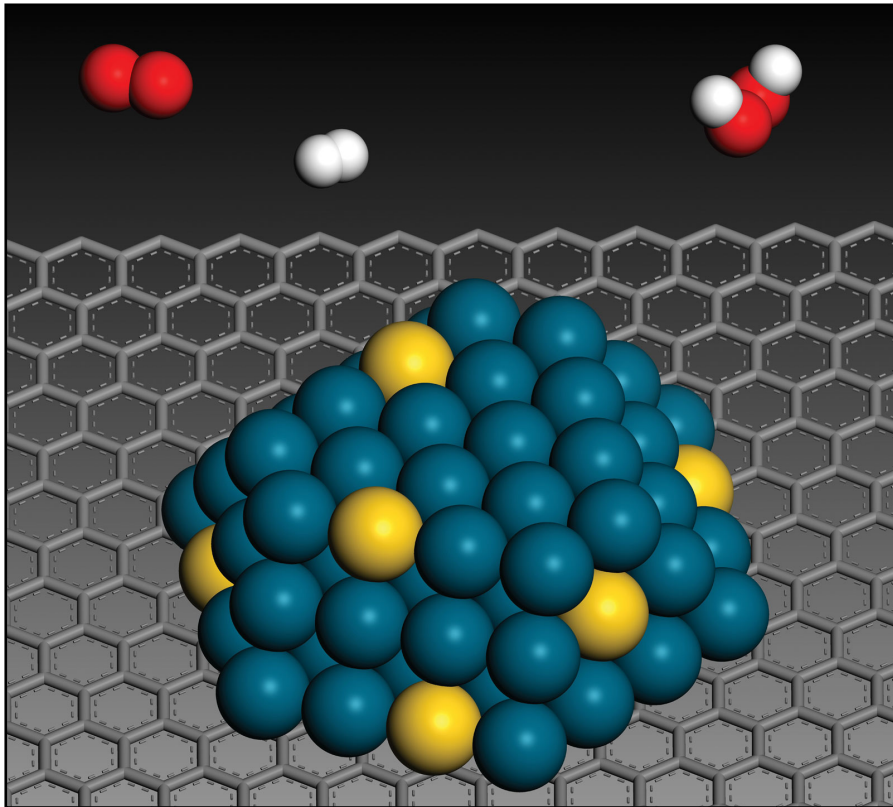




SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Facoltà di Ingegneria delle Nanotecnologie

Processi di produzione di Nanoparticelle



1. Strategie di sintesi

Prima di studiare i vari processi di sintesi delle nanoparticelle occorre spendere due parole sui criteri utilizzati per classificare le varie strategie di sintesi.

Esistono due tipi di approcci per la produzione di nanoparticelle che si differenziano proprio concettualmente: esistono processi top-down in cui si parte dal materiale massivo per ottenere poi le nanoparticelle e processi bottom-up in cui i materiali nanostrutturati vengono costruiti “molecola dopo molecola”. In altre parole nell’approccio top-down si parte dal bulk che lavorato in vari modi da origine alle nanoparticelle mentre nell’approccio bottom-up si parte dai costituenti di base per ottenere le nanoparticelle con appositi processi chimici e fisici.

1.1 Approccio alla produzione di nanoparticelle

Come abbiamo detto si possono avere due tipi di approccio alla produzione di nanoparticelle si può partire dal micro per arrivare al nano (Top-Down) o partire dagli elementi per ottenere nanostrutture (Bottom-up)

1.1.1 Strategie Top-Down

In questo tipo di approccio si parte da un materiale grezzo che viene modificato nella forma e nelle dimensioni fino a pervenire al prodotto desiderato.

Questa strategia è basata sulla rottura graduale di un materiale di dimensioni maggiori.

La frantumazione può avvenire per azione meccanica in mulini a palle ad elevata energia cinetica che portano alla formazione di polveri nanometriche.

Il vantaggio di questi processi è la bassa temperatura di esercizio, in particolare l’assenza di trattamenti termici.

La polvere di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ può essere trattata in questo modo per la produzione di nanoparticelle cristalline con elevata superficie specifica (circa $100\text{ m}^2/\text{g}$).

1.1.2 Strategia Bottom-Up

La strategia bottom-up consiste nel costruire un prodotto partendo dai singoli componenti. Uno dei vantaggi di questa tecnica risiede nel fatto che si possono minimizzare le perdite di prodotto e gli scarti dovuti alla lavorazione.

Questa strategia è quella maggiormente applicata nelle tecnologie che portano alla produzione di nanoparticelle a partire da reagenti che interagiscono tra loro per via chimica. Le reazioni chimiche sono tipicamente delle produzioni di nuovi composti attraverso una strategia bottom-up che mira alla costruzione dei prodotti atomo dopo atomo e molecola dopo molecola.

1.2 Metodi di produzione

Una seconda distinzione delle varie tecniche di produzione può essere fatta in base alla natura del processo impiegato, esso può essere: fisico, chimico, chimico-fisico, meccanico o una combinazione di questi.

1.2.1 Metodi fisici

Un processo fisico è quello che porta alla formazione di un prodotto solo attraverso la modifica dello stato fisico del sistema. Per modificazione dello stato fisico si intende la modificazione dello stato di aggregazione della materia che può avvenire per evaporazione e condensazione.

A questa tipologia di metodi appartengono processi come PVD (Physical Vapour Deposition), ablazione laser, sputtering e processi che prevedono il rapido raffreddamento di un vapore sovrassaturo mediante l'uso di una camera fredda o di un inerte.

1.2.2 Metodi chimici

I metodi chimici sono quelli che conducono alla produzione di nanoparticelle mediante reazione chimica. Un caso tipico è la produzione di nanoparticelle attraverso un processo di reazione e precipitazione di un prodotto insolubile.

Altri esempi di metodi chimici sono: processi Sol-Gel che portano alla trasformazione di un ossido metallico nell'ossido corrispondente, processi idrotermali e processi CVD (Chemical Vapour Deposition). La differenza principale tra i metodi chimici e quelli fisici risiede nella natura del processo stesso: nei primi è di natura chimica legata alle reazioni che portano alla formazione di prodotti, nei secondi invece il prodotto viene ottenuto per modificazione dello stato di aggregazione del materiale come ad esempio nella condensazione.

1.2.3 Metodi biologici

In natura le nanostrutture sono realizzate mediante processi di biomineralizzazione, cioè la formazione in vivo di cristalli inorganici o particelle amorfe in sistemi biologici.

In questi casi l'accrescimento delle particelle viene controllato da membrane biologiche costituite da proteine e/o polisaccaridi che sono in grado di gestire la sovrassaturazione andando ad influenzare quindi la dimensione e la morfologia dei cristalli.

Esiste poi un processo di produzione di nanoparticelle cristalline che fa uso di micelle o vescicole polimeriche che si comportano come nanoreattori per la produzione delle particelle stesse come ad esempio Pt, Pd, Rh, e Ir. Questo tipo di processo viene detto Mimetico.

1.3 Fonti di energia

Possiamo in oltre distinguere i processi in base alle fonti di energia che vengono utilizzate: calore, energia chimica, plasma, laser ecc... In fine possiamo fare una distinzione in funzione dello stato di aggregazione dei componenti che prendono parte al processo.

La produzione di nanoparticelle passa sempre attraverso un consumo energetico, questo è prevedibile dato che, tutti i sistemi tendono a minimizzare la loro energia mentre le nanostrutture a causa della loro elevata superficie specifica tendono ad avere una elevata energia libera, quindi la loro produzione richiede sempre l'utilizzo di energia.

Da qui la possibilità di distinguere le varie tecnologie produttive in virtù del tipo di sorgente energetica utilizzata.

Le principali sorgenti energetiche che vengono utilizzate per produrre le nanoparticelle sono:

- Laser
- Plasma
- Riscaldamento per effetto Joule
- Fascio di elettroni
- Microonde
- Freeze Drying
- Macinazione con mulini ad elevata energia cinetica
- Combustione
- Fiamma

In fine possiamo fare una distinzione in funzione dello stato di aggregazione in cui avviene il processo, nello specifico possiamo dividere in processi che avvengono in:

- Fase Solida
- Fase Liquida
- Fase Gassosa

2. Sintesi in fase Liquida

Le sintesi in fase liquida sono quelle più utilizzate per la produzione di nanoparticelle, prevede la preparazione di soluzioni che devono essere ben miscelate prima dell'utilizzo. In questa tecnologia lo stadio critico del processo avviene generalmente in fase liquida.

Il solvente generalmente utilizzato è l'acqua, ma sempre più spesso vengono utilizzati solventi organici o liquidi ionici per ridurre l'agglomerazione delle particelle.

I metodi di sintesi in fase liquida sono i più efficienti nella preparazione di nanoparticelle a bassa temperatura.

Rispetto alle altre tecniche la sintesi in fase liquida presenta i seguenti vantaggi:

1. Scale-up del processo semplice
2. Processo facilmente controllabile grazie all'approfondita conoscenza sul controllo di reazioni chimiche in fase liquida
3. Bassa temperatura di esercizio e pressione atmosferica o poco elevata, con conseguente vantaggio di costi in termini di processo e di apparecchiature (non complesse e relativamente economiche)
4. Controllo della morfologia e della forma delle particelle prodotte
5. Possibilità di introdurre in soluzione degli agenti che riducono l'agglomerazione delle particelle
6. Controllo sulla distribuzione granulometrica agendo sulle condizioni operative del processo
7. elevata purezza dei prodotti

Per tutti questi motivi la sintesi in fase liquida viene adottata quando gli obiettivi che si intendono perseguire sono: *elevata purezza, uniformità dimensionale, dimensione e forma delle particelle, cristallinità, configurazioni core-shell, gruppi funzionali sulla superficie.*

Le sintesi chimiche in fase liquida vengono classificate solitamente nel seguente modo:

1. Precipitazione controllata mediante reazioni chimiche e coprecipitazione
2. Sintesi sol-gel
3. Sintesi idrotermale
4. Sintesi in microemulsioni o micelle inverse
5. Sintesi in fluido supercritico
6. Sintesi in soluzioni non acquose ad alta temperatura
7. Sintesi elettrochimiche
8. Sintesi assistite da microonde e da ultrasuoni

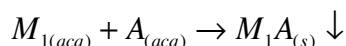
Tutti questi processi hanno in comune il fatto di avvenire in fase liquida e mediante reazioni chimiche che portano alla formazione del prodotto.

2.1 La precipitazione chimica e la co-precipitazione

La precipitazione chimica è il processo di produzione di nanoparticelle più semplice e diffuso per quanto riguarda la produzione in fase liquida.

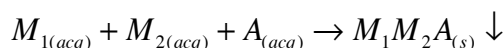
La precipitazione avviene a seguito della soprassaturazione indotta da una reazione chimica il cui prodotto risulta insolubile nel liquido (*in chimica il termine precipitazione descrive il fenomeno di separazione di una sostanza solida da una soluzione*).

Quest'ultima avviene tra i componenti della soluzione, M_1 e A, con la produzione del composto che successivamente precipita:



Dove M_1 rappresenta il catione (metallico) e A l'anione.

Quando più di un metallo è coinvolto nella precipitazione si può avere la precipitazione di una seconda specie metallica secondo la reazione:



dove il prodotto di reazione è un ossido misto dei due metalli.

Il processo di precipitazione può essere schematizzato in tre stadi:

- **Nucleazione**
- **Accrescimento**
- **Agglomerazione**

La nucleazione consiste nella formazione di microcristalli di soluto, appunto dei "nuclei" di cristallizzazione, che tendono ad accrescersi; l'accrescimento consiste invece nell'ingrossamento di questi cristalli ad opera di altro soluto che attornia il cristallo e stabilisce con esso interazioni di tipo elettrostatico. È possibile che a causa di una soprassaturazione, la nucleazione prevalga sull'accrescimento, formando in tal caso un colloide, che è inseparabile mediante ordinari mezzi fisici dal resto della soluzione. Una soluzione colloidale è piuttosto stabile. I nuclei di soluto formati hanno tutti la stessa carica e poiché si respingono evitano il loro accrescimento. Per questo motivo non si forma un agglomerato di forma geometrica definita.

Accanto al fenomeno della precipitazione vi è anche il fastidioso fenomeno della coprecipitazione che determina una impurità del precipitato, determinando così interferenze quando si effettua un'analisi.

La coprecipitazione può avvenire per:

- adsorbimento di ioni estranei sulla superficie del precipitato principale
- per inclusione nel precipitato di composti estranei
- per occlusione in cavità che si formano nel precipitato durante l'accrescimento, di sostanze e ioni estranei

Una particolare attenzione deve essere impiegata per ridurre l'agglomerazione che porta alla formazione di aggregati (micrometrici) di nanoparticelle che si tengono assieme mediante forze elettrostatiche di tipo Van der Waals.

Per ridurre l'agglomerazione si possono aggiungere in soluzione degli stabilizzanti chimici quali: polivinilpirrolidone (PVP), polivinilalcol (PVA) e acido poliacrilico (PAA).

Anche il tipo di solvente utilizzato può influenzare la morfologia del prodotto finale, in particolare l'etilen glicole (EG) offre importanti vantaggi quali: un'elevata costante dielettrica che incrementa la solubilità dei sali inorganici e un alto punto di ebollizione (circa 195°C) che permette di operare in fase liquida anche a temperature relativamente elevate.

A livello industriale, la precipitazione è un'operazione unitaria di separazione liquido-solido in presenza di un campo di forze, che viene svolta all'interno di precipitatori.

Più precisamente, se il campo di forze responsabile della separazione è la forza di gravità, si parla di sedimentazione o decantazione, mentre se il campo di forze è quello elettrostatico, si parla di precipitazione elettrostatica.

