



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI ROMA "LA SAPIENZA"
INGEGNERIA DELLE NANOTECNOLOGIE**

***Tecnologie per la sintesi
delle Nanoparticelle in fase liquida***

PROF. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 2 - UFFICIO 204b

TEL: +390644585580

MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT

SINTESI IN FASE LIQUIDA

- Le sintesi in fase liquida sono quelle più utilizzate nella produzione delle nanoparticelle.
- Lo stadio critico del processo avviene in fase liquida.
- Il solvente più comune è l'acqua, ma sempre più spesso viene utilizzato come solvente un composto organico per ridurre l'agglomerazione tra le particelle.
- La sintesi in fase liquida va anche sotto il nome, in lingua inglese, di "wet chemical synthesis".

SINTESI IN FASE LIQUIDA

Rispetto alle sintesi nel mezzo gassoso o solido, la sintesi liquida presenta i seguenti vantaggi:

- a) lo scale-up del processo è semplice;
- b) il processo di produzione è più facilmente controllabile per l'approfondita conoscenza sul controllo di reazioni chimiche in fase liquida;
- c) le condizioni operative, bassa temperatura e pressione atmosferica o poco elevata, possono essere attuate a costi bassi e con apparecchiature non complesse;
- d) è possibile indirizzare abbastanza agevolmente la dimensione e la forma delle particelle prodotte;
- e) è possibile ed agevole introdurre in soluzione agenti che riducono l'agglomerazione tra le particelle;
- f) la distribuzione granulometrica può essere discretamente controllata facendo avvenire la nucleazione in condizioni omogenee, riducendo l'accrescimento e l'agglomerazione.

LA SINTESI IN FASE LIQUIDA

Permette di conseguire i seguenti obiettivi:

- a. la dimensione e la forma desiderata;
- b. l'uniformità della dimensione;
- c. la composizione chimica, ovvero la purezza del materiale delle particelle;
- d. la cristallinità;
- e. la creazione di una particella composita costituita da più strati su una parte centrale, chiamata cuore della particella.

Per i materiali ceramici tutte queste proprietà influenzano sensibilmente le sue proprietà funzionali.

LA SINTESI IN FASE LIQUIDA

Le sintesi chimiche vengono classificate :

- precipitazioni chimiche e co-precipitazioni;
- sintesi sol-gel;
- sintesi idrotermali;
- sintesi in microemulsioni o micelle inverse;
- sintesi in soluzioni non acquose;
- sintesi assistite da microonde e da ultrasuoni;
- sintesi elettrochimiche;
- sintesi in fluido supercritico.

LA PRECIPITAZIONE CHIMICA E LA CO-PRECIPITAZIONE

- E' il processo di produzione di nanoparticelle dovuto alla precipitazione del solido da una soluzione divenuta soprassatura a seguito di una reazione chimica tra componenti della soluzione, M_1 e A, con la produzione del composto che successivamente precipita:



- Quando più di un metallo è coinvolto può precipitare una seconda specie metallica, attraverso la reazione:



ove M_1M_2A rappresenta un ossido misto di due metalli.

ESEMPI DI NANOPARTICELLE PRODOTTE PER PRECIPITAZIONE CHIMICA

Nanoparticelle	Caratteristiche	Processo	Applicazioni
CrO ₂	4-5 nm Sferiche, monodisperse	T _{ambiente} , Aggiunta di acido nitrico o soluzioni ammoniacale	Shift di raggi Raman
ZnO	Particelle da 1 µm da agglomerazione di nanocristalli	Soluzioni di zinco acetato portate a pH 9 con ammoniacale	Pigmenti (rosso)
Fe ₂ O ₃	Nanoparticelle sferiche	Elemento precipitante acetato di ammonio	Materiale magnetico
Idrossiapatite	Particelle prismatiche da 50 a 100 nm	Reazione tra idrossido di calcio e acido fosforico T=25 – 85 °C	Materiale ceramico per protesi umane
SbO ₂	Particelle policristalline da 10 sino a 200 nm	Reazione di SbCl ₅ in soluzioni idroalcoliche	Materiale ritardante di fiamme, proprietà ottiche, sensibile all'umidità

RIDUZIONE DEI FENOMENI DI AGGREGAZIONE

PUÒ ESSERE OTTENUTA:

- Adottando in soluzione degli stabilizzanti chimici quali polivinilpirralidone (PVP), polivinilalcol (PVA) ed acido poliacrilico (PAA).
- Utilizzando solventi non acquosi:
 - Miscele acquose di etanolo e etilenglicole (EG) sono state utilizzate per produrre ossidi colloidali di differente morfologia.
 - In particolare l'EG offre due importanti vantaggi: un'alta costante dielettrica che incrementa la solubilità dei sali inorganici e un alto punto di ebollizione (195 °C a pressione atmosferica) che consente di operare in fase liquida a temperature relativamente elevate

DISPERSIONI COLLOIDALI

- ❑ Le semplici “dispersioni colloidali” sono sistemi bifasici che consistono in una fase dispersa, ad esempio una polvere, distribuita in maniera omogenea in un mezzo disperdente (gas o liquido).
- ❑ I “sol” e le “emulsioni” sono le dispersioni colloidali più importanti.
- ❑ Il sol è difatti una dispersione di un solido di dimensioni inferiori a 1000 nm con un assetto stabile, cioè in assenza di fenomeni di sedimentazione.
- ❑ Le emulsioni sono, invece, piccole goccioline liquide presenti in un liquido immiscibile.

CLASSIFICAZIONE DELLE FASI DISPERSE da Ostwald

disperse phase	gaseous	GAS ·	GAS/LIQUID foam ~	GAS/SOLID solid foam #
	liquid	LIQUID/GAS aerosol, fog ·	LIQUID/LIQUID emulsion ~	LIQUID/SOLID slurry #
	solid	SOLID/GAS smoke ·	SOLID/LIQUID suspension ~	SOLID/SOLID alloy #
		gaseous	liquid	solid
		continuous phase		

ESEMPI DI DISPERSIONI

Examples	Class	Disperse phase	Continuous phase
<i>Disperse systems</i>			
fog, spray, vapor, tobacco smoke, aerosol sprays, flue gases	liquid or solid aerosols	liquid or solid	gas
milk, butter, mayonnaise, asphalt, cosmetic creams	emulsions	liquid	liquid
inorganic colloids (gold, silver iodide, sulfur, metallic hydroxides)	sols or colloidal suspensions	solid	liquid
clay, mud, toothpaste	slurry	solid	liquid
opal, pearls, colored glass, pigmented plastics	solid dispersions	solid	solid
foam	liquid foams	gas	liquid
meerschaum mineral, foamed plastics	solid foams	gas	solid
<i>Macromolecular colloids</i>			
jelly, glue	gel	macromolecules	solvent

LA SINTESI CON IL METODO SOL-GEL

- Il metodo di produzione delle particelle solide da sol-gel era noto sin dall'800 ed è stato applicato dal 1930.
- Il sol colloidale è una sospensione nella quale la fase dispersa ha dimensioni ridotte (10–1000 nm) e le forze gravitazionali sono trascurabili, mentre le interazioni sono dominate da forze a corto-raggio di tipo van der Waals.
- La sintesi da sol-gel ha subito in tempi recenti notevoli sviluppi per la produzione di nanoparticelle ceramiche e di sostanze vetrose.
- In generale un processo sol-gel implica una transizione di un sistema dallo stato di una sospensione in una fase liquida, “sol”, ad una fase “gel”, che può essere considerata una struttura solida in cui sono presenti dei volumi di liquido con un solido in sospensione.

LA SINTESI CON IL METODO SOL-GEL

- I materiali di partenza per il processo è solitamente un sale organico di un metallo, quale un alcossido, disciolto in soluzioni omogenee acqua-alcol.
- Acqua ed alcossido sono immiscibili, pertanto la presenza di un alcol è richiesto per rendere miscibile l'alcossido stesso.
- Il processo richiede la presenza di un **catalizzatore** quale un **acido** minerale, HCl o HNO₃ o una **base**, ammoniaca.
 - I processi catalizzati da un acido portano a produrre dei polimeri strutturati linearmente o mediante catene laterali, da utilizzare per coating,
 - I processi catalizzati da basi producono clusters con numerose catene laterali che si trasformano in particelle.

LA SINTESI CON IL METODO SOL-GEL

- Il processo sol-gel normalmente consiste nell'**idrolisi di un alcossido** e in una reazione di condensazione:



ove R rappresenta il gruppo alchilico.

- La specie **parzialmente idrolizzata** subisce quindi la **condensazione** per disidratazione o dealcolazione:



- Le reazioni di condensazione possono essere controllate attraverso modificazioni chimiche che avvengono con l'uso di sostanze complessanti/chelanti quali acetilacetone ed altri composti quali polioli, acidi organici, etc. .

Produzione di TiO₂ con il metodo sol-gel

- **Idrolisi:**



- **Disidratazione e Dealcolazione:**



LA SINTESI CON IL METODO SOL-GEL

- Il processo passa attraverso gli stadi:
idrolisi → polimerizzazione (condensazione) → nucleazione → accrescimento
dapprima il soluto si organizza in piccoli clusters “sol” e successivamente avviene un processo di gelificazione con la formazione di una rete tridimensionale “gel”, con l’aumento del numero di legami -M-O-M-. In questo modo diminuisce la flessibilità del reticolo e aumenta la viscosità.
- Le reazioni che portano alla formazione di gel, in genere, non si arrestano in corrispondenza del **punto di gel**, poiché è presente ancora una quantità apprezzabile di oligomeri liberi di diffondere e di reagire.
- Le proprietà del gel, come ad esempio il modulo elastico, evolvono oltre il tempo di gel e dipendono, quindi, dal tempo di invecchiamento (**aging**).

LA SINTESI CON IL METODO SOL-GEL

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-links .



Struttura di gel ottenuti per condensazione in ambiente acido (sinistra) e basico (destra)

Il materiale sol-gel prodotto può essere utilizzato tal quale per operazioni di coating ovvero può condurre alla produzione di materiale ceramico mediante un processo di essiccamento.

PRODUZIONE DI NANOPARTICELLE NON IL METODO SOL-GEL

La tecnica sol-gel si realizza essenzialmente in quattro passaggi:

1. Preparazione di soluzioni di precursori adatti;
2. Trasformazione del sol e formazione del gel;
3. Essiccamento del gel;
4. Trattamento termico per l'ottenimento del materiale desiderato.



ESSICCAMENTO DEL GEL

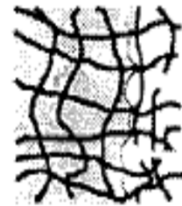
L'essiccamento è un processo molto delicato che avviene progressivamente:

- Inizialmente, **il liquido tende a fluire dall'interno dei pori** verso l'esterno sostituendo il liquido evaporato per azione della **forza capillare** che il liquido esercita sulla fase solida; il gel si comprime con una diminuzione di volume proporzionale al volume di liquido evaporato.
- Quando il gel diventa sufficientemente rigido da opporsi alla forza capillare, la contrazione si ferma e il liquido retrocede all'interno del solido. L'essiccamento dei pori più grandi avviene più velocemente rispetto ai pori più piccoli.
- I pori più piccoli avranno ancora liquido all'interno e saranno quindi soggetti a tensioni superficiali che sono assenti nei pori più grandi in cui tutto il liquido è evaporato. Per evitare che questo fenomeno porti alla formazione di cricche, è necessario che l'essiccamento avvenga molto **lentamente**.

LA SINTESI CON IL METODO SOL-GEL: L'ESSICCAMENTO

I diversi stadi sono di seguito raffigurati:

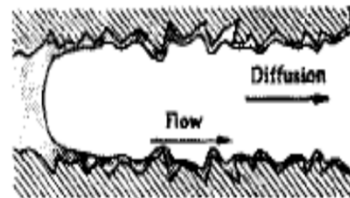
- 1) Inizialmente il gel subisce una diminuzione di volume proporzionale alla quantità di liquido evaporato e l'interfaccia liquido-vapore è localizzata sulla superficie.



