



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

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

PROF. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 2 - UFFICIO 204b

TEL: +390644585580

MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT

LE STRATEGIE DI SINTESI

- Le nanoparticelle possono essere prodotte in fase gas o per **trasformazione di stato del vapore** prodotto, o per deposizione di un prodotto solido ottenuto per effetto di una **reazione in fase vapore**.
- **La prima tecnica richiede la vaporizzazione del materiale**. Nel caso di materiali ceramici questa tecnica è poco utilizzata per la loro bassa tensione di vapore.
- **Le tecniche di** produzione di nanoparticelle solido per **reazione chimica** di un vapore sono **più diffuse**. Il vapore di partenza costituisce il materiale promotore.

STRATEGIE PER PRODUZIONE DA FASE GAS

- Il metodo di produzione di nanoparticelle da fase gas è anche detto “ **Aerosol process**”.
- Ci sono due diverse strategie:
 - Gas to particle conversion.
 - Liquid to solid particle conversion.
- Il primo metodo consiste nel raffreddamento di un vapore sovrasatura attraverso un metodo fisico che consiste nella condensazione di un vapore (**Physical Vapor Deposition – PVD**), o attraverso una trasformazione chimica del vapore prodotto , tramite decomposizione o reazione (**Chemical Vapor Deposition – CVD**).

TECNICHE PVD E CVD

- Nella **tecnica PVD** il vapore formatosi per l'evaporazione di un solido o di un liquido "precursore", viene raffreddato dando luogo alla formazione di particelle solide per nucleazione.
- Nella **tecnica CVD** il vapore che evapora dalla soluzione precursore è decomposto termicamente o reagisce con un altro gas precursore o l'atmosfera gassosa.
- I **vantaggi** principali dei due metodi sono le piccole dimensioni delle nanoparticelle, lo stretto intervallo granulometriche e l'elevata purezza, il **principali svantaggi** la **produzione di agglomerati** molto resistenti che impediscono di ottenere una alta qualità del materiale prodotto, inoltre è difficile **produrre un multicomponente**.
- Le **apparecchiature** sono moto varie quale quelle basate sull'uso di una fiamma, un forno, un laser ed un plasma.

SINTESI PER CONDENSAZIONE DEL VAPORE PVD

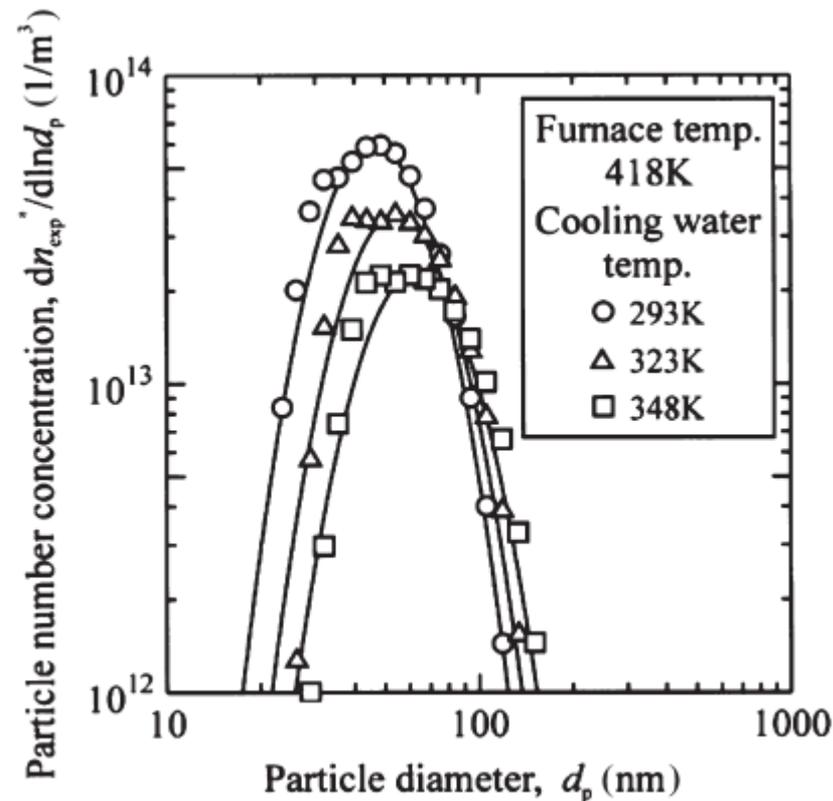
- Le tecniche di questo tipo **riguardano la condensazione di un gas o di un vapore** sino ad ottenere un particolato solido. Nella gran parte dei casi l'energia per generare il vapore è fornita da una resistenza elettrica, in molti altri casi si adotta il laser o il plasma o il bombardamento di elettroni.
- 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.

Le tecniche applicate

1. **Evaporazione del materiale** di partenza in una camera in cui sia stata fatto il vuoto e vi sia un gas inerte. **Le particelle condensano su una parete fredda.**
2. **Condensazione del materiale** vaporizzato in una camera con il vuoto **su una sostanza fredda**, invece che sulla parete fredda (metodo della matrice isolata).
3. Il vapore di un organico è miscelato con una **corrente di gas inerte** che trasporta le particelle (**semi**), la corrente mista viene poi inviata in un contenitore mantenuto freddo grazie ad una camicia ad azoto liquido, dove avviene la nucleazione eterogenea.
4. **La corrente gassosa** che trasporta semi **trascina il vapore** a cui è stata miscelata **in una trappola in cui si trova una soluzione di organico**, quale l'etanolo, preraffreddata tra -30 e -140 °C, in funzione del tipo di organico.

