

DOTTORATO DI RICERCA

CHIMICA INDUSTRIALE

Ciclo XXI

Settore scientifico disciplinare: Chim/04

**SVILUPPO DI METODI INNOVATIVI PER LA SINTESI DI
NANOPARTICELLE DI INTERESSE INDUSTRIALE**

PRESENTATA DA: **MAGDA BLOSI**

Coordinatore:

PROF. LUIGI ANGIOLINI

Relatore:

PROF. SSA STEFANIA ALBONETTI

Correlatori:

DOTT. MICHELE DONDI (ISTEC- CNR)

DOTT. GIOVANNI BALDI (COLOROBIA)

INDICE

<u><i>SCOPO DELLA TESI</i></u>	1
<u><i>Capitolo 1: NANOMATERIALI</i></u>	
1.1 Introduzione	5
1.2 L'effetto delle dimensioni (size effect)	6
1.2.1 Struttura e proprietà elettroniche	7
1.3 Il contributo dell'energia superficiale	10
1.4 Top Down e Bottom Up: le vie di preparazione	12
1.4.1 I principali metodi di sintesi dei nanomateriali allo stato solido	13
1.4.2 I principali metodi di sintesi dei nanomateriali allo stato liquido	14
1.5 Sistemi colloidali	15
1.6 Nanoparticelle e colore	18
1.6.1 Assorbimento	19
1.6.2 Diffusione: Rayleigh e Mie	20
1.7 Proprietà ottiche dei colloidali nanometrici	23
1.7.1 Risonanza plasmonica superficiale	24
1.7.2 Plasmoni propaganti	25
1.7.3 Plasmoni localizzati	25
1.7.4 Dimensioni delle nanoparticelle	26
1.7.5 Forma delle nanoparticelle	27
1.7.6 Ambiente dielettrico	29
1.7.7 Assorbimento e scattering	30
1.7.8 - Spettroscopia di assorbimento UV-Visibile	32
Bibliografia del Capitolo 1	38
<u><i>Capitolo 2: SINTESI DI SOSPENSIONI NANOMETRICHE</i></u>	
2.1 Introduzione	39
2.2 Sintesi in Glicoli	40
2.3 Versatilità della sintesi in Glicoli	41
2.4 Preparazione di nanoparticelle metalliche	42
2.4.1 Nucleazione e crescita di nanoparticelle metalliche in glicoli	43
2.4.2 Controllo morfologico delle nanoparticelle	43
2.4.3 Sintesi di nanoparticelle metalliche in acqua	48
2.4.4 Approccio termodinamico	51
2.5 Preparazione di nanoparticelle di ossido	54
2.5.1 Pigmenti nanometrici	55
2.6 Applicazione delle nanoparticelle metalliche	57
2.6.1 Area ceramica tradizionale: inchiostri ceramici nanometrici	57
2.6.2 Area biomedicale: nanofluidi diagnostici e terapeutici	58
2.6.3 Area biologica: nanofluidi antibatterici	60
2.6.4 Area energetica: nanofluidi termici e antiusura	61
Bibliografia del Capitolo 2	62

Capitolo 3: RISCALDAMENTO A MICROONDE

3.1 Introduzione	65
3.2 Meccanismi di conversione dell'energia elettromagnetica in calore	67
3.3 Perdita per conduzione	68
3.4 Perdita dielettrica	69
3.5 Perdita magnetica	70
3.6 Le proprietà dielettriche dei materiali	70
3.7 Teoria del doppio pozzo energetico	72
3.8 Penetrazione delle onde elettromagnetiche nella materia	73
3.9 Effetti termici e non termici delle microonde	76
3.10 Effetto della temperatura	79
3.11 Interazione delle microonde con le soluzioni elettrolitiche	79
3.12 Tipologie di forni a microonde	80
Bibliografia del Capitolo 3	83

Capitolo 4: PARTE SPERIMENTALE

4.1 Introduzione	85
4.2 Materie prime	86
4.2.1 Etilenglicole	87
4.2.2 Dietilenglicole	88
4.2.3. Polivinilpirrolidone	88
4.3 Procedure di sintesi	88
4.3.1 Sintesi in polioli	89
4.3.2 Sintesi in acqua	93
4.3.3 Etilenglicole	87
4.4 Metodo di riscaldamento	95
4.4.1 Riscaldamento tradizionale	95
4.4.2 Riscaldamento microonde	95
4.5 Dynamic light scattering (DLS)	98
4.6 Misure di assorbimento UV-VIS	101
4.7 Preparazione dei campioni per le analisi XRD	102
4.8 Spettroscopia di emissione atomica in plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES)	108
4.9 Microscopio elettronico a scansione e a trasmissione (STEM)	105

Capitolo 5: RISULTATI E DISCUSSIONE: SINTESI DI ARGENTO

Sintesi di argento nanoparticellare	107
5.1 Sintesi in polioli	107
5.1.1 Ruolo di solvente e PVP	109
5.1.2 Sintesi in DEG con PVP k25	113
5.1.3 Influenza della temperatura sulla resa di reazione	114
5.1.4 Influenza del tempo sulla resa di reazione	117

5.1.5 Effetto del rapporto PVP/Ag ⁺ sulla resa di reazione	119
5.1.6 Effetto della concentrazione di metallo	121
5.1.7 Effetto della lunghezza di catena del PVP	121
5.1.8 Sintesi con riscaldamento tradizionale	128
5.1.9 Conclusioni: sintesi di argento in polioli	129
5.2 Sintesi in acqua	131
5.2.1 Prove preliminari in acqua	131
5.2.1.1 Riduzione di Ag mediante PVP: AgW01	131
5.2.1.2 Riduzione di Ag mediante acido ascorbico: AgW02	132
5.2.1.3 Riduzione di Ag mediante D (+) glucosio: AgW03	133
5.2.2 Riduzione di Ag metallico mediante D(+) glucosio catalizzato da NaOH: sintesi AgW04	133
5.2.3 Effetto di NaOH nella riduzione di Ag ⁺	134
5.2.4 Ottimizzazione delle condizioni di reazione	136
5.2.4.1 Effetto del rapporto NaOH/Ag ⁺	138
5.2.4.2 Effetto del rapporto Glucosio/Ag ⁺	141
5.2.5 Ottimizzazione delle condizioni ad alta concentrazione di Ag	143
5.2.5.1 Aumento della concentrazione di metallo	143
5.2.5.1 Stabilità nel tempo	147
5.2.6 Relazione tra dimensioni e concentrazione di NaOH	145
5.2.7 Variazioni nel processo di sintesi	150
5.2.7.1 Modalità di aggiunta dei reagenti	151
5.2.7.2 Modalità di riscaldamento	152
5.2.8 Analisi STEM	155
5.2.9 Analisi XRD	160
5.2.10 Conclusioni: sintesi di argento in acqua	161
Bibliografia del Capitolo 5	162

Capitolo6: RISULTATI E DISCUSSIONE: SINTESI DI ORO

Sintesi di oro nanoparticellare	163
6.1 Sintesi in polioli	164
6.1.1 Ottimizzazione della reazione	165
6.1.2 Effetto della temperatura di sintesi	168
6.1.3 Effetto dell'ordine di aggiunta dei reagenti	171
6.1.4 Concentrazione	175
6.1.5 Analisi STEM	177
6.1.6 Conclusioni: sintesi di oro in polioli	186
6.2 Sintesi in acqua	188
6.2.1 Temperatura di sintesi	190
6.2.2 Ottimizzazione dei parametri di sintesi	191
6.2.3 Conclusioni: sintesi di oro in acqua	195
6.3 Sintesi in acqua di particelle con forma allungata: rods	197
6.3.1 Conclusioni: sintesi di rods	200
Bibliografia del Capitolo 6	201

Capitolo 6: RISULTATI E DISCUSSIONE: SINTESI DI RAME

Sintesi di rame nanoparticellare	203
7.1 Sintesi in polioli	203
7.1.1 Sintesi con riscaldamento tradizionale	204
7.1.2 Effetto del solvente	205
7.1.3 Effetto della concentrazione di Cu^{2+} e del rapporto PVP/ Cu^{2+}	208
7.1.4 Sintesi con riscaldamento microonde	210
7.1.5 Effetto ed ottimizzazione dell'aggiunta di riducente	213
7.1.6 Effetto dell'ordine di aggiunta dei reagenti	217
7.1.7 Effetto della concentrazione di Cu^{2+}	218
7.1.8 Effetto della temperatura	222
7.1.9 Risultati conclusivi di confronto	230
7.1.10 Effetto del tempo di reazione	230
7.1.11 Effetto della modalità di aggiunta dei reagenti	231
7.1.12 Effetto del tempo di invecchiamento	237
7.1.13 Correlazione tra banda plasmonica e dimensioni particellari	241
7.1.14 Resa di reazione	245
7.1.15 Nucleazione e accrescimento nelle diverse condizioni di sintesi	247
7.1.16 Applicazione come inchiostro ceramico	251
7.1.17 Conclusioni: sintesi di rame in polioli	254
7.2 Sintesi in acqua	255
7.2.1 Test preliminari a bassa temperatura	256
7.2.2 Ottimizzazione delle condizioni di sintesi	257
7.2.2.1 Influenza della temperatura di sintesi	259
7.2.2.2 Influenza della temperatura di sintesi	260
7.2.3 Conclusioni: sintesi di rame in acqua	262
Bibliografia del Capitolo 7	263
<u>CONCLUSIONI</u>	265

Ringraziamenti

SCOPO DELLA TESI

L'obiettivo di questo lavoro di ricerca è stato quello di sviluppare ed ottimizzare sintesi innovative per l'ottenimento di nanoparticelle metalliche in sospensione. L'attività è stata focalizzata sulla sintesi di sospensioni stabili di nanoparticelle di metalli nobili, oro, argento e rame, impiegabili in diversi settori industriali. Le nanosospensioni sintetizzate, infatti, possiedono una spiccata versatilità che le rende utili ad un'ampia varietà di applicazioni: fluidi antibatterici, fluidi refrigeranti ad alto potere di scambio termico, inchiostri ceramici, catalizzatori e biomarker per cellule tumorali.

Lo studio è stato mirato principalmente allo sviluppo e ottimizzazione delle diverse sintesi, al fine di ottenere sospensioni più concentrate rispetto ai valori normalmente riportati in letteratura, ma stabili nel tempo e con buone proprietà ottiche e dimensionali.

L'attività è stata condotta in collaborazione con il laboratorio di ricerca e sviluppo di un'azienda italiana, in grado di effettuare lo scale up delle sintesi ottimizzate. Per questa ragione si sono scelti e implementati processi di sintesi semplici, versatili, a basso impatto ambientale e si è incrementata la concentrazione del metallo rispetto ai dati riportati in letteratura, dove per i sistemi colloidali le concentrazioni considerate sono nella maggior parte dei casi molto basse, di solito comprese tra 0.001 e 0.01 M, mentre sono utilizzate concentrazioni superiori nelle sintesi che prevedono la precipitazione del solido. L'utilizzo di basse concentrazioni permette di ottenere particelle di dimensioni minori e più stabili, ma ai fini di uno scale up industriale è importante poter lavorare con concentrazioni medio alte, in modo da rendere economicamente vantaggiosi i cicli produttivi, sintetizzando un sistema concentrato che, se necessario, può subire diluizioni in fasi successive. Inoltre, una concentrazione più alta permette di sfruttare al meglio le caratteristiche cromatiche, antibatteriche, termiche dei diversi colloidali. Poiché una sintesi effettuata a bassa concentrazione difficilmente può essere ripetuta a concentrazioni maggiori senza l'insorgere di problemi di stabilità e aggregazione, nel corso dell'attività si è cercato di ottimizzare i diversi processi ad alta concentrazione, al fine di mantenere sempre buone proprietà del sistema.

Come anticipato, le sospensioni colloidali riportate in letteratura sono generalmente ottenute mediante due metodologie: i) direttamente dal processo di sintesi (one step), ii) da una prima fase di sintesi e precipitazione della nano polvere e successiva ridispersione in solvente mediante additivi (two steps). In questa attività si è sempre adottata la procedura one step, ottenendo le nano particelle in sospensione già dopo sintesi, infatti questo processo è utile sia a migliorare la stabilità nel tempo del sistema, sia ad agevolare lo scale up evitando i passaggi di recupero polvere, lavaggio e ridispersione.

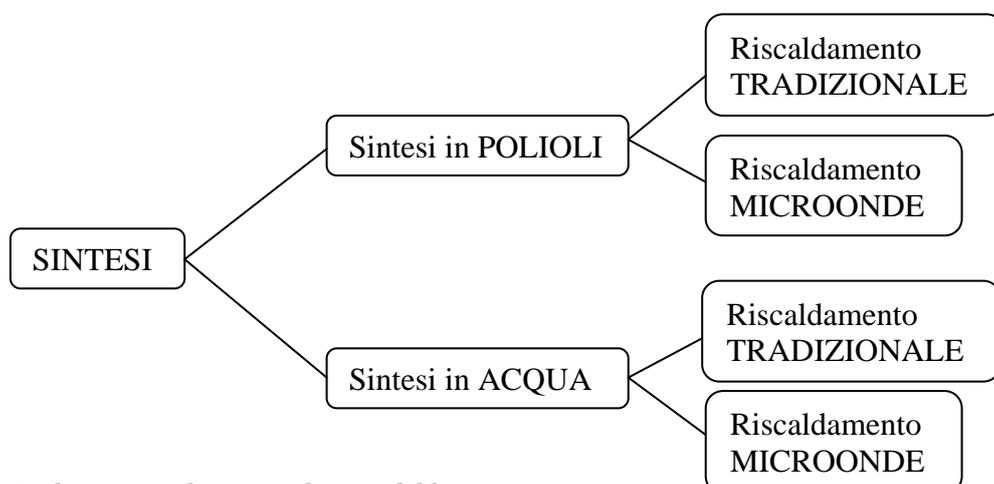
Sintesi sviluppate

Per ciascun metallo sono state sviluppate diverse sintesi, che in generale possono essere distinte in due classi principali, a seconda del solvente utilizzato:

- a) sintesi in polioli
- b) sintesi in acqua

Le sintesi in polioli, dietilenglicole (DEG) o etilenglicole (EG), sono caratterizzate dalla duplice e fondamentale azione dei polialcoli, che agiscono sulle nanoparticelle sia da riducenti, che da agenti chelanti.

Le sintesi in acqua, invece, sono caratterizzate dalla presenza di un agente riducente spesso attivato da un catalizzatore e possono essere classificate come reazioni inserite nella categoria “green chemistry”, per il ridotto impatto ambientale dei reagenti utilizzati nel processo. Inoltre, con l’obiettivo di massimizzare l’efficienza del processo e la facilità di scale-up (process intensification), è stata verificata l’applicazione del metodo di riscaldamento mediante microonde.



Tipologie di sintesi sviluppate nel corso del lavoro

Al fine di valutare gli effetti indotti dal riscaldamento dielettrico, in diversi casi si sono effettuate le sintesi anche mediante riscaldamento tradizionale. Inoltre, la collaborazione con l'industria ha permesso di effettuare lo scale up dei processi ottimizzati anche con riscaldamento dielettrico, attraverso un impianto costituito da un forno a microonde in flusso continuo, in grado di produrre grandi volumi di sospensione.

Nonostante la ricerca sia stata incentrata sull'ottimizzazione delle sintesi, sono state effettuate alcune caratterizzazioni applicative preliminari sulle tre nano sospensioni sviluppate. Tutti e tre i materiali sono stati testati come inchiostri ceramici applicabili alla tecnologia ink-jet printing, tuttavia presentano altre importanti applicazioni che li rendono di grande interesse industriale. Per esempio, i colloidali di argento sono stati caratterizzati per applicazioni come antibatterici, mentre quelli di rame come fluidi refrigeranti ad elevata efficienza termica.

CAPITOLO 1

NANOMATERIALI

1.1 – Introduzione^[1]

Il prefisso “nano” significa un miliardesimo, infatti un nanometro (1 nm) è pari ad 1/1.000.000.000 di metro. Per avere un termine di paragone tra universo nanometrico e macrometrico, basti pensare che un pelo umano misura in media 50.000 nm, una cella batterica pochi nanometri, mentre le incisioni sugli ultimi microchip in commercio sono intorno ai 130 nanometri.

Le più piccole dimensioni apprezzabili ad occhio nudo sono intorno ai 10.000 nm. Un nanometro è pari ad appena dieci idrogeni allineati.

La Nanoscienza è lo studio dei principi fondamentali di molecole e strutture con almeno una dimensione compresa tra 1 e 100 nm. Queste strutture sono indicate con il termine “Nanostrutture” o “Nanomateriali”, mentre si chiama Nanotecnologia l'applicazione dei nanomateriali come dispositivi nei vari campi scientifici e tecnologici.

E' fondamentale sottolineare come non sia sufficiente la definizione di nanometrico per spiegare il recente interesse sviluppato dalla scienza intorno ai nanomateriali. Infatti, è vero, le nanostrutture sono piccole, ma il loro essere piccolo è particolare. Non a caso qualsiasi atomo o piccola molecola ha dimensioni inferiori al nanometro, quindi le nanostrutture non sono certo le più piccole entità conosciute dalla scienza, sono invece la materia solida più piccola che si possa ottenere e manipolare.

I nanomateriali devono la loro unicità alla sinergia tra proprietà comuni della materia, come conducibilità, durezza, punto di fusione e proprietà più esotiche del mondo atomico-molecolare, come la dualità onda-particella o gli effetti quantici.

Accade spesso nei materiali nanometrici che vengano sconvolte le leggi normalmente valide nella materia macrometrica. Quindi, non c'è da stupirsi se il componente nanometrico di un circuito elettrico non obbedisce alla legge di Ohm.

L'accoppiamento tra dimensioni e proprietà fisiche è la chiave della nanoscienza. La nanoscienza e la nanoingegneria indagano e utilizzano le nuove proprietà

chimiche, fisiche e biologiche di questi sistemi, a metà tra atomi e molecole isolate e materiali massivi, con caratteristiche di transizione tra i due mondi.

Nell'ultimo decennio la ricerca mondiale intorno alla nanoscienza e alla nanotecnologia è stata caratterizzata da una crescita costante. Tuttavia soltanto ora si stanno iniziando a comprendere le molteplici applicazioni che si possono raggiungere mediante l'utilizzo di superfici e materiali nanostrutturati. Il potenziale del "nano" si sta apprestando a rivoluzionare il modo in cui la materia è processata, sintetizzata e fabbricata.

Attualmente atomi, molecole, clusters di nanoparticelle possono essere utilizzati come building blocks per fabbricare innovativi materiali funzionalizzati e nuove fasi solide su scala nanometrica.

Attraverso il controllo delle proprietà fondamentali dei building blocks, come: dimensioni, forma superficiale, composizione chimica, cristallinità, è possibile modulare le proprietà del materiale finale con una precisione fino ad ora mai raggiunta. Già 40 fa, la famosa affermazione 'There is a plenty of room at the bottom' (1960), di Richard Feynman esprimeva l'interesse della scienza verso il mondo nanometrico. Già allora Feynman aveva intuito che la nanoscienza e l'ingegneria avrebbero presto espresso la necessità di sviluppare nuove tecniche sperimentali e nuove strumentazioni, non solo per visualizzare la realtà nanometrica, ma anche per modificarla direttamente.

1.2 - L'effetto delle dimensioni (size effect)

L'effetto delle dimensioni, o size effect, rappresenta un aspetto affascinante e determinante per descrivere il comportamento dei nanomateriali. Con il variare delle dimensioni si apprezzano variazioni delle caratteristiche strutturali, termodinamiche, elettroniche, spettroscopiche, chimiche ed elettromagnetiche della materia.

Le dimensioni nanometriche manifestano conseguenze sia sulle singole particelle nanometriche, sia su nanostrutture più estese, dove gli effetti sono trasferibili in scala [2].

Ad esempio, le strutture elettroniche di metalli e semiconduttori di dimensioni nanometriche presentano nuove caratteristiche rispetto a quelle del bulk e degli atomi isolati. Si è osservato che per nanocristalli di diversi metalli, la band gap risulta quella tipica dei non metalli o ancora al diminuire delle dimensioni, si sono

osservate percentuali maggiori di atomi superficiali, che comportano una maggiore reattività delle particelle [3].

Altri esempi, che coinvolgono strutture nanometriche più estese, sono le inaspettate attività catalitiche di particelle metalliche di 1-2 nm (di oro, per esempio) o l'abbassamento del punto di fusione di nanocristalli di CdS, rispetto al materiale allo stato di bulk (Fig. 1.1 e Fig. 1.2) [4].

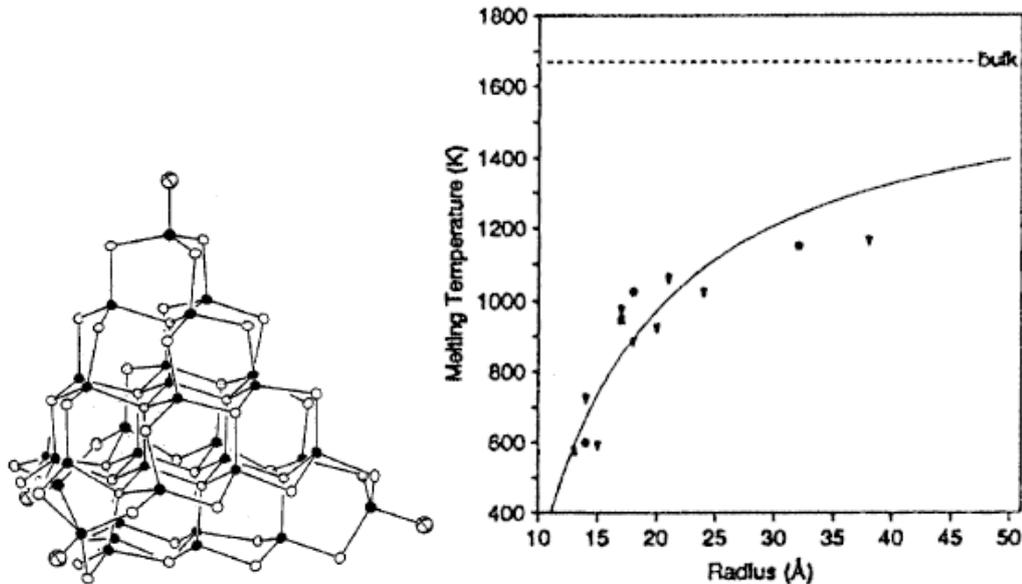


Figura 1.1 - Nel diagramma (a destra) è evidente la dipendenza del punto di fusione dalle dimensioni dei cristalli di CdS (schematizzati a sinistra).(3).

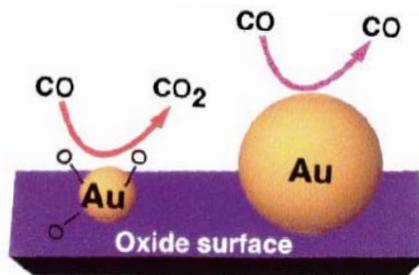


Figura 1.2 - Le particelle di oro nanometriche mostrano attività catalitiche, non rilevate per dimensioni micrometriche.

1.2.1 – Struttura e proprietà elettroniche^[4-5]

La struttura elettronica dei nanocristalli dipende dalle loro dimensioni (Fig. 1.3). Per piccole particelle, l'energia dei livelli elettronici non è continua come per i materiali in bulk, ma discreta, infatti le dimensioni fisiche delle particelle comportano un confinamento delle funzioni d'onda elettroniche. Il salto di energia tra due livelli quantici successivi è dato da:

$$\delta = 4E_f / 3n$$

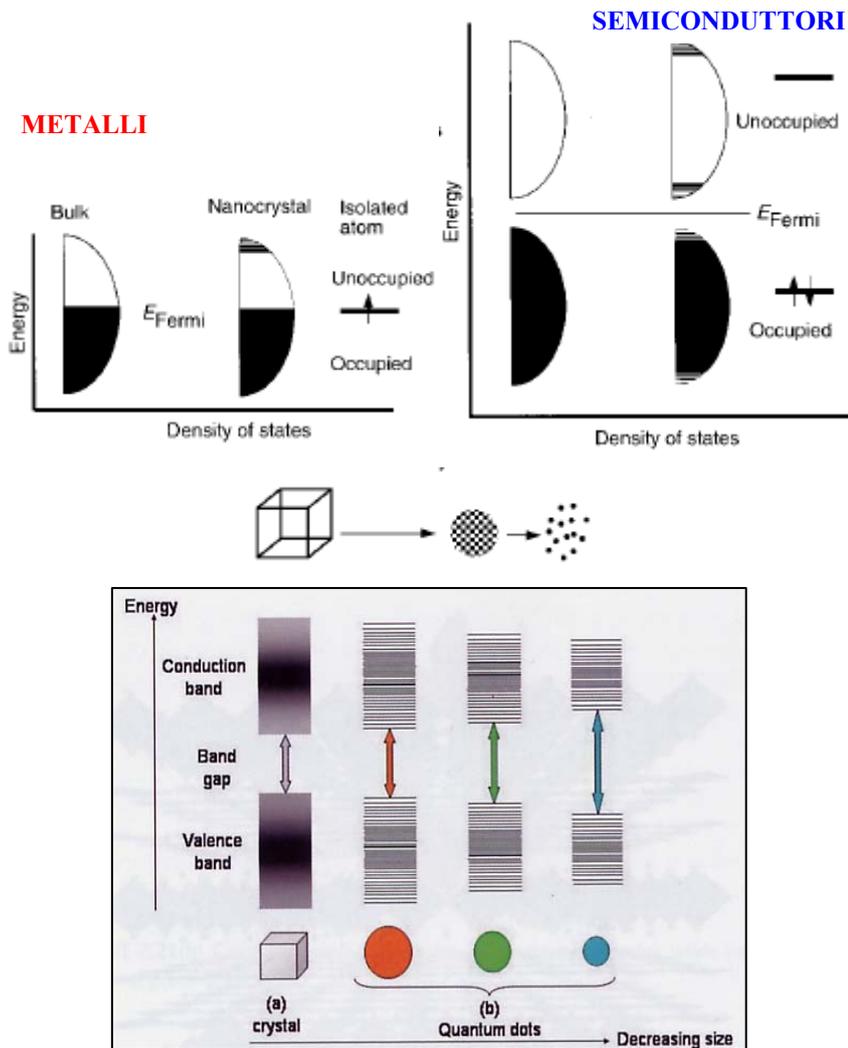


Figura 1.3 – Densità di stati per metalli (a sinistra) e semiconduttori (a destra). Il livello di Fermi è al centro della banda per i metalli, e kT dovrebbe superare il salto di energia tra i livelli anche a temperatura ambiente e per dimensioni nanometriche. Per i semiconduttori il salto è maggiore e aumenta per dimensioni più piccole (in basso).

Dove E_f è l'energia corrispondente al livello di Fermi per la materia massiva e n è il numero totale di elettroni di valenza nel nanocristallo. Così, per una nanoparticella isolata di argento, contenente approssimativamente un migliaio di atomi, il valore di δ dovrebbe essere intorno a 5-10 meV. Fino a quando si è a temperatura ambiente e $kT \cong 25\text{meV}$, una particella di 3 nm mantiene un comportamento metallico, perché $\delta < kT$. A temperature minori e specialmente per particelle piccole, il salto energetico diventa comparabile con kT , conferendo alle particelle caratteristiche di non metallo. A causa della presenza di tale salto energetico in nanoparticelle isolate, proprietà come la conducibilità elettrica e la suscettibilità magnetica presentano effetti quantici. L'energia discreta associata ai livelli elettronici, apporta variazioni fondamentali alle caratteristiche spettrali delle nanoparticelle, specialmente se si tratta di caratteristiche legate alla banda di

valenza. Diverse tecniche sperimentali provano il passaggio da un comportamento da metallico a non metallico, che avviene per la diminuzione del raggio delle nanoparticelle.

Ad esempio, dalle analisi ai raggi X in spettroscopia elettronica, per molti metalli, Au, Cu, Ni, Pd diminuendo il raggio delle particelle si apprezza un aumento dell'energia di legame di oltre 1 eV, (rispetto al bulk, fig. 1.4). Tale fenomeno è evidente solo per piccoli diametri, in quanto per alti valori di diametro le energie di legame sono simili alla struttura massiva.

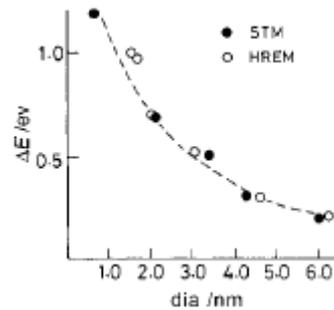


Figura 1.4 – Variazione del ΔE , dell'energia di legame del guscio di valenza (relativo ai valori del materiale massivo) del Pd in funzione del diametro delle nanoparticelle.

L'aumento dell'energia di legame, per piccoli diametri, è dovuto alla diminuzione dell'effetto schermante del nucleo da parte degli elettroni ed è indice della trasformazione indotta dal size effect tra i comportamenti metallico-non metallico.

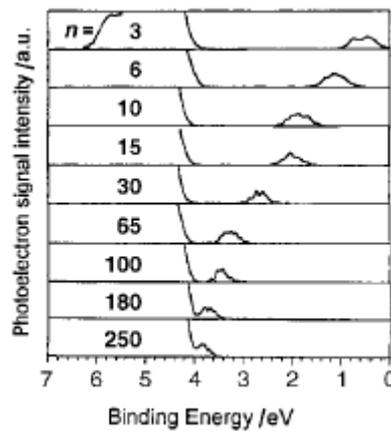


Figura 1.5 – Spettro fotoelettrico di cluster di Hg. Il segnale dell'orbitale 6p si sposta le dimensioni la band gap si restringe.

La transizione metallo-non metallo è stata studiata da Rademann e collaboratori, misurando le energie di ionizzazione (IE), di nanoparticelle di Hg gassoso. È emerso che per $n < 13$, l'energia di ionizzazione dipende da n , questo suggerisce un legame diverso da quello metallico. Infatti, gli atomi di una piccola particella di Hg, con configurazione elettronica $6s^2 6p^0$, sono legati essenzialmente da forze di van der Waals, indice di caratteristiche non metalliche. Non appena la particelle

aumentano di dimensione, i livelli atomici 6s e 6p si allargano in bande e il materiale passa da comportamento isolante a conduttore (Fig.1.5).

1.2.2 – La reattività chimica

La reattività chimica è notevolmente amplificata con il decrescere delle dimensioni, infatti un cristallo di 1 nm ha circa il 100% degli atomi in superficie, mentre un cristallo di 10 nm ne possiede solo il 15%. Inoltre, la variazione qualitativa della struttura elettronica dovuta al confinamento, per piccoli nanocristalli, conferisce proprietà catalitiche inusuali a queste particelle, con comportamenti diversi dal bulk. Ad esempio, da studi condotti sull'interazione tra nanocristalli di argento di varie dimensioni e O₂ molecolare, si osserva che

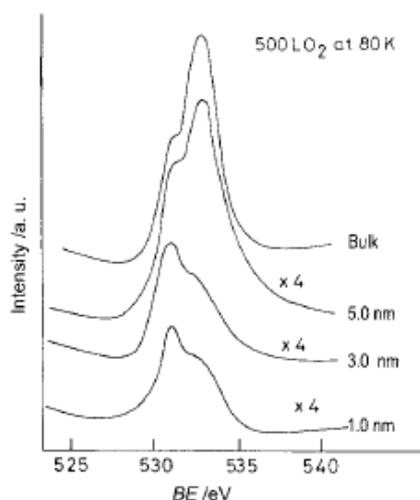


Figura 1.6 – Spostamento dell'energia di legame dovuto all'interazione con O₂ (per il bulk e a O⁻)

le nanoparticelle del metallo trasformano l'ossigeno molecolare in ossigeno atomico, tale fenomeno non è apprezzato per il materiale in bulk.

Il comportamento catalitico è deducibile dalla variazione della energia di legame dell'argento, esposto ad un flusso di ossigeno (500L a 80 K). Allo stato massivo il metallo si lega alla molecola di ossigeno O₂, mentre i nanocristalli interagiscono con il singolo atomo, O⁻ (Fig. 1.6) [4].

1.3 – Il contributo dell'energia superficiale

Nelle particelle nanometriche, gli atomi prossimi alla superficie, sono solo parzialmente saturi, e pertanto si trovano in uno stato energetico diverso da quelli all'interno del solido, poiché le forze di interazione reciproca non risultano del tutto bilanciate. Le superfici svolgono un ruolo determinante in qualsiasi classe di materiale nanometrico, condizionando ogni proprietà: dalle trasformazioni strutturali, all'interazione con la luce, alla solubilità.

Se per un solido di volume V e superficie A si pone:

E_t = contenuto di energetico totale di un solido

e_i = energia interna

e_s = energia superficiale

allora si può scrivere:

$$\frac{E_t}{V} = e_i + \left(\frac{A}{V}\right)e_s$$

dove e_i è l'energia interna per unità di volume e e_s è l'energia superficiale per unità di volume.

Nelle particelle per le quali il rapporto (A/V) è compreso tra 10^6 - 10^7 cm^{-1} l'energia superficiale acquista una significativa rilevanza. In questo modo si giustificano i diversi aspetti e comportamenti chimico fisici dei materiali nanometrici rispetto ai materiali in forma massiva.

Ad esempio, il caso della diminuzione del punto di fusione parallelamente con le dimensioni, verificato per il CdS, e per molti altri materiali, è intuibile se si considera il contributo dell'energia superficiale. Infatti, un sistema nanometrico, contenente solo poche centinaia di atomi, è ampiamente influenzato dal fatto che la maggioranza di questi si trova in superficie, in uno stato di maggiore energia interna. La chiave di interpretazione della depressione del punto di fusione sta nel fatto che l'energia superficiale della fase liquida è sempre minore di quella della fase solida, poiché la fase fluida è dinamica e permette agli atomi di spostarsi per minimizzare l'area superficiale e le interazioni sfavorevoli, mentre nel solido gli atomi sono costretti, dalla geometria rigida dei legami, in situazioni di alta energia. Di conseguenza, mediante la fusione, l'energia superficiale totale diminuisce, e come osservato, il decremento delle dimensioni anticipa il processo di fusione, perché aumenta il contributo di energia superficiale.

Gli effetti superficiali sono importanti sia che si tratti di nanoparticelle in forma di polvere o disperse in un solvente (colloidi), o sottoforma di film sottile o solido con microstruttura nanometrica. In ogni caso, i nanomateriali sono caratterizzati dall'assenza di ordine a lungo raggio, peculiarità che rende necessario lo sviluppo di tecniche di caratterizzazione innovative e specifiche. Nel processo di caratterizzazione è necessario, più che per altri materiali, considerare le interazioni delle nanostrutture con solvente, substrato..ecc. Questo, poiché gli elementi nanometrici (siano essi film sottili, particelle disperse, grani cristallini, coatings) sono in uno stato termodinamico metastabile, ma stabilizzato, appunto, dalle interazioni con l'ambiente circostante [3].

In generale si possono individuare due classi principali di interfacce:

- *interfaccia solido/liquido*: caratteristica dei nanocristalli colloidali, questa può essere di tipo inorganico/organico o inorganico/inorganico;
- *interfaccia solido/solido*: caratteristica dei nanocristalli in un materiale solido, generalmente è di tipo inorganico/inorganico.

In questa tesi si considereranno nanoparticelle inorganiche di metalli, ossidi e ossidi misti disperse in un solvente organico, un dialcol.

1.4 – Top Down e Bottom Up: le vie di preparazione

I nanomateriali sono altamente influenzati, in termini di proprietà chimico-fisiche e struttura, dal metodo di preparazione utilizzato. Si distinguono due diversi approcci nella realizzazione di materiali nanometrici (Fig. 1.7).

- *Top down*: il metodo consiste nel raggiungere le dimensioni nanometriche, partendo da un materiale di dimensioni maggiori. Il materiale massivo, “bulk”, viene suddiviso in particelle più piccole, usando energia di tipo meccanico, chimico o in altre forme
- *Bottom up*: il nanomateriale è ottenuto partendo dai singoli atomi, opportunamente assemblati, mediante reazioni chimiche, permettendo al precursore di accrescere con le dimensioni e le caratteristiche desiderate.

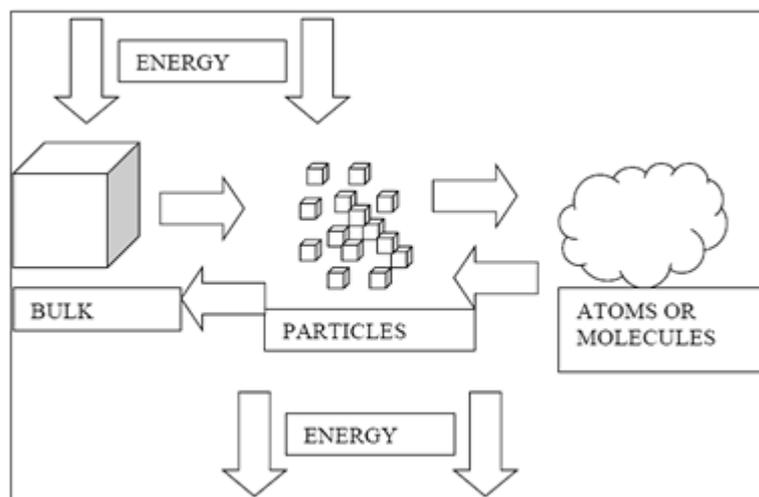


Figura 1.7 – I due fondamentali approcci alla fabbricazione di nanomateriali: da sinistra a destra (*top down*) e da destra a sinistra (*bottom up*).

Entrambi gli approcci possono essere condotti in gas, in liquido, in fluidi supercritici, allo stato solido o sottovuoto. La maggior parte dei sistemi di sintesi ha come principali obiettivi quelli di controllare: a) le dimensioni delle particelle;

b) la loro forma; c) la distribuzione delle dimensioni; d) la composizione; e) il grado di agglomerazione (nel caso siano sistemi colloidali). Il controllo di questi parametri sta diventando sempre più necessario, infatti nel campo delle nanotecnologie la corrispondenza struttura-proprietà è enfatizzato dalle elevate, ma ancora sconosciute, potenzialità dei nanomateriali [5].

1.4.1 – I principali metodi di sintesi dei nanomateriali allo stato solido^[6]

I metodi di sintesi possono classificarsi in metodi fisici e metodi chimici, in entrambi i casi si ottengono prodotti con dimensioni e caratteristiche controllate.

I metodi fisici, utilizzati per ottenere materiali allo stato solido di metalli, ossidi, ceramici con determinate microstrutture, comprendono le diverse varianti della PVD (physical vapour deposition) e la condensazione atomica o molecolare.

Il metodo della *deposizione da vapore* è basato sul passaggio di stato vapore/solido. Per riscaldamento si ottiene un vapore saturo di un metallo, che rapidamente raffreddato in atmosfera controllata si deposita su un substrato. A seconda della fonte di calore utilizzata si distinguono numerose tecnologie, le fonti possono essere di tipo termico, elettrico, fotochimico o plasma. Le proprietà del materiale finale sono modulabili variando le condizioni dell'ambiente, la fonte di calore, il substrato ..ecc.

La *condensazione atomica o molecolare* è utilizzata per ottenere metalli nanoparticellari. Un materiale solido è riscaldato sottovuoto, così da produrre un flusso di materia vaporizzata e atomizzata, diretto ad una camera contenente gas, inerte o reattivo. Il rapido raffreddamento degli atomi del metallo, provocato dalla loro collisione con le molecole di gas, porta alla formazione di nanoparticelle metalliche, se il gas è ossigeno si ottiene un ossido.

Questi metodi permettono di ottenere elevata purezza, ma sono costosi e molto lenti.

Tra i metodi chimici, utilizzati per ottenere solidi nanostrutturati, è diffusa la deposizione chimica da vapore (chemical vapour deposition, CVD), in tutte le sue varianti, il principio è lo stesso del metodo PVD, ma il materiale finale è il risultato di una reazione chimica, avvenuta in fase vapore o sul substrato su cui il materiale si deposita. Se la fonte di calore non è di tipo termico, ma è una scarica di plasma prende il nome di Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD).

1.4.2 – I principali metodi di sintesi dei nanomateriali allo stato liquido^[7]

L'approccio Bottom-Up, si avvale anche di metodi basati sulla trasformazione chimica in soluzione. Le vie per controllare la formazione e la crescita in soluzione dei grani cristallini sono principalmente due: una basata sull'arresto della reazione, provocato o dall'esaurimento di uno dei reagenti o dall'introduzione di un additivo chimico e l'altro basato sulla costrizione fisica dei nuclei in accrescimento in stampi con pori nanometrici.

Alcune tecniche di sintesi diffuse a livello industriale sono: sol-gel, sintesi in emulsione, sintesi mediante plasma spraying, sintesi solvotermica.

Molti di questi processi chimici si basano sulla possibilità di partire da appropriate molecole metallo-organiche come precursori.

Il processo *Sol-Gel* differisce dagli altri processi chimici per le basse temperature necessarie, questo lo rende versatile, poco costoso e facilmente applicabile. E' utilizzato soprattutto per ottenere nanoparticelle colloidali da una fase liquida, che vengono impiegate nella produzione di materiali avanzati come catalizzatori o rivestimenti (coatings). E' indicato per produrre ossidi e nanopolveri con composizione mista, si avvale di precursori metallorganici (principalmente alcossidi), con caratteristiche facilmente modulabili.

Una *microemulsione* è una dispersione termodinamicamente stabile di un liquido in un liquido con esso immiscibile, in forma di gocce nanodimensionate (micelle), stabilizzate da un opportuno tensioattivo. La reazione avviene all'interno delle micelle, che fungono da nanoreattori, variando le caratteristiche delle micelle si controlla la crescita delle particelle sintetizzate.

Nel processo di *spraying* il flusso dei reagenti (gas, liquido in forma di aerosols o miscele di entrambi) raggiunge una fonte di calore ad alta energia, prodotta per esempio da una scarica di plasma, il solvente evapora, alle alte temperature si ha termolisi dei reagenti e l'inizio delle fasi di nucleazione omogenea e crescita. Un rapido e controllato raffreddamento permette di ottenere il materiale in forma nanoparticellare. Questo processo è vantaggioso in termini di purezza dei prodotti, ma richiede una grande quantità di solvente.

I *metodi solvotermici* sfruttano le proprietà dei fluidi supercritici, che possono unire la capacità di agire da solventi tipica dei liquidi, alla bassa viscosità tipica dei gas. I fluidi sono utilizzati per formare nanoparticelle in seguito ad una rapida

espansione di una soluzione supercritica. Le condizioni supercritiche sono ottenute regolando pressione e temperatura.

Questi sono solo alcuni dei metodi di sintesi in fase liquida, infatti negli ultimi anni la ricerca nel campo dei nanomateriali ha permesso lo sviluppo di molte altre vie di sintesi.

1.5 – Sistemi colloidali

La scienza dei microaggregati e quindi delle nanoparticelle, ha le sue origini dagli studi sui: *colloidi*, *aerosol*, *corpuscoli atmosferici*. La loro rilevanza scientifica viene evidenziata per la prima volta nel 1857 da M. Faraday in una delle sue lezioni dal titolo: “Experimental Relation fo colloidal Gold to light” nella quale sottolinea l’influenza delle dimensioni delle particelle sulle proprietà ottiche, riferendosi in questo caso alle variazioni di colore delle particelle d’oro.

I colloidi sono un’importante classe di materiali, intermedi fra la fase massiva (bulk) e i sistemi dispersi su scala molecolare. I sistemi colloidali consistono di una fase dispersa, finemente suddivisa, distribuita uniformemente in un mezzo di dispersione che si assume continuo. Per finemente suddiviso si intende un sistema le cui dimensioni si collocano fra 1 nm e 1 μm . Di conseguenza:

- le particelle colloidali sono tipicamente di dimensioni molto maggiori delle molecole del mezzo disperdente;
- le particelle colloidali hanno un rapporto fra area superficiale e volume molto più alto rispetto ai sistemi in fase massiva. Una porzione significativa delle molecole del colloide si colloca sulla regione di interfase o vicino ad essa. Quindi la superficie ha un controllo significativo sulle proprietà del colloide

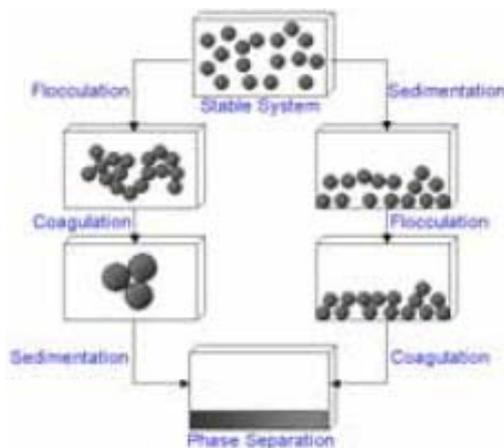


Figura 1.8 – Processi che provocano l’instabilità di un sistema colloidale

stesso.

E’ fondamentale conoscere i fattori che influenzano la stabilità delle dispersioni colloidali, per esempio sotto particolari condizioni le particelle colloidali si aggregano per formare una fase condensata. Si distinguono due processi di aggregazione (Fig. 1.8):

- **coagulazione:** l'aggregato (detto coagulo) è densamente impacchettato e il processo è **irreversibile**;
- **flocculazione:** l'aggregato (detto flocculato) è molto meno denso e il processo è **reversibile**.

Le dispersioni colloidali possono essere sia stabili che instabili, questo è dovuto principalmente a:

- l'effetto dell'elevato rapporto superficie/volume;
- le forze che agiscono fra particelle colloidali (interazioni di van der Waals, repulsioni elettrostatiche date dalla sovrapposizione del doppio strato elettrico);
- forze steriche, dovute all'eventuale adsorbimento di polimeri, o macromolecole sulla superficie delle

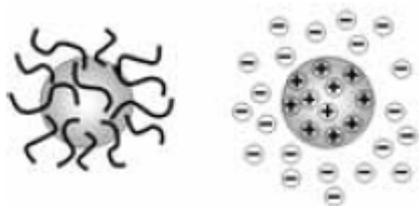


Fig. 1.9 – Particelle stabilizzate stericamente (sinistra) e elettrostaticamente (destra).

macromolecole sulla superficie delle particelle disperse (Fig. 1.9).

Per quanto riguarda i colloidali nanometrici [2], le dimensioni delle particelle disperse non superano di solito i 100 nanometri, in questi casi l'aumentato rapporto superficie volume incrementa la reattività delle

particelle che si aggregano più facilmente. Per evitare coagulazione si ricorre a surfattanti con lunghe catene di tioli o ammine, molecole chelanti o polimeri come il polivinilpirrolidone (PVP) che, adsorbendosi in superficie, incrementano il contributo delle forze steriche aumentando il fattore di repulsione entropica. Un altro metodo è quello di sfruttare la repulsione elettrostatica, aggiungendo specie cariche che diano chemiadsorbimento superficiale. Spesso si ricorre ad entrambi i mezzi di stabilizzazione.

I cristalli metallici ottenuti in sospensione hanno spesso colori vivaci, e da sempre sono utilizzati come coloranti.

Le moderne tecniche di sintesi permettono di ottenere dispersioni di nanocristalli metallici o di semiconduttori, che possono essere precipitati, ridispersi in solventi acquosi ed essere poi utilizzati come coloranti.

Negli ultimi cinque anni, i metodi di sintesi di nanoparticelle in forma di sospensioni hanno conosciuto un largo sviluppo. L'obiettivo comune a tutti i metodi, dalla coprecipitazione, al sol-gel, è sempre quello di riuscire a controllare

forma, composizione e dimensioni delle nanoparticelle in accrescimento, che devono formare una sospensione stabile.

La sintesi in alcol alto bollente è utilizzata per la produzione di metalli (Ag, Au, Co, Pt), ossidi (CoO, TiO₂) e altri composti inorganici impiegati come semiconduttori (CdSe, CdS, ZnS). L'alcol è responsabile della riduzione dei precursori organometallici. Anche le particelle colloidali, spesso in forma di monocristalli nanometrici, mostrano una forte dipendenza delle proprietà ottiche dalle dimensioni.

1.6 – Nanoparticelle e colore ^[8]

La luce è una radiazione elettromagnetica, ossia un campo elettromagnetico che si propaga nello spazio e nel tempo, nel vuoto e nella materia, con una velocità dipendente dalla natura del mezzo attraversato. Essa viene divisa in diversi intervalli tramite le lunghezze d'onda, la frequenza o l'energia (Fig. 1.10).

Tra questi intervalli, la regione che l'uomo vede viene detta “regione del visibile” ed è quella porzione dello spettro che ha lunghezza d'onda compresa tra 380 e 780 nm (la lunghezza d'onda più piccola appartiene al colore viola, quella più lunga al rosso), ed è percepibile da noi esseri umani grazie allo sviluppo di sensori, gli occhi. In particolare la luce, come radiazione elettromagnetica, mostra una duplice natura: *corpuscolare e ondulatoria*.

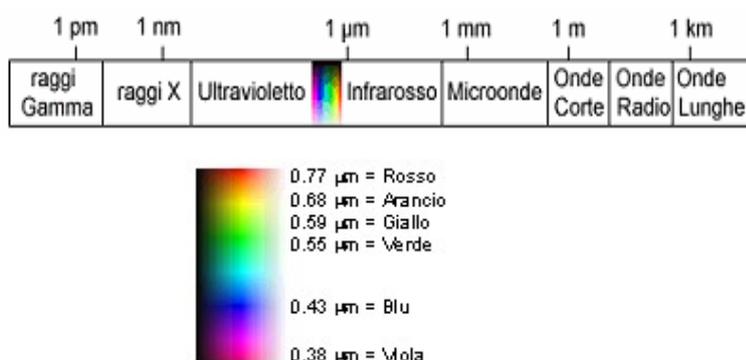


Figura 1.10 – Spettro elettromagnetico

In generale si può affermare che i processi in cui la luce interagisce con la materia sono spiegabili supponendo che essa sia costituita da particelle, dette fotoni, mentre la sua propagazione nello spazio e nel tempo è spiegata da un comportamento ondulatorio.

Quello che percepiamo come colore, in realtà, è un insieme di interazioni tra le radiazioni elettromagnetiche che compongono lo spettro della luce visibile e il materiale di cui è composto l'oggetto osservato. La sinergia di queste interazioni ci restituisce un pacchetto di onde elettromagnetiche che il nostro occhio attribuisce all'oggetto. I fenomeni di interazione con la materia sono: *rifrazione e riflessione; assorbimento; diffusione; diffrazione; interferenza*.

Nella colorazione dei colloidi, intervengono prevalentemente i fenomeni di *assorbimento e diffusione*.

1.6.1 – Assorbimento^[8]

Durante l'interazione tra onda elettromagnetica e materia, alcune frequenze della radiazione incidente sono rimosse selettivamente mediante assorbimento. In questo processo, l'energia elettromagnetica associata ad una radiazione di determinata lunghezza d'onda λ viene trasferita agli atomi, agli ioni o alle molecole che costituiscono il campione. L'assorbimento di radiazione promuove gli elettroni di valenza dallo stato fondamentale a uno o più stati eccitati a più alta energia. Negli atomi isolati, la differenza di energia tra lo stato fondamentale e lo stato eccitato degli elettroni più esterni, detti di valenza, ha una banda di assorbimento che si trova nella regione del visibile, costituendo la causa principale di colorazione, mentre, nella maggior parte delle molecole, gli elettroni di valenza si accoppiano con quelli degli atomi adiacenti, producendo il legame chimico, con conseguente spostamento della banda di assorbimento nella regione dell'ultravioletto.