2)

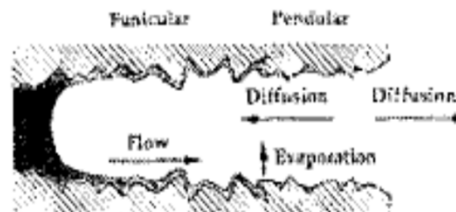
Al punto critico il raggio del menisco è uguale al raggio dei pori. La tensione capillare è massima.

3)



Dopo il punto critico il menisco liquido-vapore recede verso l'interno. L'evaporazione avviene ancora in superficie poichè il liquido è ancora trasportato verso l'esterno per flusso attraverso il sottile film che riveste i pori.

4)



Quando il liquido è isolato negli spazi interni l'evaporazione avviene all'interno dei pori.

FASE FINALE DELL'ESSICCAMENTO

La fase finale è rappresentata dal **trattamento termico**, necessario per ottenere la compattazione eliminando il solvente residuo.

- Il trattamento termico è operato mediante la densificazione o sinterizzazione. Il gel ottenuto dall'essiccamento, lo **xerogel**, viene riscaldato ad alte temperature. La temperatura a cui far avvenire il processo dipende dalle caratteristiche desiderate del prodotto finale.
- Durante il trattamento termico, lo xerogel subisce una contrazione alla quale segue una **perdita in peso** causata dalla rimozione di residui organici e alla totale rimozione dell'acqua ancora presente.
- Il prodotto finale sarà una struttura compatta con caratteristiche **vetrose** o **policristalline**.

FATTORI E VANTAGGI DEL PROCESSO SOL-GEL

- 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, la temperatura ed il tempo del fenomeno di invecchiamento e l'essiccamento.
- Il processo sol-gel offre numerosi vantaggi per la produzione di materiali ceramici:
 - l'assenza di polveri,
 - la formazione al livello molecolare di materiali avanzati
 - materiali ibridi organici-inorganici.

ESEMPI DI MATERIALI E SOCIETÀ PRODUTTRICI PER PROCESSI SOL-GEL

Materiale	Caratteristiche delle nanoparticelle	Descrizione del processo
SiO ₂	Nanoparticelle monodisperse amorphe	Idrolisi catalizzata da ammoniaca e condensazione con soluzioni idroalcoliche
TiO ₂	Cristalli di dimensioni 5-12 nm	Idrolisi di Ti isopropossido stabilizzata da idrossipropilcellulosa.
ZnO	Cristalli 3-5 nm, con presenza di agglomerati	Sintesi riguardante dietilzinco, terbutilalcol, etanolo ed acqua

Compagnia

CHEMAT TECHNOLOGY

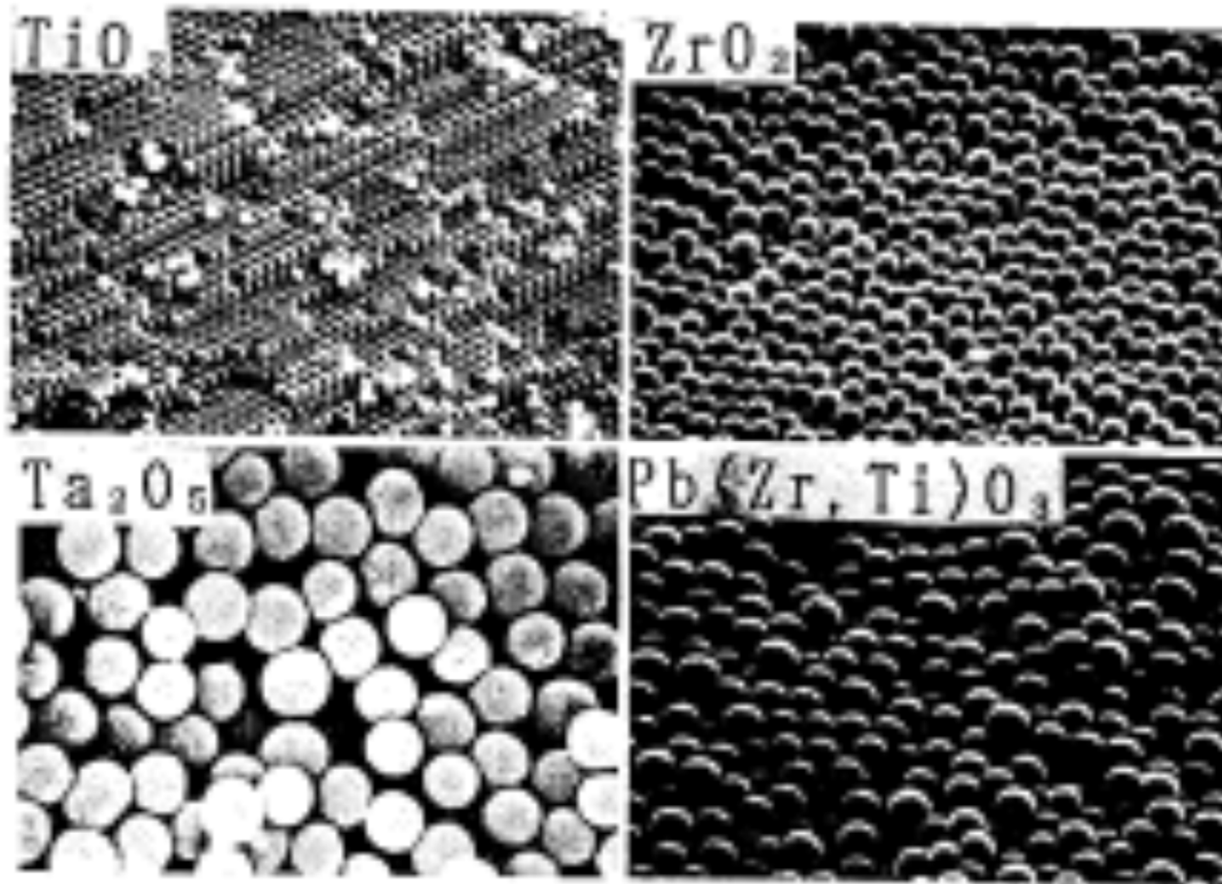
NANO-X

Attività

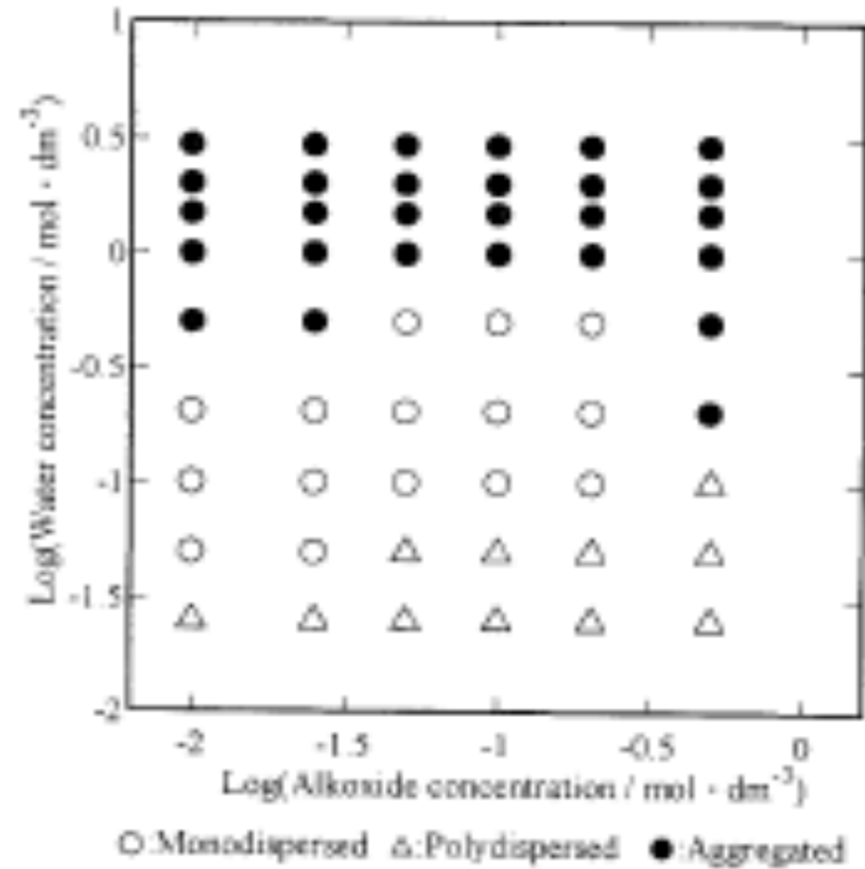
Produzione e vendita di una vasta gamma di materiali precursori per sol-gel. Ha sviluppato un processo sol-gel per produrre un coating di vetro antiriflesso.

Sviluppa e commercializza coating, utilizzando tecnologie basate su processi sol-gel.

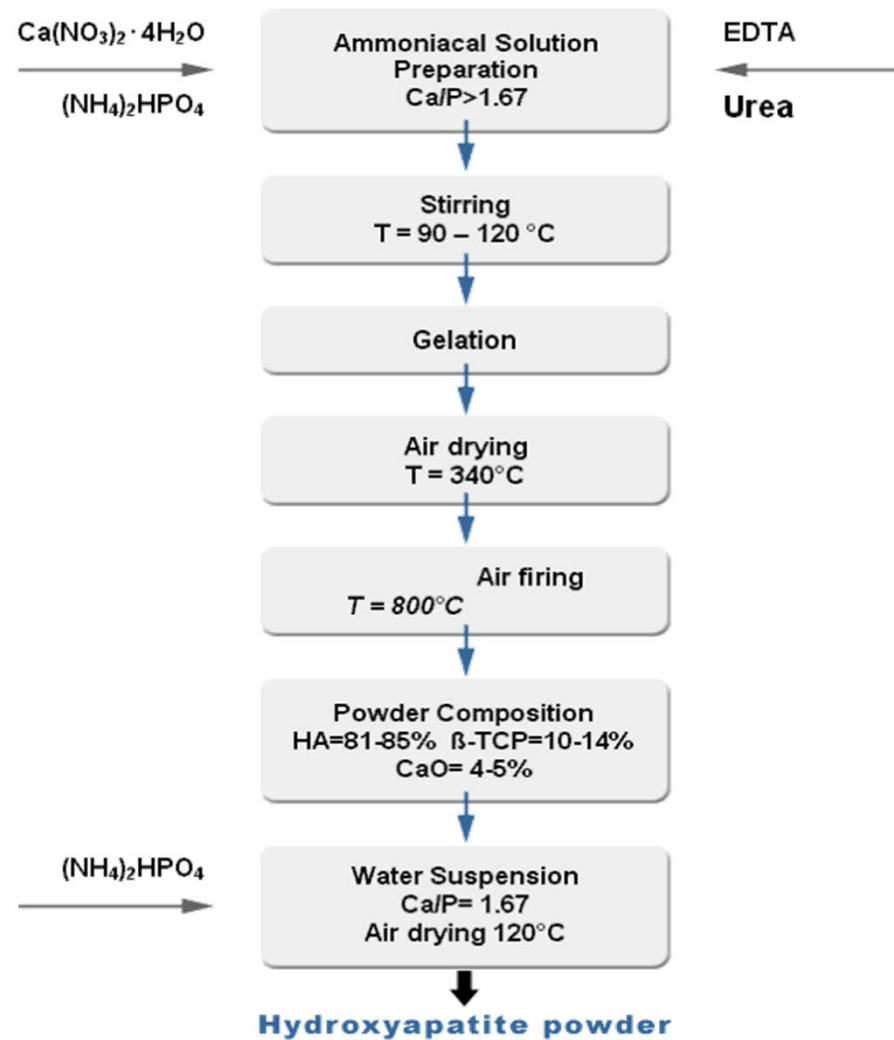
PARTICELLE MONODISPERSE PRODOTTE DA SOL-GEL



