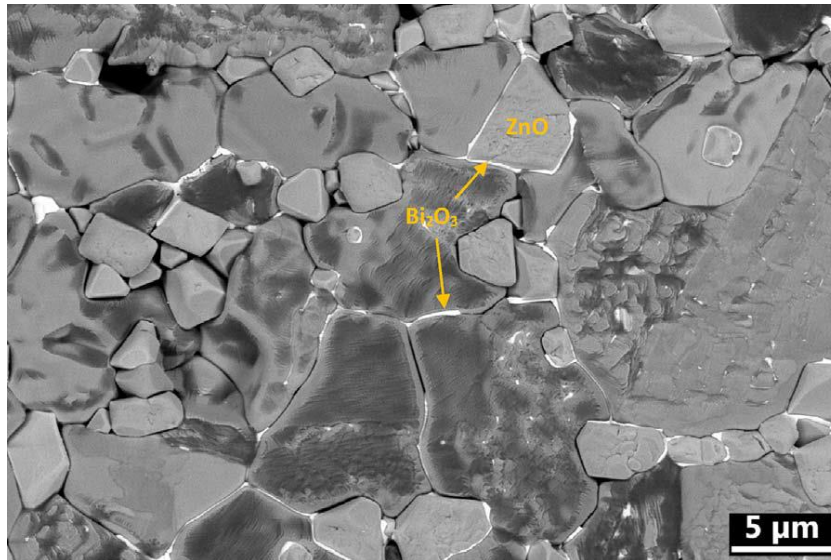


Figura 2.2 Micrografia SEM di ZnO e Bi₂O₃ sinterizzati in fase liquida [2]

2.3 Sinterizzazione rapida (fast-firing sintering)

Durante la sinterizzazione i processi di densificazione e crescita del grano avvengono contemporaneamente e competono l'uno con l'altro [3]. Come schematicamente presentato in figura 2.3, l'energia di attivazione del processo di crescita del grano è minore di quella del processo di densificazione, quindi c'è una temperatura critica al di sopra della quale la velocità di densificazione è maggiore della velocità di crescita del grano. Si può pertanto promuovere la densificazione piuttosto che la crescita del grano oltrepassando questa temperatura critica.

Lo scenario ideale sarebbe raggiungere la temperatura critica con la minima crescita dei grani, poiché la velocità di densificazione è più alta con grani piccoli. Così il processo di densificazione può essere concluso più rapidamente e, di conseguenza, il tempo di sinterizzazione diminuisce significativamente. Ad esempio, i compatti di polvere di BaTiO₃ preparati mediante sinterizzazione convenzionale (5 °C/min – 1300 °C) impiegano 2 ore per raggiungere una densità superiore al 97%. Con la sinterizzazione rapida (100 °C/min – 1330 °C) il tempo di mantenimento può essere ridotto a 3 minuti ed il campione ha la stessa densità del campione prodotto con il metodo di sinterizzazione convenzionale. I consumi di energia per la sinterizzazione convenzionale ed il processo di riscaldamento rapido sono rispettivamente 25.96 e 1.32 MJ, quindi nel secondo caso si ha un risparmio energetico del 95%. Inoltre, la dimensione dei grani nei campioni

ottenuti con fast-firing sintering è 477 ± 33 nm, mentre è 685 ± 84 nm nei campioni da sinterizzazione convenzionale; questa differenza è dovuta all'inibizione della crescita del grano nella sinterizzazione rapida [2].

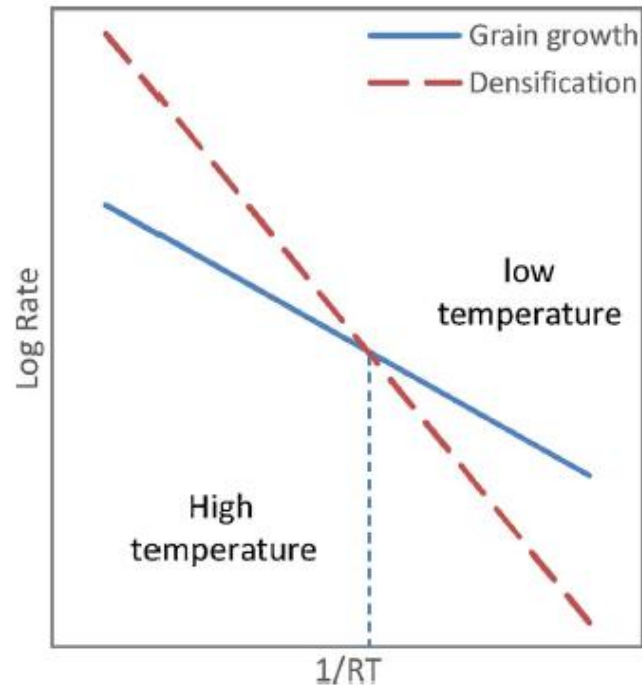


Figura 2.3 Velocità di reazione rispetto alla temperatura per la densificazione ed il processo di crescita del grano [2]

Vi sono, tuttavia, alcune limitazioni nelle tecniche fast-firing; innanzi tutto l'idea di aumentare la velocità di riscaldamento per promuovere la densificazione non funziona per tutti i ceramici. Nel caso delle polveri di MgO, l'energia di attivazione per la crescita del grano è nell'intervallo 360-450 kJ/mol, ma l'energia di attivazione per la densificazione è nell'intervallo 100-500 kJ/mol. Poiché le energie di attivazione della crescita del grano cadono nell'intervallo dell'energia di attivazione della densificazione, la differenza tra le due energie è piccola o addirittura negativa, pertanto la tecnica di sinterizzazione rapida non è efficace. In secondo luogo, la velocità di riscaldamento è limitata dal fronte di sinterizzazione. Una densificazione disomogenea (aumento di pori dalla superficie verso l'interno del campione) può verificarsi quando la quantità di calore trasferito all'interno dei campioni non è sufficiente per sostenere l'avanzamento del fronte di sinterizzazione. Il processo di sinterizzazione rapida è quindi adatto in particolare per film-sottili e/o parti di piccole dimensioni [2].

2.4 Tecnologia di sinterizzazione assistita da campo (FAST)

Nell'ultimo decennio sono stati fatti importanti sforzi per abbinare l'energia elettromagnetica al processo di sinterizzazione. Queste tecniche di sinterizzazione, nelle quali un campo elettrico o magnetico viene utilizzato per migliorare i processi di densificazione, possono essere classificate come FAST (Field Assisted Sintering Technology). La maggior parte delle tecniche FAST sfrutta il vantaggio del riscaldamento rapido durante la sinterizzazione. Inoltre, il campo elettrico può ostacolare la crescita del grano, favorendo di conseguenza la densificazione, e può causare il riscaldamento per effetto Joule, offrendo una fonte di calore secondaria che riduce la densificazione disomogenea tipica delle tecniche "fast-firing". In un certo senso, si può pensare alle tecniche di sinterizzazione FAST come a un potenziamento delle tecniche di sinterizzazione rapida [2].

Diverse tecniche, come la sinterizzazione a microonde, la sinterizzazione spark plasma e la sinterizzazione flash, possono essere classificate come tecniche FAST; solitamente, infatti, con l'acronimo FAST ci si riferisce ad una tecnica in cui il campo elettrico passa attraverso un campione verde, determinando un aumento della velocità di densificazione e la diminuzione della temperatura di sinterizzazione rispetto al processo convenzionale [2].

La velocità di densificazione aumenta all'aumentare del campo elettrico esterno, come si può osservare nella figura 2.4 che mostra la contrazione lineare in funzione della temperatura applicando campi elettrici di diversa intensità. Il materiale ceramico ritira con una velocità regolare nell'intervallo 0-40 V/cm, mentre la natura del processo di sinterizzazione assistita da un campo cambia quando si oltrepassa un valore critico. Al di sopra di questo valore critico, si parla di "flash sintering", in quanto l'intera densificazione può avvenire in alcuni secondi; la sinterizzazione con un campo elettrico al di sopra dei 60 V/cm può essere effettuata in appena 5 secondi ed a temperature molto più basse rispetto al processo convenzionale (ad esempio, si può ottenere la densificazione al 100% applicando 120 V/cm a 850 °C, contro i ~1500 °C della sinterizzazione convenzionale). Si è stimato che il consumo di energia diminuisca da 6.61 MJ a 3.34 MJ (riduzione del 49% del consumo di energia) applicando 120 V/cm [2].

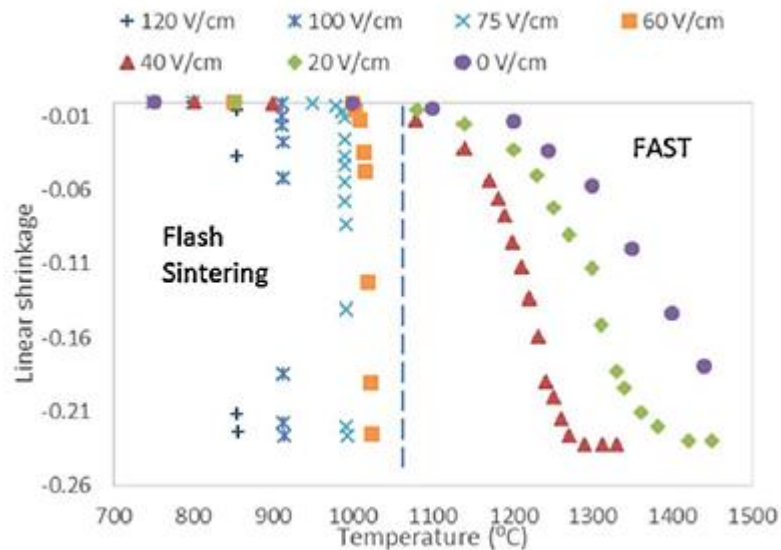


Figura 2.4 Contrazione lineare in funzione della temperatura per campi elettrici a diversa intensità per zirconia stabilizzata con ittria [2]

Un'altra tecnica FAST è la sinterizzazione a microonde; i materiali assorbono l'energia elettromagnetica e la trasformano in calore. In questo modo il riscaldamento (riscaldamento dielettrico), che differisce dai metodi convenzionali nei quali il calore viene trasferito attraverso meccanismi di conduzione, irraggiamento e convezione, è molto rapido e selettivo. Le tecniche a microonde consentono di applicare elevate velocità di riscaldamento, accorciando i tempi di processo in modo marcato [18], permettendo di sinterizzare le polveri a diverse centinaia di gradi in meno rispetto alle temperature di sinterizzazione convenzionale [2].

Un altro esempio è la sinterizzazione spark plasma (SPS) che sfrutta due fattori promotori della densificazione, ovvero il campo elettrico e la compressione uniassiale. Le polveri sono compattate in uno stampo di grafite e pressate mentre sono riscaldate attraverso lo stampo. La SPS si avvale sia della tecnica di sinterizzazione rapida che della pressione per ridurre il consumo energetico da 5-10 kW, tipico della sinterizzazione convenzionale, a 3.53 W. Ulteriori diminuzioni del consumo di energia possono essere ottenute isolando termicamente lo stampo. Tuttavia, poiché viene applicata una pressione di compressione durante la sinterizzazione, il costo energetico per fornire questa pressione dovrebbe essere considerato nel confronto [2].

Tutte le tecniche di sinterizzazione assistite da campo sono in grado di abbassare la temperatura di sinterizzazione di diverse centinaia di gradi. Tuttavia, presentano alcuni limiti pratici da superare. Innanzitutto, vi è una complicazione tecnologica, oltre alle limitazioni geometriche, per usare questi metodi. Nella sinterizzazione FAST è infatti

necessario progettare il metodo per applicare il campo elettrico in modo omogeneo. La figura 2.5 mostra uno schema della distribuzione del campo elettrico in campioni tipici. I fili, mediante i quali è applicato il campo elettrico, vengono avvolti attorno al campione attraverso i fori e questa configurazione fa sì che il campo elettrico sia massimo sull'asse tra i due fori ma diminuisca rapidamente allontanandosi dall'asse, formando una striscia tra i due fori altamente densificata, mentre il resto del campione ha una densità più bassa. I campioni ad osso di cane ovviano in parte a questa complicazione. Un altro limite delle tecniche FAST è la formazione di disomogeneità, sia strutturali che chimiche, specialmente vicino all'elettrodo [2].

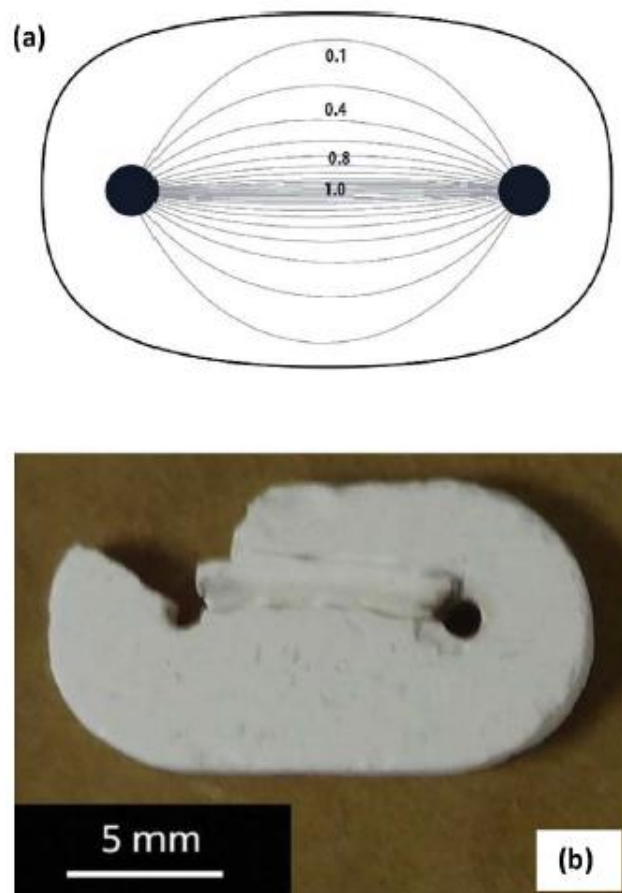


Figura 2.5 (a) Rappresentazione schematica della distribuzione del campo elettrico per l'installazione a due fili (il numero mostra l'intensità relativa del campo elettrico); (b) Foto del campione di zirconia stabilizzata con Y_2O_3 , sinterizzato con sinterizzazione flash con campo elettrico di 300 V/cm e con la configurazione mostrata in (a) [2].

2.5 Sinterizzazione laser

La sinterizzazione laser è stata ampiamente sviluppata per i polimeri [19] ed i metalli [20], mentre per i materiali ceramici non è una tecnica comune, principalmente a causa della loro elevata temperatura di fusione e fragilità. È stata però esaminata la possibilità di usare la sinterizzazione laser anche per i materiali ceramici [21].

Esistono due largamente utilizzati sistemi laser, a CO₂ o a itterbio, con lunghezze d'onda rispettivamente di 10.6 e 1.1 μm. Tra i due quest'ultimo è preferibile, dal momento che teoricamente può essere focalizzato su un punto più piccolo e fornire una maggiore densità di potenza. L'altro fattore da considerare è il coefficiente di assorbimento delle polveri ceramiche, che è basso per la gamma di laser a CO₂. Siccome il laser ha un'elevata densità di potenza, è in grado di aumentare rapidamente la temperatura in una piccola area circoscritta, che può raggiungere anche i 3000 °C. Questo, insieme alle elevate velocità di riscaldamento e raffreddamento, rende la sinterizzazione laser unica per la ceramica, permettendo di eliminare la necessità del forno e di costruire geometrie complesse con processi di produzione additivi [2].

Similmente a quanto visto con il flash sintering, la combinazione del riscaldamento rapido e delle regioni dei bordi di grano più calde rispetto ai grani provoca l'arresto della crescita del grano ed un alto tasso di diffusione ai bordi dei grani, favorendo la densificazione rispetto alla crescita del grano e diminuendo l'energia di attivazione della sinterizzazione. Pertanto, il processo di sinterizzazione è avviato ad una temperatura inferiore a quella delle tecniche convenzionali e la microstruttura risultante ha una dimensione a grana fine [2].

Tuttavia, ci sono alcune difficoltà nell'utilizzare la sinterizzazione laser per i materiali ceramici. Innanzitutto, l'elevata velocità di raffreddamento può causare notevoli tensioni termiche e persino criccare i campioni, oltre a produrre strutture amorfe o semi-cristalline indesiderate. Inoltre, può causare bolle di gas intrappolate nei prodotti finali. In secondo luogo, i parametri operativi del laser dovrebbero essere scelti accuratamente per evitare un riscaldamento eccessivo [2].

La sinterizzazione laser è stata ampiamente studiata e documentata per metalli e polimeri, ma per quanto riguarda i materiali ceramici questa tecnica non è ancora stata sufficientemente sviluppata.

2.6 Cold Sintering

Questa tecnica di sinterizzazione viene eseguita a bassa temperatura ed offre il vantaggio di una densificazione completa, mantenendo limitate le dimensioni del grano. Nel 1978 è stato introdotto un metodo di sinterizzazione di questo tipo [22], nel quale la temperatura di sinterizzazione era decisamente bassa (temperatura ambiente) ed il processo di densificazione avveniva per flusso plastico (ovvero una severa deformazione plastica delle particelle che portava al riempimento della porosità) grazie all'applicazione di una pressione di 4.0 GPa. Questa tecnica ha avuto molto successo per le polveri metalliche come alluminio, rame e ferro, ma non forniva alcuna densificazione per i materiali ceramici, in relazione alla loro natura fragile ed alla mancanza di deformazione plastica.

Recentemente, è stato introdotto un nuovo tipo di sinterizzazione a freddo per i materiali ceramici, nel quale la inter-diffusione tra le particelle è migliorata grazie all'aggiunta alle polveri di un solvente transiente, che aiuta a mantenere basse sia la temperatura (120-200 °C) che la pressione (nell'ordine dei MPa). Per distinguerla da altre tecniche di sinterizzazione a freddo, questo metodo è stato denominato "Cold Sintering Process" (CSP); questo processo di sinterizzazione verrà approfondito nel successivo capitolo 3.

2.7 Bibliografia

-
- [1] *International Energy Outlook 2017*, www.eia.gov
 - [2] D. Sohrabi Baba Heidary, M. Lanagan, C.A. Randall, *Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes*, J. Eur. Ceram. Soc. **38** (2018) 1018-1029
 - [3] M.N. Rahaman, *Sintering of Ceramics*, CRC Press, Boca Raton, FL (2008)
 - [4] R.M. German, *Sintering Theory and Practice*, Wiley, New York, NY (1996)
 - [5] K. Khalil, *Advanced Sintering of Nano-Ceramic Materials*, in *Ceramic Materials – Progress in Modern Ceramics*, Feng Shi (Ed.), InTech, Rijeka, HR (2012) Ch. 4
 - [6] W.D. Kingery, *Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase*, J. Appl. Phys. **30** (1959) 301-306
 - [7] S.J.L. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructures*, Elsevier, Oxford, UK (2004)

-
- [8] Y. Takano, H. Takeya, H. Fujii, H. Kumakura, T. Hatano, K. Togano, H. Kito, H. Ihara, *Superconducting Properties of MgB₂ Bulk Materials Prepared by High-Pressure Sintering*, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2914–6
- [9] R. Chaim, A. Shlayer, C. Estournes, *Densification of Nanocrystalline Y₂O₃ Ceramic Powder by Spark Plasma Sintering*, J. Eur. Ceram. Soc. **29** (2009) 91–98
- [10] Z. Zhao, V. Buscaglia, P. Bowen, M. Nygren, *Spark Plasma Sintering of Nano-Crystalline Ceramics*, Key Eng. Mater. **264–268** (2004) 2297–300
- [11] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, *Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials*, Scr. Mater. **54** (2006) 823–828
- [12] M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, *Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C*, J. Am. Ceram. Soc. **93** (2010) 3556–9
- [13] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall, *Cold sintering process: A novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics*, J. Am. Ceram. Soc. **99** (2016) 3489-3507
- [14] O.A. Shlyakhtin, A.V. Orlov, Y.J. Oh, *Liquid phase low temperature sintering of niobate and cerate fine powders*, J. Electroceram. **17** (2006) 405–413.
- [15] A. Bellosi, rapporto interno n. 87270 CNR IRTEC Faenza
- [16] R.M. German, *Liquid Phase Springer*, Sintering Science & Business Media, New York, NY (2013)
- [17] R.M. German, P. Suri, S. J. Park, *Review liquid phase sintering*, J. Mater. Sci. **44** (2009) 1–39
- [18] R.R. Menezes, P.M. Souto, R.H.G.A. Kiminami, *Microwave Fast Sintering of Ceramic Materials*, in *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques*, Arunachalam Lakshmanan (Ed.), InTech, Rijeka, HR (2012) Ch. 1
- [19] A. Franco, L. Romoli, *Characterization of laser energy consumption in sintering of polymer based powders*, J. Mater. Process. Technol. **212** (2012) 917–926
- [20] J.P. Kruth, L. Froyen, J. Van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts, B. Lauwers, *Selective laser melting of iron-based powder*, J. Mater. Process. Technol. **149** (2004) 616–622
- [21] B. Qian, Z. Shen, *Laser sintering of ceramics*, J. Asian Ceram. Soc. **1** (2013) 315–321
- [22] E. Y. Gutmanas, A. Rabinkin, M. Roitberg, *Cold sintering under high pressure*, Scr. Metall. **13** (1979) 11–15

3 COLD SINTERING PROCESS

3.1 Introduzione

La tecnica della sinterizzazione risale al tardo Paleolitico, come dimostra la scoperta nei siti archeologici della Repubblica Ceca di una figurina iconica in ceramica, la “Venere di Dolní Věstonice” [1]. Da allora la sinterizzazione dei materiali ceramici ha sempre implicato un processo irreversibile ad elevata temperatura [2]. Questo processo consuma molta energia e spesso richiede una sofisticata configurazione sperimentale. La stechiometria chimica del prodotto finale può variare qualora siano coinvolti elementi volatili (ad esempio composti volatili di Bi, Pb, Na, K) [2].

In molti casi si vorrebbe combinare le polveri ceramiche con quelle di metalli, polimeri ed altri ceramici in sistemi multimateriali, ma temperature così elevate spesso causano effetti indesiderati (fusione dei metalli, degradazione dei polimeri e reazioni interfacciali), limitandone la realizzazione [3,4]. Numerose innovazioni sono state sviluppate per abbassare le temperature e/o ridurre i tempi di sinterizzazione: sinterizzazione in fase liquida, assistita dalla pressione, dal campo elettrico e flash sintering. Tuttavia, a causa della lentezza dei processi diffusivi allo stato solido o dell’alta temperatura necessaria per formare la fase liquida, questi processi di sinterizzazione sono ancora relegati a temperature elevate [3,5], maggiori di 400 °C [2].

Oltre ad essere il più antico processo di produzione di materiali artificiali, la sinterizzazione può avvenire anche in numerosi scenari naturali, come nelle attività geologiche e biologiche, così come nella vita quotidiana; ne sono esempi la formazione di diamanti in condizioni estreme di calore e pressione e di perle in ambienti acquosi (Fig. 3.1), la formazione delle rocce sedimentarie e le aggregazioni delle particelle di sale

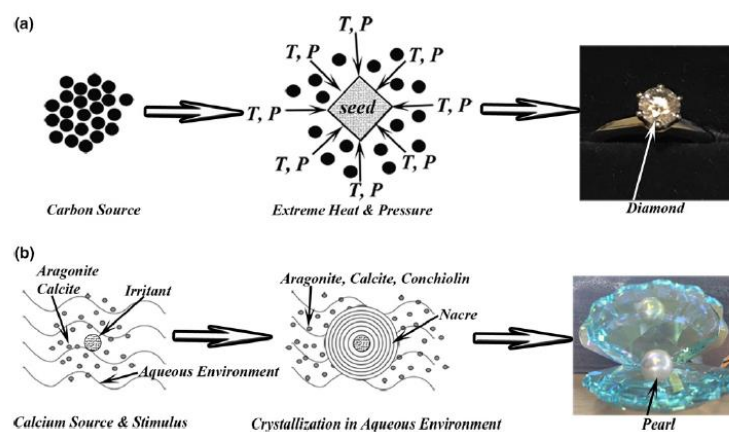


Figura 3.1 Illustrazione schematica della formazione di (a) diamante e (b) perla [2]

o di zucchero in ambiente umido. Pertanto l'obiettivo di ottenere materiali ceramici densi a temperature ultra-basse o intorno alla temperatura ambiente come nei fenomeni naturali sopracitati, è stato intensamente perseguito [2].

Recentemente è stata sviluppata una nuova metodologia di sinterizzazione per ottenere ceramici densi a temperature molto basse; in relazione alla sostanziale riduzione della temperatura di sinterizzazione rispetto al processo convenzionale, questo metodo è stato denominato "Cold Sintering Process" (CSP). Questa tecnica non è da confondere con il "Cold Sintering" [6], terminologia attualmente adottata nella metallurgia delle polveri, per indicare un processo che densifica nanoparticelle metalliche a temperatura ambiente o temperature ultrabasse ($< 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) per deformazione plastica, dovuta all'applicazione di pressioni molto elevate (dell'ordine dei GPa); questo meccanismo non è però applicabile per la densificazione di materiali ceramici [2].

Il CSP è in realtà un processo di sinterizzazione in fase liquida, che usa soluzioni acquose come solvente transiente, operando a temperature molto basse (al di sotto dei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$), assistito da pressioni facilmente accessibili dell'ordine dei MPa (50-500 MPa) [2]. Il consumo di energia si suddivide fra l'energia necessaria per il riscaldamento dello stampo e la pressatura delle polveri. Il quantitativo di energia per pressare un pellet con diametro di 25 mm e spessore di 5 mm è stimato in 245 J (la pressione applicata varierebbe con la densità, ma per semplicità è stata considerata una pressione massima di 350 MPa per ottenere il limite superiore di spesa energetica); per scaldare lo stampo è richiesta un'energia di 2.91 kJ. Si ipotizza quindi che l'energia totale per il CSP di polveri di KH_2PO_4 a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ per 1 minuto non sia superiore a 3.16 kJ (la sinterizzazione convenzionale richiede solitamente $\sim 10\text{ MJ}$) [7].

Per confrontare il consumo di energia di metodi di sinterizzazione differenti, indipendentemente dai materiali sinterizzati, è stato coniato da Heidary et al. [7] il parametro, NEE (Normalized Excess Energy). In breve, NEE è

$\frac{\text{energia spesa nel processo}}{\text{energia necessaria per la sinterizzazione}}$ e può essere calcolata come:

$$\text{NEE} = \frac{E}{mC_p T_s} \quad (1)$$

dove: E è l'energia misurata nel processo, m il peso del campione, C_p la capacità termica della polvere e T_s è la temperatura di sinterizzazione nei processi convenzionali. NEE è un parametro adimensionale e può essere rappresentativo dell'efficienza energetica di un processo.

Sulla base dell'equazione (1), un NEE più basso è indice di una tecnica più efficiente dal punto di vista energetico. La figura 3.2 rappresenta il parametro NEE in funzione della potenza per i processi di sinterizzazione, nella quale sono stati riportati i dati relativi ai composti BaTiO₃ [8], ZrO₂ [9], KH₂PO₄ [10,11], NaNO₂ [12], MgO [13], V₂O₅ [14] e Bi₄Ti₃O₁₃ [15,16,17] sinterizzati con differenti tecniche, convenzionali ed avanzate. La sinterizzazione convenzionale con velocità di riscaldamento di 5 °C/min ha il NEE più alto (400), mentre il CSP ha il NEE più basso (0.1-4.3 a seconda dei programmi di sinterizzazione). La figura 3.2 mostra come i metodi di sinterizzazione possano essere classificati in due gruppi generali: quelli che hanno bisogno di un forno per il processo di sinterizzazione e quelli che non lo richiedono. I metodi di sinterizzazione che impiegano il forno hanno una densità di potenza superiore a 10 W/g e l'energia persa è elevata. D'altra parte, eliminando la necessità di un forno nelle tecniche di sinterizzazione laser e CSP, la densità di potenza scende al di sotto di 1.2 W/g, e l'energia persa è bassa. La sinterizzazione laser, una delle tecniche a più elevata efficienza energetica, non necessita del forno, ma il processo di sinterizzazione avviene a temperature elevate. Il CSP ha eliminato la necessità sia di utilizzare un forno che di elevate temperature, poiché il processo di diffusione, necessario per la densificazione, avviene grazie ad una fase liquida transitoria e a bassa temperatura, invece che in fase solida ed a temperature elevate. Con questa tecnica la dissipazione di energia è significativamente ridotta ed il CSP è ad oggi la tecnica di sinterizzazione moderna a più alta efficienza energetica [7]. È stata dimostrata la fattibilità della sinterizzazione mediante CSP di oltre 50 composti

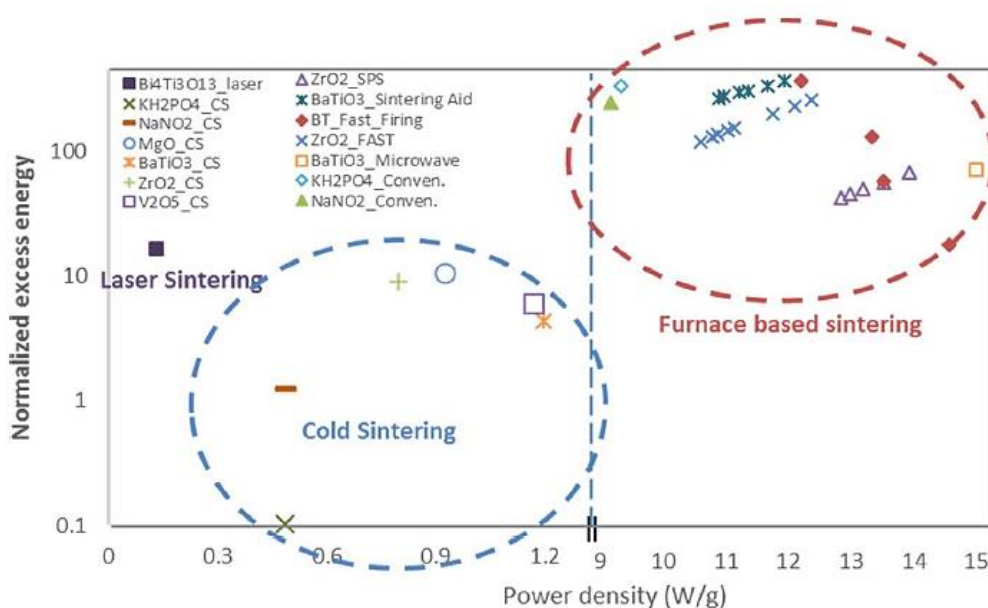


Figura 3.2 Parametro NEE in funzione alla potenza per le differenti tecniche di sinterizzazione [7]

inorganici, a temperature molto inferiori rispetto alla sinterizzazione convenzionale ed in tempi brevi (1-60 minuti), raggiungendo densità fino al 80-99% di quella teorica.

I materiali che sono stati sinterizzati con successo coprono ampi intervalli di composizione chimica e di strutture cristalline, che vanno dai composti binari alle soluzioni solide e che includono ossidi, fluoruri, cloruri, ioduri, carbonati e fosfati. In termini di funzionalità dei materiali preparati, il metodo ha permesso di sinterizzare dielettrici a microonde, semiconduttori, termoelettrici, piezoelettrici, ferroelettrici, elettroliti ionici, ossidi metallici conduttori e materiali refrattari (Tabella 3.1). È stata dimostrata anche la capacità di co-sinterizzare polimeri termoplastici e materiali inorganici, con un'elevata percentuale in volume di ceramico [2].

Tabella 3.1 Materiali inorganici ad oggi sinterizzati usando il metodo CSP [3]

Binary Compounds	Ternary Compounds	Quaternary Compounds	Quinary Compounds
MoO ₃	Li ₂ CO ₃	LiFePO ₄	LiAl _{0.5} Ge _{1.5} (PO ₄) ₃
WO ₃	CsSO ₄	LiCoPO ₄	Li _{0.5x} Bi _{1-0.5x} Mo _x V _{1-x} O ₄
V ₂ O ₃	Li ₂ MoO ₄	KH ₂ PO ₄	
V ₂ O ₅	Na ₂ Mo ₂ O ₇	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	
ZnO	K ₂ Mo ₂ O ₇	(LiBi) _{0.5} MoO ₄	
Bi ₂ O ₃	ZnMoO ₄		
CsBr	Gd ₂ (MoO ₄) ₃		
MgO	Li ₂ WO ₄		
PbTe	Na ₂ WO ₄		
Bi ₂ Te ₃	LiVO ₃		
NaCl	BiVO ₄		
ZnTe	AgVO ₃		
AgI	Na ₂ ZrO ₃		
CuCl	BaTiO ₃		
ZrF ₄	NaN ₂ O ₂		
α-Al ₂ O ₃	Mg ₂ P ₂ O ₇		
ZrO ₂	BaMoO ₄		
	Cs ₂ WO ₄		
	Na _x Co ₂ O ₄		
	Ca ₃ Co ₄ O ₉		
	KPO ₃		

Pertanto, la tecnica CSP rappresenta una svolta per il processo ceramico, l'introduzione di questo nuovo approccio consente risparmi energetici elevati ed apre la strada ad un processo ceramico più sostenibile. Inoltre, le basse temperature permettono di superare le limitazioni delle tecniche tradizionali nell'integrazione di materiali differenti, offrendo la possibilità di realizzare nuovi materiali compositi a base ceramica. La sinterizzazione a freddo di ceramici con metalli, polimeri o altri ceramici promette lo

sviluppo di nuovi sistemi multimateriali utili in numerosi settori applicativi [3,5,18,19,20].

3.2 Meccanismi del Cold Sintering Process

Il CSP è una metodologia utilizzabile per realizzare solidi ceramici densi a temperature molto basse ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Il processo di densificazione mediante CSP avviene per aggiunta alle particelle ceramiche di acqua o di una soluzione acquosa, che poi evapora sotto pressione uniassiale per effetto di un riscaldamento controllato, in uno stampo non completamente chiuso [2, 21]. L'utilizzo di una soluzione acquosa appropriata gioca un ruolo fondamentale nella riduzione della temperatura di sinterizzazione, creando un ambiente che rende possibile la precipitazione/ricristallizzazione mediante reazioni idrotermali [2].

Dal punto di vista cinetico, la sinterizzazione è un processo che richiede un trasporto di massa per consolidare il materiale particellare. Nel caso della sinterizzazione termica convenzionale e di altre tecnologie più avanzate di sinterizzazione allo stato solido (es. Field-Assisted Sintering, Two-Step Sintering, SPS, ecc.) il processo viene di solito eseguito ad elevata temperatura per facilitare il trasporto di massa verso i punti di contatto delle particelle solide o formare una fase liquida nella regione del bordo grano. Il trasporto di ioni/gruppi atomici/molecole/leganti in soluzione acquosa è più efficiente che nei solidi o nei corrispondenti liquidi, dal momento che il movimento delle specie atomiche è ostacolato dal reticolo cristallino nei solidi o dalla viscosità piuttosto elevata nei liquidi.