Una anomalia a questa regola si verifica nel caso del colore detto del campo cristallino. Questo meccanismo si verifica qualora degli ioni di metalli di transizione o di terre rare (es. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Eu^{3+} , ecc) vengano immessi in un campo elettrico, cioè all'interno di un cristallo in cui risentono dell'effetto degli ioni circostanti. Gli ioni dei metalli di transizione o delle terre rare, infatti, formano un insieme di stati elettronici, possedendo degli orbitali parzialmente vuoti, e di conseguenza degli elettroni spaiati, i cui stati eccitati cadono spesso nella regione del visibile. Qualora tali sostanze assorbano una quantità di luce con l'energia necessaria a trasferire un elettrone di valenza dal livello fondamentale al livello superiore, si ha che la sostanza, a causa di tale trasferimento, assorbe parte della radiazione visibile e appare colorata.

Inoltre, tutti gli stati eccitati di questi ioni non corrispondono ad un'energia ben definita, ma si allargano formando delle bande, la cui struttura viene modificata dalla presenza di altri ioni nel reticolo cristallino; pertanto, avviene che lo stesso ione possa produrre colorazioni diverse a seconda dell'intensità del campo elettrico in cui viene immesso, detto comunemente campo cristallino

In alcuni casi si ha emissione per luminescenza che può generare una colorazione diversa da quella indotta dal campo cristallino; infatti, nel caso di composti colorati per effetto del campo cristallino, si può avere emissione di una radiazione

nello spettro del visibile in corrispondenza del ritorno dello ione dallo stato eccitato a quello fondamentale.

Altra causa di colorazione è quella legata alla presenza di elettroni entro degli orbitali molecolari, cioè quando gli elettroni di valenza impegnati nei legami chimici non rimangono confinati in un legame tra due atomi, ma si possono spostare a distanze molto grandi entro l'intera molecola o entro l'intero solido, occupando degli orbitali non più atomici, ma detti molecolari. In tale caso, non essendo gli elettroni strettamente legati ai loro atomi, si ha che l'energia necessaria per farli saltare ad uno stato eccitato diminuisce, passando dall'ultravioletto al visibile e determinando la colorazione della struttura. Un meccanismo con il quale gli orbitali molecolari possono produrre colorazione è quello del trasferimento di carica da uno ione all'altro (i.e. Fe^{2+} - Ti^{4+} nello zaffiro blu). In tale caso, si crea uno stato eccitato, quando un elettrone viene trasferito da uno ione all'altro, determinando la variazione dello stato di ossidazione dei due ioni. Affinché tale trasferimento avvenga, sono necessarie energie appartenenti alla parte visibile dello spettro della luce. E' da notare che l'assorbimento dovuto a trasferimenti di carica è molto più intenso (da 100 a 1000 volte e più) rispetto a quello legato al campo cristallino in quanto, in base alle regole di selezione, è una transizione parity allowed

1.6.2 - Diffusione: Rayleigh e Mie ^[9]

Il principale meccanismo che permette di vedere colorate le dispersioni colloidali insieme all'assorbimento è la diffusione. Essa è dovuta alla deviazione di un'onda ai margini di un ostacolo. Quando l'ostacolo è un oggetto macroscopico l'effetto è in generale trascurabile, ma diventa importante quando le dimensioni dell'ostacolo sono dello stesso ordine di grandezza dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente. La diffusione causata da particelle o da aggregati di

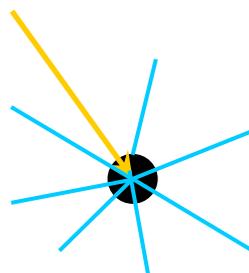


Figura.1.11- Effetto Rayleigh

particelle molto minori ($<0.1\mu\text{m}$) della lunghezza d'onda della radiazione incidente viene definita dalla **teoria di Rayleigh**. Quando le

piccole particelle sono colpite da un raggio di luce queste lo diffondono in tutte le direzioni trasformandosi in un nuovo punto di emissione. (Fig. 1.11).

La teoria di Rayleigh descrive il fenomeno con la formula:

$$I_{\alpha\lambda} = \frac{\pi V^2}{\lambda^4 r^2} \varepsilon^2 (\Delta e - 1) \sin \alpha$$

dove:

I = intensità della luce diffusa, ε = costante dielettrica del mezzo, α = angolo al quale viene eseguita la misura, r = distanza del punto di misura dalla particelle,

V = volume della particella, λ = lunghezza d'onda della radiazione

Va notato però che l'intensità della luce diffusa dipende essenzialmente dal volume delle particelle e dalla lunghezza d'onda. Infatti, dalla formula si osserva che l'intensità della luce diffusa è direttamente proporzionale al quadrato del volume e inversamente proporzionale alla quarta potenza della lunghezza d'onda della radiazione. Di conseguenza, le radiazioni di breve lunghezza d'onda, come il blu sono diffuse con intensità 10 volte superiore rispetto a quelle con grande lunghezza d'onda, come il rosso. Un esempio è il colore blu del cielo, derivante proprio dalla diffusione di Rayleigh delle molecole dell'aria. Molto spesso questo fenomeno viene anche definito effetto Tyndall che spiega la colorazione blu dei materiali trasparenti nei quali, la presenza di particelle non visibili all'occhio umano comporta comunque la diffusione Rayleigh.

Se le particelle sono maggiori di 0.1 μm della lunghezza d'onda della luce, allora gli effetti dominanti sono quelli della *riflessione*, descritta dall'ottica geometrica, e quello della *rifrazione*, dovuta alla differenza di indice di rifrazione nel mezzo in cui si propaga la luce.

Se le particelle hanno dimensioni maggiori rispetto a quelle che provocano l'effetto Rayleigh, $d \ll \lambda$, ma paragonabili alla lunghezza d'onda della luce incidente, diffondono la luce secondo un meccanismo più complesso, (i.e. colorazione delle dispersioni colloidali di Au e Ag) e descritto dalle **leggi di Mie** (1908).

Le tre caratteristiche fondamentali dello diffusione di Mie che occorre sottolineare, sono: **size**, **shape** and **lambda-dependence**.

Size, dimensione dello scatteratore, per esempio micron (μm);

Shape, distribuzione spaziale dello scattering: lo scattering di Mie, a differenza di quello Rayleigh (Fig. 1.12), non è sfericamente distribuito, infatti produce uno

spettro a lobo di antenna, più intenso e di forma più allungata per particelle di dimensioni maggiori e nelle direzioni della luce incidente. Nel modello di Mie si assume che le particelle abbiano forma sferica.



Figura 1.12 – Lo scattering di Mie non è sfericamente distribuito come quello Rayleigh.

Lambda-dipendence, dipendenza dalla lunghezza d'onda: tutte le frequenze dello spettro visibile vengono diffuse allo stesso modo, diversamente dal fenomeno di Rayleigh in cui vi è dipendenza inversa dalla quarta potenza della lambda. Lo scattering di Mie è il responsabile della corona di luce bianca intensa intorno al sole, che si forma in presenza di un'alta concentrazione di particolato nell'atmosfera e della colorazione bianca di nebbia e fumo.

L'equazione base di Mie è la seguente:

$$\frac{R_s}{I_0} = 1 - \exp\left(-N \frac{\pi d^2}{4} LK\right)$$

dove

I_0 = intensità della luce incidente; R_s = luce riflessa proveniente dallo scattering;
 N = numero di scatteratori indipendenti per unità di volume; L = spessore del rivestimento delle particelle che attenua il fascio; K = area effettiva di scattering;
 d = diametro della particella.

Maggiore è il termine tra parentesi, maggiore sarà l'opacità provocata dalle particelle, dove con opacità si intende un basso rapporto tra luce riflessa e incidente. L'opacità è direttamente proporzionale alle dimensioni e al numero degli scatteratori, N , e allo spessore del coating delle particelle, L . L'area effettiva di scattering, K , dipende dalle dimensioni delle particelle, dalla lunghezza d'onda della luce e dall'indice di rifrazione.

Va fatto notare che comunemente l'equazione di Mie viene utilizzata in forme semplificate, adattate al fenomeno da analizzare, dato che i parametri che lo influenzano non sono tutti sempre determinabili.

1.7 - Proprietà ottiche dei colloidali nanometrici

Lo studio della correlazione tra proprietà ottiche e dimensioni delle particelle ha origini lontane; nelle chiese medievali, ad esempio, alcuni colori delle vetrate sono impartiti da nanoparticelle d'oro disperse nel vetro, già nel passato quindi si sfruttava la proprietà del metallo di cambiare colore (da giallo, a rosso nel caso dell'oro) passando da cristalli "macro" a dimensioni "nano".

Come già sottolineato, la conseguenza più diretta della riduzione delle dimensioni dei nanocristalli sulla struttura elettronica è l'aumento del gap di banda; esistono diversi modi per apprezzare questo fenomeno da un punto di vista teorico, mentre la determinazione sperimentale della variazione del gap di banda in funzione delle dimensioni può essere direttamente effettuata mediante misure di spettroscopia di assorbimento ultravioletto-visibile (UV-Vis).

Nel caso di un semiconduttore, per esempio, se il gap di banda aumenta, si verifica lo spostamento della banda di assorbimento verso minori lunghezze d'onda, detto blue shift; tale scostamento segnala la formazione di nanocristalli più piccoli, mostrando la dipendenza delle proprietà ottiche da quelle elettroniche. I plasmoni superficiali (SPO's: Surface Plasma Oscillations), sono eccitazioni collettive di cariche che si propagano all'interfaccia metallo/dielettrico; in presenza di radiazione elettromagnetica gli elettroni liberi sono influenzati dal campo elettrico e dalla forza di attrazione colombiana tra la stessa nube elettronica e il nucleo; coerentemente con la natura oscillante del campo elettrico la nube elettronica risuona sulla superficie ad una determinata frequenza.

Il dielettrico può essere semplicemente l'aria o qualunque altra interfaccia sotto forma di film sottile (monomolecolare o pochi strati molecolari) o di solvente; il campo elettromagnetico associato con il moto di queste cariche è massimo all'interfaccia metallica e decade esponenzialmente, non simmetricamente, in entrambe le direzioni perpendicolari all'interfaccia, mostrando pertanto come l'interazione sia essenzialmente correlata alla superficie.

Lo spettro di assorbimento elettronico di nanocristalli metallici nella regione del visibile è dominato dalla banda dei plasmoni superficiali; tale banda di assorbimento è dovuta all'eccitazione collettiva degli elettroni del gas (o un altro dielettrico) sulla superficie della particella ed è caratteristica di nanocristalli metallici di determinate dimensioni.

Nei colloidi, le eccitazioni superficiali dei plasmoni conferiscono colori caratteristici alle sospensioni di metalli, come il rosso intenso tipico delle sospensioni di oro [10]; i nanocristalli di oro di dimensioni variabili tra 2 e 4 nm mostrano diverse bande intorno a 525 nm, la cui intensità cresce con le dimensioni; nel caso di particelle di 1 nm di diametro, l'intensità di questi assorbimenti si riduce ulteriormente, a causa della diminuzione del numero di elettroni itineranti nella nuvola elettronica, determinando una diversa colorazione.

1.7.1 - Risonanza plasmonica superficiale

Per un metallo "bulk" di dimensioni infinite in tutti e tre gli assi di riferimento la frequenza di risonanza (ω_p) può essere espressa come [11]:

$$\omega_p = (Ne^2 / \epsilon_0 m_e)^{1/2}$$

N = numero di densità elettronica [$1/m^3$] - ϵ_0 = permittività del vuoto [C^2/m^2*N]

e = carica dell'elettrone [C] - m_e = massa dell'elettrone [Kg]

I plasmoni superficiali generalmente sono classificati come localizzati e propaganti; i sistemi nanostrutturati di metalli nobili, come oro e argento, sono di grande interesse, in quanto i loro plasmoni superficiali localizzati risuonano alla lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica (Risonanza plasmonica superficiale Fig 1.13)

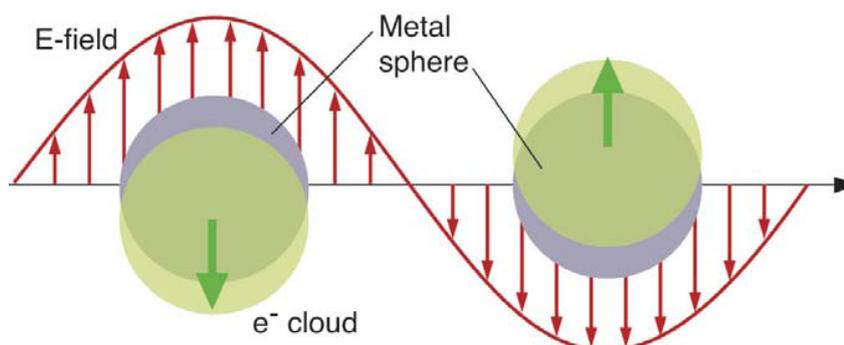


Figura 1.13 - Schema di interazione luce/nanoparticelle metalliche. Il campo elettromagnetico della luce induce un'oscillazione dipolare coerente degli elettroni di conduzione del metallo, attraverso le nano particelle.

1.7.2 - Plasmoni propaganti

Il plasmone superficiale di un interfaccia metallo/dielettrico possiede il carattere tipico dell'onda elettromagnetica come pure quello di carica superficiale, ed è fortemente legato alla superficie stessa; di conseguenza il campo viene amplificato in prossimità della superficie, in direzione perpendicolare alla stessa, l'ampiezza varia esponenzialmente con la distanza dalla superficie.

Nel medium dielettrico (ad esempio acqua, DEG o EG), perpendicolarmente alla superficie del metallo, l'ordine di grandezza del decremento del campo è proporzionale alla metà della lunghezza d'onda della luce utilizzata; il plasmone propagante viene attenuato dalla perdita derivante dall'assorbimento nel metallo.

1.7.3 - Plasmoni localizzati

I plasmoni localizzati si originano dalle oscillazioni degli elettroni liberi sulla superficie di metalli nanoparticellari, quando questi sono irraggiati da radiazione elettromagnetica; a differenza dei metalli "bulk" i plasmoni superficiali, specialmente per elementi come Au, Ag e Cu, possono essere eccitati direttamente dalla radiazione nella regione del visibile.

Quando una nanoparticella metallica viene colpita dalla luce il campo elettrico oscillante induce il movimento degli elettroni stessi di conduzione; l'assorbimento si verifica quando la frequenza del fotone incidente è in risonanza con l'oscillazione degli elettroni di conduzione, dando luogo a fenomeni ottici particolari.

Nel 1908 Gustav Mie fornì una spiegazione quantitativa della risonanza risolvendo l'equazione di Maxwell. Per particelle sferiche; avvengono fenomeni di scattering e assorbimento della radiazione, profondamente influenzati dalle dimensioni e dalla forma delle nanoparticelle.

La frequenza di oscillazione delle nanoparticelle metalliche è determinata principalmente dalla densità elettronica e dalla distribuzione di carica; questo permette di modificare le proprietà ottiche di queste particelle (spostamento della banda plasmonica, rapporto tra scattering ed assorbimento) variando appunto dimensioni e forma delle stesse, e l'ambiente dielettrico in cui si trovano immerse.

1.7.4 - Dimensione delle nanoparticelle

Generalmente per nanoparticelle di oro si può osservare un effetto batocromico con l'aumento delle dimensioni, cioè uno spostamento del picco plasmonico verso lunghezze d'onda maggiori (fig. 1.14) [11]; viceversa per diametri particolarmente piccoli (2 nm nel caso dell'oro) la banda plasmonica è addirittura assente (fig. 1.15) [12]; questo è dovuto all'andamento dell'intensità dello scattering superficiale, che è inversamente proporzionale al raggio particellare; quando si è al di sotto di un certo valore lo shiftamento della banda diviene quasi impercettibile, mentre cala drasticamente l'intensità della banda stessa.

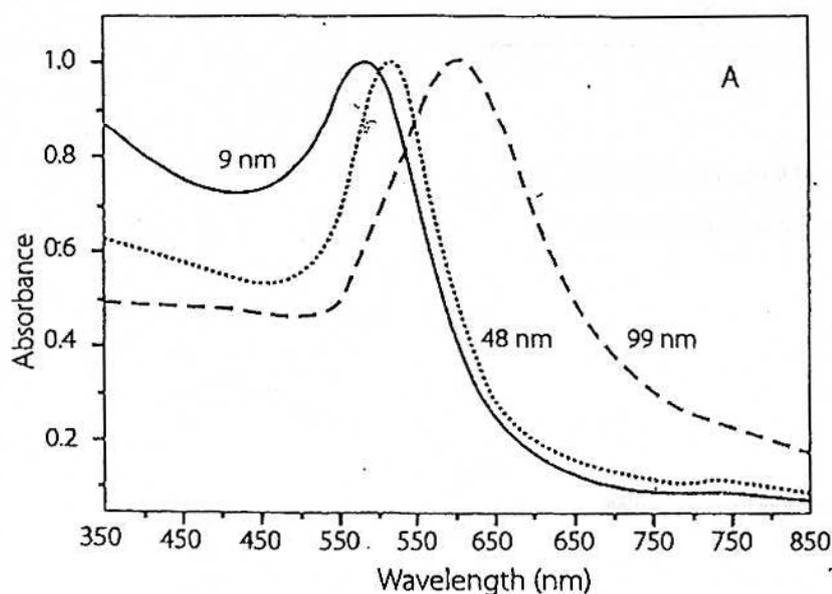


Figura 1.14 - Spettro UV-Vis di nanoparticelle di Au in acqua.

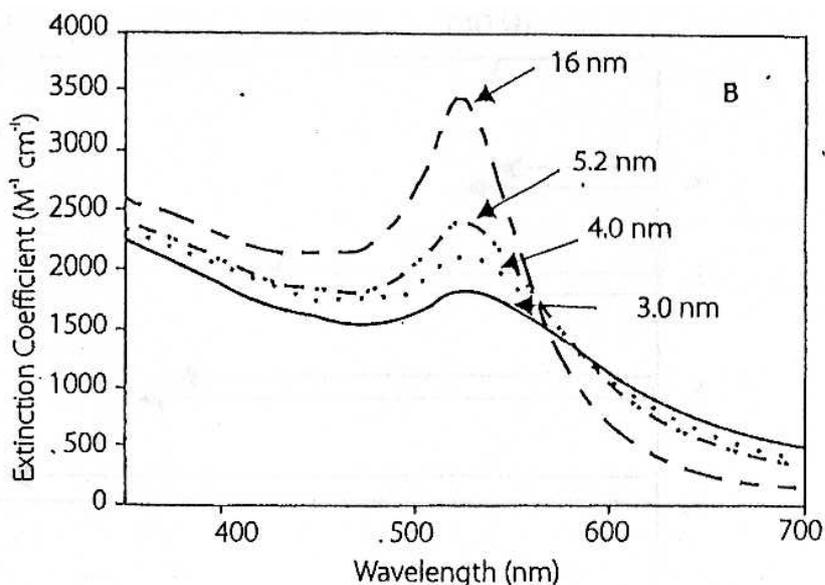


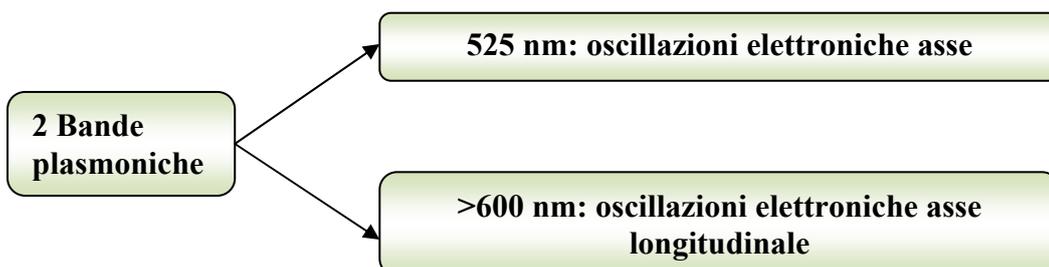
Figura 1.15 - Spettri teorici UV-Vis di nanoparticelle di Au in acqua ($n_d = 1.3329$).

1.7.5 - Forma delle nanoparticelle

E' possibile sintetizzare non solo nanoparticelle sferiche, ma delle forme più svariate, in particolare è molto facile preparare forme ellissoidi, dette comunemente "rods"; variando la loro "ratio" ossia il rapporto tra asse maggiore e asse minore, quindi conferendo più o meno sfericità al loro aspetto, si possono modificare le proprietà ottiche della sospensione.

La dipendenza dalle forma della risonanza plasmonica superficiale per ellissoidi fu individuata da Gans nel 1912, estendendo la teoria di Mie sulle particelle sferiche, anche se solo recentemente si è provato lo "splittamento" della banda in due distinte.

Nanorods di oro posseggono quindi due distinte bande di assorbimento plasmonico superficiale, associate con le oscillazioni elettroniche trasversali e longitudinali; la banda a lunghezza d'onda minore origina dal modo di vibrazione trasversale, mentre quella a λ maggiore dall'oscillazione longitudinale; aumentando la "ratio" anche in questo caso si osserva uno shift batocromico.



In assenza di un campo elettrico i nanorods sono orientati a caso e gli spettri evidenziano entrambi i picchi; quando il campo è presente e la luce incidente è polarizzata parallelamente al campo la vibrazione trasversale sparisce e si mantiene quella longitudinale; avviene il contrario quando la luce è polarizzata perpendicolarmente; inoltre le due bande appaiono diversamente colorate.

E' stato dimostrato sperimentalmente che aumentando la "ratio" dei nanorods il massimo di assorbimento della banda plasmonica longitudinale si sposta verso λ più elevate (fig. 1.16); lo stesso andamento è stato ravvisato anche all'aumentare della costante dielettrica del mezzo (fig. 1.17) [13].

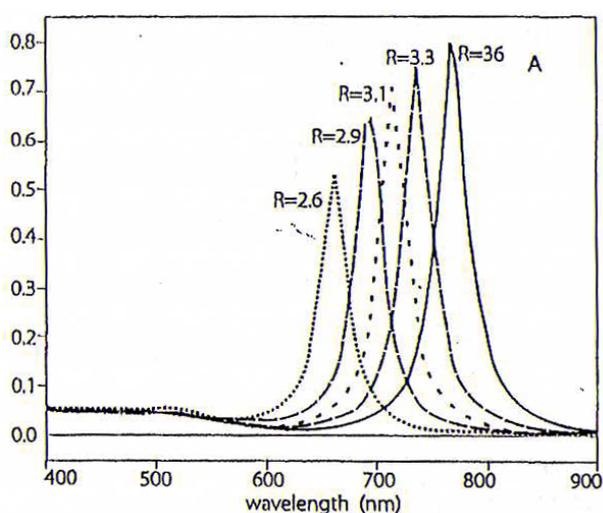


Figura 1.16 - Spettri teorici UV-Vis di rods di Au a "ratio" crescente (ϵ del mezzo = 2.05).

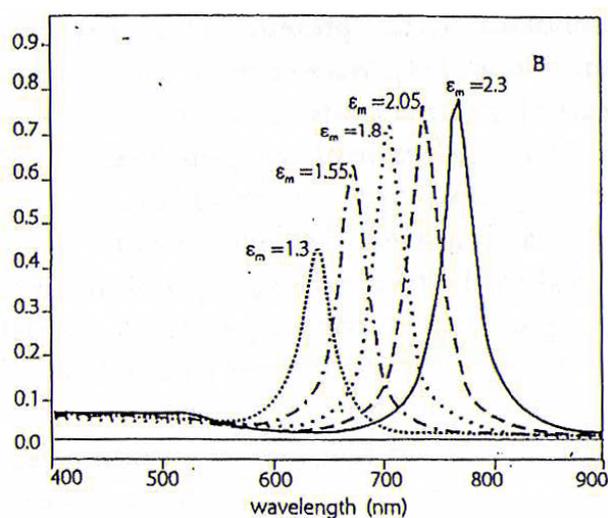


Figura 1.17 - Spettri teorici UV-Vis di rods di Au al variare della costante dielettrica del mezzo (ratio = 3.3).

1.7.6 - Ambiente dielettrico

La posizione dei picchi dei plasmoni superficiali è fortemente influenzata dalla dielettricità del mezzo in cui si trovano immerse le particelle (quindi dall'indice di rifrazione), e può anche essere descritta teoricamente dalla seguente espressione [10]:

$$\lambda = \lambda_p^2 * (\epsilon^\infty + 2\epsilon_m)$$

λ_p = lunghezza d'onda plasmonica nel materiale "bulk" [nm]

ϵ^∞ = costante dielettrica ad alta frequenza [F/m]

ϵ_m = costante dielettrica del mezzo [F/m; NB: $n = (\epsilon_m)^{1/2}$]

Generalmente le nanoparticelle sono ricoperte e protette da un agente "cappante" organico come il PVP, l'equazione sopradescritta si riferisce solo a particelle non coperte.

Sulla base degli spostamenti della bande dei plasmoni superficiali i solventi sono stati classificati in due categorie generali:

- solventi che non complessano le nanoparticelle e che possono modificare l'indice di rifrazione
- solventi che complessano le nanoparticelle

Solventi quali il cicloesano, toluene, o-xylene, clorobenzene e o-diclorobenzene ricadono nella prima classe e la banda plasmonica gradualmente si sposta verso lunghezze d'onda più elevate con l'aumento dell'indice di rifrazione del solvente. Le molecole di solvente sono in grado di penetrare attraverso lo scudo dell'agente "cappante" organico e di interagire con la nanoparticella metallica; la posizione della banda rimane invece inalterata in solventi polari con elettroni di non legame (come tetraidrofurano, dimetilformammide, dimetilsolfossido e acetone), ciò si attribuisce al fatto che questi interagiscono direttamente con la superficie particellare e questo processo di complessazione può annullare gli effetti dell'indice di rifrazione, dal momento che sostanzialmente non viene alterata la densità elettronica della superficie della nanoparticella.

Particolarmente interessanti sono le nanoparticelle eterostrutturate, che presentano un nucleo dielettrico (per esempio silice) e un rivestimento metallico; in questi casi la risonanza plasmonica si sposta verso lunghezze d'onda molto più ampie di quelle della corrispondente nanoparticella metallica semplice, e si può spostare la

risonanza dal visibile al vicino infrarosso semplicemente agendo sullo spessore del rivestimento metallico.

Le peculiarità spettrali delle bande plasmoniche sono quindi determinate dal rapporto tra le dimensioni nanoparticellari e la lunghezza d'onda della radiazione: quando questa è molto più grande del diametro particellare i corpuscoli sono sottoposti ad un campo elettromagnetico uniforme.

All'aumentare del diametro il campo che interessa le particelle diventa meno uniforme e la luce non può polarizzarle in maniera omogenea, questo si traduce in uno sfasamento del campo applicato all'interno del materiale e le bande si allargano.

1.7.7. - Assorbimento e Scattering

L'eccitazione dei plasmoni superficiali in nanoparticelle di Au e Ag dà luogo ad un forte incremento dei fenomeni di assorbimento, scattering e del campo elettrico locale nell'intorno delle particelle; è importante verificare l'andamento del rapporto tra assorbimento e scattering al variare delle dimensioni e così individuare i loro contributi relativi all'estinzione totale.

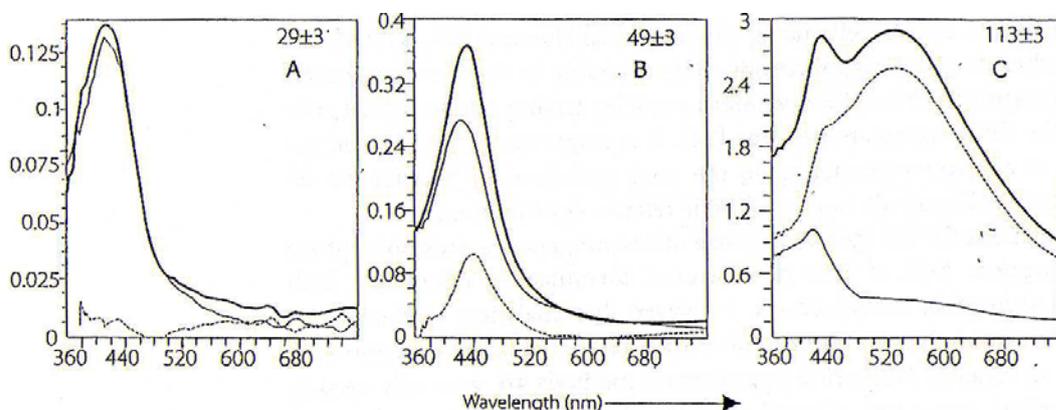


Figura 1.18 - Spettri di estinzione (linea spessa), scattering (linea tratteggiata) e assorbimento. (linea fine) di nanoparticelle di Ag in sospensione (in ogni sezione è indicata la distribuzione media delle dimensioni).

L'equazione di Maxwell per una sfera omogenea in un campo elettromagnetico fornisce una risposta analitica per il calcolo sia dell'intensità dello scattering che dell'assorbimento; in ogni caso questo metodo presenta la limitazione che le soluzioni analitiche sono valide solo per particelle sostanzialmente sferiche.

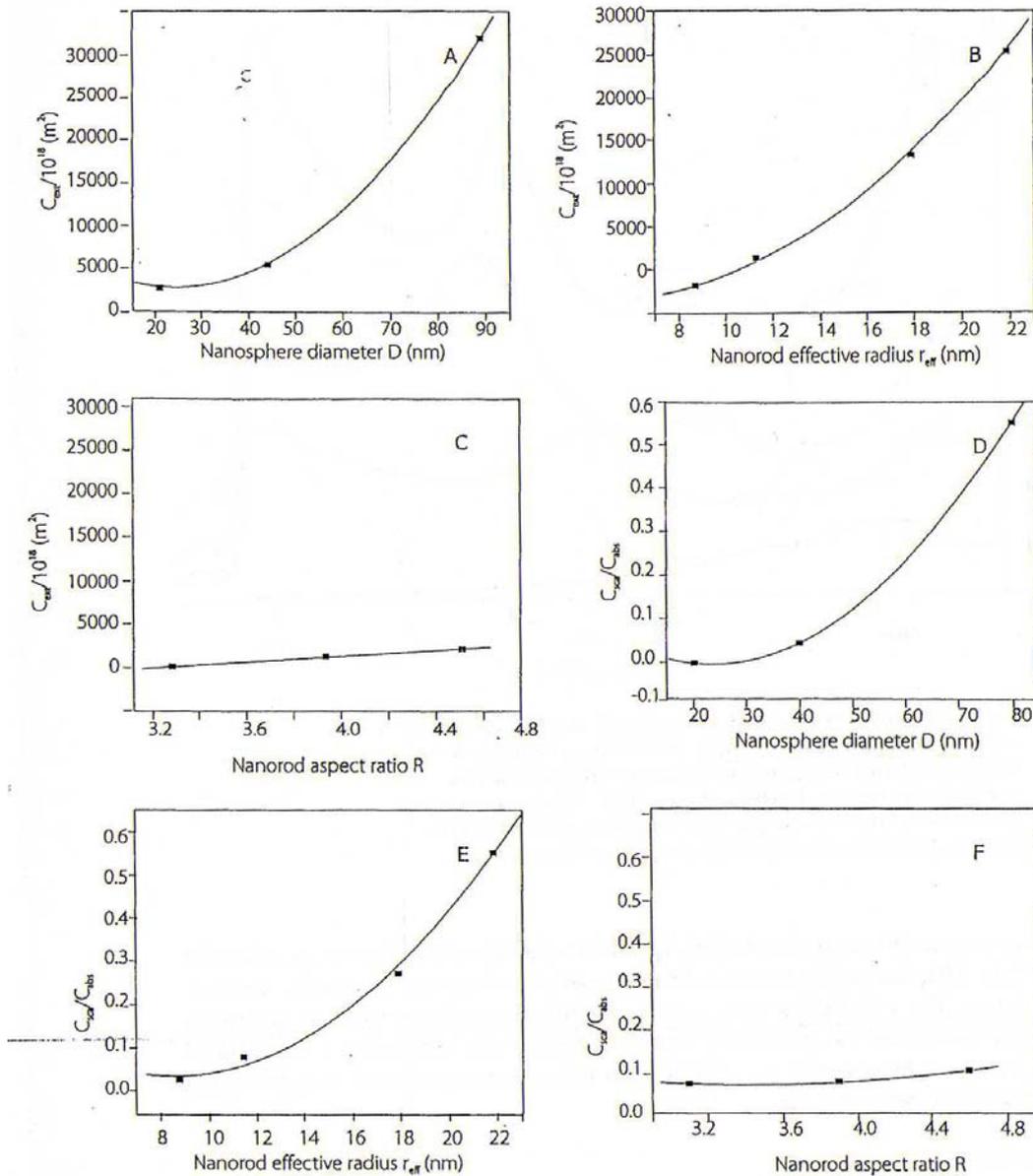


Figura 1.19 - Andamento dell'estinzione (A - C) e del rapporto scattering/assorbimento (D-F) in funzione diametro (sfere, A e D), del raggio (nanorods, B e E) e della ratio (nanorods, C e F); costanti per i nanorods: raggio effettivo = 11.43 nm; ratio = 3.9.

Si possono utilizzare metodi numerici approssimati per prevedere le proprietà ottiche di piccole particelle di forma arbitraria, ovviamente gli spettri sono sempre più complessi all'aumentare dell'asimmetria delle forme.

Gli spettri di estinzione ottenuti attraverso le classiche misure UV-Vis mostrano le perdite in trasmissione dovute sia all'assorbimento vero e proprio che allo scattering, utilizzando una sfera integratrice per separare i due contributi; per esempio l'assorbimento prevale nettamente per particelle di Ag al di sotto dei 30 nm, mentre l'influenza dello scattering aumenta al crescere delle dimensioni

particellari e sempre nello stesso esempio diventano uguali a circa 52 nm (fig. 1.18) [14].

In conclusione, la grandezza dell'estinzione, così come il contributo relativo dello scattering, aumentano al crescere delle dimensioni nanoparticellari, anche per nanoparticelle e nanorods di Au ad esempio; un aumento della "ratio" di queste ultime non produce effetti significativi, quindi per modificare il rapporto scattering/assorbimento si può agire solo sulle dimensioni (fig. 1.19) [15].

1.7.8 - Spettroscopia di assorbimento UV-Visibile

Il gap di banda di tutti i materiali semiconduttori e isolanti aumenta monotonamente con il decrescere delle dimensioni dei nanocristalliti; tuttavia, l'aumento del gap è apprezzabile solo per dimensioni estremamente piccole, inferiori al raggio di Bohr, a_b , del materiale.

L'aumento del gap di banda è facilmente osservabile mediante spettroscopia di assorbimento UV-Vis, ed è indicata dallo spostamento della banda di assorbimento verso minori lunghezze d'onda: blue-shift (fig. 1.20 e 1.21); per tutti i materiali si apprezza un accrescimento del gap di banda al diminuire delle dimensioni [16, 17].

Dal blu shift della banda di assorbimento è possibile ricavare informazioni per lo più qualitative sulla dimensione dei nanocristalli, ma per indagare qualsiasi proprietà dipendente dalle dimensioni è importante che la distribuzione dimensionale sia uniforme.

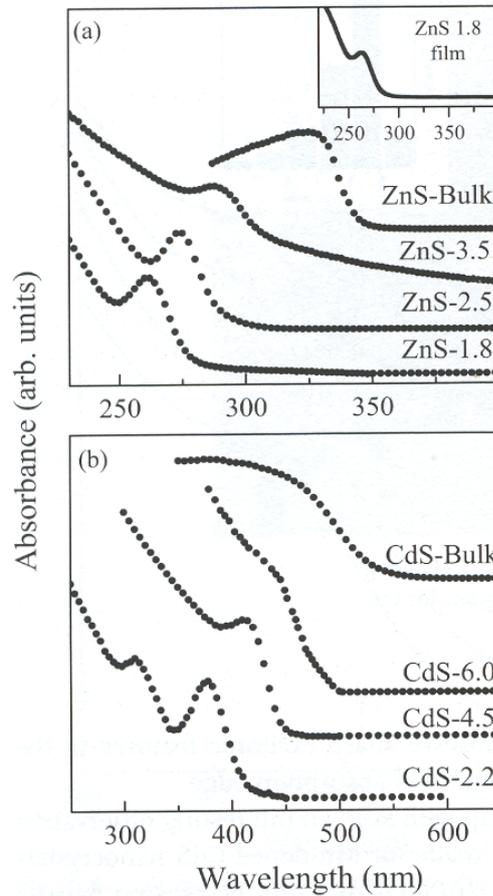


Figura 1.20. Spettri di assorbimento UV-Vis: (a) nanocristalli di ZnS; (b) nanocristalli di CdS; entrambi eseguiti in dimetilformammide.

Per esempio, picchi stretti e allungati, come nel caso dei cristalli di dimensioni minori della figura, indicano che i nanocristalli sono poco polidispersi, mentre la presenza di picchi allargati indicano un alto grado di polidispersità all'interno della sospensione; inoltre quando il campione è molto polidisperso si trovano più picchi a differenti energie, che corrispondono alle diverse dimensioni dei cristalli, e i vari livelli di energia si sovrappongono causando la formazione di una banda allargata e non ben definita [18].

Considerazioni interessanti e di carattere generale possono anche essere condotte su spettri realizzati non sperimentalmente, ma mediante sistemi di previsioni come quelli basati sulle teorie di Mie, che descrivono i fenomeni di assorbimento e scattering della luce per piccole particelle; queste interazioni dipendono dalla composizione chimica del mezzo interessato, dalle dimensioni e forma dei corpuscoli e, non da ultimo, dal medium in cui si trovano immersi.

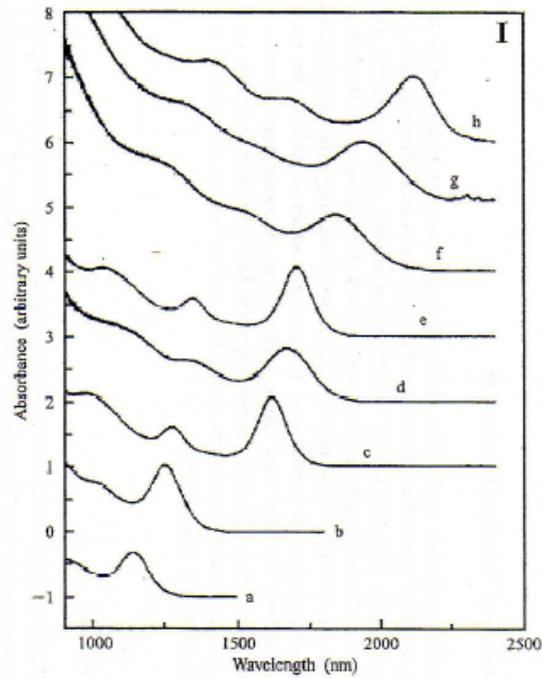


Figura 1.21 - Spettri elettronici di cristalli di PbSe (a: 3.0 nm; b:3.5 nm; c: 4.5 nm; d: 5.0 nm; e: 5.5 nm; f: 7.0 nm; g: 8 nm; h: 9 nm).

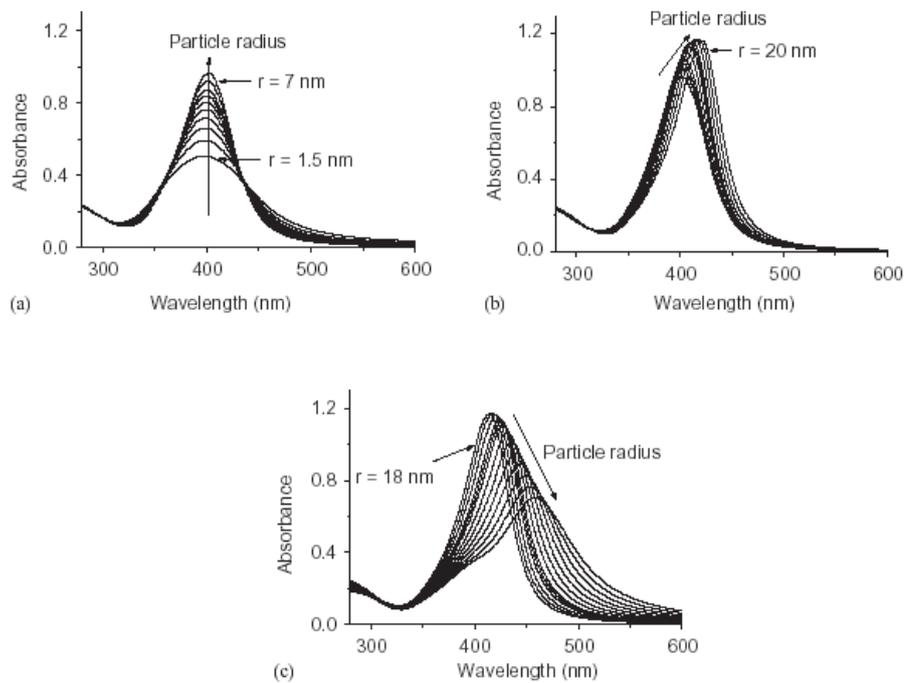


Figura 1.22 - Bande di assorbimento superficiali plasmoniche calcolate per argento colloidale in acqua per diversi raggi particellari (in nm); (a) $r = 1.5, 2, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 7$; (b) $r = 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 20$; (c) $r = 18, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40$.

Gli spettri teorici elaborati si riferiscono a particelle nanometriche di argento (concentrazione 10^{-5} g/cm³) nel range 1.5-40 nm, utilizzando come medium in un caso l'acqua (fig. 1.22), nell'altro il glicole etilenico (fig. 1.23) [19].

Si evince che queste bande presentano un massimo di assorbimento a 18 nm e che con l'incremento del raggio particellare i picchi si spostano verso lunghezze d'onda più elevate (red shift), l'effetto si amplifica sempre di più al cresce del raggio.

Lo stesso fenomeno si presenta per le bande plasmoniche di argento colloidale in glicole etilenico (fig. 1.24); anche qui il massimo di assorbimento di registra a 18 nm, pur essendo più elevato che in acqua, come pure si nota il fenomeno di red shift già evidenziato prima, ancora più accentuato; questa accentuazione dei trend per il glicole etilenico è da ricondurre al suo più alto indice di rifrazione.

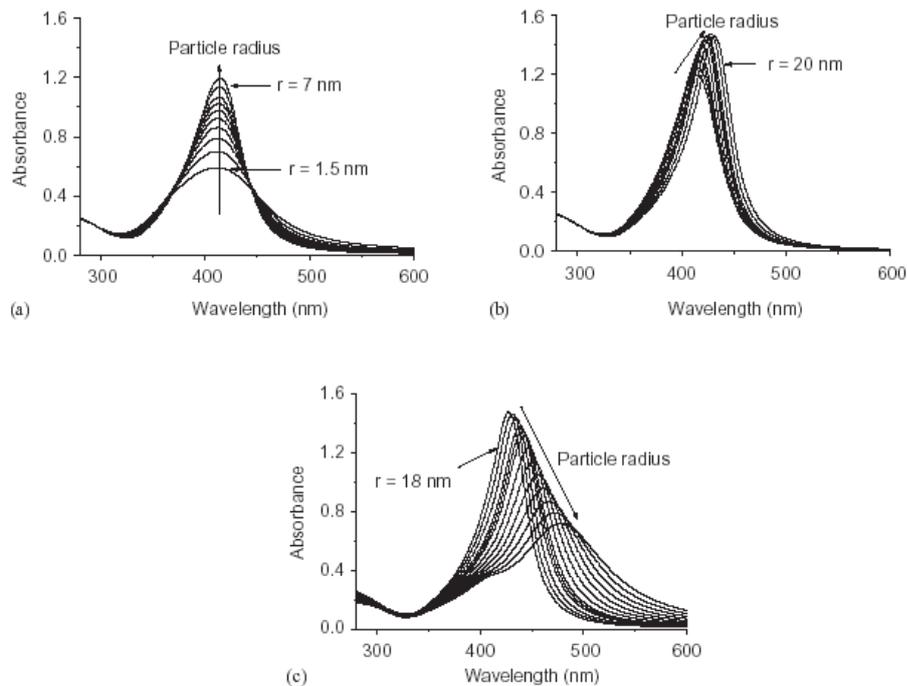


Figura 1.23 - Bande di assorbimento superficiali plasmoniche calcolate per argento colloidale in glicole etilenico per diversi raggi particellari (in nm); (a) $r = 1.5, 2, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 7$; (b) $r = 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 20$; (c) $r = 18, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40$.

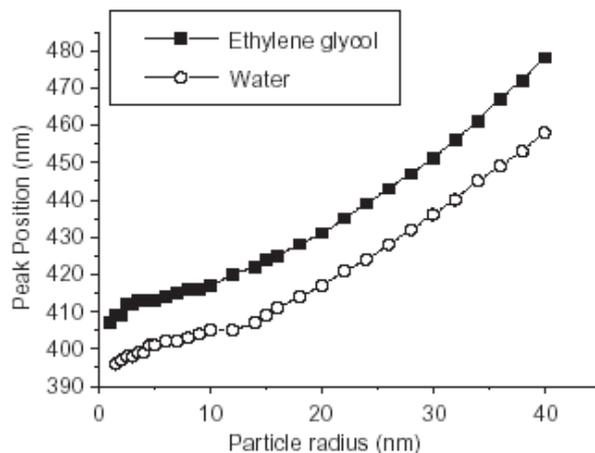


Figura 1.24 - Posizione teorica dei picchi in funzione del raggio particellare.

Sulla base di questi dati possiamo costruire un grafico del red shift dei picchi in funzione del raggio sia per l'acqua che per il glicole etilenico (fig. 1.24).

Possiamo costruire lo stesso tipo di grafico sia per i massimi di assorbimento (fig. 1.25), che per l'ampiezza di banda a metà altezza (fig. 1.26) [19].

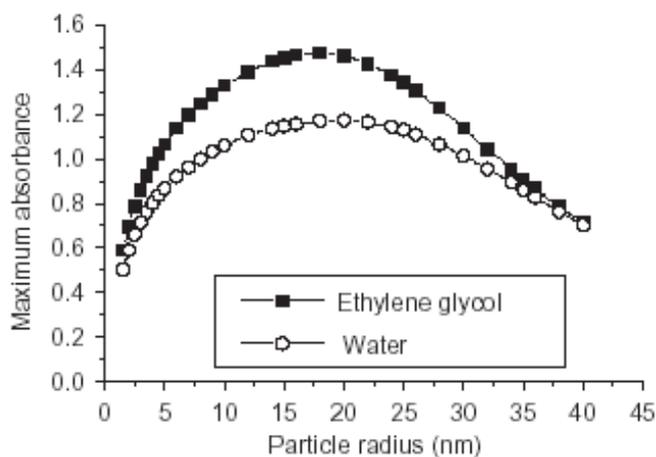


Figura 1.25 - Massimo di assorbanza in funzione del raggio particellare.

Si evince che massimo di assorbanza e ampiezza di banda sono strettamente collegati, e, in generale, vediamo confermati i trend osservati nei grafici precedenti (figg. 1.22-1.23) in maniera più chiara e tangibile.

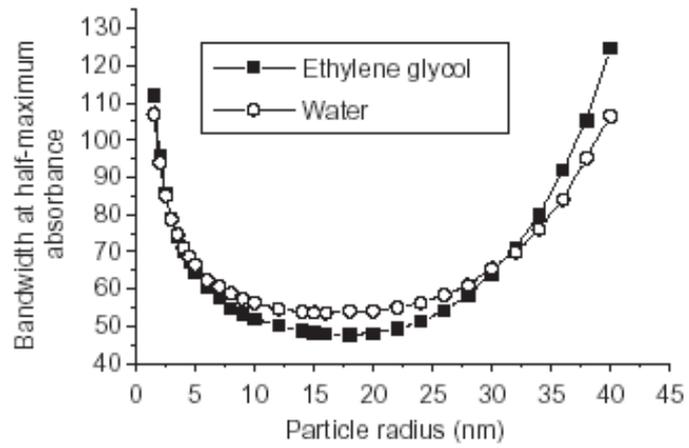


Figura 1.26 - Ampiezza di banda a metà altezza in funzione del raggio particellare.

Bibliografia del Capitolo 1:

- 1) M. Ratner, D. Ratner “Nanotechnology: a gentle introduction to the next big idea”, Ed. Prentice Hall (2003), 4-50.
- 2) C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham “The Chemistry of Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications” Wiley-VCH vol I (2005) 3.
- 3) A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 13226.
- 4) C. N. R. Rao, G. U. Kulkarni, P. J. Thomas, P. P. Edwards ; *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 28.
- 5) K. Rademann, O. D. Radamann, M. Schlauf, V. Even, F. Hensel ; *Phys. Rev. Lett.* 69 (1992) 8679.
- 6) M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Hanson, and J. A. Rodriguez, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4063.
- 7) Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O’Connor, “Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles”, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3893.
- 8) Società Ceramica Italiana “Colore, pigmenti e colorazione in ceramica” Ed. Sala (2003).
- 9) F. Buchanan, R. J. Taylor, J. G. Helliwell ; *British Ceramic Transactions Vol. 97* (1998) No.2.
- 10) A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, P. Mulvaney *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 564.
- 11) P. Mulvaney ; *Langmuir* 12 (1996) 788.
- 12) S. Link, M. A. El-Sayed ; *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 4212.
- 13) A. C. Templeton, J. J. Pietron, R. W. Murray, P. Mulvaney ; *J. Phys. Chem. B* 104 (2004) 564.
- 14) S. Link, M. A. El-Sayed , M. B. Mohamed ; *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 10531.
- 15) D. D. Evanoff Jr., G. Chumanov ; *ChemPhysChem* 6 (2005) 1221.
- 16) P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed ; *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 7238.
- 17) T. Vossmeier et al.; *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 7665.
- 18) C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham ; “The Chemistry of Nanomaterials. Synthesis, Properties and Applications” Wiley-VCH vol. II (2005) 374-378.
- 19) A. Slistan-Grijalva et al.; *Physica E* 27 (2005) 104-112.

CAPITOLO 2

SINTESI DI SOSPENSIONI NANOMETRICHE

2.1 – Introduzione

Le particelle di ossidi e metalli di dimensioni nanometriche hanno acquistato notevole importanza nell'innovazione tecnologica di aree tradizionali come materiali ceramici, catalizzatori, componenti di elettronica.

Il loro contributo permette di migliorare la tecnologia e ampliare il campo di applicazione di questi materiali.

L'interesse del mondo scientifico/industriale verso nanoparticelle metalliche deriva dalle loro numerose possibili applicazioni. Infatti le loro proprietà conduttive, magnetiche, catalitiche e ottiche le rende interessanti per diversi settori: catalitico, elettronico, ceramico, e non solo, nell'imaging biomedicale, nella sensoristica, nei supporti magnetici ecc..

La possibilità di poter modulare le proprietà del materiale regolandone dimensioni, forma od eventuali funzionalizzazioni ha suscitato l'interesse del mondo scientifico nei confronti di questi materiali, nel tentativo di trovare vie di sintesi sempre più versatili e in grado di modulare ad hoc le caratteristiche dei prodotti ottenuti.

Per assicurare proprietà ottimali e riproducibili è necessario un metodo di sintesi che permetta un accurato controllo di forma, dimensioni, composizione e struttura delle particelle nanometriche.

Molti dei principali metodi di sintesi utilizzati tradizionalmente, sol gel e microemulsione, non permettono un completo controllo delle dimensioni finali delle particelle e portano, nel caso di sospensioni, a bassi contenuti di solido.

2.2 - Sintesi in Glicoli

Una valida alternativa ai metodi di sintesi tradizionali è sicuramente rappresentata dalla “Sintesi in Glicoli”, dove il glicole è il mezzo disperdente rappresentato da polialcol altobollente con capacità di dissolvere sali inorganici.

Questo metodo fu brevettato 20 anni fa da F. Fievet [1] come una nuova via per preparare metalli con morfologia controllata. Il metodo consiste nel precipitare un solido, ottenuto scaldando sufficientemente i precursori in un alcol altobollente (es. dietilenglicole, DEG, etilenglicole, EG, polietilenglicole, PEG) con proprietà riducenti.

In seguito, la sintesi in glicoli è stata utilizzata anche per la preparazione di molti materiali, come diversi ossidi, solfuri e fosfati. [2], ottenuti in condizioni sperimentali simili.