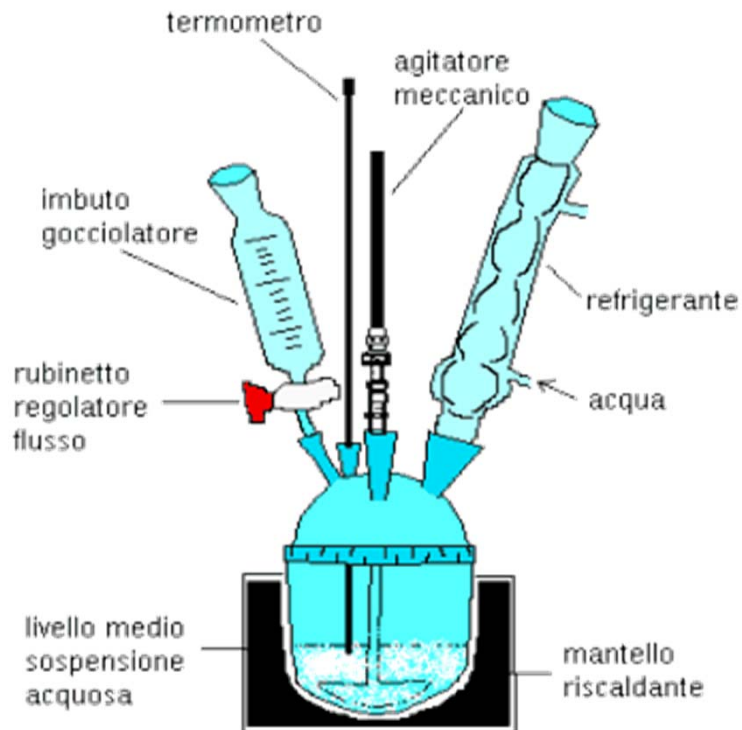
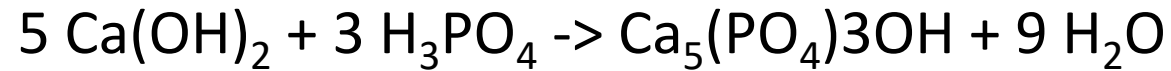
EFFETTO DELLE CONCENTRAZIONI DEI REAGENTI SULLA DISTRIBUZIONE GRANULOMETRICA



PROCESSO SOL-GEL PER PRODURRE IDROSSIAPATITE



SINTESI DELL'IDROSSIAPATITE



STADI DEL PROCESSO PRODUTTIVO

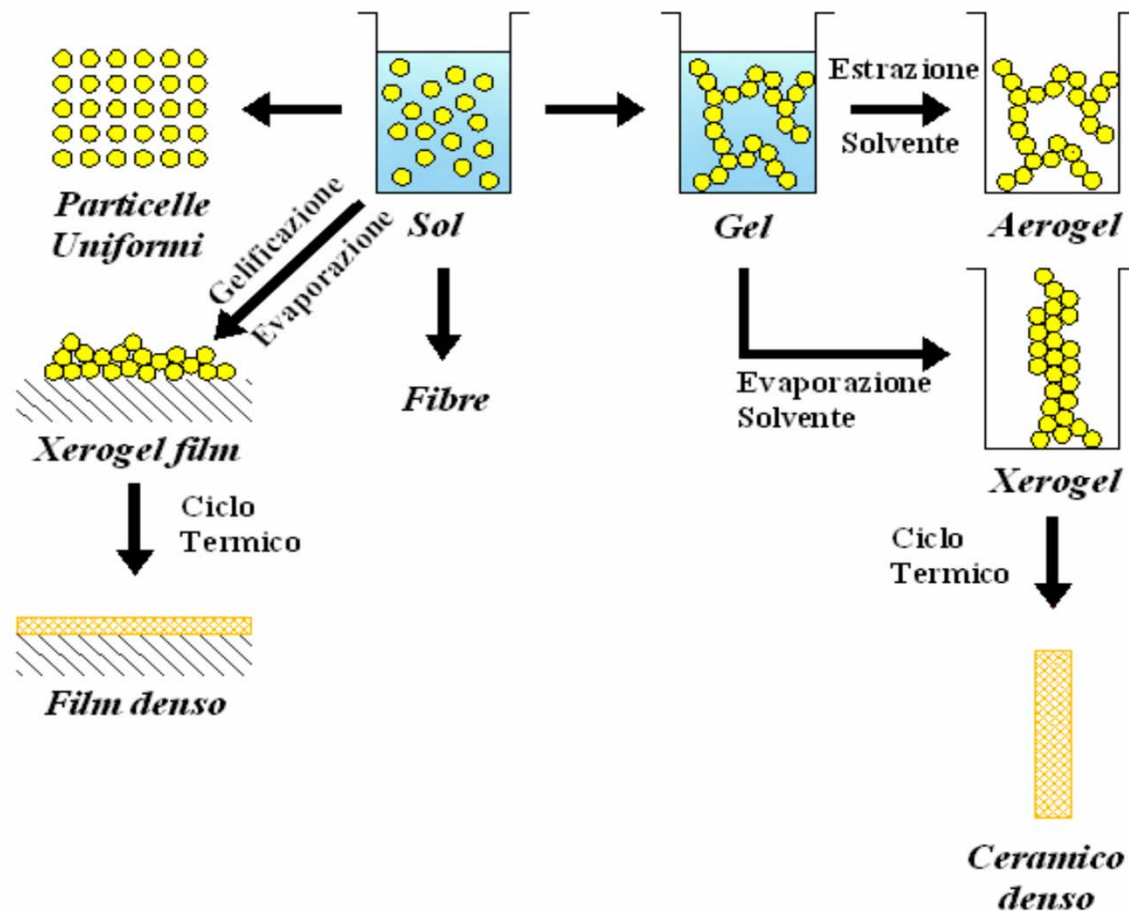
1. Reazione – precipitazione
2. Filtrazione
3. Essiccamento per liofilizzazione

OPPORTUNITÀ DI APPLICAZIONI DEI MATERIALI SOL-GEL

- **Coating:** ricopertura di granuli porosi per operazioni di adsorbimento, ricopertura di vetro antiriflesso, rivestimento di sfere di vetro per applicazioni di fotocatalisi, etc. .
- **Nanoparticelle:** costituito da materiale singolo o composito vengono usati per applicazioni in campo chimico e biomedico.
- **Celle solari:** uno strato di pochi microns di materiale sol-gel di biossido di titanio, con particelle nanometriche, viene utilizzato nella produzione di celle solari attivate da un colorante (Die Sensitized Solar Cell).
- **Catalizzatori:** il processo sol-gel è utilizzato molto spesso per la loro produzione.

DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI MEDIANTE METODO SOL-GEL

Il processo sol-gel può essere usato per preparare una grande varietà di materiali tra cui: vetro, polveri, film, fibre e monoliti.



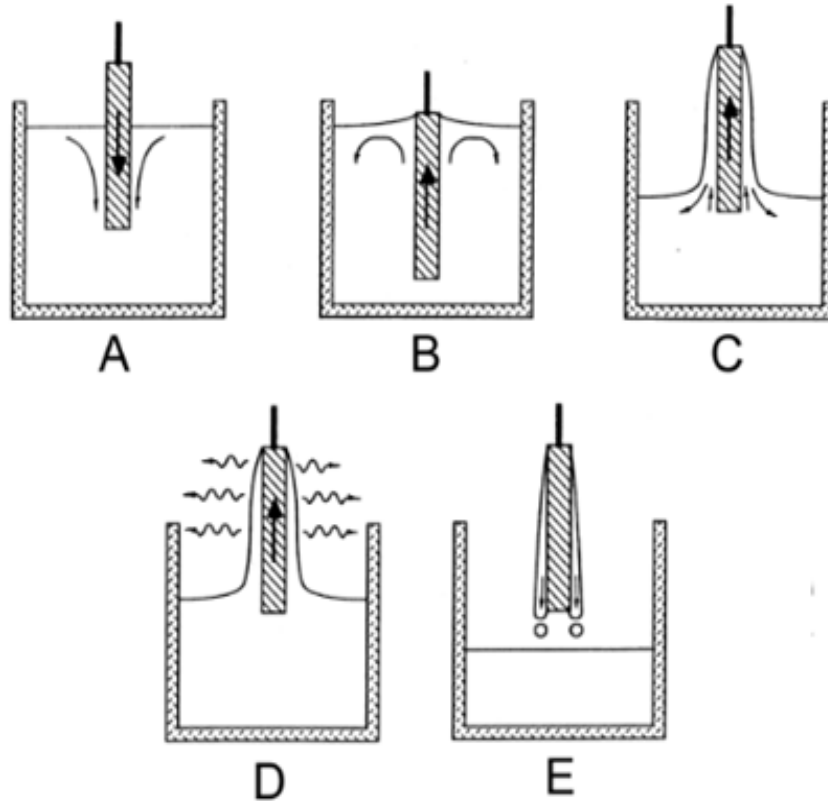
DEPOSIZIONE DI FILM SOTTILI

- ✓ La deposizione di film sottili da sol-gel è anche detta tecnica di *Chemical Solution Deposition* (CSD), essa si distingue dalle tecniche di deposizione di film sottili da vapore dette *Chemical Vapor Deposition* (CVD) e *Physical Vapor Deposition* (FVD).
- ✓ La tecnica CSD consiste nel depositare un film sottile partendo da un **precursore**, che in questo caso è un sol. Per preparare la sospensione precursore o sol, il modo migliore è partire dall'alcossido metallico del materiale che si intende deporre come ossido.

METODI DI DEPOSIZIONE DI UN SOL

- Le tecniche di deposizione sono : metodo per rotazione (spin-coating), metodo a spruzzo (spray-coating) e metodo per immersione (dip-coating).
- Nel metodo **spin-coating**, il materiale, una soluzione molto diluita della specie che si vuole depositare, viene depositata su un substrato messo in rapida rotazione tramite un rotore, che permette di spargere il fluido per effetto della forza centrifuga. Quando si raggiunge lo spessore desiderato, per evaporazione del solvente la rotazione viene interrotta.
-
- Nel metodo **spray-coating**, la soluzione del materiale da depositare viene scaldata e spruzzata sul substrato che si vuole rivestire. Il riscaldamento preventivo serve per avere un'evaporazione istantanea del solvente e una migliore adesione del film al substrato.
-
- Nel processo **dip-coating** il substrato da rivestire viene immerso in un sol da cui è successivamente estratto a velocità di estrazione costante, in controllo di temperatura e di condizioni ambientali.

METODO DELLO SPIN COATING



Fasi caratteristiche :

- A. immersione;
- B. inizio della risalita;
- C. deposizione e formazione dello strato liquido;
- D. estrazione e inizio dell'evaporazione;
- E. formazione del film.

PARAMETRI CHE INFLUENZANO LO STRATO DEPOSITATO

- La microstruttura del film dipende principalmente dalle dimensioni e dal grado di reticolazione delle specie in soluzione prima della deposizione e dalle relative velocità di condensazione ed evaporazione durante la deposizione.
- La fase di immersione e quella di estrazione vanno condotte a velocità più costante possibile per garantire l'uniformità del film finale. La velocità di estrazione influenza, oltre che l'uniformità, anche lo spessore. Per sistemi in regime newtoniano, tale spessore può essere valutato mediante l'equazione di Landau-Levich:

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

dove h è spessore del film, η è la viscosità, γ_{LV} è la tensione superficiale, ρ è la densità, g è la gravità e v è la velocità di estrazione.

- Alte velocità di estrazione causano un ispessimento del coating, e questo è dovuto al fatto che gli strati di liquido non possono scivolare gli uni sugli altri.