Come dimostrato per la sintesi idrotermale, l'utilizzo di soluzioni acquose garantisce il trasporto di materia a bassa temperatura minimizzando la domanda di energia. Il diagramma in figura 3.3 rappresenta l'energia libera di Gibbs (G-T) per un sistema a singolo componente. Nella sinterizzazione termica convenzionale è generalmente richiesta una finestra di temperatura corrispondente al 50-75% del punto di fusione dei materiali. Questo intervallo è molto più ampio della finestra della temperatura di sintesi idrotermale. Dal punto di vista della domanda di energia, è facile vedere come la variazione di energia libera di Gibbs per la cristallizzazione di una soluzione acquosa per formare un solido sia molto più bassa di quella per la sinterizzazione convenzionale. Un altro confronto chiave tra il processo di sinterizzazione a freddo e la sinterizzazione convenzionale è il tipo di informazione utilizzata per guidare l'attività di sinterizzazione. Come è noto, il diagramma di fase fornisce preziose informazioni per il processo di

sinterizzazione termica convenzionale (temperatura di fusione, punto eutettico, stechiometria chimica). Invece, dal momento che le reazioni idrotermali sono centrali nel processo di sinterizzazione a freddo, si devono utilizzare i diagrammi rappresentanti le specie predominanti (stabilità dei composti, composti chimici intermedi e specie ioniche in funzione della concentrazione della soluzione e del pH, nonché della natura dell'atmosfera) [2].

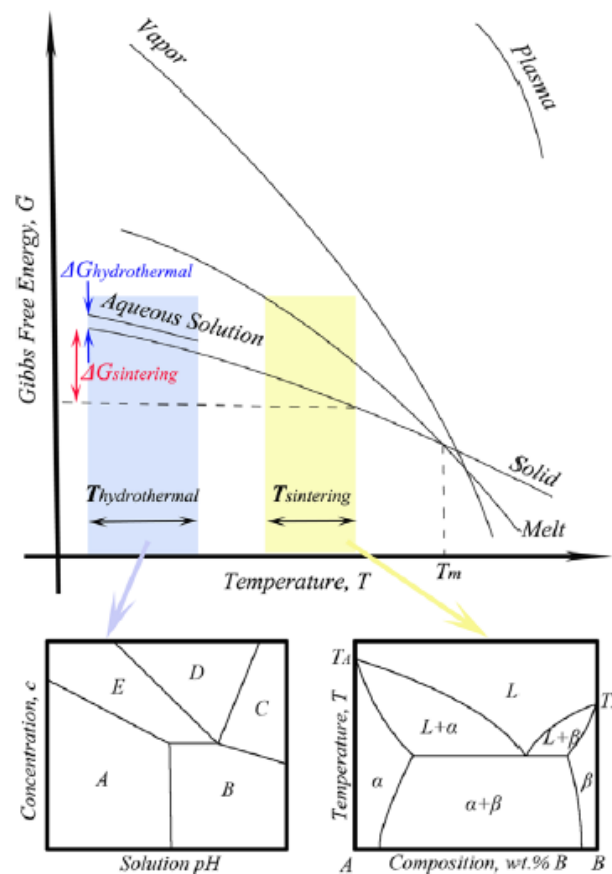


Figura 3.3 Energia libera di Gibbs (G-T) in un sistema a singolo componente [2]

La figura 3.4 riassume i fattori che determinano la cristallizzazione e la densificazione delle particelle, insieme all'illustrazione dei passaggi fondamentali e delle strategie attuabili per diversi materiali, a seconda della loro solubilità.

Nel complesso, vengono considerate le caratteristiche interne e le influenze esterne. Le caratteristiche interne sono determinate dai materiali stessi e comprendono i seguenti aspetti critici: composizione, struttura cristallina, granulometria e solubilità in acqua. Per le influenze esterne, in primo luogo, si deve stabilire un'adeguata soluzione acquosa che generi un ambiente idrotermale idoneo per le reazioni chimiche. Poi è necessario scegliere accuratamente i parametri chiave di processo per garantire una forza motrice

efficace per il trasporto di materia, poiché l'ambiente dinamico ed il processo cinetico sono determinati dalle variabili fisiche, quali pressione, temperatura, tempo di sinterizzazione, velocità di riscaldamento e tipo di atmosfera [2].

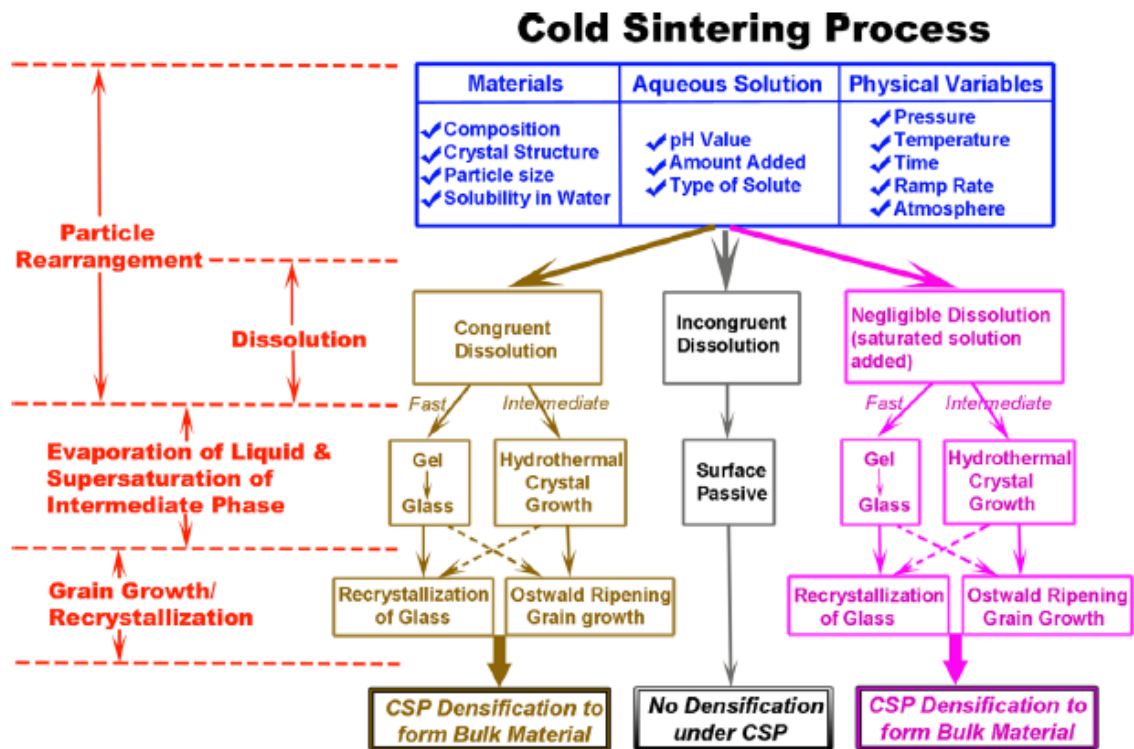


Figura 3.4 Diagramma di flusso del CSP relativo ai meccanismi alla base ed i possibili percorsi per differenti materiali [2]

Sulla base della natura della dissoluzione dei materiali, sono stati proposti tre possibili percorsi (Fig. 3.4). Nel caso di materiali che presentano dissoluzione congruente, specialmente quelli con grande solubilità in acqua come composti igroscopici quali KH_2PO_4 , NaNO_2 , NaCl e molibdati e fosfati alcalini, il CSP è relativamente semplice e si svolge in modo diretto, poiché la superficie dei materiali può essere facilmente dissolta nell'acqua con una stechiometria chimica omogenea e la soluzione acquosa risultante genera un ambiente idrotermale adatto alla precipitazione ed alla successiva crescita dei cristalli.

Diversamente, per i materiali che presentano dissoluzione incongruente, la superficie passiva separa le fasi acquose da quelle cristalline, impedendo quindi il processo di precipitazione ed un'ulteriore densificazione. Questo problema può essere risolto aggiungendo alle particelle con superfici completamente cristalline una soluzione satura per prevenire la dissoluzione incongruente attraverso l'introduzione di una differenza di concentrazione tra le fasi acquose e solide. Una strategia simile può essere applicata

anche a materiali con dissoluzione trascurabile attraverso la creazione di un ambiente chimico che aumenti la solubilità dei materiali da sinterizzare. Va inoltre sottolineato come l'utilizzo di nanoparticelle possa migliorare efficacemente la riuscita della dissoluzione introducendo più interfacce liquido-solido, in modo da favorire la successiva crescita dei cristalli [2].

Il CSP può essere pensato come un processo multistadio non all'equilibrio [Fig. 3.5 (a)] costituito da: 1) dissoluzione delle superfici delle particelle; 2) riarrangiamento delle particelle; 3) evaporazione del solvente transiente per fornire una soluzione sovra-satura. Il processo diverge in due percorsi: (4a) crescita del cristallo, che successivamente porta a (5a) crescita del grano o (4b) formazione di vetro/intermedio cineticamente limitato, che per ricottura successiva porta alla (5b) ricristallizzazione del vetro metastabile.

All'inizio del primo stadio, le polveri ceramiche vengono uniformemente bagnate con una quantità adeguata di acqua o soluzione acquosa. La fase liquida lubrifica la superficie ed i bordi delle particelle dissolvono parzialmente, lasciando più spazio interstiziale per lo scorrimento delle particelle, favorendo un riarrangiamento delle stesse. Con l'aiuto di una pressione esterna applicata, la fase liquida si ridistribuisce facilmente negli interstizi tra le particelle, causandone una compattazione nella prima fase della sinterizzazione. Poiché in questa fase viene introdotta una fase liquida nei solidi, si devono considerare tre tipi di interfacce e, rispettivamente, la presenza di tre diversi meccanismi.

In primo luogo, lo scorrimento viscoso all'interfaccia solido-solido, che comporta generalmente la dissoluzione alle interfacce intergranulari ed un trasporto di massa diffusivo, nel quale la dissoluzione avviene ai bordi di grano con i soluti che diffondono lungo il film d'acqua; quindi si ha la precipitazione nello spazio dei pori mentre la fase liquida si ridistribuisce negli spazi interstiziali tra le particelle.

Il secondo meccanismo è il flusso di Marangoni all'interfaccia liquido-liquido, che descrive un trasporto di massa lungo l'interfaccia liquido-liquido a causa di un gradiente di tensione superficiale, che può derivare da un gradiente di concentrazione chimica o da un gradiente di temperatura. In un ambiente a temperatura fissa, poiché lo scioglimento dei materiali avviene nella pellicola d'acqua vicino alla superficie solida, il flusso di Marangoni può essere generato dal gradiente di concentrazione, dove la concentrazione di soluto diminuisce gradualmente allontanandosi dalla superficie del solido.

Il terzo meccanismo è la diffusioforesi all'interfaccia solido-liquido, che descrive il trasporto di particelle colloidali spinte da un gradiente di concentrazione chimica del

soluto, producendo una velocità di scorrimento all'interfaccia solido-liquido che guida i colloidi che migrano attraverso i fluidi [2].

In sintesi, i meccanismi riportati in precedenza dal punto di vista della fisica dei fluidi suggeriscono che la compattazione delle particelle sia il risultato di molteplici effetti di accoppiamento meccanico-chimico, che producono un migliore trasporto di massa; questo risultato è vantaggioso per la densificazione iniziale delle particelle, così come per il successivo processo di crescita dei cristalli [2].

Dal punto di vista termodinamico, all'aumentare della temperatura le fasi di dissoluzione-precipitazione e crescita cristallina sono principalmente governate da un forte processo dinamico, creato attraverso l'evaporazione dell'acqua, che consente uno stato supersaturo della fase liquida a bassa temperatura, proprio sopra il punto di ebollizione, innescando una grande forza motrice chimica per le fasi solide e liquide per raggiungere uno stato di equilibrio. Nello specifico, due possibili percorsi possono essere adottati per raggiungere lo stesso scopo:

- i) il primo avviene attraverso una precipitazione diretta, dove le specie ioniche e/o i gruppi atomici diffondono nel liquido, e quindi precipitano su siti cristallini con potenziale chimico inferiore, poiché sono termodinamicamente più favorevoli. Viene così minimizzata l'energia libera superficiale in eccesso, rimuovendo la porosità e formando un solido denso. Durante la crescita epitassiale la forma del cristallito si modifica: quando prevale la fase liquida i cristalliti hanno forma arrotondata, mentre hanno forma poliedrica a facce piatte quando il volume del liquido è sostanzialmente ridotto. Una volta raggiunta una precipitazione completa, se la forza motrice dinamica è ancora abbastanza forte, può avvenire la crescita del cristallo per maturazione di Ostwald attraverso la coalescenza dei cristalliti piccoli in quelli relativamente più grandi.
- ii) Nel secondo percorso, una soluzione sovrassatura nuclea una fase amorfa, specialmente quando la sua velocità di nucleazione è maggiore di quella delle fasi più stabili; la fase cristallina viene poi ottenuta attraverso una ricristallizzazione della fase vetrosa. Questo offre un percorso alternativo per abbassare l'energia libera del sistema, ma crea anche fasi metastabili che possono limitare la forza motrice desiderata per la cristallizzazione, poiché l'attività di diffusione del bordo del grano è significativamente soppressa dalla viscosità della fase amorfa. Come è noto, il processo di precipitazione è largamente influenzato dal trasporto di massa, quindi un

trasporto potenziato per gli effetti meccanici sopra citati dovrebbe contribuire alla precipitazione o alla fase di crescita dei cristalli [2].

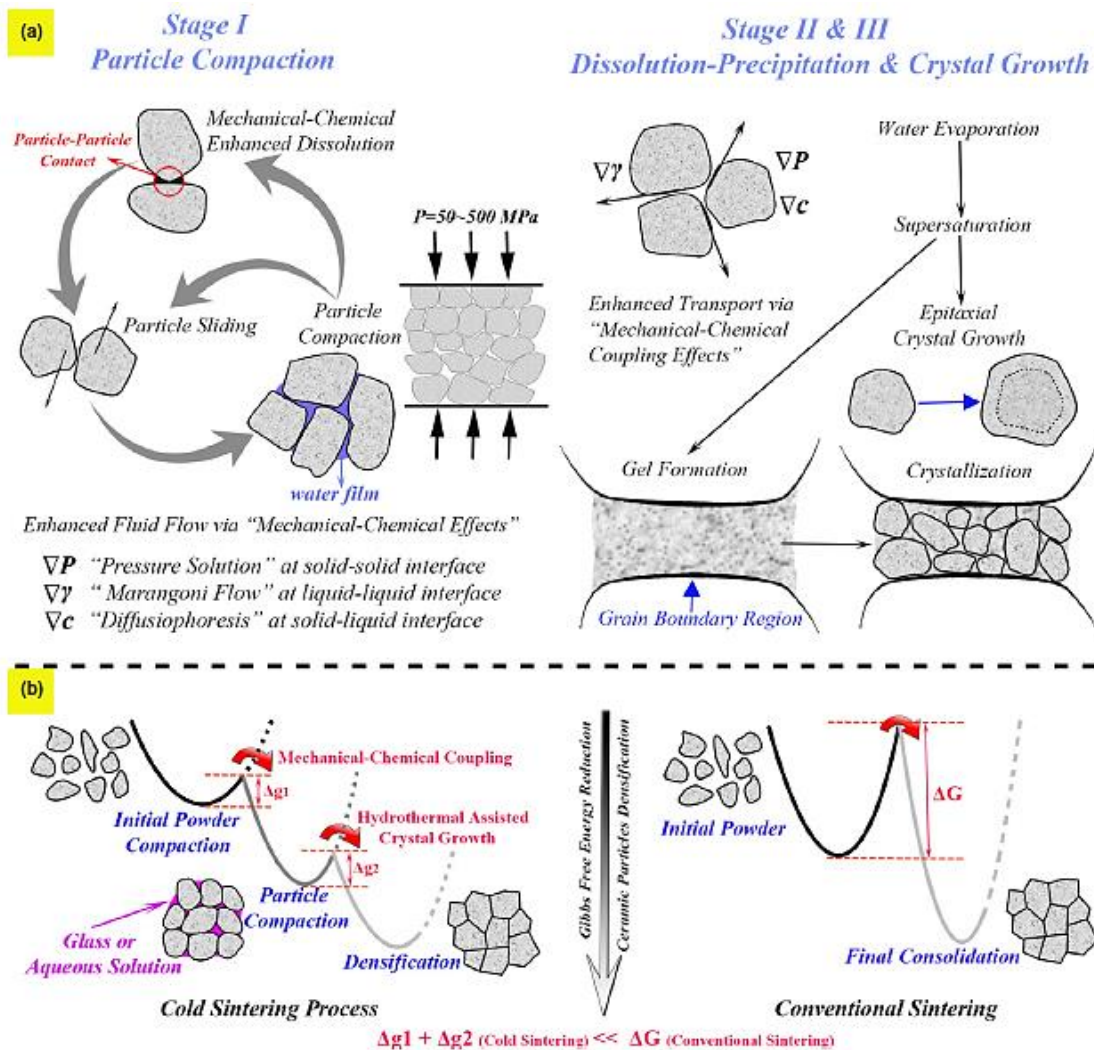


Figura 3.5 Illustrazione schematica di (a) microstruttura e principali meccanismi durante il CSP; (b) corrispondente evoluzione dell'energia libera di Gibbs comparata a quella nella sinterizzazione convenzionale [2].

Come illustrato nella figura 3.5(b), in contrasto con la sinterizzazione convenzionale che ha una sola barriera ad elevata energia, il processo di sinterizzazione a freddo viene eseguito in più fasi. Per ogni fase, la barriera di energia libera è relativamente più bassa e potrebbe essere facilmente superata grazie alla presenza di vari effetti di accoppiamento meccanico-chimico e/o di reazioni idrotermali. Guardando agli esempi di sinterizzazione presenti in natura, la riduzione di energia nella formazione del diamante sembra adottare un percorso più diretto, simile a quello della sinterizzazione termica convenzionale, mentre la riduzione di energia nella generazione delle perle, la formazione di rocce e

l'aggregazione del cloruro di sodio in ambiente umido è più probabile che adottino un metodo a più livelli, che sembra essere simile a quello del processo di sinterizzazione a freddo [2].

3.3 Esempi di ceramici sottoposti a Cold Sintering Process

3.3.1 Cold Sintering Process di ceramici con dissoluzione congruente

KH_2PO_4 e NaNO_2 sono due composti igroscopici e solubili in acqua; l'elevata solubilità garantisce una rapida "dissoluzione – precipitazione" stimolando la dissoluzione e la ricristallizzazione del composto. Pertanto in condizioni appropriate si possono facilmente ottenere ceramici densi mediante il processo di sinterizzazione a freddo.

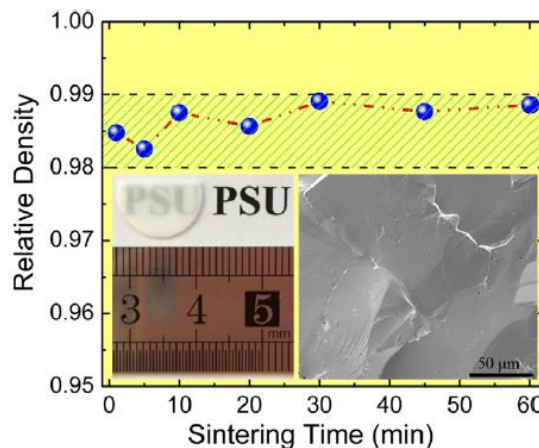


Figura 3.6 Evoluzione della densità di KH_2PO_4 in funzione del tempo di sinterizzazione a $120\text{ }^\circ\text{C}$ e 350 MPa . Gli inserti mostrano una fotografia del pellet semitrasparente di KH_2PO_4 sottoposto a CSP ed una micrografia SEM della micromorfologia. [2]

Nel processo messo a punto da Guo et al. [2], le polveri sono state mescolate con un 7% in peso di acqua deionizzata, miscelate usando un pestello ed un mortaio per 1-2 minuti e poi pressate uniassialmente a 350 MPa a $120\text{ }^\circ\text{C}$ per un tempo compreso tra 1 minuto e 3 ore in uno stampo di acciaio, preriscaldando lo stampo a $120\text{ }^\circ\text{C}$ per più di 1 ora prima della pressatura a caldo. I pellets ceramici così preparati sono stati quindi trattati a $120\text{ }^\circ\text{C}$ per 6-12 ore per rimuovere eventuali residui di acqua. Questa nuova metodologia ha permesso di ottenere solidi ceramici di KH_2PO_4 e NaNO_2 altamente densificati ($> 98\%$ della densità teorica) a temperatura di poco superiore a quella di ebollizione dell'acqua. La figura 3.6 mostra l'evoluzione della densità dei ceramici di KH_2PO_4 sinterizzati mediante CSP in funzione del tempo di sinterizzazione; è

interessante notare come ceramici ad alta densità possano essere ottenuti anche nel tempo eccezionalmente breve di 1 minuto [2].

Le immagini SEM delle superfici di frattura (Fig. 3.7) mostrano una microstruttura densa, nonostante alcuni piccoli pori siano distribuiti all'interno dei grani o a bordo grano. Uno sguardo più approfondito fa pensare che i pori tendano a formarsi nei pressi o direttamente sui bordi di grano, piuttosto che nelle regioni interne. Questo dato può essere giustificato ipotizzando che la soluzione acquosa con l'ausilio della pressione esterna riempia gli spazi interstiziali particella – particella; quando la temperatura aumenta a 100 °C, la maggioranza del vapore acqueo si allontana dalle particelle lungo i percorsi interstiziali e la porzione residuale della fase gassosa rimane intrappolata nelle aree del bordo grano. Questo scenario è più probabile quando è coinvolto un processo di “dissoluzione – precipitazione” veloce. La pressione applicata supporta sia la redistribuzione della fase acquosa nei pori tra le particelle, sia la perdita di acqua sotto forma di vapore durante il processo di crescita idrotermale dei cristalli, favorendo quindi la crescita dei grani del materiale ceramico. I grani hanno, infatti, dimensioni che vanno da decine a centinaia di μm , senza un contributo apprezzabile di piccoli cristalliti [2].

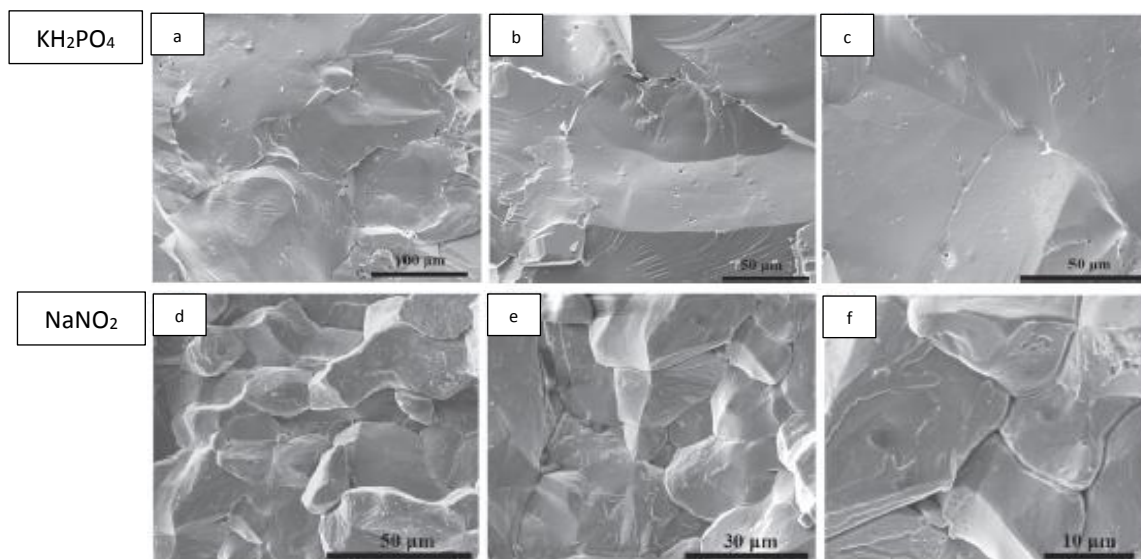


Figura 3.7 Micrografie SEM di ceramici (a-c) KH_2PO_4 [2] e (d-f) NaNO_2 [2], sottoposti a CSP a 120 °C per 30 minuti ad una pressione di 350 MPa; in particolare in (b) e in (c) si può notare la porosità racchiusa nei grani e attorno ai bordi di grano [2]

Inoltre, nelle micrografie non si nota alcuna fase secondaria all'interno o attorno ai bordi dei grani. Tutti i materiali ceramici sinterizzati a bassa temperatura e per un tempo

compreso tra 1 minuto ed 1 ora sono puri ed i picchi nei profili XRD mostrano una buona cristallinità dei ceramici di KH_2PO_4 (Fig. 3.8) e NaNO_2 preparati mediante CSP [2].

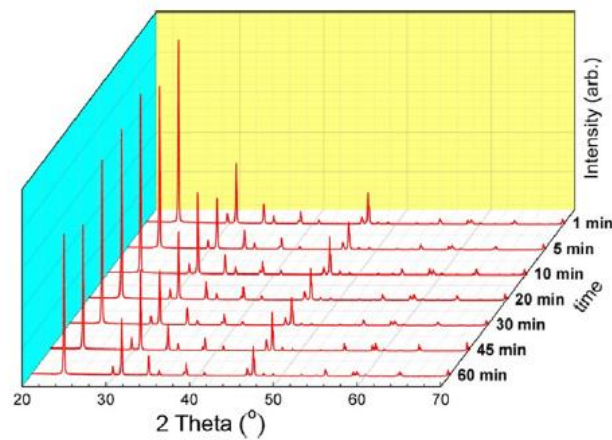


Figura 3.8 Spettri XRD di ceramici di KH_2PO_4 sinterizzati con CSP a 120 °C e a 350 MPa in funzione del tempo di sinterizzazione [2]

3.3.2 Cold Sintering Process di ceramici con dissoluzione incongruente

La dissoluzione incongruente o anche una dissoluzione molto limitata sono prevalenti in un gran numero di materiali, specialmente per le strutture compatte in cui gli atomi/ioni sono fortemente legati [2,22]. Pertanto, invece di utilizzare semplicemente l'acqua come ausilio per la sinterizzazione, si è reso necessario sviluppare un percorso alternativo di sinterizzazione a freddo assistito da sintesi idrotermale [2].

Un esempio è quello del BaTiO_3 ; come mostrato nel diagramma del sistema $\text{BaTiO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ [Fig. 3.9(a)], la forma predominante di bario deriva dalla somma degli effetti della concentrazione di Ba^{2+} nella soluzione acquosa, del valore di pH e dell'atmosfera gassosa. La formazione di BaTiO_3 dovrebbe essere raggiunta con una concentrazione elevata di Ba^{2+} in soluzione, a pH alti. Precedenti studi sulla sintesi idrotermale di BaTiO_3 hanno rivelato un fenomeno di dissoluzione incongruente quando le particelle di BaTiO_3 sono collocate in acqua quasi pura. Il processo di dissoluzione incongruente avviene sulla superficie delle particelle di BaTiO_3 , dove il Ba^{2+} preferenzialmente liscivia e si dissolve nella soluzione acquosa, formando uno strato di TiO_2 amorfo, che si avvolge attorno alle particelle [Fig. 3.9(b)]. Questo strato amorfo è dannoso per il processo di precipitazione, poiché separa fisicamente la soluzione satura ed i siti attivi della superficie cristallina, formando una barriera che, limitando il trasporto di massa dalla soluzione sovrassatura alla superficie per la crescita epitassiale, impedisce la crescita dei cristalli.

Il CSP è stato realizzato aggiungendo una sospensione acquosa di $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$, come additivo di sinterizzazione; in questo modo si può largamente inibire la dissoluzione incongruente di ioni Ba^{2+} dalla superficie di BaTiO_3 , poiché vi è una sufficiente fonte di ioni Ba^{2+} per garantire uno stato sovrassaturo della soluzione acquosa; l'aggiunta di una fonte di ioni Ti^{4+} nella soluzione consuma gli ioni Ba^{2+} in eccesso per formare BaTiO_3 attraverso reazioni idrotermali [2,22]. Questo additivo di sinterizzazione non ha effetto su particelle di BaTiO_3 di dimensioni micrometriche; perché il processo di sinterizzazione a freddo di BaTiO_3 sia applicabile con successo, è necessario utilizzare nanoparticelle come polveri di partenza; queste, a causa del maggiore rapporto superficie – volume, forniscono più siti reticolari per la nucleazione durante il processo di precipitazione [2].

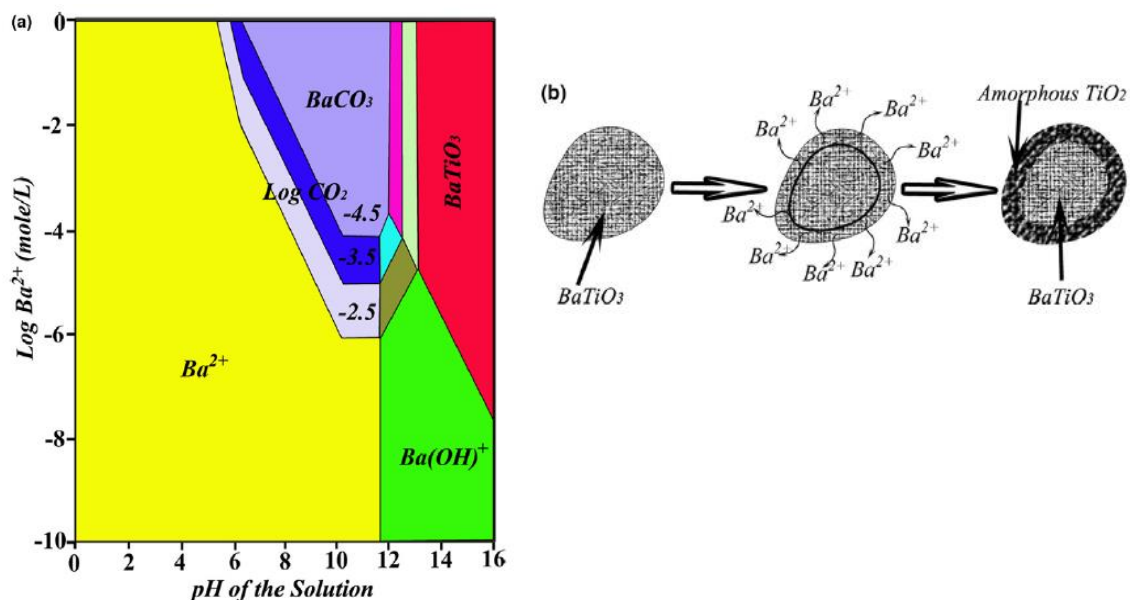


Figura 3.9 (a) Diagramma di predominanza teorica per il sistema $\text{BaTiO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$;
 (b) Illustrazione schematica della dissoluzione incongruente di BaTiO_3 in soluzione acquosa [2]

Nel processo ceramico messo a punto da Guo et al. [2], le nanoparticelle di BaTiO_3 sono state miscelate con un 25% in peso di una sospensione di $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$; la miscela è stata quindi posta in uno stampo e pressata a 430 MPa, prima a temperatura ambiente (25 °C) per 10 minuti, poi la temperatura è stata portata a 180 °C con una velocità di 9 °C/min. La temperatura è stata mantenuta costante per un tempo compreso da 1 minuto a 3 h. I pellets ceramici così preparati sono stati trattati a 200 °C per rimuovere la possibile acqua residua e quindi a 700-900 °C per 3 h. Gli stadi primari nella sinterizzazione a freddo ed il relativo processo di ricottura dei nanoceramici di BaTiO_3 sono illustrati schematicamente nella figura 3.10.

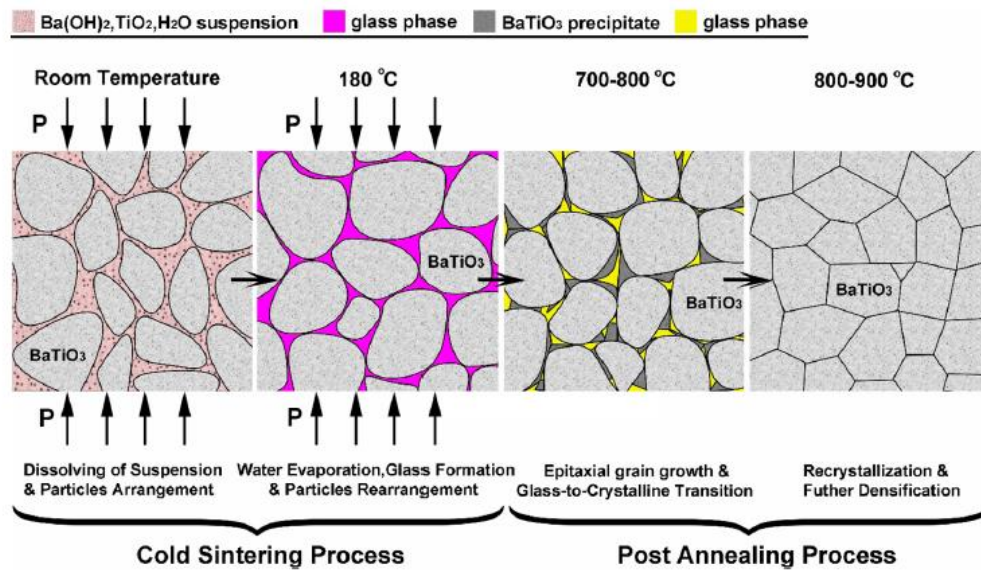


Figura 3.10 Illustrazione schematica degli stadi primari durante i processi di CSP e post-annealing di ceramici di BaTiO₃ nanocristallini [23]

Le nanoparticelle di BaTiO₃ sono dapprima bagnate in modo omogeneo con la sospensione acquosa contenente i costituenti per la sintesi idrotermale. Sotto l'effetto della pressione esterna, la fase liquida si ridistribuisce e riempie i pori tra le particelle, favorendone la compattazione ed il riarrangiamento. L'innalzamento della temperatura facilita le reazioni idrotermali generando una fase vetrosa. Una volta che la sinterizzazione a freddo è eseguita ad una temperatura al di sopra del punto di ebollizione dell'acqua, si genera un ambiente dinamico non all'equilibrio, che viene preservato fino a quando il contenuto di acqua non è completamente consumato. Quando il vapore acqueo si allontana dal pellet, l'ulteriore compattazione procede sotto l'effetto della pressione esterna applicata.

Con il tempo, le nanoparticelle di BaTiO₃ sono strettamente incollate dalla fase vetrosa formatasi ed alla fine del processo di sinterizzazione a freddo si ottiene un "composito" cristallo/vetro denso (~93% di densità relativa rispetto al BaTiO₃). Applicando il processo di post annealing, viene attivata una grande forza motrice chimica, perché le fasi cristalline e di vetro raggiungono uno stato di equilibrio; le corrispondenti specie ioniche e/o clusters atomici nella fase vetrosa precipitano sui cristalliti di BaTiO₃ con potenziale chimico inferiore, termodinamicamente più favoriti.