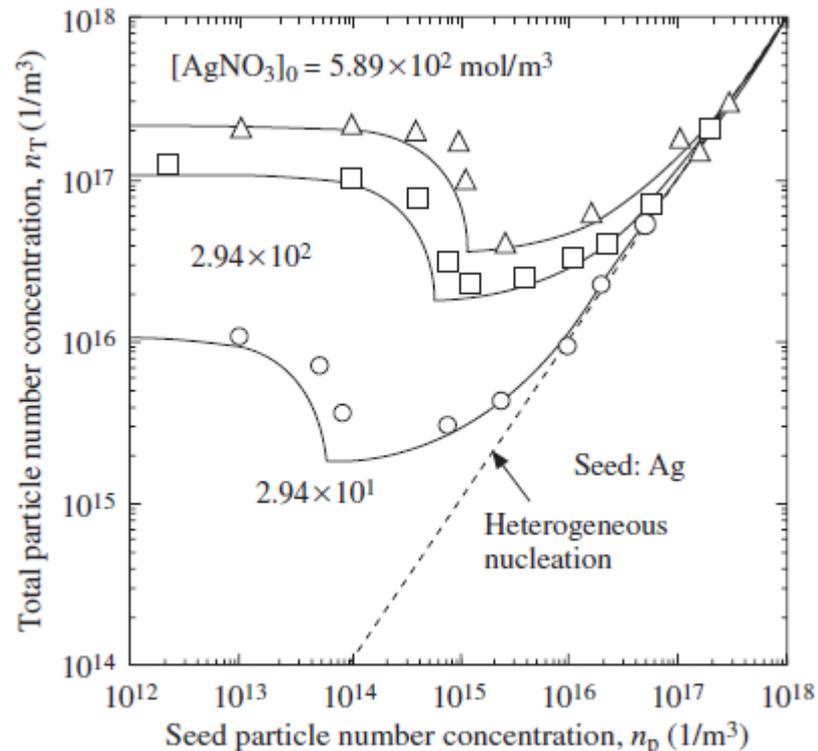
INFLUENZA DELLA TEMPERATURA DI RAFFREDDAMENTO

- E' possibile controllare la dimensione delle particelle prodotte mediante il processo di evaporazione-condensazione mediante la temperatura di raffreddamento (in figura le particelle di Dioctyl sebacate (DOS) prodotte per evaporazione- condensazione).



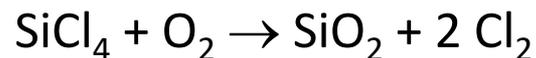
INFLUENZA DEI GERMI DI SEMINA SULLA PRODUZIONE DI NANOPARTICELLE

- La concentrazione di semi determina il rapporto tra il numero di particelle prodotte per nucleazione omogenea e quelle per nucleazione eterogenea. Quando il numero di semi è basso prevale la nucleazione omogenea, quando è alto non vi è quasi nucleazione omogenea, nelle condizioni medie si ha sia la nucleazione omogenea che quella eterogenea.
- In figura il **caso di particelle di nitrato di Ag formatesi in presenza di semi di Ag.**

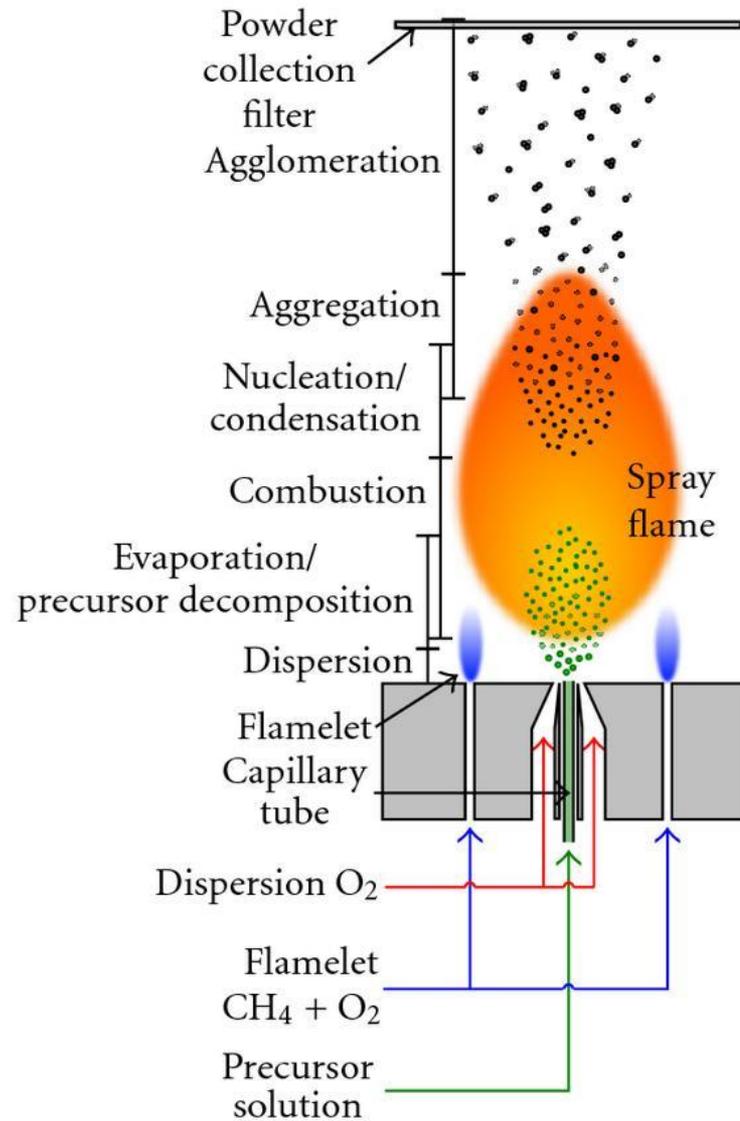


LA TECNICA DI REAZIONE IN FASE VAPORE CVD

- Questa tecnica consiste in una reazione chimica tra due o più molecole gassose ed alla successiva deposizione del materiale prodotto.
- **Essa riguarda soprattutto i materiali ceramici**, per cui la tecnica del vapore condensante risulta molto onerosa per i bassi valori della tensione di vapore.
- Tale tecnica oltre ad avere i vantaggi indicati per la deposizione in fase gassosa, ha quello di poter ottenere una **precisa composizione dei prodotti mediante un adeguato controllo della composizione dell'atmosfera** in modo da poter produrre ad esempio **carburi, nitruri e boruri**.
- Quando si utilizza un forno per il processo CVD il **materiale di partenza è spesso un cloruro metallico**. La reazione che conduce alla formazione dei materiali ceramici riguarda usualmente la reazione di un cloruro con l'ossigeno, ad esempio:



