



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

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

PROF. MARCO STOLLER

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA MATERIALI AMBIENTE

PIANO 2 - UFFICIO 204b

TEL: +390644585580

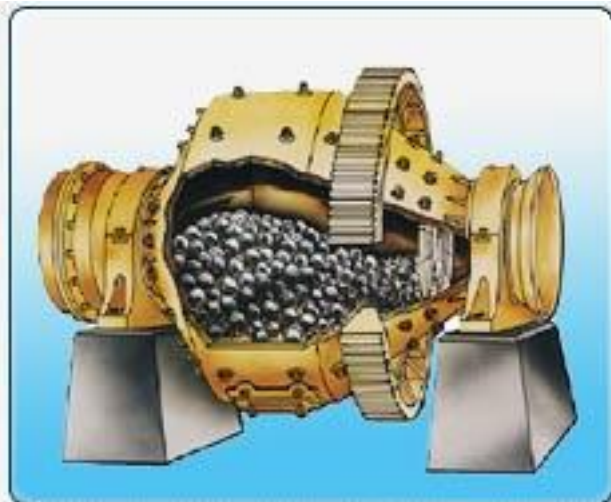
MARCO.STOLLER@UNIROMA1.IT

PRODUZIONE DI PARTICELLE IN FASE SOLIDA

- I trattamenti in fase solida sono quelli che hanno come materiali di partenza il solido.
- La maggior parte di questi procedimenti seguono un **approccio Top-Down**.
- I processi di sintesi in fase solida includono:
 - **La macinazione meccanica**
 - **Sintesi allo stato solido.**
 - **La macinazione meccanica ad alta energia (meccanochimica)**

La Macinazione meccanica (Grinding)

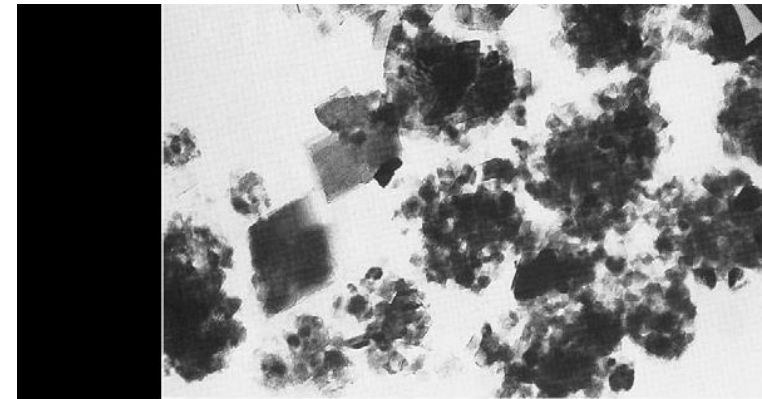
- E' la produzione di particelle fini applicando energia meccanica su materiali solidi.
- E' un processo di cui non sono noti i meccanismi di rottura e riaggregazione nel dettaglio. Le dimensioni delle particelle finali vanno da pochi micron ad alcune centinaia di nanometri.
- Le apparecchiature utilizzate per la macinazione sono i mulini. Possono essere di vario tipo, quelli a superficie determinano collisioni tra le particelle solide, provocando una loro progressiva riduzione. Vi sono numerosi tipi di mulini, ad impatto, ad attrito, a palle, con agitatori, etc.