PARAMETRI CHE INFLUENZANO LO STRATO DEPOSITATO

- La **velocità di evaporazione**, importante per l'uniformità del coating, dipende dalla velocità di diffusione del vapore sulla superficie secondo l'equazione:

$$m = K (p_e - p_i)$$

ove m è la velocità di evaporazione, p_e e p_i le pressioni parziali delle specie volatili in equilibrio locale e a distanza circa 1 mm dalla superficie. La velocità di evaporazione può essere controllata scegliendo opportunamente l'ambiente di deposizione.

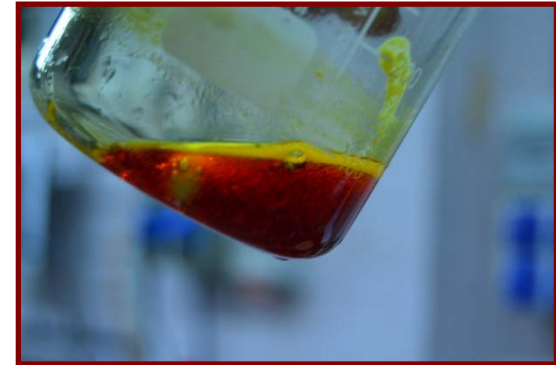
- La **tensione superficiale del solvente**: un basso valore permette a tutta la superficie del substrato di essere bagnata.
- La **rugosità del substrato**: substrati estremamente lisci e puliti, con una rugosità dell'ordine di 10 nm sono ideali, mentre superfici con una rugosità maggiore di 100 nm possono originare problemi di adesione.

È possibile effettuare deposizioni multiple mediante tecnica dip-coating, ma è essenziale che i film siano asciugati prima di depositarne

PRODUZIONE DI SFERE DI VETRO CON COATING DI TiO₂

Metodo sol- gel

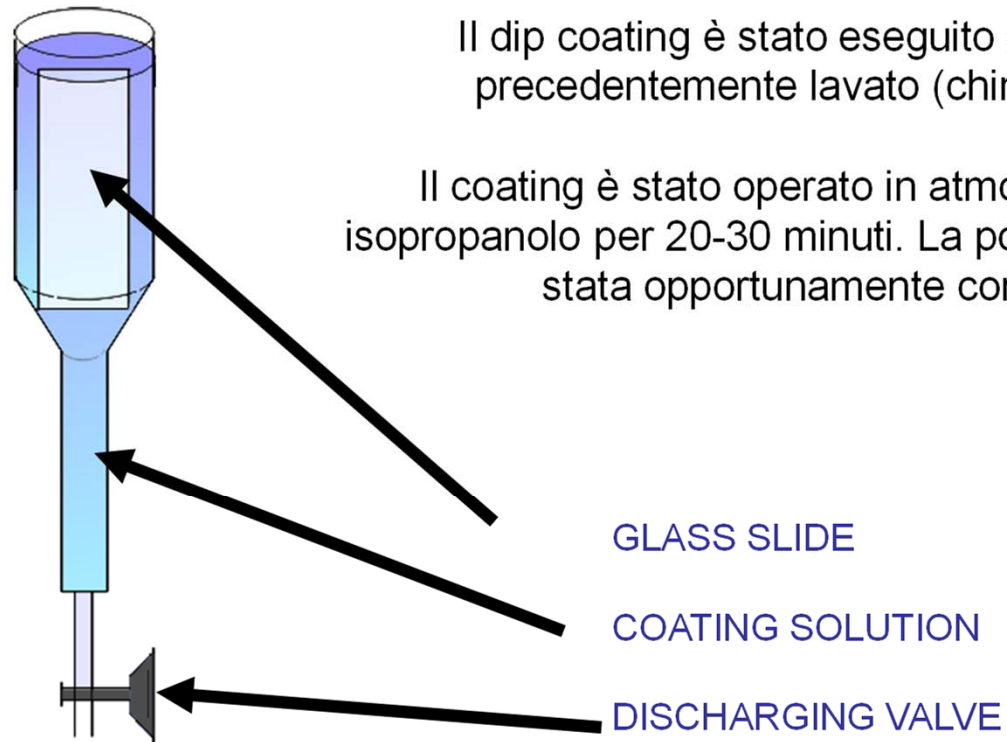
1. 10mL Etanolo anidro + 5g TTIP 99.5%.
2. 50mL acqua distillata aggiunta lentamente sotto forte agitazione (10 minuti)
3. Lavaggio del solido prodotto con acqua per 3 volte.
4. Aggiunta di 10 mL H₂O₂ → complesso giallo.
5. Alla fine della reazione colore arancio trasparente.
6. Dip-coating con il sol prodotto su sferette di vetro



ESEMPIO DI COATING DI UN VETRINO CON TiO₂

1. Reazione del tetrapropionato di titanio con una soluzione di alcol isopropilico in cui vi è una piccola presenza di acido nitrico, che funge da catalizzatore di idrolisi. Il rapporto tra tetrapropionato e alcol isopropilico è pari a 1/5.
2. Una volta prodotta la fase sol mediante una operazione di reazione-precipitazione su un disco rotante, si esegue una operazione dip-coating della superficie da ricoprire facendo attenzione di controllare molto attentamente il contenuto di umidità nell'atmosfera in cui avviene il coating.

L'OPERAZIONE DI DIP-COATING DI UN VETRINO



Il dip coating è stato eseguito su un vetrino precedentemente lavato (chimicamente).

Il coating è stato operato in atmosfera satura di isopropanolo per 20-30 minuti. La portata alla scarico è stata opportunamente controllata.

GLASS SLIDE


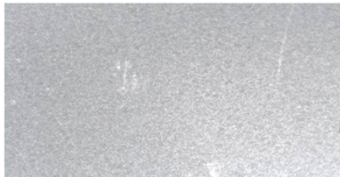
COATING SOLUTION

DISCHARGING VALVE

CONFRONTO TRA LE CARATTERISTICHE DEL COATING CON SOL PRODOTTO DA DIFFERENTI REATTORI

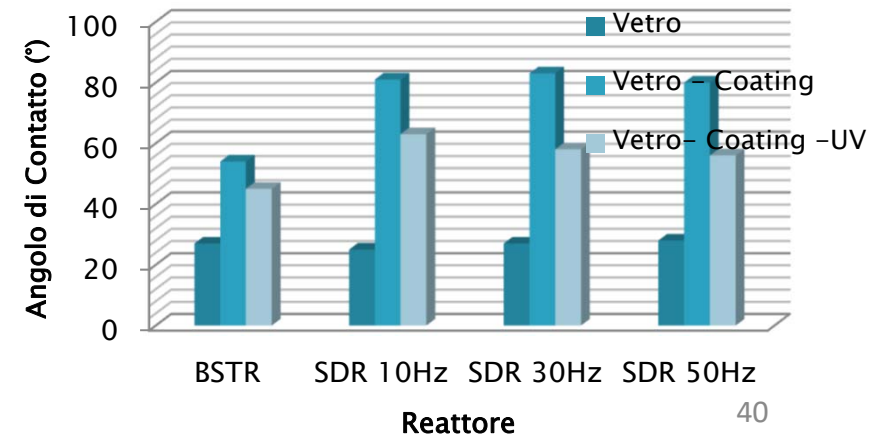
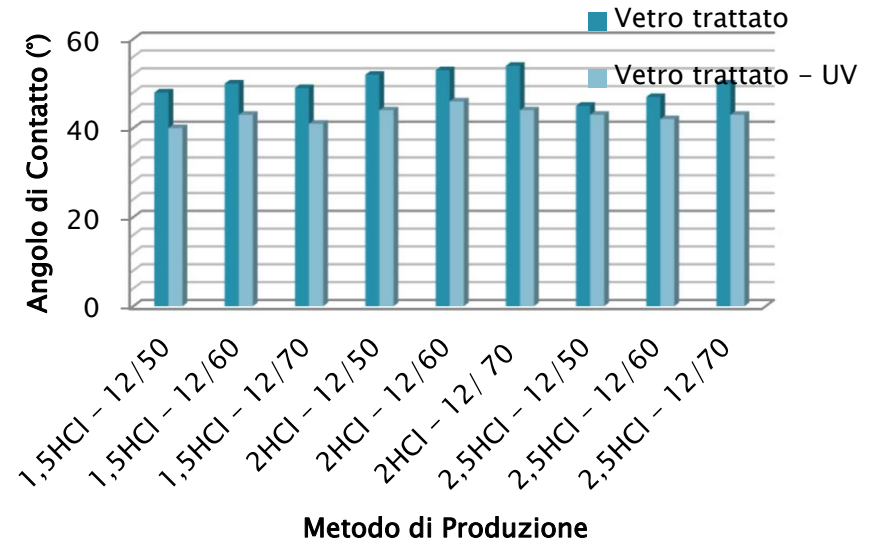
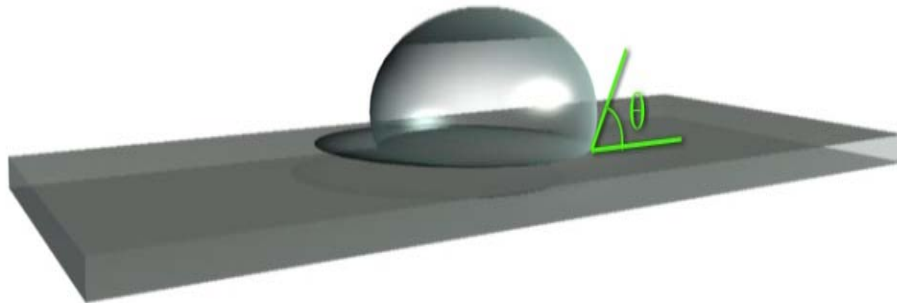
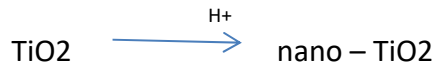
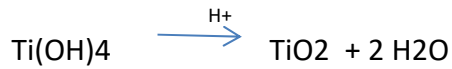
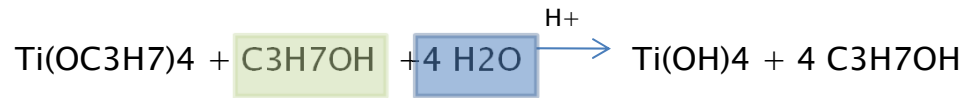
	SPINNING DISC REACTOR	STIRRED TANK REACTOR
Operating conditions	1440 RPM	1500 RPM
Contact angle without UVB radiation	83°	65°
Contact angle after UVB radiation	58°	43°

CONFRONTO TRA LE CARATTERISTICHE DEL COATING CON SOL PRODOTTO DA DIFFERENTI REATTORI

	SPINNING DISC REACTOR	STIRRED TANK REATOR
Operating conditions	1440 RPM	1500 RPM
The coated layer observed with an optical microscope (zoom 40x)		

Vetri auto pulenti

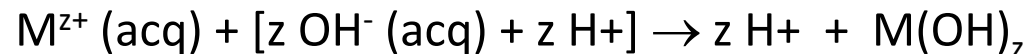
Produzione di material sol gel per coating:



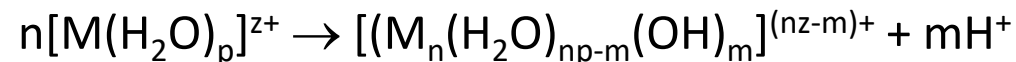
SINTESI IDROTERMALE

- Un processo idrotermale, altrimenti detto processo di idrolisi o processo di idrolisi idrotermale
 - Opera su una soluzione acquosa di un sale metallico o di un metallorganico;
 - Produce con un riscaldamento in autoclave la produzione di un materiale sol-gel.

- La reazione di idrossilazione di ioni metallici è la seguente:



- La reazione di idrossilazione è semplicemente la stechiometria di una particolare reazione che in condizioni di idrolisi forzata realizza una deprotonazione delle molecole di acqua coordinata dalla presenza dello ione metallico solvatato:



- Successivamente, l'idrossido viene decomposto nell'ossido e in molecole di acqua.