Man a mano che il processo di precipitazione procede, la forma del cristallite si adatta: una configurazione circolare si manifesta generalmente quando la fase vetrosa è prevalente, mentre poliedri con le faccette piatte sono normalmente sviluppati quando il

volume della fase vetrosa è significativamente ridotto. Contemporaneamente, il trasporto di massa durante questo processo riduce al minimo l'energia libera in eccesso della superficie e rimuove la porosità; l'area di contatto cristallite – cristallite aumenta, portando alla formazione di uno scheletro particellare rigido, con conseguente ulteriore miglioramento della densità relativa (~ 95%) [22].

La figura 3.11 mostra come ceramici in bulk con una densità relativa maggiore del 90% sono ottenuti ad una temperatura molto bassa (180 °C) ed in un tempo breve (~ 30 min); questa si discosta nettamente dalla sinterizzazione termica convenzionale, con la quale solidi ceramici densi di BaTiO₃ sono ottenuti a temperature molto più elevate (1200-1400 °C) e per diverse ore. La densità può essere leggermente aumentata (~2%) grazie ad un trattamento di post annealing a temperature relativamente basse (700-900 °C) se comparate alle temperature della sinterizzazione termica convenzionale per il BaTiO₃ [2].

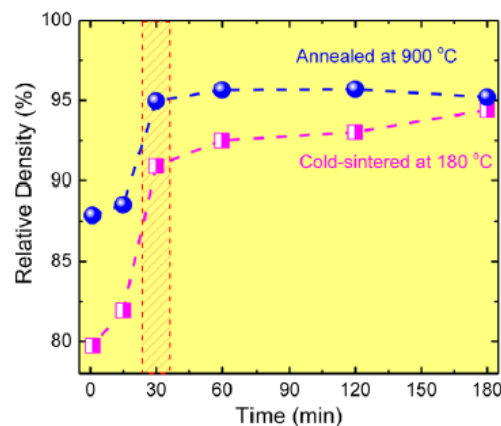


Figura 3.11 Evoluzione della densità di ceramici di BaTiO₃ sottoposti a CSP e post-annealing in funzione del tempo di sinterizzazione [2]

3.3.3 Cold Sintering Process di ceramici con dissoluzione limitata

L'ossido di zinco (ZnO) è frequentemente utilizzato come sistema ceramico modello per studi nel campo della sinterizzazione. Per applicare il CSP direttamente alle polveri ceramiche è necessario che i cationi e gli anioni siano solubili in acqua; tuttavia lo ZnO è insolubile in acqua. Pertanto, diversamente dai ceramici con una buona solubilità, la tecnica del CSP usando come solvente acqua a pH = 7 è inefficace per la densificazione di questo ossido.

Funahashi et al. [21] hanno dimostrato come sia possibile sinterizzare ceramici densi di ZnO con il metodo CSP usando come materiale di partenza nanopolveri dello stesso

ossido ed aumentando l'acidità della soluzione acquosa, in modo da accrescerne la solubilità e promuovere le reazioni di dissoluzione – precipitazione. Le nanopolveri miscelate con un 20% (p/p) di una soluzione acquosa di acido acetico sono state poste in uno stampo e processate secondo la metodologia CSP, applicando una pressione uniassiale ed un riscaldamento controllato fino ad una temperatura sopra il punto di ebollizione dell'acido acetico (~118°C).

Usando come solvente transiente soluzioni di acido acetico anziché la sola acqua, si possono osservare netti cambiamenti sia per quanto riguarda la densità che la microstruttura (Fig. 3.12). In particolare, i ceramici sinterizzati con il metodo CSP usando acido acetico 1 M hanno densità relative al di sopra del 90% e grani accresciuti, similmente a quanto si può osservare nelle microstrutture ottenute mediante sinterizzazione convenzionale a 1400 °C. In assenza di pressione o a basse pressioni (77 MPa), non avviene la formazione di colli di sinterizzazione e si raggiungono densità basse (Fig. 3.13); quando viene applicata una pressione di 387 MPa, si possono sinterizzare solidi ceramici quasi completamente densificati ad una temperatura molto bassa (126 °C) ed un tempo di 1 h [Fig. 3.12(d)].

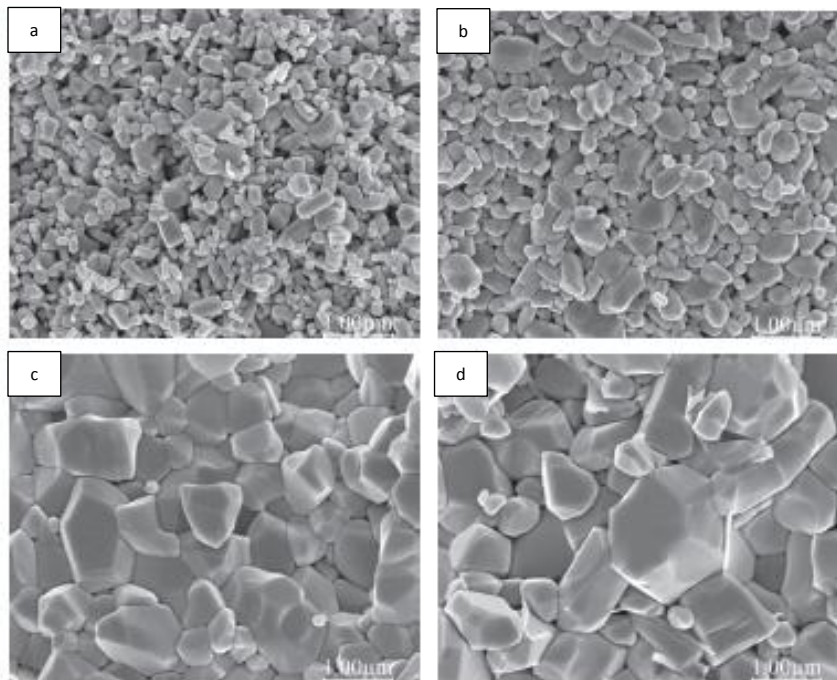


Figura 3.12 Immagini SEM delle microstrutture dei campioni di ZnO ottenuti con il metodo CSP [21]

(pressione iniziale 387 MPa e sinterizzazione a 238 °C e 77 MPa) con

(a) acqua, (b) acido acetico 0.1 M, (c) acido acetico 1 M, (d) solo acido acetico 17.5 M

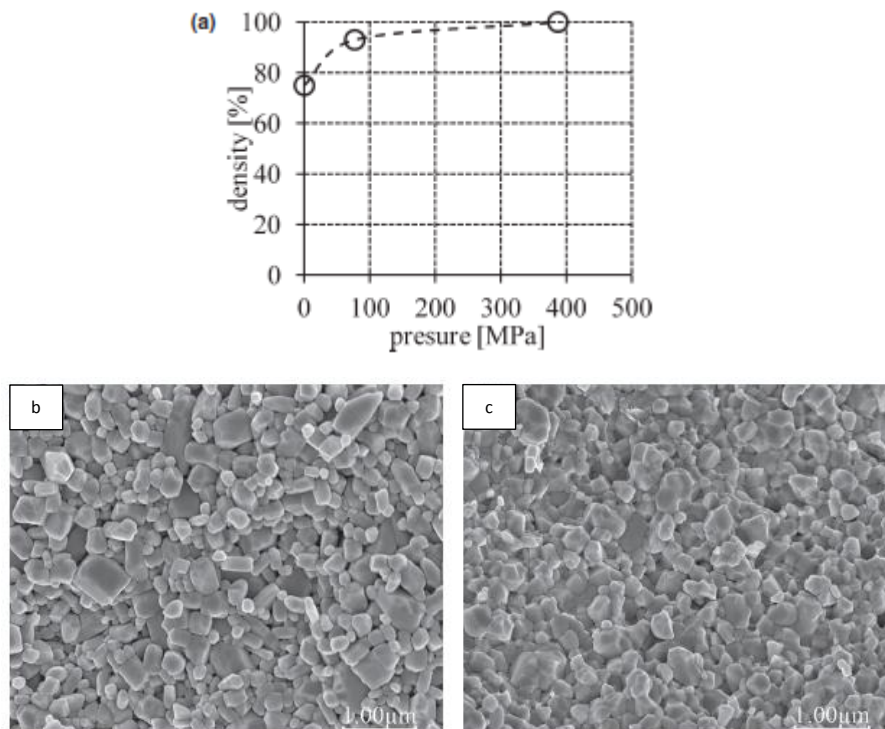


Figura 3.13 (a) Andamento della densità dei campioni CSP ottenuti aggiungendo acido acetico 1 M, e sinterizzati a differenti pressioni a 126 °C per 1 h e microstrutture corrispondenti **(b)** 0 MPa e **(c)** 77 MPa [21]

La necessità combinare pressione uniassiale e pH più acidi affinché avvenga la densificazione delle polveri di ZnO, dimostra chiaramente come il meccanismo alla base del CSP sia differente da quello del Cold Sintering [6], nel quale la densificazione delle polveri metalliche e polimeriche sotto pressione avviene unicamente per deformazione plastica [21].

3.3.4 Cold Sintering Process di compositi ceramico/polimero

I compositi ceramico – polimero offrono molteplici opportunità per ampliare le proprietà dei materiali e sviluppare nuovi sistemi multifunzionali; tuttavia, le temperature di lavorazione molto differenti tra i materiali ceramici e quelli polimerici ne limitano la gamma. I compositi ceramico – polimero sono per la maggior parte costituiti da una fase ceramica dispersa in una matrice polimerica, dove la frazione di volume della fase ceramica è bassa. Nei casi di compositi ceramico-polimero con una frazione di volume di ceramico elevata si devono eseguire processi integrati, dove dapprima la ceramica viene sinterizzata ad elevata temperatura e lavorata, poi il polimero viene infiltrato negli interstizi della fase ceramica per formare il composito, per fusione di un polimero termoplastico o polimerizzazione in situ e reticolazione di un polimero termoindurente.

Queste restrizioni nella lavorazione limitano fortemente la realizzazione di compositi ad elevato contenuto di ceramico e, conseguentemente, le funzionalità possibili che si potrebbero ottenere sfruttandone al massimo le proprietà [5].

Guo et al. [5,23] hanno mostrato le potenzialità del CSP sinterizzando tre differenti sistemi ceramico – polimero. Ceramiche dense di Li_2MoO_4 (LM), $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) e V_2O_5 possono essere sinterizzati a 120°C in 15-60 min, a differenza della sinterizzazione termica convenzionale che avviene rispettivamente a 540°C per 2 h, 825°C per 8 h e $450\text{-}660^\circ\text{C}$ per 2-26 h. Grazie alle basse temperature in gioco, con il CSP può essere raggiunta anche la densificazione di compositi ceramico-polimero co-sinterizzandoli, per esempio (LM-PTFE), (LAGP-(PVDF-HFP)) e (V_2O_5 -PEDOT:PSS) con elevate frazioni in volume di ceramico. Le densità relative dei compositi sinterizzati mediante CSP sono superiori al 90% per (LM-PTFE) e tra l'80-88% per (V_2O_5 -PEDOT:PSS), valori decisamente più elevati delle densità relative degli stessi compositi sinterizzati mediante pressatura a caldo (Tabella 3.2).

Tabella 3.2 Densità dei compositi LM-PTFE, LAGP-(PVDF-HFP) e (V_2O_5 -PEDOT:PSS) con elevate frazioni in volume di ceramico preparati mediante hot press (senza aggiunta di acqua) e CSP [5]

Sample	CSP		Hot press	
	density [g cm ⁻³]	Relative density [%]	density [g cm ⁻³]	Relative density [%]
LM	2.96	97.6	2.2	72.6
90LM-10PTFE	2.85	95.8	2.5	85
80LM-20PTFE	2.77	96.7	2.51	87.6
LAGP	2.78	81	2.26	66
95LAGP-5(PVDF-HFP)	2.91	86	2.40	71
90LAGP-10(PVDF-HFP)	2.60	80	2.36	71
V_2O_5	3.03	90.2	2.19	65.2
98.4 V_2O_5 -1.6PEDOT:PSS	3.07	92.5	2.2	66.3
85.1 V_2O_5 -14.9PEDOT:PSS	2.73	90.7	2.13	70.8

Inoltre, la co-sinterizzazione a bassa temperatura fa sì che non si formino fasi indesiderate, consentendo di realizzare compositi ceramico-polimero con fasi ben disperse (Fig. 3.14) [5].

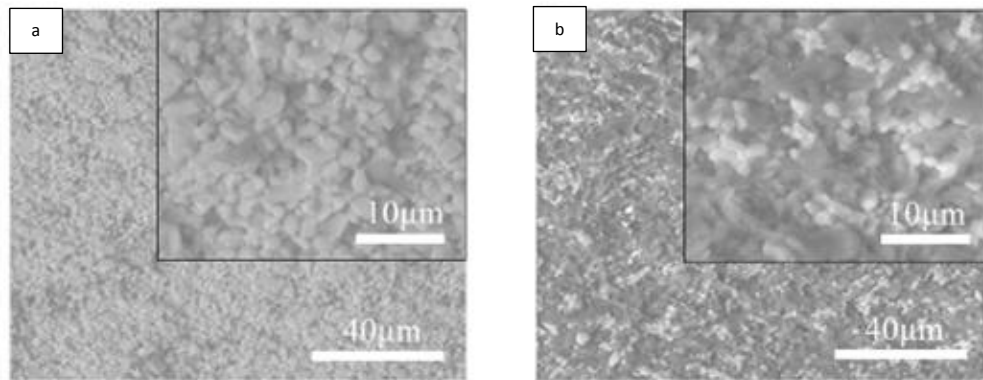


Figura 3.14 Immagini BSE di compositi co-sinterizzati con CSP a 120 °C e 350 MPa per 20 min (a) 90LM-10PTFE e (b) 40LM-60PTFE. I grani bianchi sono della fase LM e le aree scure della fase PTFE. [5]

Le condizioni di sinterizzazione del CSP rendono possibile preparare campioni densi, co-sinterizzando materiali ceramici e termoplastici in un unico passaggio, sia con basse che con elevate quantità di polimero (Fig. 3.15) [5]. Pertanto, questa nuova metodologia può colmare il divario tra la sinterizzazione dei ceramici e dei polimeri termoplastici. Polimeri, ceramici e nanomateriali possono essere integrati più facilmente senza comprometterne le proprietà individuali alle interfacce.

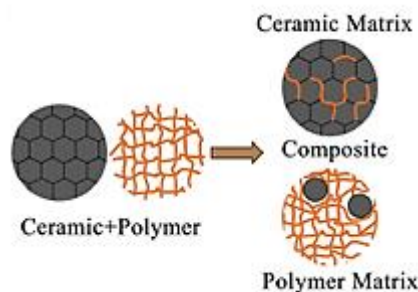


Figura 3.15 Illustrazione schematica di compositi ceramico-polimero con differenti quantità di polimero co-sinterizzabili mediante CSP [5]

3.4 Bibliografia

-
- [1] P.B. Vandiver, O. Soffer, B. Klima, J. Svoboda, *The Origins of Ceramic Technology at Dolni Vestonice, Czechoslovakia*, Science **246** (1989) 1002–8
- [2] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall, *Cold sintering process: A novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics*, J. Am. Ceram. Soc. **99** (2016) 3489–3507

-
- [3] J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, C.A. Randall, *Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 11457-61
- [4] *Catalyzing Commercialization: Cold Sintering Creates New Avenues for Advanced Composites Manufacture*, www.aiche.org
- [5] J. Guo, S.S. Berbano, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, C.A. Randall, *Cold sintering process of composites: bridging the processing temperature gap of ceramic and polymer materials*, *Adv. Funct. Mater.* **26** (2016) 7115–21
- [6] E.Y. Gutmanas, A. Rabinkin, M. Roitberg, *Cold sintering under high pressure*, *Scr. Metall.* **13** (1979) 11–5
- [7] D. Sohrabi Baba Heidary, M. Lanagan, C.A. Randall, *Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **38** (2018) 1018-1029
- [8] S.T. Davitadze, S.N. Kravchun, B.A. Strukov, B.M. Goltzman, V.V. Lemanov, S.G. Shulman, *Specific heat and thermal conductivity of BaTiO₃ polycrystalline thin films*, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 1631-1633
- [9] T. Tojo, T. Atake, T. Mori, H. Yamamura, *Heat capacity and thermodynamic functions of zirconia and yttria-stabilized zirconia*, *J. Chem. Thermodyn.* **31** (1999) 831–45
- [10] H. Obara, O. Yamamuro, T. Matsuo, *Thermal and dielectric studies of protonated potassium phosphate glass*, *J. Korean Phys. Soc.* **32** (1998) S821-3
- [11] H.E. Zimmer, J. Engert, E. Hegenbarth, *Thermal and dielectric properties of KH₂PO₄ at very low temperatures*, *Ferroelectr. Lett. Sect.* **6** (1987) 165–72
- [12] L. Kourkova, R. Svoboda, G. Sadovska, V. Podzemna, A. Kohutova, *Heat capacity of NaNO₂*, *Thermochim. Acta* **491** (2009) 80–3
- [13] T.H.K. Barron, W.T. Berg, J.A. Morrison, *On the heat capacity of crystalline magnesium oxide*, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **250** (1959) 70–83
- [14] C.F. Drake, J.A. Stephan, G.H. Wostenholm, B. Yates, *The specific heat capacities of V₂O₅/P₂O₅-based glasses*, *J. Non Cryst. Solids* **24** (1977) 89–107
- [15] Y. Shen, D.R. Clarke, P.A. Fuierer, *Anisotropic thermal conductivity of the aurivillius phase, bismuth titanate (Bi₄Ti₃O₁₂): a natural nanostructured superlattice*, *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 102907-102910
- [16] C.H.Z.S. Macedo, *Laser sintering of Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric ceramics*, *Mater. Lett.* **55** (2002) 217–20

-
- [17] Z.S. Macedo, a.C. Hernandez, *A quantitative analysis of the laser sintering of bismuth titanate ceramics*, Mater. Lett. **59** (2005) 3456–61
- [18] *Cold sintering of ceramics instead of high-temperature firing*, www.phys.org
- [19] *Lowering heat makes new materials possible while saving energy*, www.mri.psu.edu
- [20] A. Baker, H. Guo, J. Guo, C.A. Randall, *Utilizing the Cold Sintering Process for Flexible-Printable Electroceramic Device Fabrication*, J. Am. Ceram. Soc. **99** (2016) 3202-04
- [21] S. Funahashi, J. Guo, H. Guo, K. Wang, A.L. Baker, K. Shiratsuyu, C.A. Randall, *Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **100** (2016) 546–53
- [22] H. Guo, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall, *Hydrothermal assisted cold sintering process: a new guidance for low temperature ceramic sintering*, ACS Appl. Mater. Interfaces **8** (2016) 20909-15
- [23] J. Guo, A.L. Baker, H. Guo, C.A. Randall, M.T. Lanagan, *Cold sintering process: a new era for ceramic packaging, and microwave device development*, J. Am. Ceram. Soc. **100** (2017) 669-77

4 OSSIDO DI TITANIO: PROPRIETÀ E APPLICAZIONI

4.1 TiO₂: proprietà strutturali

Il biossido di titanio, o titania, è l'unico ossido del Ti che esiste in natura a pressione atmosferica; è presente in diverse forme polimorfiche, tra le quali le principali sono il rutilo, l'anatasio e la brookite. Le prime due sono le forme più diffuse e facili da ottenere, mentre la brookite è difficile da sintetizzare e studiarne le proprietà. Esistono altri cinque polimorfi di TiO₂ stabili ad alta pressione, ma sono di minore importanza per applicazioni di ricerca e sviluppo [1]. Le proprietà dei due polimorfi rutilo ed anatasio sono riportate nella Tabella 4.1.

Tabella 4.1 Proprietà di anatasio e rutilo [1]

Property	Anatase	Rutile
Crystal structure	Tetragonal	Tetragonal
Atoms per unit cell (Z)	4	2
Space group	I_4^1md	P_4^2/mnm
Lattice parameters (nm)	$a = 0.3785$ $c = 0.9514$	$a = 0.4594$ $c = 0.29589$
Unit cell volume (nm ³) ^a	0.1363	0.0624
Density (kg m ⁻³)	3894	4250
Calculated indirect band gap		
(eV)	3.23–3.59	3.02–3.24
(nm)	345.4–383.9	382.7–410.1
Experimental band gap		
(eV)	~3.2	~3.0
(nm)	~387	~413
Refractive index	2.54, 2.49	2.79, 2.903
Solubility in HF	Soluble	Insoluble
Solubility in H ₂ O	Insoluble	Insoluble
Hardness (Mohs)	5.5–6	6–6.5
Bulk modulus (GPa)	183	206

Il rutilo in condizioni ambientali è la forma termodinamicamente più stabile; ha una struttura tetragonale nella quale ogni atomo di Ti è coordinato a sei atomi di O a formare un ottaedro leggermente distorto. Ogni ottaedro condivide otto vertici e due lati con altri ottaedri con i quali forma una catena lineare parallela all'asse c della cella unitaria (Fig. 4.1), che contiene due unità di TiO₂. L'anatasio ha una struttura tetragonale e coordinazioni degli atomi di Ti e di O analoghe a quella del rutilo; la distorsione dell'ottaedro di TiO₆, è però maggiore. Ogni ottaedro condivide quattro vertici e quattro

lati con altrettanti ottaedri formando una struttura a zig-zag perpendicolare all'asse c (Fig. 4.1). La cella unitaria contiene quattro unità di TiO_2 [2,3,4].

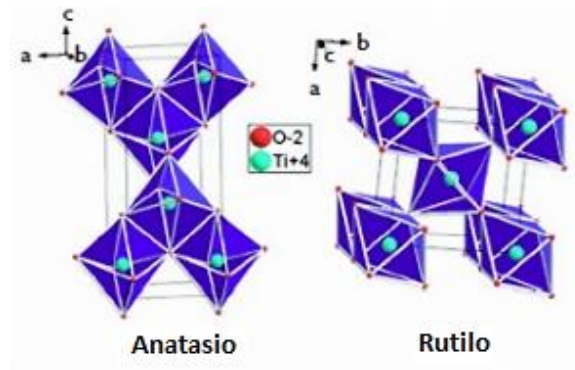


Figura 4.1 Rappresentazione tridimensionale dell'arrangiamento degli ottaedri TiO_6 nelle fasi anatasio e rutilo [4]

A tutte le temperature [Fig. 4.2(a)] e pressioni [Fig. 4.2(b)] il rutilo è più stabile dell'anatasio. Questo è stato evidenziato in vari studi termodinamici che mostrano la necessità di avere una pressione negativa affinché l'anatasio sia più stabile del rutilo. Tuttavia, nella sintesi di film di TiO_2 con vari metodi la fase cristallina di TiO_2 che si forma inizialmente è l'anatasio. Da un punto di vista strutturale, questo può essere dovuto al fatto che gli ottaedri di TiO_6 , che hanno ordine a corto raggio, nell'ordinarsi per formare le strutture cristalline preferiscono la struttura dell'anatasio, meno costrittiva e più affine alla fase amorfa. Dal punto di vista termodinamico questo può essere giustificato dal fatto che l'anatasio, nonostante abbia in generale un'energia libera di Gibbs superiore a quella del rutilo, possiede un'energia superficiale inferiore [1].

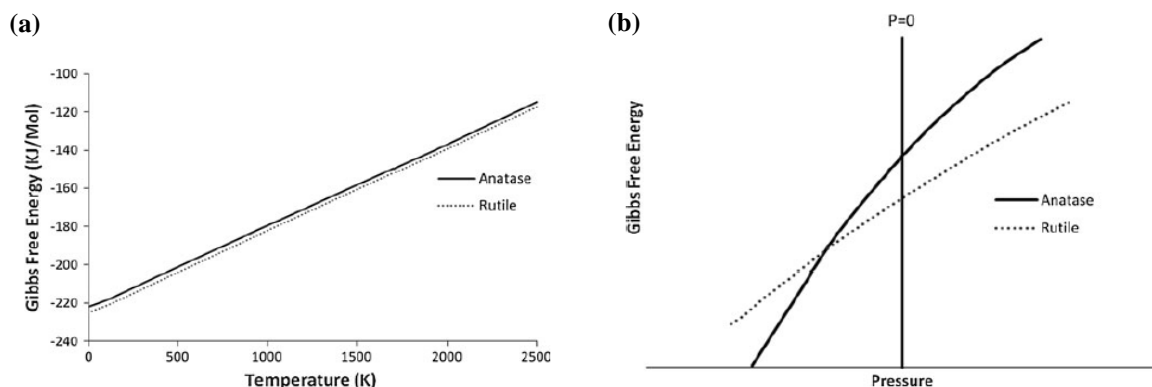


Figura 4.2 (a) Grafico dell'energia libera di Gibbs dell'anatasio e del rutilo in funzione della temperatura; **(b)** Grafico dell'energia libera di Gibbs in funzione della pressione (assumendo di essere a temperatura ambiente) [1]

L'anatasio è metastabile ma può essere considerato cineticamente stabile a bassa temperatura; la fase anatasio inizia a trasformarsi irreversibilmente nella fase rutilo in aria a ~600 °C; tuttavia, vengono riportate temperature di transizione che variano nell'intervallo 400-1200 °C, poiché la cinetica della trasformazione di fase dipende da numerosi parametri relativi alla natura del materiale, al trattamento termico ed al metodo di misurazione [1]. La trasformazione anatasio – rutilo è ricostruttiva, cioè implica la rottura ed il riformarsi di legami; di conseguenza non è istantanea, ma è dipendente dal tempo. Questa trasformazione comporta una contrazione dell'asse c ed una contrazione complessiva del volume dell'8%, che giustifica la maggiore densità del rutilo rispetto all'anatasio [1].

4.2 Applicazioni del TiO₂

Il TiO₂ è un materiale chimicamente inerte, semiconduttore e con attività fotocatalitica. Queste caratteristiche permettono numerose applicazioni che, unite al costo relativamente basso del materiale di partenza, ne hanno incrementato l'uso in maniera considerevole.

La principale applicazione del TiO₂, per il suo elevato indice di rifrazione, è come pigmento bianco ed opacizzante in vernici, inchiostri, coloranti alimentari, additivi farmaceutici, carta e polimeri. È anche usato nei cosmetici, filtri solari, rivestimenti e vernici resistenti agli UV, grazie alla proprietà delle nanoparticelle di TiO₂ di assorbire la componente UV della radiazione solare. In queste applicazioni l'alto indice di rifrazione è necessario, ma l'attività fotocatalitica deve invece essere soppressa poiché i radicali creati dall'esposizione al sole e all'acqua possono mettere a rischio la salute dell'uomo o favorire la degradazione del materiale. Il rutilo è la forma meno fotoattiva e, di conseguenza, preferita in queste applicazioni [1,5,6].

L'anatasio è un fotocatalizzatore più efficace del rutilo [1,7,8], ma in molti casi è stato riportato come la combinazione di anatasio e rutilo determini un effetto sinergico tra le due fasi migliorandone la fotoattività [9]. I fotocatalizzatori sono noti per essere applicabili in diverse importanti aree tecnologiche come l'energia (elettrolisi dell'acqua per generare idrogeno, celle solari), l'ambiente (purificazione dell'aria, trattamento delle acque), i materiali da costruzione (vetri autopulenti) e la biomedicina (rivestimenti autosterilizzanti) [1]. Il TiO₂ anatasio è inoltre utilizzato frequentemente come supporto nei catalizzatori eterogenei [10].

4.2.1 TiO₂ come supporto di catalizzatore eterogenei

Il TiO₂ è un ossido metallico riducibile e reagisce fortemente con i metalli nobili; per questo motivo, ha attirato molta attenzione come supporto di catalizzatori eterogenei in molte reazioni [10]. Tra le due forme polimorfe di TiO₂, la fase anatasio è frequentemente impiegata come supporto in relazione alla sua elevata superficie specifica ed alla forte interazione con le nanoparticelle della fase attiva. Viceversa pochi sono gli studi che riportano una maggiore attività catalitica di catalizzatori eterogenei aventi come supporto il TiO₂ in fase rutilo rispetto a quelli supportati su anatasio (ad esempio l'ossidazione di toluene, xilene e benzene su catalizzatori a base di rame supportato su rutilo). Il rutilo è invece preferito come supporto di particelle metalliche nell'ambito della scienza delle superfici, a causa della stabilità termodinamica della sua fase cristallina. Inoltre, è stato riportato come il rutilo e l'anatasio differiscano notevolmente nella capacità di fissare le particelle metalliche sulla superficie; una forte interazione supporto – metallo è stata osservata per l'anatasio, mentre non è così significativa col rutilo [10].

L'impiego di TiO₂ di solo anatasio mesoporoso come supporto del catalizzatore determina un effetto elettronico, in quanto gli ioni Ti³⁺, elettron-deficienti, promuovono le proprietà elettrocatalitiche degli atomi del metallo nobile, ricco di elettroni d. Questo, a sua volta, diminuisce l'energia di adsorbimento dell'intermedio CO, migliorandone la mobilità. Allo stesso tempo, l'adsorbimento di specie OH⁻ su TiO₂ facilita la conversione del CO a CO₂, migliorando la durata del catalizzatore eterogeneo. Entrambi i fattori aiutano indirettamente la dispersione e l'interazione col supporto delle particelle metalliche [10].

La stabilità termodinamica del TiO₂ è però relativamente bassa e la calcinazione porta in genere al collasso delle strutture porose. Inoltre le elevate temperature causano la transizione di fase da anatasio a rutilo, con la crescita delle dimensioni dei cristalli, determinando una drastica riduzione della superficie specifica, diminuendo l'attività complessiva dei catalizzatori eterogenei funzionalizzati con particelle metalliche [10].

4.2.1.1 Catalizzatori supportati su monoliti di TiO₂ con porosità bimodale

La sintesi di fine chemicals in flusso utilizzando catalizzatori eterogenei supportati ha suscitato negli ultimi anni un crescente interesse per applicazioni su larga scala, grazie ai considerevoli vantaggi in termini di sicurezza, ambientali ed economici rispetto alle

tradizionali sintesi in batch. Tuttavia, la necessità di superare i comuni limiti dei catalizzatori mesoporosi solitamente impiegati in queste sintesi (limitazioni al trasferimento di massa, l'ostruzione dei pori, il degrado del supporto, l'accessibilità e la disattivazione dei siti attivi, la mancanza di riproducibilità) stimola lo sviluppo di materiali innovativi con migliori proprietà [11].

Monoliti non convenzionali caratterizzati da una struttura porosa isotropa gerarchica, con macropori (1-30 μm) interconnessi per il passaggio del flusso e mesopori diffusivi (6-20 nm), hanno mostrato un comportamento idrodinamico particolare in fase liquida, in grado di far fronte sia alla necessità di un processo efficiente (con i pori di piccole dimensioni) che di un efficace trasporto di massa (mediante i macropori). I reattori monolitici possono anche evitare la maggior parte dei problemi tipici dei reattori a letto impaccato, come l'incremento delle perdite di carico, la bassa efficienza di contatto, l'ampia distribuzione dei tempi di permanenza e la formazione di hot spots che provocano dinamiche del fluido incontrollate e, di conseguenza, bassa attività e selettività.

I materiali polimerici sono stati i primi a mostrare i vantaggi nell'impiego di supporti monolitici in flusso per la produzione catalizzata di fine chemicals. Nonostante la loro indiscutibile utilità, i monoliti polimerici presentano una serie di limitazioni per quanto riguarda la stabilità termica, meccanica e chimica, i fenomeni di contrazione, i cambiamenti di volume e di porosità a seguito del rigonfiamento, che possono causare una permeabilità non uniforme, la variazione dei tempi di residenza e l'evoluzione della contropressione ad elevate velocità del flusso.

Per evitare questi problemi, sono stati sintetizzati differenti tipi di monoliti inorganici con rigidità e resistenza migliore. Tuttavia, nonostante le promettenti caratteristiche, l'utilizzo di monoliti con porosità gerarchica in catalisi eterogenea è stato scarsamente studiato fino ad ora; una delle cause è la necessità di una post-funzionalizzazione specifica del monolite, non sempre agevole in relazione all'impiego. In letteratura sono descritti pochi monoliti inorganici, con funzionalità aggraffate a base di nanoparticelle di metalli nobili immobilizzate (MNP) (Pd@TiO_2 , Pd@SiO_2 , Ag@SiO_2) oppure con funzionalità acido/base ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2\text{@SiO}_2$, fosfato di zirconio). I monoliti di silice e di titania (Fig. 4.3) caratterizzati da macroporosità e mesoporosità gerarchica hanno dimostrato di avere ottime proprietà di trasporto di massa riconducibili alla loro buona permeabilità, che ne hanno permesso l'applicazione con successo in reazioni catalitiche in flusso, in particolare per idrogenazioni selettive [11].

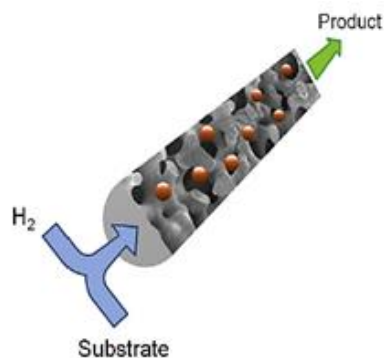


Figura 4.3 Monolita completamente inorganico con porosità bimodale non convenzionale contenente nanoparticelle di Pd per reazioni di idrogenazioni selettive in flusso continuo [12]

Il primo esempio di microreattore a base di nanoparticelle metalliche supportate su un monolite di titania con porosità gerarchica definita è stato riportato da Linares et al. [12]. Lo studio è stato condotto su catalizzatori eterogenei aventi come supporto monoliti della fase anatasio di dimensioni 4 mm x 30 mm (diametro per lunghezza), con un network omogeneo ed isotropo a celle aperte con porosità bimodale: macropori uniformemente distribuiti di dimensione media di 2.5 μm per il passaggio del flusso, mesopori diffusivi di dimensione media di 6.0 nm, un'elevata area superficiale (150 m^2g^{-1}), attribuibile agli interstizi tra i nanocristalliti di TiO_2 (7-8 nm) che formano lo scheletro del monolite (circa 1 μm di spessore) (Fig. 4.4). Sui monoliti erano immobilizzate nanoparticelle di Pd, sintetizzate *in situ* e disperse nel solido grazie ad un metodo in flusso: La procedura ha indotto una leggera ristrutturazione dei cristalliti di TiO_2 , generando mesopori più grandi (cavità 7.4 nm) adatti a contenere le nanoparticelle di Pd (~5 nm).