La sintesi glicoli può essere schematizzata in 4 fasi principali:

- 1) solubilizzazione dei sali precursori del metallo nel dialcol, scaldato a temperatura fissa e mantenuto sotto agitazione. Eventuale aggiunta di nuclei di metalli nobili nel caso della nucleazione eterogenea;
- 2) aggiunta di una determinata quantità di acqua, solo per la sintesi di ossidi, a seconda del grado di idrolisi desiderato. Dal grado di idrolisi (rapporto molare tra acqua aggiunta e metallo) dipende la tipologia delle particelle che si otterranno: metallo, ossido o idrossido;
- 3) mantenimento del sistema sotto agitazione a temperature comprese tra 100-180°C. In questa fase si possono modulare tempo di reazione e temperatura in funzione delle caratteristiche finali desiderate;
- 4) post trattamenti: sono numerosi e diversi a seconda del tipo di materiale trattato e dalla forma in cui lo si desidera (in sospensione o in polvere).

2.3 - Versatilità della sintesi in Glicoli

La versatilità della sintesi in glicoli è dimostrata da numerosi studi, nei quali si prova come variando simultaneamente o separatamente, parametri quali: composizione del glicole, temperatura di reazione, grado di idrolisi, natura del precursore, tipo di additivo, pH del mezzo e tempo di reazione, si possano ottenere le caratteristiche finali desiderate.

Le proprietà delle particelle nanometriche sono altamente influenzate dalla dimensione delle stesse e lo studio del legame dimensioni-proprietà risulta interessante in vista delle nuove applicazioni nel campo dei materiali avanzati.

E' quindi necessario un metodo di sintesi, come quello in glicole, che permetta di controllare le caratteristiche delle particelle, in termini di dimensioni, forma, composizione e struttura.

Si è dimostrato[3] come la natura dell'anione presente nel sale precursore, giochi un ruolo decisivo nella precipitazione del prodotto.

Scaldando varie tipologie di sali precursori di Co e Zn in DEG (dietilenglicole) o EG (etilenglicole) (concentrazione del metallo 0.05-0.6 M) e aggiungendo quantità crescenti di acqua, dopo la dissoluzione del sale, si è visto che alcuni composti inorganici possono essere preparati solo da precursori come acetati, mentre la natura del materiale che precipita dopo riscaldamento (metallo, ossido o idrossido), dipende dalla quantità di acqua aggiunta.

Per ottenere l'acetato precursore dagli altri sali inorganici e per stabilizzare le sospensioni con effetti elettrostatici, si utilizza una miscela di glicoli e acetato di sodio (concentrazione di acetato $> 10^{-2}$ mol/dm³).

La dimensione media delle particelle metalliche varia con la temperatura di riduzione e con la concentrazione di precursore. Inoltre, per evitare la formazione di fasi intermedie stabili, il precursore può essere aggiunto direttamente al glicole bollente o ad alta temperatura (iniezione in temperatura), così da superare la fase lenta del riscaldamento.

Il processo di sintesi in glicoli è stato utilizzato anche per la creazione di metalli supportati. Fievet et al. preparano catalizzatori monometallici (Pd) e bimetallici (Pd-Ag) supportati con allumina [4]. Recentemente, il metodo è stato oggetto di particolare attenzione grazie alla sua semplicità, versatilità e nonché ai vantaggi apportati nella preparazione di ossidi misti ad elevata purezza. Inoltre, grazie alle

alte temperature che si possono raggiungere ($>150^\circ$), spesso sono ottenuti ossidi con un elevato grado di cristallinità.

2.4 - Preparazione di nanoparticelle metalliche

Nel caso dei metalli, tale metodo risulta efficace per via delle modeste proprietà riducenti del glicole, ma soprattutto per la sua capacità di chelare la particella di metallo, impedendone l'agglomerazione durante la preparazione e quindi favorendo la stabilità della sospensione.

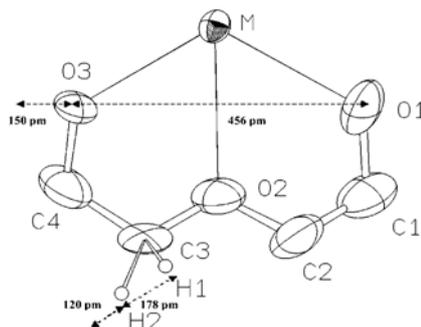


Fig.2.1 – Effetto chelante del DEG sulla particella. I tre ossigeni si legano alla particella

La capacità del solvente di solubilizzare sali inorganici permette di disciogliere i sali precursori del metallo (spesso acetati).

Si è osservato come la solubilità del sale nell'alcol sia correlata alle dimensioni finali delle particelle: a solubilità maggiore corrispondono particelle più grandi.

Inoltre, ai fini dell'ottenimento del metallo, la natura dell'anione del sale precursore non deve, salvo per alcune specie, presentare caratteristiche ossidanti (ad es. nitrati) in contrasto con le proprietà riducenti del solvente stesso.

I materiali metallici, e non solo, ottenuti con questo metodo mostrano composizioni di fase omogenea, bassa dispersione delle misure delle particelle e alta superficie specifica.

Infatti, con la sintesi in glicoli, si possono modulare le proprietà finali delle particelle e preparare sospensioni stabili, monodisperse mono o polimetalliche di cobalto, nickel, rame e metalli nobili (Ag, Au, Ru, Pd, Rh, Pt), le cui dimensioni restano nel campo del submicrometrico o del nanometrico [5-7]. Le nanoparticelle di metalli nobili precipitate in seno al glicole possono essere utilizzate come ulteriori nuclei per la crescita di metalli ferromagnetici nanostrutturati e monodispersi.

2.4.1 - Nucleazione e crescita di nanoparticelle metalliche in glicoli

Nella fase liquida, si possono ottenere particelle con le caratteristiche desiderate mediante il controllo dei processi di nucleazione e crescita [5] e la loro dispersione è raggiunta sia mediante stabilizzazione elettrostatica, sia sterica.

La nucleazione può essere di due tipi.

- 1) *Eterogenea*: fondamentale per la preparazione di sospensioni nanometriche. Prima del riscaldamento si aggiungono al glicole sali di metalli facilmente riducibili, come i metalli nobili, ad esempio. I germi di metallo precipitano alle basse temperature, diventando siti preferenziali per la crescita delle altre specie metalliche che si trovano disciolte nel polialcol sottoforma di ossidi o alcossidi.
- 2) *Omogenea*: non si aggiungono nuclei eterogenei alla soluzione, la nucleazione avviene spontaneamente in seno alla fase liquida, il processo è più lento, porta solo alla formazione di sospensioni micrometriche e non permette di controllare le dimensioni particellari

Da studi condotti sulla formazione di sospensioni nanometriche del bimetallico CoNi [5], utilizzando come agenti nucleanti metalli nobili, si è osservata una dipendenza delle dimensioni finali delle particelle da tre fattori principali: la natura del metallo nobile, la concentrazione del metallo nobile e la concentrazione dei due metalli Co e Ni nella sospensione.

La modificazione di queste tre variabili permette di controllare la fase di nucleazione e di indagare quella di crescita

Non a caso, le particelle nanometriche ottenute, si possono considerare come le fasi iniziali della crescita dei grani metallici. Per questo, la possibilità di riprodurle con dimensioni mirate, nell'intorno nanometrico, associata alla successiva analisi XRD, pone nelle condizioni di avanzare ipotesi sul meccanismo di crescita del grano bimetallico, che a seconda delle dimensioni presenta struttura cristallina e composizione diverse.

2.4.2 –Controllo Morfologico delle Nanoparticelle

Il controllo morfologico delle nanoparticelle permette di ottimizzarne numerose proprietà: elettroniche, ottiche, magnetiche, catalitiche, fondamentali per molteplici campi di applicazione.

Recenti studi condotti dal dipartimento di Scienze dei materiali e di Chimica dell'università di Washington [8], mostrano come sia possibile ottenere un elevato controllo morfologico su nanoparticelle in crescita di Pt (materiale di interesse catalitico) variando opportunamente la quantità di NaNO_3 aggiunto al polialcol. In questo caso H_2PtCl_6 precursore, viene ridotto dal solvente alcolico (etilen glicole) a PtCl_4^{2-} e a Pt^0 a 160°C .

Si è osservato al TEM, (Fig. 2.2), come, all'aumentare del rapporto molare tra NaNO_3 e H_2PtCl_6 , da 0 a 11, evolva la morfologia delle nanoparticelle di Pt passando da una forma sferoidale irregolare a strutture cristalline tetraedriche o ottaedriche con facce ben definite. L'aumento di tale rapporto favorisce inoltre un accrescimento lungo alcune direzioni cristallografiche, producendo prominenze e aumentando la complessità geometrica del cristallo, come è ben schematizzato dalla FFT in figura 2.3.

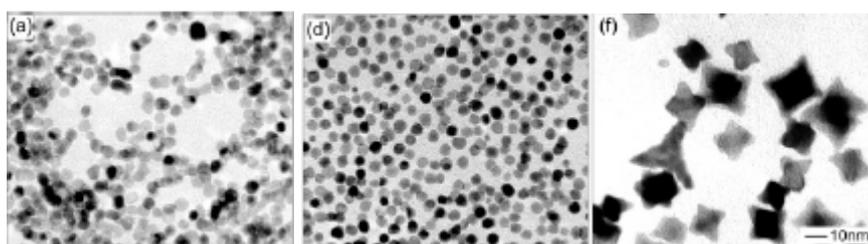


Figura 2.2 – Immagini al TEM di nanoparticelle di Pt sintetizzate con diversi rapporti tra NaNO_3 e H_2PtCl_6 , (a) 0, (d) 3.3, (f) 11.0. La scala 10 nm è valida per tutte le immagini.

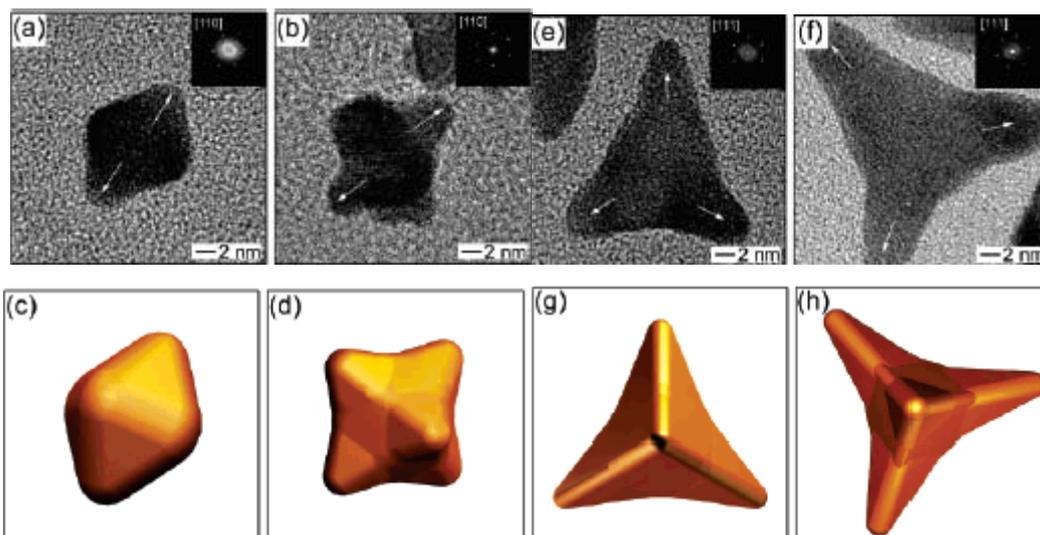


Figura 2.3 - Immagini HRTEM di nanoparticelle di Pt ottenute con rapporto diverso tra NaNO_3 e H_2PtCl_6 , (a,e) 5.5 e (b,f) 11.0. Le altre immagini mostrano l'elaborazione FFT, per evidenziare le direzioni di crescita dei cristalli.

Gli studi spettroscopici, effettuati nel decorso della sintesi, mostrano che il nitrato è ridotto a nitrito da PtCl_4^{2-} nella prima fase della sintesi e il nitrito potrebbe poi formare complessi stabili con entrambe le specie Pt(II) e Pt(IV). Dunque, il processo di riduzione dei precursori di Pt da parte del glicole etilenico viene notevolmente rallentato, questo cambiamento nella cinetica di reazione modifica le direzioni cristallografiche preferenziali di crescita, portando alla formazione di svariate morfologie.

Altri studi [9] mostrano come, sempre in glicoli, sia possibile controllare la morfologia di nanoparticelle di Au e Ag, stabilizzate stericamente da PVP (polivinilpirrolidone) aggiunto nell'ambiente di reazione.

In particolare si è osservato come le microonde utilizzate come mezzo di riscaldamento permettano di ottenere più facilmente, rispetto alle vie di riscaldamento tradizionali, nanoparticelle di forme diverse da quella sferica anisotropa, grazie al riscaldamento preferenziale e puntuale del microonde sugli agenti chelanti, come il PVP che circondano i nuclei in formazione. L'insorgere di hot spots permette così l'accrescimento lungo particolari direzioni cristallografiche (fig. 2.4). [10]

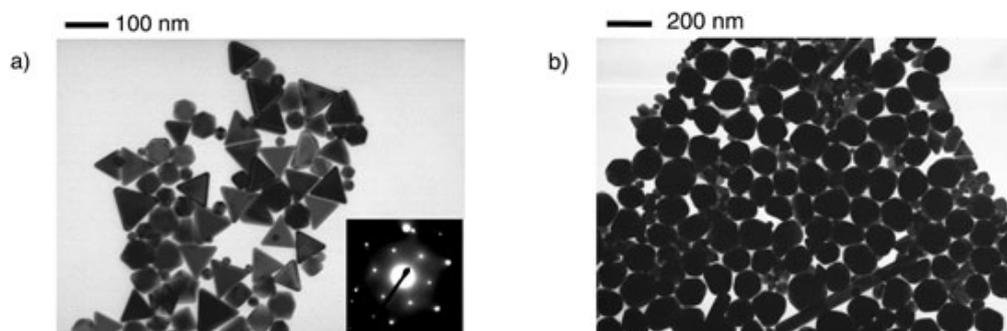


Figura 2.4 – Effetto del riscaldamento MW sulle nanoparticelle di Au. Via MW a) si ottiene una maggiore formazione di particelle sfaccettate rispetto al riscaldamento tradizionale b)

Ancora, via microonde, si sono ottenute particelle tipo piatti di forma poligonale (esagonali, triangolari e quadrati) di 30-90 nm [11] o allungate di tipo rods [12].

Risulta importante controllare la morfologia delle nanoparticelle sintetizzate, poiché a variazioni di forma corrispondono variazioni di proprietà e quindi di applicazione. Nel caso dei metalli nobili, differenze morfologiche sono spesso associate a variazioni di forma delle bande di assorbimento plasmonico. Gli studi riportati da Tsuji [11] evidenziano, soprattutto nei campioni sintetizzati mediante

riscaldamento dielettrico, la presenza di bande di assorbimento UV-Vis con forme particolari (fig 2).

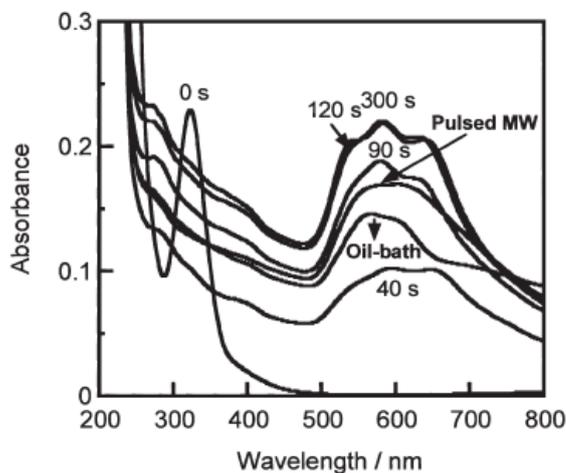


Figura 2.5 – Bande plasmoniche di campioni di oro sintetizzati con riscaldamento tradizionale (*oil bath*) e microonde (*MW*).

In figura 2.5, si osserva infatti, che la soluzione riscaldata tradizionalmente mostra la tipica banda dell'oro nano particellare a 525 nm, mentre per le soluzioni trattate con microonde, si osservano più spalle di assorbimento e il massimo si trova spostata verso maggiori lunghezze d'onda. Tale variazione, confermata dalle osservazioni al TEM, è causata da cambiamenti di forma delle particelle, che da sferiche diventano planari poligonali. Nella soluzione riscaldata con microonde si osserva un maggior numero di particelle poligonali, mentre con il riscaldamento tradizionale è prevalente la morfologia sferica.

Anche sull'argento sono riportati diversi articoli che mostrano come l'effetto del riscaldamento dielettrico sulla sintesi in polioli, promuova l'accrescimento di particelle allungate tipo nanorods. In figura 2.6 si osserva che aumentando il tempo di esposizione alle microonde, a parità di altre condizioni di reazione, si assiste al notevole incremento della densità di nanorods di argento. [13]

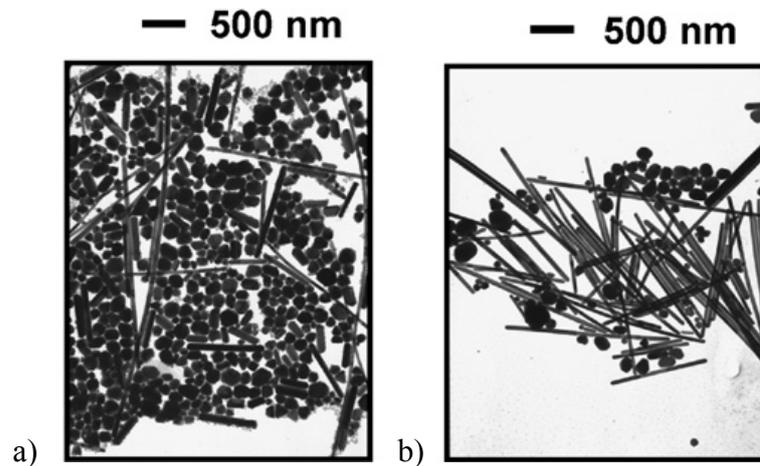


Figura 2.6 – Campioni sintetizzati nelle stesse condizioni ma a diversi tempi di irraggiamento al microonde. a) 1.5 minuti, b) 3 minuti

Un altro parametro in grado di variare la morfologia delle nanoparticelle è l'impiego di additivi in grado di adsorbirsi sulle nanoparticelle in crescita e agire da templanti. Spesso, infatti, vengono utilizzati additivi polimerici o tensioattivi a lunga catena per sintetizzare nanoparticelle allungate.

Uno studio condotto sulla sintesi assistita da microonde di nanorods di oro [12], in presenza di diversi additivi (alkyltrimethylammonio bromuro, C_n TAB $n = 10-16$, acetilpridinio cloruro, C_{16} PC e PVP) ha permesso di osservare una forte dipendenza tra tipo e concentrazione di surfattanti utilizzati e morfologia delle particelle ottenute. Si è visto come la morfologia finale dipenda dalla lunghezza delle catene alchiliche dei surfattanti e dal tipo di gruppo idrofilico.

In figura 2.4 sono riportate immagini di nanoparticelle di argento, sintetizzate in polioli a diversi rapporti molari PVP/Ag, utilizzando un PVP ad alto peso molecolare [14]. Si osserva come diminuendo tale rapporto molare sia favorito l'accrescimento di nanoparticelle allungate, poiché a basse concentrazioni, il polimero circonda totalmente le particelle e favorisce la formazione di geometrie sferiche.

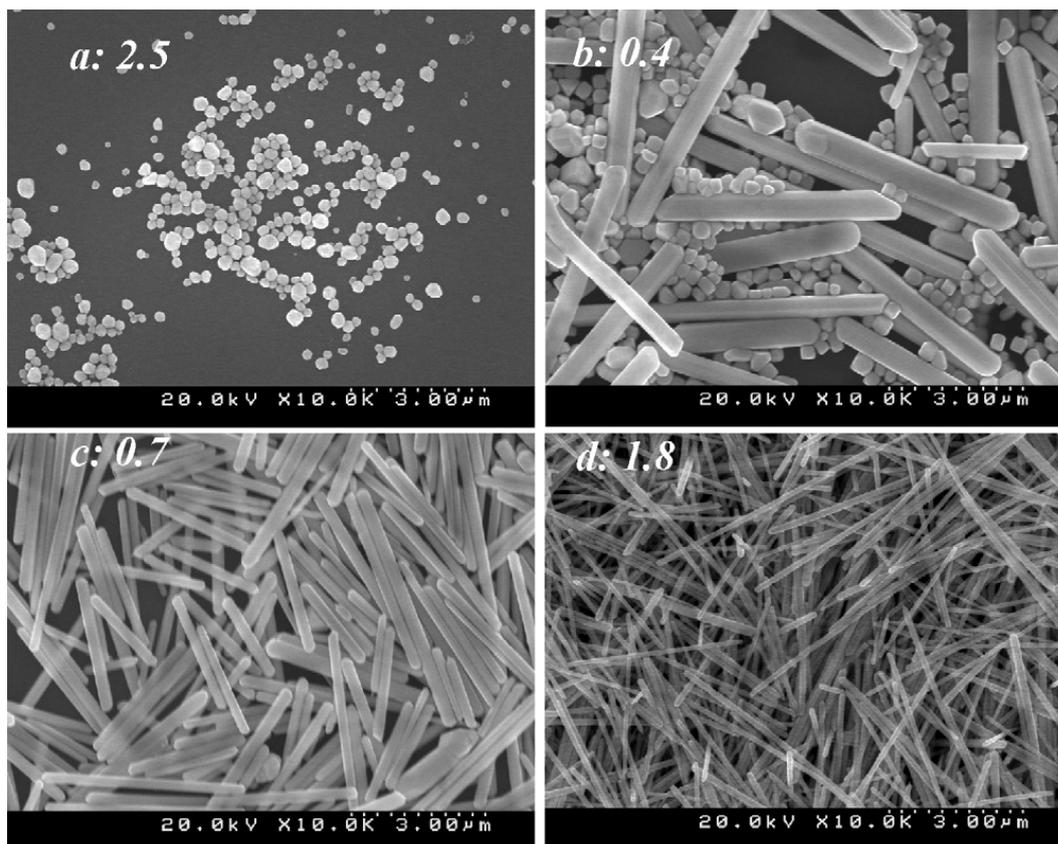


Figura 2.4 – Immagini SEM di rods di argento preparati con rapporti molari PVP/Ag diversi, a)2.5; b) 0.4; c) 0.7; d)1.8.

2.4.3 - Sintesi di nanoparticelle metalliche in acqua

La sintesi di nanoparticelle metalliche può essere effettuata anche in acqua, in presenza di agenti riducenti e additivi complessanti in grado di proteggere dall'aggregazione le nanoparticelle formate. Poiché l'acqua non possiede, come i glicoli, proprietà chelanti, per queste sintesi vengono solitamente utilizzate massicce quantità di polimero protettivo.

Ravendraan [15] riporta la sintesi di nanoparticelle di Ag, stabilizzate da amido solubile, mediante riduzione del precursore AgNO_3 con β -d-glucosio. In questo caso, i numerosi gruppi idrossilici dell'amido facilitano la complessazione degli ioni argento, mentre il legame tra metallo e amido non è eccessivamente forte. Per questa ragione, la protezione/complessazione delle nanoparticelle è facilmente reversibile. La sintesi non prevede l'utilizzo di alcun tipo di solvente organico ed è condotta in atmosfera inerte.

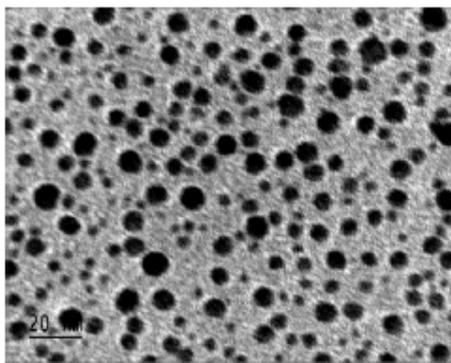


Figura 2.5 – Immagine TEM particelle stabilizzate con amido.

Si ottengono particelle di diametro medio di circa 5 nm e la sospensione ottenuta rimane stabile per almeno due mesi. Le nanoparticelle ottenute hanno dimensioni medie intorno a 5 nm, con un basso PDI, e presentano una forma sferica. Tale isotropia è dovuta alla riduzione dello ione Ag^+ all'interno delle celle nanometriche dell'amido (Fig. 2.5).

Recenti studi testimoniano il ruolo fondamentale e bivalente ricoperto dal polivinilpirrolidone (PVP) nella sintesi di nanometalli in mezzi acquosi, dove è mostrato che il PVP può essere impiegato sia come riducente che come complessante[16-17]. Infatti, il polivinilpirrolidone, polimero polivinilico, solubile in acqua e in alcol, è prevalentemente utilizzato nelle sintesi di nanoparticelle perché è in grado di conferire stabilità sterica alle sospensioni colloidali. Tuttavia, si è osservato come il PVP non agisca solamente come agente stabilizzante, ma anche come agente riducente. A dimostrazione di questo sono state messe a punto reazioni in acqua, che a partire dai sali solubili di metalli di transizione permettono di ottenere idrosols stabili di metalli nobili, con il solo impiego di PVP come reagente.

Si è dimostrato che il ruolo riducente del PVP è causato da due principali motivi:

- **la presenza di gruppi OH terminali**, il cui effetto è stato provato utilizzando PVP con diversi pesi molecolari, osservando come il potere riducente aumenti con minori pesi molecolari, e quindi all'aumentare dei gruppi OH terminali.
- **tendenza all'ossidazione del polimero**, dovuta alla presenza di residui perossidici derivanti dalla stessa sintesi del PVP, che lo rendono facilmente ossidabile con l'aumento della temperatura. La presenza dei cationi metallici della serie di transizione, inoltre, catalizza

l'ossidazione della macromolecola, generando macroradicali.

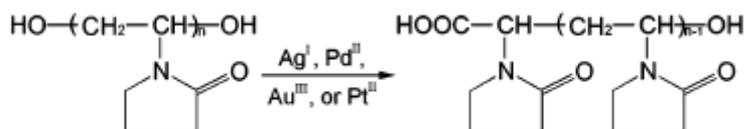


Figura 2.6 – Schema della reazione di ossidazione del PVP.

Il blando potere riducente del PVP può essere utilizzato per controllare le cinetiche di reazione di riduzione e di conseguenza la forma delle nanoparticelle sintetizzate.

In letteratura si riportano sia per oro che per argento sintesi che utilizzando solamente il potere riducente del polimero permettono di ottenere sospensioni stabili in acqua [16].

Nelle sintesi riportate vengono variati i rapporti: unità ripetitive del PVP/concentrazione del precursore metallico, concentrazione del PVP/concentrazione del precursore.

I rapporti PVP/metallo utilizzati sono molto elevati, compresi tra circa 6000 a 20 e sia per oro che per argento aumentando la concentrazione di PVP, diminuiscono le dimensioni delle particelle, aumenta la cinetica di reazione (fig 2.7) , oltre che, come già visto, il carattere isotropo delle particelle ottenute.

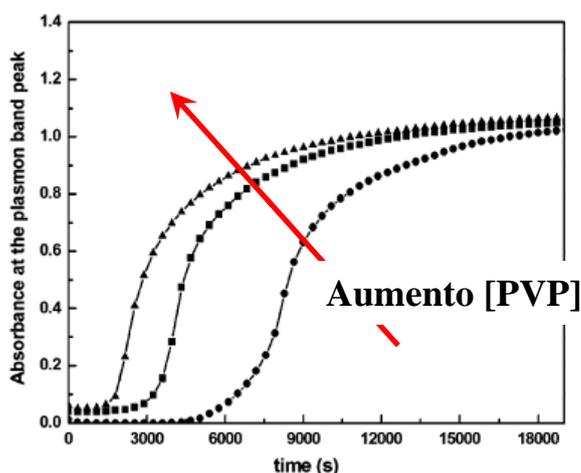


Figura 2.7 – Variazione della banda plasmonica in funzione del tempo, per concentrazioni di PVP crescenti e stessa concentrazione di precursore.

Si osserva (Fig. 2.8) come il rapporto non determini solo variazioni di dimensioni ma anche di forma. Alti R originano particelle sferiche monodisperse, bassi R particelle più grandi, polidisperse e anisotrope.

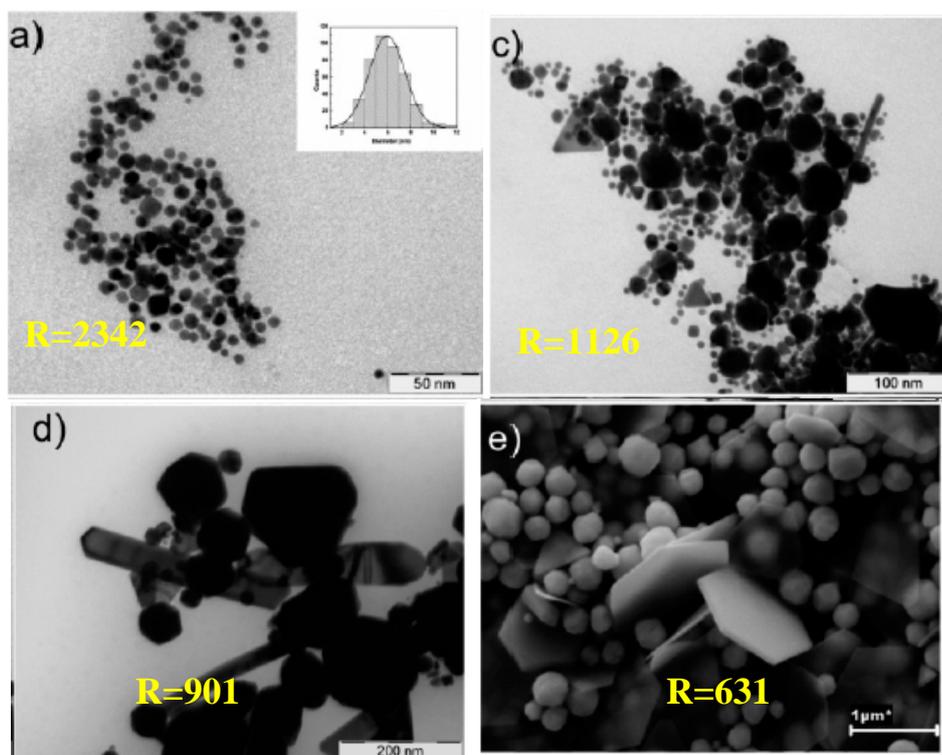


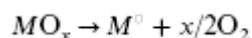
Figura 2.8– Aumentando il rapporto unità ripetitive PVP/concentrazione di precursore aumentino le dimensioni delle particelle e il loro carattere anisotropo

2.4.4 - Approccio termodinamico alla sintesi di nanometalli^[18]

Dal punto di vista elettrochimico, la sintesi in glicoli di metalli consiste nella riduzione di ossidi, idrossidi o sali in un solvente alcolico.

Recenti studi elettrochimici, basati sull'analisi dei potenziali redox in mezzi alcolici, hanno permesso di comprendere meglio i meccanismi di riduzione per la preparazione di metalli nobili (Au, Ag, Pd, Pt).

La riduzione di un ossido MO_x a metallo M^0 si può esprimere come:



Quando la reazione avviene in un alcol, in contemporanea si ha l'ossidazione dell'alcol.

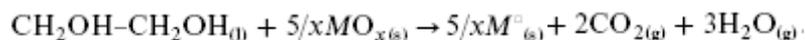
I prodotti di ossidazione dell'alcol, ad esempio dell'etilenglicole (EG), sono noti dalla chimica organica: glicolaldeide, acido glicolico, acido glicossilico, acido ossalico, acido formico e CO_2 .

Tuttavia dalle prove di riduzione di alcuni idrossidi in etilenglicole, si ottengono come maggiori prodotti ossidazione: acetaldeide e diacetile, questo indica la presenza di un diverso meccanismo di reazione multisteps, che varia a seconda del tipo di sale precursore.

Allo stesso modo non si conosce con precisione la natura degli intermedi di riduzione dei precursori metallici.

Quindi, ai fini di rendere possibili valutazioni di tipo termodinamico, si è assunto che il potere riducente dell'alcol sia massimo e che i prodotti di ossidazione siano CO_2 e H_2O .

La riduzione completa del metallo in EG può essere scritta come:



L'energia libera di Gibbs di formazione a 200°C di CO_2 (g), MO_x (s), H_2O (g), EG (l) può essere facilmente calcolata dai dati tabulati. Il ΔG_f per M^0 è considerato uguale a zero ad ogni temperatura. Visto il comportamento azeotropico del sistema acqua-alcol si considera l'acqua formata allo stato liquido e progressivamente vaporizzata vicino al punto di ebollizione dell'alcol.

Il ΔG_{red} della reazione si può calcolare come:

$$\Delta G_{red} = 2\Delta G_f(\text{CO}_2) + 3\Delta G_f(\text{H}_2\text{O}) - 5/x\Delta G_f(\text{MO}_x) - \Delta G_f(\text{EG})$$

Ad esempio, per la riduzione di Ni da NiO a 200°C (con $x=1$) il ΔG_{red} è risultato essere -55kcal/mol .

Sperimentalmente si è verificato che NiO è effettivamente ridotto a Ni^0 dall'EG al punto di ebollizione.

In figura 2.4 sono riportati i valori di ΔG_{red} calcolati per numerosi ossidi, quelli evidenziati sono gli ossidi da cui, sperimentalmente, in alcol, non si ottiene il metallo.

Tutti gli ossidi riducibili presentano un $\Delta G_{red} < 0$, anche se si osservano alcuni ossidi che non vengono ridotti pur avendo un $\Delta G_{red} < 0$.

Occorre tenere presente che si è considerato massimo il potere riducente dell'alcol, assumendo totale la sua ossidazione. Tale approssimazione non influisce sui risultati finali, infatti se dal punto di vista termodinamico non è possibile la riduzione per il massimo potere riducente di EG, non lo sarà nemmeno per le situazioni reali con poteri riducenti intermedi.

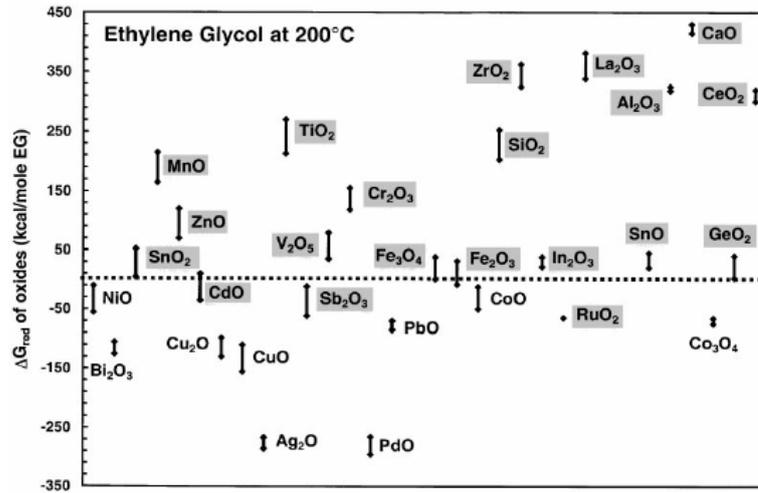


Figura 2.9 - Gli ossidi evidenziati sono quelli non ottenuti sperimentalmente. In ordinata vi è il ΔG_{red} . La freccia a lato di ognuno indica la variabilità del valore, dovuto alle discrepanze tra i diversi valori di ΔG_f tabulati.

E' importante sottolineare come generalmente la formazione del metallo presenti fasi intermedie, come alcossidi o ossidi parzialmente ridotti. Ad esempio la formazione di Cu da CuO è una reazione multistep, che passa da Cu₂O e alcossidi intermedi.

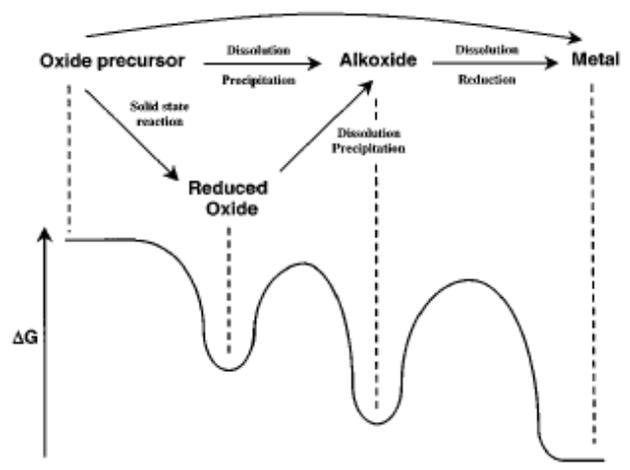


Figura 2.10 - Steps di reazione e fasi intermedie osservabili per reazione di vari ossidi in EG.

Quando il metallo si trova già nel più basso e stabile stato di ossidazione, la formazione di ossidi intermedi o alcossidi è evitata e l'ossido iniziale si trasforma direttamente nel metallo. Dunque il metallo si può formare o direttamente (Ag₂O, PdO, Cu₂O) o dopo precipitazione dell'alcossido (PbO, NiO, CoO).

In genere, quando non si ottiene il metallo o non si osserva alcuna modificazione del precursore (TiO₂, In₂O₃, SiO₂) o solo una sua riduzione parziale (RuO/RuOx) o si ha solamente la precipitazione dell'alcossido.

Dallo schema (Fig.2.11) si deduce che ogni reazione intermedia potrebbe essere rallentata o bloccata dalla solubilità o da impedimenti cinetici. Queste limitazioni sono all'origine della non formazione di Ru, Cd e Sb., tuttavia il loro G_{red} risulta negativo perché si considerano solo gli stati iniziale e finale, senza tenere conto della possibile formazione di fasi intermedie stabili. Ovviamente, per ogni ossido la situazione è specifica, ma si è visto sperimentalmente che talvolta, aggiungere direttamente il precursore metallico all'alcol bollente, evitando la fase lenta di riscaldamento, previene la formazione di fasi intermedie stabili, minimizzando le limitazioni cinetiche.

Come abbassare il ΔG_{red} delle reazioni di riduzione? Negli studi condotti da Larcher e Patrice, si sono effettuati diversi tentativi variando alcuni parametri sperimentali come: temperatura, tipo di alcol e precursore metallico.

2.5 - Preparazione di nanoparticelle di ossido

Nel caso della sintesi degli ossidi, il metodo in glicole, si può considerare come un processo sol-gel condotto ad elevate temperature.

La preparazione di ossidi nanometrici in glicole può essere ottenuta dalla dissoluzione di un opportuno precursore metallico (acetato, alcolato, alogenuro) in DEG o altri polialcoli, e aggiungendo una quantità determinata di acqua. La miscela è rapidamente riscaldata a 180-200°C e ad una certa temperatura precipita l'ossido.

La forza della sintesi via glicole non è tanto la preparazione dei materiali nanometrici in polvere, quanto la possibilità di realizzare sospensioni abbastanza concentrate di solido, contenenti particelle di ossido non agglomerate.

Questo è possibile grazie a due effetti prodotti dal solvente, per esempio dietilenglicole (DEG):

- 1) *effetto chelante*: la superficie delle particelle è ricoperta dal DEG subito dopo formazione. Il DEG, grazie al suo effetto chelante stabilizza le particelle complessandole e limitandone la crescita.
- 2) *effetto sterico*: alla temperatura di reazione di 150-200°C la maggior parte del particelle in crescita dell'idrossido del metallo essendo separate dal poliolo non condensano tra loro, ma in una particella di ossido.

Come per i metalli, il diametro medio delle particelle può essere variato aggiustando la temperatura e la durata della reazione, allo stesso modo si può cambiare la concentrazione del metallo precursore o la quantità di acqua. L'aumento di ciascuno di questi parametri porta ad un aumento delle dimensioni medie delle particelle [19-22].

Il tipo di precursore metallico deve essere scelto attentamente per ciascuna classe di composti in funzione della solubilità nel glicole.

Al di sotto di una certa concentrazione del precursore, non si ha precipitazione per cui, utilizzando determinati composti, si possono ottenere sospensioni colloidali stabili di nanoparticelle non agglomerate, con una concentrazione di solido superiore al 20%.

Le sospensioni, stabili in DEG, possono, ad esempio, essere utilizzate come pigmenti nanometrici interessanti per diverse applicazioni commerciali (coloranti per materiali ceramici, fibre e preparazione di prodotti catalitici o farmaceutici).

2.5.1 - Pigmenti nanometrici

Alcuni tra i pigmenti inorganici di maggiore interesse industriale sono: CoAl_2O_4 (blu), Cr_2O_3 (verde scuro), ZnCo_2O_4 (verde), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rosso), $(\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{Nb}_{0.10})\text{O}_2$ (giallo) e $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Fe})\text{O}_4$ (nero). Le loro aree di applicazione, come già detto, sono varie: dal settore ceramico, alle vernici, agli inchiostri.

I pigmenti inorganici tradizionali sono di solito preparati sottoforma di solfuri alle alte temperature ($>500^\circ\text{C}$) e sono caratterizzati da particelle di grandi dimensioni ($\Phi > 500\text{ nm}$).

L'interesse verso nanosospensioni di pigmenti si è sviluppato solo negli ultimi tempi. Questo perché il colore dei pigmenti è strettamente legato al loro grado di cristallinità. Infatti, il colore è originato da transizioni elettroniche d-d su ioni di metalli di transizione (come avviene per il Co^{2+} in CoAl_2O_4), da trasferimenti di carica (come per $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), o da transizioni tra bande di valenza e bande di conduzione (come per CdS). Per ottenere colori riproducibili è importante stabilizzare la struttura cristallina dei materiali, motivo per il quale i pigmenti vengono tradizionalmente sintetizzati ad alta temperatura. Nel caso della sintesi dei pigmenti nanometrici è evidente l'impossibilità di arrivare ad alte temperature, proprio perché si deve limitare la crescita dei nuclei.

Con il metodo di sintesi in glicole si possono ottenere ossidi nanometrici e cristallini, a temperature al di sotto di 300°C, motivo per cui l'interesse verso alcuni ossidi si è rivolto anche al loro impiego come pigmenti.

Alcuni dei pigmenti preparati e caratterizzati da Feldmann [23] grazie alla sintesi in glicole (Fig.2.11) sono proprio quelli di maggiore utilizzo industriale: CoAl_2O_4 (blu), Cr_2O_3 (verde scuro), ZnCo_2O_4 (verde), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (rosso), $(\text{Ti}_{0.85}\text{Ni}_{0.05}\text{Nb}_{0.10})\text{O}_2$ (giallo) e $\text{Cu}(\text{Cr, Fe})\text{O}_4$ (nero)

Le particelle ottenute sono sferiche, con diametro compreso tra 50 e 100 nm. La procedura di sintesi utilizzata è quella descritta per gli ossidi con temperature che variano da 180° a 240°C.

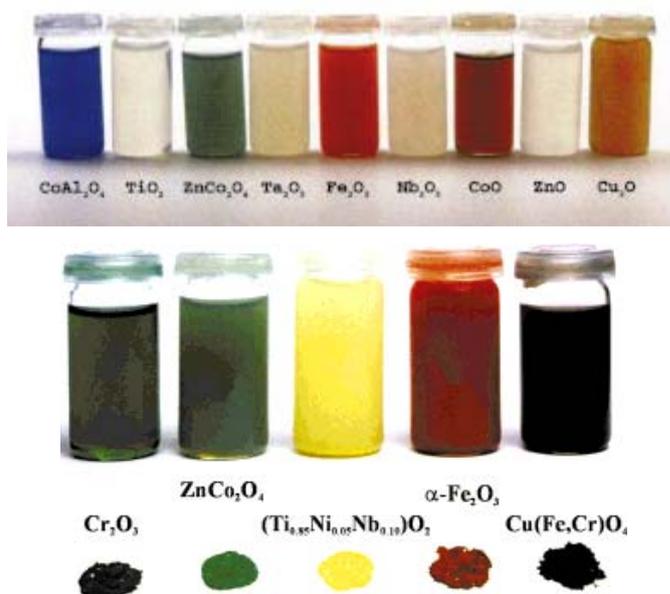


Figura 2.11- Immagini delle sospensioni in DEG di pigmenti nanometrici

La polvere di pigmento puro separata mediante centrifugazione è caratterizzata con XRD, alcuni composti si ottengono già ad alti livelli di cristallizzazione, altri, come CoAl_2O_4 , necessitano di un successivo trattamento di calcinazione, 15 minuti a 600°C, per raggiungere il grado di cristallizzazione ottimale e stabilizzare il colore, che da porpora passa blu. Per l' $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, invece, è importante superare la temperatura di transizione di fase, per evitare la formazione di $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ di colore marrone.

La presenza di nanoparticelle sferiche e regolari è verificata mediante l'analisi al SEM delle polveri di pigmento (fig. 2.12).

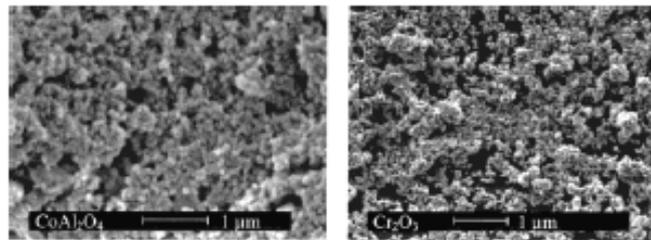


Figura 2.12 – Immagini al SEM di alcune polveri di pigmento: $CoAl_2O_4$ (sx) e Cr_2O_3 (dx)

Il TiO_2 rappresenta senza dubbio il pigmento inorganico più importante a livello industriale, lo si può ottenere nanometrico e monodisperso anche mediante altri metodi di sintesi. Preparato con la sintesi in glicoli si osserva dall’XRD una buona cristallizzazione e al SEM si notano particelle sferiche e monodisperse con dimensioni pari a 60-70 nm (fig. 2.13).

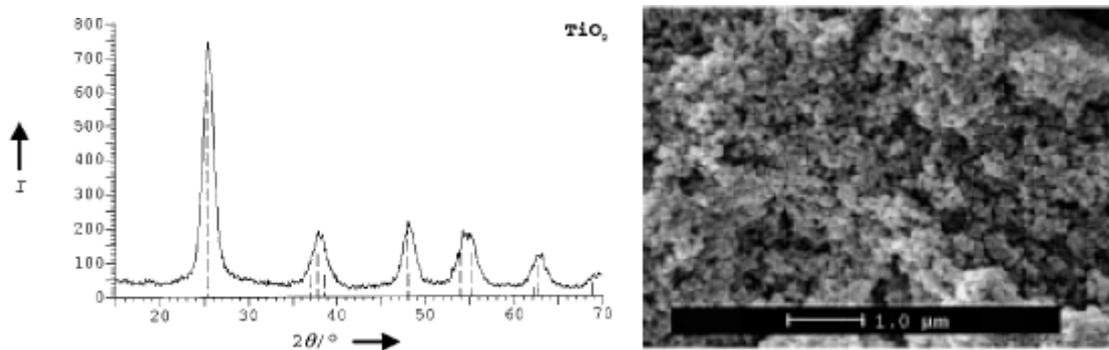


Fig.2.13 – XRD e SEM di TiO_2

In queste condizioni di sintesi si ottiene in forma di anatasio, ma scaldando la polvere per 30 minuti a $650^\circ C$ si ottiene rutilo. Se si mantiene la temperatura al di sotto dei $700^\circ C$ e si limita il tempo di riscaldamento a 30 minuti non si apprezzano variazioni di forma e dimensioni delle particelle.

2.6 – Applicazioni delle nanoparticelle metalliche

2.6.1 - Area ceramica tradizionale: inchiostri ceramici nanometrici

Le sospensioni nanometriche di oro in glicole sono state per la prima volta studiate e sviluppate come inchiostri ceramici nanometrici applicabili mediante tecnologia ink-jet printing dal gruppo Colorobbia S.p.A. L’oro colloidale, la cui sintesi è stata approfondita e implementata mediante microonde durante questo lavoro di tesi, permette di ottenere colorazioni rosso brillante, difficilmente ottenibili con l’impiego dei pigmenti inorganici tradizionali. Le sospensioni di oro

in glicole o in acqua, grazie all'elevata stabilità colloidale e ad alcune proprietà chimico fisiche ottimali (tensione superficiale, viscosità, dimensioni particellari), possono essere applicate con successo come inchiostri alla tecnologia ink-jet printing [24-25].

La stampa a getto d'inchiostro rappresenta la risposta alla necessità sempre crescente di avere materiali decorati, anche in maniera complessa, con alta risoluzione di immagine, buona riproducibilità e bassi costi di produzione. Risoluzione e riproducibilità sono permesse dalla possibilità di generare goccioline stabili di inchiostro che penetrano all'interno del substrato poroso una volta giunte sulla sua superficie.

2.6.2 - Area biomedicale: nanofluidi diagnostici e terapeutici - In particolare l'oro, ma anche l'argento, in forma nanoparticellare sono studiati per applicazioni sia nella diagnosi che nella cura delle cellule tumorali. Infatti diversi studi riportano l'impiego di nanosospensioni di oro o argento come liquidi di contrasto [26-27], talvolta accoppiate a tecniche raman e che rappresentano una valida alternativa ai fluidi a base di coloranti fluorescenti o di semiconduttori (quantum dots). Questa applicazione sfrutta le peculiari proprietà ottiche tipiche delle nanoparticelle dei metalli nobili, caratterizzate da forti assorbimenti nel campo del visibile e causati dal fenomeno di risonanza plasmonica superficiale (SPR). Grazie a tale fenomeno, per esempio, i liquidi a base di nanometalli nobili, non sono soggetti a problemi di perdita del segnale ottico (photobleaching). Presentano, inoltre, altri vantaggi: sono stabili, facilmente sintetizzabili, funzionalizzabili e non tossici. In generale, per tutti i nanometalli nobili, le proprietà ottiche di assorbimento correlate al fenomeno di risonanza plasmonica superficiale dipendono strettamente dalla composizione chimica, dalle dimensioni e dalla forma delle nanoparticelle colloidali, per questo motivo risulta importante poter modificare efficacemente le sintesi in funzione di composizione, dimensioni e forma desiderate. Infatti, per poter impiegare questi materiali come contrasto in tessuti superficiali è necessaria una funzionalizzazione della superficie, in modo che le particelle si leghino specificatamente alle cellule tumorali. Quindi il forte assorbimento nel visibile, tipico di queste nanoparticelle, permette di visualizzare le cellule tumorali mediante alcune tecniche di immagine laser, (tomografia ottica

a radiazione coerente, OCT o microscopia a riflettanza confocale, RCM) (fig. 2.14).

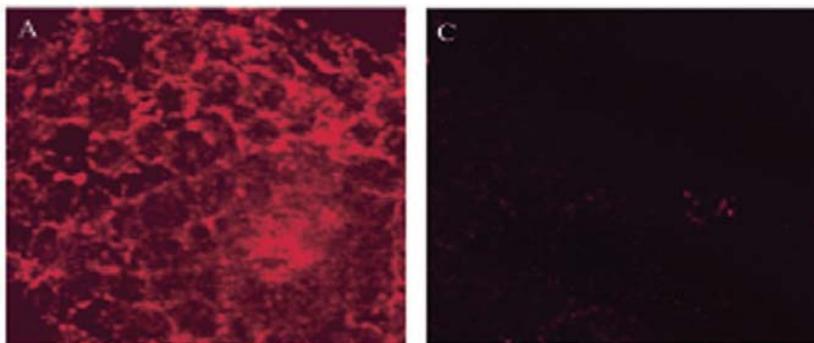


Figura 2.14 – Immagini ottenute in riflettanza confocale laser di nanoparticelle di oro opportunamente funzionalizzate e messe a contatto con a) cellule cancerose; b) cellule non cancerose. Il metallo permette la visualizzazione dei tessuti malati.