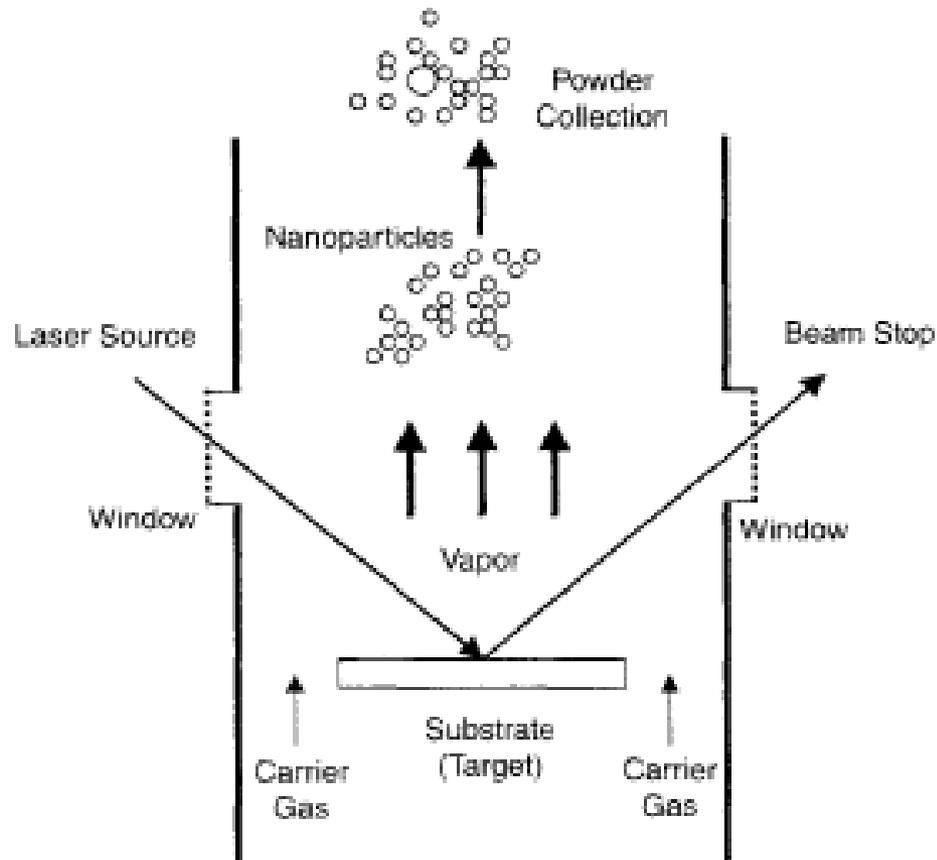
SEQUENZA TIPICA DI UN PROCESSO CVD A FIAMMA



ESEMPI DI SINTESI IN FIAMMA

- La silice, SiO_2 , viene prodotta a partire dal cloruro di silice gassoso utilizzando come combustibile idrogeno. La silice viene poi separata dall'acido cloridrico in un ciclone o mediante un filtro. L'area specifica della silice così prodotta varia da 50 a 380 m^2/g , le particelle sono aggregati di particelle primari amorfe di pochi nanometri. La qualità del prodotto è fortemente influenzata dalla miscelazione tra i reagenti, che risulta determinante sulla temperatura della fiamma e su tutti i risultati del processo (composizione del prodotto, dimensioni delle particelle, aggregazione, etc.).
- I vantaggi della sintesi in fiamma sono: la preparazione di ossidi in tempi di residenza molto ridotti, semplice scale up ed alta purezza.
- Gli svantaggi includono la formazione di agglomerati molto duri, temperature e tempi di residenza non uniformi e difficoltà nel processo di produzione di nitruri e boruri.

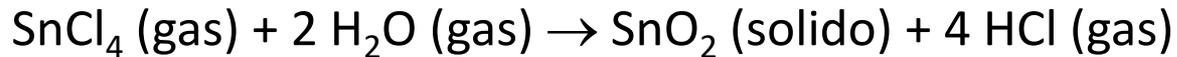
TECNICA CON L'USO DI UN LASER



REAZIONE DI VAPORI IN UN FORNO

- In questo caso **la reazione avviene in un reattore fortemente riscaldato da resistenze elettriche**. Anche in questo caso **i cloruri sono i precursori** di maggiore utilizzazione, perché essi hanno una bassa temperatura di vaporizzazione ed un basso costo.