Le motivazioni della scelta della TiO_2 come supporto inorganico sono molteplici: 1) una migliore resistenza chimica rispetto ad altri ossidi, 2) riduzione della sinterizzazione delle nanoparticelle di Pd, 3) la fase anatasio spesso mostra un'influenza positiva sull'attività della fase attiva rispetto agli altri supporti [12]. La TiO_2 deve essere puro anatasio, poiché catalizzatori di Pd supportato su anatasio mostrano una maggiore attività rispetto agli analoghi catalizzatori Pd su rutilo nelle reazioni di idrogenazione selettiva. Infatti gli ioni Ti^{3+} , formati per riduzione del Ti^{4+} da parte dell'idrogeno dissociativamente chemisorbito sul Pd, e che diffondono dal Pd al supporto di TiO_2 , interagiscono più fortemente con la superficie del rutilo, in quanto più termodinamicamente e strutturalmente stabile dell'anatasio. Diversamente, gli ioni Ti^{3+} interagenti con la superficie dell'anatasio diffondono più facilmente [10,13].

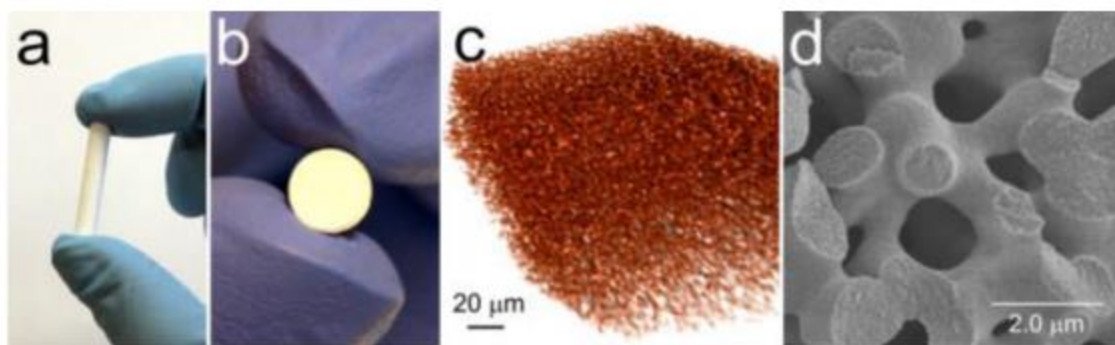


Figura 4.4 Immagini del monolita di TiO_2 con porosità bimodale [12]:
(a,b) immagini ottiche; (c) tomografia ai raggi X; (d) SEM

Pd@TiO_2 in forma di monolite non convenzionale con meso-/macropori, ha mostrato efficienza, selettività e durata eccellenti nell'utilizzo come catalizzatore nell'idrogenazione parziale di substrati semplici in flusso delle fasi liquida e gassosa, operando in condizioni blande, (Tabella 4.2 e Tabella 4.3). Queste elevate prestazioni possono essere attribuite: a) alla doppia porosità del monolite, caratterizzata da una stretta distribuzione dimensionale dei meso- e macropori, che garantisce una modesta perdita di carico, un elevato trasferimento di massa e tempi di residenza uniformi per i reagenti in tutto il catalizzatore; b) alle nanoparticelle di Pd omogeneamente distribuite all'interno del supporto solido; c) alle forti interazioni chimiche dell'anatasio con il Pd [12].

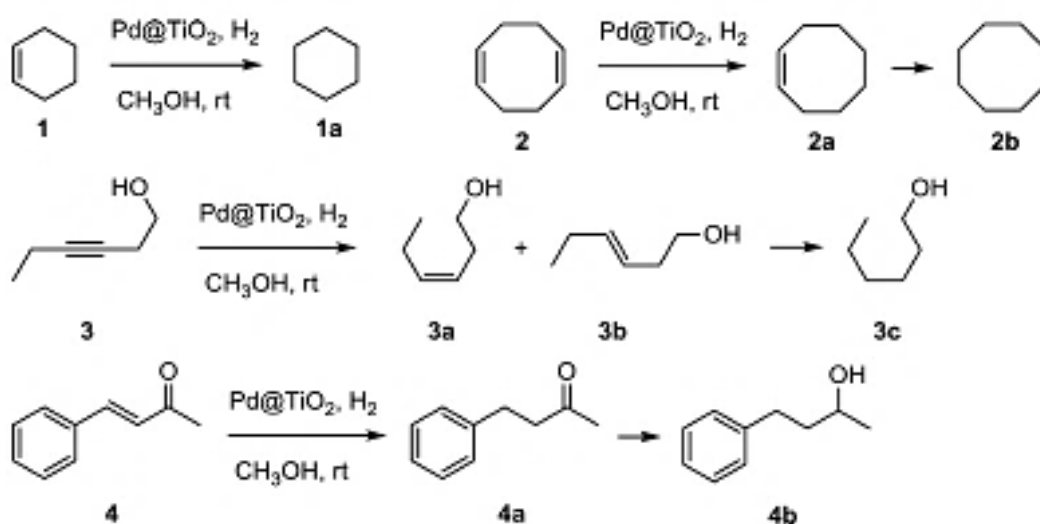


Figura 4.5 Idrogenazioni catalizzate su Pd@TiO_2 monoliti [12]

Tabella 4.2 Produttività nelle idrogenazioni in batch e in flusso di cicloesene (vedi 1 in Fig. 4.5) con catalizzatori Pd NPs supportate [12]

entry	reactor		catalyst	TOF (h ⁻¹)	STY (kg L ⁻¹ h ⁻¹)
1	batch		Pd@TiO ₂ ground monolith	932	0.01
2	flow	packed-bed	Pd@TiO ₂ xerogel	295	0.47
3			Pd@TiO ₂ ground monolith	1131	0.95
4	flow	monolith	Pd@TiO ₂ monolith	1673	4.02
5			Pd@SiO ₂ monolith	272	0.27

Tabella 4.3 Dati rappresentativi per le idrogenazioni in flusso continuo con catalizzatori Pd@TiO₂ monoliti [12]

Substrate	Cyclohexene 1	1,5-Cyclooctadiene 2	3-Hexyn-1-ol 3	Benzylideneacetone 4
Solution flow rate [mL min ⁻¹], concentration [M]	0.12, 1.0	0.10, 0.1	0.15, 0.2	0.10, 0.1
H ₂ flow rate [mL min ⁻¹]	3.0	0.5	0.7	2.0
H ₂ total pressure [bar]	2.4	2.3	2.3	2.5
H ₂ : substrate molar ratio ^[a]	2.5	4.8	2.2	29.6
Catalyst weight, volume [mg, mL]	167, 0.132	130, 0.113	140, 0.119	140, 0.119
Conversion [%]	87.5	75.0	61.4	72.5
Selectivity [%]	100	91 (2a) ^[c]	63 (3a+3b), ^[d] 87 (3a) ^[e]	95 (4a) ^[f]
TOF [h ⁻¹]	1673	153	350	138
TON ^[g]	125475 ^[h]	3672	8400	3312
STY [kg l ⁻¹ h ⁻¹]	4.02	0.44	0.93	0.54

I reattori monolitici Pd@TiO₂ hanno grandi potenzialità nella produzione sostenibile di fine chemicals, offrendo la possibilità di svolgere efficacemente reazioni di idrogenazione parziale, garantendo processi più puliti e con una richiesta energetica inferiore rispetto ai sistemi convenzionali batch o a letto impaccato [12]. Inoltre, TiO₂ nella forma anatasio, quando esposto alla radiazione UV è un efficiente fotocatalizzatore per la degradazione di inquinanti in aria e in soluzioni acquose. Nella maggior parte dei casi è utilizzato come sospensione di nanoparticelle (P25 di Degussa), con criticità nella gestione delle nanoparticelle e nella separazione dal mezzo liquido. Preparare monoliti di TiO₂ potrebbe essere un progresso rilevante nei processi in flusso di trattamento delle acque reflue mediante processi di ossidazione spinta [14]. Si può inoltre ipotizzare la prospettiva di ingegnerizzare reattori in flusso bifunzionali, combinando la catalisi chimica e la fotocatalisi [12].

Tuttavia, questi sistemi non sono a tutt'oggi applicabili su larga scala poiché resta irrisolto il problema della sintesi dei monoliti di TiO₂ con porosità gerarchica (macro-/mesopori). Questo nuovo tipo di monoliti sono solitamente sintetizzati mediante la combinazione di un processo sol-gel ed una separazione di fase (decomposizione

spinodale). Questo processo è lungo e dispendioso (oltre 10 giorni), con basse rese finali e proprietà meccaniche, legate ad un marcato ritiro durante la gelificazione [14]. L'obiettivo del presente lavoro di tesi era quello di sviluppare una procedura di sintesi che permettesse di realizzare un materiale con una maggiore stabilità meccanica, incrementando il tempo di vita del catalizzatore, ovviando alle problematiche relative allo scale-up della sintesi fino ad ora adottata.

4.3 Sinterizzazione di nanoparticelle di TiO₂

4.3.1 Lo stato dell'arte

Il TiO₂ nanocristallino, per la sua più elevata superficie specifica, è un materiale attraente con molteplici applicazioni. Lo sviluppo di un'efficace procedura di sinterizzazione svolge un ruolo cruciale nella produzione di strutture di TiO₂ dense e con una granulometria fine [15]. Diversi metodi di sinterizzazione, tra le quali la sinterizzazione convenzionale (CS), il spark plasma sintering (SPS), la pressatura a caldo (HP) e la forgiatura con sinterizzazione sono già stati impiegati per produrre densi di TiO₂.

Tra i metodi menzionati, la sinterizzazione convenzionale senza pressione (CS) è l'approccio a basso costo più comune per la sinterizzazione di ceramici. Questo metodo è però di solito inadeguato per produrre materiali ceramici a grana ultra-fine; infatti, a densità superiori al 90% della densità teorica, la rete continua di pori sui bordi di grano si rompe ed i grani possono crescere, con un'evoluzione drastica della granulometria nei ceramici sinterizzati convenzionalmente [15]. L'hot pressing (HP) appare una tecnica idonea a densificare ceramici nanocristallini [15,16]. Hahn et al. [17] hanno riportato un miglioramento della sinterizzazione con crescita del grano trascurabile grazie all'applicazione della pressione; ad elevate pressioni e temperature, i ceramici di TiO₂ sinterizzati sono costituiti da due fasi, l'anatasio stabilizzato e il rutilo risultante dalla trasformazione di fase a ~600 °C. Weibel et al. [16] hanno ottimizzato la temperatura e la pressione per mantenere la dimensione del grano iniziale e la fase anatasio del materiale di partenza. In questo modo, sono riusciti ad ottenere ceramici di TiO₂ con densità superiori al 90% della densità teorica e dimensioni medie dei grani di 30 nm, mediante HP a 490 °C e 0.45 GPa, riuscendo così ad evitare la transizione da anatasio a rutilo e a realizzare ceramici nanocristallini di solo anatasio.

4.4 Bibliografia

- [1] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, J. Mater. Sci. **46** (2011) 855–74
- [2] U. Diebold, *The surface science of titanium dioxide*, Surface Science Reports **48** (2003) 53-229
- [3] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, *Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces*, Phys. Rev. B **63** (2001) 155409
- [4] D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, *Tailored preparation methods of TiO₂ anatase, rutile, brookite: Mechanism of formation and electrochemical properties*, Chem. Mater. **22** (2010) 1173-79
- [5] *TiO₂: Uses of Titania Dioxide*, www.rsc.org/learn-chemistry
- [6] D. Manucra, *Diossido di titanio: un rischio per la salute*, Ecoscienza **1** (2013) 92-93
- [7] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, *Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films*, Sci. Rep. **4** (2014) 4043-50
- [8] G. Odling, N. Robertson, *Why is Anatase a Better Photocatalyst than Rutile? The Importance of Free Hydroxyl Radicals*, ChemSusChem **8** (2015) 1838-40
- [9] www.researchgate.net
- [10] S. Bagheri, N.M. Julkapli, S.B. Abd Hamid, *Titanium Dioxide as a Catalyst Support in Heterogeneous Catalysis*, Sci. World J. **2014** (2014) Article ID 727496, 1-21.
- [11] F. Liguori, P. Barbaro, B. Said, A. Galarneau, V. Dal Santo, E. Passaglia, A. Feis, *Unconventional Pd@sulfonated silica monoliths catalysts for selective partial hydrogenation reactions under continuous flow*, ChemCatChem **9** (2017) 3245-58
- [12] N. Linares, S. Hartmann, A. Galarneau, P. Barbaro, *Continuous partial hydrogenation reactions by Pd@unconventional bimodal porous titania monolith catalysts*, ACS Catal. **2** (2012) 2194-98
- [13] Y. Li, Y. Fan, H. Yang, B. Xu, L. Feng, M. Yang, Y. Chen, *Strong metal-support interaction and catalytic properties of anatase and rutile supported palladium catalyst Pd/TiO₂*, Chem. Phys. Lett. **372** (2003) 160-5
- [14] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, CH. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courtheoux, N. Olivi-Tran, B. Coasne, F. Fajula, *Hierarchical porous silica monoliths: A novel class of microreactors for process intensification in catalysis and adsorption*, C.R. Chimie **19** (2016) 231-47

-
- [15] M. Mazaheri, A.M. Zahedi, M. Haghghatzadeh, S.K. Sadrnezhad, *Sintering of titania nanoceramic: Densification and grain growth*, *Ceram. Int.* **35** (2009) 685–91
- [16] A. Weibel, R. Bouchet, P. Bouvier, P. Knauth, *Hot compaction of nanocrystalline TiO₂ (anatase) ceramics mechanisms of densification: grain size and doping effects*, *Acta Mater.* **54** (2006) 3575–83
- [17] H. Hahn, J. Loga, R.S. Averback, *Sintering characteristics of nanocrystalline TiO₂*, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 609–14

5 MATERIALI E METODI

5.1 Assemblaggio dell'apparato sperimentale

L'apparecchiatura necessaria per eseguire il CSP è molto semplice, rispetto ad altre tecniche di sinterizzazione che richiedono strumentazioni complesse. Infatti, l'apparato sperimentale descritto da Guo et al. [1] è costituito da una pressa idraulica uniassiale, uno stampo per la formatura delle polveri ceramiche, al quale è applicato un sistema riscaldante, ad esempio due piastre poste all'estremità superiore ed inferiore dello stampo riscaldate ad una temperatura controllata tramite un termoregolatore oppure una camicia riscaldante controllata elettricamente avvolta attorno allo stampo. L'apparecchiatura sperimentale è stata assemblata nei laboratori dell'ISTEC-CNR, impiegando attrezzature in dotazione opportunamente modificate per mantenere sotto pressione e contemporaneamente in temperatura le polveri ceramiche (Fig. 5.1).

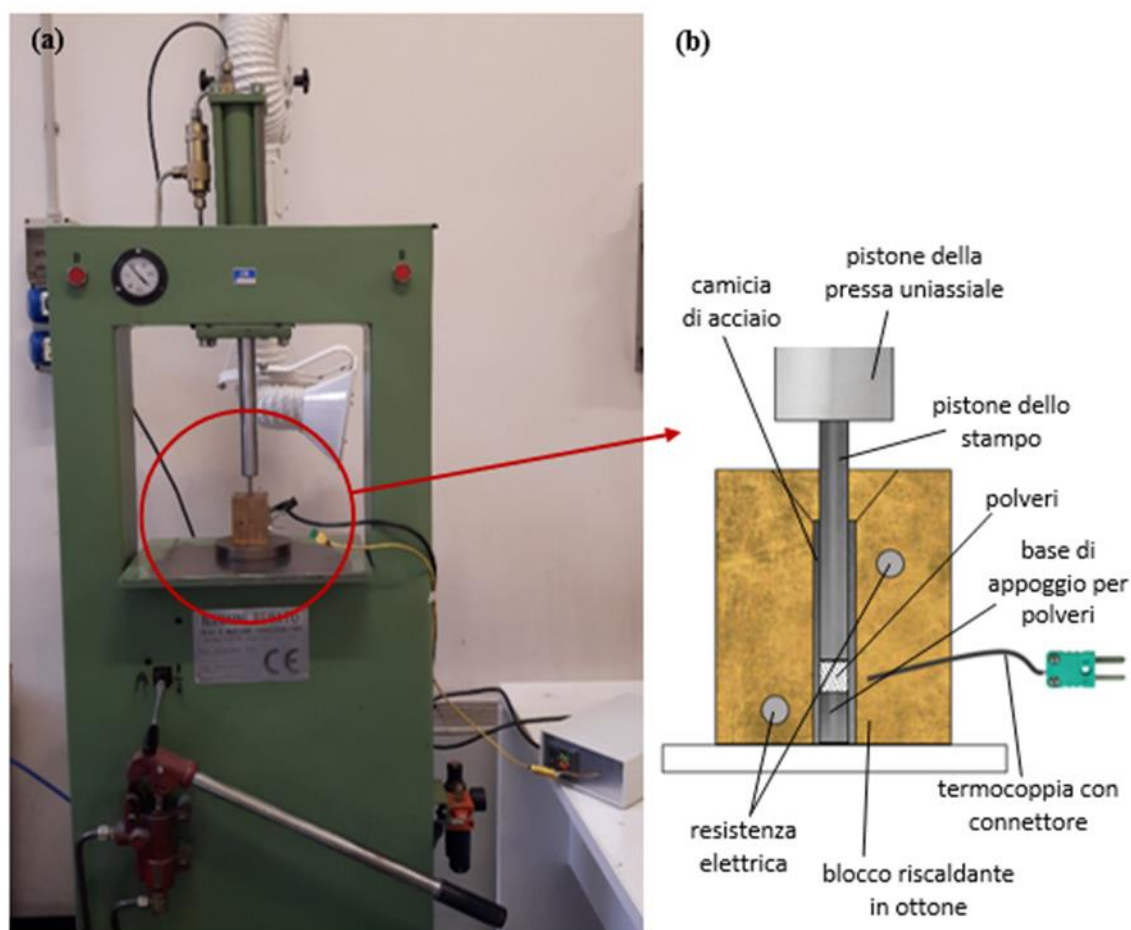


Figura 5.1 Apparato sperimentale (a) e sezione dello stampo (b)

Per il sistema riscaldante è stato utilizzato un blocco di ottone (con conducibilità termica di 96 kcal/m°C [2]), nel quale erano inserite due resistenze alimentate elettricamente che permettevano un riscaldamento omogeneo ed una termocoppia connessa ad un controllore di temperatura (Eurotherm 0316). Nel blocco di ottone è stato praticato un foro passante, all'interno del quale è stata inserita una camicia cilindrica di acciaio inox (con conducibilità termica di 19 kcal/m°C [2]) con spessore 2 mm e diametro interno di 0.8 cm. Infine, sono stati inseriti due cilindri di acciaio nella camicia, il primo in alto che agiva da pistone ed il secondo sul fondo come contro pistone e base di appoggio per le polveri. Le dimensioni ridotte del sistema hanno permesso di utilizzare una comune pressa idraulica uniassiale, solitamente usata per la pressatura in stampo delle polveri in verde (cioè non ancora sinterizzate).

5.2 Materie prime

Per verificare il funzionamento e l'efficacia dell'apparato sperimentale, si è scelto di effettuare le prime prove su un materiale la cui sinterizzazione mediante CSP fosse già stata realizzata. Tra i diversi materiali sottoposti a CSP riportati in bibliografia, la scelta è caduta sullo ZnO [3], in quanto insolubile in acqua (solubilità in acqua pari a 7.85 ± 0.27 mg/L [4]) come il TiO₂.

In questo lavoro di tesi per sinterizzare lo ZnO ed il TiO₂ con l'apparecchiatura CSP assemblata sono state utilizzate le seguenti materie prime:

- ZnO NanoTek®, purezza = 99.0% ZnO min, s.s.a. = 10-25 m²/g (Alfa Aesar)
- TiO₂ P25, anatasio 80% – rutilo 20%, s.s.a. ~ 50 m²/g (Degussa–Evonik Industries)
- TiO₂ DT51, anatasio 100%, s.s.a. ~ 90 m²/g (CristalACTiV™)
- TiO₂ G5, anatasio 100%, s.s.a. ~ 370 m²/g (CristalACTiV™)
- Sospensione nanoparticellare di TiO₂, pH ~ 0.5-1.0 (Colorobbia Italia)
- Acido acetico glaciale, purezza ≥ 99.85% (Sigma-Aldrich)
- Acqua deionizzata
- Poly(methyl methacrylate-*co*-ethylene glycol dimethacrylate), 5% cross-linked, particelle sferiche di 8 μm (Sigma-Aldrich) (Fig. 5.2)

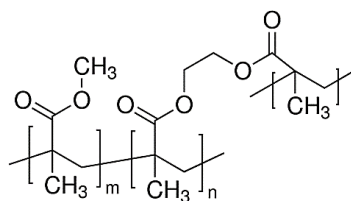


Figura 5.2 Struttura chimica del poly(methyl methacrylate-*co*-ethylene glycol dimethacrylate)

5.3 Preparazione dei campioni

Per l'applicazione del sistema CSP assemblato al materiale di riferimento, la polvere commerciale di ZnO NanoTek® è stata miscelata con un pestello per circa 15 min con un 20% in peso di soluzione acquosa di acido acetico 1 M (pH ~ 3.0) in un mortaio come indicato da Funahashi et al. [3]. Una parte (1.0 g) della miscela ottenuta è stata posta nello stampo preriscaldato a 150 °C e quindi pressata mantenendola in temperatura a 500 MPa per 30 min. Un'uguale quantità di miscela è stata posta nello stampo a temperatura ambiente (r.t.), pressata a 500 MPa per 10 min, riscaldando quindi lo stampo fino a 150 °C (rampa di temperatura 2 °C/min), mantenendolo in temperatura ed in pressione per 30 min.

Per la preparazione dei campioni di TiO₂ con il sistema CSP assemblato si dovevano in primo luogo determinare le variabili intrinseche ed estrinseche del processo che consentissero di ottenere ceramici porosi consolidati, con buone caratteristiche strutturali ed una densità sufficientemente elevata. Sono stati quindi sperimentati i diversi tipi di TiO₂ addizionati con vari solventi in differenti quantità. Tutte le miscele sono state ottenute miscelando con un pestello le polveri ed il solvente in un mortaio per circa 15 min; sono state quindi sottoposte ai due trattamenti termici già utilizzati con lo ZnO, utilizzando anche pressioni inferiori (250 MPa).

Dopo aver ottimizzato le variabili di processo, alla miscela polvere/solvente è stato aggiunto il 30 vol.% di copolimero per ottenere ceramici meso-macro-porosi. Al CSP è seguito un trattamento di *debonding* a 450 °C che ha generato la macroporosità per l'eliminazione della componente organica, agente come templante del poro (Fig. 5.3).

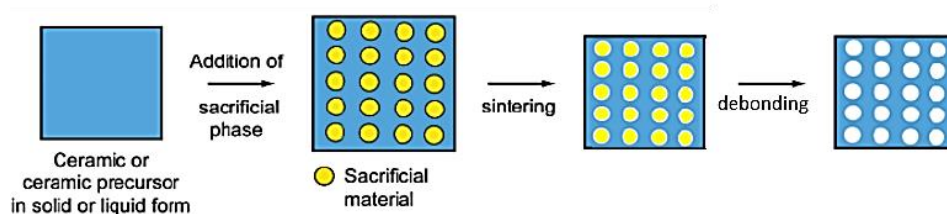


Figura 5.3 Preparazione di un ceramico poroso mediante addizione di una fase organica come agente sacrificale o templante

5.4 Metodi di caratterizzazione

5.4.1 Misura della densità

La densità media assoluta di un corpo è definita come il rapporto fra la sua massa ed il suo volume; si tratta di una proprietà intensiva, cioè non dipende dalla quantità di materia, ed è caratteristica di ogni sostanza. La misurazione della densità di un corpo solido può essere facilmente effettuata per via geometrica per oggetti rappresentati da solidi geometricamente regolari, per i quali è possibile determinare con il calibro le sue dimensioni calcolando poi il volume. Ogni dimensione va misurata in punti diversi, per ottenere un valore medio. Misurata la massa m dell'oggetto con una bilancia elettronica, si calcola la densità assoluta come rapporto fra m e V .



Figura 5.4 Calcolo della densità di un solido poroso con il principio di Archimede [5]

La densità di un solido può essere misurata anche per immersione in un liquido sulla base del principio di Archimede, per il quale un corpo immerso parzialmente o completamente in un fluido riceve una spinta verticale dal basso verso l'alto uguale al peso del fluido spostato dall'oggetto. Nel caso di un solido poroso (Fig. 5.4), questo

viene dapprima pesato come secco, quindi la porosità aperta viene saturata per imbibizione in acqua (o in un altro fluido se il materiale in esame è sensibile all'acqua), per poi pesarlo mentre è sospeso nel fluido con il quale è stato imbibito [5]. Effettuando la misura dopo aver lasciato al liquido il tempo di penetrare nei pori, si determina la cosiddetta “densità apparente” [5], calcolata secondo la seguente formula:

$$BD = \frac{\text{Dry Weight}}{(\text{Soaked Weight} - \text{Suspended Weight})} \times d_{\text{solvent}} \times 100$$

La densità dei campioni sinterizzati è stata determinata sia per via geometrica usando un calibro a cursore digitale sia con il principio di Archimede, impiegando acqua deionizzata a temperatura ambiente come agente imbibente.

5.4.2 Microscopia elettronica a scansione (SEM)

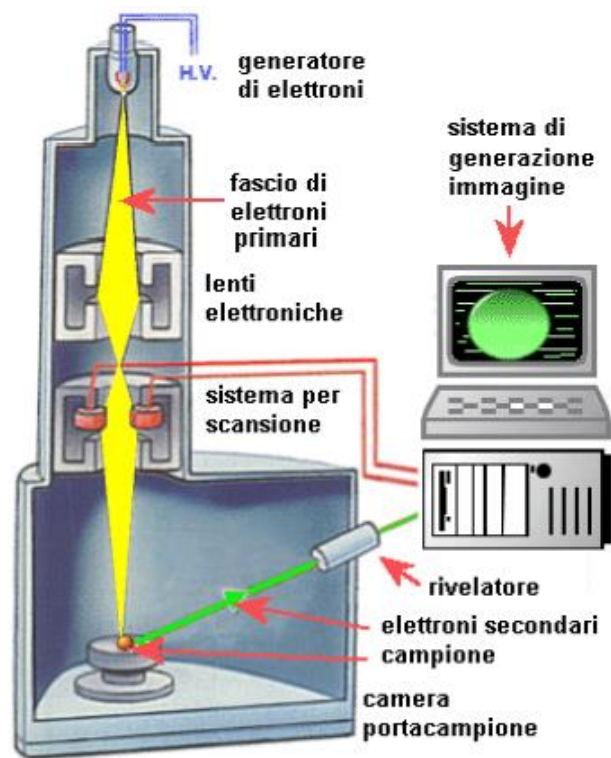


Figura 5.5 Rappresentazione schematica di un SEM

Il microscopio elettronico a scansione, comunemente indicato con l'acronimo SEM (Scanning Electron Microscope), sfrutta un fascio di elettroni che analizza la superficie del campione in scansione, riga per riga in sequenza. Il SEM [6,7,8] (Fig. 5.5) può essere suddiviso schematicamente in:

- una colonna elettro-ottica, all'interno della quale viene generato sotto alto vuoto il fascio di elettroni;
- una camera di analisi, dove avviene l'interazione tra il fascio elettronico ed il campione in esame sotto alto vuoto (almeno 10^{-5} Torr);
- dei rivelatori per la gamma di segnali risultanti dall'impatto tra gli elettroni e la materia;
- un sistema di ricostruzione delle immagini.

Il primo elemento della colonna è rappresentato dal cannone elettronico, nel quale un filamento a tungsteno a 2500-3000 K emette elettroni per effetto termoionico. Un sistema di lenti elettromagnetiche collima il fascio di elettroni sul campione ed una serie di bobine lo deflette per ricoprire l'area di scansione. Quando il fascio di elettroni colpisce la superficie del campione, gli elettroni evidenziano fenomeni di scattering o assorbimento all'interno di un volume di interazione a forma di goccia ([9] Fig. 5.6).

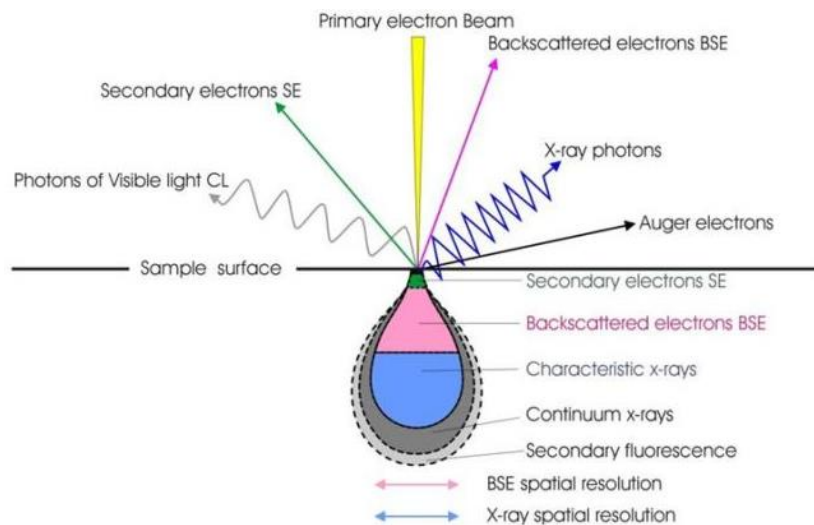


Figura 5.6 Penetrazione del fascio nel materiale [9]

Gli elettroni incidenti del fascio provocano principalmente due effetti:

- possono penetrare nel materiale, urtando ed espellendo gli elettroni originariamente appartenenti al campione in esame, generando l'emissione di elettroni secondari, elettroni a bassa energia (compresa tra 0 e 5 eV) provenienti da una distanza di pochi nm dalla superficie del campione;
- possono urtare i nuclei degli atomi costituenti il materiale (più voluminosi e pesanti) ed essere respinti in varie direzioni, con lo scattering degli stessi elettroni del fascio, i cosiddetti elettroni retrodiffusi o backscattered ad alta energia (maggiore di 50 eV).

Entrambi i tipi di elettroni sono rilevati da detectors specializzati che elaborano i diversi segnali, permettendo di ottenere differenti informazioni: i) gli elettroni secondari generano immagini ad alta risoluzione con differenti toni di grigio che riproducono la superficie del campione, evidenziandone le caratteristiche morfologiche; ii) gli elettroni retrodiffusi non consentono un'analisi morfologica molto dettagliata, fornendo però informazioni sulla composizione del campione.

Il SEM presenta numerosi vantaggi: i) permette di acquisire immagini ad alta risoluzione, ii) possiede un'elevata profondità di campo con possibilità di mettere a fuoco un'ampia zona del campione, iii) ha la capacità di ottenere ingrandimenti in continuo senza necessità di utilizzare obiettivi distinti. Rappresentano invece limiti applicativi l'alto vuoto necessario per generare e focalizzare il fascio elettronico e la necessità di campioni elettricamente conduttivi, stabili sotto vuoto e sotto il fascio elettronico.

Con l'acronimo FEG-SEM si intende un microscopio elettronico a scansione nel quale gli elettroni vengono emessi per effetto di campo, dove un monocristallo di tungsteno è sottoposto all'azione di campi elettrici intensi, che inducono l'estrazione degli elettroni [10]. Questo strumento ha un'elevatissima risoluzione e fornisce immagini più nitide rispetto a un SEM convenzionale, permettendo inoltre di indagare i campioni ad ingrandimenti più elevati, con un impiego soprattutto nello studio di materiali su scala nanometrica [11].

In questo lavoro di tesi è stato utilizzato il microscopio FE-SEM ZEISS-SIGMA per indagare sia le polveri commerciali che i ceramici ottenuti con la tecnica CSP. I campioni delle polveri, per favorire l'osservazione delle nanoparticelle, sono stati preparati depositando le polveri su portacampioni in alluminio per nebulizzazione di sospensioni in etanolo assoluto. L'analisi morfologica dei solidi ottenuti con CSP è stata effettuata su alcuni frammenti, posti sui portacampioni orientando la superficie di frattura perpendicolarmente al fascio di elettroni emesso dal microscopio, con l'ausilio di un nastro adesivo di grafite e con pasta di grafite. Tutti i campioni preparati sono quindi stati rivestiti con uno strato di oro per rendere conduttiva la superficie. La deposizione del film avviene mediante un processo di metallizzazione (sputtering) ed il suo spessore deve essere così ridotto da non alterare dal punto di vista morfologico la superficie del campione.

5.4.3 Diffrazione a raggi X (XRD)

La diffrazione dei raggi X è una tecnica comunemente utilizzata nell'ambito dello studio dei solidi cristallini, che può essere eseguita su campioni di polvere o in bulk e permette l'identificazione e l'analisi quantitativa delle fasi presenti, le dimensioni dei cristalliti ed il riconoscimento delle orientazioni preferenziali. Meno diffusa è la diffrazione dei raggi X su un cristallo singolo per la determinazione della struttura cristallografica [12].

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche ad elevata energia e corte lunghezze d'onda (10 nm – 1 pm, ma in genere la diffrazione dei raggi X opera nell'intervallo 0.1 – 25 Å), ovvero lunghezze d'onda nell'ordine degli spazi interatomici all'interno dei solidi. Quando un fascio di raggi X colpisce un materiale solido, una parte viene diffusa in tutte le direzioni dagli elettroni appartenenti ad ogni atomo o ione che si trova sul percorso del fascio. Lungo alcune direzioni le onde si trovano in fase e si rinforzano reciprocamente (interferenza costruttiva); in altre direzioni le onde sono fuori fase e si annullano fra di loro (interferenza distruttiva). Inoltre, si verificano relazioni di fase intermedie tra gli estremi sopra descritti, che danno luogo a rafforzamenti solo parziali delle ampiezze d'onda [12].

La diffrazione è un effetto combinato di scattering ed interferenza. La radiazione viene diffratta solo in particolari direzioni nello spazio che dipendono dal reticolo cristallino. Se l'angolo della radiazione incidente θ soddisfa la legge di Bragg [12] (Fig. 5.7):

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

θ : angolo che il fascio incidente forma col piano cristallino,

λ : lunghezza d'onda della radiazione,

d : distanza tra i piani reticolari,

n : numero intero, indica l'ordine della diffrazione (tipicamente solo quello per $n = 1$ è apprezzabile con l'XRD)

si ha l'interferenza positiva tra i raggi diffratti e quindi un segnale di intensità misurabile. Ogni picco di diffrazione è collegato tramite la legge di Bragg ad una determinata distanza interplanare d . Dall'analisi di queste distanze, caratteristiche di ogni cella cristallina, è possibile identificare la fase presente per confronto con diffrattogrammi noti (standard JCPDS).

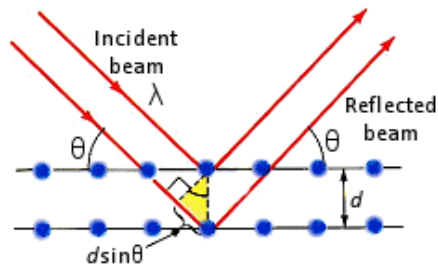


Figura 5.7 Diffrazione dei raggi X in un reticolo cristallino

L'analisi è stata condotta utilizzando un diffrattometro Bruker AXS D8 Advance, utilizzando la radiazione monocromatica $\text{CuK}\alpha$ (1,5406 Å). In questo caso specifico gli standard JCPDS di riferimento erano: 21-1276 (TiO_2 rutilo) e 21-1272 (TiO_2 anatasio).