Mulino a palle

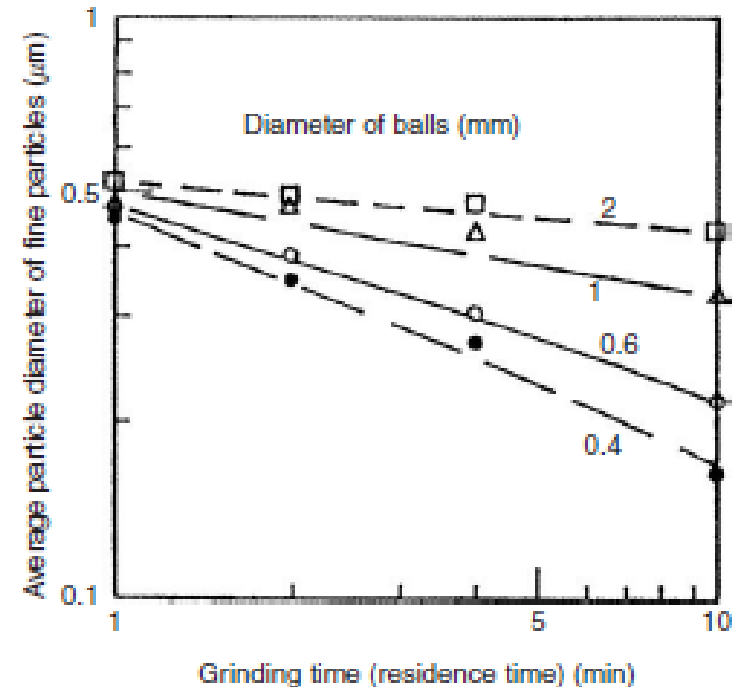


$D_{av} = 0,7$ micron



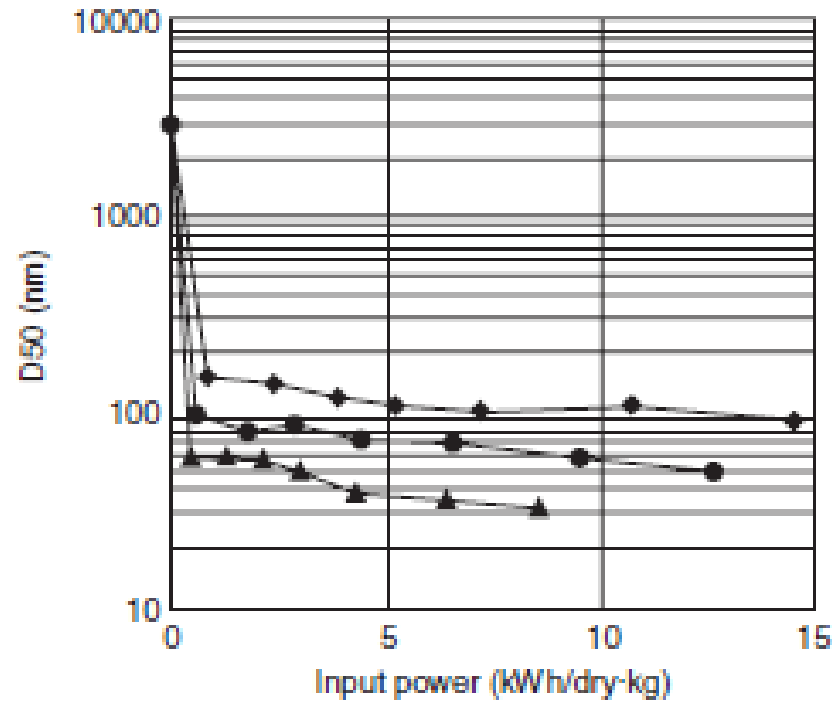
La macinazione ad umido

- L'immagine della polvere precedente mostra anche la **presenza di nanoparticelle** che possono dare origine ad **agglomerati se la polvere è mantenuta in contatto con un gas**.
- **Per evitare forti agglomerazioni la macinazione avviene in presenza di un liquido**. In questo caso la superficie delle particelle appena formate viene ricoperta da un liquido e viene ridotta la possibilità di aggregazione.
- **I mulini ad agitazione in un mezzo** hanno riscosso sempre più favore. Delle sfere vengono agitate nel mezzo mediante forza centrifuga, che conferisce ad esse una grande energia d'urto. In alcuni casi la forza centrifuga viene sostituita a quella dell'agitatore. La **dimensione finale dipende dal tempo di agitazione e dal diametro delle sfere**.