Per poter visualizzare tessuti interni e non superficiali, invece, è necessario che le nanoparticelle assorbano la luce nella regione del vicino infrarosso (NIR). In particolare, si osserva lo shift di assorbimento nell'infrarosso in nanoparticelle con forma allungata (tipo rods) o in nanoparticelle funzionalizzate con determinati polimeri o composti inorganici.

Infine, le stesse nanoparticelle di metalli nobili, una volta legate alle cellule tumorali, possono avere effetti terapeutici se irraggiate da luce laser per effetto fototermico (Plasmonic photothermal therapy PPTT) [28-29]. Infatti, l'assorbimento plasmonico genera fenomeni di decadimento non radioattivo, che riscaldano localmente la cellula tumorale, danneggiandola per ipertermia. Anche in questo caso, come nei precedenti, risulta fondamentale poter controllare dimensioni e forma delle nano particelle, proprio per poter variare ad hoc l'assorbimento plasmonico.

Recentemente si è approfondito lo studio di argento nano particellare per applicazioni in campo biomedico più specifico, per esempio, si sono osservate interazioni dell'argento nano particellare con virus come l'HIV [30-31], rilevandone la capacità di inibirlo parzialmente.

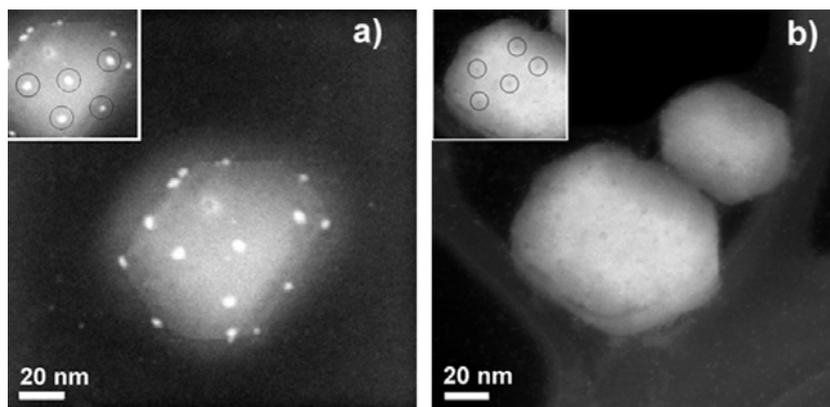


Figura 2.15 – Immagini del virus HIV si osserva: a) l'interazione tra nanoparticelle di argento e virus; rispetto al b) virus in assenza di nanoparticelle metalliche

Altri studi, inoltre, riportano la capacità del nano metallo di distruggere le cellule tumorali [32].

Altre applicazioni che sfruttano le proprietà ottiche tipiche dell'argento nanometrico sono quelle in spettroscopia di superficie Raman [33] nella medicina diagnostica e nell'imaging biologico [34].

2.6.3 - Area biologica: nanofluidi antibatterici - Le nanoparticelle di argento sono ampiamente studiate per le loro proprietà antibatteriche [35-38] e antifungine, in particolare è riportato un aumento dell'effetto antibatterico con la concentrazione del metallo nella sospensione e per dimensioni inferiori a 50 nm [39]. L'effetto antimicrobico dell'argento può essere sfruttato su diverse classi di materiali: protesi (es idrossiapatite caricata con argento), materiali plastici sanitari, epidermide, materiali per uso dentale, acciaio, piastrelle ceramiche, tessuti e anche nel trattamento delle acque [40-49]. Inoltre, dalla letteratura emerge l'esigenza di avere sospensioni stabili nel tempo [50] e ottenute da reagenti biocompatibili [51]. Le proprietà ottiche e biologiche delle nanoparticelle di argento, dipendono principalmente da caratteristiche quali: alta concentrazione, stabilità nel tempo delle sospensioni e controllo delle dimensioni.

Anche per il rame nano particellare sono riportati studi sul suo effetto antibatterico [52-53].

2.6.4 - Area energetica: nanofluidi termici e antiusura

Le ottime proprietà di conducibilità termica, tipiche di sospensioni nanometriche di Cu e Cu_xO , rendono questi materiali utili a impieghi come nanofluidi nell'industria termotecnica e in tutti quei processi che necessitano di fluidi refrigeranti ad alta efficienza di scambio termico, ad esempio nei processi di estrazione di materie prime, negli impianti di raffreddamento industriali, nel condizionamento o nel raffreddamento di componenti della microelettronica. [54-55]. Come le sospensioni di rame, anche quelle di argento possono essere applicate come nanofluidi refrigeranti [56-57].

Un'altra importante applicazione dei nanofluidi metallici è nel settore automobilistico, infatti questi materiali sono attualmente studiati come lubrificanti impiegabili nelle componenti meccaniche in movimento dei motori a scoppio e sono in grado di migliorare le prestazioni, sia in termini di proprietà di scambio termico, sia in termini di proprietà tribologiche delle parti meccaniche [58]. La loro applicazione permetterebbe di conseguenza di abbattere notevolmente i consumi energetici dei motori ad accensione comandata.

I lubrificanti studiati sono prevalentemente particelle solide di dimensioni nanometriche (tipicamente tra 1 e 100 nm di diametro) disperse in fluidi tradizionali (es. acqua, glicole etilenico, oli lubrificanti, ecc.). Questi sistemi devono essere caratterizzati da un'elevata stabilità delle particelle in sospensione, per poter superare il problema della sedimentazione tipico delle sospensioni micrometriche. I materiali studiati sono nanometalli [59] con buone proprietà termiche, come Cu, Ag, Pd, Mo e diversi ossidi, CuO , ZrO_2 , CeO_2 , ZnO , TiO_2 . [60]. La caratteristica principale di queste sospensioni è l'aumento anche consistente della conduttività termica anche per concentrazioni molto basse delle particelle (0.1-2 vol%), cui corrisponde in linea di principio un proporzionale miglioramento delle proprietà di scambio termico. Infatti, le conducibilità termiche dei materiali di cui sono composte le particelle sono anche alcuni ordini di grandezza maggiori di quelle dei fluidi convenzionali. La sospensione di nanoparticelle può inoltre migliorare la viscosità dei liquidi termo vettori e alcune proprietà tribologiche dei pezzi meccanici coinvolti, come il coefficiente di attrito, la resistenza all'usura, la capacità di carico e la resistenza a pressioni elevate.

Bibliografia del Capitolo 2:

- 1) M. Figlarz, F. Fièvet, and J.P. Lagier EP 0113281, US 4539041 (1982).
- 2) C. Feldmann, J. Merikhi, J. Colloidal Interface Sci. 223 (2000) 229.
- 3) L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, F. Villain, J.Sol-Gel Sci.Tech. 26 (2003) 261.
- 4) E. A. Sales, B. Benhamida, Virginie Caizergues, Jean-Pierre Lagier, F. Fievet, F. Bozon-Verduraz, Appl. Catal. A, 172 (1998) 273
- 5) G. Viau, P. Toneguzzo, A. Perrard, O. Acher, F. Fièvet-Vincent and F. Fievet , Scripta Mat. 44 (2001) 2263.
- 6) N. Chakroune, G. Viau, C. Ricolleau, F. Fièvet-Vincent and F. Fievet , J. Mater.Chem. 13 (2003) 312.
- 7) G. Viau, P. Toneguzzo, F. Guillet, E. Bruneton, O. Acher, F. Fièvet-Vincent and F. Fievet , J. Mater. Sci. 35 (2000) 3767.
- 8) T. Herricks, J. Chen, Y.Xia, Nano Letters 4 (2004) 2367
- 9) B. Willey, T. Herricks, Y. Sun, Y. Xia Nano Letters 4 (2004) 1733.
- 10) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, Chem. Eur. J, 11 (2005) 440.
- 11) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, T. Tsuji, Chem. Lett. 32, (2003) 1114.
- 12) M. Tsuji, K. Matsumoto, T. Tsuji, H. Kawazumi, Mater. Lett. 59 (2005) 3856.
- 13) M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, X. Zhang, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 293 (2007) 185.
- 14) J. Jiu, K. Murai, D. Kim, K. Kim, K. Suganuma, Mater. Chem. Phys. 114 (2009) 333.
- 15) P. Raveendran, J. Fu, S. L. Wallen, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003), 13940.
- 16) C. E. Hoppe, M. Lazzari, I. Blanco, M. A. Lopez-Quintela, Langmuir 22 (2006) 7027.
- 17) Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z. Y. Li, Y. Xia, Langmuir 22 (2006) 8563.
- 18) D. Larcher and R. Patrice, J. Solid State Chem. 154 (2000) 405.
- 19) C. Feldmann and H.O. Jungk, Angew. Chem. Int. 40 (2001) 359.
- 20) C. Feldmann, Adv. Funct. Mater. 13 (2) (2003) 101.
- 21) C. Feldmann, J. Merikhi, H. O. Jungk, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1311.
- 22) C. Feldmann, H.O. Jungk, J. Mater. Res. 15 (2000) 2244.
- 23) C. Feldmann, J. Merikhi, J. Colloidal Interface Sci. 223 (2000) 229.
- 24) D. Gardini, M. Dondi, A.L. Costa, F. Matteucci, M. Blosi, C. Galassi, G. Baldi, E. Cinotti, J. Nanosci. Nanotech. 8 (2008) 1979.
- 25) M. Dondi, F. Matteucci, D. Gardini, M. Blosi, A.L. Costa, C. Galassi, G. Baldi, A. Barzanti, E. Cinotti, Adv. Sci. Tech., 51 (2006) 174.

- 26) P. K. Jain, I. H. El Sayed, M. A. El Sayed, *Nanotoday* 2 (2007) 18.
- 27) R. Bjattacharya, P. Mukherjee *Adv. Drug Del. Rev.* 60 (2008) 1289.
- 28) P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed, M. A. El-Sayed, *Plasmonics* 2 (2007) 102.
- 29) E. B. Dickerson et al. *Cancer lett.* 269 (2008) 57.
- 30) J L Elechiguerra et al, *J. Nanobiotech.* 3 (2005) 6.
- 31) R. Wai-Yin Sun et al, *Chem. Commun.* (2005) 5059.
- 32) P Gopinath, S K Gogoi, A Chattopadhyay, S S Ghosh, *Nanotech.* 19 (2008) 75104.
- 33) M Pelton, J Aizpurua, G Bryant, *Laser & Photonics Rev.* 2 (2008) 136.
- 34) T V-Dinh, F Yan, M B Wabuyele *J. Raman Spectrosc* 36 (2005) 640.
- 35) D Lee, R. E. Cohen, M. F. Rubner, *Langmuir* 21 (2005), 9651.
- 36) Pa Sanpui et al, *Int. J. Food Microbiol.* 124 (2008) 142.
- 37) S. Navaladian, B Viswanathan, R. P, Viswanath, T. K. Varadarajan, *Nanoscale Res. Lett.* 2 (2007) 44.
- 38) J. S. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.* 13 (2007) 718.
- 39) K Keuk-Jun et al, *Journal of Microbiology and Biotechnology* 18 (2008) 1482.
- 40) G Gosheger, J Harges, H Ahrens; A Streitburger, H Buerger, M Erren, A Gonsel, F. H Kemper, W Winkelmann, von Eiff. *C. Biomaterials* 25 (2004) 5547.
- 41) U Samuel, J P Guggenbichler, *Int. J. Antimicrob. Agents*, 23S1 (2004) 75
- 42) M E Rupp; T Fitzgerald, N Marion, V Helget, S Puumala, J R Anderson, P D Fey, *Am. J. Infect. Control* 32 (2004) 445.
- 43) A Gauger, M Mempel, A Schekatz, T Schafer, J Ring; D Abeck, *Dermatology* 207 (2003) 15.
- 44) H. J Lee, S H Jeong, *Text. Res. J.* 75 (2005) 551.
- 45) S Ohashi, S Saku, K Yamamoto, *J. Oral. Rehabil.* 31 (2004),364.
- 46) M Strathmann, J Wingender, *Int. J. Antimicrob. Agents* 24 (2004) 36.
- 47) M Bosetti; A Masse; E Tobin, M Cannas, *Biomaterials* 23 (2002) 887.
- 48) W L Chou, D G Yu, M C Yang, *Polym. Adv. Technol.* 16 (2005), 600.
- 49) K S Oh, K J Kim, YK Jeong, YH Choa, *Bioceramics* 15 (2003) 240.
- 50) Yu. A. Krutyakov, A. Yu. Olenin, A. A. Kudrinskii, P. S. Dzhurik, and G. V. Lisichkin *Nanotechnologies in Russia* 3 (2008) 303.
- 51) A Panaeck et al, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16248.
- 52) K. C. Anyaogu, A. V. Fedorov, D. C. Neckers, *Langmuir* 24 (2008) 4340.
- 53) Y. H. Kim et al, *Phys. Chem. B*, 110 (2006), 24923.

- 54) M S Liu, M Ching-Cheng, C Y Tsai, C C Wang, *Int. J. Heat Mass Transf.* 49 (2006) 3028.
- 55) E. Abu-Nada, Z. Masoud, A. Hijazi, *Int. Comm. Heat and Mass Transfer* 35 (2008) 657.
- 56) A K. Singh, V. S. Raykar, *Colloid Polym Sci* 286 (2008)1667.
- 57) M. Chopkar, S. Sudarshan, P. K. Das, I. Manna *Metall. Mater. Trans. A*, 39A (2008) 1535.
- 58) A. H. Battez et al, *Wear* 265 (2008) 422.
- 59) A. Kotnarowski, *Sol. State Phen.* 113 (2006) 393.
- 60) , *Wear* 261 (2006) 256.

CAPITOLO 3

RISCALDAMENTO A MICROONDE

3.1 - Introduzione^[1]

Lo spettro delle microonde si trova in una regione di transizione tra le regione infrarossa e le radiofrequenze, con lunghezze d'onda caratteristiche comprese in un range tra 1 cm e 1 m e con frequenze tra 300 GHz e 300 MHz. Il valore di frequenza maggiormente utilizzato dai sistemi domestici e da laboratorio è pari a 2.45 GHz.

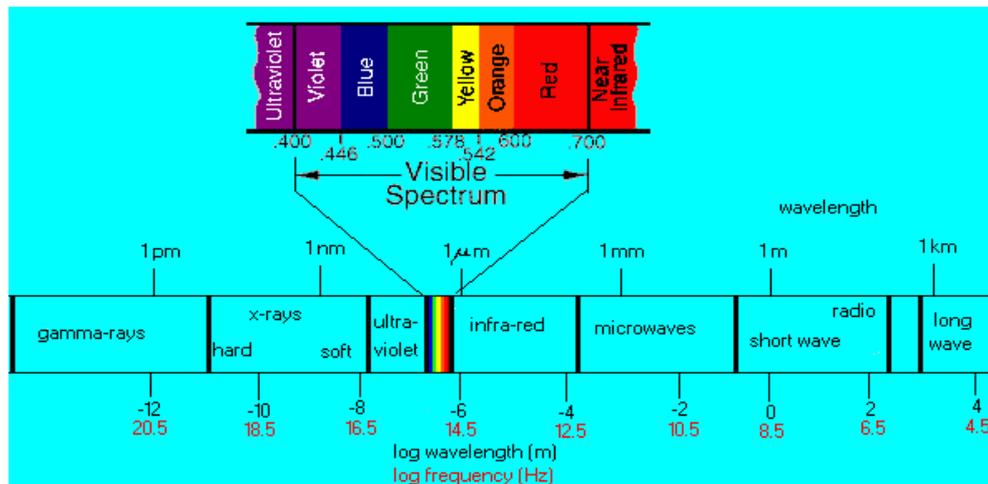


Figura 3.1 - Spettro elettromagnetico

Il riscaldamento microonde sfrutta la capacità di alcuni materiali (liquidi e solidi) di trasformare l'energia elettromagnetica in calore e scaldarsi in maniera uniforme senza presentare gradienti di temperatura. Il riscaldamento indotto dalle microonde dipende dalle proprietà dielettriche ed elettriche dei materiali, conoscendo le quali è possibile ottimizzare le condizioni di interazione microonde-materia e sfruttare la selettività del riscaldamento.

Da un punto di vista puramente storico il primo dispositivo per generare microonde, ad una ben precisa frequenza, fu sviluppato durante la seconda guerra mondiale all'Università di Birmingham, nell'ambito delle ricerche belliche sul radar. Anche se la possibilità dell'utilizzo del microonde per la cottura di alimenti fu già intuita nei primi anni cinquanta, solamente negli anni settanta si è verificata

la diffusione su ampia scala dei dispositivi domestici per la cottura, basati sull'utilizzo di tale tecnologia. E', infatti, da questo periodo che si rendono disponibili, anche ai laboratori chimici, i primi forni a basso costo.

Attualmente numerosi sono i settori di applicazione delle microonde, si possono elencare: industria alimentare, chimica organica, materiali polimerici, materiali metallici, telecomunicazioni, microelettronica, medicale e chimica organica.

Il primo settore del campo chimico dove il riscaldamento dielettrico ha trovato impiego è stato quello delle sintesi organiche, poiché consente di accelerare i tempi di riscaldamento, risparmiando anche energia rispetto ai sistemi tradizionali.

Le microonde possono essere trasmesse mediante tubi metallici cavi e focalizzate attraverso antenne e come li raggi di luce, cambiano direzione passando da un dielettrico ad un altro.

Sulla base del comportamento all'irraggiamento di microonde, la materia si può suddividere in tre classi.

- Riflettori di microonde: tipicamente i metalli "bulk" e le loro leghe, come l'ottone ad esempio, che quindi sono ottimi per realizzare i sistemi di riscaldamento in quanto non disperdono la radiazione
- Materiali trasparenti alle microonde: quarzo, zirconia, i vetri e i ceramici in generale (senza elementi di transizione al loro interno), teflon; spesso sono impiegati come supporti per i contenitori per i forni a microonde, sia per uso domestico che da laboratorio
- Assorbitori di microonde: sono i materiali che quindi interagiscono con le microonde e ne subiscono l'azione irraggiante, scaldandosi rapidamente; questi appartengono alla classe dei dielettrici.

Un materiale dielettrico contiene dipoli permanenti o indotti, che agiscono da condensatori, se posti tra due elettrodi. A livello molecolare la polarizzazione coinvolge sia la distorsione della distribuzione della nuvola elettronica all'interno della molecola, che la rotazione fisica dei dipoli molecolari: questi ultimi sono particolarmente importanti ai fini del riscaldamento dielettrico da microonde.

3.2 - Meccanismi di conversione dell'energia elettromagnetica in calore^[1]

La principale connessione tra energia, frequenza, lunghezza d'onda e frequenza angolare è data dall'equazione:

$$E = \hbar\omega = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

L'energia fornita dalle microonde, alla frequenza più utilizzata (2.45GHz) è pari a 0.00001 eV. Considerando i valori di energia corrispondenti ai più diffusi legami chimici (Tabella 3.1) e a quella del moto browniano, si osserva che le microonde non possiedono sufficiente energia né per rompere legami, né per produrre moti browniani e indurre reazioni chimiche.

	Moto Browniani	Legame idrogeno	Legame covalente	Legame ionico
Energia (eV)	0.017 (200K)	0.04	4.5 (C-H); 3.82 (C-C)	7.6
Energia (kJ/mol)	1.64	3.8-42	435 (C-H); 368 (C-C)	730

Tabella 3.1 – Energie corrispondenti al moto Browniano e ad alcuni legami chimici

La risposta di alcuni materiali alle microonde dipende dalla loro capacità di trasformare l'energia elettromagnetica in calore.

Un'onda elettromagnetica è un'oscillazione del campo elettromagnetico che si propaga nello spazio con velocità finita; in ogni punto dello spazio, l'interazione tra onde elettromagnetiche e materia è quantificata da due grandezze fisiche complesse: la permittività dielettrica e la suscettibilità magnetica.

La componente elettrica delle onde elettromagnetiche può generare correnti di cariche libere (conduzione elettrica che può essere di origine elettronica o ionica) e indurre la riorganizzazione di cariche legate (momenti di dipolo), mentre la componente magnetica può originare strutture nei momenti magnetici. La locale riorganizzazione di cariche libere e legate è l'origine fisica dei fenomeni di polarizzazione.

I due principali fenomeni di polarizzazione indotti dall'interazione onda elettromagnetica-dielettrico sono l'accumulo di energia elettromagnetica nel mezzo irradiato e la conversione in energia termica, in relazione alla frequenza di irradiazione. Tali fenomeni di interazione onda-materia, sono espressi dalla permittività dielettrica complessa relativa al materiale, ϵ^* . Essa è una proprietà che

descrive la capacità della materia di immagazzinare carica (o di essere polarizzata da un campo elettrico).

La costante dielettrica o permittività relativa (ϵ'), è una misura della permittività del materiale confrontata a quella del vuoto, ϵ_0 :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_0 \epsilon_r' - i\epsilon_0 \epsilon_r''$$

Dove:

ϵ_0 = permittività dielettrica del vuoto,

ϵ' e ϵ'' = parti reale ed immaginaria della permittività dielettrica complessa

ϵ_r' e ϵ_r'' = parti reale ed immaginaria della permittività dielettrica complessa relativa.

La tendenza del materiale ad essere polarizzato e ad accumulare energia è espressa dalla parte reale, mentre l'efficienza con cui tende a convertire l'energia in calore è espressa dalla parte immaginaria, detta anche fattore di perdita dielettrica..

Si possono distinguere tre tipologie di perdite di energia dell'onda, dissipate nella materia sotto forma di calore:

- Perdita per Conduzione (effetto Joule)
- Perdita Dielettrica
- Perdita Magnetica

3.3 - Perdita per Conduzione

La perdita per effetto Joule si manifesta nei materiali conduttori o anche nei materiali dielettrici, a causa dell'eventuale presenza di impurità di natura ionica che determinano una debole conducibilità. Il moto delle cariche elettriche provocato dall'azione del campo elettrico, costituisce la corrente elettrica. Le collisioni di elettroni/ioni carichi determinano effetti di attrito che originano la formazione di calore (effetto Joule). Questo fenomeno è usato industrialmente per il riscaldamento dei materiali conduttori (forni ad induzione). Ha un'importanza secondaria nel riscaldamento ad alta conducibilità, anzi conducibilità elevate sono di ostacolo al riscaldamento microonde (metalli).

3.4 - Perdita Dielettrica

I composti dielettrici polari sono costituiti da molecole asimmetriche che si comportano come una coppia di cariche puntiformi di segno opposto, separate da una certa distanza, dipoli. Sotto l'azione di un campo i dipoli si allineano, mentre in assenza di tale campo (fig. 3.3 a), a causa degli urti molecolari e dell'agitazione termica i dipoli sono orientati in maniera del tutto casuale [2-3]. Quando invece il campo è presente, l'orientamento (polarizzazione) è tanto più rigido quanto più intenso è il campo (fig 3.3 b).

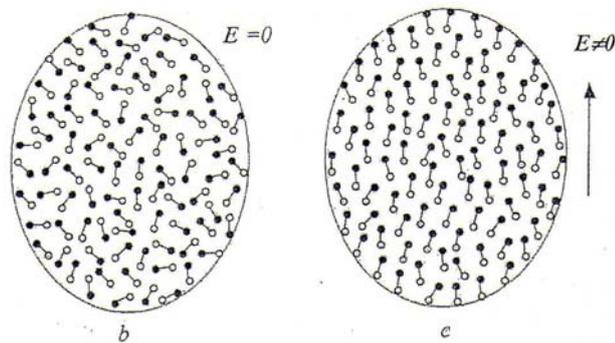


Figura 3.3 - Polarizzazione di un dielettrico polare, a) in assenza di campo i dipoli sono orientati in maniera casuale; b) in presenza di campo si osserva l'orientamento dei dipoli.

Poiché in un'onda il campo oscilla cambiando periodicamente orientamento, anche la polarizzazione cambia con la stessa frequenza e i dipoli sono costretti a ruotare scambiando energia con l'onda e attraverso le collisioni, parte dell'energia è trasferita al moto di agitazione termica, con generazione di calore.

Il fenomeno di perdita dielettrica ha come massima intensità la banda delle microonde (0.8-3GHz). Per basse frequenze il fenomeno tende a svanire, mentre per frequenze crescenti l'inerzia della molecola provoca uno sfasamento della rotazione rispetto alle variazioni di campo, fino a rendere trascurabile la polarizzazione [4].

E' possibile scaldare con le microonde anche sostanze non polari: l'azione del campo elettrico è in grado di produrre dipoli indotti attraverso la deformazione delle strutture atomiche.

Un meccanismo di polarizzazione elettrica presente in tutti i materiali e diverso da quello per orientamento, consiste nella creazione di momenti di dipolo indotti dall'azione del campo elettrico, attraverso la deformazione che le forze elettriche

generano nelle strutture atomiche. I dipoli così creati sono allineati col campo elettrico e causano la polarizzazione del materiale

3.5 - Perdita Magnetica

Tale fenomeno interessa i materiali magnetici, come Fe, Co, Ni e loro ossidi ed è causato dall'orientamento che il campo magnetico induce sugli assi di rotazione degli elettroni presenti negli atomi di questi composti. La perdita magnetica si manifesta in presenza di campi oscillanti, ma a frequenze inferiori rispetto a quelle delle microonde, per questo la perdita magnetica ha un'importanza secondaria nel campo delle microonde.

La perdita dielettrica risulta essere il meccanismo principale coinvolto nel riscaldamento a microonde, per questa ragione sono i composti polari quelli ideali al riscaldamento dielettrico. I materiali non polari possono essere comunque riscaldati mediante l'introduzione di impurezze che aumentano le perdite dielettriche.

3.6 - Le proprietà dielettriche dei materiali ^[3-4]

Come visto in , la permittività dielettrica complessa relativa è la grandezza che permette di valutare il meccanismo di riorientazione dipolare tenendo conto sia del campo elettrico associato alle microonde, sia della polarizzazione dielettrica.

La permittività dielettrica complessa dipende dalla frequenza, e per un liquido polare, generalmente mostra un marcato decremento con il crescere della frequenza elettromagnetica, infatti, quando i dipoli non riescono più ad allinearsi alle oscillazioni sempre più veloci del campo elettrico la permittività crolla e la sostanza assume sempre più un comportamento apolare.

Come già affermato, il fattore di perdita dielettrica ϵ'' riflette la conduttanza del materiale (in altre parole è una misura dell'efficienza con la quale l'energia assorbita viene convertita in calore). Secondo l'interpretazione di Debye il trasferimento di energia non si manifesta come proprietà di una singola molecola, ma come il risultato di un fenomeno "bulk" Secondo Debye, il calore è generato dalle forze di attrito tra le molecole polari la cui velocità rotazionale è incrementata dall'azione delle microonde e delle molecole vicine.

L'espressione di Debye per ϵ^* è la seguente:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \left[\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] - \left[\frac{i(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \right]$$

ε_s = costante dielettrica relativa in un campo statico

ε_∞ = costante dielettrica relativa in un campo ad altissima frequenza

ω = pulsazione associata al dipolo oscillante

i = intensità di corrente [A]

τ = tempo [s]

Il modello di Debye fu sviluppato per soluzioni di elettroliti, per questo non è immediatamente generalizzabile a materiali solidi.

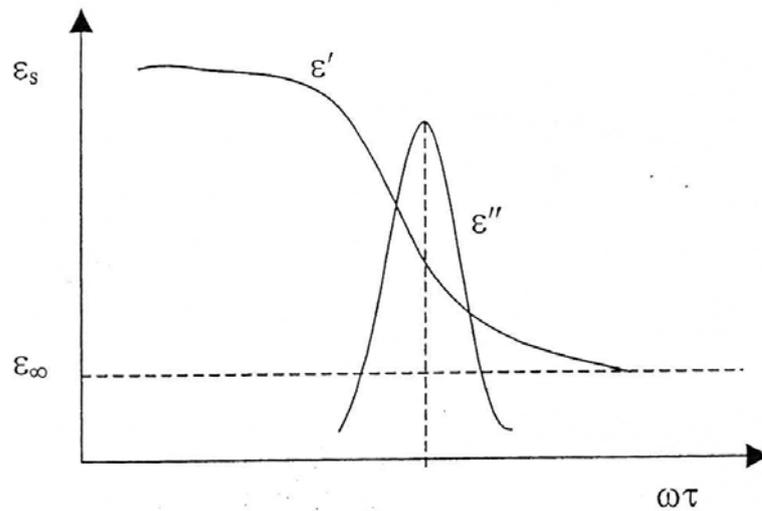


Figura 3.4 - Rilassamento elettromagnetico secondo Debye.

Il grafico in figura 3.4 presenta l'andamento delle costanti, ε' e ε'' , in funzione della frequenza dell'onda applicata. Si osserva che a basse frequenze ε' raggiunge il suo valore massimo, poichè i dipoli possono orientarsi seguendo facilmente le variazioni del campo elettrico e tutta l'energia del campo viene accumulata nel materiale in forma elettrostatica..

Aumentando la frequenza, invece, i dipoli non riescono a seguire le variazioni del campo, la polarizzazione diminuisce e si genera uno sfasamento tra onda e risposta del dipolo. I dipoli si limitano a vibrare intorno alla loro posizione di equilibrio, ε' diminuisce, mentre ε'' raggiunge il valore massimo. Sono queste le condizioni in cui l'energia del campo viene quasi interamente dissipata nel materiale sotto forma di calore.

3.7 - Teoria del doppio pozzo energetico^[3-4]

In un dipolo la transizione tra due posizioni di equilibrio equiprobabili è separata da una barriera di potenziale; il campo elettrico applicato distorce l'andamento dell'energia potenziale dalla sua condizione di simmetria iniziale, inducendo un decadimento dei dipoli dallo stato iniziale a quello finale.

Considerando il numero di dipoli che decadono è possibile risalire alla polarizzazione e, quindi, alla densità di corrente totale, da questa si ricavano i due termini ϵ' e ϵ'' , secondo una legge simile a quella di Debye:

$$\tau = \frac{e^{\left(\frac{U_a}{kT}\right)} [\epsilon_s + 2]}{\nu [\epsilon_\infty + 2]}$$

$1/\nu$ = tempo necessario per un singolo decadimento [s]

U_a = differenza di energia potenziale tra i due livelli di un dipolo permanente [J]

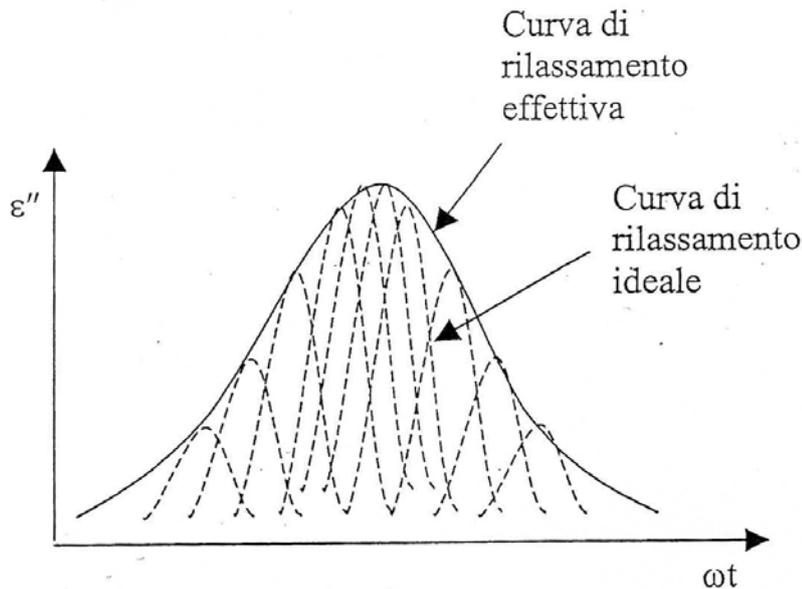


Figura 3.5 - Rilassamento alla Debye multiplo.

Introducendo una relazione tra l'energia di attivazione e il tempo di decadimento, l'espressione del tempo di rilassamento permette l'estensione della teoria di Debye ai solidi dielettrici. Poiché ogni dipolo dispone di più transizioni possibili (ognuna con una sua energia di attivazione ed un suo tempo di decadimento), il diagramma precedente (fig. 3.4) si trasforma in una campana più ampia (fig. 3.5), risultato dell'involuppo di varie curve e ognuna relativa ad una diversa transizione.

Attraverso la conoscenza dei valori di ϵ' e ϵ'' è possibile prevedere il tipo di interazione con il campo elettromagnetico del materiale preso in esame, entrambi i termini variano con la frequenza e la direzione del campo, con la temperatura e la densità.

Tangent loss: si definisce tangente di perdita o tangent loss ($\tan \delta$), il rapporto tra la perdita dielettrica e la costante dielettrica relativa (ϵ''/ϵ').

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

La tangent loss indica la capacità del materiale di convertire l'energia elettromagnetica in calore ad una data frequenza e temperatura.

3.8 - Penetrazione delle onde elettromagnetiche nella materia

La potenza dissipata nel riscaldamento a microonde è direttamente proporzionale alla densità di corrente in fase con il campo elettrico e al campo stesso; la generazione di alte densità di potenza richiede una sufficiente intensità del campo elettrico, oltre che un adeguato valore di ϵ'' , per questo motivo è necessario che l'onda elettromagnetica penetri efficacemente nel materiale.

La densità di potenza elettromagnetica dissipata è uguale alla densità della potenza termica sviluppata nel materiale.

$$W_{diss} = 2\pi\nu\epsilon_0\epsilon'' E^2 / 4 \quad [\text{W/m}^3]$$

W_{diss} = potenza termica sviluppata nel materiale [W]

ν = frequenza [1/s]

ϵ_0 = costante dielettrica nel vuoto (8.86×10^{-12} F/m)

ϵ'' = fattore di perdita dielettrica, cioè la quantità di energia elettromagnetica dissipata nel materiale nell'unità di tempo e di volume; dipende dalla perdita dielettrica e anche da quella per conduzione.

E = valore di picco del campo elettrico

Nel caso semplice di un'onda elettromagnetica che incide su una superficie piana di un materiale, si hanno due effetti:

Riflessione: l'onda viene riflessa e al di là della superficie, per cui solo una parte dell'energia incidente penetra nel materiale

Attenuazione: l'onda trasmessa nel materiale si propaga verso l'interno cedendo energia al materiale, diminuendo l'intensità.

Il rapporto tra potenza riflessa e quella incidente è tanto maggiore quanto più sono elevati i valori di ϵ' e ϵ'' (tabella 3.2); per questo motivo la riflessione delle superfici metalliche è pressoché totale, e solo una piccola frazione dell'energia incidente è trasmessa all'interno del materiale; pertanto a causa della forte riflessione i metalli si comportano come specchi e non sono adatti al riscaldamento a microonde.

L'onda trasmessa nel materiale si attenua e la sua intensità decresce con legge esponenziale al crescere della distanza dalla superficie; l'attenuazione dipende dalla lunghezza d'onda (λ) e dalla tangente di perdita (δ), grandezze correlate a ϵ' e ϵ'' dalle seguenti relazioni:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon'}} \quad \tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

$\lambda_0 =$ lunghezza d'onda nell'aria alla frequenza considerata = $3 \times 10^8 / f_{\text{Hz}}$ [m])

	Solvent	Boiling Point (°C)	Dielectric Costant (ε')	Dielectric Loss (ε'')	Loss angle tanδ
1	DMSO	189	45	37.125	0.825
2	Ethanol	78	24.3	22.866	0.941
3	Methanol	65	32.6	21.438	0.659
4	1-Propanol	97	20.1	15.216	0.757
5	2-Propanol	82	18.3	14.622	0.799
6	Water	100	80.4	9.899	0.123
7	1-butanol	118	17.1	9.764	0.571
8	Isobutanol	108	15.8	8.248	0.522
9	DMF	153	37.7	6.070	0.161
10	Acetonitrile	82	37.5	2.325	0.062
11	1,2-Dichloromethane	83	10.4	1.321	0.127
12	Acetone	56	20.7	1.118	0.054
13	Chloroform	61	4.8	0.437	0.091
14	Dichloromethane	40	9.1	0.382	0.042
15	Ethyl Acetate	77	6	0.354	0.059
16	THF	66	7.4	0.348	0.047
17	Toluene	111	2.4	0.096	0.040

Tabella 3.2 - Valori di costante dielettrica e di tang loss dei più comuni solventi.

La penetrazione dell'onda può essere valutata considerando la distanza d alla quale la densità della potenza dissipata si riduce alla metà del valore di superficie; per valori di $\tan(\delta)$ minori dell'ordine 10^{-1} tale distanza è data da:

$$d \approx \frac{0.11 \lambda}{\tan \delta}$$

La densità della potenza termica sviluppata decresce con la profondità (fig. 3.7); i materiali a bassa tangente di perdita, in cui $d \gg \lambda$, attenuano poco l'onda e quindi sono trasparenti alla radiazione elettromagnetica, in questi materiali il valore di ϵ'' è molto piccolo e la densità di potenza termica sviluppata è trascurabile, questi materiali non sono adatti al riscaldamento a microonde.

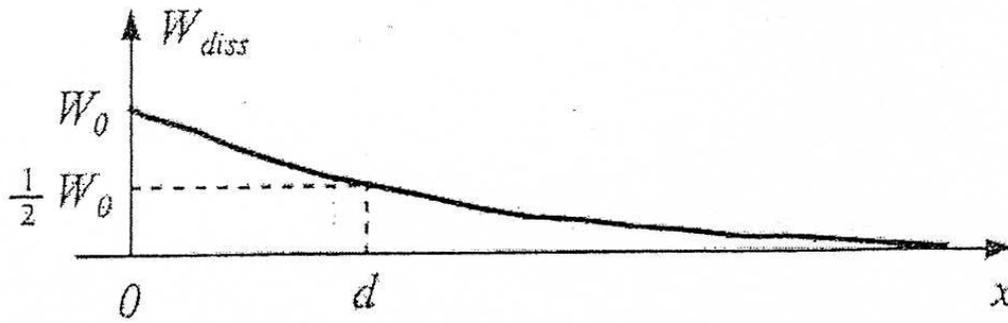


Figura 3.7 - Grafico dell'andamento della potenza termica in sviluppata in funzione della distanza dalla superficie.

Viceversa, nei materiali ad elevata tangente di perdita, in cui $d < \lambda$, l'onda si attenua fortemente e il riscaldamento è localizzato vicino alla superficie, in uno strato dell'ordine delle dimensioni di d ; a causa dell'elevato valore di ϵ'' si ha intenso sviluppo di calore; questi materiali si scaldano velocemente, ed in maniera uniforme se le dimensioni sono minori di d .

3.9 - Effetti termici e non-termici delle microonde ^[1]

L'effetto di superiscaldamento, che si verifica riscaldando un liquido al microonde, fa sì che il punto di ebollizione aumenti di parecchi gradi al di sopra dei valori convenzionali. In un solvente puro, tale effetto permane fino a che l'applicazione delle microonde si mantiene continua.

Per esempio (tab. 3.3) l'acqua raggiunge i 105°C prima di bollire, l'acetone invece arriva a 107°C, ben 26° in più del punto di ebollizione tradizionale; il fenomeno può essere spiegato dal modo differente in cui viene fornita energia al sistema. Il trasferimento di calore "tradizionale" per conduzione è soggetto alle imperfezioni dei mezzi (strumenti riscaldanti, recipienti), grazie a queste discontinuità le bolle si formano prima; le pareti di una beuta ad esempio sono a diretto contatto con il mantello riscaldante o il bagno di olio e l'ebollizione si manifesta prima che nel riscaldamento a microonde proprio perché si innesca precocemente a partire dalle imperfezioni del recipiente.

Il riscaldamento a microonde invece interessa prima il "bulk" del solvente, dove i punti di nucleazione sono assenti, e quindi il trasferimento di energia non viene

mediato dalle pareti del recipiente; in questo modo la soluzione può raggiungere una temperatura più alta prima che si inneschi l'ebollizione.

Questo fenomeno, rientra negli effetti termici e permette di accelerare la velocità delle reazioni, scompare se il sistema è mantenuto sotto agitazione, o al di sotto di una determinata soglia di energia fornita.

Solvent	B.p./ °C)	B.p. MW/°C	Difference
Water	100	105	5
Ethanol	79	103	24
Methanol	65	84	19
Dichloromethane	40	55	15
Tetrahydrofuran	66	81	15
Acetonitrile	81	107	26
Propan-2-ol	82	100	18
Acetone	56	81	25
Ethyl acetate	78	95	17
Dimethylformamide	153	170	17

Tabella 3.3 - Effetto di superiscaldamento per alcuni comuni solventi.

Non tutti i solventi sono ugualmente suscettibili all'irraggiamento microonde. Nei solventi polari per esempio, che assorbono direttamente le microonde, l'energia viene facilmente trasferita dal solvente ai reagenti, e questo implica il loro ampio utilizzo nelle sintesi chimici. I sistemi più efficienti sono comunque quelli con solventi a basso peso molecolare e alta costante dielettrica.

I solventi apolari sono meno adatti ad assorbire le microonde, occorre applicare maggiore potenza o aggiungere impurezze polari per creare momenti dipolari indotti; generalmente, i solventi più utilizzati nelle sintesi sono acqua, metanolo, dimetilformammide ed acetone; le reazioni possono essere condotte sia in sistemi a riflusso o in pressione.

Le microonde possono incrementare la velocità delle reazioni anche mediante effetti "non termici".

Partendo dall'osservazione della formula della legge cinetica di Arrhenius si osserva che sono tre i fattori che determinano la velocità di reazione: la temperatura, il fattore preesponenziale e l'energia di attivazione;

$$K = Ae^{\frac{-\Delta G}{RT}}$$

Il tempo di reazione dimezza con un incremento di 10 gradi di temperatura, qui si manifesta la forza dell'effetto termico del riscaldamento a microonde.

Il fattore preesponenziale invece rappresenta la mobilità molecolare e dipende dalla frequenza di vibrazione delle molecole che compongono il sistema; le microonde producendo un incremento vibrazionale a livello molecolare, aumentano il fattore A. Questo comporta quindi un aumento della costante cinetica di reazione che si giustifica con un incremento della velocità di reazione.

Un altro fattore che produce un effetto di tipo non-termico che si ripercuote sul tempo di reazione, è il valore di ΔG . Un decremento dell'energia di attivazione produce una diminuzione del tempo di reazione; ciò può ad esempio avvenire grazie all'aumento di entropia del sistema durante l'irraggiamento con microonde. Infatti, durante l'irradiazione della soluzione si ha un aumento del moto vibrazionale delle molecole che si allineano nelle direzione del campo. Questo comporta un aumento dell'entropia del sistema con conseguente diminuzione di ΔG , dato che:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Altri effetti non termici si manifestano nei casi in cui il riscaldamento dielettrico favorisca un diverso decorso della reazione, promuovendo per esempio la formazione di determinati intermedi di reazione, più suscettibili rispetto ad altri, al riscaldamento microonde.

Soprattutto in soluzioni eterogenee, è possibile osservare fenomeni non termici, dovuti al selettivo riscaldamento di una fase rispetto all'altra e quindi ad un diversi avanzamenti della reazione, rispetto al riscaldamento convenzionale.

3.10 - Effetto della temperatura ^[1]

Il fattore di perdita dielettrica ϵ'' è una funzione non lineare della temperatura; il suo aumento può essere sfruttato per rendere trattabili materiali, come i ceramici, che a temperatura ambiente sono trasparenti alle microonde; occorre quindi un preriscaldamento con metodi tradizionali.

Si può presentare però il rischio di un runaway termico: a causa dell'improvviso aumento delle caratteristiche di assorbimento del materiale a partire da una certa temperatura, la stessa temperatura può andare incontro ad un aumento esponenziale, fuori controllo, rischiando così di compromettere l'integrità del materiale (oltre che quella del riscaldatore a microonde).

Se il rapporto tra calore scambiato per convezione e quello scambiato per conduzione è elevato (alto numero di Biot), il fenomeno del runaway induce facilmente alti gradienti di temperatura nel materiale; viceversa, se si lavora a bassi numeri di Biot, ottenibili con una buona coibentazione dei materiali nel forno, il calore si distribuirà in maniera più uniforme, e il runaway porterà alla fusione del materiale, più che ad una frattura per l'accumulo delle tensioni interne; per evitare questi problemi occorre lavorare a potenze ridotte.

3.11 - Interazione delle microonde con soluzioni elettrolitiche ^[1]

L'assorbimento di energia microonde da parte di una soluzione elettrolitica è funzione della frequenza del campo applicata. Quando questa è più bassa di 0.1 GHz, l'assorbimento è dovuto soprattutto alla conducibilità delle specie ioniche presenti (perdita per conduzione), mentre per frequenze più alte, per esempio 2.45 GHz, la perdita maggiore è generata, a bassa concentrazione dell'elettrolita, dal riorientamento delle molecole polari o delle specie ioniche (perdita dielettrica). Il contributo della conduttanza alla perdita di energia, in questo caso, è trascurabile.

Quando, infine, la concentrazione dell'elettrolita è alta, le frequenze di rilassamento degli ioni cadono in regioni superiori ai GHz così che la conducibilità a bassa frequenza risulta essere prevedibile. In questo caso gli effetti Maxwell- Wagner diventano importanti per i processi all'interfase.

Le microonde possono influenzare le soluzioni elettrolitiche nei seguenti modi:

1. depolimerizzare la struttura delle soluzioni, aumentando il contenuto di acqua libera e diminuendo lo spessore idratato del catione centrale e la viscosità della soluzione;

2. aumentare la mobilità degli ioni in soluzione;
3. creare conduttanza ionica, quando la concentrazione dell'elettrolita in soluzione è molto alta, e promuovere all'interfase l'effetto Maxwell-Wagner;
4. promuovere scambi di ioni in reagenti aventi struttura di gel ed in strati;
5. provocare alte percentuali di riscaldamento.

Una particella sospesa in una soluzione elettrolitica può essere un materiale di partenza o un nucleo di prodotto che ha subito un processo di accrescimento. Quando la sospensione è esposta ad un campo di microonde si possono verificare iterazioni interessanti quali:

1. il cambiamento della struttura a doppio strato;
2. influenza sulle cariche spaziali (effetto Maxwell-Wagner) all'interfase e quindi sulla stechiometria delle polveri prodotte e sulla formazione di nuove fasi;
3. influenza sulla polarizzazione spontanea e sulla polarizzazione delle particelle sospese e quindi sulla formazione di agglomerati e sulla morfologia delle particelle;
4. fenomeni di nucleazione ed accrescimento all'interfase.

Tutti questi fenomeni hanno un'importanza critica nella preparazione di polveri sfruttando l'energia microonde.

3.12 - Tipologie di forni a microonde^[1]

In un forno a microonde la generazione delle onde è effettuata da un magnetron che le riflette, attraverso una guida, nella camera di riscaldamento. Quando le microonde entrano in una cavità esse vengono riflesse dalle pareti e si possono così generare differenti percorsi, determinati dalle dimensioni delle cavità stesse. In generale, i materiali da scaldare sono irraggiati da onde della stessa frequenza, provenienti da varie direzioni; la presenza di più onde produce il fenomeno dell'interferenza; in certe zone queste onde saranno in fase, dando luogo ad un campo di ampiezza amplificata, in altre saranno in opposizione di fase, originando un campo di ampiezza attenuata.

A seconda di come le onde vengono distribuite nella cavità, si possono distinguere due tipologie di forni: monomodale e multimodale.

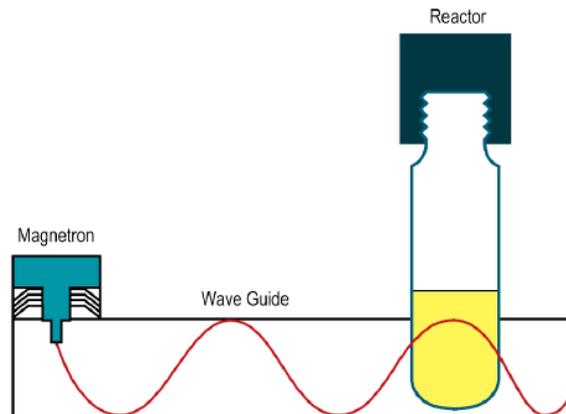


Figura 3.8 - Rappresentazione schematica di un sistema monomodale.

In un sistema monomodale le dimensioni della cavità devono essere dimensionate con attenzione in base alla lunghezza d'onda dell'onda emessa dal magnetron. C'è una sola specifica posizione all'interno della camera nella quale il campione deve essere posizionato per ottenere il massimo riscaldamento, che corrisponde al punto esatto in cui l'onda ha il massimo di intensità (Fig. 3.8).

Questo sostanzialmente limita le dimensioni degli oggetti che possono essere alloggiati in un forno a microonde di questo tipo e scaldati nella maniera più performante.

In un sistema multimodale (Fig. 3.9), invece, le microonde direzionate da una guida, fuoriescono nella camera e vengono riflesse dal muro generando differenti "modi d'onda", permettendo di irraggiare uniformemente una superficie più ampia e di poter alloggiare più campioni anche di volumi maggiori. All'interno della cavità si generano quindi diverse zone dense di microonde nelle quali può essere collocato il campione. In base alle dimensioni della camera si possono ottenere diversi modi utili al riscaldamento del campione. In questo caso, le dimensioni della cavità sono importanti per assicurare un buon bilanciamento dei modi e conseguentemente una distribuzione omogenea del campo generato. La omogeneizzazione del riscaldamento è assicurata attraverso una rotazione dei campioni e spesso è presente anche un modulatore d'onda che permette di

distribuire in maniera più uniforme il potere radiante su tutto il volume della cavità; questo tipo di forni sono ormai largamente diffusi, sia a livello industriale che di laboratorio.

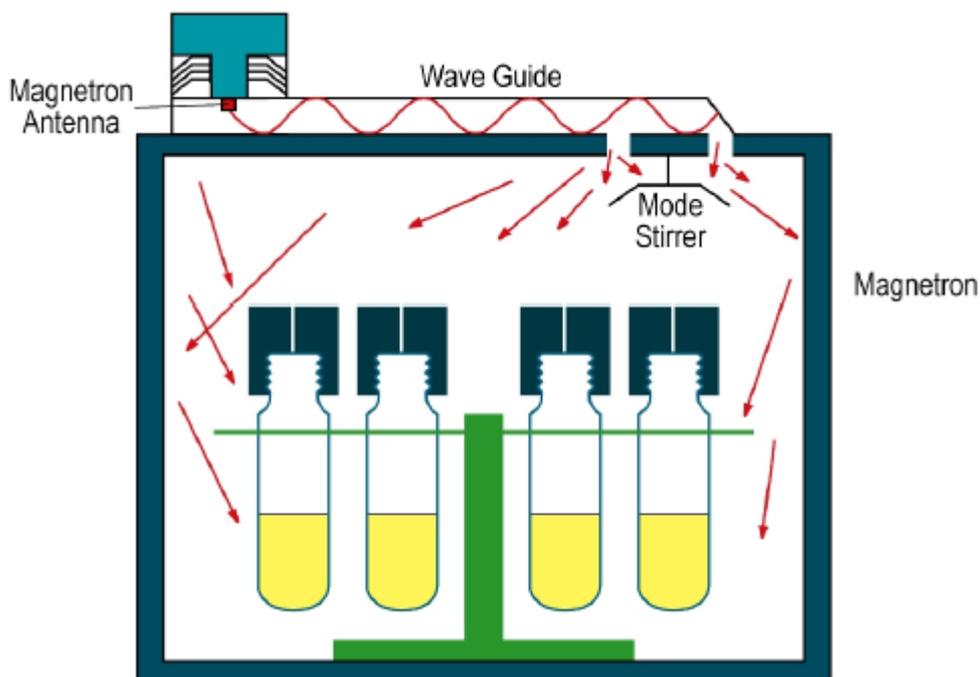


Figura 3.9 - Rappresentazione schematica di un sistema multimodale.

I forni per uso di laboratorio e industriale sono anche equipaggiati con sensori di controllo per la temperatura e la pressione, permettendo così una perfetta riproducibilità delle condizioni sperimentali, operando anche in maggiore sicurezza.