Nella tabella seguente riportiamo alcuni esempi di produzione di nanoparticelle per precipitazione chimica

Nanoparticelle	Caratteristiche	Processo	Applicazioni
CrO ₂	4-5 nm Sferiche, modisperse	temperatura ambiente aggiunta di HNO ₃ a soluzioni di NH ₄	Shift di raggi Raman
ZnO	Particelle di 1000 nm da agglomerazione di nanocristalli	Soluzioni di zinco acetato a pH = 9 con NH ₄	Pigmenti (rosso)
Fe ₂ O ₃	Nanoparticelle sferiche	Elemento precipitante acetato di ammonio	Materiale magnetico
idrossiapatite	Particelle prismatiche da 2-10 nm	Reazione tra idrossido di calcio e acido fosforico T=25-85°C	Materiale ceramico per protesi
SbO ₂	Particelle policristalline da 10 a 200 nm	Reazione tra SbCl ₅ e soluzioni idroalcoliche	Materiale con proprietà ottiche sensibile all'umidità

2.2 Processo Sol-Gel

In generale un processo sol-gel implica la transizione di un sistema dallo stato di una sospensione di un solido in una fase liquida (sol), ad una fase condensata composta da un materiale colloidale solido elastico in cui sono presenti volumi di liquido (gel). Con il termine sol-gel si indica quindi una sospensione colloidale in grado di gelificare (solidificare) formando un gel.

I materiali di partenza per il processo sono generalmente dei sali organici di un metallo, quale un alcossido (composto organico derivato da un alcole o da un fenolo per sostituzione dell'atomo d'idrogeno dell'ossidrile con un metallo), disciolto in una soluzione di acqua e alcol. Acqua ed alcossido sono immiscibili data la natura organica del composto, pertanto la presenza di alcol è necessaria per rendere miscibile l'alcossido stesso.

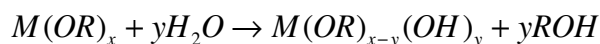
Il processo richiede la presenza di un catalizzatore che può essere un acido o una base a seconda che la reazione venga condotta in ambiente acido o in ambiente basico.

Il processo sol-gel normalmente consiste nell'idrolisi dell'alcossido e in una reazione di condensazione.

2.2.1 Metodo degli alcossidi

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

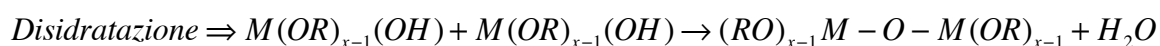
Durante il processo di gelificazione, la soluzione dell'alcossido metallico è soggetta a reazioni di idrolisi:



Dove R rappresenta la catena alchilica. L'idrolisi è una reazione chimica in cui avviene la scissione in due o più parti di una molecola per effetto di una molecola di acqua e può talvolta essere considerata come la reazione inversa della reazione di condensazione.

Le reazioni di idrolisi sono tra le più varie; alcune sono spontanee, altre hanno bisogno di un catalizzatore, spesso un acido o una base.

La specie parzialmente idrolizzata subisce quindi la condensazione per disidratazione o dealcolazione che avvengono contemporaneamente e la loro velocità relativa può essere determinante per la qualità del prodotto finale:



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

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

Le reazioni di condensazione possono essere controllate agendo su diversi parametri di processo come:

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

Esistono due diversi meccanismi di reazione per la catalisi acida e basica:

- Una catalisi acida favorisce l'idrolisi
- Una catalisi basica aumenta la velocità di condensazione

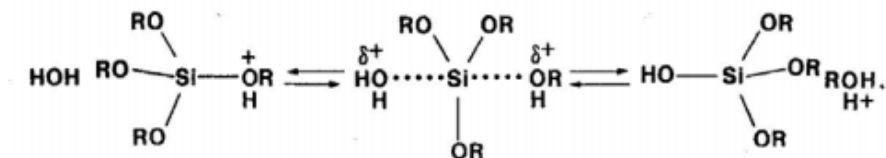
2.2.2 Chimica dei processi di idrolisi e condensazione

L'idrolisi avviene per attacco nucleofilo dell'acqua sulla molecola organica. La velocità di idrolisi dipende da diversi parametri: dal rapporto molare H_2O /alcossido, della natura dei gruppi R (sostituenti ingombranti ostacolano l'idrolisi), dall'effetto induttivo (importante nella stabilizzazione degli stati di transizione che implicano la formazione di cariche negative o positive).

La cinetica di idrolisi in ambiente neutro è molto lenta, per questo motivo si conduce la reazione in catalisi acida o basica.

2.2.2.1 Idrolisi in catalisi acida

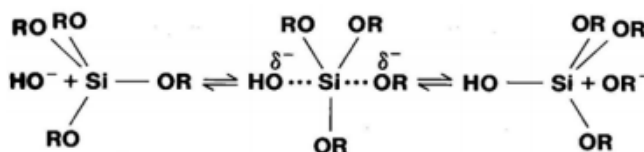
Nel primo stadio di idrolisi in soluzione acida un ossigeno del gruppo alcossido viene protonato rendendo la molecola più elettrofila, quindi più suscettibile di attacco nucleofilo da parte dell'acqua. In catalisi acida, la velocità di idrolisi è aumentata da sostituenti con scarso ingombro sterico e da sostituenti con effetto elettron-donatore che stabilizzano la formazione di cariche positive.



2.2.2.2 Idrolisi in catalisi basica

L'idrolisi degli alcossidi di silicio in ambiente basico procede, a parità di concentrazione, con velocità minore rispetto all'idrolisi acida. La sostituzione dei gruppi alcossido è sempre più veloce man a mano che aumenta il numero di gruppi sostituiti.

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



2.2.2.3 Condensazione in catalisi acida

La reazione di condensazione in ambiente acido implica la protonazione della molecola dell'alcossido idrolizzato, questo rende la molecola più elettrofila e quindi più propensa all'attacco nucleofilo. I gruppi che vengono protonati più facilmente sono ovviamente quelli più basici.

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

2.2.2.4 Condensazione in catalisi basica

La massima velocità di condensazione si ha in corrispondenza di pH = 7, quando sono alte le concentrazioni e di specie protonate e di specie deprotonate; la velocità più bassa si registra in corrispondenza del punto isoelettrico.

2.2.2.5 Riassumendo

Per riassumere quanto detto possiamo affermare che il processo sol-gel passa attraverso i seguenti stadi:

idrolisi → pplicondensazione → nucleazione → accrescimento

Si ha dapprima la formazione di una sospensione “sol” che condensa in una rete tridimensionale “gel” la quale può ulteriormente condensare per dare un solido.

Le reazioni che portano alla formazione di gel, in genere, non si arrestano in corrispondenza del punto di gelificazione poichè è presente ancora una quantità apprezzabile di oligomeri in grado di diffondere e di reagire. Le proprietà del gel evolvono nel tempo (oltre il tempo di gelificazione) e dipendono dall'invecchiamento.

Anche dopo la gelificazione il numero di legami $\equiv M-O-M \equiv$ continua ad aumentare causando la contrazione del gel e l'espulsione del solvente dai pori (sineresi) per cui il gel diventa sempre più rigido.

Durante il processo di invecchiamento si verificano processi di riorganizzazione strutturale del network, variazione del diametro dei pori, precipitazione dei cristalli e irrigidimento dovuto alla formazione di ulteriori cross-link.

I fattori che influenzano le reazioni di idrolisi e condensazione e quindi la microstruttura costituente il materiale sol-gel sono: il pH, la temperatura, il tempo di reazione, la concentrazione dei reagenti, il rapporto acqua/metallo, la natura del catalizzatore e la sua concentrazione, l'invecchiamento e la temperatura e il tempo di essiccamento.

2.2.3 Essiccamento

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

La fase di essiccamento del gel è lo stadio in cui più probabilmente tendono a formarsi delle cricche, questo perché l'essiccamento dei pori di dimensioni maggiori avviene più rapidamente di quello dei pori più piccoli, a causa della maggior tensione di vapore del liquido presente in essi. Dunque mentre i pori più piccoli sono ancora riempiti di liquido e quindi soggetti a tensioni superficiali, i pori più grandi sono già asciutti e non più soggetti a tali tensioni.

I pori più grandi agiscono quindi come difetti microscopici che si trasformano in rotture macroscopiche quando le tensioni esercitate dai pori più piccoli sono sufficientemente grandi da causare la rottura delle pareti che separano i pori piccoli da quelli grandi.

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

2.2.4 Vantaggi e applicazioni del metodo sol-gel

Il processo sol-gel offre numerosi vantaggi per la produzione di nanoparticelle: basse temperature di esercizio, capacità di modificare il prodotto finale agendo sui parametri di processo ecc.

La validità di questo metodo è infatti dovuta all'eccellente controllo che è possibile esercitare sui processi di idrolisi e condensazione.

I processi sol-gel a bassa temperatura producono principalmente nanoparticelle di materiale amorfo che richiedono una ulteriore calcinazione per ottenere polveri cristalline.

La tecnica sol-gel è molto versatile e permette una vasta gamma di applicazioni tra le quali ricordiamo: Coating di superfici e particelle, nanoparticelle, celle solari DSSC, catalizzatori.

Se vogliamo uno svantaggio di questo metodo è dovuto al costo elevato degli alcossidi o dei composti di partenza ed in oltre abbiamo un processo lento legato alla velocità di gelificazione.

Nella tabella seguente riportiamo alcuni esempi di produzione di nanoparticelle mediante processo sol-gel

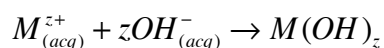
Nanoparticelle	Caratteristica delle nanoparticelle	Descrizione del processo
SiO ₂	Nanoparticelle monodisperse amorphe	idrolisi catalizzata da ammoniaca e condensazione con soluzioni idroalcoliche
TiO ₂	Cristalli di dimensione 5-12 nm	idrolisi dell'isopropossido di Titanio stabilizzata da idrossipropilcellulosa
ZnO	Cristalli di dimensione 3-5 nm con presenza di agglomerati	Sintesi riguardante dietilzinco, ter-butilalcol, etanolo e acqua

2.3 Sintesi idrotermale

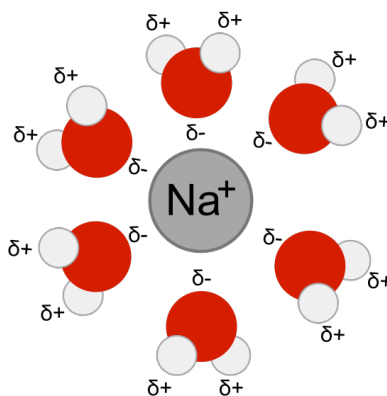
Il termine “idrotermale” deriva direttamente dalle Scienze della Terra dove viene impiegato per indicare un regime di alte pressioni e temperature insieme alla presenza di acqua. La sintesi idrotermale si riferisce al trattamento di soluzioni acquose di sali metallici o metallorganici a temperature elevate, generalmente comprese tra i 100 e i 400°C e pressioni di circa 1 atm. Dunque, in questa metodologia polveri ceramiche possono essere prodotte attraverso reazioni chimiche in soluzioni acquose mediante la simultanea applicazione di calore e pressione, in presenza di un catalizzatore acido o alcalino. La sintesi idrotermale viene generalmente condotta in un dispositivo che consente alte pressioni e temperature, chiamato autoclave o bomba e di cui esistono differenti tipologie in modo da ricoprire differenti range di pressione, temperatura e volume. Variando le caratteristiche delle soluzioni iniziali (pH, solventi, concentrazione degli ioni) e le condizioni di processo (temperatura, durata, modalità di agitazione) è possibile effettivamente controllare la forma e la dimensione delle nanoparticelle e le fasi cristalline ottenute. Quello che accade è che il sale metallico reagisce con l'acqua idrolizzando e formando un complesso, un secondo stadio di idrossilazione porta alla formazione di n molecole di $M(OH)_z$ che successivamente viene decomposto nell'ossido e in una molecola d'acqua.

2.3.1 Chimica del processo

L'equazione di idrossilazione degli ioni metallici è la seguente:



Il meccanismo di reazione è favorito dalla solvatazione dello ione metallico (*per solvatazione si intende l'interazione tra soluto e solvente che porta le singole molecole di soluto disciolto a circondarsi di molecole di solvente. Una soluzione si differenzia infatti da una generica dispersione perché il soluto è disperso nel solvente a livello delle singole molecole o ioni e quindi non si hanno due fasi*)



La reazione che porta alla precipitazione dell'ossido procede per meccanismo di deprotonazione dello ione metallico solvatato:



La particolarità di questo processo sta nel fatto che in condizioni idrotermali l'acqua può essere considerata come un solvente ancora più efficace, che può dissolvere anche entità non polari. Questa particolare caratteristica abbassa l'energia di attivazione necessaria alla formazione delle fasi finali, che altrimenti si formerebbero soltanto se trattate ad elevate temperature nel caso di reazioni convenzionali allo stato solido.

Nelle condizioni di esercizio il solvente è in grado di mantenere in soluzione i sali formati a seguito delle reazioni, con il rilascio della pressione e della temperatura si ha la variazione delle condizioni di solubilità generando una soluzione sovrassatura che porta alla precipitazione degli ossidi.

A temperature elevate avviene l'idrolisi forzata anche senza la presenza di una base, quindi, fissando il pH iniziale, l'elevazione graduale della temperatura influenza la reazione di idrossilazione dello ione metallico e la generazione dei conseguenti complessi.

La deprotonazione dello ione metallico solvatato porta ad una diminuzione del pH (ioni H^+ in soluzione) quindi si preferisce lavorare a pH non eccessivamente bassi proprio in virtù degli ioni generati durante il processo che tendono a ridurre il pH del processo.