- Alcune reazioni tipiche sono:

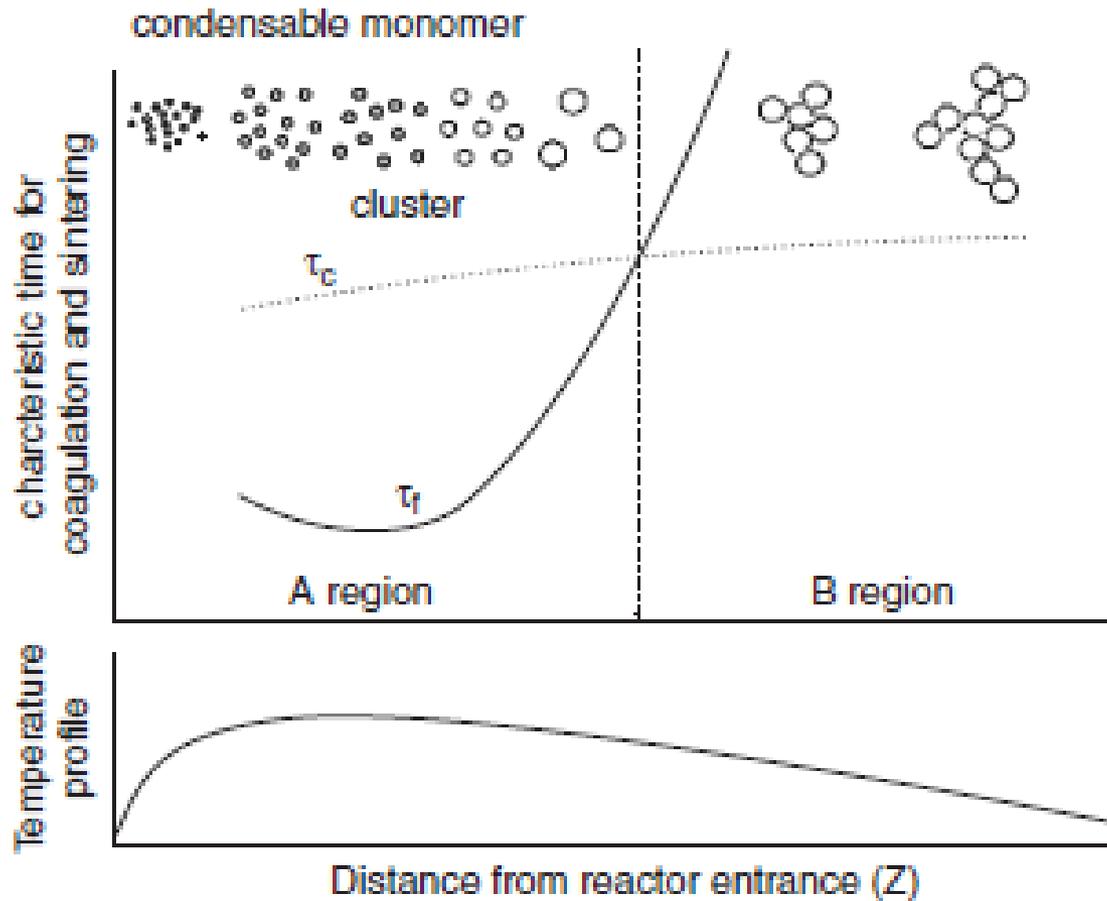


- I vantaggi di questa tecnica sono quegli stessi della sintesi in fiamma, cioè la semplicità, la facilità di scale up, inoltre vi è un **vantaggio peculiare che è l'abilità di produrre metalli e semiconduttori**.
- Gli **svantaggi** sono gli agglomerati duri e **grandi quantità di aerosol**.

INFLUENZA CONDIZIONI OPERATIVE IN PROCESSI IN F. GAS

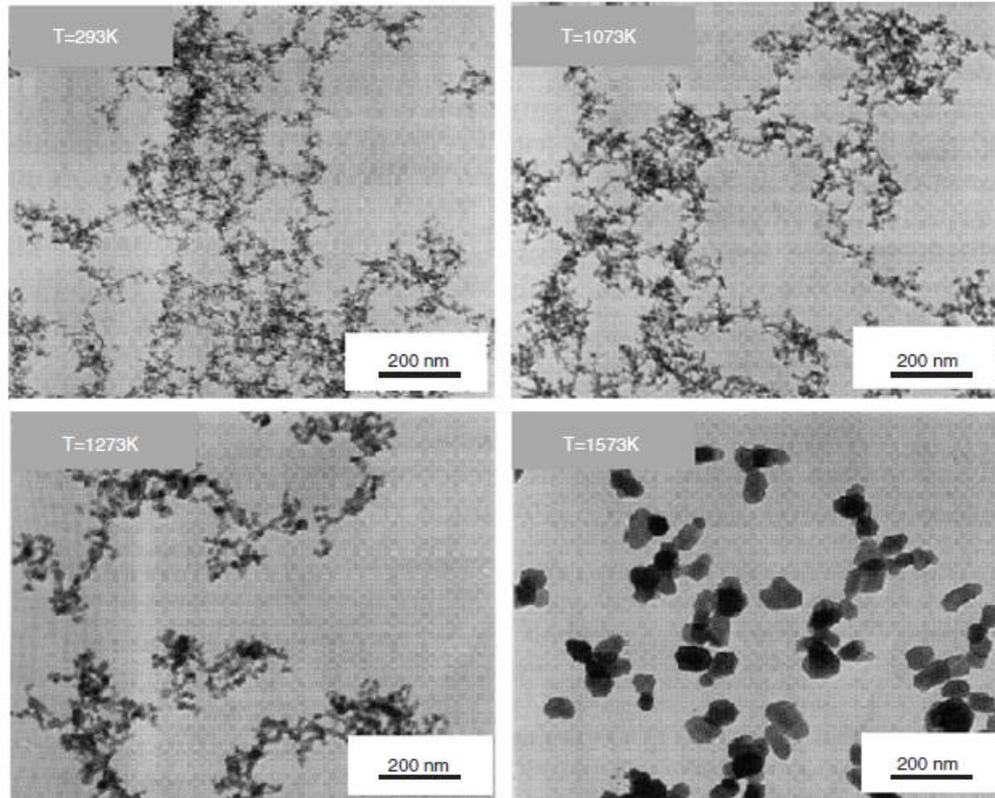
- Le condizioni operative di temperatura nel forno possono fortemente influenzare la morfologia delle particelle prodotte.
- La forma finale delle particelle prodotte da questa tecnica sono influenzate da due fenomeni : la aggregazione delle particelle(**coagulazione**) che avviene nella prima parte del forno e la **sinterizzazione** che avviene nella parte finale.
- Le particelle dapprima divengono per aggregazione non-sferiche, quindi sferiche per la sinterizzazione.
- Quando il tempo caratteristico per la sinterizzazione, τ_f è sufficientemente minore del tempo caratteristico di coagulazione τ_c le particelle sono sferiche, viceversa le particelle sono agglomerate.