Il forno in dotazione al Centro di Ricerche Nazionale (C.N.R.) di Faenza sfrutta una tecnologia multimodale con un meccanismo che omogeneizza la densità di microonde all'interno della camera. Questo porta ad una buona efficienza nel riscaldamento (approssimabile a quella fornita da un forno monomodale) e la possibilità di scaldare volumi molto differenti tra loro.

Bibliografia del Capitolo 3:

- 1) A. Loupy, *Microwaves in organic synthesis*, Vol 1, Ed. Wiley-VCH (2006) 2-54.
- 2) P. Debye, *The collected papers of Peter J. W. Debye*, Ed. Interscience Publisher, New York, USA (1947)
- 3) P. Debye, *Polar molecules*, Ed Dover, New York, USA (1913)
- 4) H. Frolich, *Theory of dielectric, dielectric constant and dielectric loss*, Ed Clarendon Press, Oxford, UK, 1958

CAPITOLO 4

PARTE SPERIMENTALE

4.1 - Introduzione

In questa tesi si descrive lo sviluppo delle sintesi, la caratterizzazione e l'ottimizzazione chimico-fisica di sospensioni colloidali di metalli nobili quali: argento, oro e rame.

Per ogni metallo si sono sviluppate due principali tipologie di sintesi, distinte per tipo di solvente: in glicole e in acqua.

Le sintesi si sono sviluppate principalmente in un sistema a microonde, sistema utile per garantire la perfetta omogeneità di riscaldamento dell'ambiente di reazione.

Con l'obiettivo di individuare i parametri di processo ottimali per ogni sintesi, la caratterizzazione è stata effettuata su diversi fronti:

- analisi granulometrica: finalizzata alla valutazione del diametro idrodinamico delle particelle delle nanoparticelle attraverso tecnica laser specifica per nanoparticelle (dynamic light scattering, DLS)
- analisi di assorbimento UV-VIS: utilizzata per valutare l'assorbimento delle sospensioni originato dal fenomeno di risonanza plasmonica superficiale, strettamente correlato a dimensioni e forma delle nanoparticelle;
- analisi morfologica: impiegata per la valutazione di dimensione e forma delle particelle attraverso microscopia elettronica in trasmissione (STEM);
- analisi composizionale delle fasi formate mediante diffrattometria XRD;
- determinazione della resa di reazione con analisi chimica dell'estratto non reagito, utilizzando la tecnica di spettroscopia di emissione ottica in plasma, ICP
- valutazione della stabilità nel tempo: effettuata mediante analisi di diametro medio idrodinamico (con DLS) e di assorbimento UV-VIS ripetute nel tempo di stoccaggio

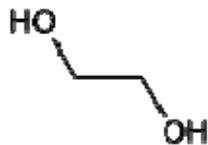
4.2 - Materie prime

La tabella 4.1 riporta l'elenco delle materie prime utilizzate per preparare le diverse sospensioni, con le caratteristiche delle materie prime utilizzate.

Composto	Stato fisico	M _r (g/mol)	Purezza %	Produttore
Argento nitrato AgNO ₃	Solido bianco	169.87	99	Riedel-de Haën
Soluzione HAuCl ₄	Liquido giallo	268.87	-	Prodotto industriale
Rame (II) acetato Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ ·H ₂ O	Solido verde	199.65	98	Aldrich
Rame (II) solfato CuSO ₄ ·5H ₂ O	Solido azzurro	249.68	99	Aldrich
Etilenglicole OHCH ₂ CH ₂ OH	Liquido trasparente	62.07	99	Aldrich
Dietilenglicole O(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	Liquido trasparente	106.12	99	Aldrich
Polivinilpirrolidone (C ₆ H ₉ NO) _n	Polvere bianca	114.10	/	Aldrich
d (+) –Glucosio C ₆ H ₁₂ O ₆	Solido bianco	180.16	98	Merck
Sodio citrato Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O	Solido bianco	294.00	98	Aldrich
Idrossido di sodio NaOH	Solido bianco	40.00	98	Aldrich
Cetilmetil ammonio bromuro CTAB	Solido bianco	364.46	98	Aldrich
Acido ascorbico C ₆ H ₈ O ₆	Solido bianco	176.12	99	Riedel-de Haën

Tabella 4.1- Caratteristiche generali delle sostanze utilizzate per le sintesi.

4.2.1 - Etilenglicole



L'etilenglicole (EG) viene ampiamente utilizzato nelle sintesi in glicoli per la produzione di sospensioni colloidali di nanoparticelle metalliche. La temperatura di ebollizione di questo composto è di 197,6°C e il suo punto di fusione è a -13°C.

Viene impiegato largamente come anticongelante, in soluzione o puro; sono ad esempio soluzioni più o meno concentrate di 1,2-etandiolo (EG) i liquidi di raffreddamento delle auto e di altri mezzi a motore non raffreddati ad aria.

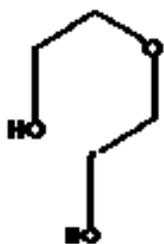
Il glicole etilenico è diventato negli anni anche un importante composto nella produzione di resine e di fibre a base di poliesteri, tra cui il polietilentereftalato o PET, usato per la produzione di bottiglie trasparenti per uso alimentare.

Si forma partendo dall'etilene che viene ossidato formando ossido di etilene. Quest'ultimo addiziona una molecola di acqua per dare il glicole etilenico.

La reazione di idratazione è catalizzata sia da acidi che da basi; ad alte temperature avviene anche in condizioni di pH neutro. In ambiente acido o neutro si ottengono le rese maggiori di glicol etilenico, attorno al 90%. I principali sottoprodotti sono i glicoli dietilenico (ottenuto per addizione di una molecola di glicol etilenico ad una di ossido di etilene), trietilenico e tetraetilenico.

L'elevato punto di ebollizione e l'elevata affinità per l'acqua rendono il glicole etilenico un ottimo agente disidratante nella produzione del gas naturale, dove viene impiegato per rimuovere l'eccesso di vapore acqueo. Il glicole etilenico scende lungo una colonna in cui incontra il flusso ascendente della miscela di idrocarburi e vapore acqueo. Il glicole rimuove il vapore, permettendo di ottenere un gas secco in uscita dalla sommità della colonna. Il glicole etilenico è tossico per ingestione.

4.2.2- Dietilenglicole



Il dietilenglicole, DEG, come l'EG, viene utilizzato come solvente nella sintesi in polioli. È un poliglicole, dimero dell'etilenglicole, capostipite della famiglia dei diidrossi alcol.

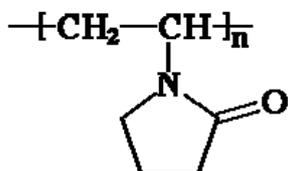
Come l'EG anche il DEG è inodore, incolore viscoso e miscibile a: acqua, etanolo, acetone, piridina, aldeidi, acido acetico e glicerina. Il suo punto di ebollizione è intorno ai

245°C e il punto di fusione è a -10°C. E' ottenuto insieme al trietilenglicole come co-prodotto nella produzione di EG. Si produce dall'ossidazione dell'etilene ad alta temperatura in presenza di catalizzatori di ossido di argento, con successiva idratazione dell'etilenossido.

E' spesso utilizzato come intermedio nella produzione di resine poliestere e poliuretani, oltre che come solvente degli inchiostri per ink-jet printing.

Ha deboli proprietà riducenti dovute alla presenza dei due protoni degli idrossidi.

4.2.3 - Polivinilpirrolidone



Il polivinilpirrolidone (PVP) è un polimero vinilico ottenuto dalla polimerizzazione radicalica vinilica del monomero vinilpirrolidone. Viene utilizzato come agente stabilizzante di sospensioni colloidali.

Si sono utilizzati polimeri a diversa lunghezza di

catena e diverso peso molecolare e sono indicati in tabella 4.2.

PVP	Mwa
k15	10000
k25	29000
k30	55000

Tabella 4.2 – Diverse tipologie di PVP utilizzati nelle sintesi

4.3 - Procedure di sintesi

Le procedure di sintesi possono essere suddivise per tutti e tre i metalli in due gruppi principali:

- sintesi in polioli
- sintesi in acqua

4.3.1 - Sintesi in polioli

La procedura di sintesi in polioli standard, utilizzata per tutti i metalli, è schematizzata nelle figure 4.1 e 4.2. In generale la modalità di addizione dei reagenti prevede due procedure differenti:

- 1) Addizione alla temperatura di reazione dell'agente riducente (sodio citrato per l'oro, o acido ascorbico per il rame) e del sale precursore (acido cloraurico, argento nitrato o acetato di rame), entrambi solubilizzati in DEG, in una soluzione di DEG e PVP. Nel caso della sintesi di argento, si aggiunge in temperatura solo il precursore metallico, poiché è lo stesso PVP, già presente in soluzione, che agisce da riducente;
- 2) Addizione di tutti i reagenti a temperatura ambiente (procedura implementata con successo solo nel caso del rame).

La scelta del processo 1), permette di evitare possibili reazioni secondarie e quindi la formazione di sottoprodotti che si potrebbero formare durante il riscaldamento. Inoltre, aggiungendo i reagenti alla temperatura di sintesi si ha un maggiore controllo sull'accrescimento delle particelle, perché si favorisce la veloce nucleazione.

La procedura 2) che prevede l'aggiunta dei reagenti a temperatura ambiente, è invece più conveniente in un'ottica di scale-up. Industrialmente aggiungere tutte le materie prime in un'unica operazione è sicuramente più vantaggioso in termini di costi, di tempo e di sicurezza.

Nelle maggior parte delle sintesi effettuate la procedura adottata è stata quella che prevede l'iniezione dei reagenti alla temperatura di reazione.

La sintesi in polioli prevede l'utilizzo di un solvente glicolico, dietilenglicole (DEG) o etilenglicole (EG). La scelta è stata focalizzata sul DEG a causa della sue peculiarità chelanti, utili ai fini della sintesi.

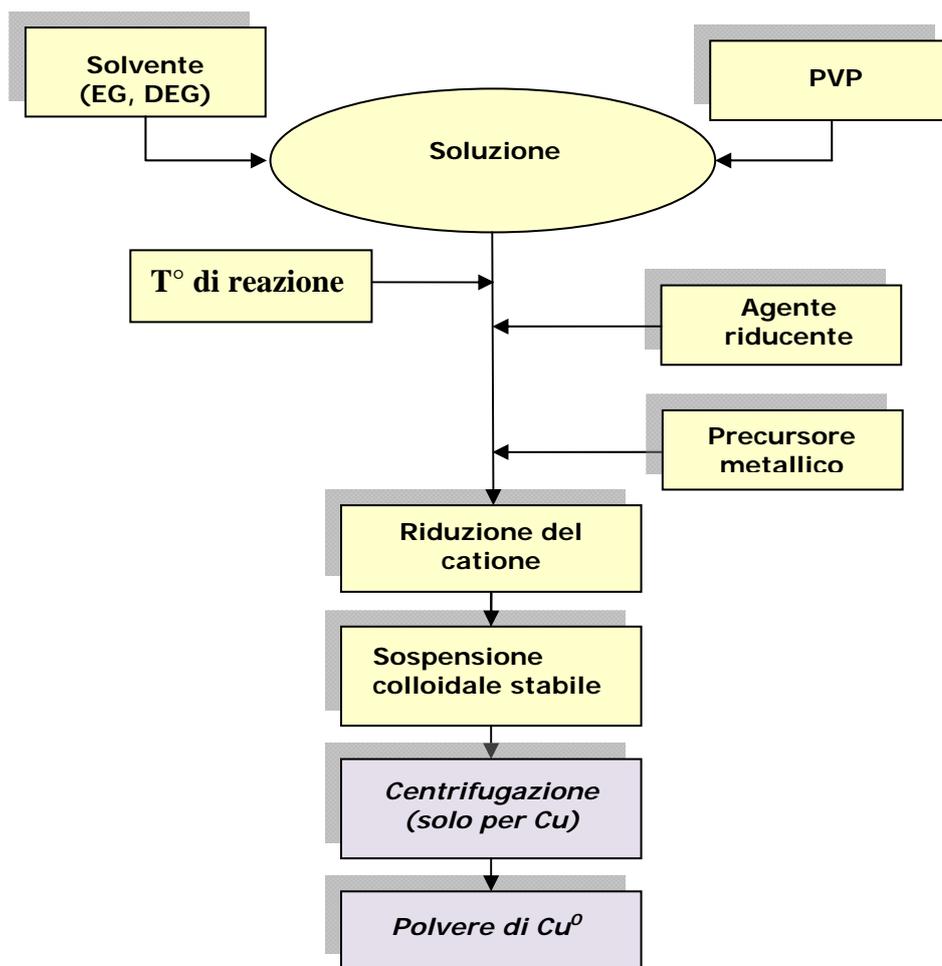


Figura 4.1 - Procedura di sintesi mettendo i reagenti alla temperatura di reazione. Precursore metallico e agente riducente sono stati aggiunti in ordine diverso a seconda delle sintesi. La centrifugazione è stata effettuata solo per il rame.

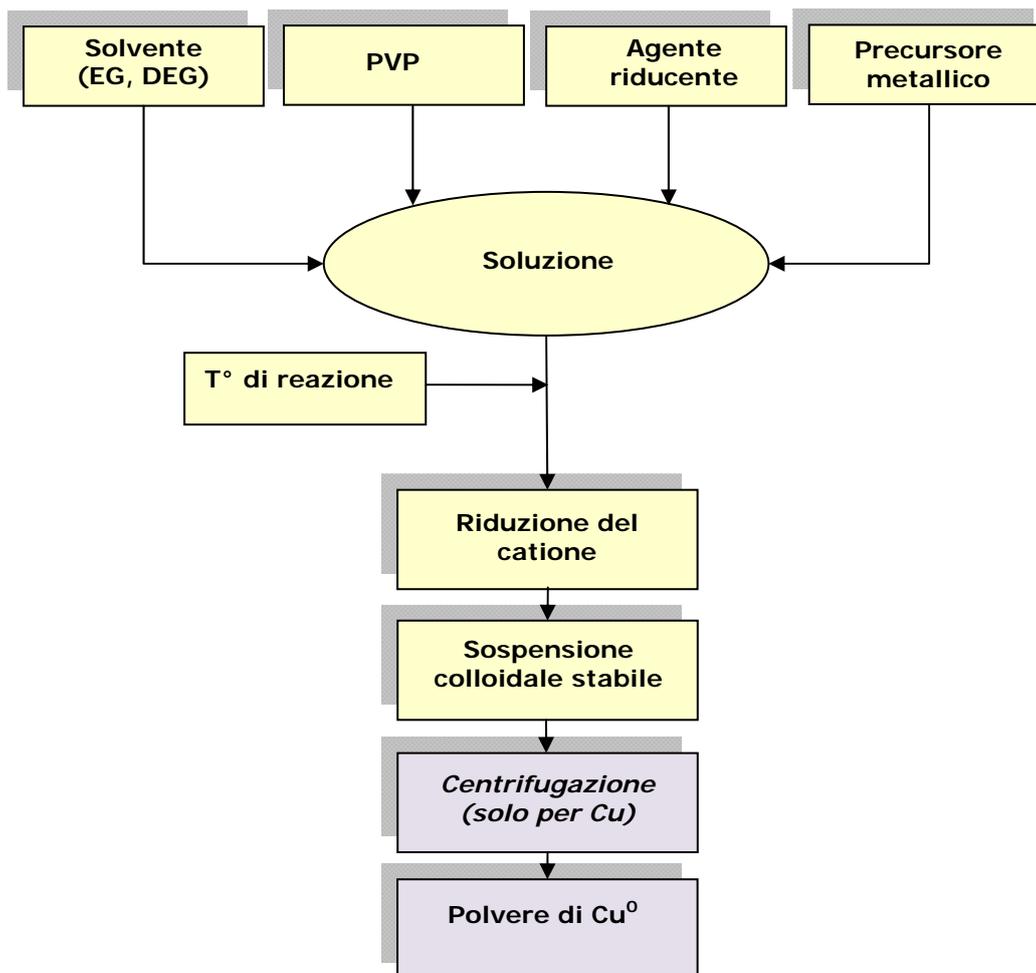


Figura 4.2 - Procedura di sintesi mettendo tutti i reagenti a temperatura ambiente. La centrifugazione è stata effettuata solo per il rame.

Si descrivono di seguito le sintesi in polioli in dettaglio, distinte per tipo di metallo. Di ciascun metallo si riportano le sintesi standard di partenza, che sono state poi modificate nei diversi parametri durante l'attività.

Oro - In 79 ml di DEG si pongono 0.89 g di PVP, la soluzione così preparata viene scaldata alla temperatura di sintesi (mediante riscaldamento microonde o tradizionale) e mantenuta fino a completa dissoluzione del polimero. Quindi, si procede con l'aggiunta di 1 g di soluzione di HAuCl_4 al 30%wt di oro e di 10 ml di soluzione al 10%wt di citrato di sodio diidrate. Pochi minuti dopo l'aggiunta del riducente, il sistema vira dal giallo, tipico colore del precursore metallico, al rosso, colore dell'oro colloidale. Si mantiene la temperatura di sintesi fino a fine reazione, ottenendo così una sospensione di oro nanometrico contenente lo 0.3% wt di metallo.

Argento – In un pallone da 500 ml si disciolgono 0.79 g di PVP in 96 ml di DEG. Quindi si riscalda il sistema fino alla temperatura di sintesi, mediante riscaldamento microonde o tradizionale e si aggiungono 0.068 g di AgNO₃ in polvere. La soluzione, mantenuta in temperatura fino a fine reazione, si colora progressivamente di giallo intenso, colore tipico dell'argento nanometrico colloidale. Si ottiene una sospensione allo 0.04%wt di metallo.

Rame – Le sintesi sono state condotte in batches da 160 ml. Si preparano le soluzioni di reagenti in DEG: si dissolvono 1,18 g di acido ascorbico in 34,2 ml di DEG e 0,53 g di acetato di rame in 20 ml. È necessario infatti disciogliere completamente i reagenti per migliorare l'omogeneità del sistema. Contemporaneamente, in un pallone da 500ml si sciolgono 1,51 g di polivinilpirrolidone (PVP) nel restante volume di DEG. Tale soluzione viene scaldata fino alla temperatura di reazione, quindi si aggiungono nell'ordine le soluzioni di acido ascorbico e acetato di rame. A reazione terminata si ottiene una sospensione stabile di rame metallico che ove necessario è stata trattata mediante centrifugazione, lavaggio con etanolo ed essiccamento per ottenere una polvere di Cu⁰.

In generale, per tutte le sintesi condotte con tempi lunghi, superiori a 15 min, si sono effettuati prelievi a tempi intermedi, onde valutare l'avanzamento della reazione. Durante le molteplici sintesi effettuate si sono variati diversi parametri, quali temperatura, tempo di reazione, concentrazione dei precursori, tipo di PVP, ordine di aggiunta dei reagenti, modalità di riscaldamento, rapporto molare tra riducente/precursore e tra PVP/precursore. In tabella 4.3. sono elencate i parametri di sintesi modificati per ogni metallo.

Parametri di sintesi	Variazioni (Au)	Variazioni (Ag)	Variazioni (Cu)
Temperatura (°C)	5-120	70°C	60-200
Tempo di reazione (min)	60-120	60-120	5-270
Conc. metallo (%wt)	0.3-0.6	0.1-4	0,02-0.62
Tipo di PVP	k30	k15-25-30	k30
R (unità rip.PVP/moli precursore)	5.5	173-5.5	5-10
S (moli rid/moli precursore)	3	173-5.5	1-15

Tabella 4.3 – Intervallo di valori utilizzato per i vari parametri di sintesi

4.3.2 - Sintesi in acqua

Per i tre metalli sintetizzati si è sviluppata la medesima sintesi in acqua. In tutti i casi, infatti, si è ottenuta la fase metallica mediante riduzione da parte del glucosio catalizzato da NaOH. La procedura di sintesi è schematizzata in figura 4.3,

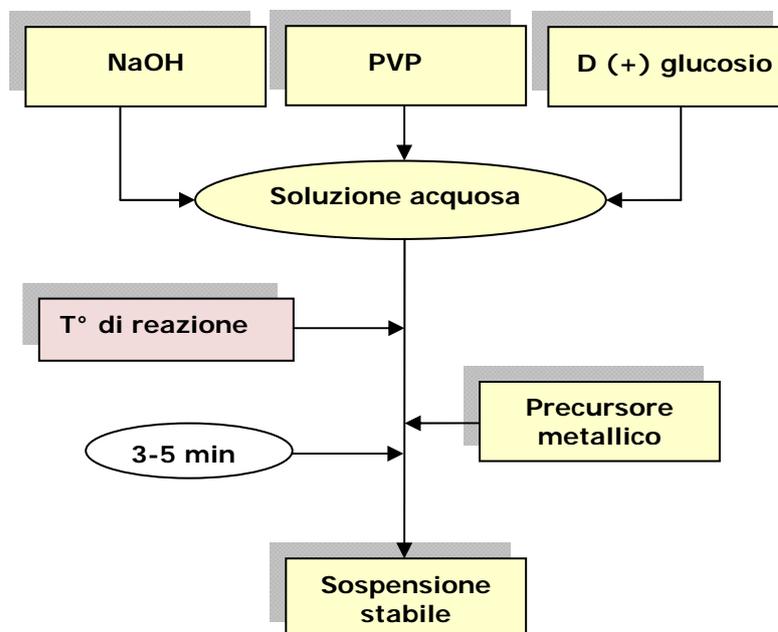


Figura 4.3 - Procedura utilizzata per le sintesi in acqua.

Per tutti i materiali sintetizzati la procedura prevede la preparazione di una soluzione acquosa contenente PVP, glucosio e NaOH, seguita dal riscaldamento del sistema fino alla temperatura di reazione.

Al sistema riscaldato in temperatura viene aggiunta la soluzione del sale precursore, quindi mantenendo il sistema alla temperatura di reazione per 3-5 minuti si raggiunge il completamento della reazione con l'ottenimento di una sospensione stabile.

Si descrivono di seguito in dettaglio le sintesi in acqua sviluppate per ciascun metallo. Di ciascun metallo si riportano le sintesi standard di partenza, che sono state poi modificate nei diversi parametri durante l'attività.

Oro - In ml di acqua si sciolgono g di PVP, quindi si aggiungono g di glucosio e di NaOH. Quando tutti i reagenti sono disciolti si procede riscaldando la soluzione fino a 90°C, e raggiunta questa temperatura si aggiunge velocemente 1 g di soluzione HAuCl₄ al 30%wt di oro metallico. La soluzione vira velocemente dal

giallo al rosso, colore tipico dell'oro nanometrico colloidale. La reazione è mantenuta in temperatura per 5 minuti, ottenendo una sospensione colloidale stabile allo 0.2%wt di oro.

Argento – Non si riportano i dettagli per la preparazione di questo metallo, poiché la procedura di sintesi è coperta da brevetto [M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti “Processo per la preparazione di sospensioni stabili di nanoparticelle metalliche e sospensioni colloidali stabili così ottenute”, Brevetto Italiano FI2009A000034 (depositato il 2 Marzo 2009), Assigned to Colorobbia Italia SpA].

Rame - In ml di acqua si sciolgono g di PVP, quindi si aggiungono g di glucosio e di NaOH. Quando tutti i reagenti sono disciolti si procede riscaldando la soluzione fino alla temperatura di sintesi, quindi si aggiunge velocemente la soluzione di precursore all' M di CuSO₄. La soluzione vira velocemente dal blu al rosso mattone, colore tipico del rame. La reazione viene mantenuta alla temperatura di sintesi per il tempo necessario alla suo completamento. Questa procedura permette di ottenere sia l'ossido che il metallo, a seconda di tempo e temperatura impiegati. Si ottiene una polvere di rame o ossido, nanometrica, che precipita sul fondo a fine reazione, poiché per questo processo la fase di stabilizzazione deve essere ancora ottimizzata.

Durante le molteplici sintesi effettuate si sono variati alcuni parametri, quali temperatura, tempo di reazione, concentrazione dei precursori, tipo di PVP, ordine di aggiunta dei reagenti, modalità di riscaldamento, rapporto molare tra riducente/precursore e tra PVP/precursore. In tabella 4.4 sono elencati i parametri della sintesi in acqua modificati per ogni metallo.

Parametri di sintesi	Variazioni	Variazioni	Variazioni
	(Au)	(Ag)	(Cu)
Temperatura (°C)	5-120	5-30	60-200
Tempo di reazione (min)	60-120	60-120	5-270
Conc. metallo (%wt)	0.2	0.04-1	0.1
nNaOH/nMet	2-8	0.5-7	2-18
nGluc/nMet	1-2	0-2.5	1-12
S (moli rid/moli precursore)	3	173-5.5	1-15

Tabella 4.4 – Intervallo di valori utilizzato per i vari parametri di sintesi

4.4 – Metodo di riscaldamento

Le sintesi sono state condotte variando il metodo di riscaldamento: in un sistema tradizionale, usando o il mantello riscaldante o la piastra, e in microonde, utilizzando un forno specifico per sintesi chimiche.

4.4.1 - Riscaldamento tradizionale

L'impianto da laboratorio realizzato è costituito da un mantello riscaldante, un pallone, una pala per l'agitazione, un controllo automatico di temperatura (Velp).

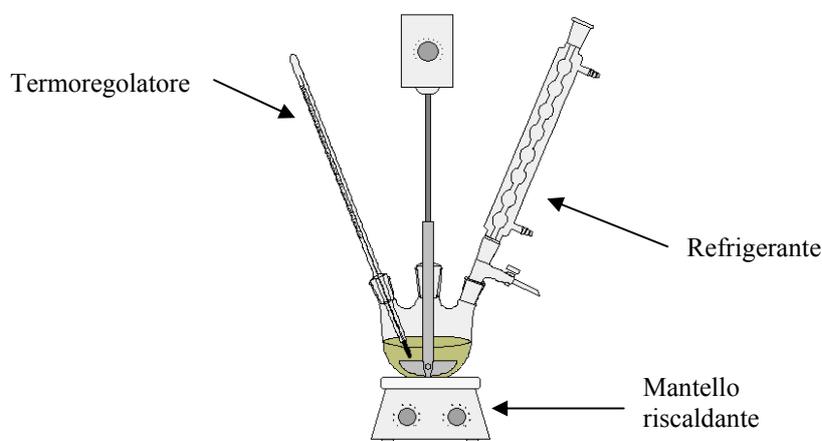


Figura 4.4 – Schema del sistema di riscaldamento tradizionale utilizzato per le sintesi.

4.4.2 - Riscaldamento microonde

La maggior parte delle sintesi sono state condotte e sviluppate in un sistema di riscaldamento a microonde. Il forno utilizzato, Ethos Microsynth Plus (Milestone, FKV, Bergamo) si trova presso le strutture dell'Istec-CNR di Faenza, ed è uno strumento specifico per sintesi chimiche (fig. 4.5).

Lo strumento, dotato di controllo di temperatura, cavità per montare refrigerante e agitazione magnetica, lavora ad una frequenza di 2.45 GHz e ha una potenza massima erogabile pari a 1000 W, generata da due magnetron laterali, con una capacità di 800W ciascuno. Il magnetron è, inoltre, provvisto di una protezione contro l'eccesso di energia derivante da microonde riflesse. La temperatura massima raggiungibile è quella di 300°C,

Il forno è costituito da una struttura interamente in acciaio inossidabile e da un portellone in acciaio con oblò di osservazione in vetro e la cavità è completamente

rivestita in teflon. Il sistema è di tipo multimodale e possiede un dispositivo magnetico in grado di omogeneizzare la potenza in tutta la cavità. L'erogazione della potenza può essere sia continua nel tempo (modalità utilizzata per le sintesi sviluppate) che pulsata, cioè intervallata da pause a potenza nulla.

Microsynth plus possiede un software che permette di impostare le rampe di riscaldamento e la permanenza in temperatura, gestire automaticamente ed in tempo reale il livello di potenza emessa e riprodurre in maniera sistematica e costante le reazioni sviluppate e memorizzate, consentendo, inoltre, l'acquisizione di tutti i parametri operativi e di processo.

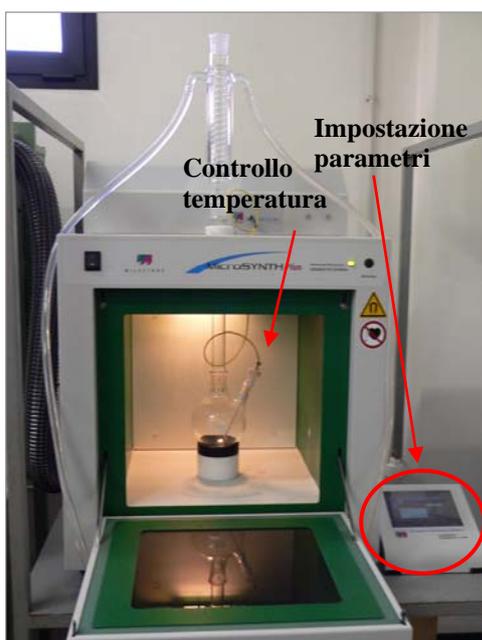


Figura 4.5 - Immagine del forno a microonde utilizzato: Milestone Microsynth Plus

La temperatura è controllata mediante una fibra ottica inserita nell'ambiente di reazione e rivestita da un supporto in teflon.

Le sintesi sviluppate sono state condotte sfruttando il controllo di temperatura, in questo modo, la potenza erogata viene modulata istantaneamente dallo strumento in funzione della temperatura misurata, in modo da rispettare il profilo di riscaldamento impostato.

In alternativa è possibile lavorare a potenza fissa, solamente visualizzando la temperatura del sistema, senza che la potenza venga variata in ogni istante in funzione dello stato termico del sistema.

Il forno è dotato, inoltre, di un sensore di gas (QPS 1100) capace di rilevare l'eventuale presenza di vapori organici nella cavità di lavoro, con interruzione

istantanea dell'emissione di microonde in caso di superamento del limite massimo. I volumi processabili in questo sistema variano da 70 a 500 ml.

Il forno possiede anche un dispositivo per il controllo della pressione, infatti, utilizzando un'apposita camera di reazione è possibile condurre sintesi idrotermali, ad una pressione massima di 30 bar. Lavorando in pressione la temperatura è misurata mediante una termocoppia e il massimo volume processabile è pari a 150 ml.

Esempi di rampe di riscaldamento

Il software, utilizzato con il controllo della temperatura, permette di impostare per ogni sintesi una rampa di riscaldamento, definita da

- temperatura finale;
- tempo in cui il sistema raggiunge quella temperatura;
- potenza massima erogabile.

Si parla di potenza massima erogabile, poiché il dispositivo modula automaticamente la potenza in funzione dello stato del sistema, quindi non viene erogata per tutto il periodo la potenza impostata. Si riporta a titolo di esempio il programma utilizzato per la sintesi Cu₃₄MW (tabella 4.5) e di seguito i dati registrati durante l'esecuzione (fig. 4.6). Si osserva che il profilo di temperatura segue il programma impostato, mentre la potenza viene progressivamente variata

Tempo (min)	Potenza (W)	Temperatura (°C)
3	350	100
7	100	100

Tabella 4.5– Programma impostato per il campione Cu₃₄MW

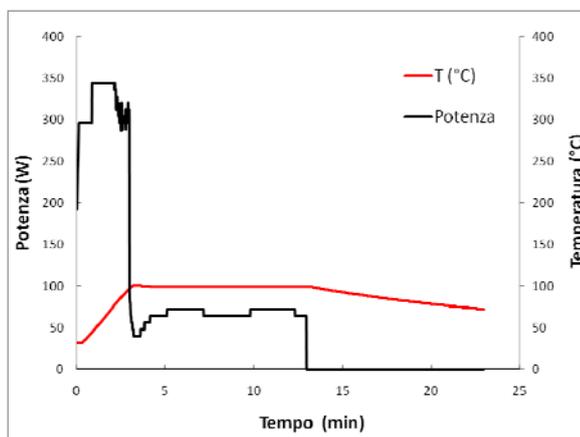


Figura 4.6 – Programma impostato per il campione Cu34MW

4.5 – Dynamic light scattering, (DLS)

La misura delle dimensioni delle particelle in sospensione è stata effettuata, attraverso la tecnica DLS (dynamic light scattering), utilizzata dallo strumento Zetasizer Nanoseries (Malvern Instruments, UK), disponibile presso Istec-CNR di Faenza.

La tecnica DLS si basa sullo scattering subito da un raggio laser che investe una sospensione colloidale, in cui le dimensioni delle particelle sono sub-micrometriche (la rilevabilità dello strumento è compresa tra 0.6 nm a 6 μm).

La tecnica DLS non è invasiva, è fondata sull'assunzione che ogni particella soggetta al moto casuale di tipo Browniano, investita dalla luce laser, la scatteri. La velocità con cui si muovono le particelle è correlata alle loro dimensioni. Particelle che possiedono un moto veloce, avranno dimensioni minori rispetto ad altre che si muovono più lentamente. L'intensità della luce diffusa ha una frequenza di fluttuazione dipendente dalla velocità di diffusione delle particelle che a sua volta dipende dalla loro dimensione, come già detto. Quindi le dimensioni delle particelle possono essere estrapolate dall'analisi delle fluttuazioni dell'intensità della luce diffusa.

La luce laser che investe il campione, rossa, con una lunghezza d'onda di 633 nm, viene diffusa dalle particelle in tutte le direzioni e rilevata solo in una direzione, quella in cui viene posizionato il detector. Le fluttuazioni dell'intensità della luce sono convertite in segnali elettrici, che vengono elaborati da un correlatore digitale, che fornisce i dati sulle dimensioni.

La luce laser emessa dalla sorgente viene attenuata da una lente per ridurre l'intensità del laser ed evitare sovraccarichi del rilevatore. Se il fascio laser non fosse attenuato, una grande quantità di luce sarebbe scatterata ed andrebbe a stimolare il detector (rilevatore) generando errori di determinazione. Nello strumento utilizzato, il detector è posizionato ad un angolo di 173°C rispetto alla direzione del fascio incidente (fig. 4.7).

Lo strumento misura il diametro idrodinamico delle nanoparticelle, ossia il diametro dell'unità cinetica in movimento, comprendente della sfera di

coordinazione e delle eventuali specie adsorbite sulla superficie (es polimeri o tensioattivi).

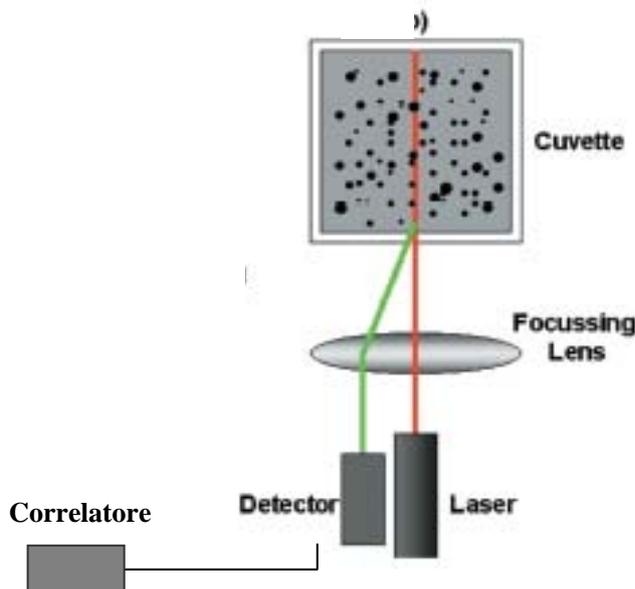


Figura 4.7 – Schema dei principali componenti del DLS.

Le concentrazioni di solido consigliabili per avere una misura attendibile dipendono dalle dimensioni delle particelle in sospensione.

Per diametri minori di 10 nm, è contemplato solo un limite inferiore di solido ($\text{conc} > 0.5 \text{ g/l}$), mentre per particelle con diametro compreso tra 10 e 100 nm il range di concentrazione ottimale è compreso tra 0.1mg/l e il 5% in peso (per densità di 1 g/cm^3), onde evitare fenomeni di interazione particella-particella che modificando la velocità di diffusione alterano la stima delle dimensioni.

Un altro effetto negativo dell'alta concentrazione è lo scattering multiplo, che si verifica quando la luce diffusa non passa direttamente al fotorivelatore, ma è nuovamente scatterata da altre particelle, portando ad una sottostima delle dimensioni. Il fenomeno dello scattering multiplo viene ridotto grazie al rivelatore posto a 173° rispetto al campione; tale dispositivo rileva le radiazioni retro scatterate ed è detto NIBS (non invasive back scattered). Grazie a questo rivelatore il segnale risulta migliorato, visto che si elimina il problema del multi scattering e per di più è ridotto l'effetto di eventuali impurezze.

Un accorgimento che lo strumento attua in automatico per migliorare la determinazione delle dimensioni, consiste nel variare la posizione di acquisizione della misura nella cuvetta. Infatti, nel caso di particelle molto piccole e poco

concentrate al fine di massimizzare l'effetto di scattering il raggio è focalizzato centro della sospensione, mentre per sospensioni molto concentrate è focalizzato sulle pareti dove la densità delle particelle è minore, in modo da minimizzare lo scattering multiplo (Fig. 4.8).

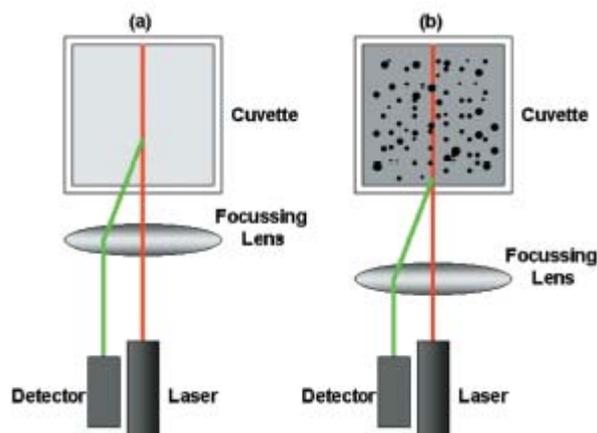


Figura 4.8– Schema delle posizioni di misura consigliate: *a)* per basse concentrazioni di solido; *b)* per alte concentrazioni di solido.

Lo strumento permette di ottenere una distribuzione statistica delle dimensioni, non impostata su distribuzioni matematiche preimpostate, ma reali, sulla base dell'intensità di scattering. Inoltre, dai risultati ottenuti è possibile ricavare due diverse tipologie di distribuzioni calcolate, una fornisce la distribuzione rispetto al volume occupato dalle particelle e l'altra rispetto al numero.

Dalla misura si ottengono, una curva di distribuzione granulometrica, un valore di diametro medio, e un indice che fornisce informazioni sul grado di polidispersione della sospensione, indice di polidispersione (PDI). Tale indice è compreso tra 0 e 1, quanto più è vicino a 0 tanto più la sospensione è monodispersa, per indici pari a 1 le sospensioni si considerano totalmente polidisperse. In generale, una sospensione può considerarsi monodispersa per valori di $PDI \leq 0.2$, mediamente polidispersa per $0.2 \leq PDI \leq 0.5$ e polidispersa per valori superiori a 0.6.

Preparazione campioni

I campioni vengono diluiti con i solventi specifici per ottenere concentrazioni inferiori al valore consigliato ed evitare scattering multiplo. Si procede riempiendo la cuvetta con la sospensione diluita e disponendola nell'apposito sito dello strumento.

4.6 - Misure di assorbimento UV-VIS

La spettrofotometria molecolare UV/VIS si basa sull'assorbimento selettivo, da parte di molecole, delle radiazioni con lunghezza d'onda compresa fra 10 nm e 780 nm. Con questo tipo di analisi è in generale possibile identificare la natura della specie che assorbono a specifiche lunghezze d'onda.

Tuttavia, durante l'attività si è utilizzata la spettroscopia di assorbimento UV-VIS, con un'altra finalità. Infatti si è utilizzata questa tecnica poiché le nanoparticelle dei metalli nobili sono caratterizzate da forti assorbimenti nel campo del visibile, causati da eccitazioni elettroniche superficiali alla base del fenomeno di risonanza plasmonica superficiale. Visto che tale fenomeno è strettamente correlato a dimensioni e forma delle particelle coinvolte, dall'analisi dello spettro di assorbimento delle sospensioni, in particolare da lunghezza d'onda, intensità e forma della banda è possibile ricavare informazioni utili su dimensioni e forma delle nanoparticelle.

Si sono valutate le proprietà ottiche delle sospensioni sintetizzate, mediante misure di assorbimento (UV-VIS) con lo spettrofotometro a doppio raggio Lambda 35 (Perkin Elmer, Shelton, USA), disponibile presso le strutture del CNR-Istec. Lo strumento permette di operare in un range compreso tra 200 e 1100 nm.

Preparazione campioni

Onde limitare il fenomeno dello scattering dato dalle particelle disperse, tutte le sospensioni testate sono state diluite prima della misura con il solvente. Le misure sono state effettuate immediatamente dopo la diluizione, al fine di evitare cambiamenti significativi delle caratteristiche della sospensione apportate dalla diluizione stessa. Con l'obiettivo di confrontare al meglio i campioni, per ciascun tipo di sintesi, durante la misura, si è utilizzata la stessa concentrazione di metallo.

4.7 - Preparazione dei campioni per le analisi XRD

I campioni sono stati preparati secondo due differenti procedure, elencate di seguito.

- Analisi del liquido depositato su vetrino: le sospensioni vengono depositate su un vetrino, che viene essiccato in forno a 100°C, per le sospensioni realizzate in DEG, o lasciato essiccare qualche ora all'aria per le sospensioni ottenute in acqua. Il campione così preparato può essere analizzato mediante XRD. Si è scelto il vetro poiché essendo amorfo non genera interferenza con la fase da analizzare.
- Analisi della polvere estratta: le sospensioni vengono centrifugate, a 6000 rpm, e dopo ripetuti lavaggi con etanolo si ottiene una polvere metallica.

4.8 - Spettroscopia di emissione atomica in plasma ad accoppiamento induttivo

Per verificare la resa stechiometrica della reazione, si è effettuata l'analisi quantitativa dei cationi metallici non reagiti rimasti in soluzione. L'estrazione dei cationi è stata effettuata mediante separazione con membrane VISKING, in grado di separare per osmosi i cationi non reagiti e residui nella sospensione. Dopo separazione, la soluzione contenente i cationi estratti è stata analizzata allo spettrometro di emissione atomica in plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES) (Liberty 200; Varian, Clayton South, Australia).

Le soluzioni contenenti gli elementi da analizzare vengono prima aspirate nella camera di nebulizzazione e poi convogliate all'interno del plasma grazie al flusso di argon. Gli elementi passano quindi ad un livello elettronico eccitato grazie all'energia termica del plasma che raggiunge temperature molto elevate, fino a 10000 K. Gli atomi ionizzati emettono, quindi, uno spettro caratteristico costituito da più lunghezze d'onda, che possono essere singolarmente rilevate e amplificate da un tubo fotomoltiplicatore. Prima di effettuare l'analisi è necessario calibrare lo strumento con la lunghezza d'onda nota dello spettro di emissione di una lampada a mercurio, che è il riferimento necessario all'acquisizione di una lunghezza d'onda particolare. Inoltre, per ogni elemento analizzato è fondamentale scegliere la corretta lunghezza d'onda, sulla base dei seguenti criteri:

- linea più intensa dell'atomo o dello ione;
- presenza di eventuali interferenze;
- limite di determinazione; si calcola come la concentrazione di analita espressa in intensità del segnale data da due volte la deviazione standard dell'intensità del rumore, alla lunghezza d'onda misurata. Si intende anche come la concentrazione di analita corrispondente al più piccolo segnale che possa essere distinto dalle fluttuazioni casuali del rumore di fondo secondo una misura statistica significativa.

Le lunghezze d'onda scelta per gli elementi analizzati sono:

$$\text{Au} = 267.60 \text{ \AA}$$

$$\text{Ag} = 328.07 \text{ \AA}$$

$$\text{Cu} = 324,75 \text{ \AA}$$

La procedura d'analisi usata prevede la preparazione di una curva di taratura con una soluzione di taratura (soluzioni standard) per l'elemento; tale soluzione dovrebbe riprodurre la composizione globale del campione (effetto matrice) coprendo un intervallo ragionevole di concentrazione dell'analita.

Preparazione campioni

Per permettere la separazione dei cationi in soluzione dalla sospensione non è possibile utilizzare un semplice filtro, ma è stata utilizzata una membrana a principio osmotico. Questo dispositivo è costituito da una membrana semipermeabile che permette il passaggio solo a piccole molecole come l'acqua o i sali in soluzione, ma non consente il passaggio alle macromolecole come: zucchero, polimeri, particelle.

Ponendo due soluzioni a differente concentrazione ai due lati della membrana, si verifica un riequilibrio delle concentrazioni, sia per il passaggio della fase meno concentrata verso quella più concentrata, che viceversa.

Il campione sintetizzato a concentrazione nota, viene posto all'interno della membrana, che è immersa in acqua deionizzata, in modo che l'acqua sia a contatto con la parte esterna (Fig 4.9a).

Le molecole di acqua passano attraverso la membrana diluendo il campione ed innalzando il livello del liquido, poi per effetto osmotico, gli ioni di metallo non reagiti presenti nella sospensione passano attraverso la membrana nella fase acquosa esterna ed equilibrano le concentrazioni.

Questo comporta un innalzamento del livello di liquido all'interno della membrana, con conseguente abbassamento di quello della soluzione acquosa, che si arricchisce di ioni non reagiti. (Fig. 4.9b).

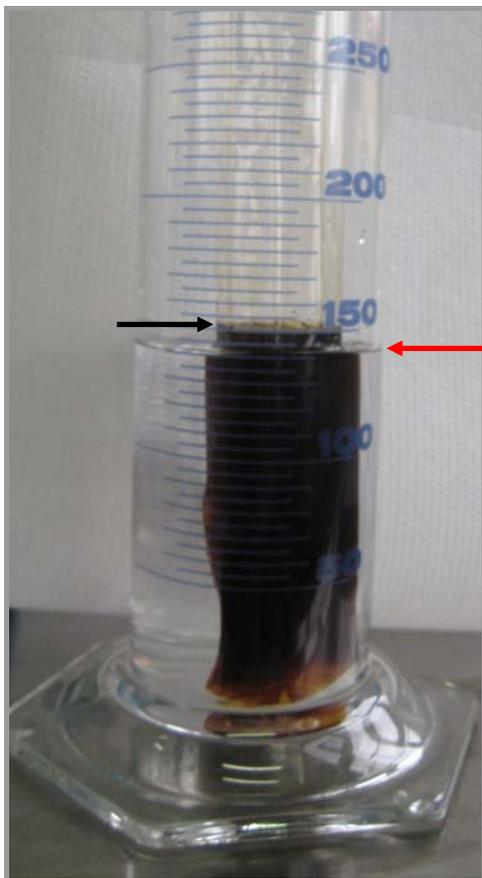


Figura 4.9a – Immagine iniziale della membrana osmotica contenente il campione. La quantità di sospensione e di acqua deionizzata, sono misurati in modo che il menisco dentro la membrana sia allo stesso livello di quello all'esterno.

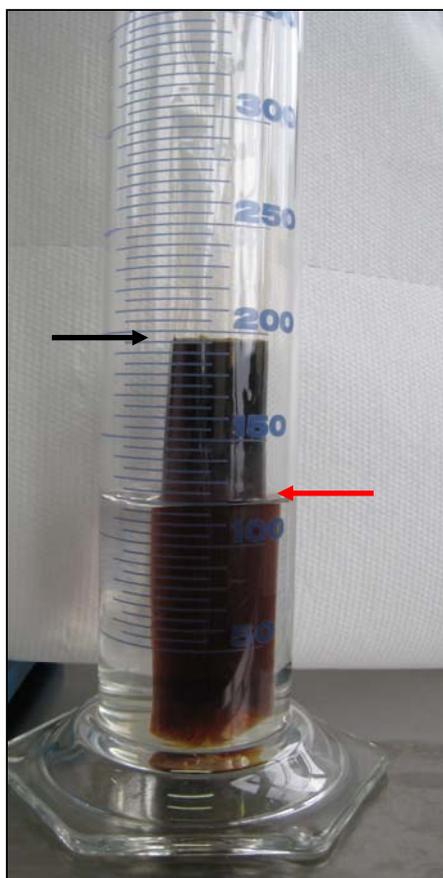


Figura 4.9b– Immagine finale della membrana osmotica contenente il campione dopo 45 minuti. Per effetto osmotico si è ottenuto un innalzamento del menisco nella membrana, che ha inglobato acqua.

Il tempo necessario per permettere il fenomeno osmotico in un dispositivo di questo tipo è di circa 45 minuti. Al termine del tempo prestabilito si analizza l'acqua deionizzata, arricchita di ioni metallici, all'ICP. La concentrazione di ioni determinati dallo strumento, indicano la quantità di metallo non ridotta in forma metallica e quindi permettono di calcolare la percentuale di metallo non reagito. È da sottolineare che questa misura non permette di determinare tutta la fase ionica non reagita. Infatti, il processo di osmosi, è un processo basato sull'equilibrio della concentrazione interna ed esterna alla membrana, pertanto la determinazione di

del metallo non reagito effettuata sul liquido esterno sarà parziale. Tuttavia, questa procedura risulta utile nella comparazione tra i diversi campioni trattati tutti allo stesso modo mediante Visking. Le membrane utilizzate sono fabbricate dalla SIC (ScientificInstrument Centre, Winchester, UK).

4.9 - Microscopio elettronico a scansione e a trasmissione (STEM)

Lo studio morfologico delle nanoparticelle contenute nelle sospensioni colloidali sintetizzate, è stato effettuato con microscopio elettronico a scansione e trasmissione SEM-FEG (Zeiss mod Supra), con detector STEM (Zeiss-Gemini multimode STEM), presente nel laboratorio di ricerca e sviluppo di Colorobbia.

Il detector STEM, montato su un microscopio elettronico SEM-FEG, è acronimo di Scan Transmission Electron Microscope, consiste in un sistema di diodi, che vengono posizionati al di sotto del campione, in grado di rilevare il fascio di elettroni primari. Il campione è rappresentato dal materiale in esame deposto su una membrana polimerica di un retino, in genere di rame, il cui scopo è la cattura degli elettroni primari trasmessi attraverso il campione. Lo STEM permette di ottenere immagini simili a quelle ottenute da un TEM e prevede un dispositivo di 4 diodi in grado di rilevare in maniera simultanea il segnale in campo chiaro (bright field) e campo scuro (dark field).

Il fascio di elettroni è emesso da un filamento incandescente di ZrO_2/W che funge da catodo, ed è accelerato verso un anodo mediante una differenza di potenziale dell'ordine di alcune decine di migliaia di volt (10-30KeV). Sul cammino del fascio elettronico è posto il campione.

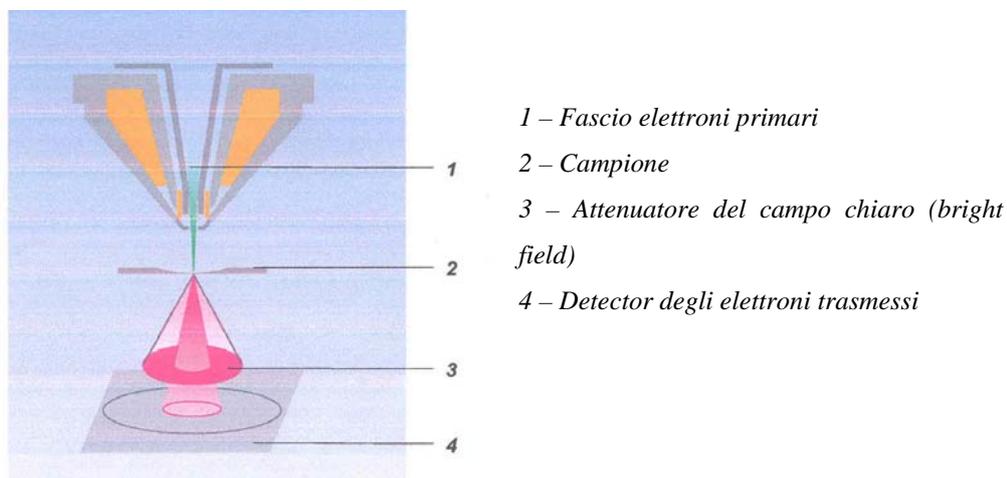


Figura 4.10 - Schema del detector STEM

In particolare questo accessorio in dotazione al SEM-FEG Zeiss mod. Supra 40 viene posizionato centrato a c.ca 11 mm dalla lente (Working Distance), mentre il campione si trova tra la lente e lo STEM ad una W.D. compresa tra 2 e 5 mm.