SINTESI IDROTERMALE

- A temperature elevate avviene la **idrolisi forzata** anche **senza la presenza di un acido o di una base**.
- La elevazione graduale della temperatura e la fissazione di un preciso pH iniziale influenza la reazione di idrossilazione dello ione metallico e la generazione di conseguenti complessi.
- Il pH tipicamente si riduce nel corso del processo in seguito all'azione di deprotonazione degli ioni metallici e può avvenire la formazione di ossidi da idrossidi.
- **Vi è una continua produzione di ioni da parte del processo idrotermale.**

CONDIZIONI OPERATIVE ED INFLUENZE NELLA IDROLISI IDROTERMALE

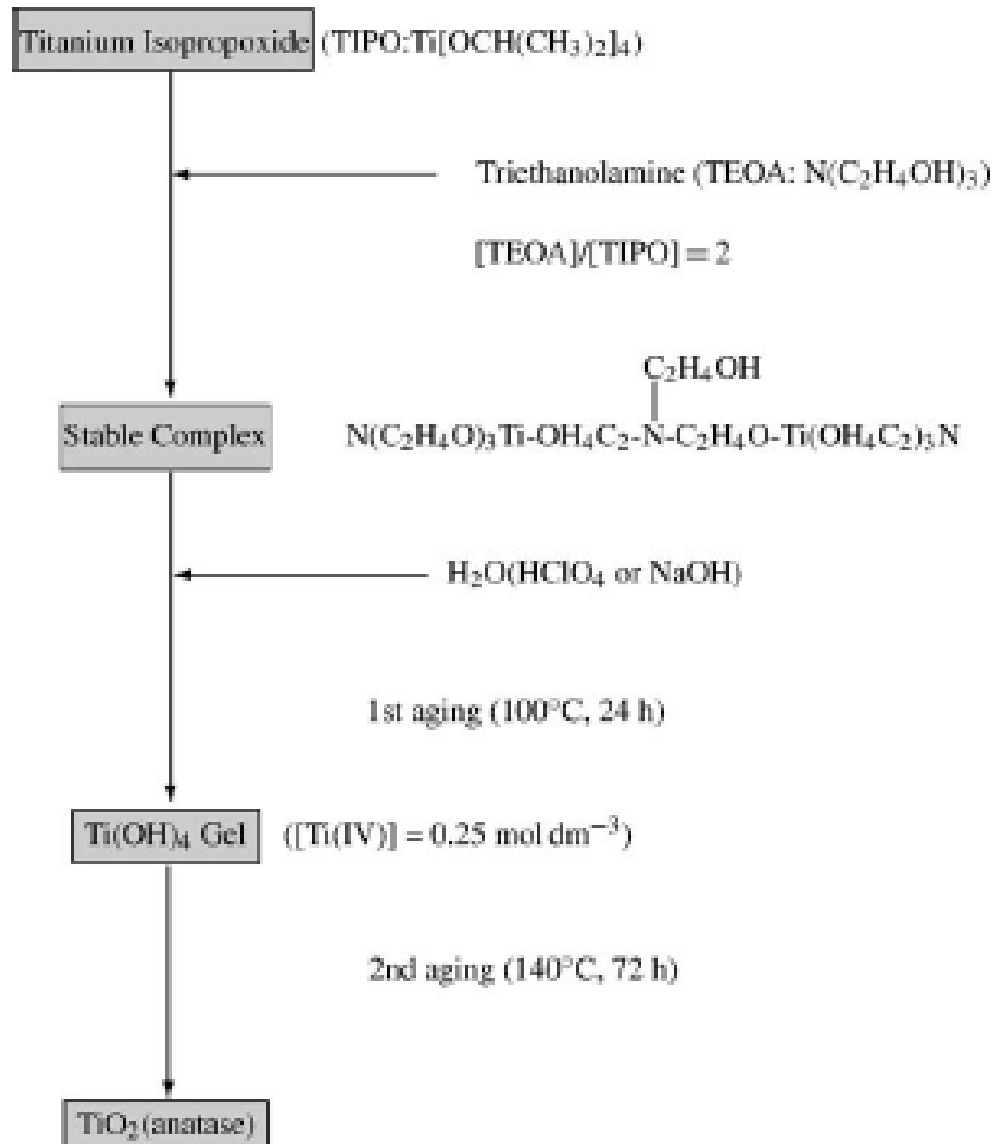
- L'idrolisi forzata richiede una **soluzione acida di un sale metallico** ad una data concentrazione, che viene sottoposta a riscaldamento per produrre dei legami idrossidi attraverso la deprotonazione dell'acqua.
- **La coagulazione tra le particelle viene evitata dalle forze elettrostatiche di repulsione** esercitata sulla superficie delle particelle che si mantengono alte proprie per la modesta forza ionica della soluzione.
- Il processo viene influenzato dai valori del pH, dalla concentrazione dei reagenti, dalla temperatura e dagli anioni, in particolare questi ultimi sono responsabili della morfologia delle particelle.
- **Se si agisce con cationi che idrolizzano debolmente bisogna ricorrere alla aggiunta di basi deboli**, quali urea, formammide o esametilentetrammina (HTMA), per promuovere o accelerare la idrossilazione.

CONDIZIONI OPERATIVE ALTERNATIVE PER L'IDROLISI IDROTERMALE

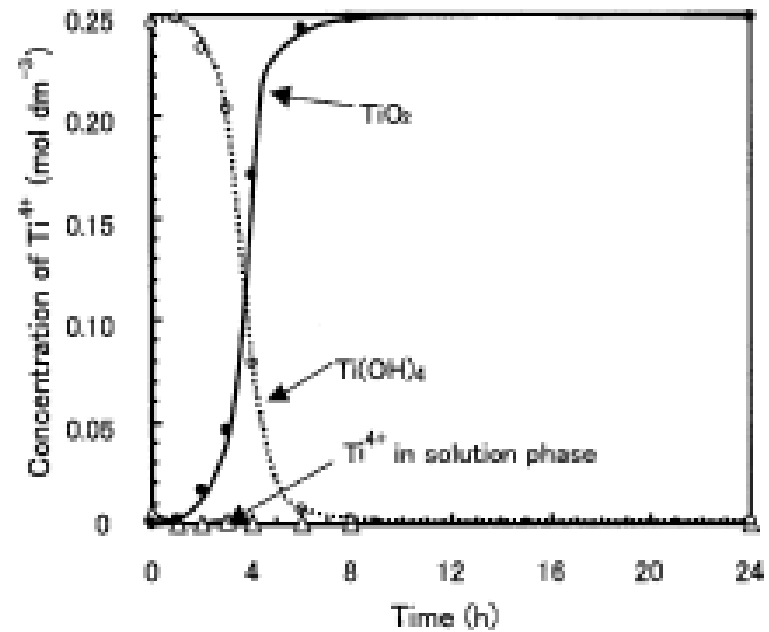
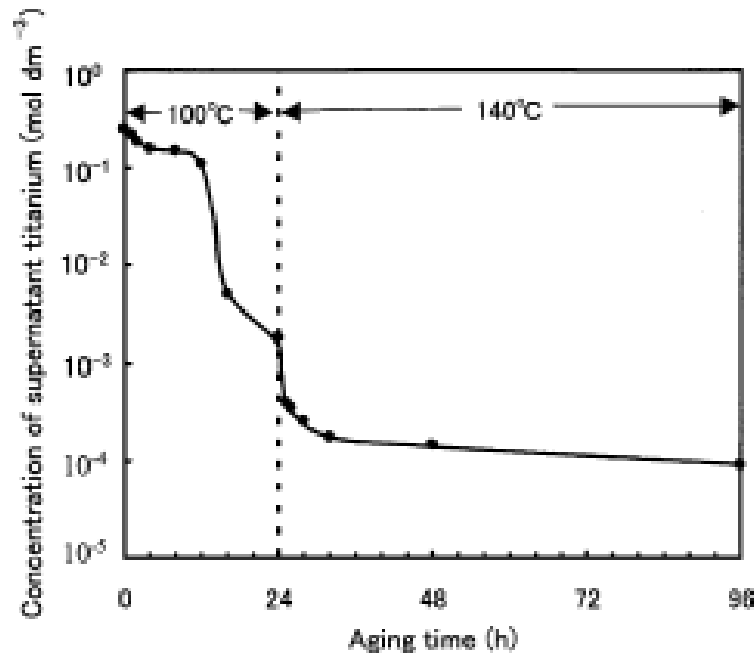
La maggior parte dei processi di idrolisi termale fa uso di acqua come solvente.

- Il processo di idrolisi può anche avvenire in **mezzi liquidi diversi quali polioli o soluzioni idroalcoliche**. L'aggiunta di alcol a soluzioni acquose influenza fortemente i fenomeni di formazione delle particelle (nucleazione, accrescimento) e, quindi, la morfologia delle particelle stesse.
- L'idrolisi forzata può anche essere realizzata con **un riscaldamento a microonde**, con una velocità di riscaldamento particolarmente veloce, **per incrementare la cinetica della precipitazione**.

Processo di produzione di nanoparticelle di TiO₂



Trasformazioni di TiO_2 durante il processo idrotermale



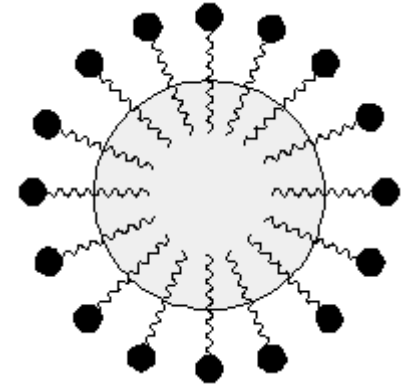
La trasformazione del tetrossido di titanio in biossido di titanio è connessa alla riduzione della sovrassaturazione di Ti^{4+}

Processo Idrotermale per stabilizzare il sol-gel

- Il procedimento idrotermale può essere anche applicato per **uniformare la distribuzione granulometrica** di un materiale sol-gel.
- Ad esempio, una sospensione colloidale di biossido di titanio da utilizzare per coating viene sottoposto ad un processo idrotermale a circa 200°C per alcune ore. Al termine del processo si ottiene una soluzione colloidale stabile con dimensione delle particelle di biossido di titanio di alcune centinaia di nanometri. Il **fenomeno che entra in gioco** è quello del **ripening**, che porta a disciogliere le nanoparticelle più piccole e all'accrescimento di quelle più grandi.
- Per lavorare con sospensioni il cui solvente ha un punto di ebollizione inferiore alla temperatura operativa, bisogna adottare un **reattore che operi sotto pressione**. Per il caso precedentemente esaminato la temperatura operativa di 200 °C genera nel reattore una pressione di circa 20 ata.

MICELLE

Una **micella** è un **aggregato di molecole in fase colloidale**, in genere con proprietà tensioattive e/o anfifiliche (ovvero contengono sia gruppi funzionali idrofobici che idrofili).
Tipici tensioattivi sono i solfati dell'acido oleico.

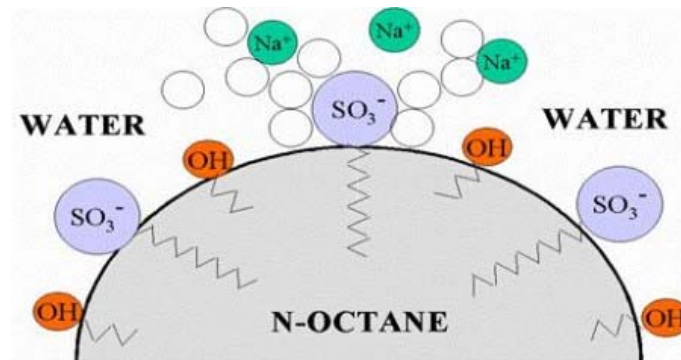


Gli aggregati micellari si formano quando, in condizioni di temperatura uguale o superiore a quella a cui la solubilità di un surfattante aumenta nettamente, **la concentrazione del tensioattivo raggiunge un certo livello critico**, denominato **concentrazione micellare critica (CMC)**.