5.4.4 Porosimetria ad intrusione di mercurio (MIP)

La porosimetria ad intrusione di mercurio (MIP) consente di misurare le dimensioni e la distribuzione volumetrica dei pori in campioni solidi o in polvere. La MIP è basata sulla non bagnabilità del Hg, che penetra nella porosità aperta grazie all'applicazione di una pressione esterna [13]. La relazione tra la pressione applicata e la dimensione dei pori è data dall'equazione di Washburn [14]:

$$PD = - 4 \gamma \cos \theta$$

dove P è la pressione applicata, D è il diametro, γ è la tensione superficiale del Hg (480 $\text{dyne} \cdot \text{cm}^{-1}$) e θ l'angolo di contatto tra Hg e la parete del poro, tipicamente circa 140° . Misurando la quantità di Hg penetrato nei pori del campione per ogni valore di pressione, si ottengono i dati sperimentali dai quali calcolare la distribuzione porosimetrica in funzione del raggio dei pori [13]. In questo lavoro è stata utilizzata una stazione porosimetrica ad alta pressione Thermo Finningan Pascal 240 (P_{max} 200 MPa), in grado di misurare pori con dimensioni nell'intervallo 0.001-100 μm , eseguendo l'analisi direttamente sui solidi ottenuti.

5.4.5 Determinazione dell'area superficiale (BET)

La superficie è il mezzo con il quale un solido interagisce con l'ambiente circostante, perciò la misura dell'area superficiale di una polvere, di un materiale poroso o di un solido granulare riveste notevole importanza. L'area superficiale specifica (S.S.A.) è l'area complessiva della superficie delle particelle contenute nell'unità di massa del campione ed è espressa in m^2/g . L'adsorbimento fisico di un gas inerte come l'azoto è una delle tecniche più utilizzate e note per la determinazione della S.S.A. e la

distribuzione dimensionale dei pori. Le molecole di N₂ tendono a formare un sottile strato adsorbito che ricopre la superficie adsorbente; sulla base della teoria di Brunauer, Emmet e Teller (BET), si può determinare il numero di molecole necessarie per ricoprire con un monostrato la superficie e ricavare la superficie totale [15]. Se si aumenta la pressione del gas fino alla condensazione, è possibile valutare il diametro, il volume e la distribuzione dei pori (Fig. 5.8) [15,16, 17]. La distribuzione dimensionale ottenuta dalla equazione B.E.T. permette di misurare i pori con raggi inferiori a quelli determinabili con la tecnica dell'intrusione di Hg.

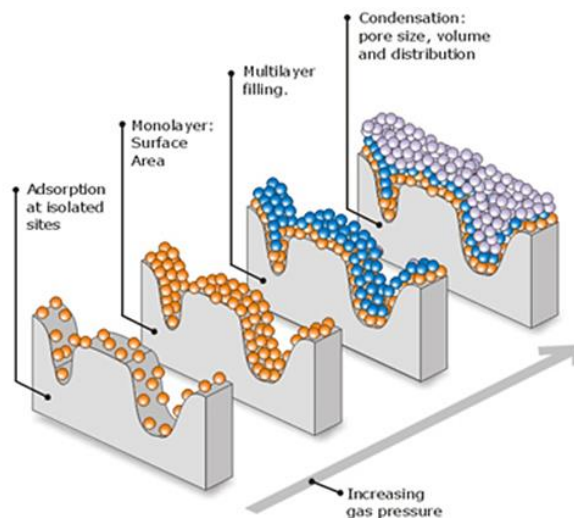


Figura 5.8 Rappresentazione dell'adsorbimento fisico [17]

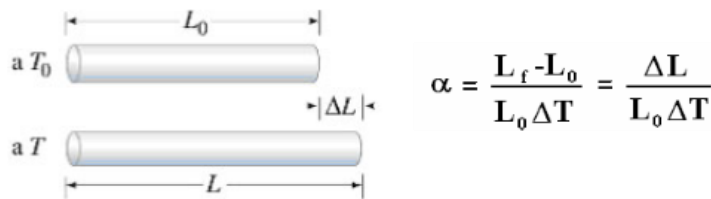
In questo lavoro di tesi è stata eseguita l'analisi della superficie specifica BET direttamente sui solidi ottenuti per adsorbimento/desorbimento di N₂ ed utilizzando uno strumento Micromeritics ASAP 2020.

5.4.6 Dilatometria (DIL)

La dilatometria è una tecnica con la quale la dimensione di un materiale, sotto un carico meccanico trascurabile, viene misurata in funzione della temperatura (o del tempo), mentre il materiale stesso è sottoposto ad un programma di temperatura controllata in un'atmosfera specifica [18]. La dilatazione termica dei corpi è una proprietà tipica dei materiali, che variano le proprie dimensioni all'aumentare della temperatura. Se le dimensioni della sostanza sono tali da privilegiare la dilatazione in una particolare dimensione si parla di dilatazione lineare.

Dall'analisi si ottiene una curva dilatometrica, che riporta in ordinata $\Delta L/L_0$ ed in ascissa la temperatura. La curva dilatometrica, negli intervalli di temperatura nei quali il

campione non subisce trasformazioni, presenta un'inclinazione che corrisponde al coefficiente di dilatazione termica lineare α :



dove:

$\Delta T = (T_f - T_0)$ è la variazione di temperatura tra il valore iniziale T_0 e quello finale T_f .
 L_f ed L_0 sono rispettivamente le lunghezze del provino a T_f e T_0 .

Le analisi sono state effettuate con un dilatometro lineare Netzsch Gerätebau Mod. 402E per alta temperatura (1550 °C). L'apparecchiatura (Fig. 5.9) è costituita da un forno tubolare retrattile, collegato ad un sistema di controllo e programmazione Netzsch 413, e da un dilatometro in grado di rilevare le variazioni di lunghezza del provino alloggiato nell'opportuna sede al centro del fornello. Il dilatometro è costituito da due tubi coassiali: quello esterno, un tubo ad asta in α -allumina, agisce oltre che da supporto per il provino anche da protezione per il tubo interno; quest'ultimo, portato a contatto del provino, agisce da tastatore, ovvero segue le sue variazioni di lunghezza, sia in contrazione che in espansione. Il tastatore è collegato ad un trasduttore di spostamento induttivo, che reagisce ai movimenti con una variazione di induttività, amplificata e convertita in un potenziale d.c.; il segnale è quindi inviato ad un sistema di registrazione ed elaborazione dei dati.

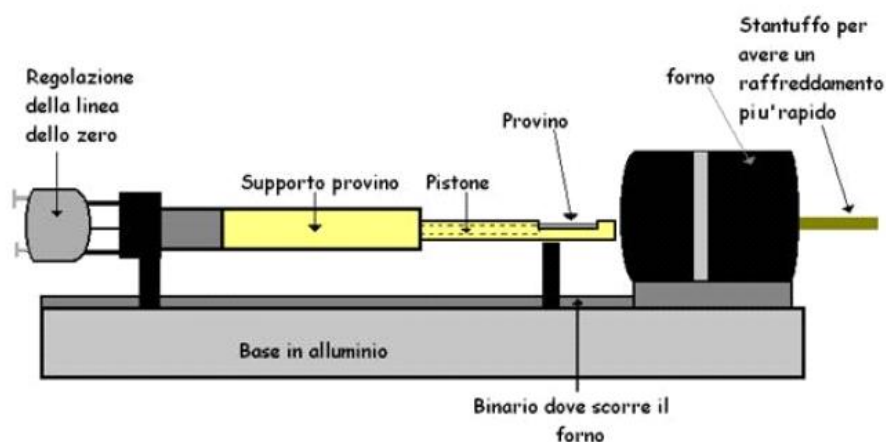


Figura 5.9 Rappresentazione schematica di un dilatometro

Per la realizzazione dei provini, le polveri commerciali tal quali sono state sottoposte a pressatura uniassiale a 80, 120 o 500 MPa. Le prove dilatometriche sono state condotte con una rampa di temperatura di 5 °C/min fino a 700 °C oppure fino a 500 o 580 °C, con successiva permanenza in temperatura per 2 h.

5.4.7 Termogravimetria, Calorimetria differenziale a scansione (TGA-DSC)

L'analisi *termogravimetrica* (TGA) determina le variazioni di massa di un campione in funzione di temperatura e tempo, durante uno specifico programma di temperatura ed in una definita atmosfera [19]. L'analisi prevede l'utilizzo di una termobilancia per seguire le variazioni di peso del campione legate alle trasformazioni fisiche o chimiche (disidratazione, decomposizione con liberazione di sostanze volatili, ossidazione, adsorbimento o desorbimento di gas, ecc.) in seguito al progressivo riscaldamento. Il risultato dell'analisi viene espresso solitamente con un termogravigramma che riporta in ascissa la temperatura o il tempo e in ordinata la variazione di massa, come valore assoluto o percentuale.

La calorimetria differenziale a scansione (DSC) misura il calore richiesto per mantenere alla stessa temperatura il campione ed un appropriato materiale di riferimento (di solito α -Al₂O₃ per le prove ad elevata temperatura, massimo 1600 °C) che non mostra transizioni nell'intervallo di temperatura considerato, durante un programma termico controllato.

I crogioli in allumina che contengono il campione ed il riferimento sono collegati a due termocoppie in opposizione e sottoposti allo stesso ciclo termico; variazioni di calore negative sono associate a trasformazioni esotermiche come cristallizzazione, adsorbimento chimico o fisico, mentre quelle positive indicano trasformazioni endotermiche come fusione, sublimazione, desorbimento, ecc. L'analisi DSC permette quindi di seguire le variazioni di calore generate da reazioni chimiche o da modificazioni strutturali (trasformazioni di fase, cristallizzazioni, amorfizzazioni, cambiamenti di stato, ecc.) del campione.

In questo lavoro le analisi di calorimetria differenziale a scansione (DSC) e termogravimetriche (TG) sono state condotte con un sistema d'analisi termica simultanea (STA) TG-DSC Netzsch STA 449. L'applicazione in simultanea di TG e DSC ad un singolo campione in uno strumento STA fornisce più informazioni dell'analisi separata in due strumenti diversi. Le condizioni di prova sono identiche per i segnali TG e DSC (stessa atmosfera, quantità di flusso, pressione di vapore sul campione, velocità di

riscaldamento, contatto termico al crogiolo del campione ed al sensore, effetto di irraggiamento, ecc.). La valutazione del segnale è migliore in quanto due o più informazioni sul comportamento del campione sono sempre disponibili simultaneamente (differenziazione tra trasformazione di fase e decomposizione, reazioni di addizione e condensazione, riconoscimento di pirolisi, ossidazione e reazioni di combustione, ecc.) [20].

5.5 Bibliografia

- [1] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall, *Cold sintering process: A novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics*, J. Am. Ceram. Soc. **99** (2016) 3489-3507
- [2] www.engineerplant.it/dtec/proprieta-metalli.php
- [3] S. Funahashi, J. Guo, H. Guo, K. Wang, A.L. Baker, K. Shiratsuyu, C.A. Randall, *Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **100** (2016) 546–553
- [4] M.-L. Avramescu, P.E. Rasmussen, M. Chénier, H. D. Gardner, *Influence of pH, particle size and crystal form on dissolution behaviour of engineered nanomaterials*, Environ. Sci. Pollut. Res. **24** (2017) 1553-1564
- [5] B. Berger, *The importance and testing of density/porosity/permeability/pore size for refractories*, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Refractories Conference (2010)
- [6] P.W. Atkins, *Physical Chemistry, 5th ed.*, Oxford University Press, Oxford UK (1995)
- [7] A. Ammiragliato, U. Valdrè, *Microscopia elettronica a scansione e microanalisi*, Lo Scarabeo, Bologna, I (1980)
- [8] B. Imelnik, J.C. Vedrine, *Les Techniques Physiques d'Etude des Catalyseurs*, Technip, Paris, F (1988)
- [9] *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, www.gla.ac.uk
- [10] *Field Emission SEM*, areweb.polito.it
- [11] *Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy*, www2.le.ac.uk
- [12] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction, 2nd Ed.*, Addison–Wesley, Massachusetts (1978)
- [13] *Porosimetria ad intrusione di mercurio*, www.istec.cnr.it
- [14] *Porosimetria a Hg*, www.alfatest.it

-
- [15] *Fisisorbimento/Area superficiale*, www.alfatest.it
- [16] *Gas Adsorption Theory*, www.particletesting.com
- [17] *Surface Area*, www.particletesting.com
- [18] www.linseis.com
- [19] G. Della Gatta, A. Lucci, *Principi ed Applicazioni di Calorimetria e Analisi Termica*, Ed. Piccin (1983) pp. 1-15
- [20] *Termogravimetria – Calorimetria Differenziale a Scansione in Simultanea (STATG-DSC)*, www.netzsch-thermal-analysis.com

6 COLD SINTERING PROCESS DI ZnO: MESSA A PUNTO DEL SISTEMA

6.1 Caratterizzazione morfologica della polvere commerciale

La polvere commerciale di ZnO utilizzata in questo lavoro di tesi è stata caratterizzata mediante microscopia elettronica ad emissione di campo (FE-SEM). La Figura 6.1 mostra che la polvere nanometrica di ZnO è costituita da particelle di forma sferica o allungata, la maggior parte delle quali con almeno una dimensione inferiore ai 100 nm. La distribuzione dimensionale per analisi di immagine può essere stimata compresa nell'intervallo 40-100 nm. Queste nanoparticelle sono raggruppate in agglomerati dispersi, di dimensioni anche maggiori di 1 μm .

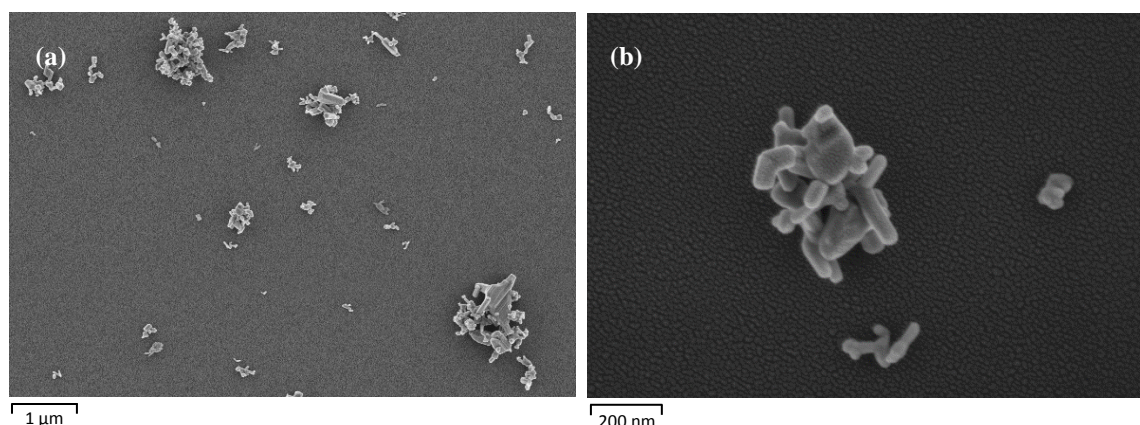


Figura 6.1 Analisi FE-SEM di ZnO a differenti ingrandimenti (a,b)

6.2 Caratterizzazione strutturale, microstrutturale e densità

La procedura CSP messa a punto è stata applicata al materiale di riferimento ZnO, miscelando una polvere nanometrica con il 20% in peso di acido acetico 1 M secondo quanto riportato da Funahashi et al. [1], per ottenere campioni di 8 mm di diametro ed 1-3 mm di altezza. Sono state applicate la temperatura e la pressione massima raggiungibili dal sistema, 150 °C e 500 MPa (Tabella 6.1).

Con stampo preriscaldato e con rampa di riscaldamento (Tabella 6.1) sono stati ottenuti due campioni con caratteristiche diverse, evidenti anche a livello macroscopico (Fig. 6.2). Il processo con il preriscaldamento dello stampo origina campioni (CS_Z1) con le caratteristiche strutturali peggiori, un aspetto opaco e pulverulento e la tendenza a disgregarsi. Dalle misure di densità assoluta, sia con il metodo geometrico che con quello

basato sul principio di Archimede (usando acqua deionizzata come mezzo per la misura), si ottiene una densità relativa pari al 74% della densità teorica (pari a 5.6 g/cm^3) (Tabella 6.1). Diversamente, i campioni CS_Z2 sono maggiormente consolidati ed hanno superfici lucide, con altezze inferiori rispetto ai campioni CS_Z1 ed una densità relativa superiore al 90%.

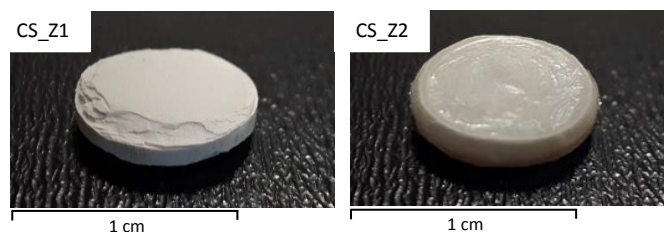


Figura 6.2 Differenti campioni di ZnO ottenuti mediante CSP

Tabella 6.1 Densità (geometrica e con il metodo di Archimede) dei campioni di ZnO ottenuti mediante CSP, I due metodi di misura hanno errore sperimentale, rispettivamente, del 5% e del 4%.

Sigla campione	Miscela polveri + solvente	Condizioni di processo				d %
		stampo	T (°C)	P (MPa)	t (min)	
CS_Z1	ZnO + 20 wt% soluz. aq. acido acetico 1 M	stampo preriscaldato a 150 °C	150	500	30	74
CS_Z2	ZnO + 20 wt% soluz. aq. acido acetico 1 M	stampo a T ambiente	riscaldamento 2 °C/min, 150	500	t rampa + 30	92

Le superfici di frattura dei campioni sono state studiate mediante microscopia elettronica (FE-SEM) per evidenziare le modifiche microstrutturali in funzione delle condizioni di processo applicate (Fig. 6.3). Le micrografie FE-SEM confermano una maggiore densificazione dei campioni CS_Z2; infatti, le micrografie dei campioni CS_Z1 evidenziano una maggiore presenza di vuoti tra le particelle, che hanno forma allungata con bordi arrotondati, analogamente a quanto si può osservare nella polvere commerciale di partenza (Fig. 6.1). Come si può notare a più elevati ingrandimenti (Fig. 6.3b), l'adesione e la formazione di colli tra le particelle risultano limitate.

La differenza di microstruttura dei campioni CS_Z2 è evidente: questi campioni si presentano più compatti e meno porosi, con i grani maggiormente accresciuti, schiacciati l'uno sull'altro, e forma poliedrica a facce piatte (Fig. 6.3c,d). Le microstrutture dei campioni CS_Z2 sono simili a quelle riportate in letteratura per il CSP dello ZnO [1], dimostrando l'effettiva riuscita del processo di sinterizzazione a freddo con il metodo CSP messo a punto.

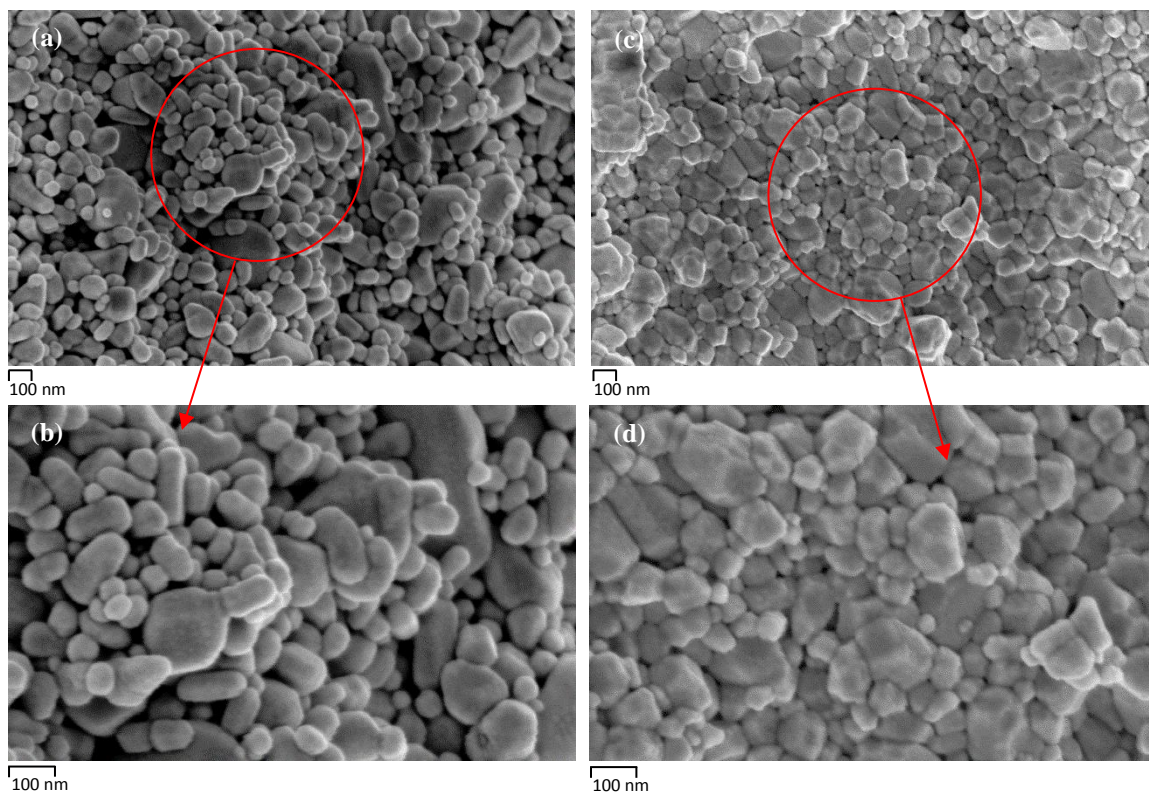


Figura 6.3 Analisi FE-SEM a diversi ingrandimenti dei campioni CS_Z1 (a, b) e CS_Z2 (c, d)

6.3 Discussione

Per applicare il metodo CSP alle polveri ceramiche, è necessario che i cationi e gli anioni siano congruentemente solubili in acqua, ma lo ZnO è generalmente considerato insolubile. Quindi, per attivare lo ZnO per il CSP ed aumentarne la solubilità in acqua, è necessario considerare l'uso di nano-polveri [2]. Un ulteriore approccio sta nell'incrementare l'acidità della soluzione acquosa ([3] Fig. 6.4), con l'utilizzo ad esempio di soluzioni di acido acetico, il cui punto di ebollizione è di circa 118 °C [1].

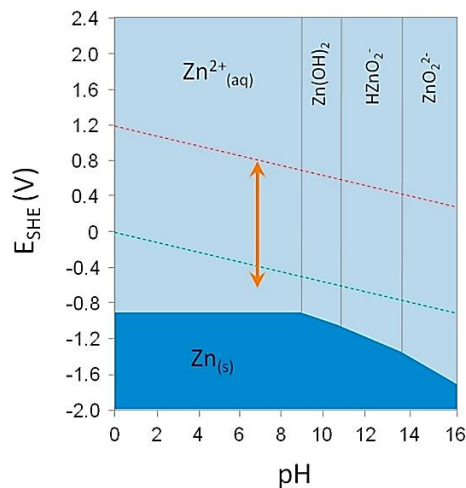


Figura 6.4 Diagramma di Pourbaix per il sistema zinco-acqua [3]

Per la produzione dei campioni CS_Z1, le polveri addizionate del solvente sono state messe in uno stampo preriscaldato a 150 °C. L'elevata temperatura ha probabilmente provocato una quasi istantanea evaporazione della soluzione acquosa, inibendo le reazioni di dissoluzione – precipitazione ed impedendo una completa densificazione delle nanoparticelle. I campioni mostrano un aspetto simile ed una densità di poco superiore a quelli di un campione “verde” (cioè di polveri non ancora sinterizzate), evidenziando una sinterizzazione inefficace.

Invece, se si pone la miscela polvere/solvente nello stampo a temperatura ambiente e poi si avvia il riscaldamento controllato, la soluzione acquosa di acido acetico evapora gradualmente, mantenendo per più tempo un ambiente favorevole alle reazioni idrotermali. Sono così favorite la dissoluzione – precipitazione e la crescita dei cristalli, che permettono di raggiungere una completa densificazione, generando le microstrutture osservate nei campioni CS_Z2.

È stato quindi dimostrato come la procedura messa a punto sia idonea all'applicazione della metodologia CSP a polveri ceramiche, riproducendo i risultati (microstrutture e densità) di letteratura. Il sistema mantiene la temperatura e la pressione per l'intera sinterizzazione, rendendo altamente riproducibile il processo. Quindi operando nelle appropriate condizioni è possibile sinterizzare solidi ceramici in tempi brevi e a bassa temperatura.

6.4 Bibliografia

-
- [1] S. Funahashi, J. Guo, H. Guo, K. Wang, A.L. Baker, K. Shiratsuyu, C.A. Randall, *Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **100** (2016) 546–553
- [2] S.W. Bian, I.A. Mudunkotuwa, T. Rupasinghe, V.H. Grassian. *Aggregation and dissolution of 4 nm ZnO nanoparticles in aqueous environments: influence of pH, ionic strength, size, and adsorption of humic acid*, Langmuir **27** (2011) 6059–6068
- [3] A. Krężel, W. Maret, *The biological inorganic chemistry of zinc ions*, Archives of Biochemistry and Biophysics **611** (2016) 3-19

7 COLD SINTERING PROCESS DI TiO₂

7.1 Caratterizzazione preliminare delle materie prime

7.1.1 Caratterizzazione cristallografica e morfologica

Le polveri commerciali di TiO₂ utilizzate in questo lavoro di tesi ovvero: 1) P25 (Degussa – Evonik Industries, anatasio 80% – rutilo 20%, s.s.a.= 50 m²/g); 2) DT51 (CristalACTiV™, anatasio 100%, s.s.a.= 90 m²/g); 3) G5 (CristalACTiV™, anatasio 100%, s.s.a.= 370 m²/g), sono state caratterizzate mediante diffrazione dei Raggi X e microscopia elettronica ad emissione di campo FE-SEM.

L'analisi XRD ha confermato la composizione delle polveri ed ha evidenziato un aumento della larghezza del picco principale dell'anatasio a metà altezza (FWHM) che è risultata essere 0.383, 0.423 e 0.741 rispettivamente per P25, DT51 e G5, in accordo quindi con il trend dei valori di s.s.a.. Per la fase rutilo in P25 è stata valutata una FWHM pari a 0.22 (Fig. 7.1).

Applicando la formula Debye-Scherrer [1]:

$$W \text{ rad} = W(\text{deg}) * \frac{2\pi}{360} = W(\text{deg}) * 0.0174$$

$$\text{Cu K-}\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$$

$$D = 0.9 * 1.5405 / (W \text{ rad} * \cos\theta) = 1.38645 / (W \text{ rad} * \cos\theta)$$

è stata valutata la dimensione dei cristalliti di ciascuna polvere, nel dettaglio 213, 193 e 110 Å per P25, DT51 e G5, rispettivamente. La dimensione dei cristalliti risulta coincidente con quella delle nanoparticelle (Fig. 7.2).

La titania Degussa P25 è un materiale commerciale ben conosciuto, largamente usato come supporto per i catalizzatori metallici [2] e come standard nel campo delle reazioni fotocatalitiche [3]. Come si può vedere dalla figura 7.2(a,b), la dimensione media delle nanoparticelle è compresa tra 20-25 nm (in accordo con la scheda tecnica che riporta 21±5 nm), ma queste interagiscono fortemente formando aggregati. Gli aggregati primari si aggregano ulteriormente formando agglomerati grazie a forze attrattive di Van der Waals (Fig. 7.3) [4]. Per analisi di immagine sono stati stimati aggregati/agglomerati con dimensioni nell'ordine dei 40-200 nm. Secondo Ohno et al. [3] nella P25 le particelle dei due polimorfi sono separate, formando aggregati di solo anatasio e di solo rutilo, non distinguibili al FE-SEM.

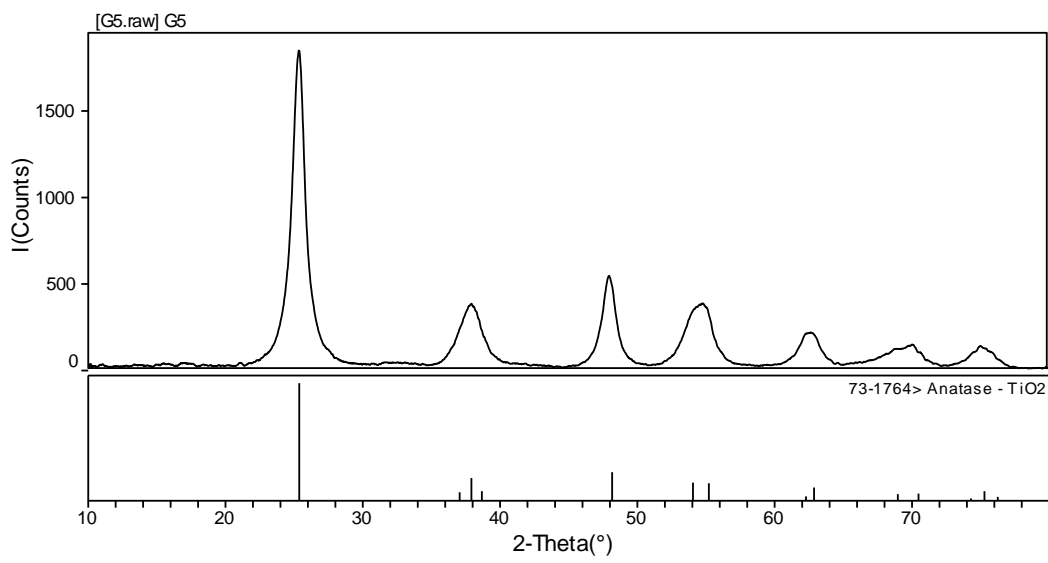
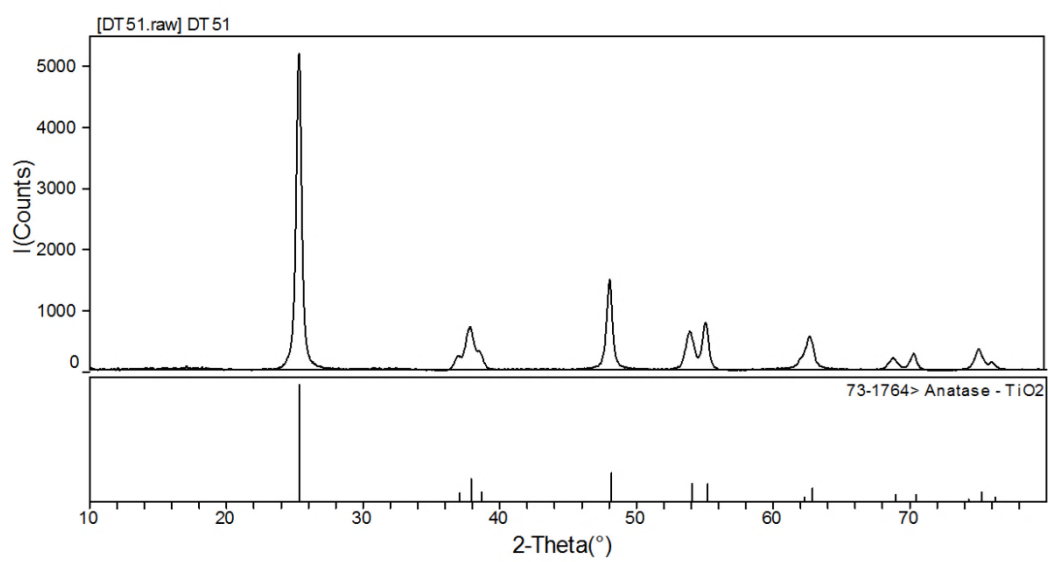
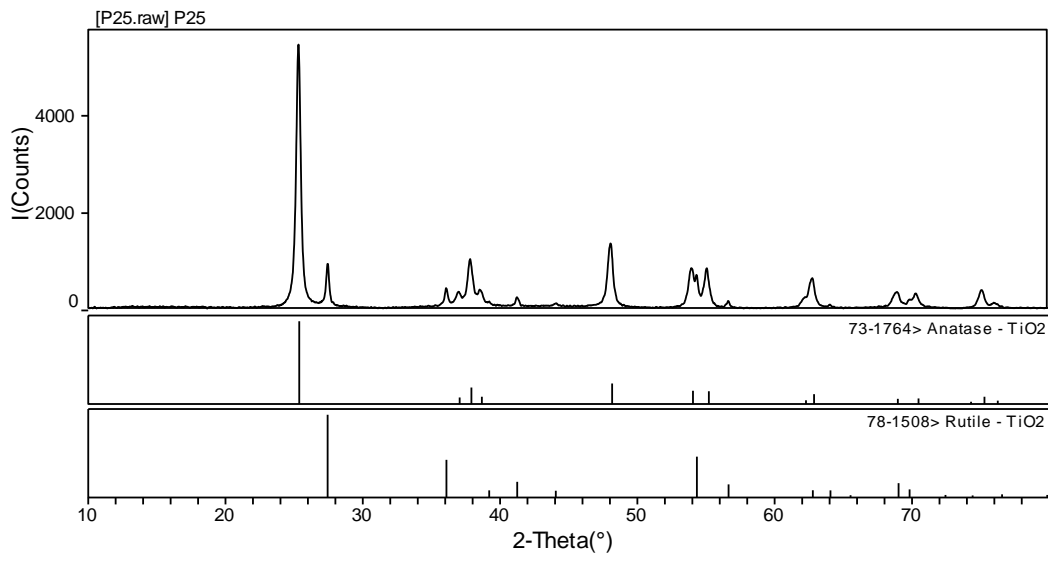


Figura 7.1 Diffrattogrammi RX delle polveri di TiO₂ (P25, DT51, G5)

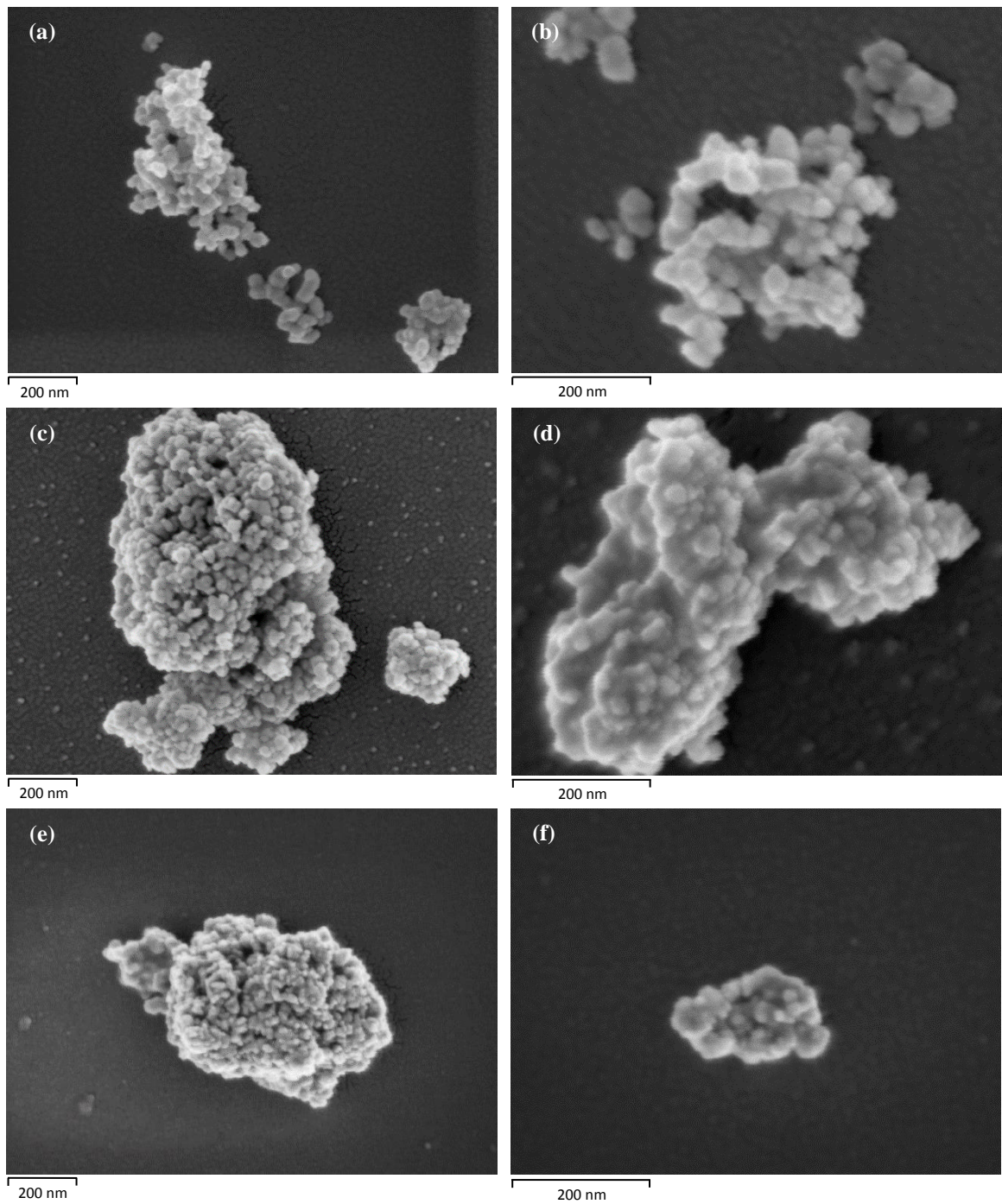


Figura 7.2 Analisi FE-SEM a diversi ingrandimenti di TiO₂ P25 (a, b), TiO₂ DT51 (c, d) e TiO₂ G5 (e,f)

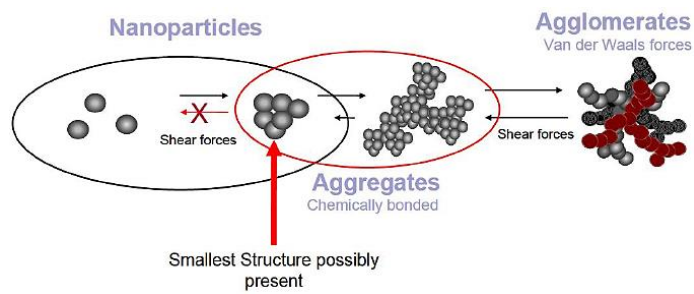


Figura 7.3 Presenza di aggregati ed agglomerati nella TiO₂ [4]

L'analisi morfologica sulla DT51 rivela nanoparticelle di dimensione media confrontabile con quella di P25. Anche in questo caso le nanoparticelle formano aggregati, ma con dimensioni di un ordine di grandezza superiore rispetto a P25, che vanno dai 100 nm fino ad oltre 1 μm (Fig. 7.2c,d).