Operativamente, si posiziona prima il campione, nell'apposito porta campione, utilizzando il detector per elettroni secondari e dopo avere preso nota delle sue coordinate lo si sposta e si procede a posizionare lo STEM detector. Infine si riposiziona il portacampione nella posizione iniziale.

Il potere risolutivo di questo strumento (legato alla potenziale applicabile al catodo) è tale da fornire un'immagine altamente definita che permette quindi di ottenere informazioni su scala nanometrica (0,8nm).

Preparazione campioni

I campioni, anche quelli in glicole, vengono diluiti in acqua deionizzata con un rapporto 1:1000 e 1:300. Trattandosi di sospensioni di nanoparticelle metalliche la diluizione risulta fondamentale onde evitare un eccessivo popolamento del campione e ottenere un'immagine difficilmente interpretabile. L'elevata concentrazione potrebbe portare a fenomeni di sovrapposizione delle particelle in sospensione tali da impedire la corretta rilevazione delle singole nanoparticelle.

—

CAPITOLO 5

RISULTATI E DISCUSSIONE: SINTESI DI ARGENTO

Sintesi di Ag nanoparticellare

In questa sezione saranno descritti i risultati ottenuti dallo sviluppo di sintesi microonde assistite di sospensioni nanometriche di argento, ottenute in tre diversi solventi: dietilenglicole (DEG), etilenglicole (EG) e acqua, secondo diverse strategie di sintesi.

Le procedure generali di sintesi sono riportate nel capitolo 4. Le sintesi in polioli prevedono l'aggiunta di una soluzione contenente il precursore metallico (sale) e il riducente, in una soluzione formata dal solvente contenente l'agente chelante (polimero, polivinilpirrolidone - PVP). L'aggiunta è stata effettuata sia alla temperatura di sintesi che ad inizio reazione.

Le sintesi in acqua, invece, prevedono l'iniezione in temperatura della soluzione con il precursore metallico, ad una soluzione contenente l'agente riducente, il catalizzatore e il polimero chelante.

5.1 - Sintesi in polioli

La sintesi in glicoli è stata effettuata in due solventi glicolici: etilenglicole e dietilenglicole.

Le procedure di sintesi impiegate sono descritte in dettaglio nel capitolo 5. A differenza delle sintesi di oro e rame dove viene aggiunto anche un agente riducente, il metodo in polioli utilizzato per l'argento sfrutta il potere riducente del solvente e del polimero chelante (polivinilpirrolidone, PVP) che permettono la riduzione del precursore.

In tabella 5.1 sono elencate le sintesi di nanoargento effettuate in polioli. Le sintesi si differenziano per:

- tipo di solvente
- concentrazione;

- temperatura di reazione;
- lunghezza di catena del PVP;
- rapporto tra unità ripetitive di PVP/moli di argento nitrato (R);
- tempo di sintesi.

Campione	Solvente	Conc (%wt)	PVP	T (°C)	R	Tempo (min)
AgEG01	EG	0.04	k15	60	173	5
AgEG02	EG	0.04	k25	60	173	5
AgDG01	DEG	0.04	k15	60	173	5
AgDG02	DEG	0.04	k25	60	173	5
AgDG03	DEG	0.04	k25	60	17.3	5
AgDG04	DEG	0.04	k25	60	17.3	30
AgDG05	DEG	0.04	k25	90	17.3	5
AgDG06	DEG	0.04	k25	90	17.3	2.5
AgDG07	DEG	0.04	k30	90	17.3	5
AgDG08	DEG	0.04	k25	120	17.3	5
AgDG09	DEG	0.04	k30	120	17.3	5
AgDG10	DEG	0.1	k25	60	17.3	5
AgDG11	DEG	0.1	k25	120	17.3	5
AgDG11T	DEG	0.1	k25	120	17.3	5
AgDG12	DEG	0.1	k30	120	17.3	5
AgDG13	DEG	0.1	k25	120	3	5
AgDG14	DEG	0.1	-	120	0	5
AgDG15	DEG	0.5	k30	120	5.5	5
AgDG16	DEG	1	k30	120	5.5	5

Tabella 5.1 – Sintesi di argento nanoparticellare in polioli

5.1.1 - Ruolo di solvente e PVP

Ruolo del solvente - In tabella 5.2, si riportano alcuni dati relativi al primo set di campioni, sintetizzati al microonde in largo eccesso di PVP (R=173). Si riportano: la lunghezza d'onda di massimo assorbimento e i dati di diametro medio ottenuti con la tecnica di dynamic light scattering (DLS). La lunghezza d'onda di assorbimento è correlata al fenomeno di risonanza plasmonica superficiale e quindi alle dimensioni delle particelle (Cap 1), infatti ogni nanometallo ha una banda plasmonica caratteristica e quanto più questa si sposta verso alta energia (blue shift), quanto più le particelle sono di piccole dimensioni.

La misura mediante dynamic light scattering, permette di determinare il raggio idrodinamico delle nanoparticelle, cioè il diametro compreso della sfera di solvatazione e delle specie adsorbite sulla superficie, quindi, non sempre corrisponde alla reale dimensione della particella e spesso risulta maggiorato (Fig 5.1).

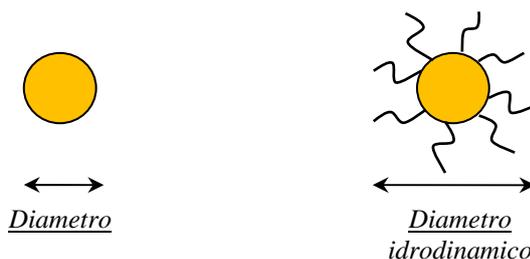


Figura 5.1 – Differenza tra diametro reale e idrodinamico di una particella

Dalla misura di DLS si ricava anche un parametro che descrive la polidispersione del sistema, PDI (polydispersion index), anch'esso riportato in tabella 5.2. Tale numero adimensionale è sempre compreso tra 0 e 1; se è minore o uguale a 0,2 indica sospensioni monodisperse, mentre è maggiore di 0,5 per sospensioni polidisperse.

I quattro campioni considerati sono sintetizzati nelle stesse condizioni sperimentali (60°C, 5 min), ma differiscono sia per il tipo di solvente impiegato, etilenglicole (EG) e dietilenglicole (DEG), che per la lunghezza di catena del PVP, k15 e k25.

Campione	Solvente	PVP	λ_{max} (nm)	\varnothing DLS (nm)	PDI
AgEG01	EG	k15	425	40	0.4
AgEG02	EG	k25	430	50	0.3
AgDG01	DEG	k15	406	18	0.8
AgDG02	DEG	k25	425	25	0.7

Tabella 5.2 – Campioni sintetizzati con un rapporto $R=173$.

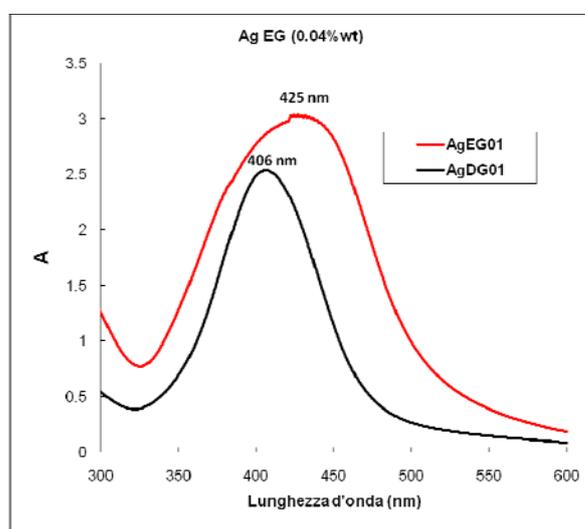


Figura 5.2 – La banda di assorbimento plasmonica dei campioni AgEG01 e AgDG01 mostra un red shift per il campione in EG

Dalla tabella 5.2 si osserva che a parità di lunghezza di catena di PVP, si ottengono dimensioni minori per i campioni sintetizzati in DEG. In figura 5.2, anche gli spettri di assorbimento UV-VIS dei campioni AgEG01 e AgDG01, confermano la presenza di particelle con diametro maggiore per il campione ottenuto in EG, che mostra un assorbimento della banda plasmonica spostata verso maggiori lunghezze d'onda. Lo stesso si verifica per gli spettri relativi ai campioni AgEG02 e AgDG02 (qui nono riportati).

L'effetto del tipo di solvente sulle dimensioni è dovuto al maggiore potere chelante del dietilenglicole (DEG) rispetto all'etilenglicole (EG) [1]. Infatti, è la stessa struttura del DEG, caratterizzata da due catene di idrossietilene legate da un

ossigeno, che gli conferisce il potere chelante, dato sia dalla presenza dei tre ossigeni, che possono interagire con la particella metallica, sia dalla forma della molecola che può stericamente circondare le particelle e limitare l'accrescimento (Fig. 5.3).

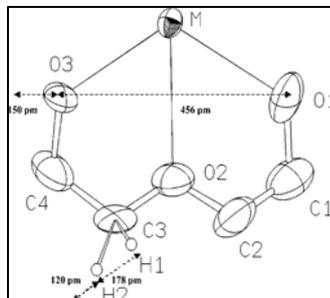


Figura 5.3 - Schema della struttura del dietilenglicole (DEG)

L'effetto chelante del DEG permette anche di aumentare la stabilità delle sospensioni. Infatti, rispetto ai rispettivi campioni sintetizzati in EG, quelli in DEG mostrano una stabilità nel tempo più elevata, con comparsa di precipitato solo dopo 2 mesi (Tab. 5.3).

Campione	Solvente	PVP	Presenza precipitato (gg)
AgEG01	EG	k15	15 gg
AgEG02	EG	k25	28 gg
AgDG01	DEG	k15	70 gg
AgDG02	DEG	k25	>120 gg

Tabella 5.3– Stabilità a confronto tra i campioni sintetizzati con diversi solventi (EG, DEG) e lunghezze di catena di PVP.

Ruolo del PVP -In queste sintesi, condotte in largo eccesso di PVP, l'effetto del polimero si traduce in un aumento della polidispersione (PDI) e del diametro idrodinamico misurato dal DLS. Tuttavia è atteso, anche da letteratura [2], che ad un aumento della lunghezza di catena del PVP corrisponda un aumento del diametro medio delle particelle ottenute, dato peraltro confermato dai dati di lunghezza d'onda di assorbimento della banda plasmonica.

Il potere riducente del PVP è dovuto alla presenza dei gruppi OH terminali [3-4] che ossidandosi, intervengono nella riduzione del metallo (Fig. 5.4).

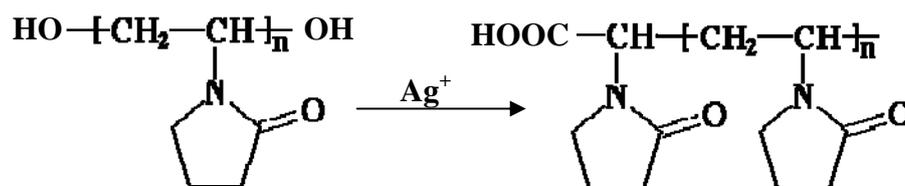


Figura 5.4 - Meccanismo di ossidazione del PVP in presenza del precursore metallico (Ag^+)

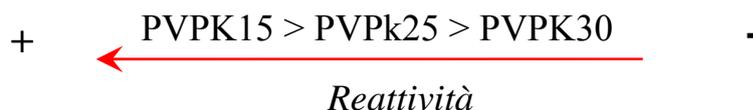
Per osservare le variazioni indotte dal polimero sulla reazione si sono condotte sintesi a diversi rapporti R (unità ripetitive PVP/moli metallo) e con diversa lunghezza di catena (PVP k15, k25, k30) (Tab. 5.4).

PVP	Mwa
k15	10000
k25	29000
K30	55000

Tabella 5.4 – Tipologie di PVP utilizzate

Onde osservare le variazioni apportate dal PVP alla sintesi, il rapporto R è stato variato da 173 a 17.3, fino a raggiungere il limite inferiore di 5.5.

Nel primo set di sintesi, condotte con il rapporto $R = 173$ si sono osservate velocità di reazione molto elevate, il ruolo riducente del PVP appare fondamentale e prevale sul potere riducente del solvente. Infatti, nei campioni con $R=173$ a parità di PVP utilizzato, non si è osservata alcuna variazione nella velocità di reazione passando dall'etilenglicole, al suo dimero meno reattivo, dietilenglicole. Si sono, invece, riscontrate differenze nella cinetica di reazione variando il tipo di PVP utilizzato. In particolare, si è osservata una maggiore reattività del sistema, manifestata con un più rapido imbrunimento della soluzione, per i PVP a minore lunghezza di catena. Questo avviene poiché per minore lunghezza di catena aumentano gli OH terminali, che conferiscono potere riducente al polimero.



Parallelamente, dalle verifiche della stabilità nel tempo, si è potuto osservare che i campioni sintetizzati con PVP a minore lunghezza di catena, K15, sono i meno stabili (Tab. 5.3). L'ingombro sterico del polimero conferisce stabilità al sistema,

che risulta peggiorata per pesi molecolari minori. Inoltre, gli stessi PVP a catena corta, più reattivi, risultano probabilmente più degradati dopo reazione, e meno efficaci come agenti chelanti nei confronti delle nanoparticelle.

E' necessario, inoltre, sottolineare che in presenza di PVP, in particolare a rapporti PVP/metallo (R) alti, il diametro medio delle particelle misurato via DLS risulta influenzato dalla presenza del polimero. Visto che lo strumento misura il diametro idrodinamico della particella, è coerente che in presenza di polimeri a catena più lunga sia misurato un diametro idrodinamico maggiore.

5.1.2. - Sintesi in DEG con PVP k25

Vista la maggiore stabilità delle sospensioni sintetizzate in DEG, a partire dal campione AgDG03 si è deciso di focalizzare l'attività sperimentale sulle sintesi in DEG, lavorando principalmente con il PVP a peso molecolare intermedio PVP k25 (Mwa 29000) e solo successivamente con PVP k30 (Mwa 55000). Si è scartato il PVP k15, poiché estremamente reattivo ed essendo a catena corta risulta più facilmente degradabile dal riscaldamento dielettrico.

Si è proceduto considerando un rapporto $R=17.3$, di un ordine di grandezza inferiore rispetto alle sintesi precedenti. Abbassare R ha permesso di rallentare la cinetica di riduzione, così da poter controllare e valutare variazioni indotte dalle diverse condizioni di reazione: temperatura (60, 90, 120°C), tempo (2.5, 5, 30 min), concentrazione (0.04%wt e 0.1%wt) e R (unità ripetitive PVP/nAg⁺).

Sui campioni sintetizzati (tab 5.5), oltre alle analisi UV-VIS e DLS si sono valutate anche le rese di reazione mediante analisi ICP.

Campione	Solvente	Conc (%wt)	PVP	T (°C)	R	Tempo (min)
AgDG03	DEG	0.04	k25	60	17.3	5
AgDG04	DEG	0.04	k25	60	17.3	30
AgDG05	DEG	0.04	k25	90	17.3	5
AgDG06	DEG	0.04	k25	90	17.3	2.5
AgDG08	DEG	0.04	k25	120	17.3	5
AgDG10	DEG	0.1	k25	60	17.3	5
AgDG11	DEG	0.1	k25	120	17.3	5
AgDG11T	DEG	0.1	k25	120	17.3	5
AgDG13	DEG	0.1	k25	120	3	5
AgDG14	DEG	0.1	-	120	0	5

Tabella 5.5 - Sintesi effettuate variando diversi parametri variati: temperatura e tempo di reazione, concentrazione di precursore, R (unità PVP/nAg⁺).

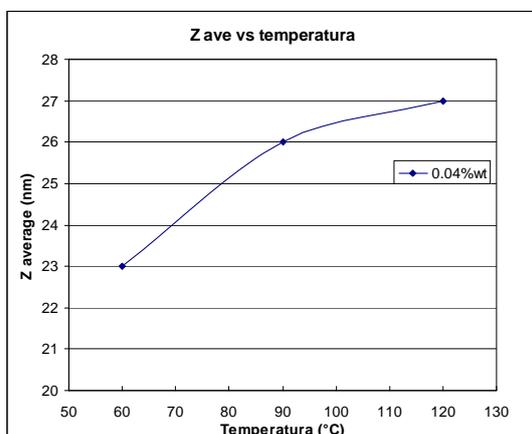
5.1.3 - Influenza della temperatura sulla resa di reazione

Si considerano i campioni concentrati allo 0.04%wt e sintetizzati a diversa temperatura (tab 5.6).

Campione	Temperatura (°C)	ØDLS (nm)	PDI	Ppm su estratto	Resa (%)
AgDG03	60	23	0.86	94	76
AgDG05	90	26	0.90	28	92
AgDG08	120	27	0.54	18	95

Tabella 5.6 – Influenza della temperatura di reazione sulle proprietà delle sospensioni di Ag: conc Ag 0.04%wt, R=17.3, tempo di reazione = 5

Da quanto riportato in tabella 5.6 e in figura 5.5, si osserva un leggero incremento delle dimensioni medie con la temperatura di sintesi, da 23 a 27 nm. Quindi, a 120°C la maggiore energia fornita favorisce, anche se in misura moderata, il



fenomeno di accrescimento delle particelle.

La temperatura di sintesi risulta un parametro fondamentale nel controllo del processo di nucleazione e accrescimento, inoltre anche sulla resa

Figura 5.5– Dimensioni medie in funzione della temperatura di sintesi

resa di reazione ha un effetto determinante.

La resa della reazioni è stata determinata mediante analisi ICP effettuate su soluzioni contenenti la frazione di precursore non ridotto e separate dalle sospensioni di partenza utilizzando membrane visking, operanti per effetto osmotico. In tabella 5.6 si riportano, per i campioni concentrati allo 0.04%wt a diverse temperature, sia la resa di reazione, che la concentrazione di Ag^+ non reagito rilevata nella soluzione acquosa ed espressa in ppm. La resa calcolata rappresenta la resa massima, poiché le membrane utilizzate funzionano sul principio di osmosi, che prevede uno stato di equilibrio tra sospensione e soluzione esterna, per questo l' Ag^+ determinato dall'ICP è solo una parte di quello non reagito. Il risultato è comunque importante per una valutazione di confronto tra le diverse condizioni.

Confrontando la serie di campioni con concentrazione 0.04%wt a parità di R, si osserva immediatamente come ad un aumento della temperatura aumenti anche la resa di reazione, che passa dall'85% per il campione AgDG03 sintetizzato a 60°C a 97% per AgDG12 ottenuto a 120°C (Fig. 5.6)

Anche lo spettro UV-VIS mostra, parallelamente all'aumento della resa, un incremento dell'intensità della banda di assorbimento plasmonico (Fig. 5.7), che è evidente soprattutto per il campione sintetizzato a 120°C, AgDG08. Sebbene a 90°C la resa è molto simile, a 120°C l'assorbimento risulta molto più intenso. Si può ipotizzare che a 120°C si formino un maggior numero di nanoparticelle che generano risonanza plasmonica superficiale.

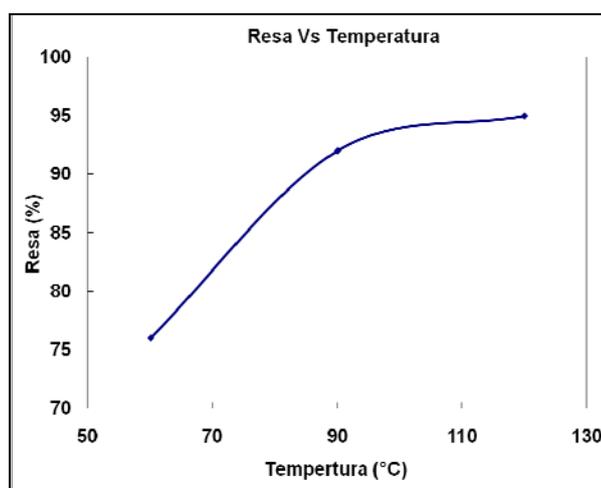


Figura 5.6 - Aumento della resa di reazione con la temperatura a parità di concentrazione, tempo di reazione e rapporto R.

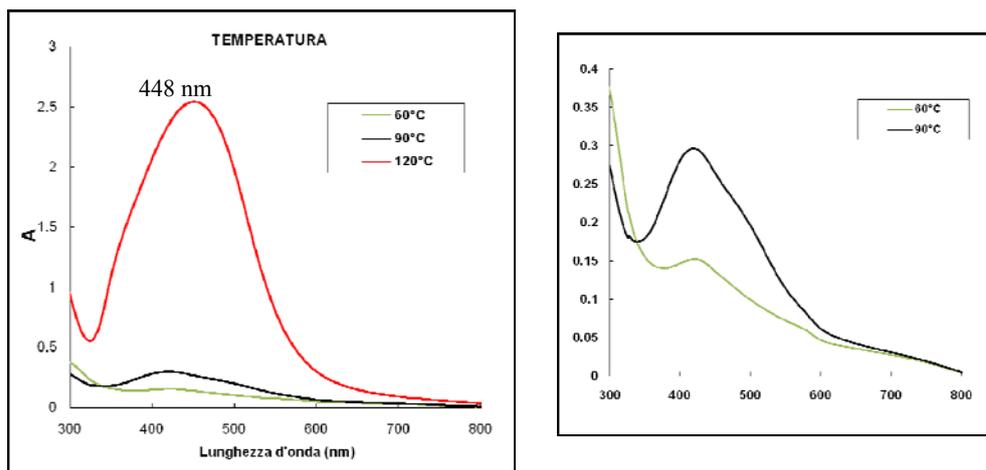


Figura 5.7 – Effetto della temperatura di reazione sulle proprietà ottiche.

Si osserva, infatti, un brusco aumento di assorbimento sul campione sintetizzato a 120°C, che si differenzia dagli altri per il colore bruno anziché giallo o arancio. L'incremento della resa rispetto al campione ottenuto a 90°C è di pochi punti percentuali, non abbastanza alto da giustificare un aumento dell'assorbimento così elevato. Si può ipotizzare che a 120°C si generino un maggior numero di particelle con elevata attività plasmonica, con dimensioni idonee all'incremento dell'intensità di assorbimento, mentre il red-shift della banda, da 420 a 448 nm, può essere correlato all'incremento delle dimensioni particellari. In letteratura, infatti, sono riportati modelli teorici ottenuti dalla legge di Mie, che descrivono l'attività plasmonica di nanoparticelle di argento, disperse in diversi solventi (acqua e etilenglicole), correlando le dimensioni non solo alla lunghezza d'onda (fig 5.8 a), ma anche all'intensità di massimo assorbimento (Fig 5.8 b) [5].

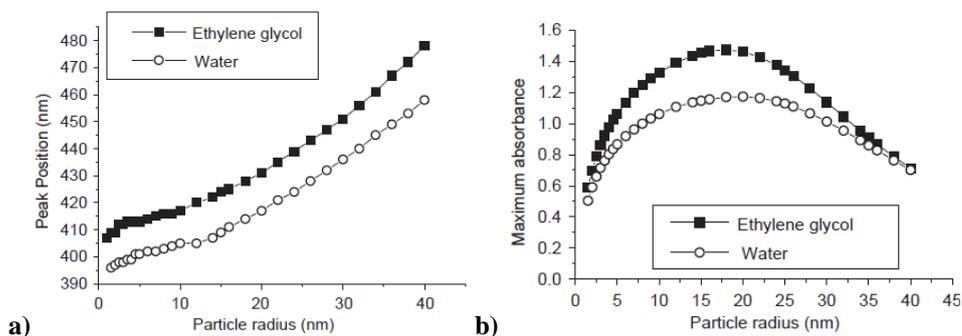


Figura 5.8 – Andamento teorico della lunghezza d'onda di assorbimento (a) e del valore di massima assorbanza (b) in funzione delle dimensioni medie delle nanoparticelle di argento in acqua ed etilenglicole per una concentrazione pari a 10^{-5} g/cm³. [A. Slistan-Grijalva et al; Physica E 27 (2005) 104]

Lo studio evidenzia, come a parità di concentrazione, l'intensità di assorbimento aumenti per dimensioni particellari intermedie. Probabilmente nel campione AgDG08, ottenuto a 120°C si verifica sia un incremento del diametro medio, sia del numero di particelle con dimensioni intermedie e a maggiore attività plasmonica. Questo risulterebbe anche in linea con l'abbassamento del PDI a 120°C (Fig 5.9). Infatti, dalla distribuzione granulometrica, passando da AgDG03 sintetizzato a 60°C a AgDG08, non si ha una variazione significativa di diametro medio, tuttavia si osserva la riduzione della frazione di particelle piccole ($d \sim 5$ nm) e grandi ($d \sim 68$), con l'innalzamento del picco intermedio ($d \sim 25$ nm) con maggiore attività plasmonica.

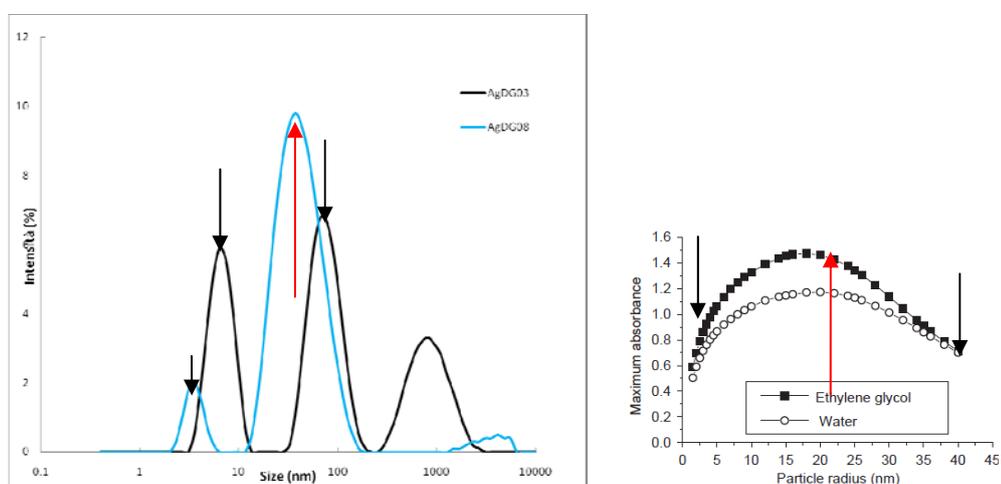


Figura 5.9 – Confronto tra le distribuzioni granulometriche ottenute dalla misure DLS sui campioni sintetizzati a 60°C (AgDG03) e a 120°C (AgDG08).

120°C sembra essere la temperatura indicata per la sintesi, poiché è necessaria al completamento della reazione. Visto che l'incremento delle dimensioni medie indotto da questa temperatura è minimo, la si può comunque considerare ottimale.

5.1.4 - Influenza del tempo sulla resa di reazione

Il tempo di reazione sul campione AgDG04, concentrato allo 0.04%wt e sintetizzato a 60°C è stato incrementato da 5 a 30 minuti, osservando un aumento della resa del 15%, che raggiunge il livello del campione AgDG05 sintetizzato a 90°C.

Le dimensioni medie (tab. 5.7) e la lunghezza d'onda di assorbimento non variano particolarmente con l'aumento del tempo di sintesi, mentre la maggiore intensità di assorbimento è dovuta all'aumento della resa (fig. 5.10).

Campione	Temperatura (°C)	Tempo (min)	ppm estratto	Resa (%)	ØDLS (nm)	PDI	λ_{\max} (nm)
AgDG03	60	5	94	76	23	0.86	423
AgDG04	60	30	30	91	21	0.79	425
AgDG05	90	5	24	92	26	0.93	420
AgDG06	90	2.5	28	93	18	0.93	414

Tabella 5.7 – Dati di confronto relativi a campioni allo 0.04%wt sintetizzati a 60 e 90°C con diversi tempi

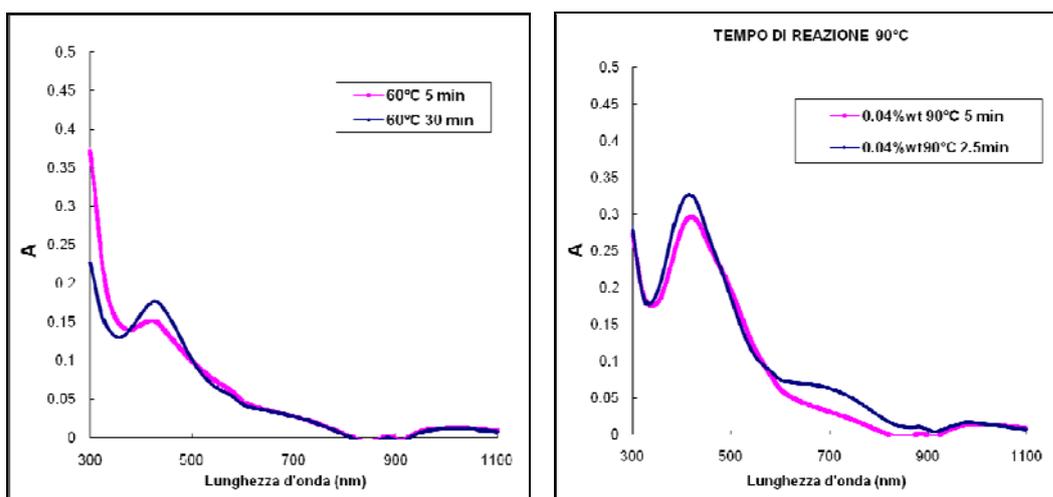


Figura 5.10 - Effetto del tempo di sintesi sullo spettro di assorbimento UV-VIS: a) temperatura di reazione 60°C; b) temperatura di reazione di 90°C

Questi dati sembrano indicare che 60°C sia una temperatura troppo bassa per avere influenze significative sulle dimensioni, perfino per lunghi tempi di sintesi. La resa nei 30 minuti appare, invece, incrementata.

A 90°C, i tempi considerati sono 5 e 2.5 minuti. In questo caso, invece, le rese ottenute si possono considerare uguali. Tale risultato ci indica che a partire da questa temperatura già 2 minuti e 30 secondi sembrano sufficienti per ottenere un'alta resa che non sembra aumentare fino a 5 minuti. Il campione passando da 2.5 a 5 minuti di sintesi vira dal giallo intenso all'arancio. Particolare, che si discrimina all'UV VIS (fig. 5.10) osservando un red shift della banda plasmonica da 414 nm a 419 nm, lo shift è correlato all'aumento del diametro medio delle particelle, che passa da 20 a 26 nm, con una diminuzione della frazione di particelle con dimensioni sotto ai 10 nm per il campione processato 5 minuti (fig. 5.11).

A differenza di 60°C, dove l'incremento del tempo di reazione ha effetti solo sulla resa, a 90°C l'energia fornita è sufficiente per ottenere una resa elevata già dopo

2,5 minuti di reazione, mentre per un tempo poco superiore, 5 min, si osservano effetti sull'aumento delle dimensioni medie.

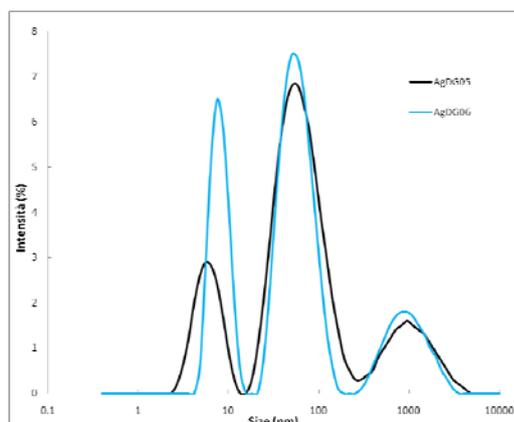


Figura 5.11 – distribuzione granulometrica dei due campioni concentrati allo 0.04%wt, sintetizzati a 90°C per 5 minuti (AgDG05) e 2.5 minuti (AgDG06).

5.1.5 - Effetto del rapporto PVP/Ag⁺ sulla resa di reazione

Si sono confrontati campioni ottenuti a diverso R: AgDG02 e AgDG03, concentrati allo 0.04 wt con R=173 e R=17.3. Visto il potere riducente del PVP, in condizioni di largo eccesso di polimero, come AgDG02 si evidenzia un importante aumento della resa di reazione.

Concentrazione: 0.04%wt							
Campione	Temperatura (°C)	R	ppm estratto	Resa (%)	ØDLS (nm)	PDI	λ _{max} (nm)
AgDG03	60	17.3	94	76	23	0.86	423
AgDG02	60	173	8	97	25	0.7	425

Tabella 5.8 – Dati di confronto relativi a due campioni allo 0.04%wt sintetizzati con diverso rapporto tra PVP/nAg⁺ (R).

Come atteso la resa superiore si ottiene nel campione con R=173 e quindi con la maggiore concentrazione di PVP, infatti, come già discusso, il PVP ha un effetto riducente che potenzia quella del DEG. Infatti con R=173, già a 60°C in 5 minuti, si ottiene una sospensione di colore bruno, associato ad uno spettro di intensità paragonabile a quello ottenuto con R=17, ma ad una temperatura di 120°C. Tuttavia, una concentrazione di PVP così elevata non è una condizione ottimale, poiché crea problemi di solubilizzazione, è difficilmente trasferibile su scala industriale, non permette di controllare la reazione, né di osservare gli effetti indotti dalle condizioni di sintesi.

Per quanto riguarda i campioni sintetizzati a maggiore concentrazione (Tab. 5.9), si osserva che la resa nel campione AgDG14, nonostante l'assenza di PVP, arriva all'89% grazie all'alta temperatura di sintesi (120°C) e al potere riducente del DEG. Tuttavia in questo campione l'assenza di agente chelante causa la formazione di particelle con dimensioni medie molto elevate ($d_{\text{medio}} = 334 \text{ nm}$). La sospensione ottenuta in assenza di PVP ha una colorazione grigia, poiché viste le elevate dimensioni delle particelle ottenute, il fenomeno di risonanza plasmonica superficiale è limitato alla frazione di particelle che restano in sospensione, responsabili del leggero assorbimento osservato all'UV-VIS.

Concentrazione: 0.1%wt							
Campione	Temperatura (°C)	R	ppm estratto	Resa (%)	ØDLS (nm)	PDI	λ_{max} (nm)
AgDG10	60	17.3	64	92	14	0.65	411
AgDG11	120	17.3	n.d	n.d	35	0.3	434
AgDG13	120	3	n.d	n.d	44	0.6	422
AgDG14	120	0	90	89	334	0.2	434

Tabella 5.9 – Campioni sintetizzati utilizzando diversi rapporti PVP/nAg⁺ (R). [Ag⁺] = 0.1%wt, T = 120°C.

La resa di reazione non è disponibile per i campioni AgDG11 e AgDG13, tuttavia per un confronto qualitativo è possibile osservare le differenze tra gli spettri di assorbimento UV-VIS che, non dipendendo solo dalla resa, ma principalmente da dimensione e forma delle nanoparticelle, forniscono solo un'informazione indicativa (fig. 5.12).

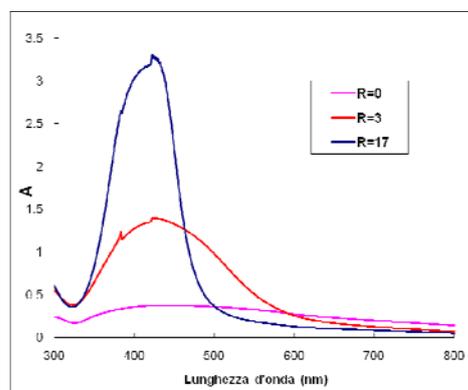


Figura 5.12 – Spettri di assorbimento UV-VIS di campioni sintetizzati utilizzando diversi rapporti PVP/nAg⁺ (R). [Ag⁺] = 0.1%wt, T = 120°C.

Dal confronto tra gli assorbimenti delle tre sospensioni, si osserva come le intensità di assorbimento siano proporzionali al rapporto R.

Parallelamente, per minori quantità di PVP impiegato si assiste ad un incremento del diametro medio delle particelle (tab. 5.9). Questo si verifica perché il PVP ha due funzioni: chelante e riducente e l'abbassamento della sua quantità rispetto al catione causa sia il rallentamento della reazione, favorendo il processo di accrescimento rispetto a quello di nucleazione, che la riduzione di efficienza di protezione sulle nanoparticelle.

5.1.6 - Effetto della concentrazione di metallo

Aumentando la concentrazione del metallo a parità di condizioni di sintesi si osserva un aumento di resa di reazione (tab. 5.10). Incrementare la concentrazione del sale precursore, quindi di un reagente, causa probabilmente uno spostamento dell'equilibrio della reazione verso i prodotti, per questo si osserva una resa maggiore. Nonostante non si siano fatti studi a riguardo, si può ipotizzare che anche la cinetica della reazione venga modificata variando la concentrazione del sale, pertanto è possibile che anche l'aspetto cinetico intervenga nel fenomeno dell'aumento della resa.

Campione	Temperatura (°C)	Conc (%wt)	ppm estratto	Resa (%)	ØDLS (nm)	PDI	λ_{\max} (nm)
AgDG03	60	0.04	94	76	23	0.86	423
AgDG10	60	0.1	64	92	14	0.65	411

Tabella 5.10 – Dati di confronto tra due campioni sintetizzati a diversa concentrazione di metallo

5.1.7 - Effetto della lunghezza di catena del PVP

Si sono effettuate alcune sintesi con il PVP a catena più lunga, PVP k30 (Mwa = 55000). Come atteso, in questi campioni si osserva una minore reattività del polimero, quindi la reazione appare più lenta, con l'ottenimento di sospensioni meno colorate.

Dai risultati DLS (tab. 5.11) emerge che a parità di condizioni il PVPk30 forma particelle con dimensioni maggiori, andamento confermato dalle analisi STEM sui campioni allo 0.1%wt, AgDG11 (PVPk25) e AgDG12 (PVPk30) (tab. 5.12). Infatti, dalle diverse immagini STEM (fig. 5.13) raccolte per questi campioni, si è osservato un reale aumento delle dimensioni, che è tuttavia molto minore rispetto

a quello registrato via DLS. Sulla misura di diametro idrodinamico, infatti, influisce anche l'intorno della nanoparticella.

Campione	Conc (%wt)	PVP	T (°C)	R	ØDLS (nm)	PDI	λ_{\max} (nm)
AgDG05	0.04	k25	90	17.3	26	0.93	420
AgDG07	0.04	k30	90	17.3	41	0.5	421
AgDG08	0.04	k25	120	17.3	27	0.54	448
AgDG09	0.04	k30	120	17.3	48	0.18	410
AgDG11	0.1	k25	120	17.3	35	0.3	434
AgDG12	0.1	k30	120	17.3	53	0.17	422
AgDG15	0.5	k30	120	5.5	34	0.30	413
AgDG16	1	k30	120	5.5	28	0.45	418

Tabella 5.11 – Confronto tra i campioni sintetizzati con PVP a diversa lunghezza di catena

Campione	PVP	Ø DLS (nm)	PDI	Ø STEM(nm)	σ STEM (nm)
AgDG11	k25	35	0.3	26	12
AgDG12	k30	53	0.17	33	13

Tabella 5.12 – Confronto tra i diametri medi misurati mediante STEM e DLS di campioni sintetizzati con PVP a diversa lunghezza di catena. $T=120^{\circ}\text{C}$; $[\text{Ag}] = 0.1\%wt$

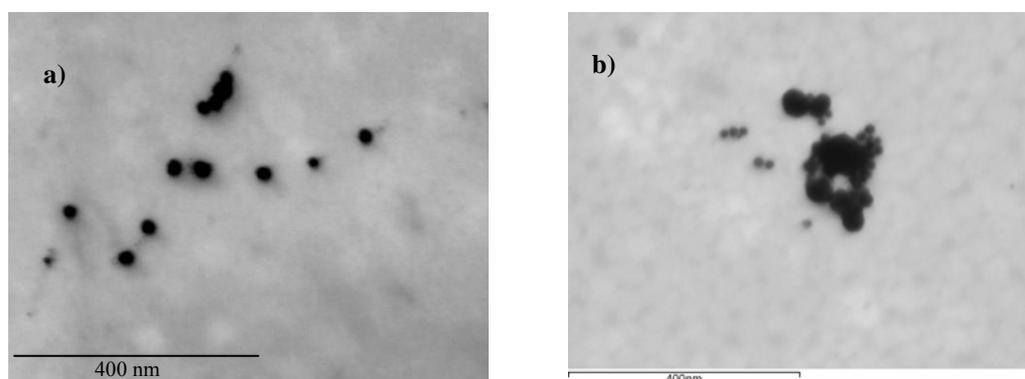


Figura 5.13 – Immagini STEM dei campioni sintetizzati nelle medesime condizioni, ma con PVP diversi: a) AgDG11 e b) AgDG12

Quindi, l'incremento del diametro medio misurato con la tecnica DLS è dovuto all'unione di due effetti: la reale formazione di particelle più grandi e l'aumento del diametro idrodinamico in presenza di un polimero adsorbito a catena più lunga (k30). Entrambi gli effetti possono essere presenti, infatti è noto da letteratura [2] che il polimero agisce da templante, e più alta è la sua lunghezza di catena, maggiori saranno le dimensioni delle particelle formate, tuttavia attraverso il DLS viene misurato il diametro idrodinamico (particella + sfera di solvatazione +

specie adsorbite, PVP), pertanto è coerente osservare un diametro idrodinamico maggiore in presenza di PVP k30.

Onde verificare l'influenza del tipo di PVP, si sono effettuate analisi DLS dei due PVP, k25 e k30, in DEG, osservando una differenza tra i segnali, che si ripercuote anche sulle distribuzioni delle particelle sintetizzate. I due polimeri mostrano distribuzioni molto differenti: PVP k25 appare più polidisperso, con tre picchi principali, mentre PVP k30, pur essendo a catena più lunga, presenta minore polidispersione e diametro medio inferiore (fig 5.14-a e tab. 5.13). Si può ipotizzare che il polimero a catena più lunga, k30, avendo meno OH terminali e una maggior quantità di gruppi CH e di anelli pirrolici, risenta maggiormente di forze elettrostatiche repulsive da parte del DEG, quindi si distribuisca in modo da minimizzare il contatto con il solvente, originando agglomerati di minori dimensioni (fig 5.15). In figura 5.14-b sono rappresentate le distribuzioni granulometriche di due campioni sintetizzati nelle medesime condizioni sperimentali (90°C, 0.04%wt), ma con i due diversi polimeri (k25 in AgDG05 e k30 in AgDg07).

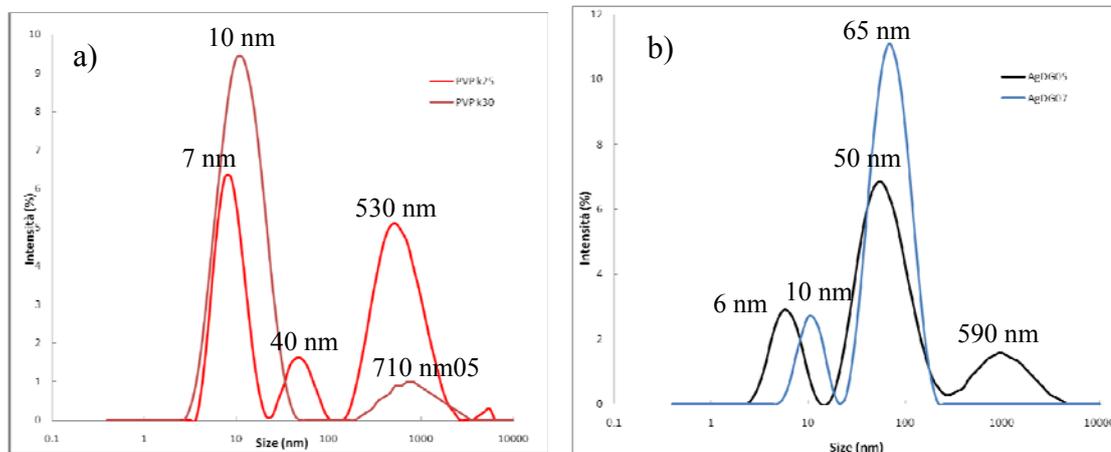


Figura 5.14 – a) Analisi granulometrica dei PVP sciolti in DEG a diversa lunghezza di catena; b) analisi granulometrica dei campioni sintetizzati con diversi PVP AgDG05 (PVP k25) e AgDG07 (PVP k30).

PVP	ØDLS (nm)	PDI
k25	22	0.73
k30	12	0.37

Tabella 5.13 – Misure DLS di PVP k25 e PVP k30 disciolti in DEG

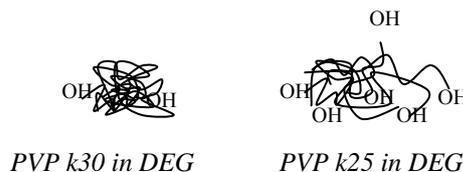


Figura 5.15 – Disposizione dei PVP a diversa

I campioni considerati mostrano distribuzioni simili ai polimeri in cui sono stati sintetizzati (con incremento dei picchi a valori intermedi), proprio come se il polimero agisse da template nei confronti delle particelle che accrescono in seno ad ogni dominio polimerico, rispecchiandone la distribuzione.

Probabilmente durante la sintesi si assiste ad un riarrangiamento conformazionale del PVP, indotto dall'interazione con le nanoparticelle [6]. E' possibile, infatti, che si verifichi l'apertura del polimero, che, nel caso di k30, occupando maggiore spazio generi un diametro idrodinamico superiore agendo contemporaneamente da template per l'accrescimento (fig. 5.16).

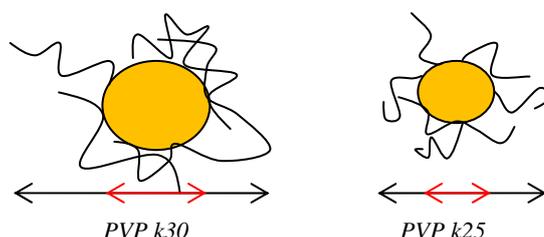


Figura 5.16 – Differenza dell'effetto della lunghezza del polimero sul diametro idrodinamico ed effettivo delle particelle

In tabella 5.11 sono riportate le caratteristiche principali, dimensioni medie, PDI e lunghezza d'onda di assorbimento, dei campioni sintetizzati con i due polimeri, k25 e k30.

Dal confronto tra gli spettri UV-VIS ottenuti dai campioni, AgDG05 e AgDG07 sintetizzati con i due PVP a diversa lunghezza di catena (fig. 5.17), si osserva una forte variazione di intensità di assorbimento, molto più alta e stretta, per il campione ottenuto con il polimero a catena più lunga.

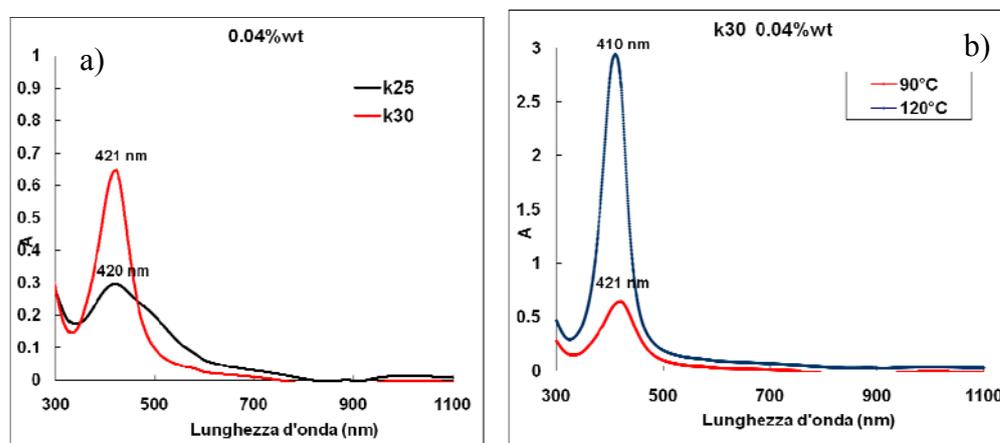


Figura 5.17 – Spettri di assorbimento UV-VIS dei campioni allo 0.04%wt sintetizzati. a) 90°C con diversi PVP; b) PVP k30 a 90°C a 120°C.

Dalla distribuzione granulometrica dei due campioni riportata in figura 5.14-b, è confermata la minore polidispersione del campione AgDG07, che potrebbe essere proprio la causa della sua maggiore intensità di assorbimento. E' possibile, infatti, che la distribuzione indotta dal PVPk30 origini una maggiore quantità di particelle in grado di dare risonanza plasmonica superficiale.

Osservando le distribuzioni granulometriche di tutti i campioni riportati in tabella 5.11, si notano maggiori dimensioni medie sia per i campioni ottenuti da PVP k30, come già riportato, sia per maggiore concentrazione di solido. Tuttavia i campioni ad alta concentrazione, ma ottenuti con k30 e R=5.5 mostrano diametri medi inferiori. Questo dimostra, come atteso, che l'effetto dell'interazione del polimero con la misura di diametro via DLS è molto più significativa per R elevati. E' pertanto utile confrontare dati provenienti da campioni ottenuti in presenza di uno stesso polimero e di uno stesso rapporto R.

Per temperature di reazione di 120°C, il campione AgDG09, in presenza di PVP k30 mostra un'intensità di assorbimento molto elevata. Dal confronto con il campione analogo sintetizzato con PVP k25 (fig. 5.18 a) è evidente il blue shift della banda a 410 nm. Tale blue shift, non è associato ad una diminuzione di diametro medio, ma solo ad una distribuzione altamente monodispersa (PDI =0.17) (fig. 5.18-b).

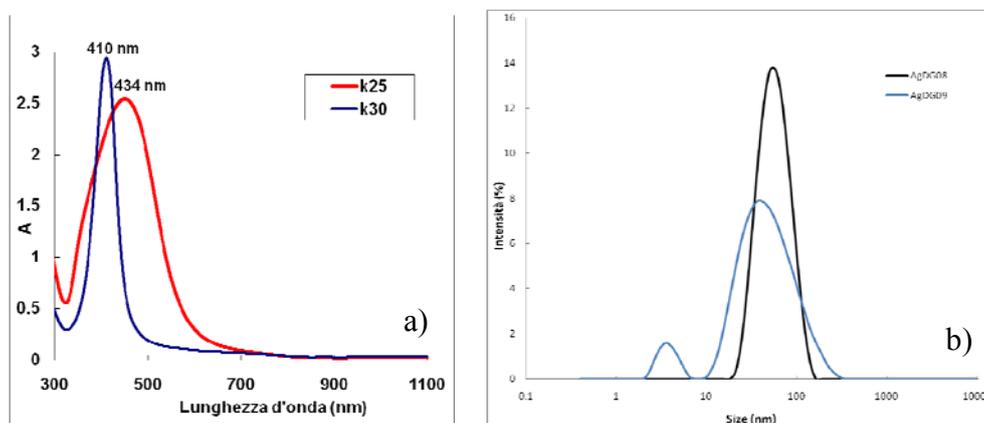


Figura 5.18 – Assorbimento UV-VIS (a) e distribuzione granulometrica (b) dei campioni sintetizzati con PVP diversi a 120°C allo 0.04%wt. AgDG08 (k25), AgDG09 (k30)

Considerando che la misura DLS è anche influenzata della lunghezza di catena del PVP è difficile confrontare i due campioni, tuttavia si può ipotizzare che il blue shift sia causato dalla presenza di una frazione di particelle più piccole nel

campione AgDG09, causate dallo stesso k30, che meno reattivo, genera a parità di tempo (5 minuti), particelle di dimensioni minori.