La maggior parte dei processi idrotermali utilizza come solvente l'acqua ma si possono utilizzare anche altri tipi di solventi quando la situazione lo richiede. Ci sono processi di idrolisi che avvengono in mezzi liquidi diversi quali polioli o soluzioni idroalcoliche. L'aggiunta di alcol influenza fortemente i fenomeni di formazione delle particelle (nucleazione e accrescimento) e, quindi, la morfologia delle particelle stesse.

In sintesi, l'idrolisi forzata richiede una soluzione acida di un sale metallico ad una data concentrazione, che viene sottoposta a riscaldamento per produrre dei legami idrossidi attraverso la deprotonazione dell'acqua.

Una variante di questa tipologia di sintesi è costituita dalla Sintesi Solvotermale in cui oltre all'acqua, possono essere utilizzati vari tipi di solventi tra cui ad esempio quelli organici come etanolo, metanolo e simili. Sebbene il metodo idrotermale sia estremamente versatile per la produzione di nanopolveri ceramiche, uno dei suoi principali svantaggi è costituito dalla bassa cinetica di reazione. Per incrementare la cinetica delle reazioni chimiche è possibile condurre il riscaldamento utilizzando una sorgente a microonde.

2.3.2 Riduzione della distribuzione granulometrica

Il processo idrotermale può essere anche applicato per uniformare la distribuzione granulometrica di un materiale sol-gel. Così ad esempio, una sospensione colloidale di biossido di titanio da utilizzare per coating viene sottoposta ad un processo idrotermale a circa 200°C per 2 ore. Al termine del processo si ottiene una sospensione colloidale stabile con dimensione delle particelle di TiO_2 di alcune centinaia di nanometri.

In questo caso il processo ad alta temperatura porta alla scomparsa delle particelle più piccole ed all'accrescimento di quelle più grandi, eliminando così i fini ed uniformando la dimensione delle particelle stesse.

Per lavorare con sospensioni il cui solvente ha un punto di ebollizione inferiore alla temperatura operativa, bisogna adottare un reattore che lavori sotto pressione.

Per il caso precedentemente descritto la temperatura operativa di 200°C genera nel reattore una pressione di circa 20 ata.

2.4 Sintesi in microemulsioni o micelle inverse

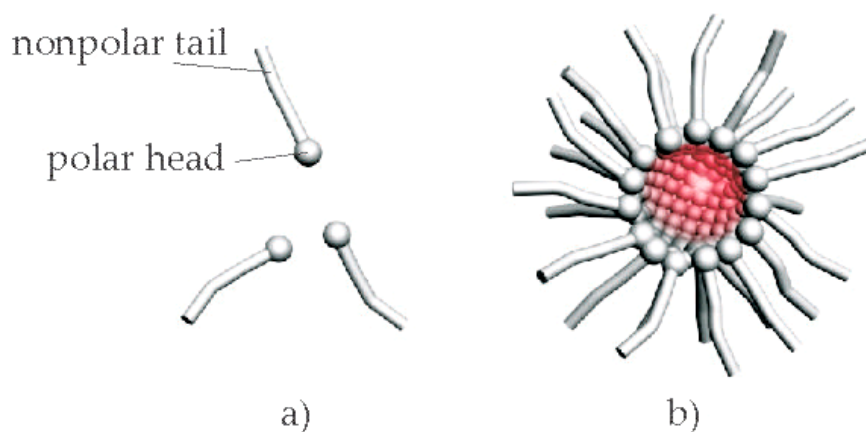
Tra le vie chimiche per la preparazione dei nanocristalli di semiconduttori l'utilizzo dei sistemi microemulsivi costituisce un metodo semplice ed efficace.

Una microemulsione è una dispersione omogenea otticamente trasparente ed isotropa di due liquidi, tra loro immiscibili, mediata da una particolare classe di molecole note con il nome di tensioattivi o surfattanti che abbassano la tensione interfacciale in modo da consentire una dispersione spontanea delle due fasi immiscibili semplicemente per effetto termico.

In prima approssimazione, le microemulsioni possono essere considerate una versione in scala ridotta delle emulsioni, sebbene esse siano in genere formate da aggregati di struttura pseudosferica costituiti da microgoccioline di acqua in olio, con diametri che raggiungono al massimo i 200 nm, all'incirca 100 volte più piccoli delle tipiche dimensioni delle emulsioni classiche.

A seconda che la fase disperdente sia l'acqua o un solvente organico (in genere un idrocarburo o un alogeno derivato degli idrocarburi) le microemulsioni vengono dette di olio-in-acqua o acqua-in-olio.

Le microemulsioni water-in-oil (acqua in olio) sono costituite dalle cosiddette micelle inverse, aggregati sferoidali formati dal tensioattivo in un mezzo apolare. A differenza delle micelle dirette, le teste polari (idrofile) delle molecole di tensioattivo sono dirette verso l'interno dell'aggregato e formano un core polare il quale può solubilizzare l'acqua (water-pool); la catena alchilica (idrofoba) è invece esposta al solvente organico.



Queste micelle inverse sono entità estremamente dinamiche, e tra loro si verificano eventi di rottura/formazione con una frequenza anche superiore ai 10 kHz. La collisione, per esempio tra due micelle, può dar vita ad un equilibrio con un dimero transiente permettendo in questo modo lo scambio di materiale dal cuore polare delle due micelle.

L'applicazione di questa tecnica è rivolta a produrre nanoparticelle di dimensioni nanometriche all'interno delle micelle che svolgono il ruolo di nanoreattori. La chiave dell'operazione è evitare l'accrescimento delle particelle grazie alle micelle che fungono da barriere e riducono il contatto tra le specie presenti nel mezzo.

2.4.1 Dinamica del processo

In microemulsione è possibile ottenere particelle di dimensioni nanoscopiche monodisperse, siano esse costituite da: semiconduttori, metalli o ossidi utilizzando questi sistemi come dei veri e propri microreattori. In generale le particelle monodisperse preparate in microemulsione hanno la caratteristica di possedere dimensioni medie molto ridotte, una stretta distribuzione di dimensioni ed un'elevata stabilità nei sistemi.

Tipicamente in un processo di questo tipo i reagenti, che possono essere sali metallici o un precursore del prodotto che vogliamo ottenere, si sciolgono nei water pool delle micelle inverse e possono reagire attraverso la comunicazione micellare durante i processi dinamici di collisione, oppure venendo a contatto con un altro reagente in soluzione o sotto forma di corrente gassosa, dando luogo dapprima a fenomeni di nucleazione e poi di accrescimento all'interno delle micelle man mano che il processo avanza.

Il processo di nucleazione può avvenire esclusivamente nei water pool nel primo stadio della precipitazione, dato che la crescita delle nanoparticelle è strettamente limitata dal forte adsorbimento del tensioattivo. Quando un numero sufficiente di nuclei si sono generati così da essere in grado di assorbire con la loro crescita la sovrassaturazione presente non può avere luogo alcun ulteriore processo di nucleazione. Questo implica che le particelle ottenute sono molto piccole in quanto la separazione tra nucleazione ed accrescimento è idealmente realizzata; è quindi possibile ottenere particelle monodisperse. In oltre la presenza del tensioattivo impedisce il contatto tra le particelle formatesi, riducendo così la possibilità di agglomerazione.

2.4.2 Vantaggi dovuti all'uso di micelle inverse

Questa tecnica di sintesi offre numerosi vantaggi: possono essere ottenute particelle piccole e sufficientemente monodisperse; si possono modulare le dimensioni delle particelle variando i parametri sperimentali della microemulsione (in letteratura è riportata, per sistemi "water-in-oil" ternari, una dipendenza delle dimensioni delle particelle dal diametro del pool acquoso).

L'utilizzo delle micelle inverse costituisce una tecnica "soft" in quanto non richiede condizioni di pressione e temperatura particolarmente drastiche e permette di realizzare. La preparazione in questi sistemi microeterogenei permette poi di utilizzare le nanoparticelle ottenute sia direttamente nella soluzione micellare, che rappresenta un mezzo ideale per quei tipi di applicazioni che richiedono sistemi compartimentalizzati (fotodegradazione dell'acqua e produzione di idrogeno) sia dopo il loro successivo isolamento. Uno svantaggio di questa tecnica può essere la bassa produttività dovuta al fatto che, quando la sovrassaturazione all'interno delle micelle scende al di sotto del valore critico, il fenomeno di nucleazione si arresta e non si generano più particelle. Questo avviene perché i water pool oltre che a disperdere i siti di nucleazione funzionano da riserve di materiale per la precipitazione.

In definitiva le micelle inverse funzionano come dei microreattori batch che portano ad un processo di nucleazione discontinuo.

Il processo è influenzato dalla temperatura, dalla concentrazione di tensioattivi ed il rapporto acqua/olio, in particolare una elevata quantità di tensioattivi può influenzare sensibilmente la morfologia delle particelle

Con questa tecnica è possibile ottenere particelle metalliche monodisperse di: Pt, Rh e Pd di dimensioni 3-5 nm riducendo i relativi sali mediante trattamento con idrazina o gas idrogeno.

Altro esempio è quello della produzione di nanoparticelle di magnetite (Fe_3O_4) trattando soluzioni acquose di ioni ferrosi e ferrici, disperse in microemulsioni W/O con ammoniaca.

Le microemulsioni vengono anche vantaggiosamente utilizzate per produrre nanoparticelle composite, ad esempio enzimi incapsulati in ossido di silicio, utilizzati per il drug-delivery di medicinali.

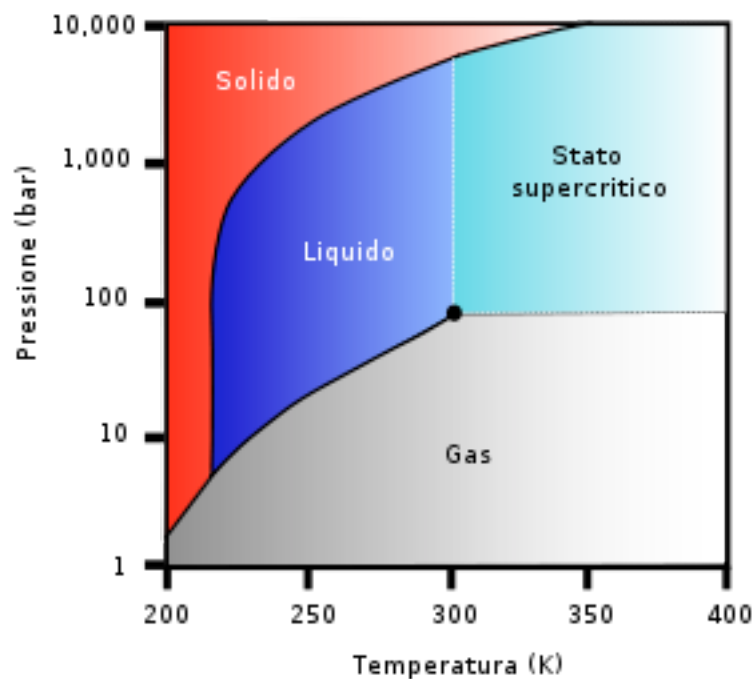
Nella tabella seguente riportiamo alcuni esempi di produzione di nanoparticelle per sintesi in microemulsioni

Nanoparticelle	Caratteristiche	Processo
SiO_2	30-70nm monodispersione	Idrolisi di TEOS in microemulsioni di acqua in polioossimetilene, NP5, cicloesano, NH_4OH
ZrO_2	Particelle amorfe	Microemulsione inversa acqua-cicloesano-esanolo, Triton (disperdente)
Al_2O_3	Amorfo 2-4 nm	Idrolisi di isopropossido di alluminio in ottano/miscela di acqua e acetonitrile
TiO_2	Nanoparticelle in fase Rutilo e Anatasio	Idrolisi di tetrabutiltitanato con microemulsioni di acqua in presenza di tensioattivo Span-Tween 80

2.5 Sintesi in fluidi supercritici

I fluidi supercritici possono essere utilizzati per produrre nanoparticelle inorganiche, mediante nuovi processi basati su reazioni di sintesi.

Un fluido si dice supercritico quando si trova in condizioni di temperatura e pressione superiore a quella critica. In queste condizioni le proprietà del fluido sono in parte analoghe a quelle di un liquido (ad esempio la densità) ed in parte simili a quelle di un gas (ad esempio la viscosità).



I fluidi nello stato supercritico trovano applicazione come solventi industriali, in sostituzione di quelli organici. In particolare l'anidride carbonica supercritica è largamente utilizzata.

In termini generali i fluidi supercritici hanno proprietà intermedie tra quelle di un gas e di un liquido. In aggiunta, non esiste tensione superficiale in un fluido supercritico, data l'inesistenza di legami liquido/gas.

Cambiando la pressione e la temperatura del fluido, le proprietà caratteristiche possono essere avvicinate a quelle del fluido o del gas. Una delle più importanti proprietà è quella della solubilità di un materiale nel fluido. In un fluido supercritico la solubilità tende ad incrementare con la densità del fluido (a temperatura costante). Dal momento che la densità aumenta con la pressione, la solubilità quindi tende ad aumentare con la pressione.

I vantaggi di adottare tali tecnologie sono: una grande efficienza nella produzione di nanoparticelle, la possibilità di controllare dimensioni e morfologia delle particelle variando temperatura, pressione e l'atmosfera (ossidante o riducente) mediante l'introduzione di gas o componenti addizionali (O_2 , H_2 , H_2O_2).

I fluidi più utilizzati come solventi supercritici sono l' H_2O e la CO_2 . Nel primo caso la tecnica è nota come processo supercritico idrotermale.