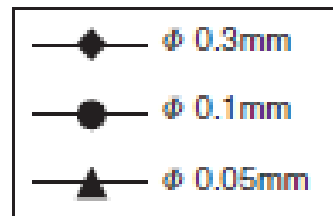


Effetto dell'energia sulla dimensione delle particelle

Dimensioni di dispersioni di ossido di titanio in mulini ad umido con sfere di differenti dimensioni



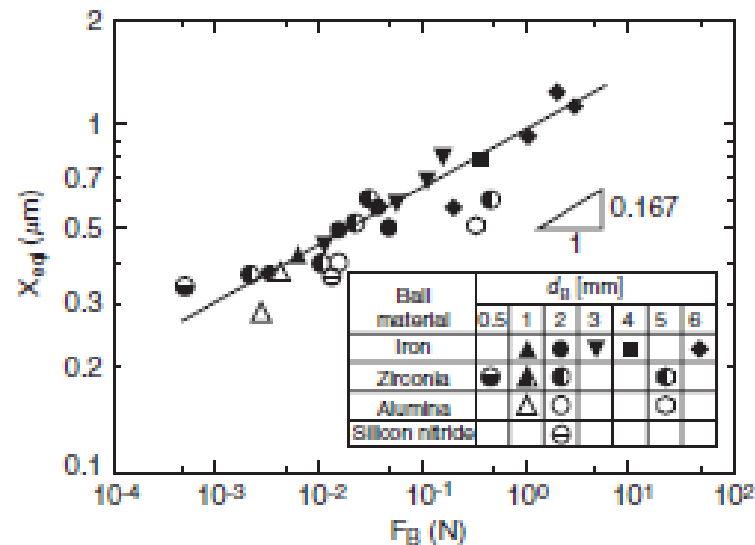
Sfere da



Particle size analyzer :
Microtrac UPA

Effetto della massima forza centrifuga applicata alle sfere

- E' molto importante non eccedere con la massima forza che viene assegnata alle sfere in quanto all'aumentare di questa forza, la dimensione diminuisce sino ad una certa dimensione, poi ricresce. Questo fenomeno, viene indicato quale "inverse grinding".



Nella figura viene rappresentato la cosiddetta **dimensione di equilibrio** che viene raggiunta in funzione della forza massima applicata, quindi quest'ultima va adeguatamente dosata.

SINTESI ALLO STATO SOLIDO

- E' il processo più tradizionale per ottenere molte polveri ceramiche, quali il BaTiO₃.
- Implica una blanda macinazione ed una miscelazione dei solidi reagenti, dopodiché la miscela solida viene sottoposta a calcinazione.
- Per produrre il BaTiO₃ si realizza dapprima una miscela solida di BaCO₃ e TiO₂ e successivamente si sottopone tale miscela ad una calcinazione, che avviene tra 900 e 1200 °C nei seguenti stadi:

1) reazione all'interfaccia per diffusione del Ba verso il TiO₂ per formare uno strato di BaTiO₃ che circonda il TiO₂:



2) formazione di una fase ortotitanate:

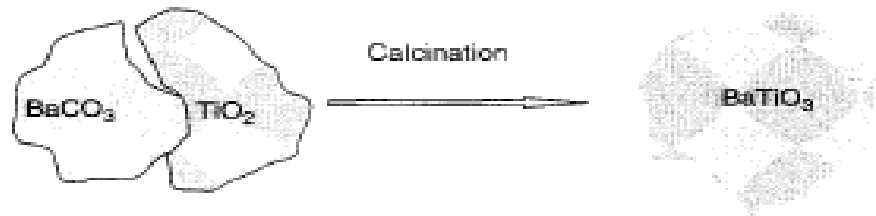


3) formazione finale di BaTiO₃:



FENOMENI E CONDIZIONI OPERATIVE DELLA SINTESI CHIMICA DA SOLIDO

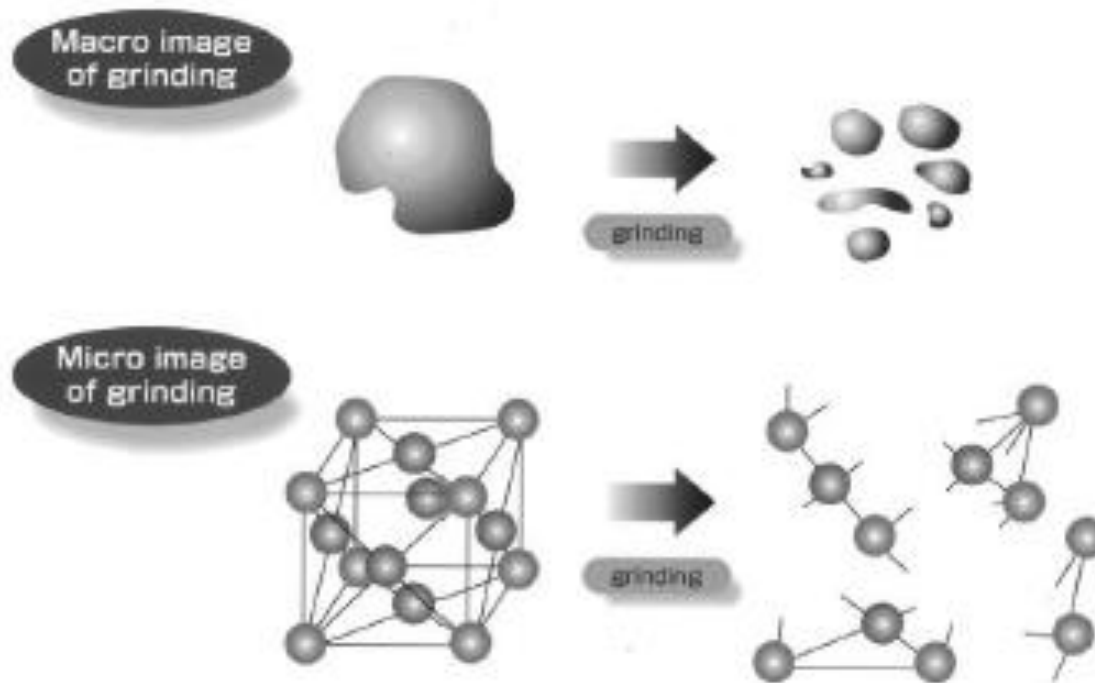
- L'elevata temperatura è necessaria per promuovere la **diffusione dei solidi**, quali il bario ed il titanio, che dà vita alla reazione in fase solida:



- Gli sforzi maggiori sono focalizzati a **minimizzare la distanza da coprire per la diffusione nello stato solido** mediante una macinazione più intensa, in tal modo è possibile ridurre in maniera significativa la temperatura di calcinazione (di 100-200 °C).
- L'alta temperatura di macinazione promuove inevitabilmente l'agglomerazione e l'accrescimento delle particelle ($L_{av} > 500 \text{ nm}$).
- L'evoluzione tecnica consentirà di ridurre la dimensione delle particelle sino a 300 nm, ma certamente non si riuscirà ad arrivare a dimensioni di 100 nm.

Macinazione ad alto contenuto energetico

- Si attua utilizzando mulini ad alta energia per cui questa tecnica prende anche il nome di **meccanochimica**.