La situazione è analoga per i campioni, AgDG10 e AgDG11, concentrati allo 0.1%wt, dove si assiste ad un blue shift in presenza di k30.

Onde esplorare i limiti di stabilità della sospensione, si è proceduto sintetizzando due campioni ad alta concentrazione, 0.5 e 1%wt, non solo aumentando la concentrazione di metallo, ma anche abbassando il rapporto R, fino a 5.5, valore utilizzato per l'oro e considerato idoneo al trasferimento industriale del processo. Si è deciso di lavorare in presenza del polimero k30, poiché permette di avere sospensioni meno polidisperse.

Campione	Conc (%wt)	T (°C)	ØDLS(nm)	PDI	Ømedio (60gg)	PDI (60gg)
AgDG15	0.5	120	34	0.30	35	0.35
AgDG16	1	120	28	0.45	21	0.70

Tabella 5.14 – Dimensioni medie dei campioni sintetizzati ad alta concentrazione subito dopo sintesi e dopo 60 giorni di stoccaggio.

Aumentando la concentrazione non si osservano sensibili variazioni di diametro, anzi, come mostrato dalla distribuzione granulometrica (fig. 5.19-a), non variano le dimensioni del picco principale, ma compare una frazione piccola, corrispondente a dimensioni di circa 3 nm. A fronte di questo andamento si può ipotizzare che per alta concentrazione la nucleazione avvenga in due steps, generando così due diverse popolazioni.

Dalle analisi UV-Vis (fig. 5-19-b) emerge una caratteristica comune ai due campioni: la presenza di una banda asimmetrica con una spalla di assorbimento che potrebbe indicare la presenza di forme particellari particolari, diverse da quella sferica [7]. Nel campione più concentrato, AgDG16, si assiste ad un redshift della spalla, forse associato alla presenza di morfologie differenti rispetto a quelle presenti in AgDG15. La differenza tra le intensità dei due campioni può essere sempre imputata alla maggiore concentrazione in AgDG15 di particelle con dimensioni idonee a generare risonanza plasmonica superficiale.

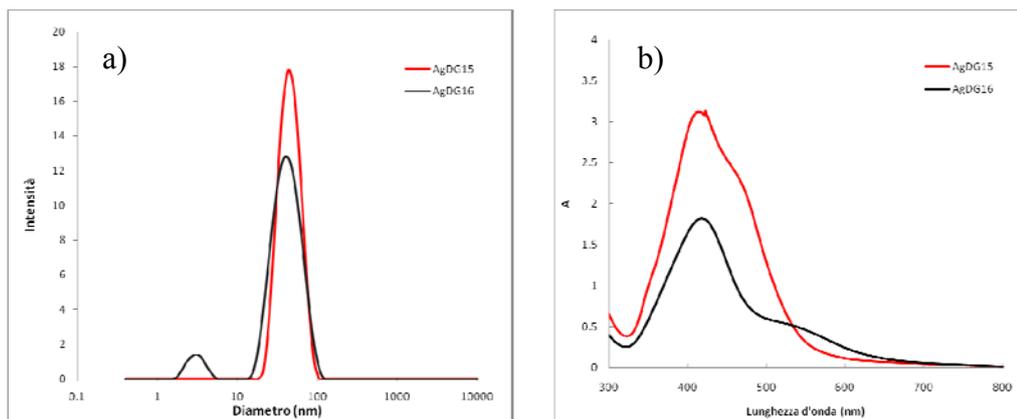


Figura 5.19 – Effetto della concentrazione di Ag sul diametro (a), e assorbimento UV-VIS (b), delle nanoparticelle formate.

Sui campioni ad alta concentrazione, considerati più interessanti, si sono effettuate misure di diametro medio anche dopo un mese dalla sintesi, osservando una buona stabilità delle dimensioni che restano invariate (tab. 5.14).

Si osserva solamente l'incremento del PDI nel campione all'1%. Come mostrato nella distribuzione riportata in figura 5.20, entrambe le popolazioni di particelle aumentano il loro diametro medio e la loro polidispersione. In particolare è giustificabile che soprattutto le particelle fini aumentino le loro dimensioni, vista la loro maggiore reattività.

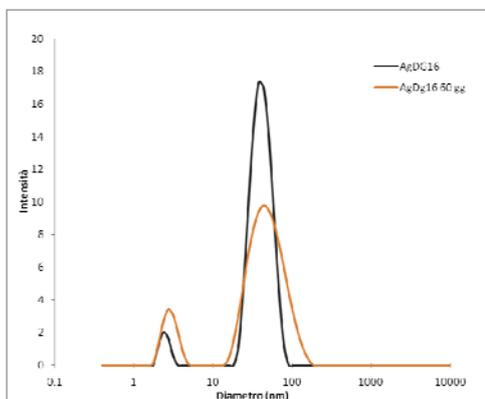


Figura 5.20 – Distribuzione granulometrica del campione concentrato all'1%wt, subito dopo sintesi e dopo 60 giorni

5.1.8 - Sintesi con riscaldamento tradizionale

Per il campione AgDG12, sintetizzato a 120°C in presenza di PVP k30 e con una concentrazione in peso pari allo 0.1%, è stata effettuata una sintesi utilizzando il riscaldamento tradizionale. Il confronto tra i due metodi di riscaldamento è riportato in tabella 5.15 e in figura 5.21.

Campioni	Conc (%wt)	T (°C)	ØDLS (nm)	PDI	ØSTEM (nm)	σStem (nm)
AgDG12	0.1	120	53	0.17	33	13
AgDG12T	0.1	120	48	0.25	35	23

Tabella 5.15 – Confronto tra due campioni sintetizzati nelle stesse condizioni ma con metodi di riscaldamento diversi

La sintesi AgDG12T condotta mediante riscaldamento tradizionale, mostra dimensioni praticamente uguali a quelle ottenute con riscaldamento microonde, sia da analisi DLS che STEM. Quello che varia tra le due sintesi è il grado di polidispersione, che è più alto per il sistema tradizionale, com'è espresso dal valore di PDI delle misure DLS e confermato dal valore di deviazione standard delle analisi STEM.

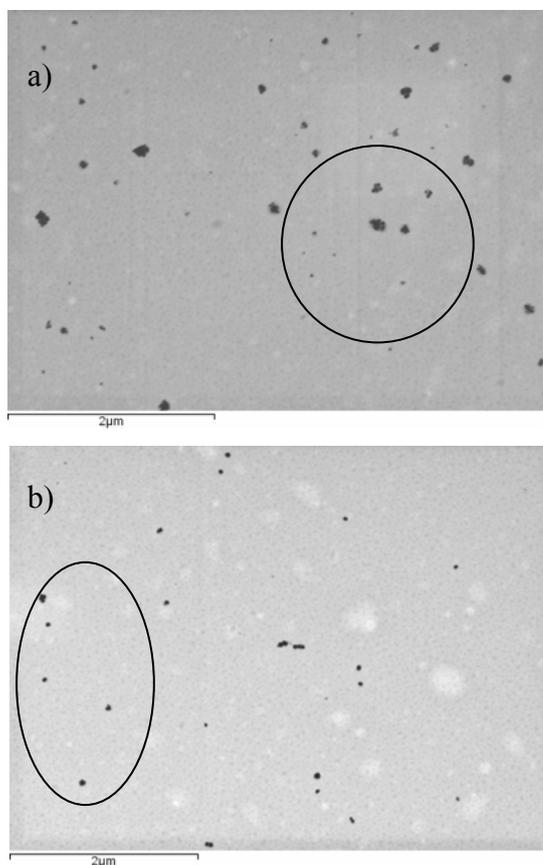


Figura 5.21 – Analisi STEM di campioni ottenuti da: sintesi tradizionale (a) e microonde (b)

Il riscaldamento microonde, visto l'alto grado di omogeneità permette di avere una dispersione omogenea, favorendo un accrescimento più uniforme in tutto il volume.

5.1.9 - Conclusioni: sintesi di argento in polioli

Si sono effettuate sintesi di Ag nanoparticellare in DEG via MW a partire da AgNO₃ con l'ausilio di PVP, variando di volta in volta alcuni parametri di reazione: temperatura di sintesi, concentrazione di metallo, rapporto PVP/moli di metallo, tipo di PVP, tempo di reazione.

Dalla valutazione dei sistemi mediante analisi ICP, per la determinazione delle rese di reazione e mediante analisi UV-VIS e DLS sono emersi diversi aspetti.

- Il PVP, oltre ad essere fondamentale per la stabilizzazione del sistema, ha un forte potere riducente, l'aumento del rapporto R, tra unità ripetitive di PVP e moli di Ag, determina un incremento della cinetica di reazione e anche della resa
- Per R molto alto, rapporto massimo testato, le reazioni sono molto rapide e presentano alta resa a soli 60°C, tuttavia sono difficili da controllare
- Per R=17.3 è stato possibile provare una vasta gamma di condizioni di reazione, che vedono una maggiore resa per le sospensioni sintetizzate alle più alte temperature (90 e 120°C) e a maggiore concentrazione (0.1%wt).
- Gli spettri di assorbimento sono caratterizzati dalle tipiche bande plasmoniche dell'argento intorno a 410-420 nm, che spesso aumentano di intensità con l'aumento della resa di reazione.
- Rispetto all'analisi STEM, la misura DLS dei sistemi fornisce un valore maggiore poiché considera il diametro detto "idrodinamico", comprendente l'intorno che si muove coerentemente con la particella, per cui viene influenzato dal polimero adsorbito sulla superficie.
- Le particelle sintetizzate in presenza di PVP a catena più lunga mostrano dimensioni maggiori (PVP k30). Tuttavia il PVP k30 permette di ottenere sospensioni monodisperse, mentre il PVP k25, a catena più corta produce sospensioni polidisperse.

- In presenza di PVP k30 si sono ottenute sospensioni di argento monodisperse e stabili nel tempo, anche a concentrazioni di metallo molto elevate (0.5% e 1%wt), con bassi rapporti R.
- L'impiego del sistema microonde, grazie al riscaldamento omogeneo e uniforme, permette di ottenere sospensioni a bassa polidispersione.

5.2 - Sintesi in acqua

L'argento nanoparticellare rappresenta un materiale di attuale interesse soprattutto per le sue proprietà antibatteriche [8-9]. Nella prima parte dell'attività, visto il buon potere chelante offerto dal glicole, si è proceduto ottimizzando la sintesi microonde assistita in polioli. In questa seconda fase, invece, si è sviluppata una nuova sintesi del metallo in ambiente acquoso ed afferente al filone green chemistry. Risulta di particolare interesse, anche per il partner aziendale, ottenere un prodotto antibatterico in fase acquosa, mediante una procedura a basso impatto ambientale

5.2.1 – Prove preliminari in acqua

Si sono effettuate quattro diverse sintesi di argento nanoparticellare in acqua accomunate dall'impiego di polivinilpirrolidone (PVP) come agente stabilizzante, ma differenti per tipologia di riducente impiegato (tab. 5.16). Di seguito, verranno trattati brevemente i risultati e le problematiche legate ai diversi metodi di sintesi, mentre successivamente si approfondirà la sintesi W04 con glucosio e NaOH, che ha fornito i risultati più interessanti.

Campione	Precursore	Riducente	Additivo
AgW01	AgNO ₃	PVP	PVP
AgW02	AgNO ₃	Ac. ascorbico	PVP
AgW03	AgNO ₃	Glucosio	PVP
AgW04	AgNO ₃	Glucosio	PVP, NaOH

Tabella 5.16 – Caratteristiche generali delle sintesi di nanosospensioni di Ag in acqua, effettuate con diversi riducenti.

5.2.1.1 - Riduzione di Ag mediante PVP: sintesi AgW01

Analogamente a quanto osservato nella sintesi in dietilenglicole, in questo caso la riduzione del precursore, AgNO₃, avviene da parte del polivinilpirrolidone, PVP, che funziona anche come agente chelante e il cui potere riducente è conferito dai gruppi OH terminali [3].

Problematiche connesse: in questo caso si ottiene una buona distribuzione particellare, con diametro medio intorno ai 40 nm e polidispersione limitata (PDI = 0.3), tuttavia a causa del blando potere riducente del PVP la resa di reazione è molto bassa (tab 5.17). La bassa resa è osservabile dalla bassa intensità di

assorbimento UV-VIS della banda plasmonica (fig. 5.22). La resa non è incrementata né aumentando la concentrazione di polimero, né la temperatura di sintesi (da 70°C a 90°C), né il tempo di esposizione (30, 50 minuti).

	Ø DLS (nm)	PDI	A	Conc. wt (%)	Stabilità
AgW01	40-50	polidisp		0.1 – Media	2 mesi
AgW02	>200	0.5 – polidisp	0.5	0.1 – Media	Instabile
AgW03	>100	0.9 – polidisp	0.17	0.1 – Media	2 mesi
AgW04	<50	0.2 - monodisp	3 ⁸	0.1-4 - Alta	>9 mesi

Tabella 5.17 - Risultati ottenuti dalle diverse tipologie di sintesi.

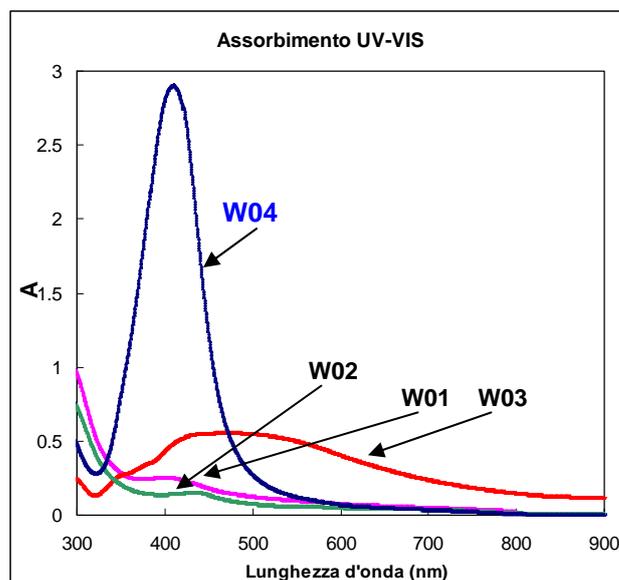


Figura 5.22 – Spettro UV-VIS relativo ai campioni sintetizzati in presenza di riducenti diversi

5.2.1.2 - Riduzione di Ag mediante acido ascorbico : sintesi AgW02

La sintesi prevede la riduzione del metallo da parte dell'acido ascorbico, aggiunto alla reazione contenente il precursore e l'agente chelante PVP.

Problematiche connesse: la cinetica di reazione è molto veloce, tuttavia, si assiste ad un'immediata ed eccessiva crescita delle dimensioni particellari, testimoniata dall'analisi DLS (fig.5.23) e dalla sedimentazione di un solido grigiastro opalescente, anche per basse concentrazioni di riducente. Probabilmente, l'acido ascorbico ha un potere riducente tanto elevato da generare fenomeni di riduzione/nucleazione/ridissoluzione, così veloci da favorire il rapido accrescimento particellare. Gli assorbimenti UV-VIS mostrano una banda ampia (fig. 5.22), di forma particolare, shiftata verso alte lunghezze d'onda, indicando la

presenza di particelle di elevate dimensioni e probabilmente con forme diverse da quella sferica[7].

5.2.1.3 - Riduzione di Ag mediante D(+) glucosio: sintesi AgW03

La sintesi consiste nella riduzione del metallo da parte di D(+)glucosio, aggiunto alla reazione contenente il precursore e l'agente chelante.

Problematiche connesse: come per la riduzione con solo PVP, anche in questo caso, a causa della blanda azione riducente del glucosio, la cinetica di reazione è molto lenta. Analogamente, la resa di reazione è molto bassa, come si osserva dall'assorbimento delle bande plasmoniche (fig. 5.22). Inoltre, a causa della lenta riduzione la sospensione finale ha dimensioni medie di 100-150 nm ed alta polidispersione (Tab. 5.17- fig. 5.23).

5.2.2 - Riduzione di Ag mediante D (+) glucosio catalizzato da NaOH: sintesi AgW04

La sintesi prevede la riduzione del metallo ad opera del glucosio, in catalisi basica, a 70°C. In una soluzione contenente l'agente chelante PVP, NaOH e glucosio, viene iniettato in temperatura il sale precursore.

Vantaggi osservati: con questo metodo si ottengono sospensioni molto concentrate (fino all'1%wt), stabili nel tempo (oltre sei mesi), con alte rese e caratterizzate da bande plasmoniche con alti assorbimenti (fig. 5.22). Inoltre, è possibile modulare il particle size modificando le variabili di sintesi, (concentrazione di NaOH e concentrazione di glucosio). Le sospensioni ottenute hanno dimensioni intorno ai 30-50 nm e risultano monodisperse (Tab 5.17- fig.5.23).

Problematiche connesse: l'omogeneità del riscaldamento risulta determinante. Il precursore deve essere iniettato in un solvente perfettamente riscaldato. Il riscaldamento a microonde, che permette di garantire una temperatura ovunque uniforme rappresenta il processo ottimale.

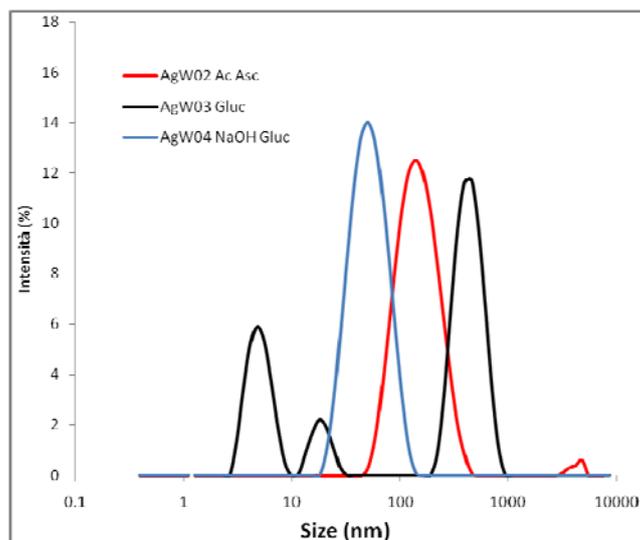


Figura 5.23 - Distribuzioni granulometriche delle tre sintesi: AgW02, AgW03 e AgW04

Visti i promettenti risultati osservati per la sintesi AgW04, si è scelto di focalizzare su di essa lo studio e ottimizzarne i parametri.

5.2.3 - Effetto di NaOH nella riduzione di Ag^+

Da letteratura si apprende che la riduzione di molti metalli, soprattutto quelli nobili, sono catalizzate da un ambiente di reazione basico [10-11]. Nel caso dell'argento è dimostrato, infatti, che la presenza di NaOH in soluzione agisca sia dal punto di vista termodinamico, aumentando il potere di riduzione di molti riducenti (fig. 5.24), sia dal punto di vista cinetico, grazie alla formazione di un intermedio reattivo e instabile Ag_2O , che agendo da nucleo eterogeneo viene velocemente ridotto ad Ag metallico.

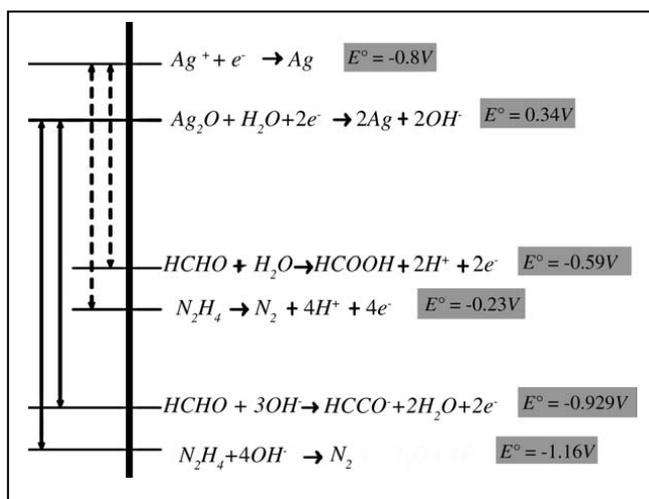
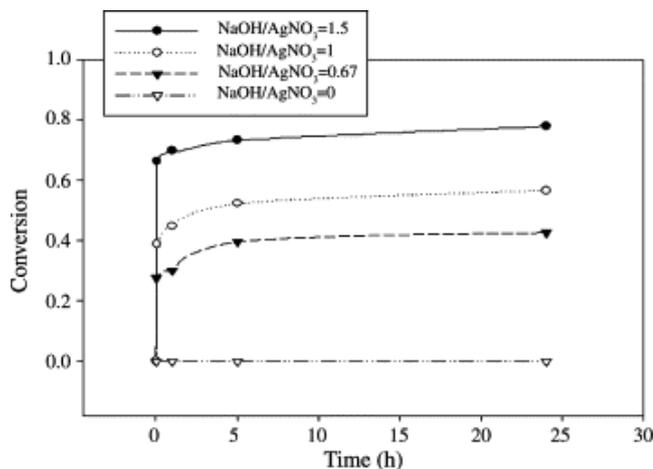


Figura 5.24 – Potenziali standard di riduzione. In ambiente basico si osserva un aumento del potere di riduzione di diversi riducenti (es. formaldeide e idrazina). [K-S Chou et al, Mater. Chem. Phys. 94 (2005) 429]

Durante la riduzione di AgNO_3 da parte di diversi composti, come il destrosio (fig. 5.25), si osserva un aumento della conversione di Ag, proporzionale alla

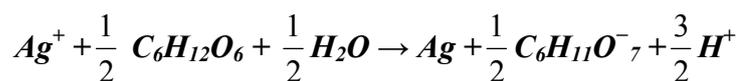


quantità di NaOH aggiunta.

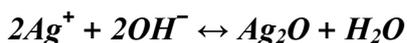
La conversione in assenza di ioni OH^- è incompleta e considerevolmente più bassa, poiché la presenza della base abbassa l'energia di attivazione della reazione.

Figura 5.25 - Conversione di Ag^+ in presenza di destrosio in seguito all'aggiunta di diverse quantità di NaOH.

La reazione di riduzione da parte di glucosio in condizioni neutre è:



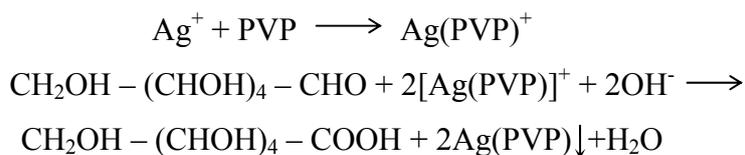
Si osserva già in fig 3, ed è confermato da dati cinetici, come la conversione di Ag aumenti soprattutto negli istanti iniziali. Questo è imputato alla formazione dell'intermedio instabile, Ag_2O , ad opera di NaOH.



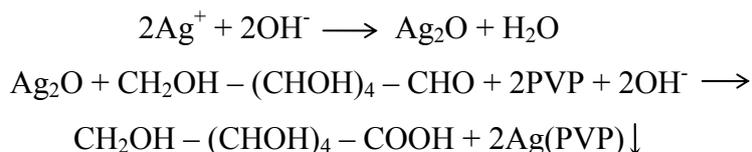
A maggiore NaOH aggiunto corrisponde una maggiore quantità di nuclei di intermedio instabile, e per questo aumentando la quantità di NaOH si ottengono velocità di riduzione più alte e minori dimensioni particellari. Tuttavia, in eccesso di NaOH si assiste ad un decremento della stabilità colloidale nel tempo, e si osserva precipitazione di solido già dopo poche ore dalla sintesi. Infatti, considerato che il PVP è debolmente acido, si ipotizza che a concentrazione troppo elevata di OH^- si verifichi una reazione acido-base con il polimero, in competizione con la formazione del complesso PVP-Ag e quindi in grado di inibire la stabilizzazione del sistema [12].

In presenza di PVP è possibile dividere la reazione in due fasi principali [13]: una prima fase in cui si ha la formazione del complesso PVP-Ag, con successiva

addizione nucleofila di OH⁻ sul glucosio per formare lo ione gluconato, che riduce i cationi ad argento metallico.



Nella seconda fase, invece, si ha la formazione dell'ossido Ag₂O, intermedio instabile, con successiva riduzione ad argento metallico da parte del glucosio.



5.2.4 - Ottimizzazione delle condizioni di reazione

Rispetto a quanto osservato, si può affermare che i parametri fondamentali alla base di questa reazione sono le concentrazioni di: riducente (glucosio), catalizzatore (NaOH), stabilizzante (PVP), e in particolare i loro rapporti molari rispetto al precursore introdotto. Pertanto, con l'obiettivo di ottimizzare la sintesi si sono sintetizzati diversi batch con condizioni simili a quelle utilizzate, in presenza di glucosio e NaOH, variando, oltre che la concentrazione di metallo, i rapporti stechiometrici fondamentali: nNaOH/nAg⁺, nGlucosio/nAg⁺.

Le reazioni sono state condotte in microonde, con una permanenza di 3 minuti alla temperatura di sintesi di 70°C.

Nella prima fase dell'attività si è cercato di ottimizzare la reazione variando i parametri considerati fondamentali (Tab 5.18):

- rapporto molare NaOH/Ag;
- rapporto molare Glucosio/Ag;
- R, rapporto unità PVP/Ag;

Nella seconda fase si è cercato di aumentare la concentrazione massima di metallo in sospensione. Le sintesi effettuate sono riportate in tabella 5.18. Nei campioni evidenziati in viola (da A a F) si è variato il rapporto nNaOH/Ag⁺, mantenendo fisso nGlucosio/nAg⁺, mentre in verde (da G a I) sono evidenziati i campioni nei quali è stato variato solo il rapporto nGlucosio/Ag, mantenendo fisso

nNaOH/Ag⁺. Il rapporto PVP/metallo (R) è stato aumentato a 17.2 per i campioni B e C.

Campione	Ag ⁰ (wt%)	[Ag ⁺] (mM)	nNaOH/nAg ⁺	nGluc/nAg ⁺
AgW04A	0.5	49.6	1.4	1
AgW04B	0.1	9.69	7.2	1
AgW04C	0.1	9.69	1	1
AgW04D	0.1	9.69	7.2	1
AgW04E	0.1	9.69	1.4	1
AgW04F	0.1	9.69	2	1
AgW04G	0.1	9.69	1.4	2.5
AgW04H	0.1	9.69	1.4	0.5
AgW04I	0.1	9.69	1.4	0

Tabella 5.18– Sintesi effettuate variando i rapporti molar NaOH/Ag⁺ e Gluc/nAg⁺.

Fin dalle prime prove è evidente che la presenza di NaOH è determinante. Infatti, come già anticipato il solo impiego di glucosio a causa della lenta cinetica di reazione origina sospensioni con basse rese, alta polidispersione (fig 5.26) ed elevate dimensioni medie, mentre la stessa reazione catalizzata da NaOH permette di ottenere sospensioni con dimensioni controllabili, bassa polidispersione, eccellenti proprietà ottiche (alte rese e bande plasmoniche strette) e buona stabilità.

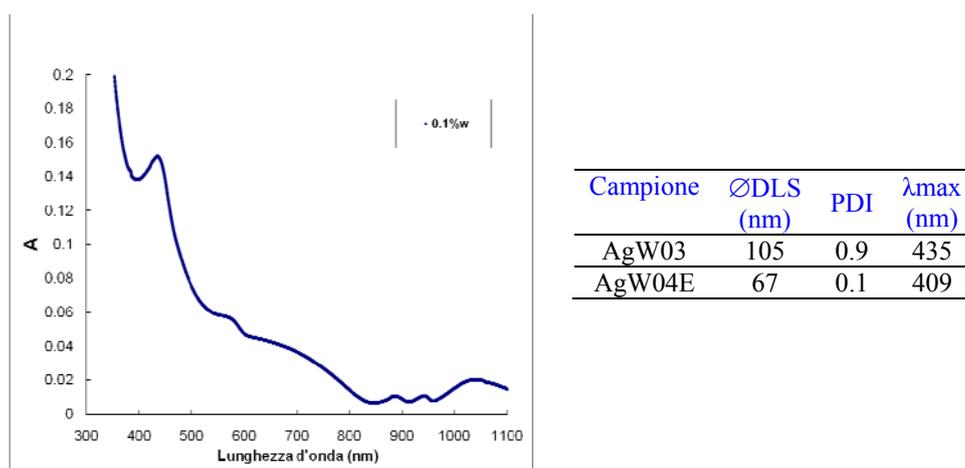


Figura 5.26 – Spettro di assorbimento UV-VIS del campione sintetizzato con solo glucosio.

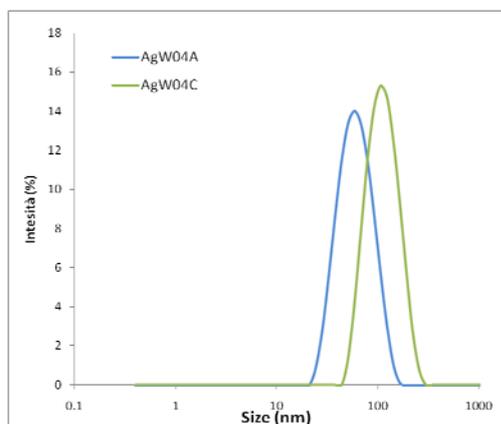
5.2.4.1 - Effetto del rapporto NaOH/Ag⁺

Nella serie di campioni sintetizzati con rapporto glucosio/argento pari a 1 (tab. 5.19), si osservano dimensioni medie (da DLS) comprese tra 40 e 100 nm, con PDI variabili, ma sempre inferiori a 0.4. Le sospensioni ottenute hanno una colorazione marrone-gialla, ma non appena diluite, anche 100 volte, mostrano il colore giallo intenso, tipico dell'argento colloidale. Immediatamente dopo sintesi, si osserva una leggera opalescenza in diversi campioni, che aumenta nel tempo di stoccaggio. Tale opalescenza appare più intensa per il campione sintetizzato con rapporto nNaOH/nAg⁺ molto basso (AgW04C), è totalmente assente nei campioni AgW04A e AgW04E e accennata per AgW04F.

Campione	Ag ⁰ (wt%)	nNaOH/nAg ⁺	nGluc/nAg ⁺	R	ØDLS (nm)	PDI	pH	λ _{max} (nm)
AgW04A	0.5	1.4	1	5.5	44	0.24	5	410
AgW04B	0.1	7.2	1	17.2	58	0.46	14	402
AgW04C	0.1	1	1	17.2	100	0.11	6	432
AgW04D	0.1	7.2	1	5.5	38	0.44	14	400
AgW04E	0.1	1.4	1	5.5	67	0.11	5/5.5	409
AgW04F	0.1	2	1	5.5	60	0.24	6/6.5	403

Tabella 5.19 – Riepilogo delle sintesi ottenute variando il rapporto NaOH/Ag. I campioni evidenziati sono quelli con proprietà ottiche e di stabilità nel tempo migliori.

Dall'analisi dei risultati, si osserva che il campione AgW04C, sintetizzato con il rapporto NaOH/Ag inferiore, mostra dimensioni medie maggiori (fig. 5.27), ulteriormente confermate da un ampio red shift della lunghezza d'onda di assorbimento e da una banda plasmonica molto allargata e meno intensa (fig. 5.28). Da qui emerge il ruolo dell'NaOH, che agendo da catalizzatore, aumenta la



velocità di reazione promuovendo il processo di rapida nucleazione, rispetto a quello di crescita.

Figura 5.27 – Confronto tra le distribuzioni particellari dei campioni AgW04A e AgW04C.

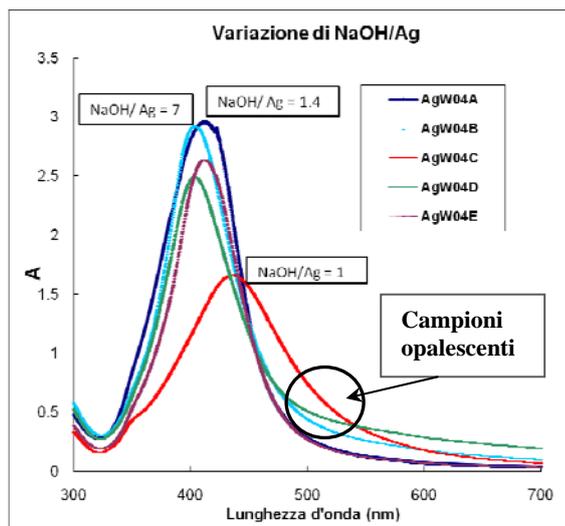


Figura 5.28 – Spettri di alcuni campioni con rapporti stechiometrici variabili. I campioni opalescenti mostrano un assorbimento con coda allargata.

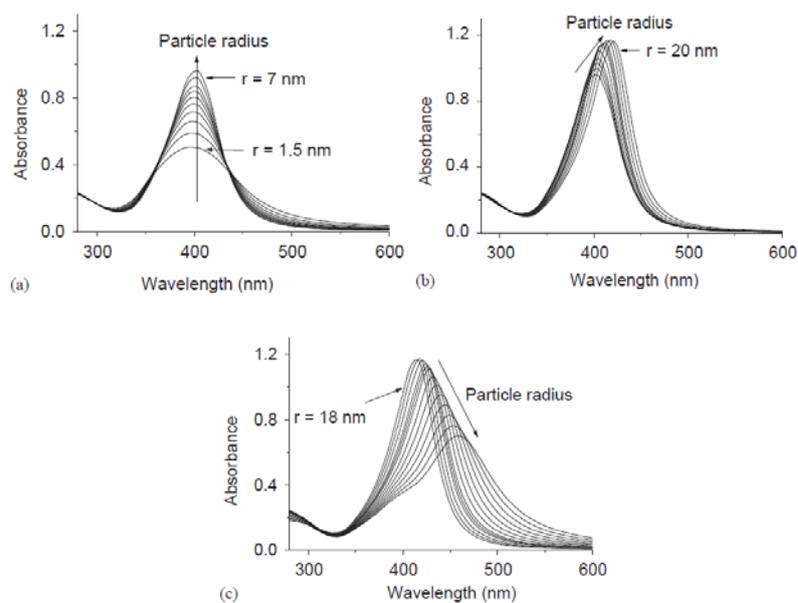


Figura 5.29 – Spettri di assorbimento plasmonico calcolati per nanoparticelle di argento in acqua. Energia, intensità e ampiezza della banda di assorbimento variano a seconda delle dimensioni delle particelle. a) da 1.5 a 7 nm; b) da 7 a 20 nm; c) da 18 a 40 nm. [Slistan-Grijalva et al *Physica E* 27 (2005) 104]

Secondo alcuni studi riportati in letteratura [5], gli spettri di assorbimento plasmonico calcolati per nanoparticelle di argento in acqua mostrano variazioni di energia, intensità e di ampiezza, a seconda delle dimensioni delle particelle (fig. 5.29). Le previsioni teoriche, sono effettuate ipotizzando particelle sferiche, perfettamente monodisperse. Come si era già visto per l'argento in glicole, è

importante osservare che, anche in acqua, a seconda delle dimensioni, si distinguono tre zone. Nella zona con dimensioni minori (inferiori a 7 nm) si prevede che all'aumentare del diametro aumenti l'assorbimento, si restringa la banda e non si verifichino shift di energia (fig. 5.29-a). Nella zona con dimensioni intermedie (fino a 20 nm) all'aumentare delle dimensioni si associa sia un red shift, che un incremento dell'assorbimento unito alla diminuzione dell'ampiezza della banda (fig. 5.29-b). Infine, la zona corrispondente alle dimensioni maggiori prevede sia un massiccio red-shift che un allargamento di banda, uniti all'abbassamento dell'intensità di assorbimento (fig. 5.29-c).

Considerando che nei campioni sintetizzati, sono presenti molteplici effetti sullo spettro di assorbimento, dovuti alla compresenza di diversi ranges dimensionali e quindi di più contributi e considerando che le informazioni fornite dal DLS comprendono anche la sfera di coordinazione, è difficile correlare efficacemente le dimensioni delle particelle agli spettri di assorbimento. Tuttavia è possibile individuare, i casi limite, in cui un effetto prevale in maniera netta, come nel caso del campione AgW04C, dove è evidente che il redshift, associato al forte abbassamento di intensità e all'allargamento della banda, corrisponde alla presenza di particelle con dimensioni sensibilmente maggiori, rispetto alle altre.

Confrontando gli spettri UV-VIS dei campioni, si osserva che tutti originano assorbimenti elevati, nel range compreso tra 400-430 nm, ma solamente quelli opalescenti, ottenuti probabilmente da rapporti stechiometrici non ottimali, mostrano spettri di assorbimento più allargati, con un'ampia coda verso maggiori lunghezze d'onda (fig. 5.28). Si può ipotizzare che l'allargamento della banda sia causato dalla presenza di particelle grossolane, come osservato nel caso limite previsto in letteratura (fig. 5.29-c), unito però ad altri effetti paralleli, tale per cui la risposta ottica delle particelle, causa un allargamento della banda di assorbimento. A conferma di quanto osservato dai dati ottici, si è successivamente verificato, che i campioni inizialmente opalescenti, e quindi sintetizzati secondo rapporti non ottimizzati, sono effettivamente quelli meno stabili nel tempo (ved. 5.2.6.2 - Stabilità nel tempo). Visti i successivi risultati di stabilità nel tempo, emerge che la quantità di PVP sufficiente a mantenere la stabilità è quella corrispondente al rapporto minore, cioè $R=5.5$.

Da questa prima serie di prove, considerando un rapporto $n\text{Gluc}/n\text{Ag} = 1$, si osserva che i rapporti ottimali tra i reagenti sembrano essere i seguenti:

$n\text{NaOH}/n\text{Ag} = 1.4$

unitàPVP/nAg = 5.5

Infatti, sono proprio questi i rapporti che accomunano i due campioni, A e E, con le proprietà migliori. I due campioni, presentano caratteristiche comuni:

- pH intorno a 5;
- bassa polidispersione (PDI);
- banda di assorbimento stretta e ben definita;
- migliore stabilità nel tempo

5.2.4.2 - Effetto del rapporto Glucosio/Ag⁺

Al fine di verificare l'influenza della concentrazione di glucosio sulla reazione si sono effettuate alcune sintesi variando il rapporto molare Glucosio/Ag e mantenendo gli altri parametri, NaOH/Ag, R, concentrazione di Ag, costanti e corrispondenti ai valori individuati come ottimali dalle prove precedenti (NaOH/Ag = 1.4, R = 5.5) (tab. 5.20).

Campione	Ag ⁰ (wt%)	NaOH/Ag ⁺	Gluc/Ag ⁺	R	ØDLS (nm)	PDI	pH	λ _{max} (nm)
AgW04E	0.1	1.4	1	5.5	67	0.11	5/5.5	409
AgW04G	0.1	1.4	2.5	5.5	70	0.19	6.5/7	410
AgW04H	0.1	1.4	0.5	5.5	114	0.11	7	423
AgW04I	0.1	1.4	0	5.5	150	0.10	14	355

Tabella 5.20 – Riepilogo delle sintesi ottenute variando il rapporto Glucosio/Ag⁺.

Come atteso in assenza di glucosio non è possibile ottenere nanoparticelle di argento, ma si assiste alla formazione di un solido nero, probabilmente ossido, che all'UV-VIS non origina nessun assorbimento tipico del metallo (fig. 5.30).

I risultati riportati in tabella 5.20, mostrano sospensioni con una bassa polidispersione, ma con diametro medio variabile, che aumenta sensibilmente per la minore quantità di glucosio introdotta (AgW04H). Tale incremento è confermato sia dall'aspetto opalescente, che dalla massiccia variazione della banda di assorbimento plasmonico e si manifesta attraverso la riduzione di intensità, di energia (redshift) e aumento d'ampiezza. Questo può essere spiegato

in quanto per quantità inferiori di riducente si ha una riduzione della velocità di reazione-nucleazione, con conseguente aumento delle dimensioni particellari.

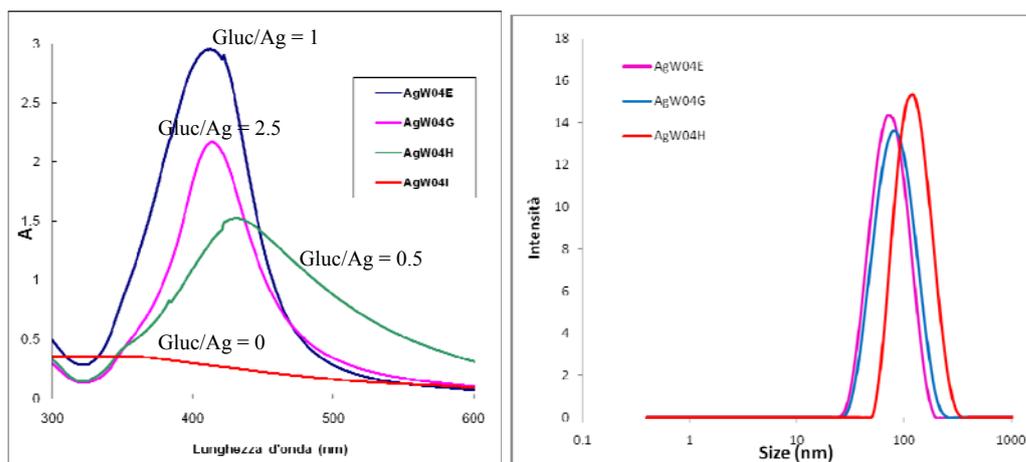


Figura 5.30 – Confronto tra le sospensioni ottenute con rapporto $n\text{Gluc}/n\text{Ag}^+ = 0; 0.5; 1; 2.5$ e medesimo rapporto $n\text{NaOH}/n\text{Ag}^+ = 1.4$.

Dalle misure DLS del campione AgW04H, con un rapporto Glucosio/ $\text{Ag}^+ = 2.5$, si osserva un leggero incremento delle dimensioni medie rispetto al campione ottenuto con rapporto Glucosio/ $\text{Ag}^+ = 1$ (AgW04E), inoltre la sospensione appare leggermente opalescente, mostrando una banda di assorbimento molto meno intensa, sebbene ugualmente concentrata. Dalle previsioni teoriche riportate in letteratura [5], anche l'abbassamento di intensità potrebbe essere ricondotto ad un aumento delle dimensioni medie, aumento indotto dalla presenza di un eccesso di riducente. In questo caso, infatti, è possibile che l'eccesso di riducente induca fenomeni di dissoluzione di dissoluzione delle particelle più fini, tali da portare ad un maggiore accrescimento particellare.

Da quanto emerso, il campione con rapporto Glucosio/ $\text{Ag}^+ = 1$ sembra essere quello con le caratteristiche ottiche e dimensionali migliori.

Pertanto dalla prima fase di ottimizzazione, si è osservato che i rapporti stechiometrici migliori per la reazione sono i seguenti:

$$n\text{Gluc}/n\text{Ag}^+ = 1$$

$$n\text{NaOH}/n\text{Ag}^+ = 1.4$$

$$R = 5.5$$

5.2.5 - Ottimizzazione delle condizioni ad alta concentrazione di Ag

Premesso che le proprietà ottiche e biologiche delle nanoparticelle di argento, così come la possibilità di un trasferimento industriale della tecnica di sintesi, dipendono principalmente da caratteristiche quali: alta concentrazione, stabilità nel tempo delle sospensioni e controllo delle dimensioni, la seconda fase dell'attività è stata condotta con il tentativo di aumentare la concentrazione di metallo, verificare la stabilità nel tempo ed esplorare le problematiche legate alla sintesi.

5.2.5.1 - Aumento della concentrazione di metallo

Utilizzando i rapporti stechiometrici ottimizzati in fase 1 si sono effettuate diverse sintesi, fino a raggiungere una sospensione stabile, con una concentrazione di metallo pari al 4%wt (circa 0.4 mol/L). È importante evidenziare che nei numerosi studi riportati per i sistemi colloidali, le concentrazioni considerate sono nella maggior parte dei casi molto basse, di solito comprese tra 0.001 e 0.005 M [14-15]. Sono riportate alcune concentrazioni pari a 0.05-0.06 M, con un massimo di 0.2 M, ma si tratta di sintesi che prevedono la precipitazione del solido [16-17] o la presenza di un tale eccesso di polimero stabilizzante, da formare un composito metallo-polimero [18]. Inoltre, raramente si fa riferimento alla stabilità nel tempo dei sistemi sintetizzati, ad esempio, KS Chou riporta una stabilità massima di 2 settimane [12] per una concentrazione di 0.05 M.

L'utilizzo di basse concentrazioni permette di ottenere particelle di dimensioni minori e più stabili, ma ai fini di un utilizzo e di uno scale up industriale è importante poter lavorare con concentrazioni medio alte, in modo da rendere economicamente vantaggiosi i cicli produttivi, sintetizzando un sistema concentrato che, se necessario, può subire diluizioni in fasi successive.

Inoltre, per maggiori concentrazioni aumenta anche l'attività antimicrobica della sospensione metallica.

In tabella 5.21 sono riportati i risultati delle sintesi effettuate a concentrazioni crescenti, utilizzando i rapporti stechiometrici ottimizzati: NaOH/Ag = 1.4; Gluc/Ag = 1 e PVP/Ag = 5.5. Le concentrazioni di precursore impiegate vanno da 0.05 a 0.38 M, corrispondenti a percentuali in peso di metallo da 0.5 a 4%wt.

Campione	Ag ⁰ (wt%)	[Ag ⁺] (M)	NaOH/Ag ⁺	Gluc/Ag ⁺	R	ØDLS (nm)	PDI	λ _{max} (nm)
AgW04A	0.5	0.05	1.4	1	5.5	44	0.24	410
AgW04M	1	0.1	1.4	1	5.5	27	0.54	413
AgW04S	2	0.19	1.4	1	5.5	42	0.48	407
AgW04U	4	0.38	1.4	1	5.5	87	0.26	413

Tabella 5.21 – Sintesi effettuate aumentando la concentrazione di metallo

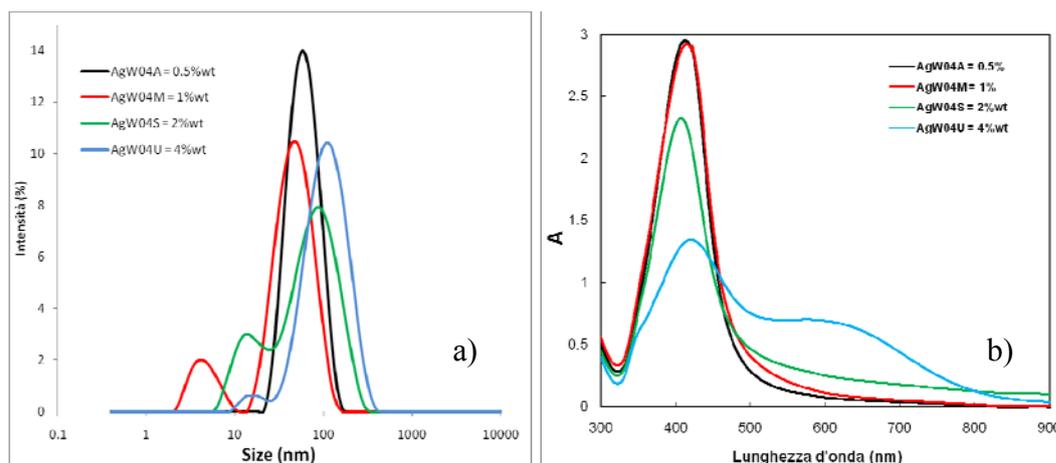


Figura 5.31 – Distribuzione granulometrica (a) e spettri di assorbimento UV-Vis (b) dei campioni sintetizzati a concentrazioni crescenti

Dai risultati mostrati in tabella 5.21 e in figura 5.31-a, si osserva che fino allo 0.5%wt è presente un unico picco posizionato intorno a 45 nm, con un basso PDI, poi aumentando la concentrazione, a partire dall'1%wt, si assiste alla comparsa di un secondo picco a dimensioni inferiori, comprese tra 5 e 15 nm (fig 5.31-b). Si può ipotizzare che a maggiori concentrazioni si verifichi una nucleazione in due step successivi, che portano alla formazione di sospensioni bi disperse. Rispetto al campione concentrato allo 0.5%, nel campione AgW04M (1%wt) a causa della presenza della frazione piccola, si verifica l'abbassamento del valore di diametro medio, sebbene il picco principale sia posizionato in entrambi intorno a 45 nm. Solamente con l'aumento della concentrazione al di sopra dell'1% wt si verifica un incremento delle dimensioni medie, dovuto allo spostamento di entrambi i picchi, sia quello principale, sia quello corrispondente alla frazione piccola.

Anche dagli spettri UV-Vis si osserva una variazione di assorbimento particolarmente marcata per i due campioni maggiormente concentrati, AgW04S (2%) e AgW04U (4%). Infatti, per il 2% wt è evidente l'abbassamento

dell'intensità di assorbimento, che è probabilmente causato dalla minore attività plasmonica delle particelle di maggiori dimensioni, mentre per il 4%wt, oltre al marcato redshift e all'abbassamento dell'intensità della banda, si osserva anche la comparsa di un secondo assorbimento intorno ai 600 nm. La presenza di un doppio assorbimento, potrebbe indicare la presenza di particelle con forme particolari di tipo allungato.

Come anticipato, rispetto alle sospensioni riportate in letteratura, i campioni sintetizzati in questa fase, non solo possono essere considerati ad alta concentrazione, ma mostrano anche una spiccata stabilità nel tempo.

5.2.5.2 - Stabilità nel tempo

Al fine di valutare la stabilità nel tempo dei diversi campioni sintetizzati si sono ripetute nel tempo di stoccaggio sia misure di dimensioni, con tecnica DLS, che misure di assorbimento UV-VIS. Come riportato nelle previsioni teoriche di Slistan, il fenomeno di risonanza plasmonica superficiale è tanto più accentuato quanto più è alta la frazione di particelle in sospensione con dimensioni idonee a generarla (secondo le previsioni compresa tra 7 e 20 nm), mentre per particelle di dimensioni superiori a questo range si prevede l'abbassamento dell'intensità di assorbimento, unito al redshift della banda. Per questo, la valutazione delle proprietà dimensionali e ottiche permette di rilevare eventuali fenomeni di aggregazione e sedimentazione che generano particelle di maggiori dimensioni.

I campioni sintetizzati sono stati monitorati per diversi mesi e solo quelli ottenuti dai rapporti stechiometrici considerati ottimali:

$$n\text{NaOH}/n\text{Ag} = 1.4$$

$$n\text{Gluc}/n\text{Ag} = 1$$

$$u\text{PVP}/n\text{Ag} = 5.5$$

hanno raggiunto stabilità superiori a 9 mesi, (superiori perché ancora in fase di monitoraggio).

Al contrario, i campioni sintetizzati secondo rapporti non ottimizzati e inizialmente opalescenti hanno mostrato precipitazione e variazione delle proprietà ottiche, già dopo 80 giorni.

Campione	Ag ⁰ (wt%)	ØDLS (nm)	ØDLS (nm)80 gg	Δ _{crescita} (nm/gg)
AgW04B	0.1	58	61	0.04
AgW04C	0.1	100	Ppt	-
AgW04D	0.1	38	Ppt	-
AgW04E	0.1	67	64	0
AgW04F	0.1	60	65	0.06
AgW04G	0.1	70	72	0.025
AgW04H	0.1	114	Ppt	-
AgW04I	0.1	150	Ppt	-
AgW04A	0.5	44	45	0.01
AgW04M	1	27	39	0.15
AgW04M2	1	60	94	0.43
AgW04M3	1	170	Ppt	-
AgW04S	2	42	45	0.04

Tabella 5.22 – Analisi dimensionale relativa ai campioni sintetizzati e stoccati per 80 gg, si riporta un parametro di crescita espresso in nm/gg. I campioni evidenziati in azzurro sono quelli ottimizzati.