Quando un tensioattivo viene aggiunto in un mezzo acquoso non si formano subito le micelle, a patto che non ve ne sia una quantità tale da superare la CMC. **Prima che il sistema raggiunga la CMC il tensioattivo si dispone all'interfase acqua - aria** con le catene idrofobiche verso l'aria e le teste polari verso la fase acquosa. **Quando la concentrazione di tensioattivo supera la CMC si verifica l'effetto emulsionante**. Ad esempio le micelle formate dai detersivi o dai saponi in soluzione acquosa inglobano al loro interno lo sporco (grasso) favorendone la rimozione.

SINTESI IN MICROEMULSIONI

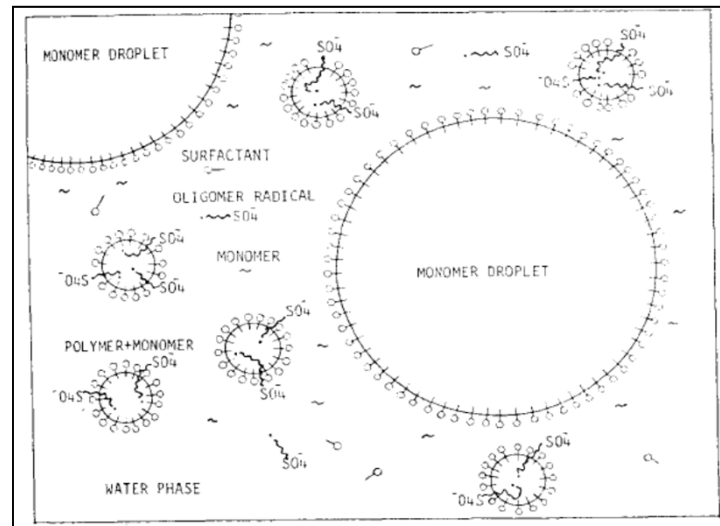
- La **microemulsione** è una **dispersione** (10-100 nm) stabile dal punto di vista termodinamico, isotropica e trasparente dal punto di vista ottico **di due liquidi immiscibili**, tipicamente acqua ed olio (O/W o W/O).
- La microemulsione ha luogo quando un tensioattivo o, più spesso una miscela di tensioattivi, abbassa la tensione interfacciale a valori così bassi da rendere una delle due fasi immiscibili semplicemente per effetto termico.



- Nelle **emulsioni convenzionali**, costituite ad esempio da micelle olio in acqua, vi è una costanza nelle dimensioni e forme delle gocce della fase dispersa.
- Nelle **microemulsioni** prevale la continua fluttuazione della morfologia e dimensione della fase dispersa, dovuta a continui fenomeni di rottura e coalescenza. Qualora piccole gocce vengono disperse solo per effetto di sforzi di taglio si parla di **miniemulsioni**.

MICELLE INVERSE

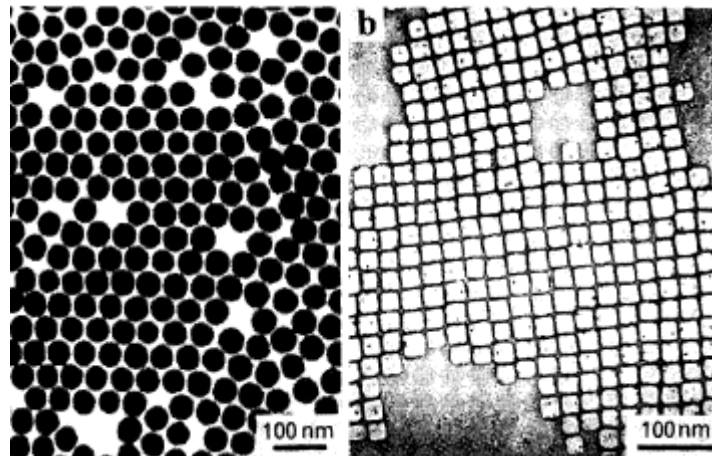
- **Micelle di acqua in olio**, dette anche **micelle inverse**, sono gruppi di molecole organizzate in forma sferica grazie alla presenza dei **tensioattivi** che hanno cuore idrofilo verso l'interno della micella ed una coda idrofoba sulla superficie della stessa.
- Allo stesso modo si organizzano gli oligomeri di materiale organico sottoposto a **polimerizzazione mediante emulsione**. In questo caso il materiale organico è disperso in soluzioni acquose con tensioattivi che hanno un parte filo organica rivolta verso l'interno della micella ed una coda idrofila (SO_4^-) posta sulla superficie della micella.



PARTICELLE DA SINTESI PER MICROEMULSIONE

- La sintesi per microemulsioni è la tecnica più recente per la sintesi di nanoparticelle di composti inorganici (ossidi metallici, **nanoparticelle ricoperte**, **nanocristalli semiconduttori**, etc.).
- L'applicazione di questa tecnica è rivolta a produrre nanoparticelle di dimensioni molto piccole all'interno delle micelle che rappresentano dei **nano reattori**.
- La chiave dell'operazione è evitare l'accrescimento delle particelle dovuto al fatto che le **micelle** sono delle **barriere steriche** che riducono il contatto tra le specie presenti nel mezzo.

SiO₂



AgCl

FENOMENI E INFLUENZE NELLE SINTESI IN MICROEMULSIONI

- Il **trasferimento del soluto** può avvenire per diffusione da una micella all'altro in fase di contatto, ad esso si oppone lo strato adsorbito del tensioattivo sulla superficie esterna delle micelle.
- La presenza del tensioattivo impedisce un contatto tra le particelle formatisi in modo da impedire la loro **agglomerazione**.
- Uno svantaggio della tecnica può essere la **bassa produttività**.
- Il processo è **influenzato** dalla temperatura, dalla concentrazione di tensioattivi e dal rapporto acqua/olio.
- La quantità relativamente elevata di tensioattivi utilizzata può influenzare sensibilmente la **morfologia delle particelle**.

MODALITA' E TIPOLOGIE PARTICELLE PRODOTTE

- In un processo tipico di produzione di nanoparticelle mediante la tecnica delle microemulsioni un metallorganico o più in generale **un sale metallico precursore**, disciolto in seno alle micelle, **viene a contatto con l'altro reagente nel liquido o nel gas**.
- Con questa metodologia sono state ottenute :
 - particelle metalliche monodisperse, da utilizzare come catalizzatori, di Pt, Rh e Pd, di dimensioni 3-5 nm, riducendo i relativi sali trattando le microemulsioni W/O con idrazina o gas idrogeno.
 - nanoparticelle di magnetite, Fe_3O_4 trattando soluzioni acquose di ioni ferrosi e ferrici, disperse in microemulsioni W/O, con ammoniaca.

ESEMPI DI NANOPARTIOCELLE PER MICROEMULSIONE

Nanoparticelle	Caratteristiche	Processo
SiO₂	30-70nm, monodisperse	Idrolisi di TEOS in microemulsioni di acqua in poliossimetilene, cicloesano, NH ₄ OH
ZrO₂	Particelle amorfe	Due microemulsioni in acqua: una con Zn ⁺⁴ e l'altra con NH ₄ OH in cicloesano-esanolo usando Triton da disperdente.
Al₂O₃	Amorfo, 1-2,4 nm	Idrolisi di isopropossido di alluminio in ottanolo in miscela di acqua-acetilacetone
TiO₂	Nanoparticelle con fasi rutilo ed anatase	Idrolisi di Tetrabutiltitanato (fase continua) con microemulsioni di acqua in presenza di tensioattivo Span-Tween 80

FLUIDI SUPERCRITICI

Un fluido si dice essere in uno **stato supercritico** (e si dice **fluido supercritico**) quando si trova in condizioni di temperatura superiore alla temperatura critica e pressione superiore alla pressione 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 e quelle di un gas (ad esempio la viscosità).

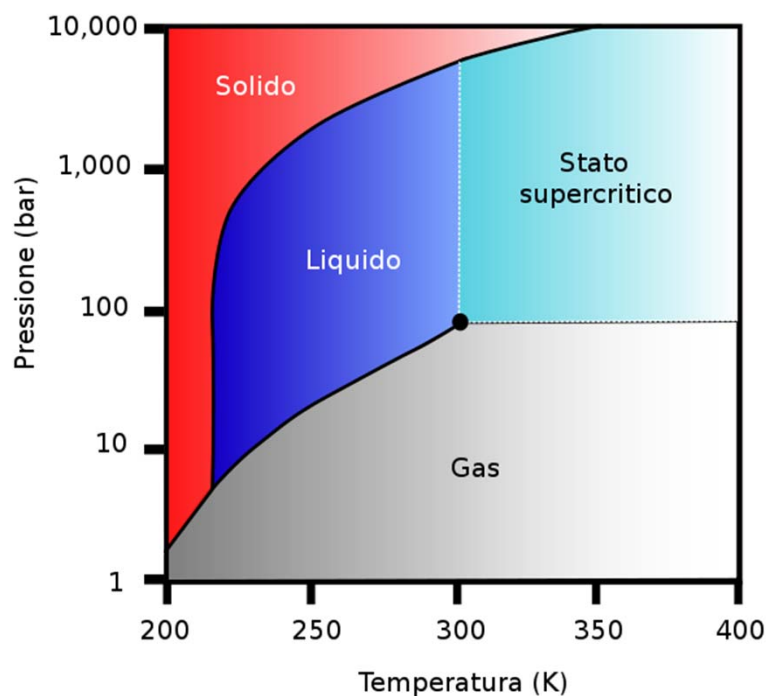
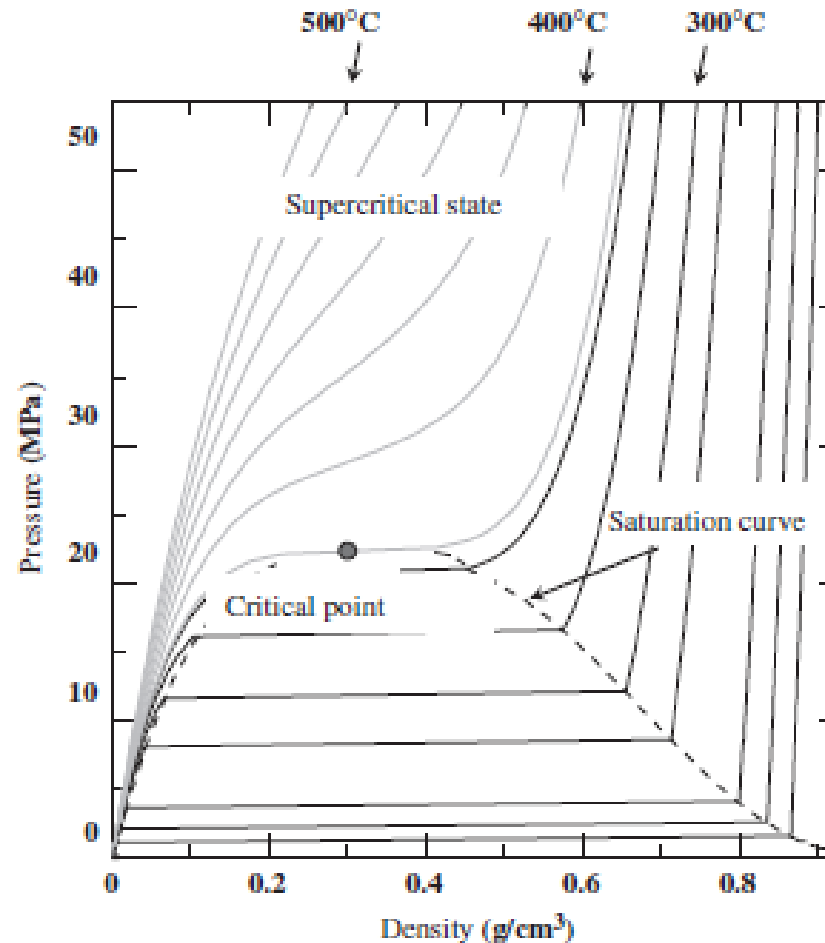


Diagramma di stato dell'**anidride carbonica**

DIAGRAMMA DI STATO DELL'ACQUA



Al di sopra delle condizioni critiche ($T=374\text{ °C}$, $P = 221\text{ kg/cm}^2$) l'acqua ha caratteristiche molto differenti da quelle della fase liquida: diminuisce la solubilità degli inorganici ed aumenta quella degli organici.