2.5.1 Tecniche utilizzate

Le tecniche utilizzate per la produzione di nanoparticelle che impiegano l'uso di solventi supercritici sono diverse, tra le quali ricordiamo:

- Precipitazione supercritica antisolvente (SAS)
- Rapida espansione di soluzioni supercritiche (RESS)

Tecnica SAS

La precipitazione supercritica antisolvente è un processo che prevede la dissoluzione rapida di una soluzione in un fluido supercritico dove viene prodotto un composto poco solubile. La precipitazione del composto finale avviene a seguito di processi chimici in cui una reazione in seno al fluido si forma un composto poco solubile che precipita.

Tecnica RESS

Questa tecnica prevede una rapida espansione di soluzioni supercritiche, viene utilizzata per produrre nanoparticelle di PbS. Essa può essere attuata effettuando la rapida espansione di un fluido supercritico in una soluzione liquida, ovvero facendo avvenire una reazione tra un reagente nel fluido supercritico e l'altro nella soluzione critica

2.5.2 Processo supercritico con acqua

Nel caso si utilizzi acqua in condizioni supercritiche si ha una forte riduzione della costante dielettrica quando le condizioni operative superano il punto critico ($T_c=374^\circ\text{C}$, $P_c=221$ bar). La riduzione della costante dielettrica ha il vantaggio di aumentare molto la cinetica della reazione idrotermale, in oltre, la solubilità dei sali inorganici in condizioni supercritiche è molto ridotta mentre aumenta molto quella dei composti organici.

La riduzione di solubilità, conduce, a parità di concentrazione dei sali, ad un forte aumento della sovrassaturazione a cui segue il fenomeno di nucleazione e accrescimento delle particelle. L'aumento della solubilità dei composti organici rende, poi, possibile mantenere in soluzione additivi organici antiagglomeranti.

In questo caso quindi il processo consiste nel mettere in soluzione i reagenti e poi portare la soluzione in condizioni supercritiche in modo da favorire la nucleazione, il solvente viene poi allontanato mediante espansione (portandolo quindi in condizioni gassose).

2.5.2 Processo supercritico con anidride carbonica

Un'altro fluido supercritico largamente utilizzato è l'anidride carbonica (CO_2)

3. Sintesi in fase gas

La sintesi in fase gas è un metodo di sintesi che trova largo impiego se si mira a produrre delle particelle monodisperse, l'elemento critico del processo è guidare il flusso e la raccolta delle particelle dopo la loro formazione.

La sintesi in fase gassosa offre facilità di controllo dei parametri del processo quali la composizione del gas, la pressione, la temperatura ed i flussi gassosi. In questa categoria di processi le fonti di energia sono molto varie, esse vanno da forni a resistenza, laser, plasma sino a fasci di elettroni.

I vantaggi della sintesi in fase gas sono: versatilità, velocità del processo, facilità di ottenere prodotti ad elevata purezza ed elevata specificità dei prodotti ottenuti.

Gli svantaggi sono invece rappresentati da: alti costi di produzione, basse rese, difficoltà di scale-up e la possibilità di reazioni indesiderate con la sorgente di calore

Le tecniche in fase vapore possono procedere con diversi meccanismi sia chimici che fisici, in particolare possono sfruttare:

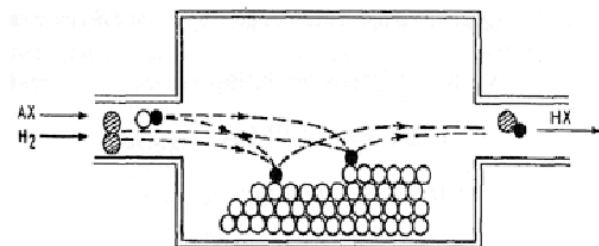
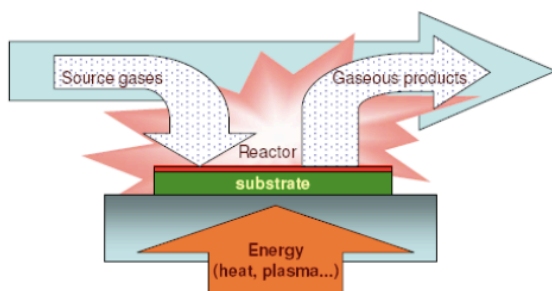
- Evaporazione di un target e successiva deposizione del vapore
- Formazione di plasmi con deposizione della specie desiderata
- Deposizione del materiale a seguito di una reazione chimica in fase vapore

Le tecniche di produzione di nanoparticelle da un gas si dividono quindi in due categorie:

1. Deposizione di un solido da un vapore condensante
2. Reazione chimica in fase vapore

3.1 Chemical Vapour Deposition CVD

Questa tecnica consiste in una reazione chimica tra due o più molecole gassose ed alla successiva deposizione del materiale prodotto. Il trasporto del precursore avviene mediante l'uso di un gas (ossigeno, argon, idrogeno, azoto,...), grazie al quale vengono poi allontanati dal sistema tutti i prodotti di decomposizione gassosi che desorbono dalla superficie del film.



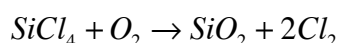
In generale la tecnica CVD prevede un reattore, dei reagenti in fase gassosa e un attivatore della reazione chimica, una sorta di catalizzatore (calore, fascio laser); con questa tecnica possono presentarsi due diverse situazioni, nucleazione eterogenea o omogenea, cioè la reazione può avvenire su una superficie estranea (esempio bolle di

vapore sulla superficie di una pentola) oppure avviene nel gas stesso (bolle d'aria nell'acqua della pentola); la nucleazione omogenea è molto più ostacolata e quindi avviene solitamente un fenomeno di nucleazione eterogenea, che può a seconda dei casi portare alla formazione di nanoparticelle o film.

Le reazioni tipiche che avvengono in un processo CVD sono:

- Adsorbimento
- Ossidoriduzione
- Pirolisi
- Formazione di composti

Quando si utilizza un forno per il processo CVD il materiale di partenza è spesso un cloruro metallico. La reazione che conduce alla formazione del materiale ceramico è un'ossidazione da del precursore in presenza di ossigeno:



Più in generale i precursori utilizzati in questo tipo di processo sono tipicamente dei metallorganici, composti che contengono almeno un legame metallo-carbonio, dove il termine "metallo" è l'accezione più ampia comprendente anche i metalli alcalini e alcalino terrosi, i metalloidi e i metalli propriamente detti.

Questi composti sono fortemente reattivi e possono dare reazioni di:

- **Ossidazione:** sono dei forti riducenti che tendono a reagire fortemente con materiali ossidanti
- **Attacco nucleofilo:** sono particolarmente reattivi verso, ad esempio, l'addizione nucleofila ad un -(C=O)-
- **Deprotonazione (eliminazione di idrogeno):** gli organometalli termicamente più instabili, come quelli degli elementi pesanti del gruppo p, dopo riscaldamento subiscono una reazione di decomposizione con spostamento di un idrogeno in posizione β che passa al metallo

I reattori CVD possono essere a parete calda o a parete fredda, con lo svantaggio che con la parete calda vi potrebbe essere una deposizione anche sulle pareti portando ad un tasso di deposizione più basso; il reattore a parete fredda non è un forno ma un reattore a tenuta in cui il campione è appoggiato su un porta campione riscaldato perciò non fa partecipare le pareti alla reazione, in questo caso però si ha il problema della presenza di gradienti termici interni alla camera e quindi dei gradienti di deposizioni che comportano una crescita non omogenea.

3.1.1 Cinetica del processo CVD

Il modello cinetico che descrive il processo si può distinguere in due fasi: la prima dovuta al trasporto di materia per via convettiva, cioè l'apporto di reagenti attraverso un gas carrier, questa fase è appunto governata dai fenomeni di trasporto in condizioni di convezione forzata, la seconda fase invece riguarda il consumo dei reagenti per effetto della reazione chimica che porta alla formazione dei prodotti di interesse, in questo caso le leggi che governano lo stadio sono cinetiche, legate quindi alla cinetica della reazione.

3.1.1.1 Fase convettiva

Nella fase convettiva scrivere la seguente relazione :

$$F_G = h_G (C_G - C_s)$$

In cui con F_G intendiamo il flusso di gas entrante mentre C_G è la concentrazione del reagente nella fase gassosa, C_s è la concentrazione del componente all'interfaccia con la superficie (può essere anche ideale) su cui avviene la reazione e h_G è il coefficiente di trasporto di materia che può essere determinato empiricamente in base alle condizioni di moto all'interno della camera.

Si può dimostrare che il fenomeno dello scambio di materia è completamente descritto nel caso di convezione forzata da una legge di potenza tra i seguenti gruppi adimensionali: numero di Reynolds, numero di Schmidt e numero di Sherwood. La relazione che li lega è stata determinata sperimentalmente:

$$Sh = 0,023 \cdot Re^{0,8} Sc^{0,33}$$

Questa relazione è valida per moti in regime turbolento ($Re > 2100$) e da essa possiamo ricavare il valore del coefficiente di scambio di materia:

$$h_G = \frac{Sh \cdot D_{ab}}{l}$$

dove D_{ab} rappresenta la diffusività nel mezzo e l è la dimensione caratteristica del processo. In questo modo siamo in grado di calcolare il flusso di materia che arriva sulla superficie su cui avviene la reazione chimica.

3.1.1.2 Fase di reazione

In questa fase invece vengono studiati i fenomeni di reazione e quindi la cinetica del processo può essere descritta dalla seguente relazione:

$$F_R = k_s C_s^n$$

Dove F_R è il flusso di materia che viene consumato durante la reazione, k_S è la costante cinetica della reazione stessa e C_S è la concentrazione dei reagenti sulla superficie di reazione. L'apice n indica invece l'ordine di reazione che può essere determinato da prove sperimentali.

3.1.1.3 Bilancio di Materia

Nel caso di condizioni dette stazionarie il flusso entrante deve essere pari al flusso uscente da cui ne consegue che, andando a fare il bilancio dei due flussi descritti in precedenza, possiamo trovare un'espressione di C_S la quale risulta essere in funzione della costante cinetica e del coefficiente di scambio di materia:

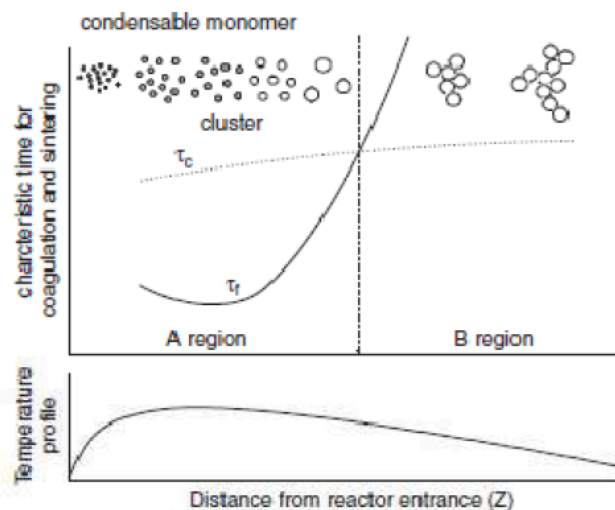
$$C_S = \frac{C_G}{1 + \frac{k_S}{h_G}}$$

ed in oltre possiamo scrivere la velocità di accrescimento in funzione dei parametri sopra descritti dividendo il flusso totale per il numero delle moli del componente del gas che hanno reagito.

In particolare se consideriamo le frazioni molari possiamo scrivere la seguente reazione:

$$v = \frac{F}{N_1} = \frac{k_S h_G C_{tot} Y}{(k_S + h_G) N_1}$$

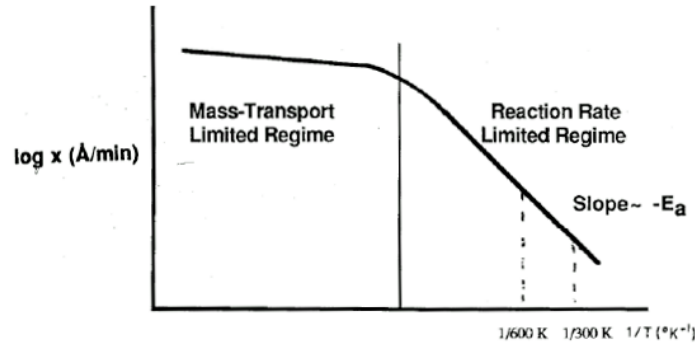
Ne risulta quindi che la velocità del processo dipende da quanto velocemente avviene la reazione sulla superficie e da quanto velocemente queste specie vengono trasportate verso la superficie.



Nel caso in cui $h_G \ll k_S$ la reazione procede più velocemente di quanto il reagente arriva sulla superficie, ne consegue che lo stadio controllante è quello convettivo dovuto al

trasporto di materia. In questo caso bisogna intervenire aumentando il coefficiente di scambio di materia andando ad agire sulle condizioni di moto.

Nel caso in cui $h_G \gg k_s$ la reazione procede lentamente e quindi si ha un accumulo di reagente sulla superficie di contatto, questo indica che lo stadio controllante è quello reattivo. In questo caso aumentare il coefficiente di scambio non porta a nessun beneficio, anzi, provoca sprechi dovuti al fatto che la corrente gassosa porta via parte del reattivo non reagito.



3.1.3 Classificazione delle tecniche CVD

Le tecniche CVD possono a loro volta essere distinte in funzione di diversi parametri come: la presenza di plasma, temperatura delle pareti del reattore, pressione della camera di reazione, presenza di fonti di energia come laser, tipo di reagenti ecc.

Di seguito riportiamo una classificazione delle varie tecniche:

- **APCVD:** CVD a pressione atmosferica;
- **LPCV:** CVD a bassa pressione;
- **MOCVD:** CVD metallo–organico (gas con molecole metalliche legate con molecole organiche);
- **OMCVD:** CVD organo–metallici (gas con molecole organiche legate con metalli), temperature più basse;
- **PECVD:** CVD plasma enhanced;
- **HDPCVD:** CVD plasma alta densità;
- **LACVD:** CVD assistita da laser.