INFLUENZA CONDIZIONI OPERATIVE IN PROCESSI IN F. GAS



INFLUENZA DELLA T SULLA FORMA DI TiO₂ PRODOTTO

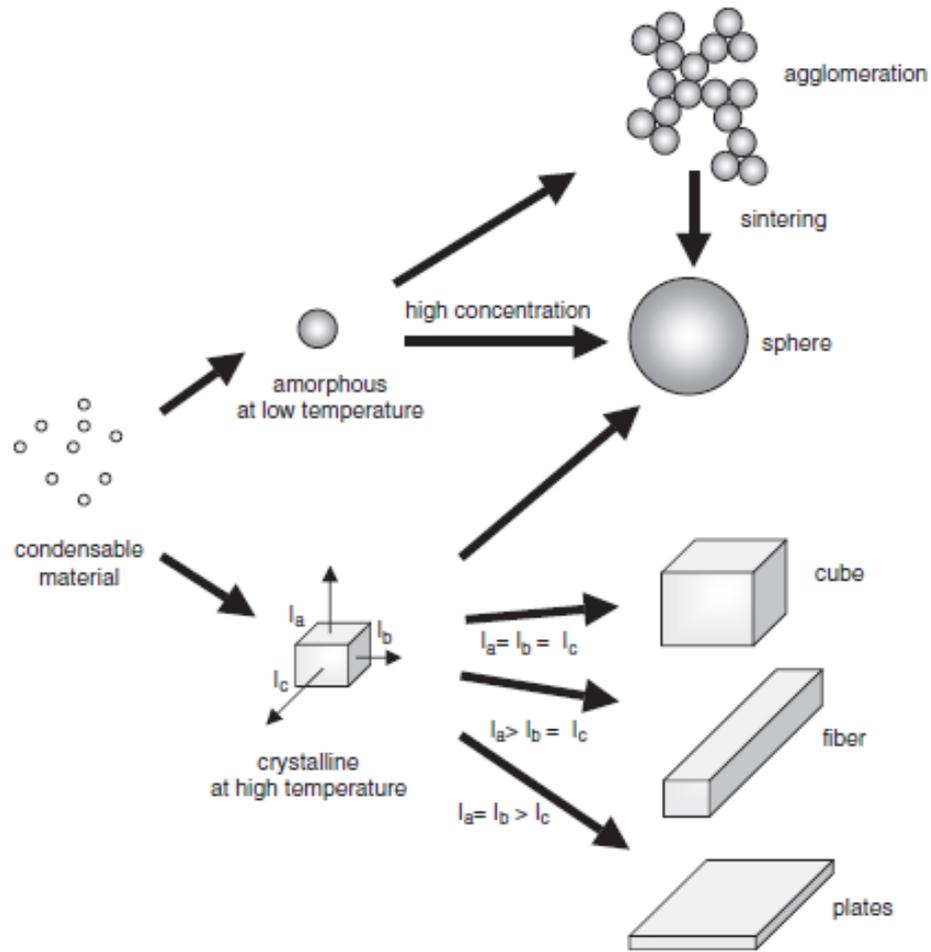
- Il biossido di titanio viene prodotto mediante la decomposizione termica del titanio tetraperossido. In tutti i casi le particelle sono degli agglomerati di particelle, meno che per il caso di una decomposizione alla temperatura più alta, 1300 °C, a cui le particelle sono sferiche in quanto prevale il fenomeno di sinterizzazione.



INFLUENZA DELLA CRISTALLINITA' SULLA MORFOLOGIA DELLE PARTICELLE PRODOTTE

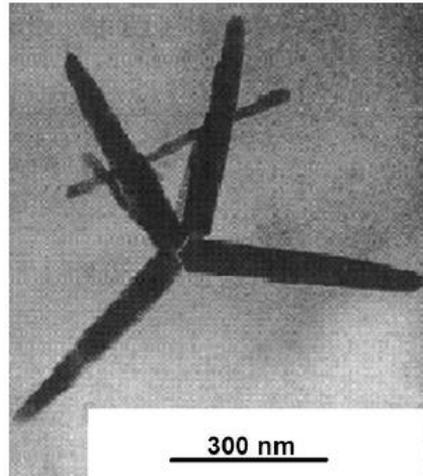
- La **morfologia** della particella è **influenzata dal grado di cristallinità** del materiale.
- **Particelle amorfe** sono prodotte a temperature relativamente basse, esse hanno tipicamente un abito **sferoidale** in quanto la velocità di accrescimento è uguale in tutte le direzioni.
- Nel caso di particelle che vengono **sintetizzate ad alta temperatura** le particelle hanno un **alto grado di cristallinità**. Esse si formano da nuclei bidimensionali che crescono in diverse direzioni.
- Quando l'accrescimento è uguale per tutte le facce, l'abito è ancora sferoidale, ma se questo non accade **l'abito cristallino è determinato dalla differenza di velocità tra le diverse facce** e come risultato le particelle possono avere la dimensione di cilindretti, cubi, poliedri, etc.

DIVERSI ABITI CRISTALLINI IN UN PROCESSO CVD



EFFETTO DELLA COMPOSIZIONE DEL REAGENTE SULLA MORFOLOGIA DELLE PARTICELLE

- Nel caso dell'ossidazione dei vapori di ossido di zinco in presenza di una elevata concentrazione di vapori di Zn si ha una **struttura a stella** con 4 elementi allungati .