Il TiO_2 a più alta area superficiale (G5) presenta agglomerati di nanoparticelle di varie dimensioni, sia di circa 200 nm sia micrometrici, con una struttura compatta (tipo "lampone" [5]). Le nanoparticelle risultano più piccole rispetto a quelle di P25 e DT51 (Fig. 7.2e,f), d'altronde i cristalliti di G5 hanno dimensioni di circa 10 nm.

7.1.2 Caratterizzazione termica

7.1.2.1 Analisi TG-DSC

Poiché la polvere commerciale G5 CristalACTiV™ ha LOI ("Loss On Ignition", ovvero la perdita al fuoco) a 1000 °C pari al 16 wt% da scheda del prodotto [6], questa polvere è stata caratterizzata mediante analisi TG-DSC per determinare la quantità d'acqua adsorbita e la quantità di organico presente. Le prove sono state condotte in aria da temperatura ambiente fino a 800 °C. Le polveri P25 e DT51 hanno, invece, LOI (a 1000 °C) rispettivamente ≤ 2.0 wt% [7] e ~ 3.5 wt% [8]; le impurezze presenti sono, quindi, state considerate trascurabili e tali polveri non sono state sottoposte alla medesima caratterizzazione.

La curva TG (Fig. 7.4) mostra una perdita di peso in aria pari al 14% a 800 °C, in accordo con quanto riportato nella scheda del prodotto. L'iniziale perdita di peso è dovuta all'evaporazione delle molecole di acqua adsorbite nella polvere, come confermato dal picco endotermico della DSC a ~ 100 °C [9]. La perdita di peso continua nell'intervallo 150-400 °C, accompagnata da un picco esotermico, potrebbe essere dovuta alla decomposizione in aria di composti organici presenti nella polvere [9,10]. Si osserva, inoltre, a 260 °C un lieve effetto endotermico, causato probabilmente dal desorbimento di CO_2 . A partire da 400 °C non si registrano perdite di massa in TG, ma vi è la comparsa di un segnale endotermico fino a 800 °C in DSC che rappresenta la transizione di fase anatasio – rutilo, caratterizzata da un processo esente da perdita di massa [9,11].

Dall'analisi si è individuato che a temperature inferiori ai 150 °C (temperatura raggiungibile dal sistema CSP) la perdita di peso è dovuta all'allontanamento delle molecole di acqua adsorbite dalla polvere. Trasformazioni riconducibili alla frazione di

organico avvengono a temperatura più alta e rappresentano una piccola percentuale delle perdite in peso. Si è scelto quindi di non effettuare un pre-trattamento sulla polvere commerciale.

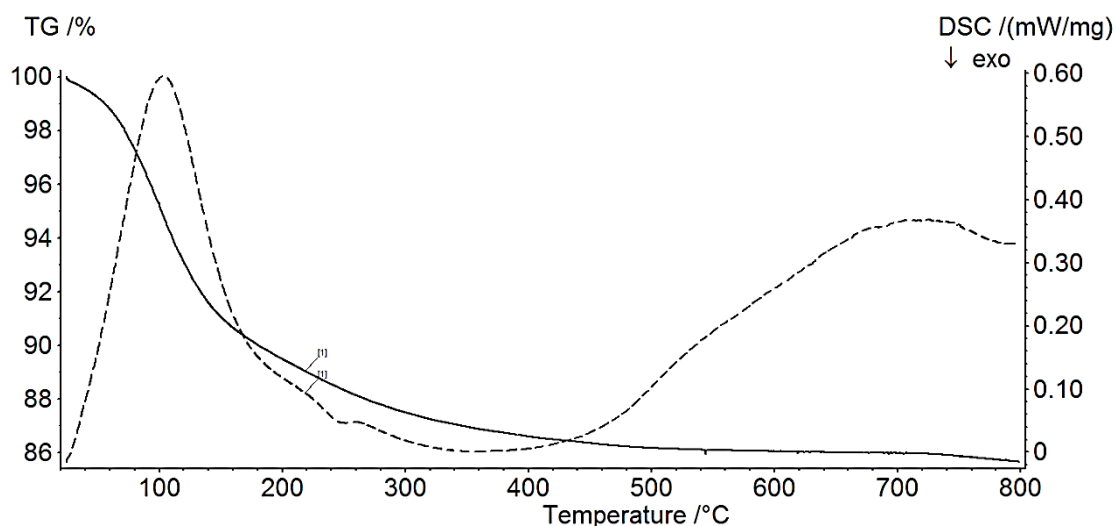


Figura 7.4 Analisi TG-DSC di TiO₂ G5

L'analisi TG-DSC è stata eseguita anche sul poli(metilmetacrilato-co-etilenglicole dimetacrilato) per valutarne la stabilità termica (Fig. 7.5).

Si registra con la TG una perdita di peso iniziale di pochi punti percentuali, probabilmente dovuta all'allontanamento delle molecole di acqua adsorbite sulla superficie poiché il polimero in esame è igroscopico; in corrispondenza nella curva DSC è riportato un piccolo segnale endotermico. In DSC nell'intervallo 120-150 °C si osserva un segnale riconducibile alla transizione vetrosa del polimero; sebbene non sia facilmente distinguibile, T_g si può stimare ~140 °C. La degradazione inizia a 250 °C e termina entro i 400 °C, dove la curva TG segna una perdita in peso del 100%; in accordo, la curva DSC presenta un netto picco endotermico. A 400 °C il polimero è completamente degradato in prodotti volatili, che si suppone, essendo in ambiente ossidante, siano composti dovuti alla depolimerizzazione della catena polimerica, CO₂ e H₂O.

Infatti, da letteratura [12], la degradazione termica del polimetilmetacrilato (in forma abbreviata PMMA), sia in assenza che in presenza di ossigeno, è determinata dalla depolimerizzazione risultante in una significativa perdita di peso. A temperature al di sotto dei 220 °C, O₂ esercita un effetto stabilizzante e protegge il PMMA dalla depolimerizzazione, mentre a temperature più elevate la scissione della catena polimerica avviene più rapidamente rispetto alla degradazione termica in N₂. In assenza di O₂

PMMA è stabile fino a 330 °C per 15 minuti, quindi aumentando il tempo degrada esclusivamente a monomero. In presenza di O₂, invece, PMMA è stabile fino a 220 °C ed al di sopra di questa temperatura forma innanzitutto un liquido viscoso ed in seguito perde peso formando il monomero, altri composti volatili, CO₂ e H₂O [12].

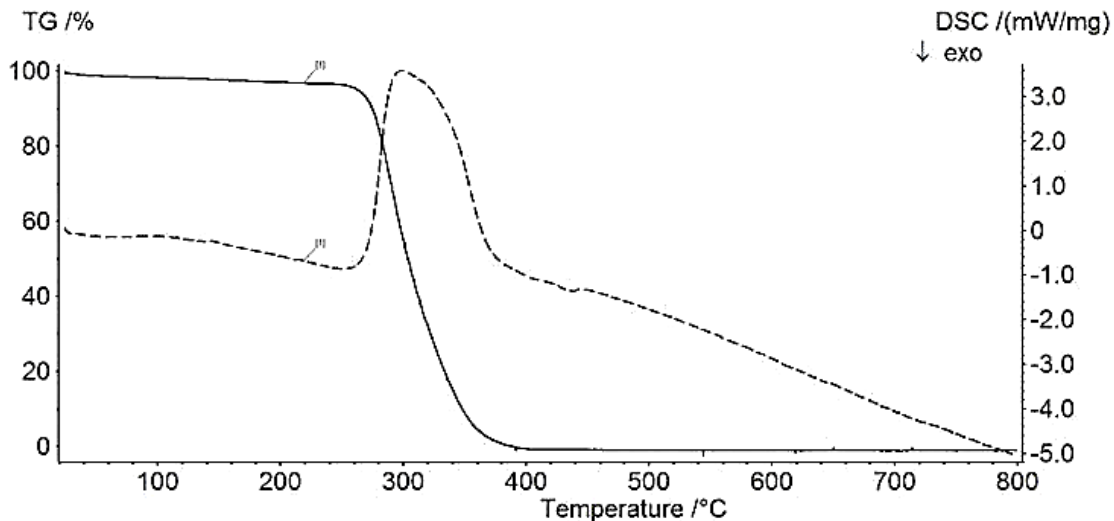


Figura 7.5 Analisi TG-DSC di poli(metilmetacrilato-co-etilenglicole dimetacrilato)

7.1.2.2 Analisi dilatometrica

Come riportato nel capitolo 4, l'anatasio generalmente inizia a trasformarsi irreversibilmente nella fase rutilo in aria a ~600 °C; tuttavia, vengono riportate temperature di transizione che variano nell'intervallo 400-1200 °C, poiché la cinetica della trasformazione di fase dipende da numerosi parametri relativi alla natura del materiale [13]. La letteratura [14,15] riporta che, dopo CSP, vengono effettuati cicli termici per finalizzare la sinterizzazione del materiale (es. BaTiO₃, Y₂O₃-stabilizzato con ZrO₂). Sono quindi state effettuate prove di dilatomatria per determinare il comportamento delle diverse tipologie di TiO₂ in funzione della temperatura ed ottenere informazioni sulla temperatura alla quale iniziano la contrazione e la transizione di fase.

In figura 7.6 sono riportate le curve dilatometriche relative alla P25 (80% anatasio – 20% rutilo, s.s.a.= 50 m²/g) e alla DT51 (100% anatasio, s.s.a.= 90 m²/g) trattate in rampa di temperatura fino a 700 °C per due cicli termici in successione. Il primo ciclo termico sul campione di P25 causa un ritiro lineare superiore al 9%. La trasformazione anatasio – rutilo comporta una contrazione volumetrica dell'8% [13]. Perciò, se la variazione dimensionale del campione fosse dovuta esclusivamente alla trasformazione di fase, considerando la quantità iniziale di anatasio, approssimativamente si sarebbe

potuta registrare una contrazione lineare al massimo pari a 6.4%. Si suppone quindi che nel primo ciclo termico siano sovrapposti la densificazione della fase anatasio e l'inizio della conversione a rutilo. Inoltre vi è un effetto evidente dell'adsorbimento di H₂O sulla polvere, che viene rilasciata (disidratazione) durante l'analisi. Lo stesso campione sottoposto al secondo ciclo termico si ritira di un ulteriore 3%; in questo caso il ritiro ha inizio a temperature più elevate (T ~ 580 °C) ed è attribuibile alla trasformazione a rutilo ed alla sua densificazione. La figura 7.7 riporta, oltre alle prove sopra descritte, le curve relative a campioni di P25 commerciale riscaldati fino a 500 °C e 580 °C, poi mantenuti in isoterma per 2 h. I campioni nel tratto in rampa di riscaldamento mostrano andamenti simili a quanto visto col primo ciclo termico a 700 °C, facendo registrare un ritiro < 1% a 500 °C e ~2% a 580 °C. Il tratto delle curve che corrisponde al mantenimento in isoterma ha pendenza (ovvero velocità di ritiro) minore, in particolare per il campione a 500 °C. I campioni mantenuti a 500 °C e 580 °C continuano comunque a ritirare e raggiungono una contrazione complessiva, rispettivamente, di poco superiore a 2% e a 7%.

Il campione di DT51 sottoposto a due cicli termici in successione a 700 °C (Fig. 7.6) inizia a ritirarsi a temperature più alte ed in misura inferiore rispetto a P25: mentre P25 con il primo ciclo ritira oltre il 9%, DT51 ritira solo del 3% e quasi nulla nel secondo ciclo termico. Si ipotizza, quindi, che la trasformazione di fase anatasio – rutilo nella DT51 sia limitata o ritardata.

L'andamento delle curve dei campioni di G5 (100% anatasio, s.s.a.= 370 m²/g), sottoposti a riscaldamento fino a 700 °C, differisce notevolmente da quanto visto con DT51 (Fig. 7.8). In generale, i campioni di G5 presentano un ritiro complessivo maggiore rispetto a DT51 (8-9% vs. 3%), ma simile a P25 che ritira non per densificazione, ma per trasformazione di fase del materiale (Fig. 7.6). Le curve ottenute da campioni di G5 pressati a 120 MPa e 500 MPa hanno andamenti simili; tuttavia si può notare l'influenza della pressione: a causa del riarrangiamento maggiore di particelle inizialmente meno impacchettate, G5 pressata a 120 MPa ritira maggiormente fino a T~580 °C, dove la pendenza della curva del campione pressato a 500 MPa diventa più spiccata. Infatti, con campioni analoghi riscaldati a 500 °C e mantenuti a questa temperatura per 2 h si registra un maggior ritiro per il campione pressato a pressione inferiore (Fig. 7.9). A 700 °C i campioni pressati a 120 MPa e 500 MPa presentano, rispettivamente, un ritiro complessivo di ~8% e ~9%, determinando una maggiore contrazione finale del campione G5-500 MPa. Il campione di DT51 pressato a 80 MPa, nonostante la minor pressione applicata, ritira meno fin dall'inizio rispetto al campione di

G5-120 MPa in virtù di una maggiore dimensione delle particelle e quindi di un migliore impacchettamento iniziale (Fig. 7.8).

Infatti, confrontando le curve dilatometriche ottenute con i campioni di P25, a bassa temperatura (500 °C), dove la trasformazione è probabilmente nulla o trascurabile, il ritiro è proporzionale all'area superficiale: P25, la tipologia a più bassa s.s.a., è la più refrattaria a ritirare, mentre G5, che ha un'altissima s.s.a., mostra un maggior ritiro. Ad alte temperature invece, si nota che la TiO₂ mista anatasio/rutilo raggiunge una densificazione maggiore a 700 °C rispetto alle altre due tipologie, probabilmente dovuta ad una maggiore trasformazione dell'anatasio in rutilo (Fig. 7.10).

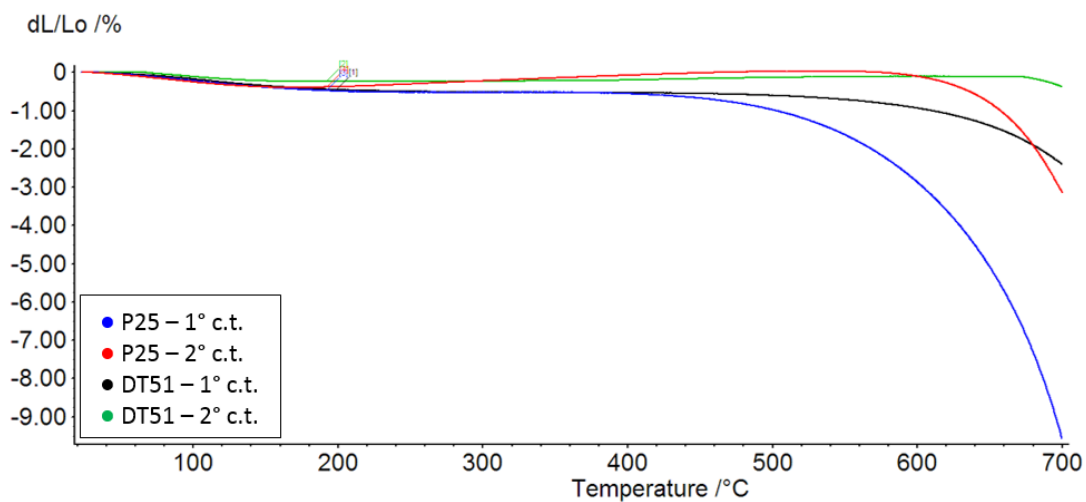


Figura 7.6 Dilatometria su campioni di TiO₂ P25 e TiO₂ DT51 (P=80 MPa): due cicli termici di riscaldamento fino a 700 °C in successione

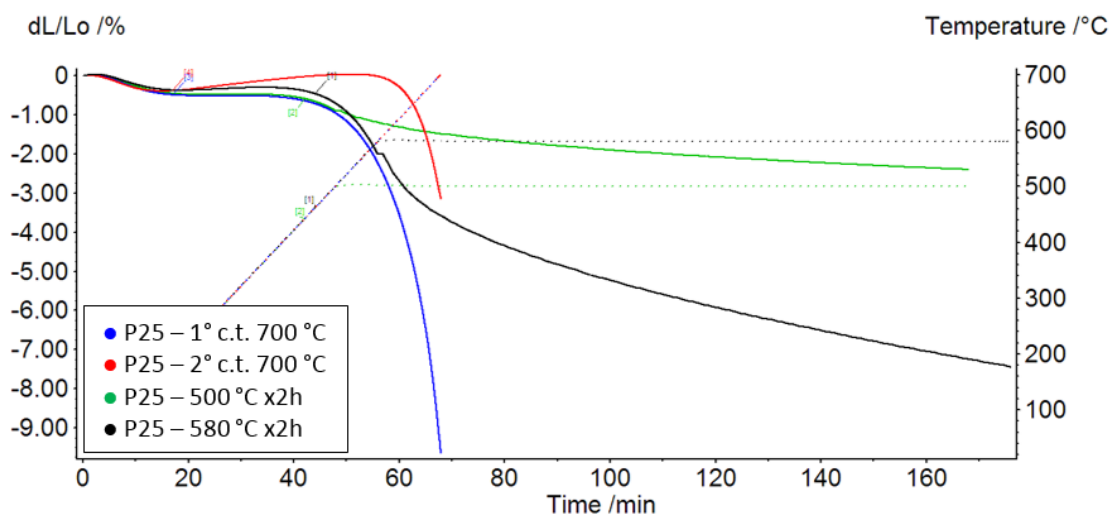


Figura 7.7 Dilatometria su campioni di TiO₂ P25 (P=80 MPa): due cicli termici di riscaldamento fino a 700 °C in successione, riscaldamento e mantenimento a 500 °C per 2h e a 580 °C per 2h

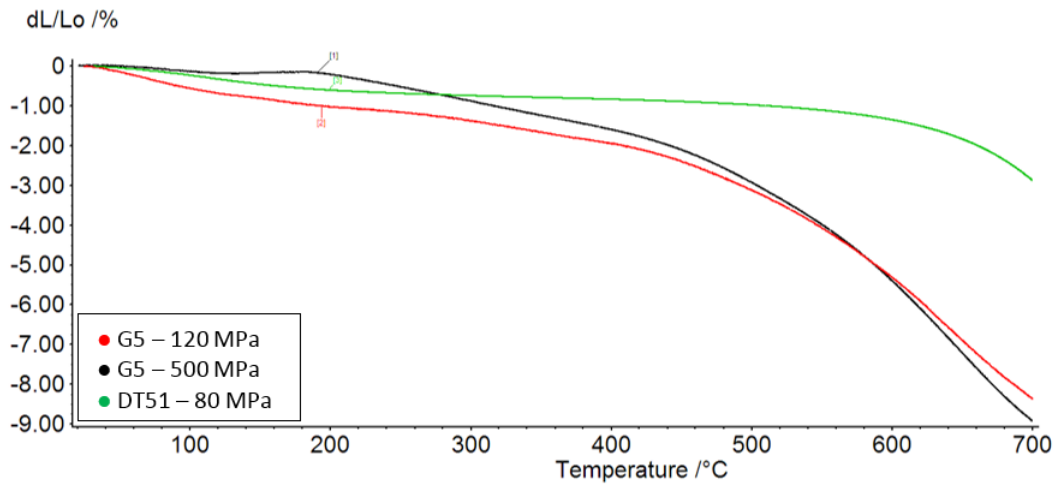


Figura 7.8 Dilatometria di campioni di TiO_2 DT51 (P=80 MPa) e G5 (P=120, 500 MPa): riscaldamento fino a 700 °C

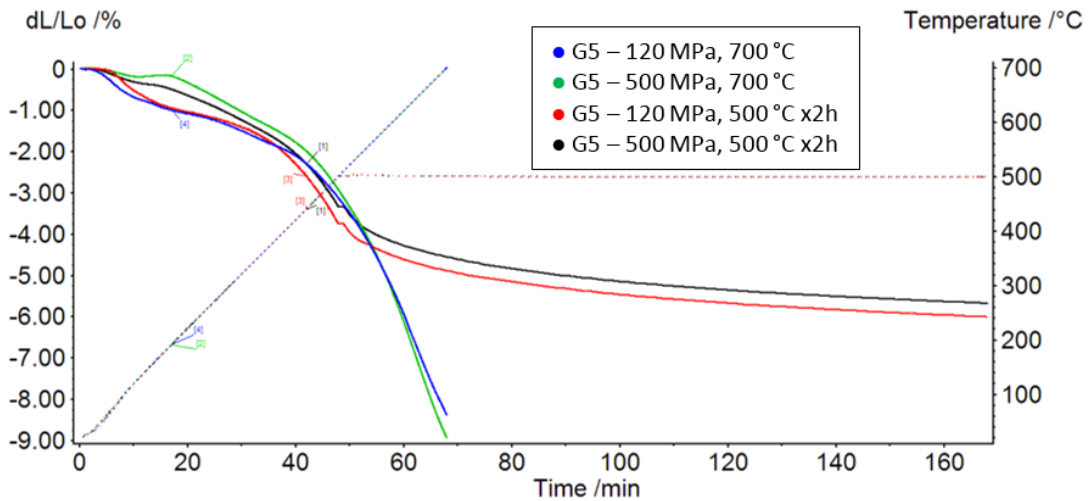


Figura 7.9 Dilatometria su campioni di TiO_2 G5 (P=120 MPa, 500 MPa): riscaldamento fino a 700 °C, riscaldamento e mantenimento a 500 °C per 2h

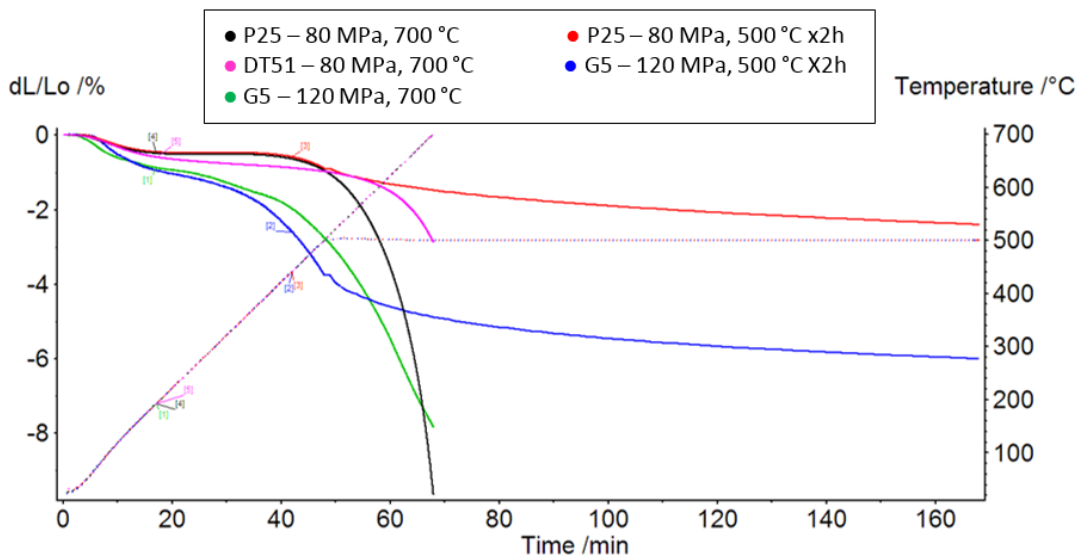


Figura 7.10 Dilatometria di campioni di G5 (P=120 MPa), TiO_2 P25 e TiO_2 DT51 (P=80 MPa): riscaldamento fino a 700 °C, riscaldamento e mantenimento a 500 °C per 2h

Per valutare le percentuali di conversione reale, i campioni sottoposti a dilatomatria sono stati caratterizzati mediante XRD.

7.1.3 Caratterizzazione cristallografica

I campioni, dopo dilatomatria (vedi Paragrafo 7.1.2), sono stati caratterizzati per diffrazione dei raggi X. Sono state determinate mediante metodo RIR [16] le percentuali reali di conversione della fase anatasio alla fase rutilo: I/Ic del rutilo = 3.6 PDF#78-1508; I/Ic dell'anatasio = 4.89 PDF#73-1764. (Tabella 7.1). Il metodo ha un errore del 5% circa.

Tabella 7.1 Analisi XRD dei campioni sottoposti a dilatomatria

	P25-80 MPa 1° c.t. (700°C)	P25-80 MPa 2° c.t. (700°C)	DT51-80 MPa 1° c.t. (700°C)	DT51-80 MPa 2° c.t. (700°C)	P25-80 MPa (500°C x 2h)	P25-80 MPa (580°C x 2h)	G5-120 MPa (500°C x 2h)	G5-500 MPa (500°C x 2h)	G5-120 MPa (700°C)	G5-500 MPa (700°C)
Anatasio (%)	43	29	100	100	76	59	100	100	> 95 anatasio + fasi spurie (non riferibili a rutilo)	
Rutilo (%)	57	71	0	0	24	41	0	0		

La TiO₂ P25 commerciale ha un rapporto in peso anatasio/rutilo approssimativamente 80/20. A seguito delle prove di dilatomatria sia a più bassa temperatura (500-580 °C) che a 700 °C, in questa tipologia di polvere si registra la conversione dell'anatasio in rutilo. In DT51, sottoposta alle stesse condizioni, non avviene invece la trasformazione. I campioni di G5 analizzati a 500 °C presentano la sola fase anatasio, mentre nei campioni riscaldati a 700 °C, indipendentemente dalla pressione applicata, la caratterizzazione XRD rivela la presenza di anatasio e di una fase che non è stata riconosciuta né come anatasio né come rutilo.

Pertanto, si può ipotizzare che il rutilo presente nella TiO₂ P25 favorisca la transizione di fase ed i campioni si densifichino maggiormente in quanto alla contrazione del materiale causata dal trattamento in temperatura si somma quella della trasformazione di fase. Nelle tipologie di TiO₂ costituite da pura fase anatasio, invece, la transizione è limitata/ritardata e anche ad alte temperature si hanno percentuali di rutilo nulle o non rilevabili.

7.2 Studio e ottimizzazione delle variabili di processo

7.2.1 Caratterizzazione strutturale e densità

In seguito alla messa a punto sul materiale di riferimento, la procedura così definita è stata applicata sulla TiO₂. Per la prima volta questo materiale è stato sottoposto alla tecnica CSP, perciò nel lavoro si è cercato di definire ed ottimizzare le variabili di processo. La Tabella 7.2 riporta le variabili investigate e le densità ottenute.

Tabella 7.2 Composizione, variabili di processo e densità dei campioni di TiO₂ verdi (Tv) e ottenuti mediante CSP (Ts, Ta). *errore 5%

Sigla campione	Polveri	Solvente	Condizioni di processo				d* %
			stampo	T °C	P MPa	t min	
CS_Tv1	DT51	-	T _{ambiente}	-	500	-	50
CS_Tv2	P25	-	T _{ambiente}	-	500	-	50
CS_Tv3	G5	-	T _{ambiente}	-	500	-	51
CS_Ts1	DT51	20 wt% sosp. nano TiO ₂	150 °C	150	500	30	53
CS_Ts2	P25	20 wt% sosp. nano TiO ₂	150 °C	150	500	30	55
CS_Ts3	DT51 + P25 (60/40)	20 wt% sosp. nano TiO ₂	150 °C	150	500	30	50
CS-Ta1	DT51	20 wt% acido acetico 1 M	150 °C	150	500	30	60
CS-Ta2	DT51	20 wt% acido acetico 1 M	150 °C	150	250	30	53
CS-Ta3	DT51	20 wt% H ₂ O deionizzata	150 °C	150	500	30	59
CS-Ta4	P25	20 wt% acido acetico 1 M	150 °C	150	500	30	62
CS-Ta5	P25	20 wt% acido acetico 1 M	150 °C	150	250	30	54
CS-Ta6	P25	20 wt% H ₂ O deionizzata	150 °C	150	500	30	60
CS-Ta7	DT51 + P25 (60/40)	20 wt% acido acetico 1 M	150 °C	150	500	30	56
CS-Ta8	DT51	60 wt% acido acetico 1 M	150 °C	150	500	30	57
CS-Ta9	DT51	60 wt% acido acetico 1 M	T _{ambiente}	9 °C/min, 150	500	t _{rampa} + 30	56
CS-Ta10	G5	60 wt% acido acetico 1 M	T _{ambiente}	9 °C/min, 150	500	t _{rampa} + 30	68
CS-Ta11	G5	60 wt% H ₂ O deionizzata	T _{ambiente}	9 °C/min, 150	500	t _{rampa} + 30	68
CS-Ta12	G5	180 wt% H ₂ O deionizzata	T _{ambiente}	9 °C/min, 150	500	t _{rampa} + 30	67

Nota: il termine “solvente” è da definizione di letteratura, ma è da intendersi come una fase liquida attivante che interagisce solo superficialmente con il TiO₂, che è un solido insolubile in acqua.

I campioni CS_Tv1, CS_Tv2 e CS_Tv3 “verdi”, cioè ottenuti senza incrementare la temperatura, hanno una densità relativa di circa il 50%, indipendentemente dal tipo di polvere di TiO₂ e dalla sua superficie specifica, in virtù dell’alta pressione applicata (500 MPa). Non è da trascurare il fatto che le tre polveri presentano agglomerati micrometrici e sub-micrometrici (Fig. 7.2) e che le polveri fini tendono ad impacchettarsi peggio di quelle grossolane, generando verdi con densità inferiori.

Con lo studio sullo ZnO si è potuto osservare come la temperatura iniziale dello stampo influisca sulla sinterizzazione del materiale (Cap. 6); tuttavia numerosi sono i casi riportati in letteratura di materiali sinterizzati mediante CSP preriscaldando lo stampo di acciaio [17,18], riducendo così i tempi del processo di sinterizzazione del materiale ceramico. Pertanto, si è scelto di operare sia con lo stampo preriscaldato che con la rampa di riscaldamento.

La tecnica CSP applicata alle miscele polvere – solvente ha permesso di ottenere campioni con diametro di 0.8 mm ed altezza di 3-5 mm. In funzione delle polveri e dei solventi utilizzati sono stati ottenuti campioni visibilmente diversi.

La sospensione nanoparticellare di TiO₂ genera i campioni (CS_Ts1, CS_Ts2, CS_Ts3) con le caratteristiche strutturali peggiori e le densità relative più basse ($\leq 55\%$ di quella teorica), statisticamente simili alle densità dei verdi tenendo conto di un errore del 5% nella misura della densità. In particolare, il campione CS_Ts3 costituito dalla miscela DT51 e P25 si sgretola facilmente e la densità relativa è solo il 50% di quella teorica (Tabella 7.2).