3.1.4 Vantaggi e svantaggi delle tecniche CVD

I vantaggi principali di questo processo sono:

- Capacità di produzione alta con produzione di materiali puri
- Produzioni di film uniformi con buona adesione e ripetibilità
- Controllo delle strutture cristalline, della morfologia della superficie mediante controllo dei parametri di processo
- Tasso di deposizione regolato istantaneamente
- Costi ragionevoli per la tecnica convenzionale di CVD;

- Flessibilità di utilizzo grazie alla vasta gamma di precursori chimici come alogenuri, idruri, metallo–organici che permettono la deposizione di un ampio spettro di materiali compresi, metalli, carburi, nitruri, ossidi, solfuri
- Permette la deposizione di materiali refrattari ad una temperatura minore di quella di fusione.

Gli svantaggi principali sono:

- Elevata temperatura di attivazione delle reazioni che porta ad elevate temperature di deposizione
- rischi per la sicurezza causati dall'uso di sostanze tossiche, corrosive, infiammabili e esplosivi
- Difficoltà di depositare materiali multicomponente con rapporti stechiometrici controllati utilizzando precursori multi-sorgente, perché i diversi precursori hanno differenti tassi di evaporazione

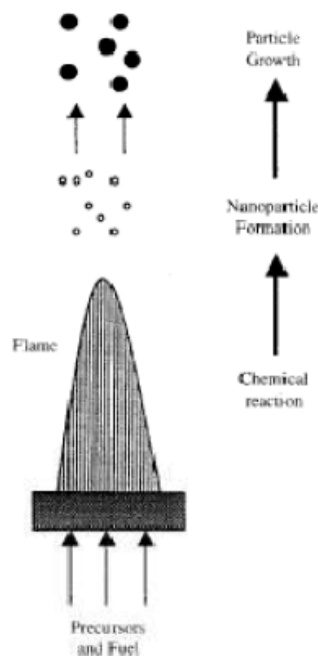
3.2 Sintesi in fiamma

In questo processo i reagenti gassosi vengono inviati ad una fiamma che rappresenta il mezzo in cui avviene la reazione. La fiamma contiene sia molecole di combustibile che di comburente, tipicamente metano e aria (ma possono variare a seconda del potere calorifico necessario), che da una reazione di ossidazione fortemente esotermica generano energia (calore) necessaria al sostentamento della reazione.

Il precursore chimico viene vaporizzato all'interno della fiamma nella quale avviene la reazione (solitamente ossidazione), la reazione dà luogo alla formazione di prodotti con bassa tensione di vapore che tendono a nucleare per generare particelle.

Ad una temperatura sufficientemente elevata (la temperatura della fiamma va da 1200 a 2500 K), le particelle coalescono tra loro dando origine alle particelle primarie che, successivamente, nel corso del raffreddamento danno origine ad aggregati molto resistenti i quali presentano dimensioni che vanno da pochi nm fino ad un massimo di circa 500nm.

Con questa tecnica si possono produrre ossidi ceramici quali: SiO_2 , TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 .



La produzione in questo settore è dell'ordine di parecchi milioni di metri cubi per anno, mentre la qualità del prodotto è fortemente influenzata dalla miscelazione tra i reagenti che risulta determinante sulla temperatura della fiamma e di tutti i risultati del processo quali: composizione del prodotto, dimensioni delle particelle, aggregazione ecc.

I vantaggi della sintesi in fiamma sono: la produzione di nanoparticelle ceramiche composte da ossidi molto duri, tempi di residenza molto ridotti, semplice scale-up ed elevata purezza dei prodotti.

Gli svantaggi invece includono: formazione di agglomerati difficili da rompere, temperature e tempi di residenza non uniformi e difficoltà nel processo di produzione di nitruri e boruri.

3.3 Physical Vapour Deposition PVD

Le tecniche di questo tipo riguardano la condensazione di un gas o di un vapore sino ad ottenere un particolato solido. Nella gran parte dei casi l'energia per generare il vapore può essere fornita da: una resistenza elettrica, laser, plasma, bombardamento di elettroni oppure una scarica ad arco.

A seconda di diversi parametri possiamo avere una vasta gamma di tecniche che si basano sul principio dell'evaporazione fisica, più in particolare possiamo distinguere diversi metodi di condensazione dei vapori oltre che le diverse sorgenti di energia. Per quanto riguarda i metodi di condensazione possiamo avere ad esempio:

1. Evaporazione del materiale di partenza in una camera sotto vuoto in presenza di gas inerte. Il materiale evaporato poi condensa su una parete fredda.
2. Condensazione del materiale a seguito del contatto con una sostanza fredda invece che sulla parete (metodo della matrice isolata).
3. Metodo del flusso di gas e della trappola fredda: il vapore di un organico è inviato in una corrente di gas inerte che trasporta le particelle, la corrente viene poi inviata in una camera raffreddata con una camicia di azoto liquido.
4. Metodo del flusso di gas in una trappola fredda in cui è presente una soluzione: la corrente gassosa con le nanoparticelle viene inviata in una trappola in cui si trova una soluzione di un composto organico, ad esempio etanolo, preraffreddata tra -30 e -140°C in funzione del tipo di organico.

3.3.1 Dinamica del processo

Il processo di formazione di nanoparticelle per evaporazione fisica di un materiale si basa sostanzialmente su tre passi fondamentali:

1. **Evaporazione:** il materiale da depositare viene fatto evaporare dal "target"
2. **Trasporto:** il materiale evaporato viene trasportato verso la superficie condensante
3. **Condensazione:** il materiale proveniente dal target nuclea e cresce secondo i meccanismi visti in precedenza.

Come è stato accennato le sorgenti energetiche a disposizione per l'evaporazione del target possono essere diverse, tipicamente si può distinguere la tecnica in base alla creazione del vapore:

- **Evaporazione diretta**, basata sul riscaldamento e successiva evaporazione del materiale con cui voglio rivestire il substrato;
- **Cannone elettronico**, in cui un fascio di elettroni incide sul materiale e lo fa evaporare per trasferimento termico;
- **Deposizione ad arco**, in cui l'evaporazione viene prodotta da una scarica elettrica diretta sul materiale.
- **Laser**, in cui l'energia termica necessaria all'evaporazione del target è fornita da un fascio laser.

3.3.2 Evaporazione in vuoto

E' un processo PVD nel quale il materiale viene vaporizzato termicamente da una sorgente, solitamente a filamento, che produce calore per effetto Joule.

Nella forma più semplice una corrente di notevole intensità attraversa un crogiolo metallico ad elevata temperatura di fusione (ad esempio Tungsteno, Molibdeno), sagomato per accogliere il materiale da evaporare. Alternativamente il crogiolo è di materiale ceramico riscaldato radiativamente o mediante un filo metallico immerso nel crogiolo.

Gli stadi fondamentali del processo sono i seguenti:

- Sublimazione di un solido od evaporazione di un liquido per formare una specie aeriforme
- Trasporto delle particelle dalla sorgente al substrato
- Condensazione delle particelle sul substrato

Grazie al vuoto prodotto nella camera, il materiale evaporato raggiunge il substrato con nessuna o poche collisioni con le molecole di gas residuo presente fra la sorgente e il campione. Solitamente la fase di condensazione avviene ad una pressione tra i 10^{-3} Pa e 10^{-6} Pa a seconda del livello di contaminazione che può essere tollerato. Durante la loro permanenza in fase aeriforme, le particelle viaggiano in linea retta finché non collidono con una molecola del gas residuo; entra quindi in gioco il libero cammino medio, che è tanto più elevato quanto più bassa è la pressione.

Nella maggior parte dei sistemi di deposizione per evaporazione termica e con cannone elettronico, la distanza tra sorgente e substrato è dell'ordine di qualche decina di centimetri, distanza che per l'aria a temperatura ambiente e a pressioni dell'ordine di 10^{-5} mbar è paragonabile al libero cammino medio delle particelle che compongono il materiale di partenza, in generale, quindi, l'area complessiva di vaporizzazione è piccola.

Nel caso in cui l'evaporazione avvenga per effetto Joule, la corrente, passando attraverso un crogiolo di materiali conduttori (spire metalliche o fogli metallici di vario tipo) con una data resistenza, dissipa potenza riscaldando così il materiale.

La camera necessaria per la deposizione è caratterizzata da una distanza, relativamente grande, tra la sorgente e il substrato; ciò minimizza il riscaldamento radiale dalla sorgente stessa.

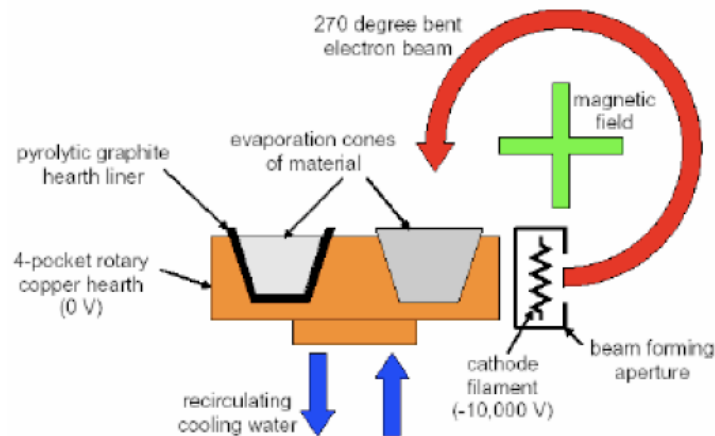
Difetti di questo metodo sono spesso dovuti alla contaminazione del crogiolo riscaldato, inoltre, la piccola dimensione del crogiolo limita la quantità totale di materiale che è possibile evaporare.

3.3.3 Cannone elettronico

Nella situazione di utilizzo di un flusso di elettroni, invece, l'energia termica è fornita dal fascio di particelle che impatta la superficie del materiale da evaporare contenuto in una cavità raffreddata ad acqua.

Il funzionamento è il seguente: un filamento caldo genera una grande corrente elettronica, anche qualche Ampere, il fascio viene accelerato tra il filamento e l'anodo ad una elevata

tensione (tra 3 KV e i 30 KV). Il fascio di elettroni viene solitamente deviato di 270°, mediante un opportuno campo magnetico, in maniera da evitare che il filamento che emette gli elettroni sia esposto al materiale da evaporare. Il crogiolo in cui è contenuto il materiale da evaporare è in genere di grafite che è il materiale conosciuto con la più alta temperatura di fusione. A sua volta il crogiolo di grafite è contenuto in un dissipatore di calore di rame. Gli elettroni incidenti dissipano così la loro energia cinetica nel materiale e ne provocano il riscaldamento e la successiva evaporazione.



Con questa tecnica si riescono a raggiungere maggiori velocità di crescita, inoltre i materiali depositati sono meno contaminati che nel caso della evaporazione termica, questo metodo ha infatti il vantaggio di concentrare l'energia solo sul punto da vaporizzare (3000°C) in modo da poter variare in un ampio range la velocità di vaporizzazione (1–10 nm/s) e di evitare reazioni, quindi contaminazione derivanti dal crogiolo. Il materiale da evaporare fonde localmente e i crogioli si mantengono ad una temperatura relativamente bassa. Il vero svantaggio di questa tecnica è nei raggi X prodotti dal fascio di elettroni incidenti che possono danneggiare parti di dispositivi già presenti nei substrati.

3.3.5 Vantaggi dei metodi PVD

I vantaggi di questo metodo sono:

- Particelle ultrafini (in presenza di gas inerte)
- Pulizia della superficie delle particelle
- applicabilità della tecnica a metalli, leghe, semiconduttori
- flessibilità nel controllo della cristallinità

3.4 Sintesi da Aerosol

In un processo da aerosol il materiale di partenza è un liquido omogeneo che viene convertito in un aerosol. Un aerosol è un tipo di colloidale in cui un liquido o un solido sono dispersi in un gas, il diametro delle particelle è normalmente compreso fra 1 e 100 nm, ma nel caso in cui vi siano moti turbolenti possono essere incluse anche particelle di

dimensioni maggiori. Successivamente, l'aerosol è convertito in una sospensione gassosa di particelle solide.

3.4.1 Fasi del processo

Questo tipo di processo consiste nel vaporizzare il liquido presente in un recipiente facendo passare attraverso di esso, aria, azoto o una miscela gassosa. La dimensione delle goccioline così generate dipendono dal liquido, dal gas utilizzato e dal tipo di generatore di aerosol.

Le fasi del processo sono:

- Inizialmente si ha una soluzione contenente il precursore del materiale che dobbiamo produrre
- La soluzione viene nebulizzata mediante una corrente gassosa inerte (a volte può essere anche reattiva)
- Successivamente l'aerosol entra in un forno all'interno del quale il liquido evapora e le particelle prodotte si addensano sul fondo
- Le particelle vengono inviate ad una zona di raccolta dove vengono raffreddate da parte di un gas freddo e separate mediante un filtro

La dimensione delle nanoparticelle prodotte dipende dal grado di dispersione dell'aerosol, più il liquido è disperso nell'aerosol più le particelle prodotte sono fini.

I vantaggi del processo aerosol sono la purezza dei prodotti, l'ottenimento di particelle sferiche ed una agglomerazione modesta.

Gli svantaggi sono l'ampia distribuzione granulometrica delle particelle prodotte, la necessità di grandi portate di gas per la diluizione in modo da ridurre l'agglomerazione e l'aggregazione, una bassa capacità di produzione e la difficoltà di eseguire lo scale-up.

3.4.2 Morfologia e dimensione delle particelle

La dimensione e la morfologia delle particelle prodotte viene anche determinata dalla concentrazione e velocità delle gocce generate dall'atomizzatore. Bisogna tener presente che con questa tecnica è possibile ottenere particelle compatte, porose o cave.