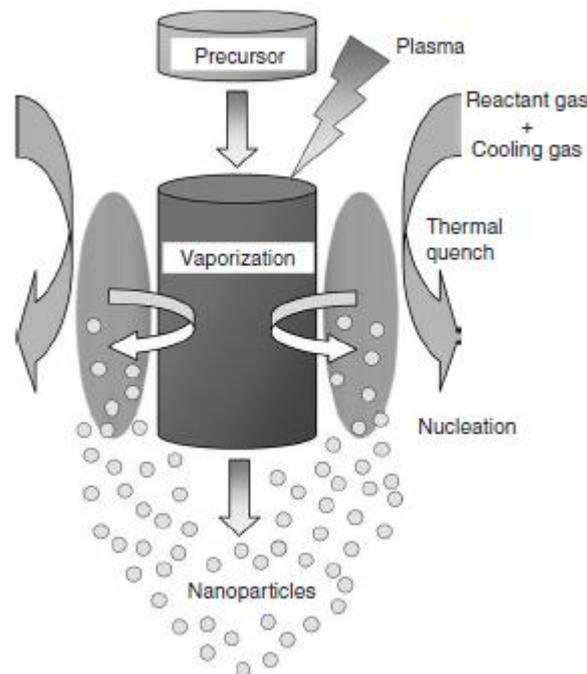
- Ci si aspetterebbe che ciò derivi da una struttura prismatica dell'ossido di zinco, ma quando si lavora a **bassa concentrazione di vapore di zinco** si ha un **aggregato** consistente di **particelle sferiche** ultrafini.

TECNICA BASATA SULL'USO DI UN PLASMA

- La tecnica per la produzione di nanoparticelle mediante l'uso di un plasma **viene utilizzata per produrre particelle ceramiche in elevate quantità.**
- Tale tecnica è in grado di produrre **particelle composite** costituite da diversi materiali e diverse configurazioni nella sua composizione interna.

TECNICA DEL PLASMA

- Un plasma ad alta temperatura è irradiato su del materiale grezzo, trasportato in un flusso di gas (ad es. aria). Nel plasma si ha la dissociazione molecolare del materiale e la ricomposizione di nuove molecole, ad es. ossidi, che precipitano a contatto con il flusso di aria fredda che lambisce il plasma.



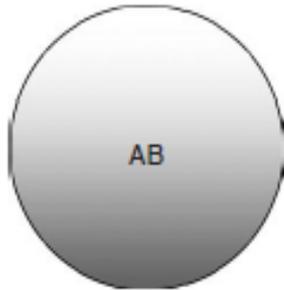
ESEMPI DI MATERIALI PRODOTTI CON LA TECNICA DEL PLASMA

Products	Chemical formula (% means percent by mass)	Equivalent spherical diameter (nm)
Yttria stabilized zirconia	YSZ: $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$	30
Titanium silicon oxide	94% TiO_2 -6% SiO_2	60
	67% TiO_2 -33% SiO_2	70
	25% TiO_2 -75% SiO_2	100
Barium titanate	BTO: $BaTiO_3$	115
Samarium doped ceria – Nickel oxide	NiO-SDC: $x\%[(CeO_2)_y(Sm_2O_3)_{1-y}]-(100-x)\%NiO$	60
Lanthanum strontium manganese oxide	LSM: $(La_xSr_{1-x})MnO_3$	65
YSZ – Nickel oxide	$x\%YSZ-(100-x)\%NiO$	45
Ferrite	MO- nFe_2O_3	70
Cerium zirconium oxide	$(CeO_2)_x/(ZrO_2)_{1-x}$	15
Aluminum silicon oxide	$x\%Al_2O_3-(100-x)\%SiO_2$	110
Zirconium silicon oxide	50% ZrO_2 -50% SiO_2	25
Calcium silicon oxide	50% CaO -50% SiO_2	93
Manganese doped zinc silicon oxide	$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	50
Indium tin oxide	ITO: 95% In_2O_3 /5% SnO_2	20

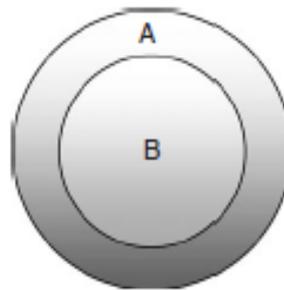
Mediante questa tecnica è possibile produrre sia singoli materiali che materiali compositi dipendentemente dalla composizione del materiale grezzo, con una **capacità produttiva di diversi Kg di nanoparticelle per ora.**