Addizionando le polveri DT51 e P25 o la loro miscela con un 20% p/p di una soluzione di acido acetico 1 M o H₂O deionizzata ed impiegando analoghe condizioni di processo (150 °C, 500 MPa) sono stati ottenuti campioni maggiormente densificati (densità relativa $\geq 56\%$), che continuano però a sgretolarsi. Dalle misure di densità assoluta, i campioni CS_Ta1 (Fig. 7.11) e CS_Ta4 hanno le densità più alte, comprese nell’intervallo 60-61% (Tabella 7.2). Il campione CS_Ta7 preparato dalla miscela di DT51 e P25 presenta ancora caratteristiche strutturali peggiori e densità inferiore (pari a 56% della teorica) rispetto a CS_Ta1 (Fig. 7.11) e CS_Ta4, analogamente a quanto visto usando come solvente la sospensione (Tabella 7.2). Pertanto, la miscela di DT51 e P25 in rapporto ponderale 60/40, preparata per migliorare l’impacchettamento delle polveri variando la distribuzione dimensionale degli aggregati, contenente DT51 costituita dalla sola fase anatasio con aggregati micrometrici e P25 con aggregati < 200 nm, ha in realtà

peggiorato il risultato finale. Questo risultato può essere attribuito ad una scarsa omogeneizzazione delle due polveri miscelate a secco.

Utilizzando come solvente acqua deionizzata anziché acido acetico 1 M, si sono ottenuti campioni (CS_Ta3 e CS_Ta6) confrontabili per aspetto, caratteristiche strutturali e densità agli analoghi ottenuti con acido acetico (CS_Ta1 e CS_Ta4). Agendo invece sulla pressione, dimezzandola (250 MPa) i campioni ottenuti CS_Ta2 e CS_Ta5 presentano una densità più bassa, nell'intervallo 53-54%, che corrisponde ad una diminuzione del 6-7% rispetto ai campioni con uguale composizione sinterizzati a 500 MPa (Tabella 7.2).

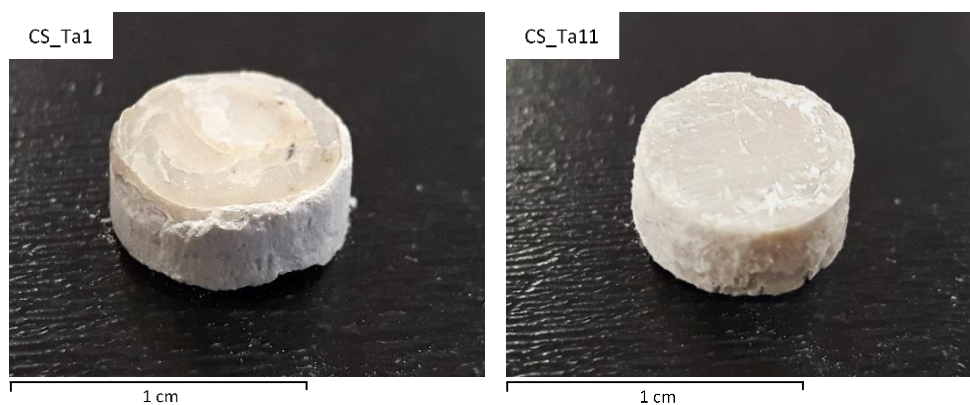


Figura 7.11 Campioni di TiO₂ ottenuti mediante CSP

Nel campione CS_Ta8 è stato addizionato un quantitativo maggiore di solvente; infatti, se il solvente ha la funzione di attivare la superficie, teoricamente deve essere in quantità tale da rivestire totalmente la superficie. Prendendo come riferimento nuovamente lo ZnO (area superficiale = 12 m²/g) [19], questo è stato miscelato con un 20% p/p di soluzione acquosa di acido acetico 1 M, in largo eccesso rispetto al quantitativo necessario per coprire la superficie. Analogamente la polvere DT51 (area superficiale ~ 90 m²/g) è stata miscelata in questo caso con 60% p/p di soluzione acquosa di acido acetico 1 M, in eccesso rispetto all'area superficiale, ma il campione CS_Ta8 non ha presentato miglioramenti, né come struttura né come densità (Tabella 7.2).

Pertanto in condizioni di preriscaldamento dello stampo con le polveri DT51 e P25 le densità relative non superano il 60% di quella teorica.

La miscela (DT51 + 60% p/p di soluzione acquosa di acido acetico 1 M) è stata sottoposta a CSP inserendo la polvere nello stampo a temperatura ambiente, poi riscaldando con una rampa di 9 °C/min fino a 150 °C. Il campione ottenuto, CS_Ta9, ha un aspetto traslucido, indice di un'avvenuta sinterizzazione, ed una minore tendenza a

sgretolarsi; tuttavia, nelle superfici esterne il campione tende a sfaldarsi e la densità relativa risulta pari al 56% di quella teorica, ovvero simile a quella del campione CS_Ta8 (Tabella 7.2).

Utilizzando una diversa tipologia di TiO₂ costituita di sola fase anatasio (G5) e con un'altissima area superficiale (~370 m²/g) è stato ottenuto un incremento della densificazione. Miscelando la G5 con un 60% p/p di una soluzione acquosa di acido acetico 1 M, che secondo il calcolo teorico ricopre tutta la superficie della polvere, è stato ottenuto il campione CS_Ta10 con superficie traslucida, ben consolidato e con bordi netti e regolari. CS_Ta10 presenta proprietà strutturali migliori rispetto agli altri materiali prodotti poiché non si sgretola neanche al taglio. Dalle misure di densità assoluta, sia con il metodo geometrico che con quello basato sul principio di Archimede, si ottiene una densità relativa pari al 68% della densità teorica (3.9 g/cm³) (Tabella 7.2).

Risultati analoghi sono stati ottenuti utilizzando H₂O deionizzata, aggiunta alle polveri nel quantitativo minimo per ricoprirne la superficie (CS_Ta11) (Fig. 7.11) o in eccesso (CS_Ta12) (Tabella 7.2). Pertanto il fattore discriminante per il CSP della TiO₂ è la superficie specifica della polvere di TiO₂.

7.2.2 Caratterizzazione microstrutturale

Le superfici di frattura di tutti i materiali ottenuti sono state studiate con un microscopio elettronico ad emissione di campo (FE-SEM) per valutare le modificazioni strutturali in funzione della tipologia di TiO₂, del solvente e delle condizioni di processo.

In tutti i campioni ottenuti mediante CSP si osserva la presenza di mesoporosità (Fig. 7.12 e 7.14). Inoltre, nei campioni CS_Ts1, CS_Ts2 e CS_Ts3, ottenuti miscelando le polveri con la sospensione nanoparticellare di TiO₂, è visibile anche la presenza di macroporosità. La loro microstruttura appare costituita da agglomerati micrometrici di nanoparticelle, rispecchiandone l'organizzazione osservata nelle polveri commerciali (Paragrafo 7.1.1); tra gli agglomerati rimane un'elevata frazione di vuoti micro- e sub-micrometrici. Le dimensioni delle particelle sono circa le stesse della polvere commerciale; tuttavia, è difficile stabilire se sia avvenuta la formazione di colli di sinterizzazione in quanto i campioni CS_Ts1 e CS_Ts3 presentano un aspetto amorfo, tipico della sospensione colloidale essiccata. Questo aspetto è meno evidente nel campione CS_Ts2 a causa della diversa agglomerazione della polvere P25 (Fig. 7.12). In letteratura [14,15,20] è riportato come i campioni che dopo CSP presentano un aspetto

amorfo della microstruttura simile a Cs_Ts1 e Cs_Ts3 vengano trattati termicamente per completare la sinterizzazione, variando la temperatura utilizzata nell'intervallo 700-1200 °C. Nel presente caso per evitare la trasformazione in rutilo, come evidenziato dalle prove dilatometriche e dai raggi X (Paragrafi 7.1.2.2 e 7.1.3), i campioni sono stati trattati a 550 °C per 3 h. Dopo trattamento questi campioni presentano una microstruttura priva di amorfo nei bordi di grano. I grani hanno ancora dimensioni nanometriche, tranne in alcune zone localmente meno dense del campione, dove si osserva la presenza di grani con dimensioni maggiori, dell'ordine dei 100-200 nm. Anche dopo il trattamento a più alta temperatura non si notano colli di sinterizzazione tra le particelle, con un disomogeneo accrescimento dei grani in piccoli cluster (Fig. 7.13).

Nelle micrografie FE-SEM dei campioni CS_Ta1 e CS_Ta4 (Fig. 7.14), i materiali risultano costituiti da agglomerati di nanoparticelle, più impacchettati rispetto ai campioni ottenuti usando la sospensione nanoparticellare (CS_Ts1 e CS_Ts2), ma comunque con un'elevata porosità. Le nanoparticelle, che non presentano zone amorfe nel bordo di grano, sembrano più adese e si osservano alcuni colli di sinterizzazione. Utilizzando la soluzione acquosa di acido acetico 1 M (CS_Ta1 e CS_Ta4) o l'acqua deionizzata (CS_Ta3 e CS_Ta6) non si riscontrano differenze microstrutturali (Fig. 7.14).

I campioni CS_Ta2 e CS_Ta5, prodotti dimezzando la pressione a 250 MPa, presentano anch'essi una microstruttura a grana fine, ma con una minore adesione tra le particelle e una limitata formazione di colli di sinterizzazione, mentre maggiore è la porosità (Fig. 7.14).

Nelle microstrutture dei campioni CS_Ta8 e CS_Ta9 (Fig. 7.14), ottenuti miscelando la polvere di TiO₂ con un maggior quantitativo della soluzione acquosa di acido acetico 1 M (60% p/p), gli agglomerati della polvere iniziale sono meno visibili, con l'adesione tra le particelle e la formazione di colli di sinterizzazione; tuttavia, la porosità resta elevata.

Le superfici di frattura dei campioni ottenuti con G5, TiO₂ a più alta superficie specifica (CS_Ta10, CS_Ta11 e CS_Ta12, Fig. 7.14) sono piane, prive di macropori e senza gli agglomerati presenti nella polvere commerciale. La microstruttura è costituita da nanoparticelle di dimensioni maggiori di quelle nella polvere di partenza (< 10 nm), ben adese le une alle altre grazie all'abbondante formazione di colli di sinterizzazione. Questi materiali presentano una struttura visibilmente più compatta degli altri campioni ottenuti mediante CSP. Osservando le micrografie dei campioni CS_Ta10, CS_Ta11 e

CS_Ta12 (Fig. 7.14), non si riscontrano differenze microstrutturali in funzione del solvente utilizzato (acido acetico 1 M o H₂O deionizzata) o del suo contenuto (60% p/p o 180% p/p di H₂O deionizzata).

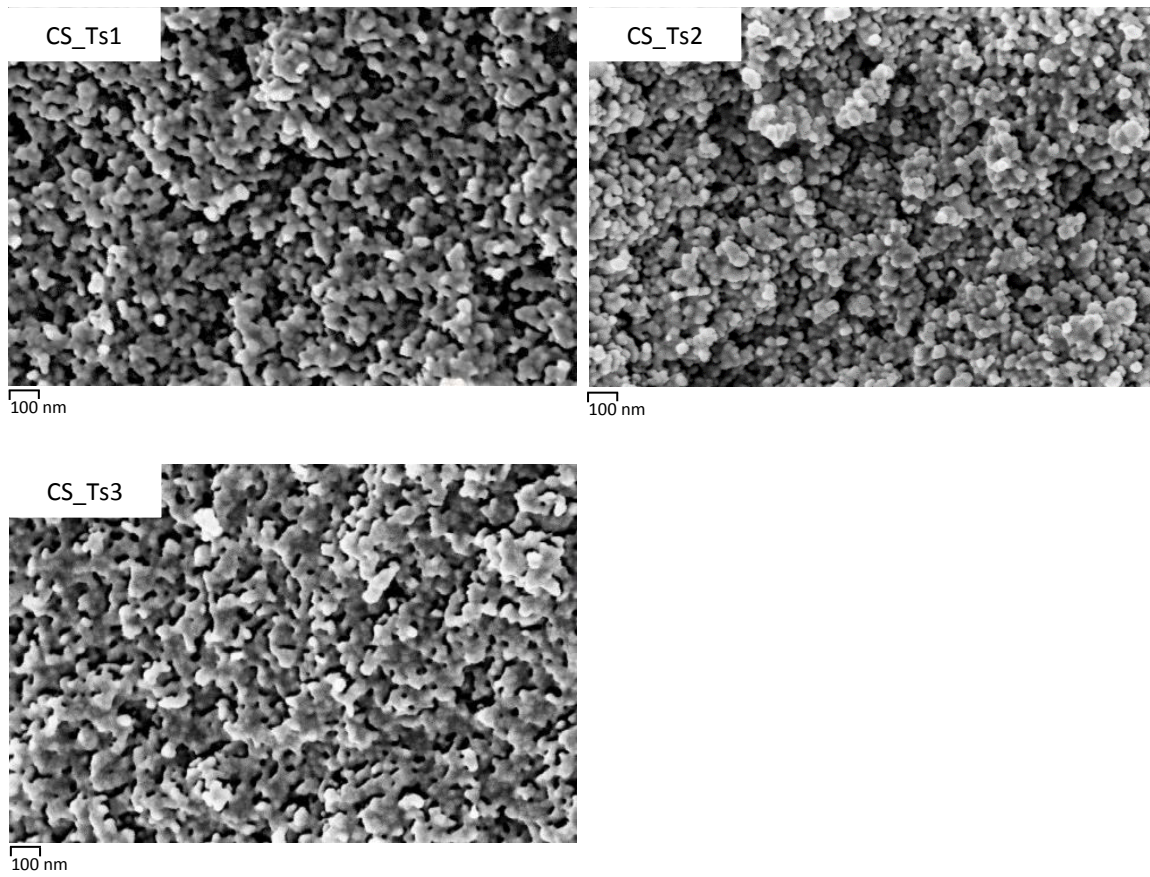


Figura 7.12 Analisi FE-SEM dei campioni di TiO₂ ottenuti usando come solvente la sospensione colloidale

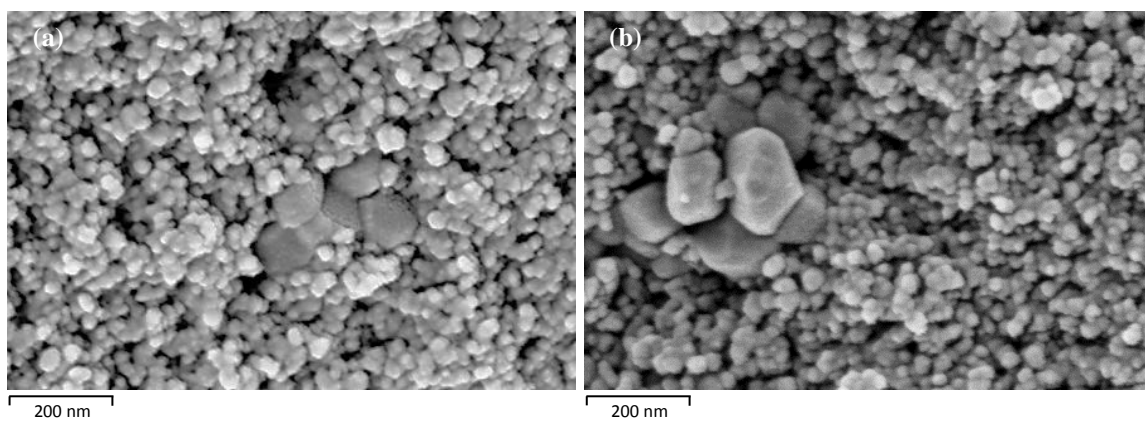
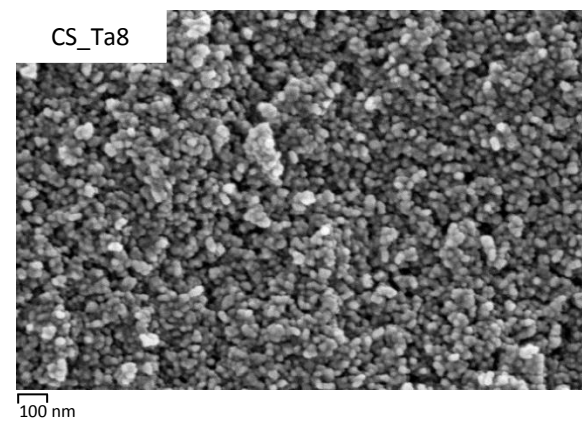
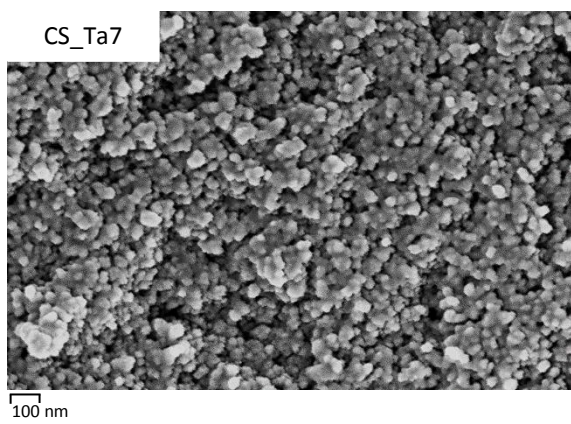
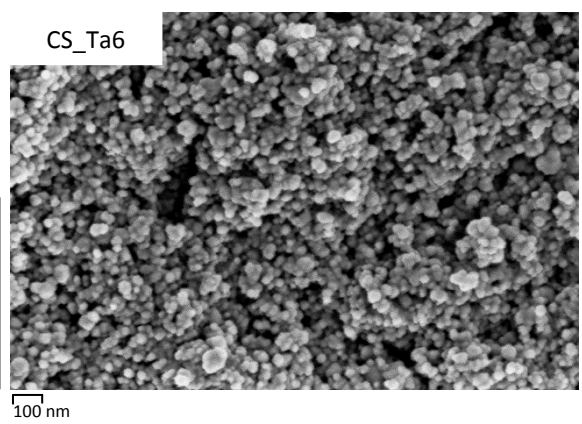
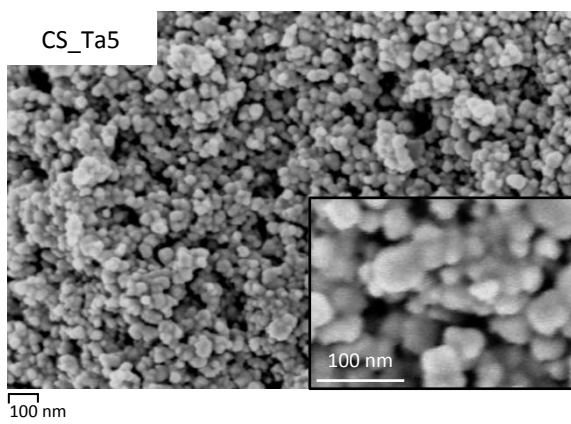
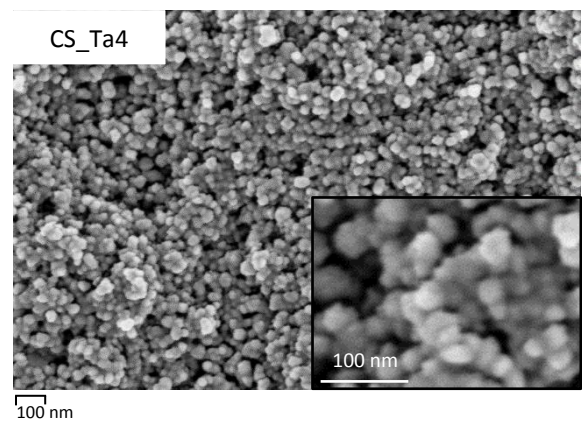
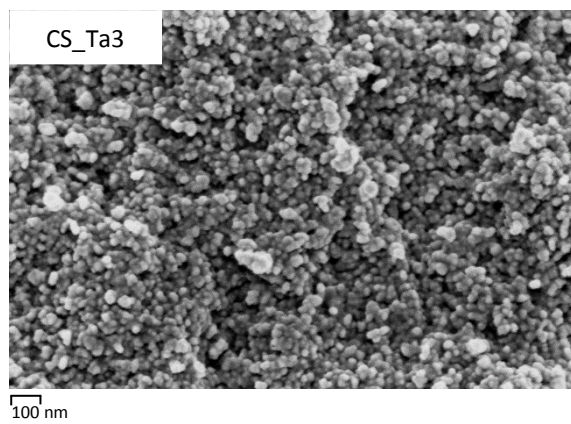
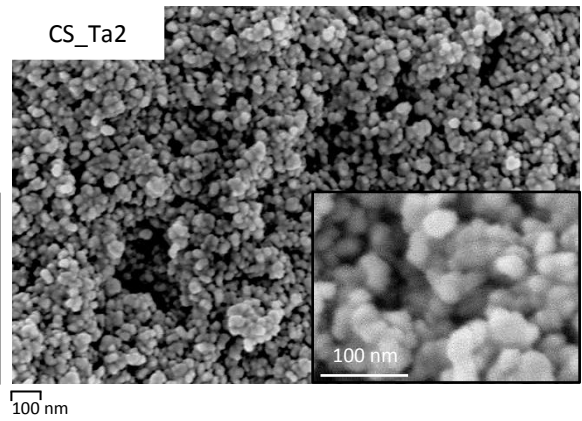
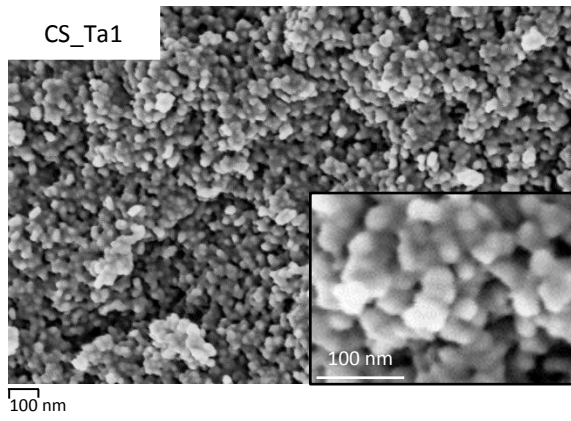


Figura 7.13 Analisi FE-SEM dei campioni (a) CS_Ts1 e (b) CS_Ts3 dopo trattamento a 550 °C per 3 h



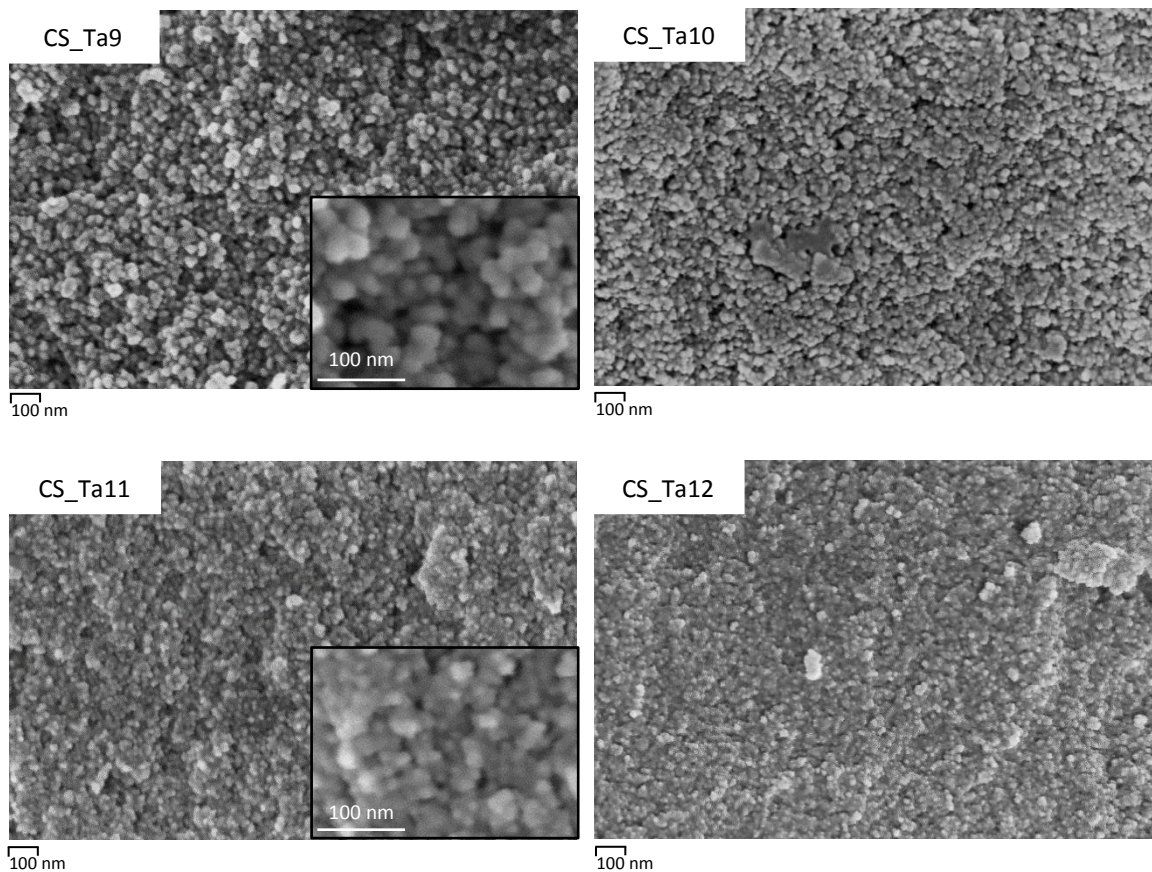


Figura 7.14 Analisi FE-SEM dei campioni di TiO_2 a differenti ingrandimenti ottenuti usando come solvente acido acetico 1 M o acqua deionizzata

E' stato scelto come riferimento sul quale effettuare le caratterizzazioni il campione CS-Ta11, tenuto conto che la sua preparazione utilizza come solvente un quantitativo minimo di acqua deionizzata.

Confrontando le micrografie del campione CS-Ta11 e del campione "verde" di G5 (CS-Tv3) si osservano microstrutture differenti (Fig. 7.15).

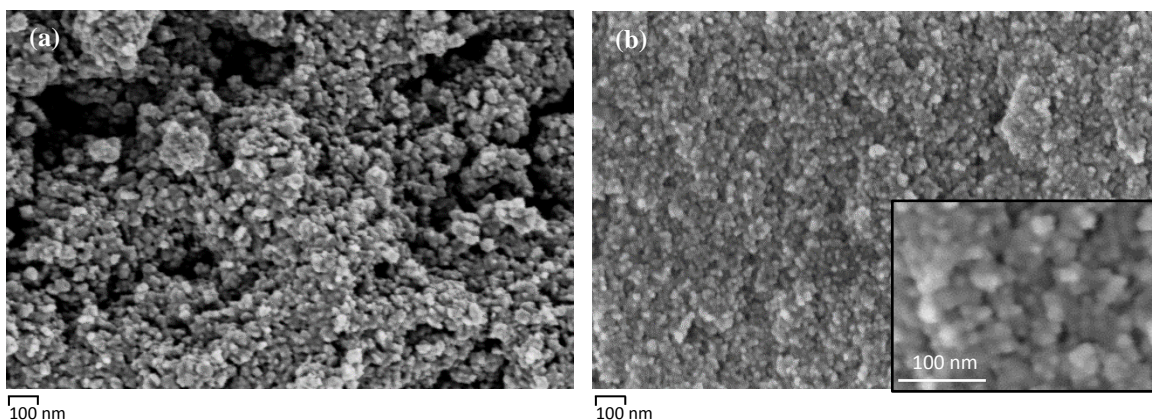


Figura 7.15 Analisi FE-SEM dei campioni (a) CS-Tv3 e (b) CS-Ta11

La polvere di G5, sottoposta ad una pressione uniassiale di 500 MPa a temperatura ambiente, ha una struttura poco compatta, costituita da agglomerati di particelle separati da ampi pori. I contorni ben marcati delle particelle e degli agglomerati evidenziano una limitata adesione e l'assenza di colli (Fig. 7.15a). Le micrografie in figura 7.15b dimostrano l'effettiva riuscita del processo di sinterizzazione di TiO₂ mediante metodologia CSP.

7.2.3 Analisi della porosità

La porosità aperta del campione di riferimento CS_Ta11 è stata studiata mediante porosimetria ad intrusione di Hg. In figura 7.16 sono riportate le distribuzioni volumetriche dei pori in funzione del diametro ed il loro volume cumulativo. L'analisi ha stimato che i pori compresi nell'intervallo 0.008-10 µm sono pari al 6-8% v/v. Considerando una "bulk density" di 2.7-2.8 g/cm³, viene confermato il valore di densità relativa del 68% in volume misurato per via geometrica o con il metodo di Archimede. Quindi, considerando che la porosità totale si aggira attorno al 30% v/v, è presente una quota importante di porosità al di fuori dell'intervallo di rivelazione del porosimetro.

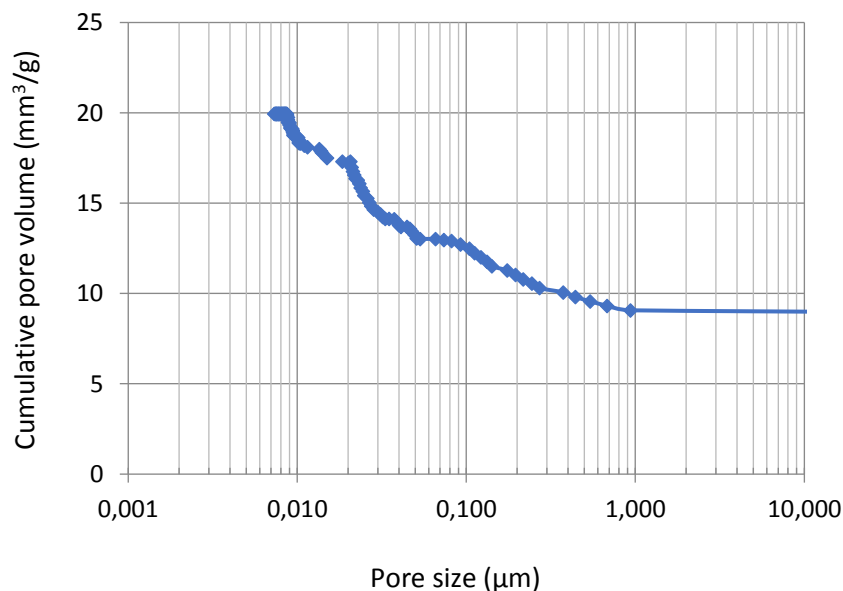


Figura 7.16 Analisi porosimetrica del campione CS_Ta11 mediante porosimetria a Hg

Sullo stesso campione è stato determinato con il metodo BET un valore dell'area superficiale specifica (S.S.A.) di 117 m²/g, inferiore del 70% rispetto a quello della polvere commerciale.

7.2.4 Caratterizzazione dilatometrica

Il campione CS_Ta11 è stato sottoposto ad analisi dilatometrica, per valutarne il comportamento in temperatura. La prova di dilatomètria è stata condotta con una rampa di temperatura di 10 °C/min fino a 500 °C e successivo stazionamento a questa temperatura per 2 h.

Il campione CS_Ta11 in temperatura densifica ulteriormente. La curva registrata (Fig. 7.17) mostra un andamento simile a quello del campione di G5 come tale pressato a 120 MPa e 500 MPa, ma il materiale sinterizzato mediante CSP presenta una variazione lineare inferiore rispetto ai campioni “verdi” sia in fase di riscaldamento che di stazionamento in temperatura. Infatti, la pendenza della curva (cioè la velocità di ritiro) è meno accentuata nel campione CSP rispetto ai campioni di G5 ottenuti per pressatura uniassiale a freddo. Il campione CS_Ta11 presenta un ritiro complessivo pari a 2% dopo mantenimento a 500°C per 2 h. Pertanto, un eventuale trattamento termico a 500 °C dopo CSP comporterebbe un ulteriore ritiro lineare di circa il 2%, con una densità finale del 72%, rispetto al 68% del CS_Ta11 originale.

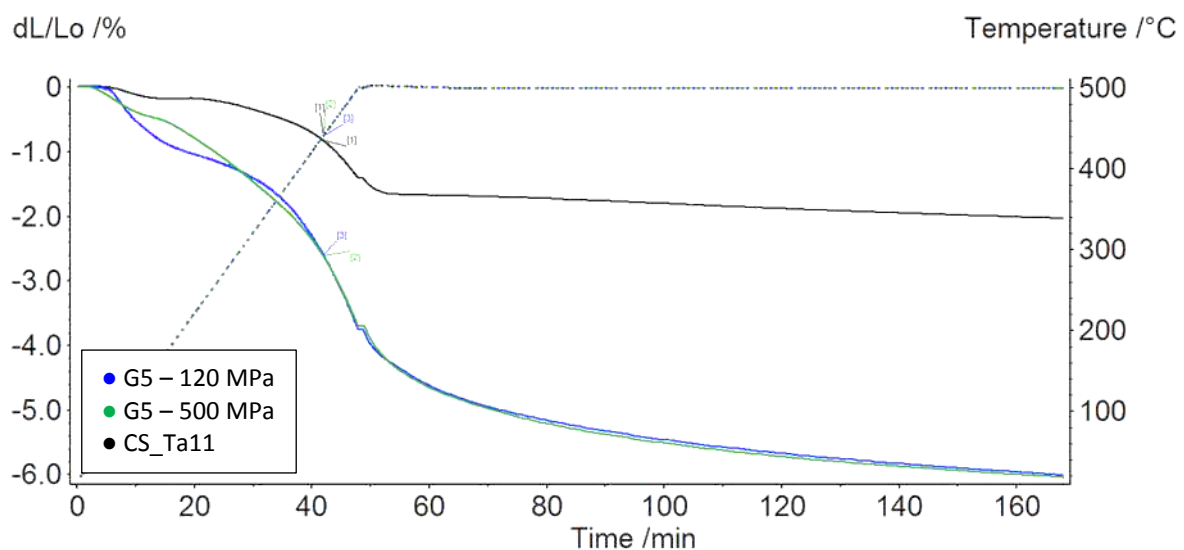


Figura 7.17 Dilatometria del campione CS_Ta11 confrontata con quelle dei campioni di TiO₂ G5 (P=120 MPa, 500 MPa): riscaldamento e mantenimento a 500 °C per 2 h

7.2.5 Caratterizzazione cristallografica

Il campione CS_Ta11, prima e dopo dilatomètria lineare, è stato caratterizzato mediante analisi diffrattometrica dei raggi X (XRD). I diffrattogrammi (Fig. 7.18a,b) mostrano che il campione è costituito della sola fase anatasio, senza alcuna evidenza

della fase rutilo. Inoltre il valore di FWHM risulta essere rispettivamente 0.629 e 0.474, corrispondenti a dimensioni di cristalliti pari a 130 e 172 Å. Si è quindi verificato un accrescimento dimensionale rispetto alla polvere di partenza G5 (Fig. 7.1 e 7.2) sia in seguito al trattamento termico CSP a 150 °C che, in modo più pronunciato, a 500 °C.