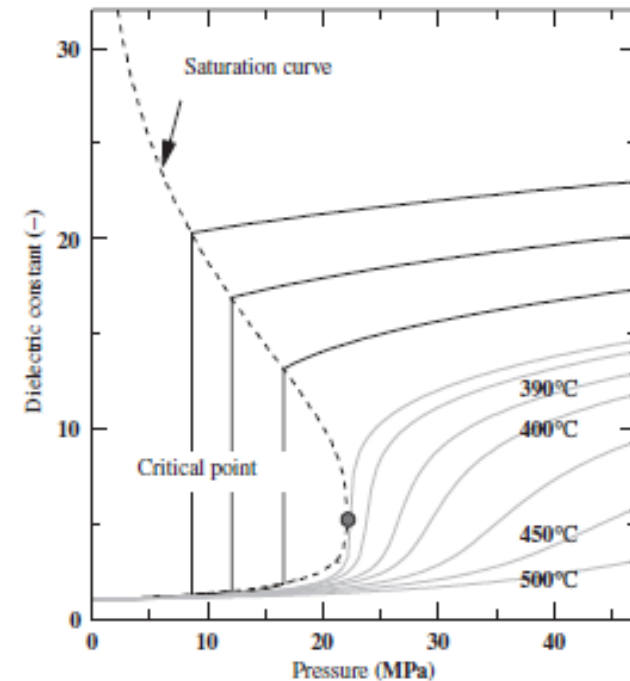
SINTESI IN FLUIDI SUPERCRITICI

- I fluidi supercritici possono essere utilizzati per produrre nanoparticelle inorganiche, mediante nuovi processi basati su reazioni di sintesi.
- 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 e pressione;
 - la capacità di creare un'atmosfera ossidante o riducente mediante l'introduzione di gas o componenti addizionale (O_2 , H_2 , H_2O_2).
- I fluidi più utilizzati quali solventi sono l' H_2O e la CO_2 .

PROCESSO SUPERCRITICO IDROTERMALE

I parametri critici dell'acqua sono $T_c = 374 \text{ °C}$ e $P_c = 221 \text{ bar}$

- La solubilità dei sali inorganici si riduce fortemente, mentre aumenta quella dei composti organici. La riduzione di solubilità, conduce ad un forte aumento della sovrassaturazione e ad una riduzione dell'Ostwald ripening.
- Si ha un aumento della solubilità degli organici che possono essere usati come antiagglomeranti.
- La **riduzione della costante dielettrica**, per condizioni supercritiche, ha il vantaggio di aumentare molto la cinetica della reazione idrotermale.

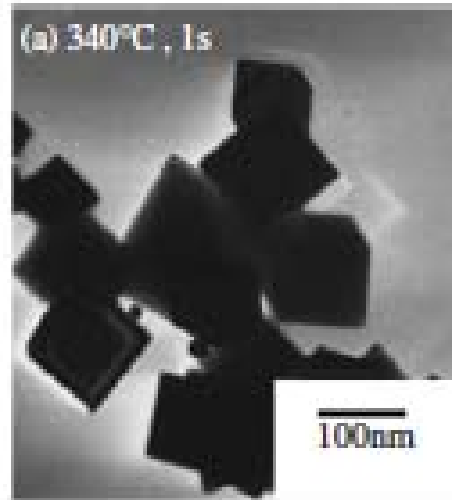


Riduzione della costante dielettrica nelle condizioni supercritiche (la costante dielettrica dell'acqua a T ambiente è pari a 78).

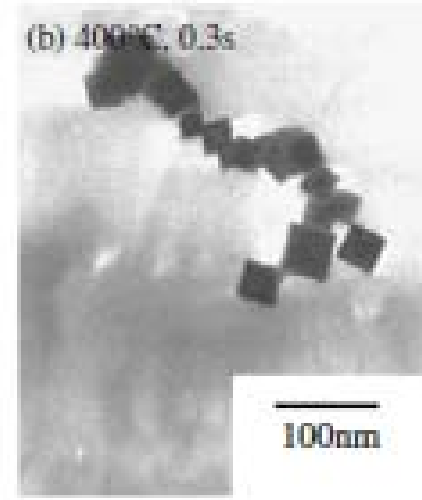
Produzione nanoparticelle per sintesi idrotermale supercritica

Starting materials	Products	Particle size (nm)
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	AlOOH	80~1,000
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	~50
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	~50
FeCl_2	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	~50
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$	Fe_3O_4	~50
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	Co_3O_4	~100
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	NiO	~200
ZrOCl_2	ZrO_2 (cubic)	~20
$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	TiO_2	~20
TiCl_4	TiO_2 (anatase)	~20
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	CeO_2	20~300
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	50~1,000
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3, \text{Y}(\text{NO}_3)_3, \text{TbCl}_3$	$\text{Al}_5(\text{Y} + \text{Tb})_3\text{O}_{12}$	20~600

Particelle di ossidi di cerio prodotte in acqua in condizioni subcritiche e supercritiche



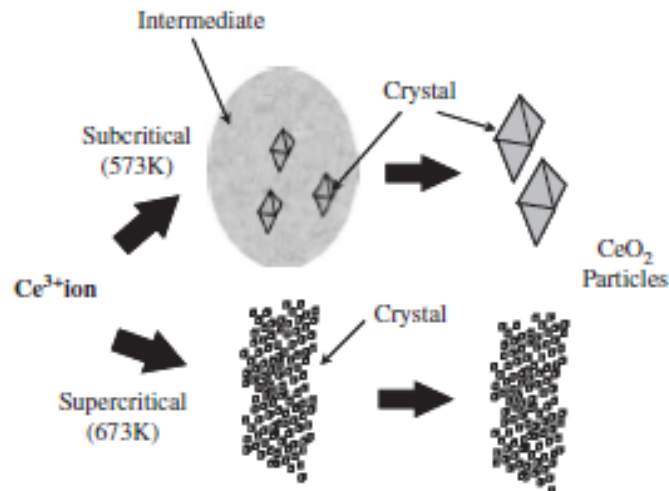
Condizioni subcritiche



Condizioni supercritiche

Procedura per produzione di particelle inorganiche in condizioni idrotermali supercritiche

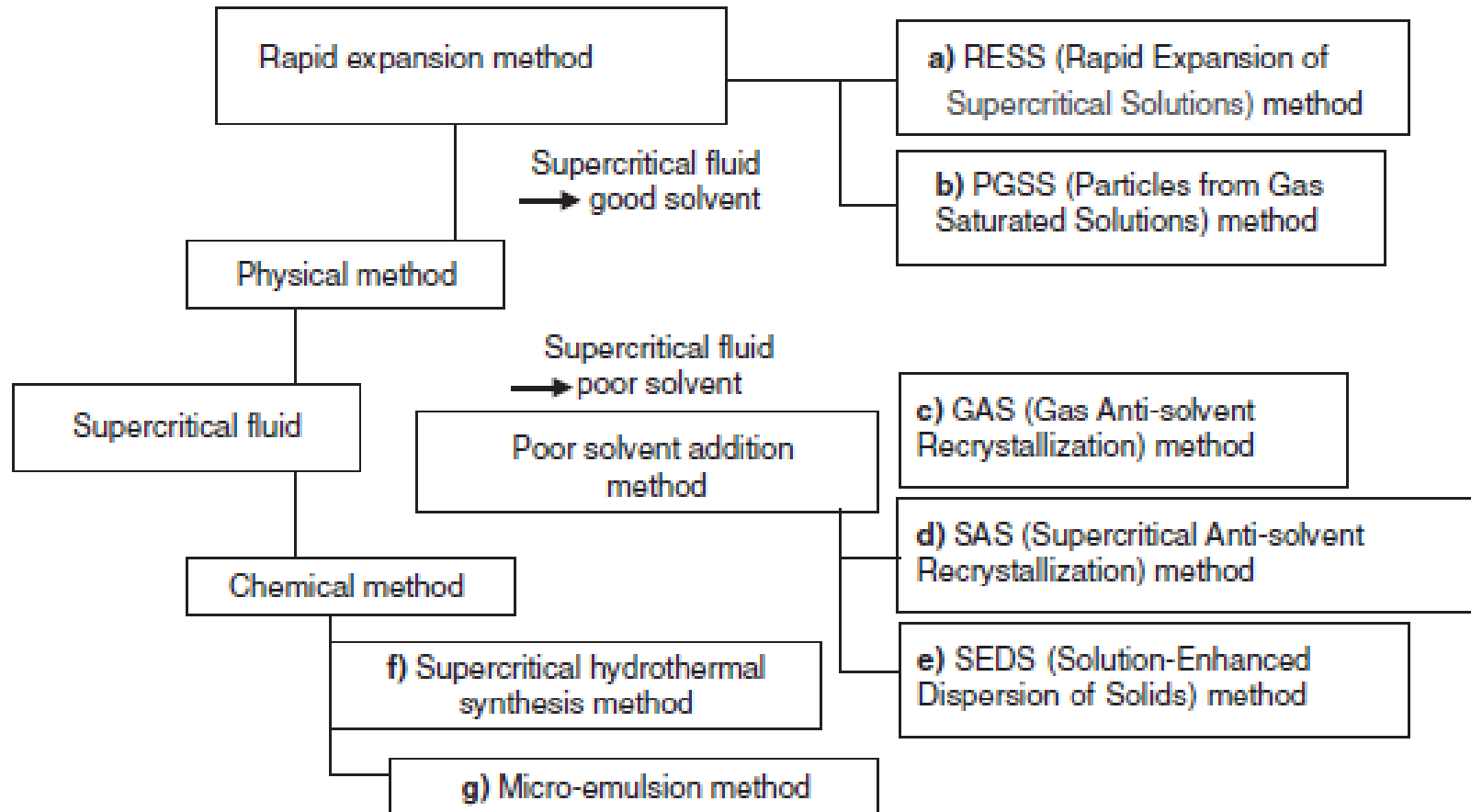
- La precipitazione delle nanoparticelle può avvenire passando da condizioni idrotermali subcritiche a condizioni supercritiche operando a pressione costante ed aumentando la temperatura.
- La solubilità di un sale inorganico diviene molto più bassa nella regione supercritica e la sovrassaturazione del soluto aumenta con conseguente produzione di nanoparticelle per precipitazione.
- Operare la precipitazione in condizioni idrotermali supercritiche offre il vantaggio di dimensioni più piccole di nanoparticelle prodotte ed una loro minore aggregazione.