STRUTTURA PARTICELLE CORE-SHELL PRODOTTE CON PLASMA

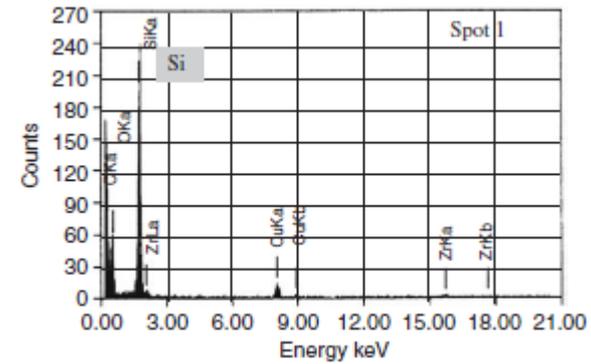
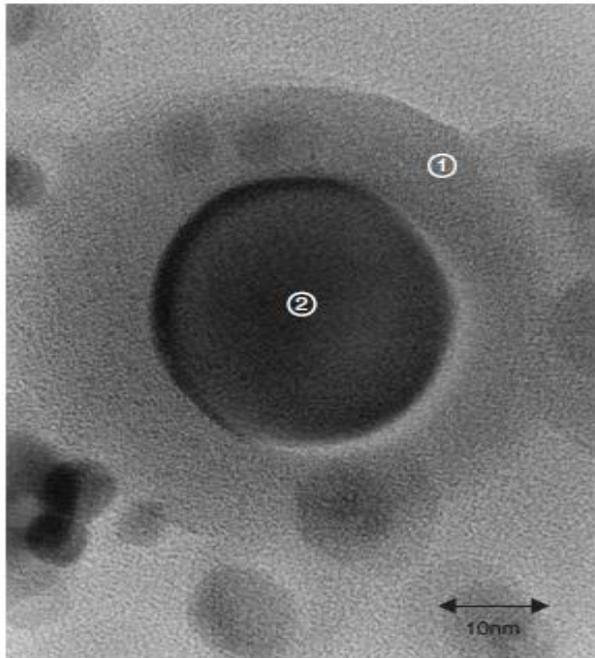
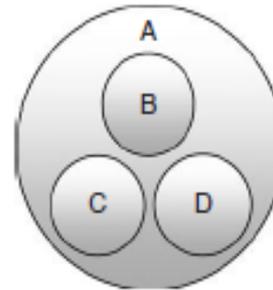
Compound, Solid solution particle



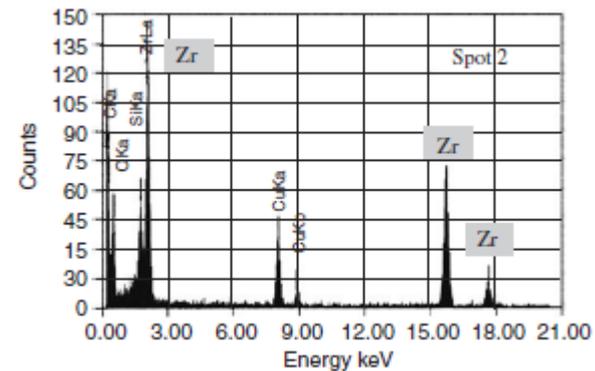
Coating particle



Dispersed multicomponent particle



1



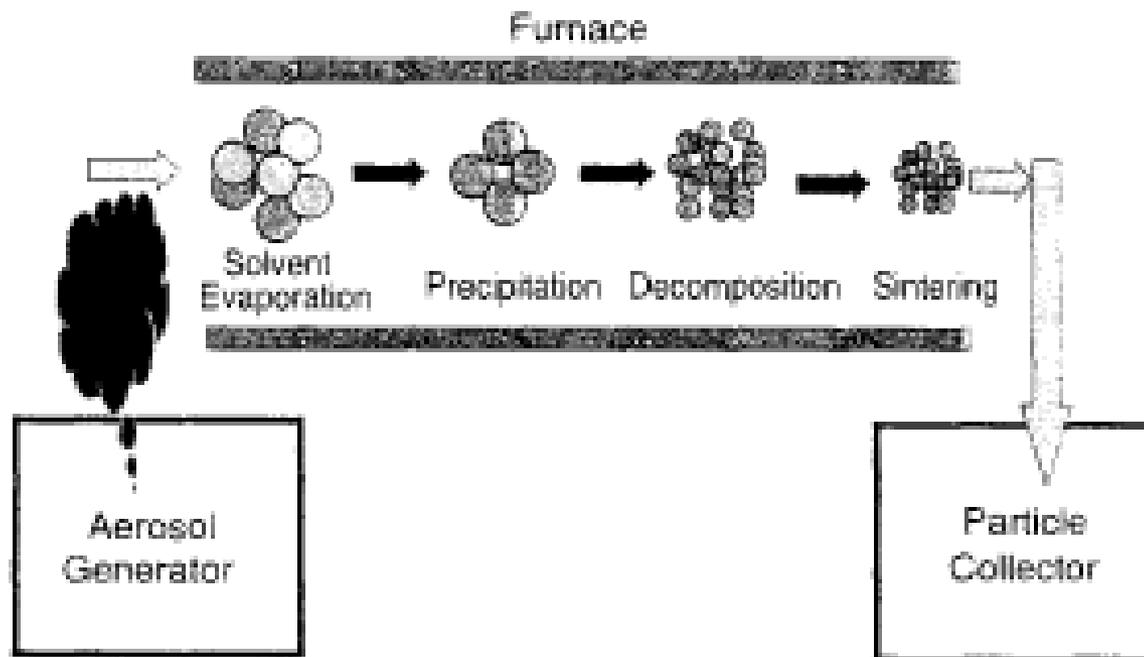
2

TECNICHE LIQUID-TO-PARTICLE CONVERSION

- E' un processo Aerosol. La tecnica principale è quella basata sulla formazione di uno spray che viene vaporizzato in un forno (metodo dello **spray drying**). **Il precursore è in questo caso un liquido colloidale o un sol.** Questo metodo è semplice e poco costoso, esso viene utilizzato per produrre molti materiali multicomponenti.
- Un secondo metodo è quello dello “**spray pyrolysis**”. In questo caso **il precursore è un sale metallico del prodotto finale in un solvente.** Le goccioline atomizzate sono introdotte in un forno, ove avvengono i fenomeni di diffusione del soluto, essiccamento, precipitazione , reazione tra il precursore ed il gas presente, la pirolisi e una sinterizzazione del prodotto ottenuto.