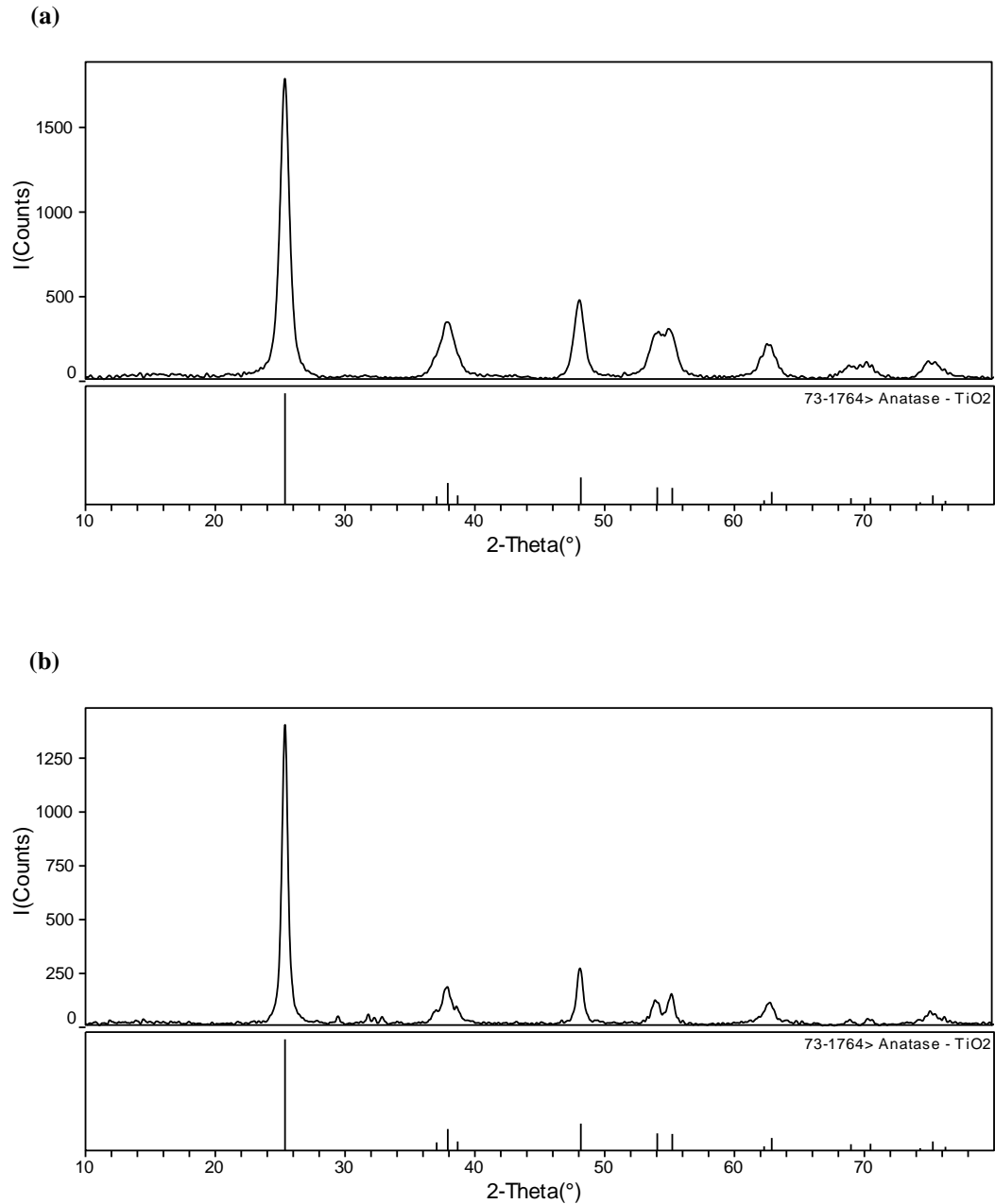


Figura 7.18 Diffrattogramma RX del campione CS_Ta11 prima (a) e dopo (b) analisi dilatometrica

7.3 Preparazione di solidi ceramici meso-macro-porosi

7.3.1 Caratterizzazione strutturale e densità

Dopo aver assunto come materiale di riferimento il campione CS_Ta11, lo studio si è focalizzato sull'adattamento del processo per realizzare solidi meso-macro-porosi, anch'essi di sola fase anatasio. Il sistema CSP è stato applicato sulla miscela selezionata (G5 con 60% p/p di H₂O deionizzata), alla quale è stato aggiunto come templante dei macropori un 30% in volume di poli(metilmetacrilato-co-etilenglicole dimetacrilato) sotto forma di particelle di 8 µm. Sono state applicate la pressione massima raggiungibile dal sistema (500 MPa) ed una temperatura di 120 °C (al di sotto del punto di rammollimento stimato mediante analisi TG-DSC, Fig. 7.5) e 150 °C (temperatura a cui è stato ottenuto lo standard CS_Ta11, Paragrafo 7.2). E' stato possibile ottenere campioni contenenti il polimero di 8 mm di diametro ed altezza di 5 mm circa; al CSP è seguito un trattamento di *debonding* a 450 °C (50 °C/h) che ha generato la macroporosità per l'eliminazione della componente organica (foaming indiretto) (Tabella 7.3).

Tabella 7.3 Densità geometrica dei campioni CS_Tp1 e CS_Tp2 ottenuti mediante CSP

Sigla campione	Miscela polveri + solvente	Condizioni di processo				d %
		stampo	T (°C)	P (MPa)	t (min)	
CS_Tp1	G5 + 60 wt% H ₂ O deionizzata + 30 vol% PMMA-co-PEG	stampo a T ambiente	riscaldamento 9 °C/min, 120°C	500	t rampa + 30	50 ± 5
		+ debonding a 450 °C				
CS_Tp2	G5 + 60 wt% H ₂ O deionizzata + 30 vol% PMMA-co-PEG	stampo a T ambiente	riscaldamento 9 °C/min, 150°C	500	t rampa + 30	52 ± 5
		+ debonding a 450 °C				

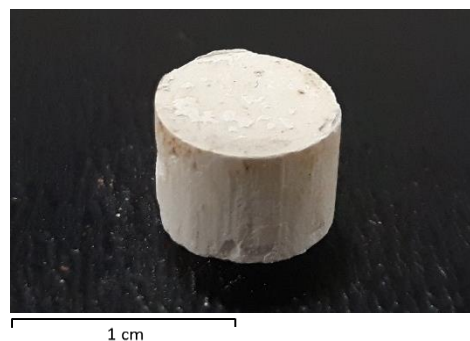


Figura 7.19 Campione CS_Tp2 ottenuto mediante CSP, prima del debonding del copolimero

I campioni ottenuti hanno un aspetto opaco e polverulento (Fig. 7.19). Con il metodo geometrico si è ottenuta una densità assoluta pari a 1.95 g/cm^3 (50% della densità teorica) per il campione CS_Tp1 ed a 2.03 g/cm^3 (52% della densità teorica) per il campione CS_Tp2.

7.3.2 Caratterizzazione microstrutturale

Le superfici di frattura di entrambi i campioni sono state studiate mediante microscopia elettronica FE-SEM per valutare l'effetto del polimero sulla microstruttura e la macroporosità del ceramico di TiO_2 dopo trattamento di *debonding*. A livello macrostrutturale si osserva una distribuzione omogenea di macropori con dimensione di $\sim 8 \text{ }\mu\text{m}$. I macropori sono leggermente ovali in entrambi i campioni, come conseguenza dello schiacciamento per effetto della pressione uniassiale applicata, in condizioni di temperatura prossime al punto di rammollimento del copolimero (Fig. 7.20a,b).

In entrambi i campioni prodotti, associata alla macroporosità, si osserva la presenza di mesoporosità dovuta alla sinterizzazione delle nanoparticelle di TiO_2 mediante il processo CSP ottimizzato precedentemente (Fig. 7.20c).

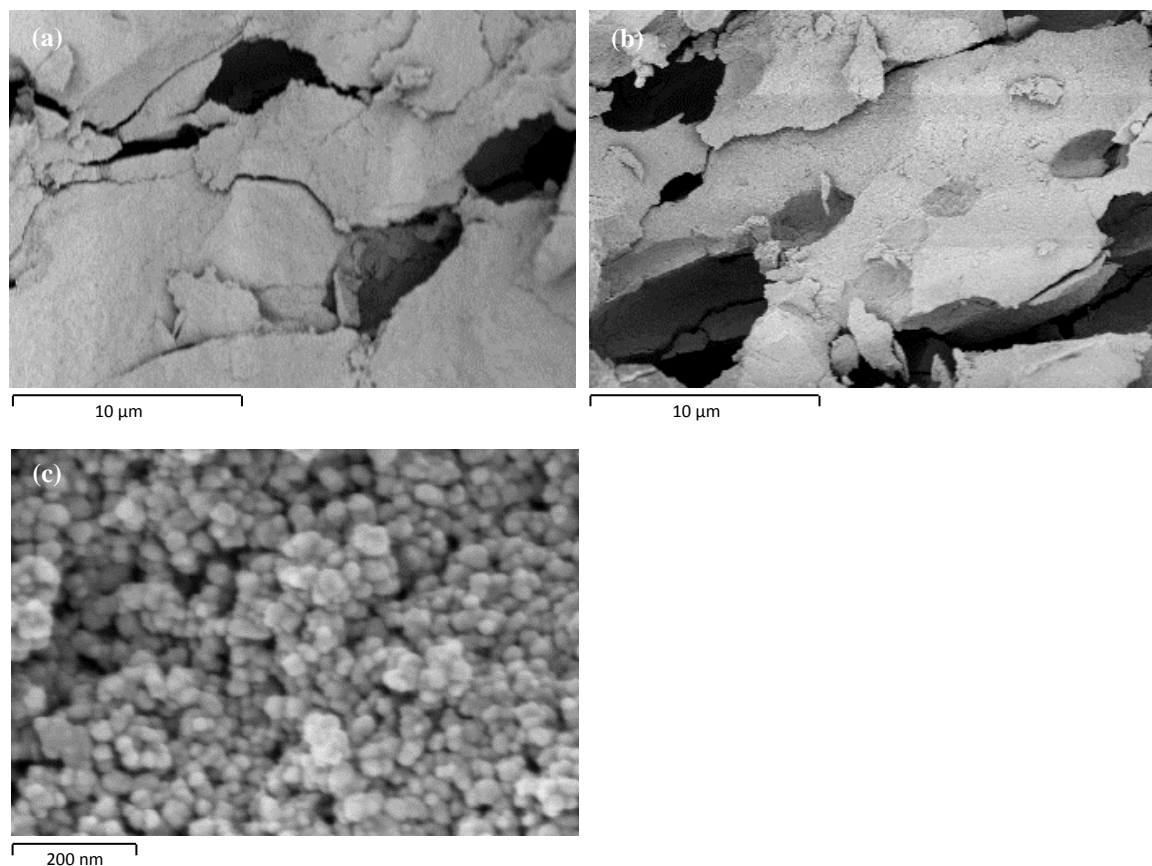


Figura 7.20 Analisi FE-SEM dei campioni (a, c) CS_Tp1 e (b) CS_Tp2

Si osserva, inoltre, la presenza di cricche che si propagano dai macropori perpendicolarmente alla direzione di applicazione della pressione. Il campione CS_Tp2 risulta più microfratturato (Fig. 7.20b).

7.3.3 Analisi porosimetrica

La porosità aperta del campione CS_Tp2 è stata studiata mediante porosimetria ad intrusione di Hg; in figura 7.21 sono riportate le distribuzioni volumetriche dei pori in funzione del diametro ed il loro volume cumulativo. L'analisi ha permesso di determinare i pori compresi nell'intervallo 0.008-100 μm ; la porosità accessibile complessiva risulta pari al 47%. Il 92% dei pori è concentrato nell'intervallo 1-40 μm , con il picco di maggior frequenza dimensionale a 7 μm e una dimensione media dei pori di circa 6 μm . Sullo stesso campione è stato determinato il valore dell'area superficiale specifica (SSA) con il metodo BET ottenendo un valore di 59 m^2/g .

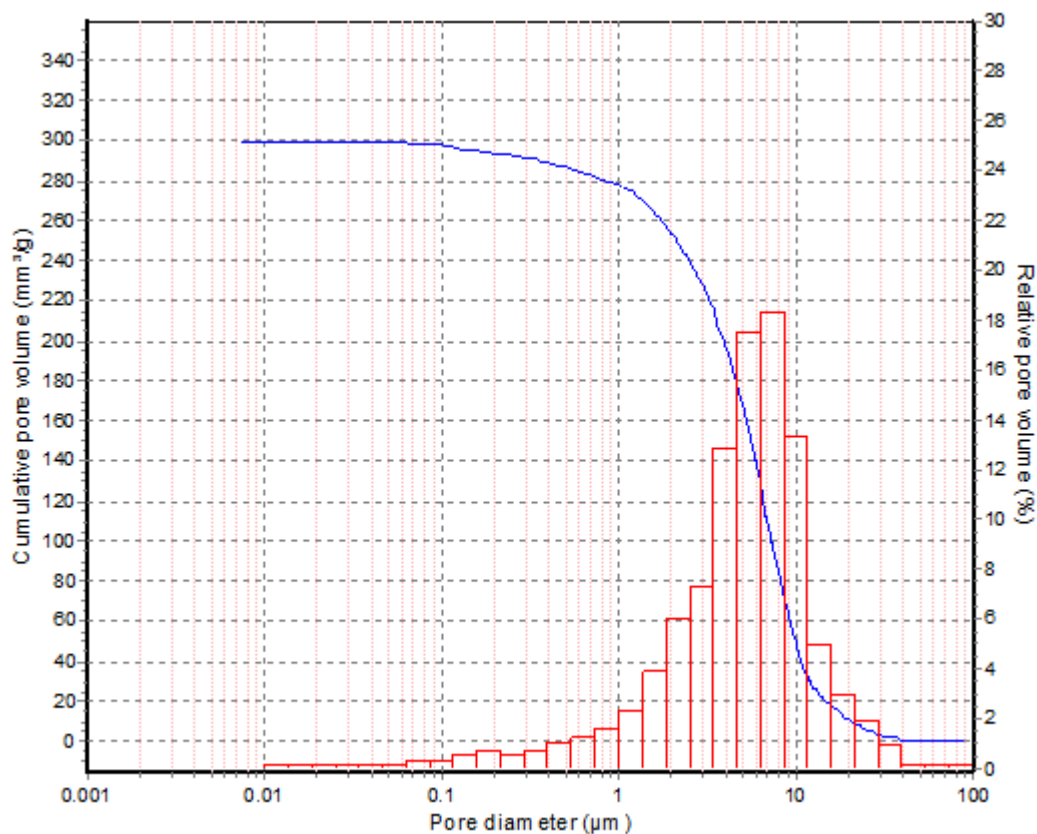


Figura 7.21 Analisi porosimetrica del campione CS_Tp2 mediante porosimetria a Hg

7.4 Discussione

La metodologia CSP è stata applicata per la prima volta al TiO₂. Il TiO₂ è però insolubile nei comuni solventi polari o non polari, compresa l'acqua, mentre è solubile in acido solforico concentrato, in acido fluoridrico e in alcali [21,22]. Il CSP può portare ad una densificazione completa se i cationi e gli anioni sono congruentemente solubili in acqua, cosa che è difficilmente raggiungibile per il TiO₂ se non in condizioni estreme. Pertanto, questo studio si è focalizzato sull'ottimizzazione delle variabili di processo CSP per ottenere solidi ceramici di TiO₂ con una porosità controllata (meso-macro).

I meccanismi di densificazione in fase liquida tipici del CSP sono essenzialmente controllati da reazioni di “dissoluzione – precipitazione”, influenzate da variabili intrinseche (composizione, struttura cristallina, solubilità) o estrinseche (granulometria delle particelle, pH dell'ambiente di reazione, chimica del solvente, pressione, temperatura, tempo di sinterizzazione, ambiente di sinterizzazione).

7.4.1 Effetto delle variabili intrinseche

L'effetto delle variabili intrinseche è stato studiato utilizzando tre tipologie di polveri commerciali che differiscono per composizione e struttura cristallina (P25 Degussa – Evonik Industries: anatasio 80% – rutilo 20%; DT51 CristalACTiV™: anatasio 100%; G5 CristalACTiV™: anatasio 100%).

Benché non ci siano da letteratura differenze significative tra la dissoluzione dell'anatasio e del rutilo (a pH neutro, anatasio: 0.197 ± 0.069 µg/L; rutilo: 0.210 ± 0.058 µg/L [23]), la dimensione dei cristalliti e la cristallinità giocano un ruolo fondamentale. Analogamente a quanto riportato per lo ZnO [19], è necessario considerare l'uso di nanopolveri per aumentarne la solubilità in acqua. Pertanto, come evidenziato dall'analisi XRD (Fig. 7.1), la polvere G5 con cristalliti dell'ordine di 110 Å risulta in teoria la più reattiva; infatti i risultati migliori di densificazione si ottengono con questa polvere. Restano da valutare gli effetti delle variabili estrinseche per capire quali sono i meccanismi attivi nella sinterizzazione.

7.4.2 Effetto delle variabili estrinseche

Solventi

È stato valutato l'effetto di diversi solventi: sospensione nanoparticellare di TiO₂

(pH ~ 0.5-1.0); soluzione acquosa di acido acetico 1 M (pH ~ 3.0); H₂O deionizzata (pH ~ 5.0). Come si può vedere dal diagramma di Pourbaix ([24] Fig. 7.22), il TiO₂ inizia ad essere corrosivo da soluzioni acide per valori di pH < 0 [25]. Queste condizioni fortemente acide non possono essere adottate nel sistema CSP in apparecchiature di acciaio poiché ne causerebbero la corrosione progressiva.

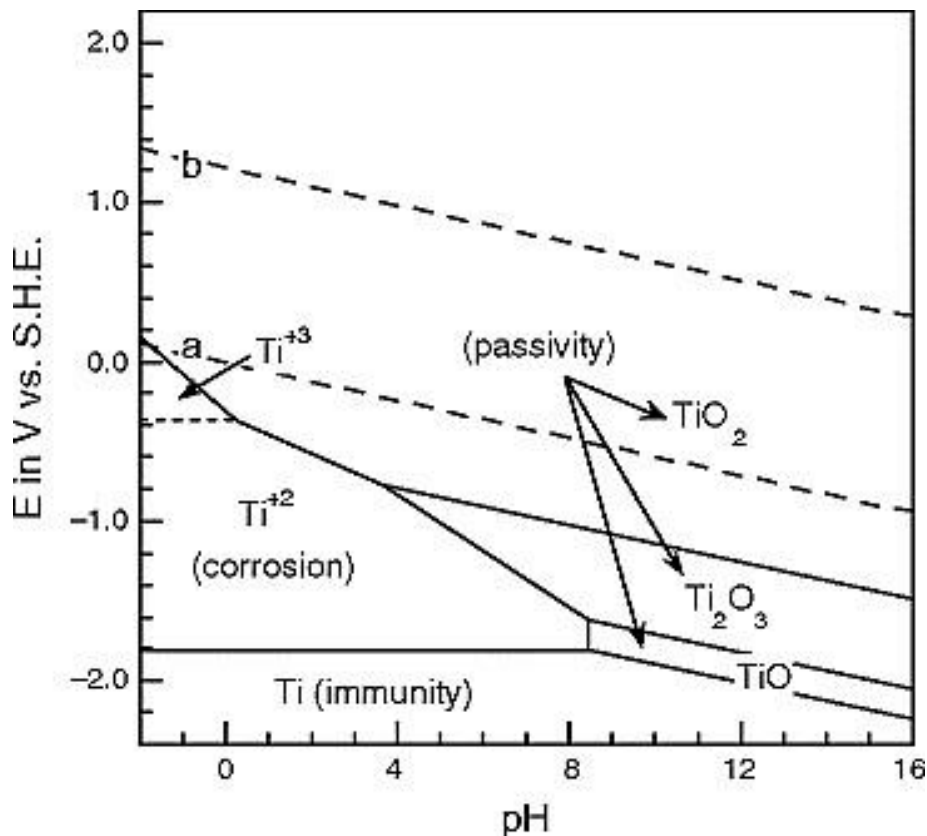


Figura 7.22 Diagramma di Pourbaix per il sistema titanio-acqua [24]

Diverse misure elettrochimiche hanno rivelato che il limite di corrosione del TiO₂ può raggiungere un valore di pH di 0.8-2.0 [25]. La sospensione di nanoparticelle (pH ~ 0.5-1.0) non si rivela però utile per promuovere la densificazione; i campioni CS_Ts1, CS_Ts2 e CS_Ts3 mostrano un'elevata porosità e densità basse (nell'intervallo 50-55% della teorica).

Poiché, i campioni ottenuti miscelando le polveri ceramiche con la soluzione acquosa di acido acetico 1 M (pH ~ 3.0) o l'acqua deionizzata e sottoposti alle stesse condizioni di processo, generalmente, presentano densità relative nell'intervallo 56-62%, si evince che la maggiore viscosità della sospensione rispetto ad una soluzione acquosa determina un peggiore riarrangiamento e impacchettamento della polvere, riducendo la densificazione finale. Infatti, quando i vuoti sono pochi e le particelle sono più

impacchettate la sinterizzazione è favorita. Pertanto il solvente è importante anche per migliorare l'impacchettamento delle polveri, come si evince dalla Tabella 7.2.

Inoltre, sebbene la bassa acidità dei solventi utilizzati non sia sufficiente per attivare un meccanismo di “dissoluzione – riprecipitazione” tanto spinto da densificare il materiale oltre il 90%, si ha comunque la formazione di colli tra le particelle. Infatti, a parità di densità finale dei campioni Cs_Ta8 e Cs_Ta9, quando viene utilizzata una rampa di riscaldamento permettendo una lenta evaporazione del solvente si ottiene un campione maggiormente traslucido (Cs_Ta9), che come regola generale indica una maggiore sinterizzazione.

Area superficiale delle polveri

È stato valutato l'effetto della granulometria e dell'area superficiale delle polveri (P25: 21 nm, s.s.a.= 50 m²/g; DT51: 20-30 nm, s.s.a.= 90 m²/g; G5: < 10 nm, 370 m²/g).

Il parametro chiave per la sinterizzazione di TiO₂ mediante CSP è l'area superficiale specifica. La G5, caratterizzata da nanoparticelle con diametro < 10 nm ed area superficiale specifica estremamente alta (s.s.a. ~ 370 m²/g), genera le microstrutture più dense osservate nei campioni CS_Ta10, CS_Ta11, CS_Ta12.

L'alta area superficiale delle nanoparticelle, di conseguenza la maggiore energia superficiale (maggiore angolo di curvatura della particella) che tende a diminuire durante la sinterizzazione, promuove la parziale densificazione. Infatti l'area superficiale specifica finale è pari a 117 m²/g, ovvero si è ridotta del 70% rispetto a quella della polvere originale.

È inoltre riportato in letteratura come il CSP riduca l'energia di attivazione per la crescita dei grani [19]. I campioni ottenuti mediante CSP hanno grani con dimensioni maggiori rispetto alle polveri di partenza, mantenendo la forma arrotondata anziché mutarla in una poliedrica a facce piatte a causa della porosità residua. In particolare, la dimensione dei cristalliti varia da 110 a 130 Å, indicando come sia stata raggiunta una densificazione parziale con formazione dei colli tra le particelle; i solidi ceramici ottenuti sono quindi mesoporosi.

Pressione e temperatura

Pressioni dimezzate (250 MPa) hanno generato densità inferiori, confermate dall'osservazione delle microstrutture dei campioni CS_Ta2 e CS_Ta5.

Nel Capitolo 6 è stato riportato che per lo ZnO quando le polveri addizionate con il solvente sono trattate nello stampo preriscaldato a 150 °C, l'elevata temperatura provocava l'evaporazione del solvente troppo rapidamente, inibendo le reazioni superficiali di "dissoluzione – precipitazione". In questo caso l'evaporazione graduale del solvente acquoso instaura una forza motrice che fa sì che le specie ioniche e/o i gruppi atomici diffondano nel liquido e quindi precipitino sui siti cristallini con potenziale chimico inferiore, più favoriti dal punto di vista termodinamico, mantenendo più a lungo un ambiente pseudo-chiuso che favorisce le reazioni idrotermali di dissoluzione superficiale delle nanoparticelle.

Questo effetto è solo parzialmente presente durante CSP del TiO₂, perché come detto in precedenza non si riscontrano differenze di densificazione con lo stampo preriscaldato o non preriscaldato, ma si ottiene una differenza di traslucenza tra i campioni legato alla maggiore sinterizzazione (formazione di colli). Un ciclo termico successivo fino a 500°C eseguito nel dilatometro dimostra che la densificazione migliora solo del 2%, ed i cristalliti aumentano fino a 172 Å, mostrando come i meccanismi di trasporto di massa siano attivi portando ad un'ulteriore sinterizzazione del materiale, senza però alcuna trasformazione della fase cristallina.

Studio preliminare sul templante polimerico

L'utilizzo di particelle copolimeriche come templanti di macropori nel materiale mesoporoso prodotto per CSP si è dimostrata una scelta idonea. Sono tuttavia da ottimizzare ulteriori variabili di processo legate alla miscelazione del templante ed al trattamento di *debonding*, per evitare fenomeni di microfrattura del campione anche legati alla formazione di composti gassosi di decomposizione del polimero (Paragrafo 7.1.2.1).

7.5 Bibliografia

-
- [1] T. Theivasanthi, M. Alagar, *Titanium dioxide (TiO₂) Nanoparticles XRD Analyses: An Insight*, arXiv.org e-print arXiv:1307.1091 (2013) 1307–16
 - [2] T. Akita, M. Kohyama, *Visualization of the distribution of anatase and rutile TiO₂ crystals in Au/TiO₂ powder catalysts by STEM–EELS spectrum imaging*, Surf. Interf. Anal. **46** (2014) 1249–52.

-
- [3] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases*, J. Catal. **203** (2001) 82–86.
- [4] Titanium Dioxide Stewardship Council, *About Titanium Dioxide*, www.tdma.info (2013)
- [5] N. Ibaseta, B. Biscans, *Ultrafine Aerosol Emission from the Free Fall of TiO₂ and SiO₂ nanopowders*, Kona **25** (2007) 190-204
- [6] CristalACtiV™, TiO₂ G5 – Product Data Sheet
- [7] Evonik Industries, AEROXIDE® TiO₂ P 25 – Product information
- [8] CristalACtiV™, TiO₂ DT-51 - Product Data Sheet
- [9] R.A. Ramos Jr., M.H. Boratto, M.S. Li, L.V.A. Scalvi, *Emission Properties Related to Distinct Phases of Sol-Gel Dip-Coating Titanium Dioxide, and Carrier Photo-Excitation in Different Energy Ranges*, Mat. Res. **20** (2017) 866-73.
- [10] www.researchgate.net
- [11] M.M. Mahlambi, A.K. Mishra, S.B. Mishra, R.W. Krause, B.B. Mamba, A.M. Raichur, *Comparison of rhodamine B degradation under UV irradiation by two phases of titania nano-photocatalyst*, J. Therm. Anal. Calorim. **110** (2012) 847–55
- [12] J. Song, Ch.-H. Fischer, W. Schnabel, *Thermal oxidative degradation of poly(methyl methacrylate)*, Polym. Degrad. Stabil. **36** (1992) 261-6.
- [13] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, *Review of the anatase to rutile phase transformation*, J. Mater. Sci. **46** (2011) 855–74.
- [14] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall, *Protocol for Ultralow-Temperature Ceramic Sintering: An Integration of Nanotechnology and the Cold Sintering Process*, ACS nano **10** (2016) 10606-14
- [15] H. Guo, T.J.M. Bayer, J. Guo, A. Baker, C.A. Randall, *Cold sintering process for 8 mol%Y₂O₃-stabilized ZrO₂ ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc. **37** (2017) 2303-08
- [16] *Quantitative Analysis: Reference Intensity Ratio (RIR)*, www.icdd.com
- [17] J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, C.A. Randall, *Cold sintering: a paradigm shift for processing and integration of ceramics*, Angew. Chem. Int. Ed. **55** (2016) 11457-61
- [18] J. Guo, A.L. Baker, H. Guo, C.A. Randall, M.T. Lanagan, *Cold sintering process: a new era for ceramic packaging and microwave device development*, J. Am. Ceram. Soc. **100** (2017) 669-77

-
- [19] S. Funahashi, J. Guo, H. Guo, K. Wang, A.L. Baker, K. Shiratsuyu, C.A. Randall, *Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics*, J. Am. Ceram. Soc. **100** (2016) 546–53
- [20] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall, *Cold sintering process: A novel technique for low-temperature ceramic processing of ferroelectrics*, J. Am. Ceram. Soc. **99** (2016) 3489-507
- [21] M.J. O'Neil, *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK (2013) p. 1755
- [22] R.C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed., CRC Press Inc., Boca Raton, FL (1988-1989) p. B-140
- [23] M.-L. Avramescu, P.E. Rasmussen, M. Chénier, H. D. Gardner, *Influence of pH, particle size and crystal form on dissolution behaviour of engineered nanomaterials*, Environ. Sci. Pollut. Res. **24** (2017) 1553-64
- [24] E. McCafferty, *Thermodynamics of Corrosion: Pourbaix Diagrams*, in Introduction to Corrosion Science, Springer, New York, NY (2010)
- [25] L.-F. Huang, J.M. Rondinelli, *Accurate First-Principles Electrochemical Phase Diagrams for Ti Oxides from Density Functional Calculations*, Phys. Rev. B **92** (2015), 245126

8 CONCLUSIONI

Lo scopo di questo lavoro di tesi sperimentale era lo sviluppo di un processo di sinterizzazione a freddo per ceramici di TiO_2 di sola fase anatasio e con una porosità controllata. In quest'ambito è stata applicata per la prima volta al TiO_2 il "Cold Sintering Process" (CSP), così denominato per evidenziarne la differenza rispetto alla sinterizzazione convenzionale fatta ad alta temperatura.

Lo studio di ricerca si è articolato in due parti sequenziali:

1. Messa a punto di una metodologia per il CSP utilizzando come materiale di riferimento lo ZnO

Partendo da una nanopolvere di ZnO ed una soluzione acquosa di acido acetico sono stati realizzati solidi ceramici con densità al di sopra del 90% di quella teorica. Sono state sperimentate differenti condizioni di processo e si è osservato come sottoponendo la miscela polveri/solvente ad un riscaldamento graduale si favorisse la densificazione, riproducendo i risultati riportati in letteratura per una sinterizzazione allo stato liquido.

2. Studio e ottimizzazione delle variabili di processo per la TiO_2 per ottenere strutture consolidate meso-macro-porose costituite dalla sola fase anatasio

Partendo da diversi tipi di TiO_2 addizionati con differenti quantità di vari solventi e sperimentando diverse condizioni di processo sono stati realizzati solidi mesoporosi. Questi solidi sono stati caratterizzati con numerose tecniche chimico-fisiche per indagare l'influenza delle variabili intrinseche ed estrinseche sulla micro- e macro-struttura, sulla composizione e sulle caratteristiche finali dei campioni, definendo così le migliori condizioni operative. Si è quindi proceduto all'adattamento del processo per realizzare solidi meso-macro-porosi, utilizzando un template polimerico.

I principali risultati di questo lavoro di tesi possono essere così riassunti:

- Il CSP permette di sinterizzare composti inorganici insolubili in acqua.

Lo ZnO (solubilità in acqua pari a 7.85 ± 0.27 mg/L) può essere facilmente attivato per il CSP (uso di nanoparticelle, maggiore acidità della soluzione acquosa) e, operando nelle appropriate condizioni, si ottengono ceramici densificati al 90% in tempi brevi e a bassa temperatura per sinterizzazione in fase liquida.

Con il TiO_2 , per il quale sono riportate solubilità in acqua inferiori (a pH neutro, anatasio: 0.197 ± 0.069 $\mu\text{g/L}$; rutilo: 0.210 ± 0.058 $\mu\text{g/L}$), risulta ancora più difficile

attivare le reazioni di “dissoluzione – precipitazione” tipiche della sinterizzazione in fase liquida. Il solvente acquoso in questo caso garantisce prevalentemente un migliore impacchettamento e riarrangiamento iniziale della polvere.

Pertanto, il parametro chiave per la densificazione mediante CSP diventa l’area superficiale specifica, cioè la maggiore energia superficiale che viene minimizzata durante sinterizzazione. Tanto minori sono le dimensioni de grani, tanto maggiore è la dissoluzione superficiale e diffusione nel solvente acquoso delle specie ioniche e/o i gruppi atomici e quindi la successiva riprecipitazione sui siti cristallini con potenziale chimico inferiore. Infatti, la polvere di TiO₂ con s.s.a. estremamente alta (G5 ~ 370 m²/g) consente di ottenere campioni densificati fino a ~ 70% della densità teorica, con una s.s.a. di 117 m²/g. L’elevata superficie specifica delle nanoparticelle di TiO₂ in ambiente acquoso promuove la sinterizzazione e l’accrescimento dei grani rispetto alla polvere di partenza, generando ceramici sinterizzati mesoporosi a grana fine.

- La bassa temperatura applicata (150 °C) permette di ottenere solidi costituiti esclusivamente della fase anatasio, evitando la transizione di fase anatasio-rutilo, che ha inizio solitamente a circa 600 °C in aria.
- Il CSP apre la strada a un processo di sinterizzazione del TiO₂ a bassa temperatura (150 °C) ed in tempi brevi (30 min) con elevati risparmi di energia rispetto al processo tradizionale. Infatti per sinterizzare ceramici nanocristallini di TiO₂ una delle tecniche più utilizzate è l’hot pressing, che richiede pressioni confrontabili, ma temperature maggiori (> 400 °C) non permettendo di ottenere materiali ibridi organico-ceramico.
- È stato verificato che con il processo CSP è possibile aggiungere una seconda fase che agisce come templante, generando macroporosità.
- La porosità accessibile risulta potenzialmente promettente per un’applicazione in ambito catalitico. Attualmente la preparazione di supporti di catalizzatori eterogenei a base di TiO₂ anatasio sotto forma di monoliti meso-macro-porosi avviene per via sintetica, richiedendo oltre 10 giorni con rese finali e proprietà meccaniche modeste. La tecnica CSP consente una produzione veloce ed affidabile di monoliti meccanicamente più resistenti grazie alla sinterizzazione delle particelle.

Sulla base dei risultati preliminari ottenuti si possono prevedere ulteriori studi per:

- Il miglioramento dell'impacchettamento delle polveri, per disagglomerazione della polvere e processi di omogeneizzazione della dispersione nel solvente.
- L'ottimizzazione dell'addizione e l'eliminazione di una seconda fase agente come templante dei macropori per: i) omogeneizzazione delle miscele polvere-templante-solvente per miscelazione orbitale; ii) processi di *debonding* controllato per evitare i fenomeni di microfatura del campione; iii) utilizzo di altri agenti sacrificali.
- La funzionalità dei solidi ceramici in ambito catalitico: verifica dell'efficienza dei solidi ceramici realizzati come supporto di catalizzatori eterogenei, previa funzionalizzazione con nanoparticelle metalliche, operanti in flusso.