La configurazione finale dipende da due tempi caratteristici: quello di evaporazione del solvente, τ_{sv} e quello di diffusione del soluto τ_{sl} .

Nel caso di basse velocità di riscaldamento o dimensione delle gocce ridotte, l'evaporazione della soluzione e la cristallizzazione procedono lentamente, si producono quindi delle particelle policristalline con una dimensione complessiva rilevante o monocristalli. A temperature pari a circa la temperatura di fusione del materiale o superiori si ottengono particelle dense di morfologia prossima a quella sferica. Si possono ottenere anche particelle di morfologia piana, allorché vi è un preciso orientamento nell'accrescimento cristallino durante la solidificazione.

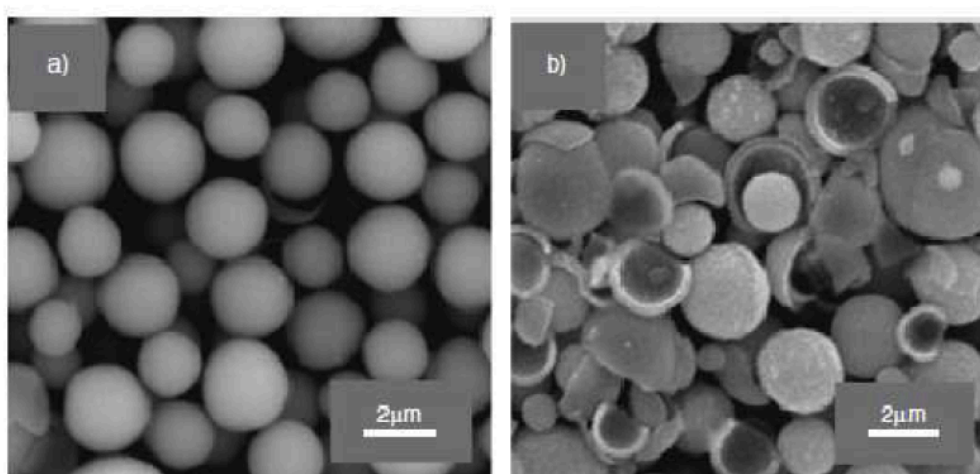
Nel caso, invece, di alte velocità di riscaldamento o di elevate dimensioni delle gocce si ottengono materiali porosi. Questa morfologia risulta essere poco opportuna per molte

applicazioni di tipo strutturale ma può essere interessante per la produzione di catalizzatori ad elevata superficie specifica.

Se la velocità di riscaldamento è alta nella prima fase del processo, l'evaporazione avviene velocemente sulla superficie delle gocce, sicché la concentrazione del soluto nella goccia non risulta più uniforme e la parte esterna della goccia può già presentare una marcata solidificazione quando la parte interna è ancora liquida. In questa situazione il vapore che viene generato nella parte centrale della goccia finisce per creare delle crepe nel solido periferico ovvero un vuoto nella parte centrale della particella.

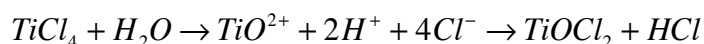
La tecnica di aerosol in fiamma consiste nel portare sulla fiamma l'aerosol per essere bruciato. Questa tecnica è preferibile rispetto a quella di pirolisi semplice per una maggiore scalabilità ed una minore agglomerazione delle particelle.

Nella figura vengono mostrate le particelle di ZrO_2 preparate per pirolisi spray.

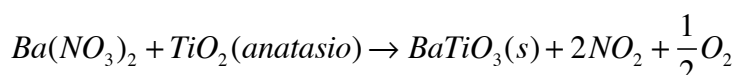


3.4.3 Preparazione delle particelle di titanato di bario

Per la preparazione del titanato di bario il primo passo per una buona resa del processo è quello di preparare una soluzione omogenea utilizzando, ad esempio, tetracloruro di titanio e cloruro di bario, oppure $TiCl_4$ e $Ba(NO_3)_2$ in una miscela idroalcolica. Il cloruro di titanio ha una forte tendenza ad essere idrolizzato secondo la seguente reazione:



Nel forno avviene poi l'idrolisi del monossido di titanio a TiO_2 che dopo ulteriore riscaldamento sopra i $380^\circ C$ assume la fase anatasio. Se è presente il $Ba(NO_3)_2$ avviene la reazione che porta a $BaCl_2$ dovuta alla presenza di HCl e poi a titanato di bario a $540-650^\circ C$:



Quindi il processo aerosol ha il vantaggio di preparare i reagenti in soluzione con benefici di facilità di preparazione, riduzione di vapori tossici ecc. e la reazione avviene in fase nebulizzata, quindi finemente dispersa, grazie all'attivazione da parte del calore.

4. Sintesi in fase solida

La sintesi in fase solida interessa quei processi che hanno come materiali di partenza i materiali solidi. La maggior parte di questi procedimenti seguono un approccio top-down che include la tradizionale macinazione meccanica e reazioni allo stato solido.

4.1 Macinazione ad alto contenuto energetico

Il metodo più semplice per produrre un materiale sotto forma di nanoparticelle partendo da un solido è la macinazione utilizzando energia meccanica che rompe i legami tra atomi e molecole del solido originario. Il processo di macinazione può essere applicato non solo su un materiale solido naturale, ma anche su un materiale ottenuto per sintesi chimica. Malgrado la macinazione sia un processo molto antico, non è ancora chiaro quale sia la correlazione esistente tra l'entità dei fenomeni di frattura e la dimensione della particella sottoposta a frattura.

Il raggiungimento di dimensioni sino a 100 nm è possibile ad oggi solo mediante una macinazione assistita ad un liquido o da un gas.

La macinazione avviene all'interno di apposite apparecchiature dette mulini. Essi possono essere molto differenti passando da macinazioni blande che producono materiali micrometrici a macinazione per ottenere materiale ultrafine.

4.1.1 Mulino a sfere

Un mulino a sfere è un dispositivo utilizzato in rettifica cilindrica (o mixing) per produrre materiali come minerali, prodotti chimici, materie prime ceramiche e pitture. I mulini a sfere ruotano attorno a un asse orizzontale, sono parzialmente riempiti con il materiale da trattare più gli organi per la macinatura che sono solitamente delle sfere di acciaio o di materiale ceramico ad elevata durezza. Un effetto a cascata interno riduce il materiale in polvere finissima trasferendo l'energia cinetica delle sfere sul materiale frantumandolo fino a dimensioni nanometriche.



Maggiore è la qualità delle sfere più finemente viene macinato il materiale, sfere ad alta qualità sono potenzialmente molto costose ma si possono macinare particelle fino a 5 nm aumentando enormemente la superficie specifica e la velocità di reazione della polvere.

La rettifica, o macinazione, si basa sul principio della velocità critica. La velocità critica può essere intesa come quella velocità oltre la quale le sfere d'acciaio (che sono responsabili per la rettifica delle particelle) iniziano a ruotare lungo la direzione del dispositivo di forma cilindrica, così da evitare qualsiasi ulteriore macinazione.

Ci sono molti tipi di mezzi stridenti adatti per l'impiego in un mulino a sfere, ogni materiale ha delle proprietà specifiche e dei vantaggi.

Le proprietà chiave di mezzi stridenti sono dimensione, densità, durezza e composizione.

- **Dimensioni:** minore è la dimensione delle sfere, minore è la dimensione delle particelle del prodotto finale. Allo stesso tempo, le sfere stridenti dovrebbe essere sostanzialmente più grande del più grande dei pezzi di materiale da macinare.
- **Densità:** le sfere dovrebbero essere più dense del materiale da macinare. Se il mezzo di macinatura galleggia sulla parte superiore del materiale da macinare l'efficienza di macinazione si riduce drasticamente
- **Durezza:** I mezzi di macinazione devono essere abbastanza resistenti per macinare il materiale, infatti la durezza delle sfere deve essere superiore di quella del materiale per evitare la frantumazione delle stesse.
- **Composizione:** se sono richiesti requisiti particolari del materiale finito si possono utilizzare sfere di materiale diverso. Alcuni di questi requisiti si basano sul fatto che alcuni dei mezzi di macinazione saranno nel prodotto finito. Altri sono basati su come i mezzi reagiscono con il materiale. Alcuni materiali, come ad esempio il ferro, possono reagire con sostanze corrosive. Per questo motivo, quando le sostanze corrosive sono presenti durante la macinatura conviene utilizzare sfere di materiale inerte come ad esempio acciaio inox e materiali ceramici.

4.1.2 Mulino planetario

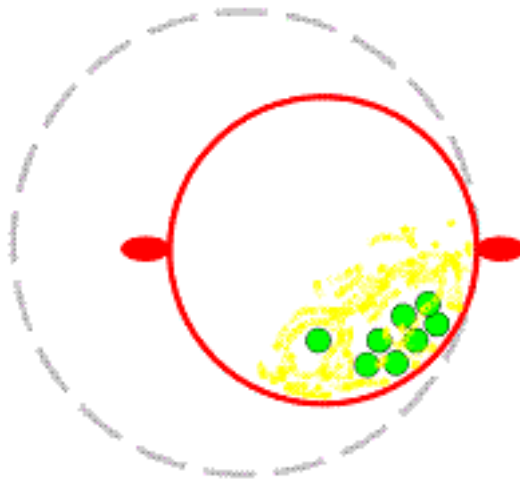
Oltre ai comuni mulini a sfere c'è un secondo tipo di mulino chiamato mulino planetario.

I mulini a sfera planetari sono più piccoli mulini a sfere comuni e si utilizzati principalmente nei laboratori per la macinazione di materiale fino a dimensioni molto piccole, circa 5 nm. Un mulino planetario consiste di almeno una giara di macinazione, che è disposta eccentricamente su una ruota cosiddetta solare. Il senso del movimento della ruota solare è opposta a quella delle giare (rapporto: 1: -2 o 1: -1).

Le sfere di macinazione in giare sono sottoposte a movimenti di rotazione sovrapposti, generando le cosiddette forze di Coriolis. La differenza di velocità tra le sfere e giare produce una interazione tra le forze di attrito e di impatto, che libera un'elevata energia dinamica.

L'elevato trasferimento di energia dovuto alla sovrapposizione di tutte le forze in gioco all'interno delle giare permette di produrre materiali a livello nanometrico con dimensioni

dell'apparecchiatura molto ridotte rispetto ai mulini convenzionali, questo porta ad elevati vantaggi di ingombro e di produzione.



Durante la macinazione si formano particelle nanometriche che possono facilmente riagglomerarsi in virtù della loro energia superficiale, si possono prendere però degli accorgimenti specifici come l'introduzione di gas o liquidi. Per questo motivo spesso si opera la macinazione facendo avvenire la comunicazione in presenza di liquido (macinazione umida). I mulini ad umido pertanto stanno assumendo un'importanza sempre crescente, essi vengono realizzati con un agitatore all'interno in modo da far circolare la sospensione durante la macinazione.

Le prestazioni della macinazione dipendono dal tempo del processo e dal diametro delle sfere, infatti la frequenza di impatto tra biglia e materiale è inversamente proporzionale al diametro delle stesse, infatti minore è il diametro delle sfere, minori saranno le dimensioni della nanopolvere prodotta. Bisogna comunque tenere conto del fatto che l'energia di impatto può portare a cambiamenti della struttura cristallina fino a portare il materiale alla fase amorfa.

Nel corso della macinazione la dimensione delle particelle prodotte si riduce sino ad un valore minimo, dopodiché riaumenta per un fenomeno che è chiamato *macinazione inversa*. La minima dimensione ottenibile è chiamata "*valore di equilibrio della macinazione*".

Si è anche esaminato l'effetto della forza centrifuga fornita dal mulino alla singola biglia sulla dimensione finale delle particelle e si è visto che quando tale forza aumenta la dimensione finale delle polveri cresce con essa, quindi l'uso di una forza d'impatti eccessiva può essere dannoso.

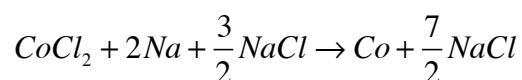
4.1.3 La meccanochimica

Quando particelle di dimensioni differenti vengono sottoposte a macinazione la loro dimensione diminuisce, di conseguenza aumenta la loro superficie specifica, che si traduce in un aumento della reattività delle particelle. Grazie all'elevata superficie attiva nell'area di contatto, sono indotte all'interfaccia reazioni allo stato solido che portano alla separazione di nuove superfici che a loro volta sono interessate da nuove reazioni a livello molecolare per cui il materiale che si forma è di natura nanometrica.

Le particelle prodotte in questo modo presentano una struttura amorfa dovuta alle deformazioni plastiche indotte dagli urti che aumentano la densità di dislocazioni all'interno del materiale con conseguente distruzione dell'abito cristallino, solo successivamente, dopo trattamenti termici di rinvenimento, si riottiene la struttura cristallina tipica del materiale di partenza.

Questa tecnica prende il nome di "processo meccanochimico" in quanto non implica solo la riduzione del materiale, ma anche l'apporto nel corso della macinazione dell'energia necessaria per iniziare la reazione chimica tra due o più reagenti.

Un esempio di reazione che può avvenire in un processo meccanochimico è la produzione di materiali metallici in seguito alla reazione con cloruri. In questo, come in altri casi, la reazione è esotermica e comporta lo sviluppo di calore che va rimosso mediante un agente diluente, ancora solido. Un esempio è la reazione:



in questo caso la sostanza diluente è il cloruro di sodio. Essa svolge anche il ruolo di ridurre l'agglomerazione delle particelle metalliche formatesi.

Al termine del processo i composti clorurati vengono eliminati mediante lavaggio con acqua e si ottengono nanoparticelle di dimensioni di circa 10-20 nm.