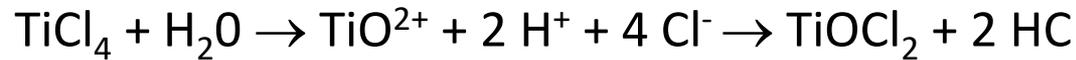
LA TECNICA DI SPRAY PIROLISI

- **L'aerosol viene inviato in un forno** dove avvengono in successione i seguenti fenomeni: l'evaporazione del solvente, la precipitazione del soluto e la separazione delle particelle prodotte ed infine la loro sinterizzazione



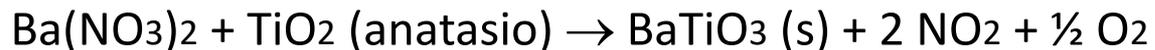
PRODUZIONE DI BaTiO₃ CON PIROLISI SRAY

- 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, i reagenti quali TiCl₄ e BaCl₂, oppure TiCl₄ e Ba(NO₃)₂ in una miscela di acqua ed alcoli. 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 TiO₂** che dopo ulteriore riscaldamento sopra i 380 °C assume la fase di anatasio.

- **Se è presente il Ba(NO₃)₂** avviene la reazione dapprima a BaCl₂ dovuta alla presenza di HCl e poi a titanato di bario a 540-650 °C:



- I **vantaggi** del processo aerosol sono la purezza dei prodotti, l'ottenimento di **particelle sferiche ed una agglomerazione modesta**.
- Gli **svantaggi** sono: **un'ampia distribuzione granulometrica**, la **necessità di una grande quantità di gas di diluizione per ridurre l'agglomerazione e l'aggregazione**, una **bassa capacità di produzione**. La difficoltà di eseguire lo scale-up.

FENOMENI NEL CORSO DEL PROCESSO PIROLISI SPRAY

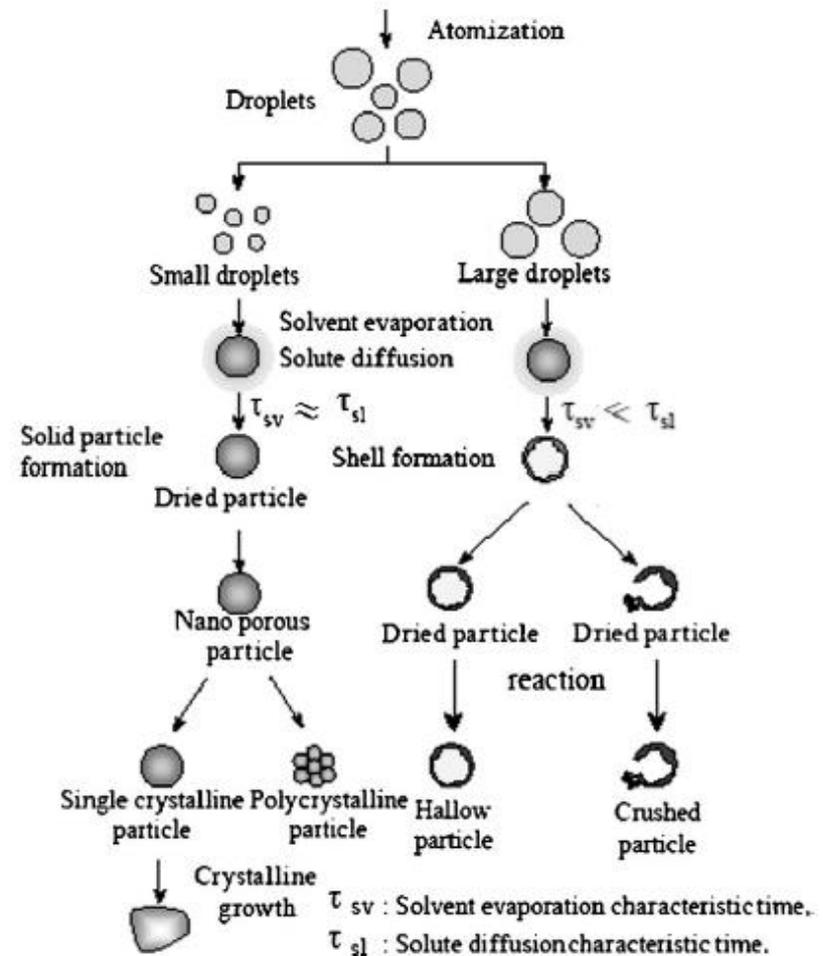
- A. Viene preparata una soluzione di partenza disciogliendo un sale metallico del prodotto finale in un solvente.
- B. Delle goccioline sono quindi atomizzate ed introdotte in un forno.
- C. Nel forno i fenomeni in gioco sono:
 1. la evaporazione del solvente;
 2. la diffusione del soluto;
 3. l'essiccamento;
 4. la precipitazione;
 5. la reazione del precursore con il gas nell'ambiente;
 6. la pirolisi;
 7. la sinterizzazione che da origine alla forma finale delle particelle prodotte.

MORFOLOGIA DELLE PARTICELLE

- La **dimensione e la morfologia delle particelle prodotte** viene anche **determinata dalla concentrazione e velocità delle gocce generate dall'atomizzatore**. E' interessante tener presente che con questa tecnica è possibile **ottenere particelle compatte, porose o vuote all'interno**.
- 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**, si producono **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

PARTICELLE POROSE O VUOTE ALL'INTERNO

- Nel caso di basse velocità di riscaldamento o dimensione delle gocce ridotte, si producono particelle **policristalline** con una dimensione complessiva rilevante o monocristalli.
- Nel caso, invece, di **alte** velocità di riscaldamento o di elevate dimensioni delle gocce si ottiene un **materiale poroso**. Questa morfologia è non opportuna per molte applicazioni.



PARTICELLE DI ZrO_2 PREPARATE PER PIROLISI SPRAY

- Nel caso di **bassa velocità di riscaldamento** l'evaporazione della soluzione e la cristallizzazione procedono lentamente e si ottengono delle **particelle compatte**.
- Se la **velocità di riscaldamento avviene rapidamente** nella prima fase del processo, l'evaporazione avviene velocemente sulla superficie della goccia, 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**