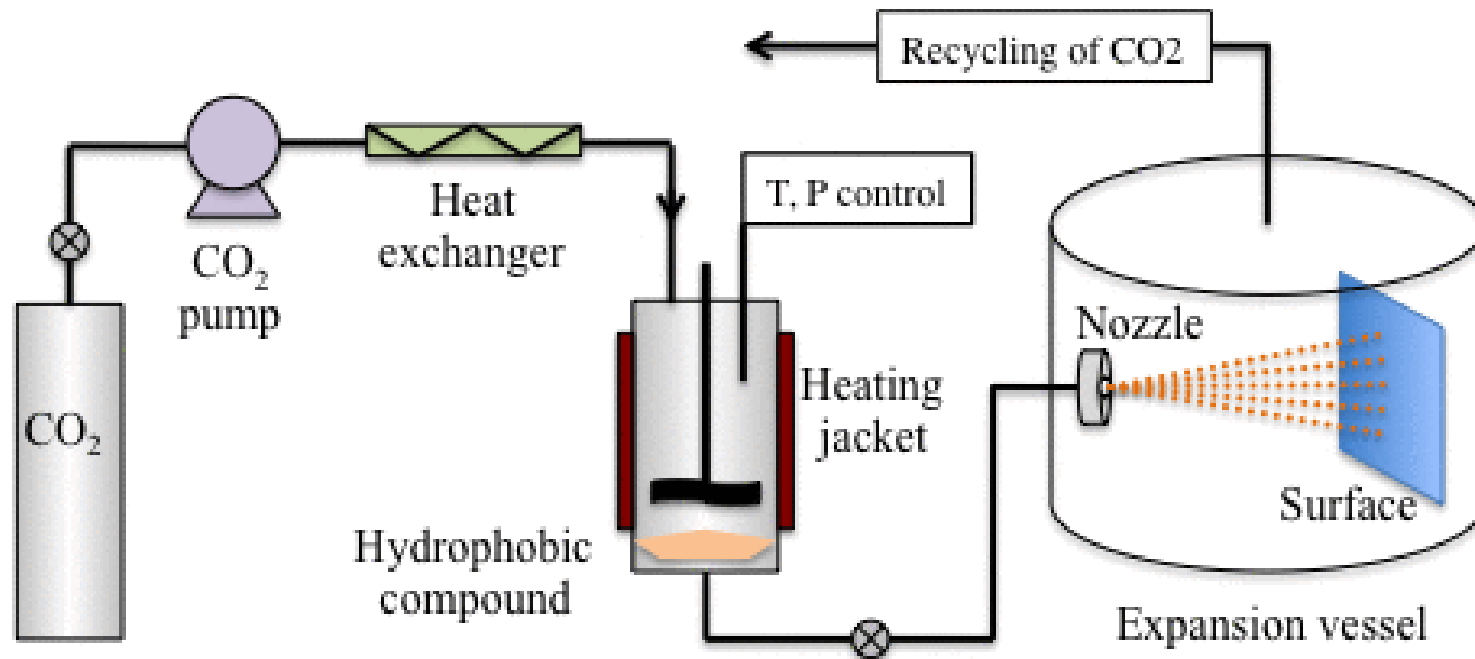
Tecnologie supercritiche

METODO	DESCRIZIONE	Note
RESS	<i>Rapid Expansion of Supercritical Solutions</i> Produzione di particelle mediante espansione rapida e riduzione della P,T della soluzione SC sino a pressione atmosferica	<ul style="list-style-type: none">• Soluto deve essere solubile nel SCF
PGSS	<i>Particles from Gas-Saturated Solutions</i> Produzione di particelle mediante espansione rapida e riduzione della P,T della corrente gassosa satura SC sino a pressione atmosferica	<ul style="list-style-type: none">• Soluto non deve essere necessariamente solubile nel SCF• E' possibile fare dei coating di goccioline di liquido
SAS	<i>Supercritical AntiSolvent</i> La soluzione con il soluto da precipitare viene immessa nell'ambiente del fluido supercritico, in cui il soluto è poco solubile	<ul style="list-style-type: none">• Porta alla formazione di aggregati

Processi di precipitazione con tecnologie supercritiche

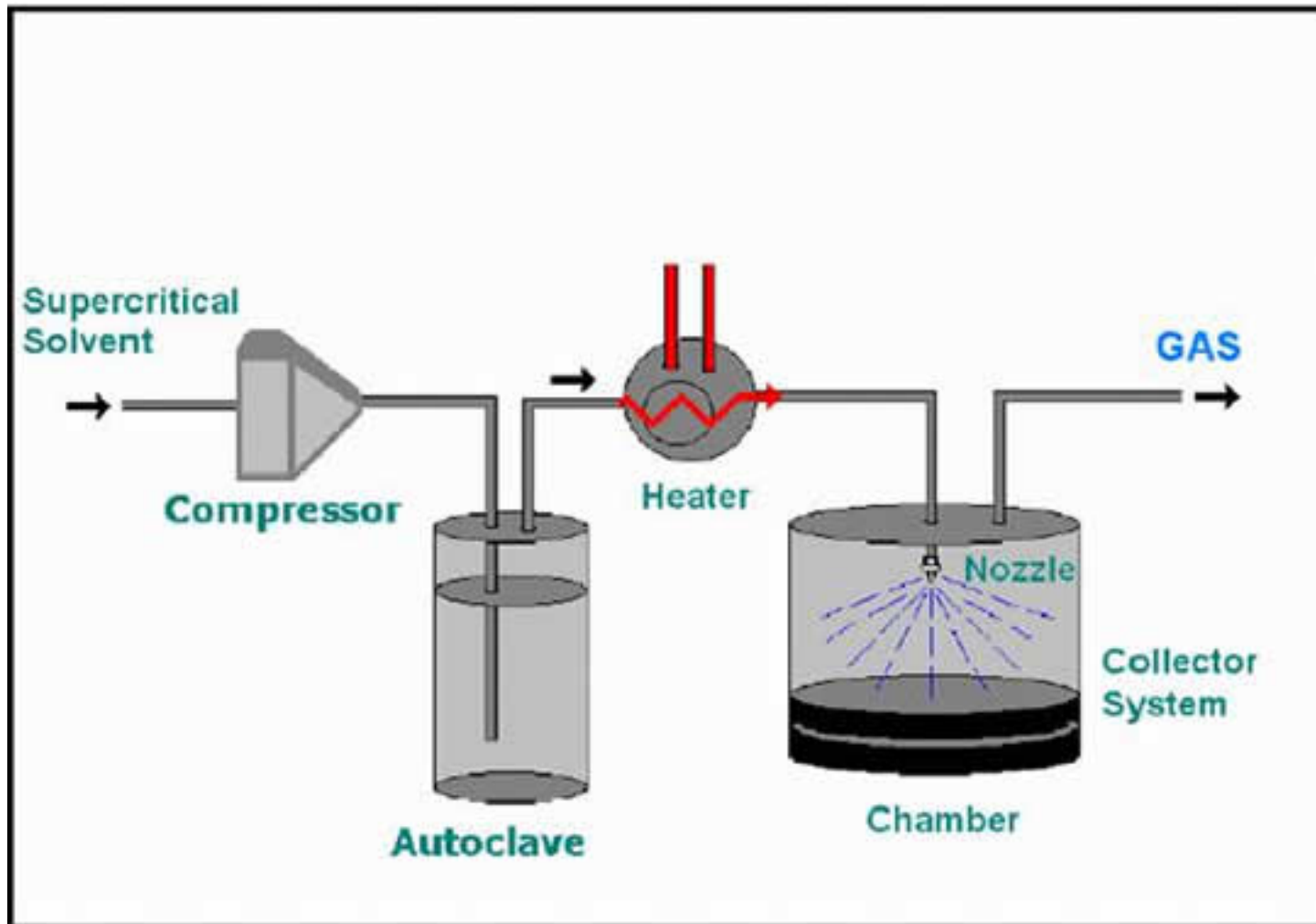


Processo RESS



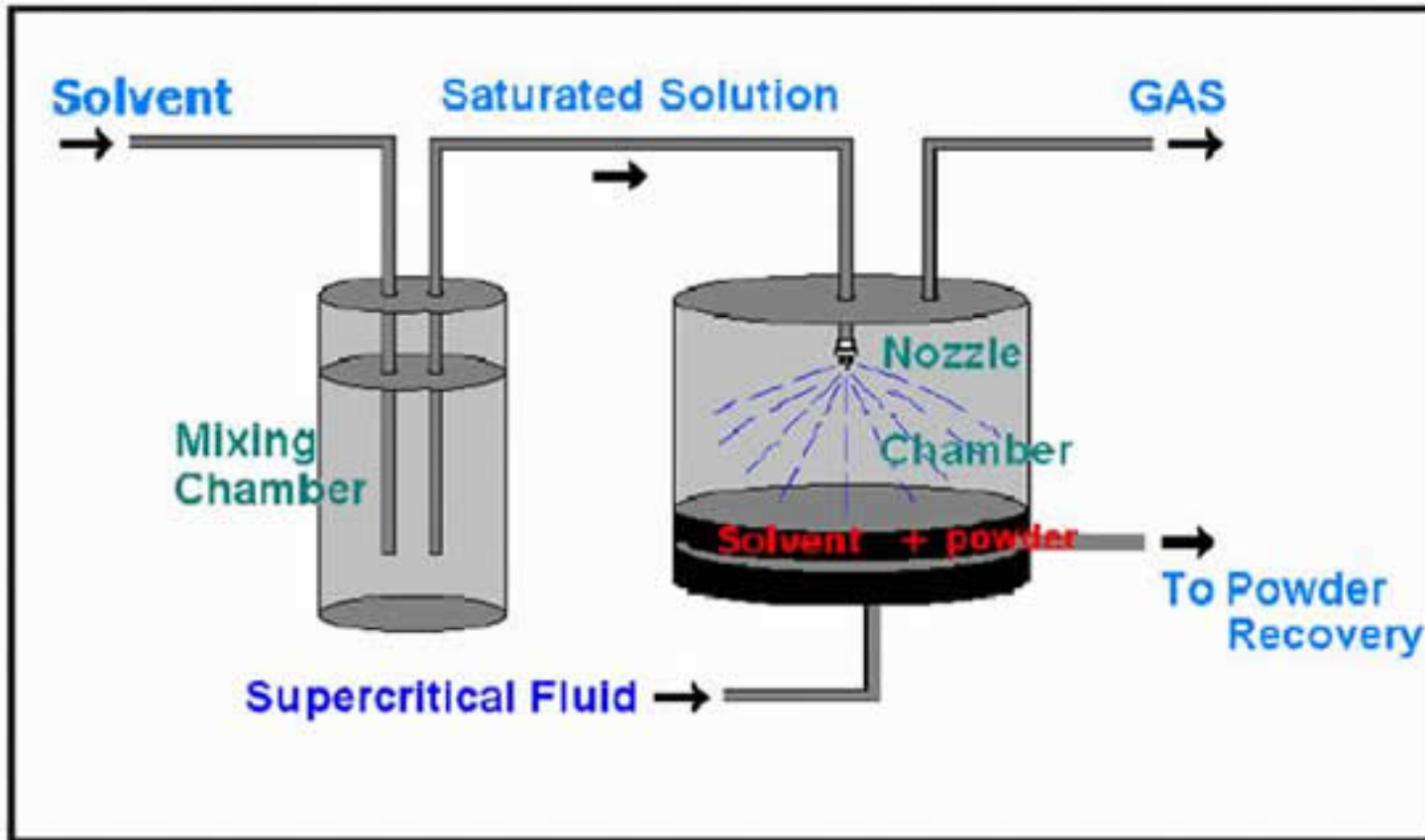
Richiede elevata solubilità del soluto (solido) nella scCO₂, usato in questo processo come solvente, e preparato prima dell'operazione.

Processo PGSS



Rispetto al processo RESS, la differenza sta nella formazione del SCF saturo, che viene man mano prodotto durante l'operazione.

Processo SAS



PRODUZIONE DI NANOPARTICELLE NANOCOMPOSITE POLIMERO/INORGANICO

Wang ed altri hanno sintetizzato nano capsule di SiO₂ in un polimero usando la tecnica SAS.

1. Dopo aver disciolto il polimero in acetone, le nanoparticelle di SiO₂ sono state disperse in questo mezzo.
2. Immettendo per mezzo di un getto questa dispersione in CO₂ supercritico quale fluido non solvente si è ottenuto la nucleazione del polimero e l'accrescimento del polimero sopra le nanoparticelle, ottenendo così nano capsule SiO₂/polimero.

La dimensione media della nanoparticelle di silicio era di 16-30 nm e quella delle nano capsule di 50-100 nm.