La meccanochimica è un processo che interessa la produzione di ossidi e di solfuri metallici, infatti usando particolari accorgimenti quali materiale di partenza molto fine e sfere di medie dimensioni è stato possibile ottenere, ad esempio, nanoparticelle di solfuro di cadmio di dimensioni molto ridotte e nanoparticelle di titanato di bario a partire da carbonato di bario e biossido di titanio in ambiente saturo di NaCl.

In sintesi mediante la meccanochimica si possono attivare reazioni chimiche tra solidi a temperatura ambiente, reazioni che altrimenti richiederebbero temperature molto elevate, questo è possibile grazie all'elevata energia trasferita durante gli urti che permette di far avvenire la reazione anche a temperature relativamente basse.

Quando si fa uso di componenti aggiuntivi per il controllo della temperatura e dell'aggregazione delle particelle, bisogna sottoporre il prodotto finale ad un lavaggio, che da una parte comporta un forte consumo di acqua e dall'altra può generare agglomerazione tra le particelle.

Il vantaggio di tale tecnica è la semplicità della sua applicazione ed investimenti non molto elevati, per contro vi può essere contaminazione del materiale da parte dell'ambiente di lavoro e una bassa controllabilità della dimensione e della forma finale.

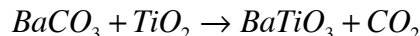
4.2 Sintesi allo stato solido

Questo è il processo più tradizionale e semplice per ottenere molte polveri ceramiche, esso implica una blanda macinazione ed una miscelazione dei solidi reagenti, dopodiché la miscela solida viene sottoposta a calcinazione.

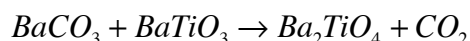
Per la produzione di BaTiO_3 la calcinazione avviene tra i 900 e i 1200°C, in generale le temperature di questi processi sono molto alte data l'elevata stabilità termica dei materiali ceramici che comporta temperatura di fusione estremamente elevate. Il processo di calcinazione avviene attraverso fenomeni diffusivi che portano alla ricombinazione delle strutture cristalline con interdiffusione di un solido nell'altro. I fenomeni diffusivi sono fenomeni di migrazione di atomi o molecole all'interno della materia. Nei solidi le migrazioni atomiche sono molto lente (ostacolate dai legami), ma presenti. La presenza di vacanze facilita lo spostamento degli atomi nel cristallo. L'energia di attivazione (sufficiente ad innescare il processo diffusivo) dipende dalla disponibilità di spazio degli atomi per muoversi. Nelle strutture compatte occorre una maggior quantità d'energia affinché si abbia un processo diffusivo apprezzabile. L'energia di attivazione nel caso di sintesi allo stato solido viene fornita sotto forma di calore.

Nel caso del BaTiO_3 il processo di produzione per calcinazione avviene nei seguenti stadi:

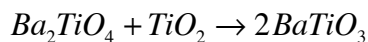
1. Reazione all'interfaccia per diffusione del Ba verso il TiO_2 per formare uno strato di BaTiO_3 che circonda il TiO_2



2. Formazione di una fase ortotitanale



3. Formazione di BaTiO_3



L'elevata temperatura è necessaria per promuovere la diffusione del bario e del titanio, che dà vita alla reazione in fase solida.

Gli sforzi maggiori mirati ad ottimizzare questo processo sono rivolti a minimizzare la distanza da coprire per diffusione nello stato solido mediante una macinazione più intensa, in tal modo è possibile ridurre in maniera significativa la temperatura di calcinazione (100-200°C). La macinazione ad alta temperatura promuove inevitabilmente l'agglomerazione e l'accrescimento delle particelle, quindi una temperatura di reazione minore permette di ottenere particelle più disperse e quindi di dimensioni più piccole.

Probabilmente l'evoluzione tecnica consentirà di ridurre la dimensione delle particelle sino a 300 nm, ma certamente non si riuscirà ad arrivare a dimensioni minori a 100 nm.

4.3 Processo di sinterizzazione di particelle solide

La sinterizzazione è un processo di densificazione di un compatto di polveri, al di sotto della temperatura di fusione, con rimozione della porosità interstiziale, coalescenza e sviluppo di forti legami tra particelle adiacenti.

Il processo può essere applicato a tutte le classi di materiali (metalli, ceramici e polimeri) e avviene a seguito di diversi meccanismi di diffusione.

La temperatura che deve essere raggiunta per ottenere il processo di sinterizzazione è di circa 0,7 e 0,9 volte la temperatura di fusione. Il procedimento consiste nella rimozione della porosità tra le particelle della polvere di partenza, nella crescita delle particelle, nella formazione di robusti collegamenti (colli) tra queste e nel ritiro dei componenti. La caratteristica di un componente realizzato per sinterizzazione è l'estrema durezza della superficie di lavoro, unita alla relativa economicità nel produrlo in serie.

Con il termine “compatto” si indicano le polveri iniziali generalmente pressate prima del trattamento termico. In caso di particelle perfettamente sferiche e dello stesso diametro l'impacchettamento massimo raggiungibile è del 74%, nella realtà non si utilizzano spesso polveri con una ben precisa dimensione, quanto delle miscele di granuli di diverse dimensioni; tale accorgimento permette di aumentare l'impaccamento delle polveri, questo avviene perché le particelle più piccole possono inserirsi negli interstizi lasciati dall'accostamento di particelle più grandi, con un miglioramento del grado di compattezza di ciò che in gergo tecnico viene chiamato il “green” ovvero il manufatto prima del trattamento termico di sinterizzazione.

Il compatto si può ottenere tramite:

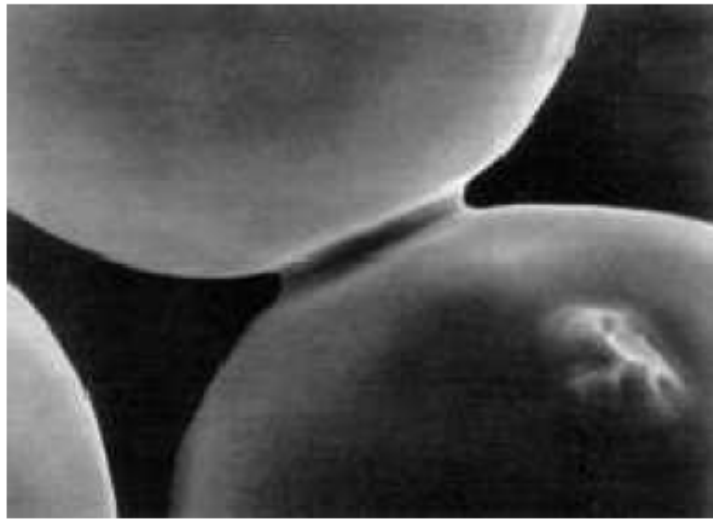
- Forti pressioni impresse da vibratori ad alta frequenza, presse o laminatoi che esercitano forze di compressione con range minimo di 100N/mm² e range massimo di 1400N/mm² in funzione della densità desiderata da ottenere e della diversa plasticità
- Una pistola che spara la polvere contro una superficie fissa o rotante secondo il procedimento per realizzare il bisquit in pezzi cavi, da polveri sedimentate: il liquido di sospensione delle polveri viene assorbito dalla zona porosa dello stampo ottenendo quindi degli organi metallici.
- Con un'esplosione in vasca d'acqua che permette conferimenti di ottime densità sfruttando le elevate pressioni in gioco
- Usando dei leganti durante il versamento delle polveri

Il primo effetto della sinterizzazione è la **densificazione**, che viene misurata come la riduzione del **rapporto superficie/volume** (elevatissimo per un compatto di polveri) con conseguente riduzione dell'energia libera del sistema (ricordiamo che gli atomi alle superfici hanno un legame chimico non completamente bilanciato, per cui occorre fornire energia per spostare gli atomi dall'interno di un solido, dove i legami chimici sono bilanciati, verso la superficie; la stessa energia viene rilasciata allorché la superficie viene eliminata).

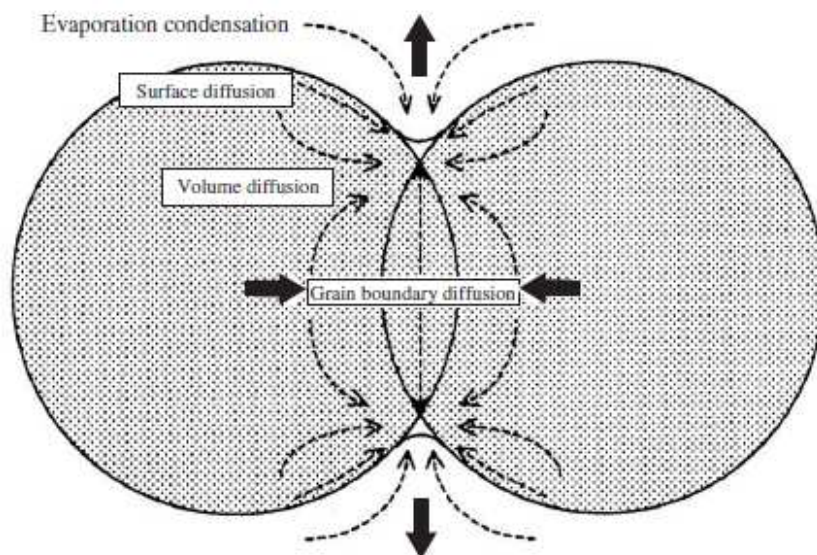
I meccanismi di sinterizzazione si distinguono per l'assenza o la formazione di una fase liquida all'atto del riscaldamento delle polveri pressate.

Quando le particelle fini vengono portate ad elevata temperatura (comunque al di sotto della loro temperatura di fusione) gli atomi acquistano mobilità e diffondono in altre particelle per ridurre la loro superficie specifica. In questo modo le particelle più piccole vanno ad ingrossare quelle più grandi le quali interagiscono tra loro formano forti legami di coesione. Come risultato dei forti legami chimici che intervengono tra le particelle e dipendentemente dal meccanismo che si sviluppa, i pori vengono eliminati e il solido si densifica. Poiché la forza spingente della sinterizzazione è la riduzione della superficie specifica delle particelle, nel caso di materiali di dimensioni nanometriche questo processo è favorito dall'elevata attività delle loro superfici, ne consegue che la capacità di sinterizzazione è elevata.

La diffusione di atomi da una particella all'altra porta alla formazione di ponti stabili che rappresentano il punto di contatto tra di esse (colli o "neck").

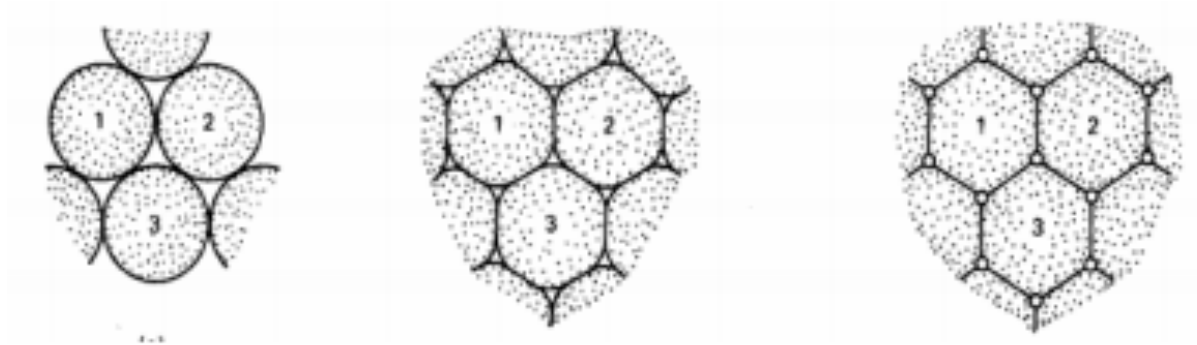


Nella sinterizzazione il trasporto di massa avviene per evaporazione-condensazione, diffusione superficiale, diffusione al contorno dei grani e diffusione all'interno del solido.



In generale il processo di sinterizzazione viene suddiviso in tre stadi:

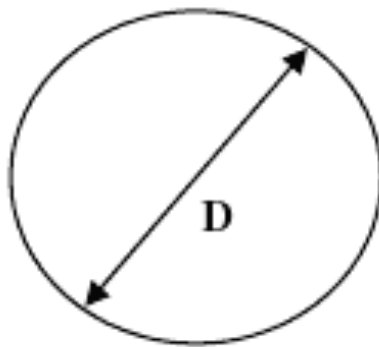
- Stadio iniziale (fino al 5% del ritiro)
- Stadio intermedio
- Stadio finale (ultimo 10% del ritiro)



4.3.1 Meccanismi del processo di sinterizzazione

Il concetto guida che sta alla base del processo di sinterizzazione è l'energia di superficie. Per le polveri, l'energia di superficie per unità di volume è tanto più grande quanto più piccoli sono i grani. Questo vuol dire che se un grano di polvere metallica si unisce ad un altro c'è un aumento di volume, ma diminuzione di superficie ed una conseguente diminuzione dell'energia. Il processo è quindi energeticamente favorito.

Consideriamo un semplice modello geometrico con sfere di diametro D .



$$V = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{D}{2}\right)^3 = \frac{\pi}{6}D^3$$

$$A = 4\pi\left(\frac{D}{2}\right)^2 = \pi D^2$$

La sfera è formata da n atomi ciascuno di volume Ω (ne segue che $V=n\Omega$).