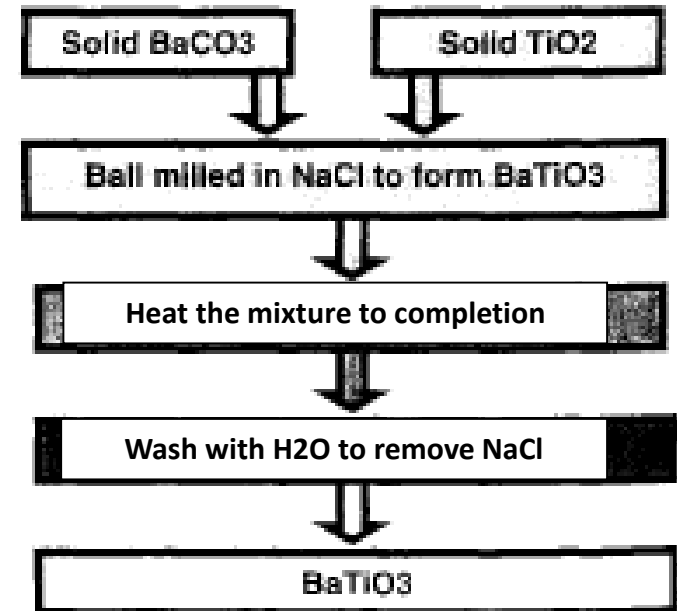


Macinazione ad alto contenuto energetico

- Le particelle prodotte in questo modo presentano una forma amorfa, data le **deformazioni plastiche**, dovute a dislocazioni nella struttura reticolare, che il materiale ha subito. Solo successivamente alla scomparsa della dislocazione reticolare si ottiene un solido cristallino.
- Il vantaggio di tale tecnica è la **semplicità** della sua **applicazione** e investimenti non molto elevati, per contro vi può essere una **contaminazione** del materiale dall'ambiente in cui è lavorato e una **bassa controllabilità della forma e della dimensione finale**.

Processo meccanochimico con componente sacrificale

- Nel processo meccanochimico vi è l'apporto, nel corso della macinazione, dell'energia necessaria per attivare la reazione chimica tra due o più reagenti. Le nanoparticelle prodotte tendono ad agglomerarsi.
- In alcuni casi i due reagenti vengono macinati insieme ad un terzo **componente**, detto **sacrificale** che ha il compito di ridurre l'**agglomerazione** tra le nanoparticelle prodotte.
- Nel processo meccano chimico di produzione di titanato di bario a partire da carbonato di bario ed ossido di titanio, la macinazione viene fatta in ambiente di cloruro sodico



PRESTAZIONI DI UN PROCESSO MECCANOCHIMICO

- Mediante la meccano chimica è possibile eseguire la attivazione a temperatura ambiente di una reazione chimica, che altrimenti richiederebbe elevate temperature.
- Il controllo delle dimensioni delle nanoparticelle è ottenuto in questo processo durante la macinazione, anche mediante aggiunta di diluenti, e si perviene ad un campo di dimensioni tra 4 e 500 nm.
- Quando si fa uso di un componente aggiuntivo bisogna sottoporre il prodotto finale ad un lavaggio, che da una parte comporta un forte consumo d'acqua.

Esempio di nanoparticelle prodotte per meccanochimica

Reaction	Metal volume ratio (%)	Size (nm)
$\text{FeCl}_3 + 3\text{Na} \rightarrow \text{Fe} + 3\text{NaCl}$	8.1	10–20
$\text{CuCl}_2 + 2\text{Na} \rightarrow \text{Cu} + 2\text{NaCl}$	11.6	20–50
$\text{CoCl}_2 + 2\text{Na} + 1.5\text{NaCl} \rightarrow \text{Co} + 3.5\text{NaCl}$	6.6	10–20
$\text{NiCl}_2 + 2\text{Na} + 1.5\text{NaCl} \rightarrow \text{Ni} + 3.5\text{NaCl}$	6.6	5–10

Starting mixtures	Reaction products
$2\text{AlCl}_3 + \text{CaO}$	$\rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2$
$\text{ZrCl}_4 + 2\text{CaO}$	$\rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{CaCl}_2$
$\text{GdCl}_3 + 3\text{NaOH}$	$\rightarrow \text{Gd}_2\text{O}_3 + 3\text{NaCl} + 1.5\text{H}_2\text{O}$
$\text{CeCl}_3 + \text{NaOH}$	$\rightarrow \text{CeO}_2 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S}$	$\rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
$2\text{NbCl}_5 + 5\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\rightarrow \text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{NaCl} + 5\text{CO}_2$
$\text{SnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{O}_2$	$\rightarrow \text{SnO}_2 + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$
$2\text{FeCl}_3 + 3\text{Ca(OH)}_2$	$\rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{ZnCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\rightarrow \text{ZnO} + 2\text{NaCl} + \text{CO}_2$