Se la sfera subisce un aumento di numero di atomi dn varierà il suo volume e la sua superficie. Per il volume possiamo scrivere:

$$V = n\Omega = \frac{\pi}{6} D^3$$

$$dV = dn\Omega = \frac{\pi}{2} D^2 dD$$

$$\frac{dD}{dn} = \frac{2\Omega}{\pi D^2}$$

Analogamente per l'area possiamo scrivere:

$$\frac{dA}{dn} = 2\pi D \frac{dD}{dn} = \frac{4\Omega}{D}$$

Ora la differenza di potenziale chimico relativa al cambio di energia di superficie dovuta all'aggiunta dei nuovi atomi (dn atomi) sarà proporzionale a questa variazione di area:

$$\Delta U = \gamma \frac{dA}{dn} = \gamma \frac{4\Omega}{D}$$

Questa equazione mette in relazione la variazione di energia interna con la dimensione delle particelle e si vede come essa diminuisce all'aumentare del diametro delle stesse.

A questo punto possiamo introdurre i seguenti parametri:

- Neck size ratio: è il rapporto tra x (larghezza del collo) e D (diametro delle particelle)
- Shrinkage: variazione della dimensione dell'oggetto con conseguente aumento della densità.

Come accennato il processo di sinterizzazione si compone di tre fasi. Nel primo stadio le particelle adiacenti si collegano formando dei "colli" di sinterizzazione che alla fine del trattamento corrisponderanno ai bordi di grano. Il meccanismo di formazione del collo è legato ai fenomeni diffusivi in atto a causa della diversa concentrazione di atomi tra particelle vicine, questo gradiente può essere generato dalla presenza di difetti puntuali quali vacanze e atomi interstiziali, la diversa concentrazione di tali difetti porta alla migrazione degli atomi superficiali nelle zone interstiziali formate dalle particelle. La formazione del collo non determina un effettivo avvicinamento dei centri dei grani, ovvero non è un fenomeno che di per sé costituisce una "densificazione" dei grani.

Ogni meccanismo diffusivo agente sulla superficie delle particelle non comporta una effettiva rimozione della porosità; la densificazione è prodotta invece da spostamenti di materia dall'interno dei grani e da spostamenti di dislocazioni nel reticolo cristallino, questi ultimi movimenti comportano una deformazione dei grani, che così possono impaccarsi efficientemente.

Il secondo stadio di sinterizzazione è caratterizzato dalla completa deformazione dei grani cristallini di partenza. La porosità è concentrata ai bordi di grano, costituendo così, dei canali per la diffusione.

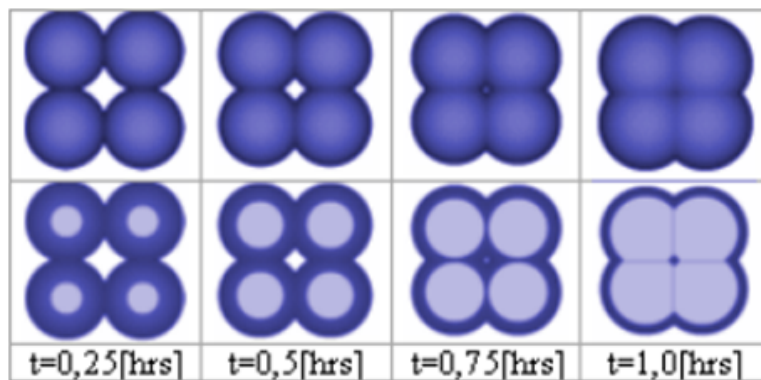
In queste condizioni la porosità residua P segue una dipendenza logaritmica rispetto al tempo di sinterizzazione.

$$P = -C \log(t)$$

Il modello vale fino a ch  la porosit  rimane interconnessa, ovvero finch  il reticolo di canali rimane definito. Quando i pori non sono pi  comunicanti si verifica l'inizio della terza fase di densificazione.

Lo stadio finale di sinterizzazione corrisponde a pori isolati, per lo pi  ai punti di incontro tra quattro grani.

L'assorbimento di tale porosit  residua   difficilmente modellabile e in generale richiede tempi molto lunghi per la densificazione.



A questo punto per  si pu  verificare un'altro fenomeno che   quello dell'ingrossamento anomalo del grano il quale pu  portare all'impossibilit  di completare la sinterizzazione.

L'ingrossamento anomalo della grana cristallina pu  essere drasticamente limitato mediante l'introduzione di additivi specifici come MgO e allumina, i quali svolgono la funzione di "pinning", cio  quella di ancorare i bordi di grano in modo da rallentarne la crescita.

4.3.1.1 Il coarsening delle particelle allo stato solido

Geometricamente un poliedro di sei lati piani rappresenta un policristallo a livello minimo di energia.

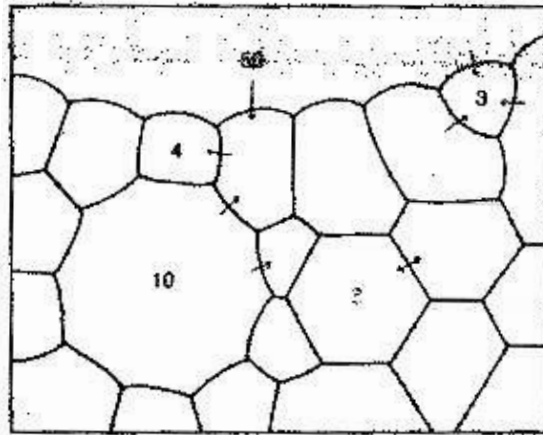


Grani grossi (generalmente a pi  di 6 lati) tendono a inglobare i grani pi  piccoli portando ad una diminuzione di energia libera, da cui ne consegue una situazione pi  stabile.

Questo comportamento è favorito dalla diminuzione della superficie specifica. Ricordiamo che ad ogni superficie corrisponde un certo contenuto energetico a causa dei legami inespressi, ne consegue che dimensioni di grano maggiori riducono il rapporto superficie/volume con la conseguente riduzione di energia libera del sistema.

Possiamo quindi riassumere:

- Particelle con meno di 6 lati hanno bordi concavi
- I granuli cresceranno o si ritireranno a seconda del numero di lati, quelli con più di 6 lati cresceranno, quelli con meno si ritireranno
- I grani maggiori crescono a spese di quelli più piccoli



Un altro parametro che influenza la densificazione è la presenza di gas nell'ambiente di sinterizzazione. Se il gas racchiuso nei pori rimane intrappolato all'interno del materiale, la densificazione non può essere completata in quanto parte del volume del materiale è occupato da particelle di gas che aumentano la porosità del materiale.

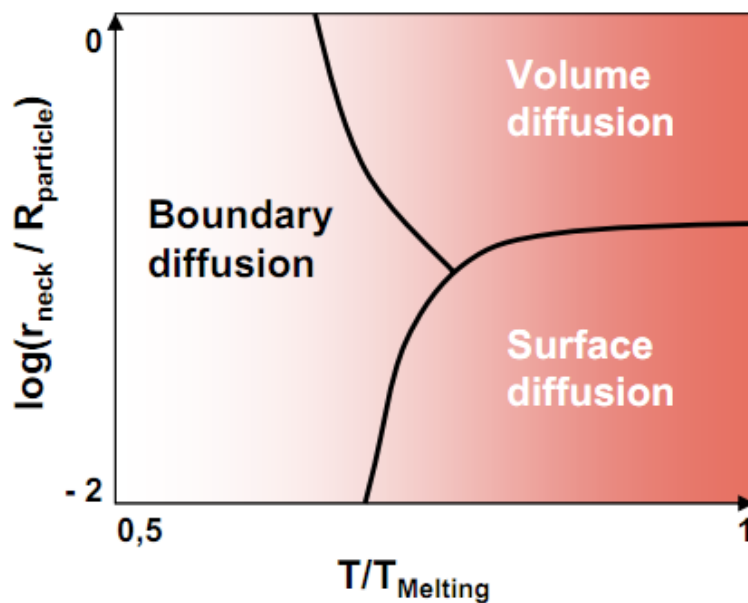
Ossidi sinterizzati in aria difficilmente raggiungono il 98% della densità teorica, anzi spesso il loro grado di densificazione è nell'intervallo 92-96%.

4.3.1.2 Andamento tempo-temperatura

La sinterizzazione procede nel tempo all'aumentare della temperatura. Come già precedentemente indicato minore è la dimensione della grana, più agevole è la sinterizzazione, cioè la temperatura richiesta risulta più bassa proprio in virtù dell'elevata superficie specifica delle particelle che comporta un'elevata energia libera superficiale ed una conseguente diminuzione dell'energia di attivazione. Quindi il grande vantaggio di operare con nanoparticelle è quello di ridurre le temperature di sinterizzazione e conseguentemente l'energia richiesta.

L'efficienza di sinterizzazione può essere aumentata attraverso l'applicazione simultanea di pressione e temperatura (pressatura a caldo). La velocità di densificazione è regolata dall'equazione:

$$\frac{d\rho}{dt} = \left(\frac{C}{r_0^n} \right) \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$



4.3.2 Modelli di sinterizzazione

A seconda del tipo e delle caratteristiche del processo di densificazione possiamo distinguere quattro tipi di sinterizzazione:

- **Sinterizzazione allo stato solido:** in cui la densificazione e compattazione avvengono al di sotto del punto di fusione di tutte le possibili fasi liquide. La sinterizzazione è accompagnata dalla cambiamento in forma dei grani
- **Sinterizzazione in fase liquida:** in cui la formazione della fase liquida non elimina totalmente la porosità; la piena densificazione si raggiunge per reazione della fase solida.
- **Sinterizzazione reattiva:** il compatto di polveri reagisce chimicamente con fasi liquide e gassose
- **Vetrificazione:** con formazione di una fase liquida e conseguente eliminazione della fase gassosa e dei pori intergranulari. La driving force per la piena densificazione è rappresentata dalla riduzione dell'area superficiale conseguente all'eliminazione dei pori/bolle.

4.3.2.1 Sinterizzazione allo stato solido

La sinterizzazione allo stato solido per evaporazione-condensazione è il meccanismo prevalente per solidi con alta tensione di vapore, quali alogenuri alcalini (scarsamente interessante ai fini ingegneristici), in cui il trasferimento di materia si attua per passaggio alla fase gassosa esterna e successiva condensazione.

4.3.2.2 Sinterizzazione in fase liquida

Nella sinterizzazione con formazione di fase liquida; le polveri della sostanza da sinterizzare contengono additivi atti alla formazione di una fase liquida, per un tenore non superiore al 5%. La fase liquida “lubrifica” i grani nel senso che rende possibile il mutuo scorrimento, atto a ridurre la porosità, e allo stesso tempo discioglie parzialmente il materiale di base (ne risulta un trasporto di materia attraverso la fase liquida che modifica la geometria dei grani, permettendone un più favorevole adattamento reciproco); si tratta del meccanismo di sinterizzazione riscontrato per importanti materiali ceramici “tecnici”, come l’allumina Al_2O_3 (additivata con MgO e SiO_2), il nitruro di silicio Si_3N_4 (additivato con MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3). La fase liquida, solidificatasi come vetro, ovvero come fase amorfa, è un punto debole nelle applicazioni ad alta temperatura, allorché rammollisce lasciando “slegati” i grani cristallini. L’effetto negativo della fase secondaria può essere ridotto: in alcuni casi (ad esempio nella sinterizzazione del Si_3N_4 , additivato con Al_2O_3 e altri ossidi di metalli bi- e trivalenti, con lo sviluppo di un vetro ossi-nitruro come fase secondaria). In alcuni casi la fase amorfa può essere cristallizzata, per mezzo di un opportuno trattamento termico; in altri casi, la stessa morfologia dei granuli limita il mutuo scorrimento (granuli cristallini molto allungati e interconnessi sono difficilmente mobili per un effetto di “mutuo attrito”: è il caso dei materiali refrattari silicei, oppure ancora del Si_3N_4 o dei ceramici SiAlON).

Le condizioni di parziale dissoluzione e distribuzione omogenea della fase liquida sono naturalmente raggiungibili solo in condizioni di elevata “bagnabilità” tra liquido e polvere da densificare. Infine, un caso particolare di sinterizzazione con fase liquida è rappresentato dalla sinterizzazione in fase reattiva (Reaction bonding). Componenti in Si_3N_4 e SiC possono essere prodotti da polveri infiltrate con Si liquido, il quale reagisce, rispettivamente, con azoto (dall’atmosfera) o con grafite (inserita in polvere fine, tra i grani di SiC).

4.3.2.3 Sinterizzazione per vetrificazione o sinterizzazione viscosa

La sinterizzazione per vetrificazione o sinterizzazione viscosa è una parte delle materie prime dà luogo, in “cottura”, a una fase liquida vetrosa, particolarmente viscosa, in tenori anche superiori al 20%; la fase liquida è tanto abbondante da infiltrarsi, per scorrimento viscoso, nei pori, eliminandoli. Si tratta del meccanismo tipico di materie prime silicatiche, impiegato per esempio nella manifattura di prodotti ceramici tradizionali a pasta compatta quali il grés e la porcellana; la sinterizzazione del vetro rappresenta il caso limite, allorché

tutta la massa coincide con la fase liquida viscosa. L'equazione che regola la densificazione, secondo tale meccanismo, è l'equazione di Frenkel:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{9}{4} \cdot \frac{\gamma \cdot t}{\eta \cdot r_0}$$

dove V_0 è il volume del compatto di polveri prima della sinterizzazione, V la contrazione volumetrica dal compatto al prodotto sinterizzato, γ l'energia superficiale, r_0 il raggio di curvatura delle particelle, t il tempo di mantenimento e η la viscosità della fase vetrosa alla temperatura di sinterizzazione prescelta. Tale legge vale a rigore nelle ipotesi di particelle sferiche, o comunque di dimensioni omogenee, e di porosità interconnessa, ovvero determinata dagli interstizi tra i granuli, aperti. Allorché la sinterizzazione procede e la porosità consiste di pori isolati l'equazione di Frenkel perde significato.