In tabella 5.22, si riportano i dati di invecchiamento relativi ai diversi campioni sintetizzati, dopo i primi 80 giorni di stoccaggio. I campioni evidenziati in azzurro sono quelli ottenuti secondo i rapporti stechiometrici ottimizzati, si riporta un campione ottimizzato per ogni concentrazione (0.1, 0.5, 1 e 2%wt). Si può osservare come alcuni dei campioni non ottimizzati presentino un precipitato di fondo, che appare in alcuni campioni già entro il primo mese. Dei campioni precipitati non si riporta il diametro ottenuto al DLS, poiché non tiene conto della frazione di solido che sedimenta durante il tempo necessario alla misura.

I campioni non sedimentati sono stati caratterizzati al DLS e si è calcolato un parametro di crescita particellare espresso in nm/gg. Dal confronto tra questi parametri si osserva che a parità di concentrazione, i campioni ottimizzati sono quelli con una crescita inferiore.

Le curve in figura 5.32 mostrano gli andamenti delle dimensioni nel tempo di alcuni campioni, dove è evidente l'estrema stabilità nel tempo dei campioni migliori (Ag04WA e Ag04WM), rispetto all'accrescimento immediato di alcuni campioni non ottimizzati.

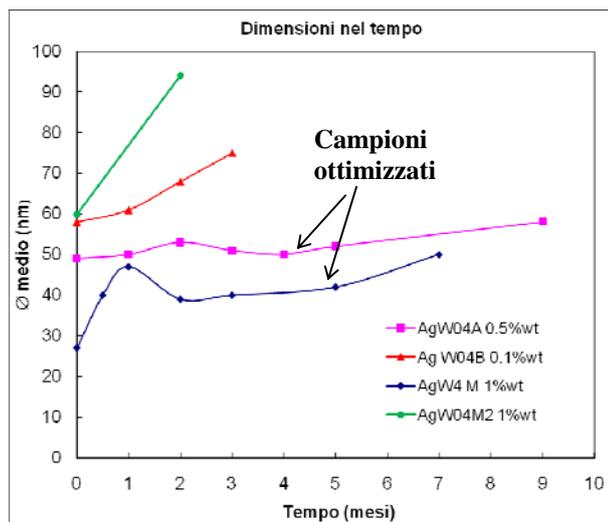


Figura 5.32 – Monitoraggio della stabilità dei sols di Ag nel tempo mediante misura del diametro medio (DLS).

Analogamente, come emerge dalle analisi UV-VIS ripetute nel tempo (fig. 5.33), si osserva che i campioni ottimizzati non variano il loro spettro di assorbimento nel tempo, mentre quelli ottenuti da condizioni sperimentali non idonee mostrano un progressivo abbassamento dell'intensità di assorbimento. In figura 5.33 si riportano gli spettri a tempo 0, 1 e 6 mesi, del campione ottimizzato e stabile, AgW04A, e del campione AgW04D, che precipita dopo un mese.

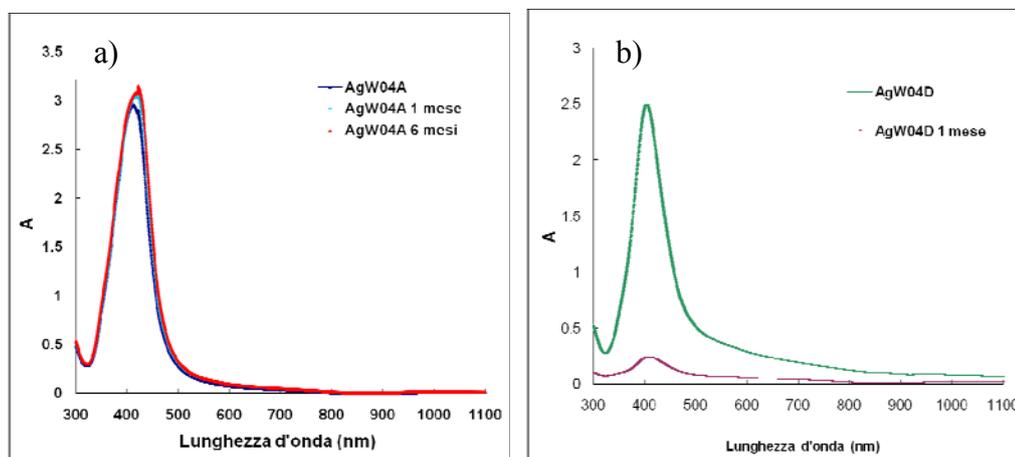


Figura 5.33 – Spettri di assorbimento nel tempo del campione ottimizzato AgW04A (a) e del campione non ottimizzato AgW04D (b). I campioni ottimizzati sono ancora stabili e in fase di monitoraggio a 10 mesi dalla sintesi)

Dalla figura 5.33 è evidente come la precipitazione induca un forte abbassamento dell'intensità di assorbimento, poiché la frazione precipitata non interviene nel fenomeno di risonanza plasmonica tipico delle particelle nanometriche. Invece, su

campioni stabili, come AgW04A si osserva la banda plasmonica invariata nei mesi di stoccaggio.

Per campioni non precipitati, ma comunque soggetti a fenomeni di aggregazione, si osserva comunque una variazione nell'intensità di assorbimento (fig. 5.34). Infatti, in figura 5.34 emerge chiaramente l'abbassamento di intensità ottenuto a un mese dalla sintesi per il campione AgW04M2 ottenuto in difetto di NaOH. Al contrario l'assorbimento del campione ottimizzato AgW04M, resta invariato per mesi.

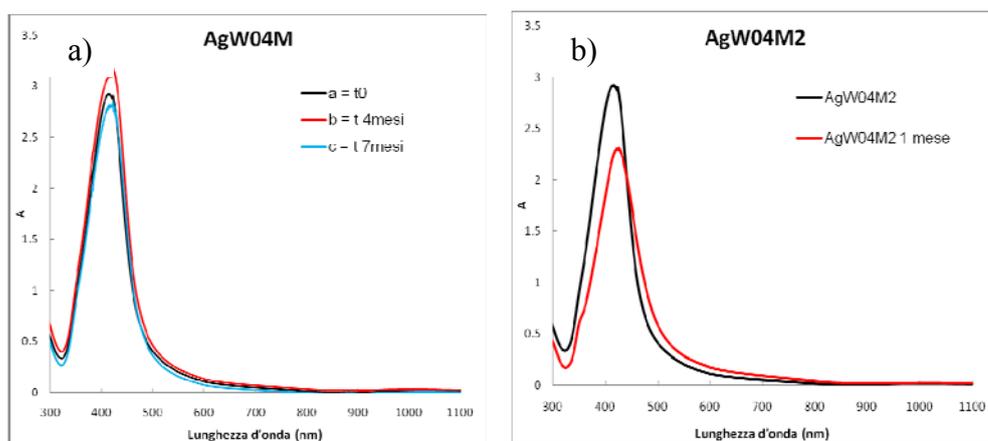
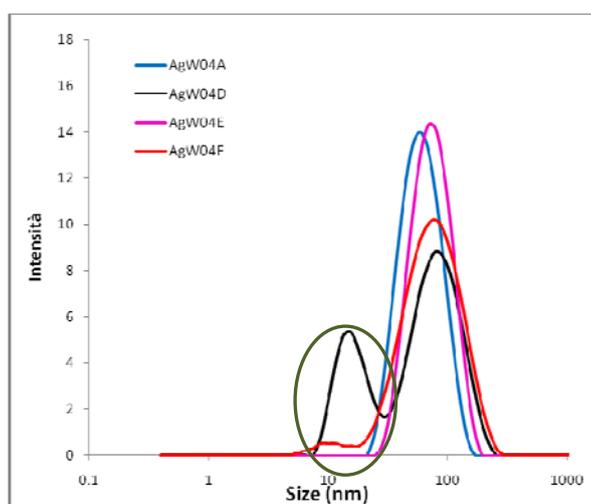


Figura 5.34 – Spettri di assorbimento UV-VIS ripetuti nel tempo di: a) un campione ottimizzato, AgW04M; b) un campione non ottimizzato, ma non ancora sedimentato,

Da queste caratterizzazioni emerge che il rispetto dei rapporti stechiometrici è fondamentale, non solo per l'ottenimento di sospensioni con caratteristiche dimensionali e ottiche ottimali, ma anche per garantire la stabilità nel tempo. Probabilmente i rapporti stechiometrici individuati permettono il giusto equilibrio tra velocità di riduzione e nucleazione, garantendo la protezione fornita dal PVP e dal doppio strato elettrico, che si mantengono nelle condizioni di pH idonee (5-6).

5.2.6 - Relazione tra dimensioni e concentrazione di NaOH

Osservando i dati provenienti dalla caratterizzazione mediante DLS (dynamic light scattering) (fig. 5.35) si osserva che a per basse concentrazioni (0.1%wt) a parità di altre condizioni di sintesi, l'aumento della concentrazione di NaOH genera un abbassamento delle dimensioni medie, associato ad un blue shift della banda plasmonica di assorbimento. Dall'analisi delle distribuzioni granulometriche si osserva che l'abbassamento delle dimensioni medie deriva dalla comparsa di una frazione di particelle con diametro minore e quindi rilevabile anche dall'UV-VIS, oltre che dall'aumento della polidispersione delle sospensioni. Infatti, per maggiori quantità di NaOH, come per i campioni



AgW04D e AgW04F, si assiste allo spostamento del picco principale verso valori maggiori, ma parallelamente alla comparsa di una frazione di particelle con diametro intorno ai 10 nm.

Figura 5.35 – Distribuzione granulometrica dei campioni sintetizzati con quantità di NaOH crescente

Si può ipotizzare che all'aumento di NaOH aumentino le velocità di riduzione/nucleazione, provocando la formazione istantanea di numerosi nuclei primari, che vengono in parte riportati in soluzione. Tali fenomeni di ridissoluzione causano un aumento della concentrazione di argento ridotto e una successiva nuova nucleazione. Il susseguirsi di nucleazioni consecutive, comporta la formazione di distribuzioni polidisperse. In particolare, si è osservato che i campioni ottenuti in eccesso di base risultano meno stabili nel tempo, poiché probabilmente l' OH^- , reagendo con il PVP attraverso un processo acido-base, inibisce la funzione protettiva del polimero, causando aggregazione delle particelle.

Per concentrazione di solido di un ordine di grandezza superiore (1%wt), invece, l'eccesso di NaOH non genera alcuna diminuzione di dimensioni, al contrario sembra destabilizzare fin da subito la sospensione, causando un immediato accrescimento particellare, seguito da precipitazione entro 48 ore, (vedi campione AgW04M3 tab 5.23). Sempre in condizioni di alta concentrazione, anche un difetto di NaOH come nel campione AgW04M2 provoca un accrescimento delle particelle rispetto al campione ottimizzato (fig 5.36). Occorre considerare, infatti, che ad elevata concentrazione di precursore, anche tutti i reagenti sono in quantità elevata, ed è probabile che in queste condizioni la minima variazione della quantità di NaOH rispetto ai rapporti ideali porti a forti alterazioni nell'equilibrio del processo di riduzione-nucleazione, portando ad accrescimento particellare ed all'instabilità del sistema.

Campione	Ag ⁰ (wt%)	[Ag ⁺] (M)	NaOH/Ag ⁺	Gluc/Ag ⁺	R	ØDLS (nm)	PDI
AgW04M	1	0.1	1.4	1	5.5	27	0.54
AgW04M2	1	0.1	0.5	1	5.5	60	0.30
AgW04M3	1	0.1	4	1	5.5	170	0.53

Tabella 5.23 – Campioni all'1% wt di metallo, ottenuti a diversi rapporti molari NaOH/Ag.

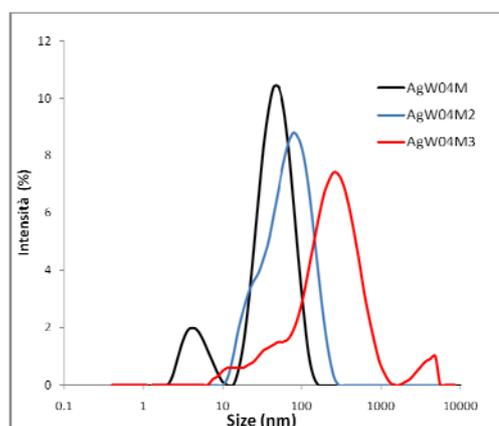


Figura 5.36 – Variazione dimensionale indotta dai diversi rapporti molari NaOH/Ag, sui campioni all'1%wt.

5.2.7 - Variazioni nel processo di sintesi

Al fine di esplorare i limiti della sintesi e valutare altri parametri che intervengono nell'ottimizzazione del processo, si è proceduto sintetizzando alcuni campioni secondo i rapporti stechiometrici ottimali, ma ottenuti variando la procedura di

sintesi, sia in termini di modalità di aggiunta dei reagenti, sia in termini di modalità di riscaldamento.

5.2.7.1 - Modalità di aggiunta dei reagenti

Il metodo finora utilizzato per la sintesi microonde, prevede l'aggiunta del precursore metallico all'ambiente di reazione già in temperatura e contenente l'agente chelante, il riducente e il catalizzatore. Il campione AgW04N è stato sintetizzato, sempre al microonde, ma aggiungendo il precursore metallico all'ambiente di reazione direttamente a temperatura ambiente, per poi passare alla fase

Campione	Ag^0 (wt%)	[Ag ⁺] (M)	$\varnothing_{\text{medio}}$ (nm)	PDI
AgW04A	0.5	0.05	44	0.24
AgW04N	0.5	0.05	83	0.45

Tabella 5.24 – Confronto tra due campioni ottenuti da rapporti stechiometrici ottimizzati, ma con due diverse procedure di sintesi.

Già dopo l'aggiunta del precursore si osserva un cambiamento di colore della sospensione, che diventa istantaneamente grigia scura, tale cambiamento è dovuto alla formazione di Ag_2O , che non viene ridotto dal glucosio, inattivo a temperatura ambiente. Dopo riscaldamento, si assiste alla riduzione del metallo, che avviene durante il riscaldamento e origina una sospensione giallo-verde, spiccatamente lattiginosa.

Dai risultati riportati in tabella 5.24 è evidente l'incremento di dimensioni e di polidispersione causato dall'aggiunta del precursore a temperatura ambiente. In questo modo, infatti, si altera l'equilibrio cinetico di riduzione-nucleazione, che in temperatura avviene contemporaneamente per i diversi nuclei e molto più velocemente. Aggiungendo il precursore a temperatura ambiente, invece, si induce ugualmente la formazione della fase Ag_2O instabile, ma si rallenta la fase di riduzione e formazione dei nuclei metallici, che decorre in maniera disomogenea durante la fase di riscaldamento, portando a sospensioni polidisperse con dimensioni maggiori. Infine, il campione Ag04WN, presenta una stabilità di soli 2 mesi, molto ridotta rispetto a AgW04A, ottenuto secondo la procedura

ottimale; probabilmente la disomogeneità di nucleazione è la causa della maggiore tendenza alla precipitazione di questo campione.

Da quanto osservato, risulta quindi fondamentale introdurre il precursore in un ambiente di reazione già in temperatura, contenente tutti i reagenti, in modo da rendere il processo di riduzione-nucleazione istantaneo e veloce.

5.2.7.2 - Modalità di riscaldamento - Un altro parametro esplorato in questa seconda fase di ottimizzazione è il metodo di riscaldamento. In particolare, si è proceduto sintetizzando due campioni, AgW04O e Ag04WR, utilizzando i rapporti stechiometrici ottimizzati, ma in sistemi di riscaldamento tradizionali (tab. 5.25).

Campione	Ag ⁰ (wt%)	[Ag ⁺] (M)	Ømedio (nm)	PDI	Stabilità
AgW04A	0.5	0.05	44	0.24	>9 mesi
AgW04O-t	0.5	0.05	63	0.34	2 mesi
AgW04R-t	0.5	0.05	57	0.30	5 mesi

Tabella 5.25– Risultati ottenuti da metodi di riscaldamento tradizionali

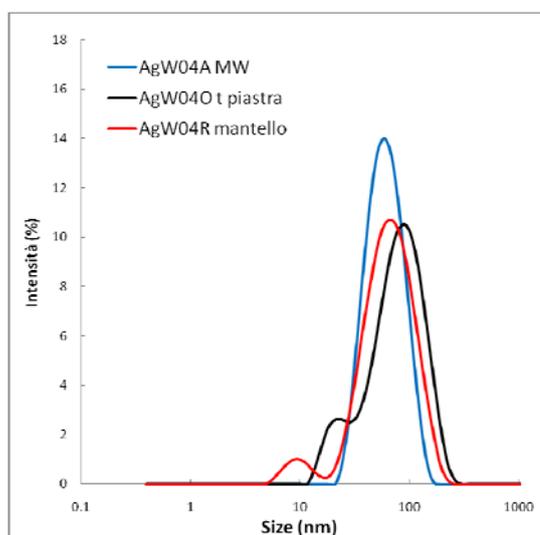


Figura 5.37 – Distribuzione granulometrica dei campioni ottenuti mediante diversi metodi di riscaldamento: microonde, piastra e mantello riscaldante.

Il campione Ag04WOt è stato sintetizzato in un beaker su piastra riscaldante, mentre il campione AgW04Rt è stato ottenuto in un pallone riscaldato dal mantello.

Entrambi i campioni mostrano maggiore accrescimento particellare e più alta polidispersione rispetto al campione sintetizzato al microonde (fig. 5.37), ma tali aspetti sono più spiccati nel campione Ag04WO-t ottenuto su piastra. Infatti, tale campione evidenzia già dopo sintesi una marcata opalescenza, che indica la presenza di particelle grossolane, confermate anche dallo spettro di assorbimento UV-VIS (fig. 5.38). Infine, a conferma della non idealità di questo metodo di riscaldamento si è osservato sedimento già dopo 3 settimane di stoccaggio.

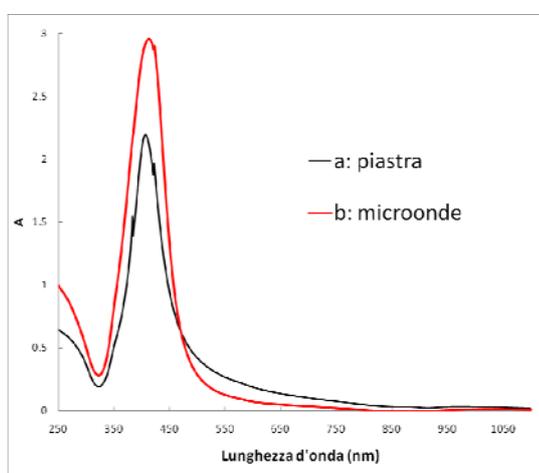


Figura 5.38 – Confronto tra gli spettri di assorbimento dei campioni AgW04A e AgW04O-t

Il campione AgW04R-t, invece, ottenuto nel mantello riscaldante, non appare opalescente e rispetto al campione al microonde presenta un minore incremento delle dimensioni iniziali, dopo 3 mesi, a differenza del campione ottenuto al microonde incrementa il grado di opalescenza, mostrando un abbassamento nell'intensità di assorbimento, senza tuttavia sedimentare. Il campione è al momento invecchiato 5 mesi, ed è in fase di monitoraggio, pertanto non è ancora possibile valutare se la sua stabilità sia paragonabile o inferiore a quella del campione AgW04A.

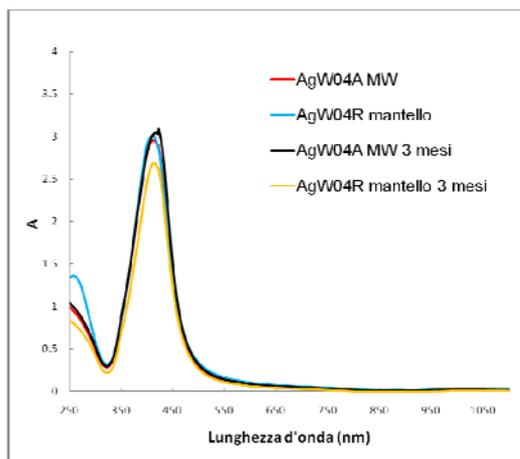
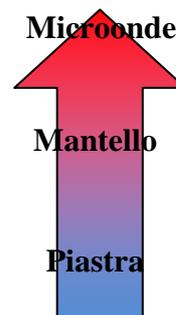


Figura 5.39 – Confronto tra gli spettri di assorbimento dei campioni AgW04A e AgW04R-t, a tempo 0 e dopo 3 mesi.

Da queste prove emerge chiaramente che, oltre alla stechiometria di reazione, un altro parametro fondamentale all'ottimizzazione del processo, è l'omogeneità di riscaldamento dell'ambiente di reazione. Infatti, considerata l'alta velocità di reazione tipica di questa sintesi, solamente un sistema in grado di garantire una perfetta omogeneità di riscaldamento in tutto il volume, come il riscaldamento dielettrico, permette di ottenere sospensioni monodisperse e con particelle di piccole dimensioni, nonché di promuovere il processo di nucleazione-accrescimento in maniera istantanea e omogenea in tutto il volume di reazione.

Il riscaldamento su piastra crea maggiori problemi rispetto agli altri due metodi poiché genera un maggior gradiente di temperatura tra la zona in basso più riscaldata e quella in superficie, probabilmente aggiungere il precursore ad un ambiente così disomogeneo non permette il perfetto equilibrio tra i fenomeni di riduzione-nucleazione-accrescimento, per questo, rispetto al riscaldamento dielettrico perfettamente uniforme, è evidente la formazione di sospensioni più polidisperse con dimensioni medie superiori.

Il mantello riscaldante, sebbene non raggiunga l'uniformità del microonde, sembra migliorare le condizioni sperimentali rispetto alla piastra, infatti in questo caso il pallone è totalmente immerso nel mantello e il liquido risulta più omogeneamente riscaldato.



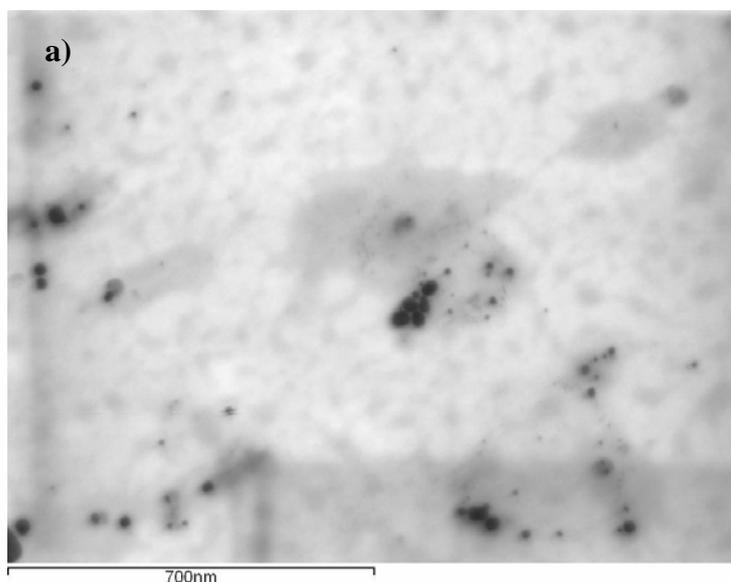
5.2.8 - Analisi STEM

Si sono effettuate analisi STEM su quattro campioni, due ottimizzati ad alta concentrazione (AgW04A e AgW04M) e due non ottimizzati sia per stechiometria (AgW04F, ottenuto in leggero eccesso di NaOH) che per tipo di riscaldamento (AgW04O-t).

Campione	Ag ⁰ (wt%)	[Ag ⁺] (M)	Ømedio DLS (nm)	PDI	Ømedio STEM (nm)	σ STEM (nm)
AgW04A	0.5	0.05	44	0.24	18	9
AgW04M	1	0.1	27	0.54	14	5
AgW04F	0.1	0.01	60	0.24	25	12
AgW04O-t	0.5	0.01	63	0.34	34	13

Tabella 5.26 – Campioni caratterizzati mediante microscopio elettronico in trasmissione.

AgW04A - Dalle immagini STEM raccolte sul campione ottimizzato, AgW04A, concentrato allo 0.5%wt invecchiato 2 mesi, si osservano dimensioni medie di 18 nm, decisamente inferiori al diametro idrodinamico medio misurato al DLS (tab. 5.26). Si osservano particelle sfaccettate, spesso di forma quadrangolare di dimensioni comprese nei ranges: 5-20 nm, con una frazione meno numerosa compresa tra 20-40 nm (Fig 5.40 a-b). La polidispersione appare medio-bassa e sembra confermare il dato di DLS, tuttavia sono presenti anche rare particelle accresciute di forma cubottaedrica (quadrangolare) di dimensioni comprese tra 45-70 nm (Fig 5.40 7 c) e probabilmente dovute al fatto che il analizzato è un campione invecchiato 2 mesi.



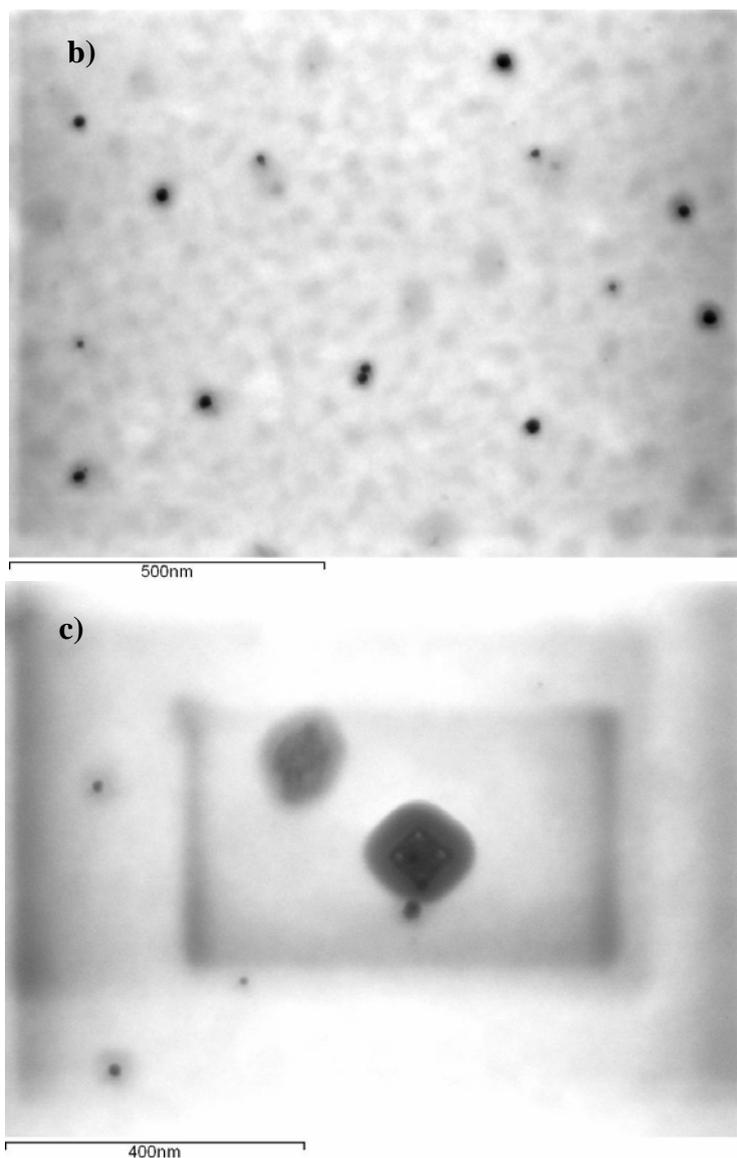


Figura 5.40 – Immagini Stem del campione AgW04A.

AgW04M - Analogamente per il campione ottimizzato a concentrazione di argento pari all'1%wt, risulta un diametro medio di 14 nm inferiore rispetto a quello misurato dal DLS, inoltre anche in questo caso si osservano particelle sfaccettate (fig 5.41 a-b). Per questo campione, come da DLS, è confermata la presenza di una numerosa frazione di particelle con diametri compresi tra 5 e 15 nm che portano ad un diametro medio inferiore rispetto al campione AgW04A. Sembra confermata la distribuzione bimodale ottenuta dalla misura al DLS, infatti, oltre alla frazione piccola, sono presenti anche particelle con dimensioni maggiori, 20-40 nm..

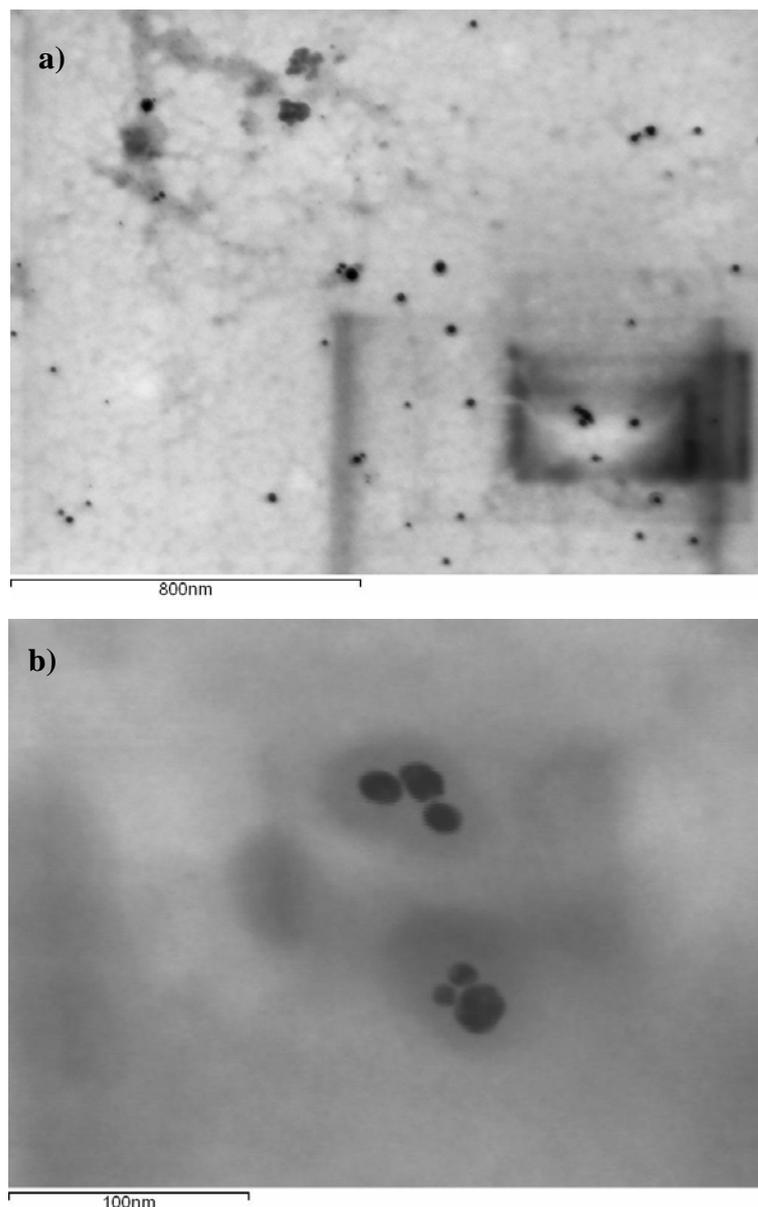


Figura 5.41 – Immagini STEM del campione Ag04WM all'1%wt.

AgW04F - Le analisi sul campione concentrato allo 0.1%wt, ottenuto in leggero eccesso di NaOH con rapporti stechiometrici non ottimizzati, e invecchiato 2 mesi, come il campione AgW04A, evidenziano la presenza di numerosi accrescimenti cubottaedrici (quadrangolari) (fig 5.42 a-b-c). In linea con i dati DLS, anche l'analisi STEM mostra un diametro medio superiore (25 nm) rispetto a quello dei due campioni ottimizzati, anche se sintetizzati a concentrazione maggiore (tab. 5.26). Come osservato, l'eccesso di NaOH sembra favorire, insieme alla formazione di particelle fini (10-12 nm), anche la formazione di

numerose particelle grossolane, considerate responsabili dell'opalescenza del fluido.

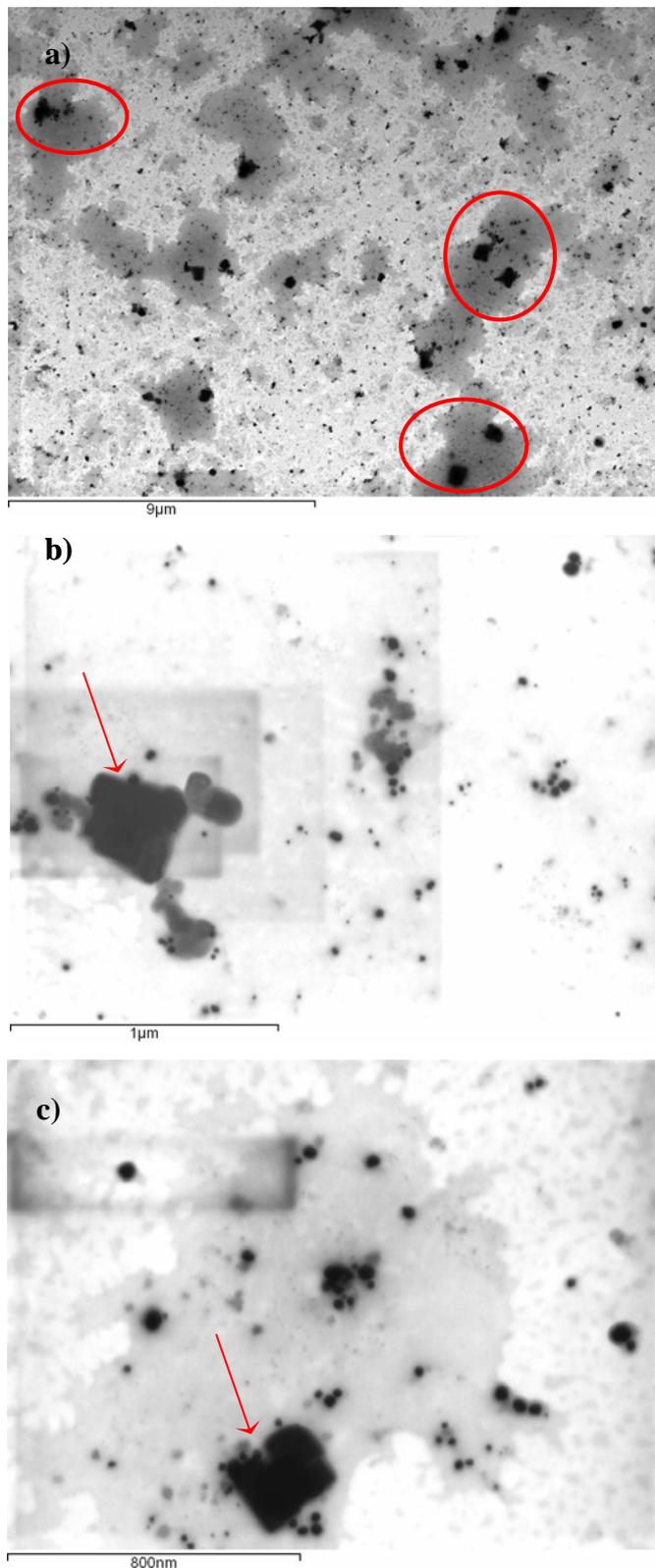
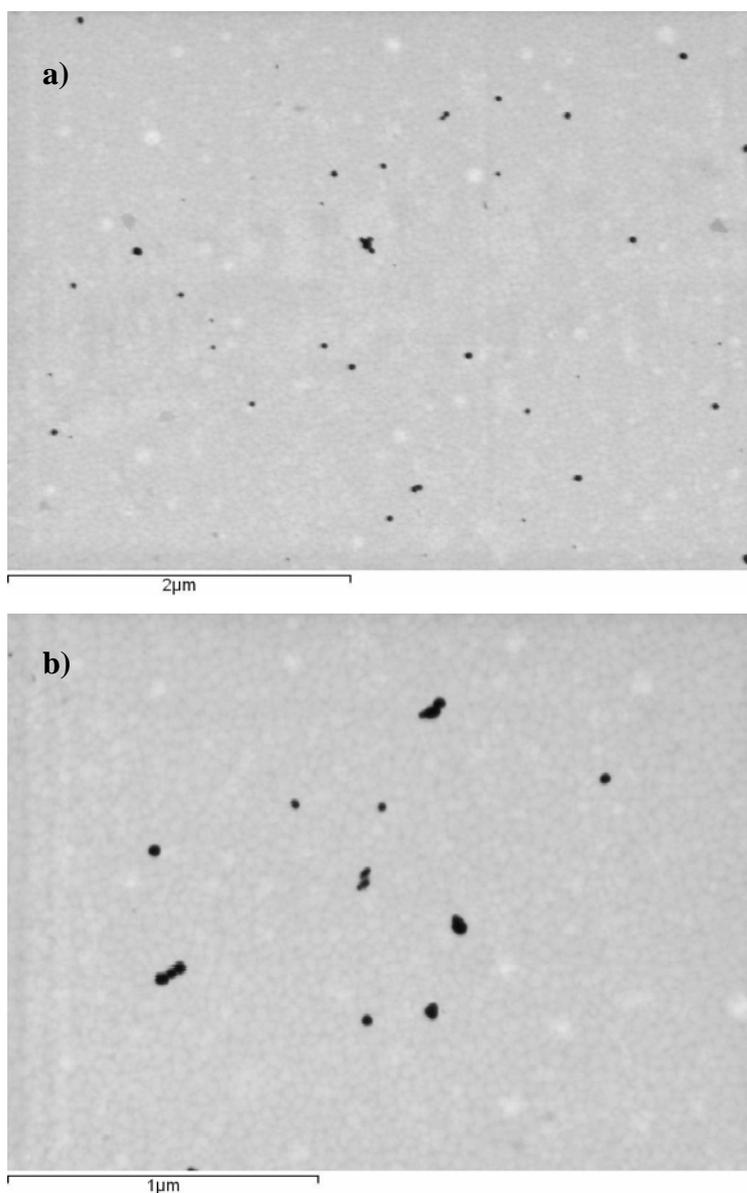


Figura 5.42 – Analisi STEM di un campione con invecchiato 2 mesi e non ottimizzato. Si osservano molti accrescimenti cubottaetrici grossolani.

AgW04O-t – Il campione sintetizzato su piastra, con stechiometria analoga al campione AgW04A, mostra anche da analisi STEM un diametro medio superiore a quello del campione ottenuto al microonde (35 nm), infatti non si rilevano frazioni piccole dimensioni inferiori a 16 nm (tab. 5.26). Si osservano, inoltre, particelle meno sfaccettate e una minor densità di popolazione (fig 5.43 a, b, c). Probabilmente, il riscaldamento selettivo del microonde, localizzato soprattutto sul PVP che circonda le particelle in crescita, origina accrescimenti cristallografici preferenziali lungo determinate direzioni, promuovendo la formazione di profili sfaccettati.



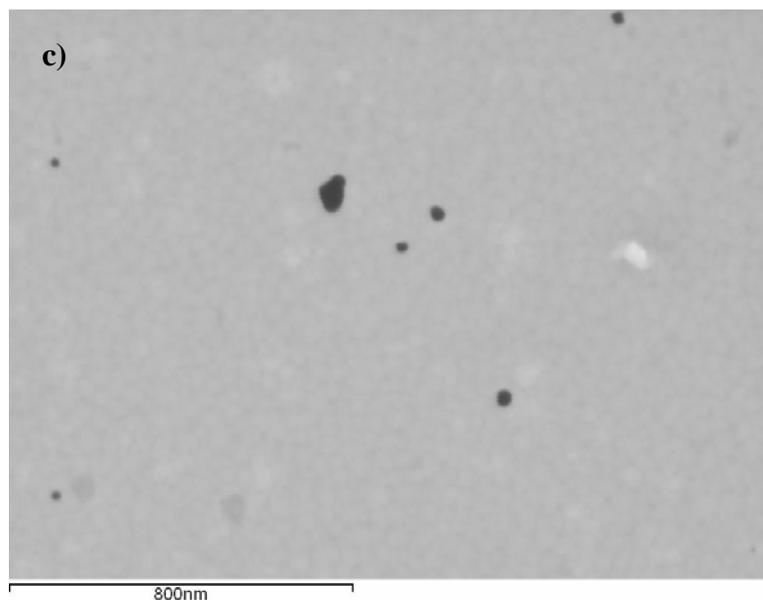


Figura 5.43 – Analisi STEM del campione AgW040-t, sintetizzato secondo stechiometria ottimizzata, ma con riscaldamento tradizionale. Rispetto al campione analogo ottenuto al microonde, si osservano particelle meno sfaccettate e con dimensioni maggiori.

5.2.9 - Analisi XRD

Sui campioni sintetizzati a maggiori concentrazione si è proceduto effettuando analisi diffrattometri che della fase formata, analizzando la sospensione depositata ed essiccata su un vetrino. Il principale scopo dell'analisi è stato quello di verificare la fase formata dalla sintesi. In tutti i campioni analizzati i si osservano i picchi allargati tipici dei materiali nanometrici, e posizionati in corrispondenza dei piani 111, 200, 220 della fase di argento cubica a facce centrate (fig. 5.44).

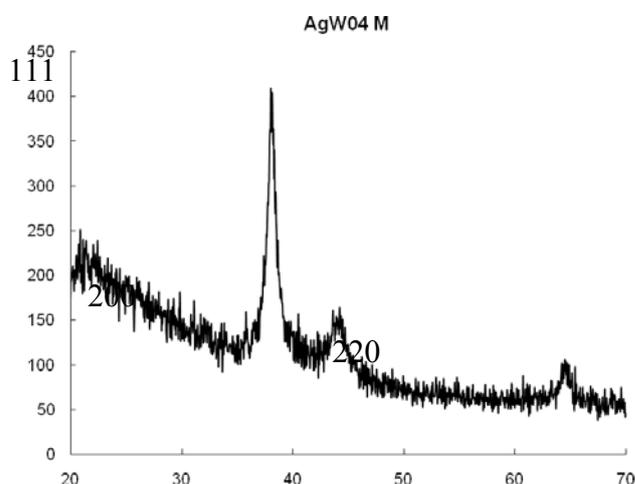


Figura 5.44 – Spettro di diffrazione XRD del campione AgW04M, depositato su un vetrino ed essiccato a temperatura ambiente

5.2.10 - Conclusioni: sintesi di argento in acqua

L'argento nanoparticellare risulta industrialmente interessante per le sue proprietà antibatteriche e antifuginee. Per aumentare la futura spendibilità del prodotto sintetizzato come antibatterico, questa fase della ricerca è stata focalizzata sul trasferimento della sintesi in ambiente acquoso, al fine di ottenere un prodotto a minore impatto ambientale rispetto alla sintesi in glicoli. Nonostante i maggiori problemi già mostrati in precedenza in acqua (i.e. lenta cinetica di reazione, bassa resa; instabilità delle sospensioni), in seguito alla valutazione di diverse tipologie di sintesi se n'è individuata una in grado di soddisfare le caratteristiche desiderate: alta stabilità nel tempo (superiore a 9 mesi), bassa polidispersione, piccole dimensioni, alta concentrazione (di diversi ordini di grandezza superiore alla letteratura), buone proprietà ottiche.

La ricerca sulla sintesi ha permesso di individuare i parametri stechiometrici e di processo fondamentali per ottimizzare le caratteristiche finali della sospensione. E' emerso chiaramente che, onde ottenere un prodotto ottimizzato in termini di proprietà dimensionali e stabilità nel tempo, non è sufficiente rispettare la stechiometria, ma è necessario lavorare in condizioni di riscaldamento omogeneo, garantite solamente dalla sintesi assistita da microonde.

L'ottima stabilità nel tempo dei prodotti, intesa come mantenimento invariato nel tempo di stoccaggio delle proprietà chimico – fisiche, unite alle elevate concentrazioni (fino al 4%wt) di solido in sospensione ottenute, hanno portato, attraverso la collaborazione con l'azienda Colorobbia Italia, alla deposizione di un brevetto sulla sintesi [19]. Inoltre, si è già realizzato, con ottimi risultati di riproducibilità, lo scale up della sintesi, trasferendola su un sistema a microonde in continuo. Le caratteristiche ottenute, unite alla bassa tossicità rendono il prodotto promettente per essere impiegato come antibatterico. Infatti, sono in corso test in vitro per valutare l'efficacia antibatterica di queste sospensioni.

Infine, la versatilità del materiale, permetterà di utilizzare questa sintesi anche per la preparazione di catalizzatori bimetallici insieme a all'oro e al rame.

Bibliografia del Capitolo 5:

- 1) C. Feldmann, H.O. Jungk, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 359.
- 2) Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z. Y. Li, Y Xia, *Langmuir* 22 (2006) 8563
- 3) C. E. Hoppe, M. Lazzari, I. Blanco, M. A. Lopez-Quintela, *Langmuir* 22 (2006) 7027
- 4) I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin and Y. Xia, *Adv. Mater.* 18 (2006) 1745.
- 5) A. Slistan-Grijalva et al; *Physica E* 27 (2005) 104.
- 6) X. Liu, F. Zhang, R. Huang, C. Pan, J. Zhu, *Crystal Growth & Design*, 8 (2008) 1916
- 7) M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, X. Zhang, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 293 (2007) 185.
- 8) P. Sanpui, A. Murugadoss, P.V. Durga Prasad, S. Sankar Ghosh a,c, A. Chattopadhyay, *International Journal of Food Microbiology*, 124 (2008) 142.
- 9) J. S Kim, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 4 (2007) 718.
- 10) K-S Chou et al, *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 429.
- 11) C. Y. Tai, Y. H. Wang and H-S Liu, *Am Ins Chem Eng J*, 54 (2008) 445.
- 12) K S Chou, C Y Ren, *Materials Chemistry and Physics* “Synthesis of nanosized silver particles by chimica reduction method 64 (2000) 241
- 13) H Wang, X Qiao, J Chen, S Ding *Colloids and Surfaces A: Physiochem. Eng. Aspects* 256 (2005) 111-115
- 14) J Liu, J B Lee, D H Kim, Y Kim *Coll. Surf A: Physcochem. Eng. Asp.* 302 (2007) 276
- 15) K Xu et al. *Chen Materials Letters* 2008 doi:10.1016/j.matlet.2008.08.039
- 16) X Liu, R Huang, J Zhu, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 192
- 17) B Wiley, T Herricks, Y Sun, Y Xia *Nano Lett.* 4 (2004) 1733
- 18) J F Zhu, Y. J Zhu *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 110, 8593
- 19) M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti “Processo per la preparazione di sospensioni stabili di nanoparticelle metalliche e sospensioni colloidali stabili così ottenute”, Brevetto Italiano FI2009A000034 (depositato il 2 Marzo 2009), Assigned to Colorobbia Italia SpA

CAPITOLO 6

RISULTATI E DISCUSSIONE: SINTESI DI ORO

Sintesi di oro nanoparticellare

In questa fase dell'attività è stata sviluppata la sintesi di nanoparticelle di oro, con l'obiettivo di ottenere sospensioni stabili di metallo nel solvente.

L'ampio spettro di applicazioni mostrato da questo materiale in forma nanometrica, ha portato ad approfondire lo studio e lo sviluppo della sintesi, in modo da comprendere i cambiamenti indotti dalla variazione dei parametri di sintesi e ottenere una serie di prodotti altamente versatili ed eventualmente applicabili a diversi settori: come pigmento ceramico nei nuovi metodi di decorazione [1], come catalizzatore [2] e come fluido teragnostico nella cura delle cellule tumorali [3].

Come per gli altri metalli sviluppati durante la ricerca, anche per questo materiale l'attività è stata focalizzata sullo studio e ottimizzazione della sintesi.

Le sintesi implementate, come precedentemente indicato per l'argento, si possono dividere in due gruppi principali: sintesi in polioli e sintesi in acqua.

La sintesi in dietilenglicole, subito trasferita sul sistema a microonde, è stata sviluppata al fine di ottenere un inchiostro ceramico nanometrico con le caratteristiche chimico-fisiche idonee a renderlo applicabile alla tecnologia ink-jet printing.

La sintesi in acqua, sempre coadiuvata dal microonde, è stata sviluppata in un secondo momento, ed è nata dalla necessità di utilizzare inchiostri a basso impatto ambientale, nonché dall'esigenza di preparare un prodotto versatile e adatto ad essere impiegato anche in altri settori come il biomedicale, dove la biocompatibilità risulta un aspetto determinante. Inoltre, grazie all'implementazione della sintesi in acqua di Au, analoga a quella utilizzata per Ag, è stato possibile produrre sospensioni nanometriche bimetalliche di tipo Au-Ag.

6.1 - Sintesi in polioli

La sintesi di nanoparticelle di Au (descritta nel capitolo 5), scelta per essere trasferita sul sistema a microonde può essere così schematizzata:

- 1) solubilizzazione dell'additivo chelante (polivinilpirrolidone) nel polialcool utilizzato (dietilenglicole, DEG), scaldando al microonde a temperatura fissata (60 o 120°C);
- 2) aggiunta del precursore HAuCl_4 nel sistema sottoposto alle microonde e mantenuto in temperatura e successivamente dell'agente riducente (Na_3Cit).
- 3) mantenimento del sistema sotto agitazione e in temperatura. In questa fase la modulazione del tempo di reazione permette di controllare le dimensioni finali delle particelle.

In tabella 6.1 sono elencate le sintesi di nanooro effettuate in polioli. Le sintesi sono state effettuate tutte in DEG, in presenza di PVP k30 (Mwa 55000), con un rapporto unità ripetitive di PVP/nAu (R) = 5, si differenziano, invece, per:

- tempo di reazione;
- temperatura di reazione;
- ordine di addizione dei reagenti);
- concentrazione iniziale del precursore del metallo;
- tipo di riscaldamento (le sintesi effettuate con riscaldamento tradizionale sono indicate con t).

Campione	Conc (%wt)	T (°C)	Tempo (min)	Ordine reagenti*
AuDG01	0.3	60	30	Au-Ct
AuDG02	0.3	60	60	Au-Ct
AuDG03	0.3	60	120	Au-Ct
AuDG04-t	0.3	60	30	Au-Ct
AuDG05	0.3	60	5	Au-Ct
AuDG06	0.3	120	5	Au-Ct
AuDG07	0.3	60	30	Ct-Au
AuDG08	0.3	120	5	Ct-Au
AuDG09-t	0.3	120	5	Au-Ct
AuDG10-t	0.3	120	5	Ct-Au
AuDG11	0.6	60	30	Au-Ct
AuDG012-t	0.6	60	30	Au-Ct
AuDG13	0.6	120	5	Au-Ct
AuDG14	0.3	120	30	Au-Ct
AuDG15	0.6	120	5	Ct -Au

*: Au-Ct indica che arrivati in temperatura è stato aggiunto prima il precursore metallico poi il riducente citrato di sodio; Ct-Au indica che è stato aggiunto prima il riducente (citrato di sodio) poi il precursore metallico.

Tabella 6.1 – Caratteristiche principali delle sintesi effettuate per l'oro nano particellare

6.1.1 - Ottimizzazione della reazione

Effetto del tempo di reazione - In tabella 6.2 si riportano i risultati dimensionali relativi alle sintesi condotte in microonde a 60°C per tempi variabili, da 5 a 120 minuti. Il viraggio di colore, dal giallo del precursore HAuCl₄, al rosso magenta, tipico dell'oro nanometrico, avviene già dopo pochi minuti dall'introduzione del riducente, ma al fine di valutare l'influenza del tempo di sintesi, si sono considerati tempi variabili.

Campione	Conc (%wt)	T (°C)	Tempo (min)	ØDLS (nm)	PDI	λ _{max} (nm)
AuDG01	0.3	60	30	23	0.32	540
AuDG02	0.3	60	60	37	0.39	550
AuDG03	0.3	60	120	46	0.30	558

Tabella 6.2 – Campioni di oro sintetizzati al microonde per tempi crescenti.

Come atteso, l'aumento del tempo di sintesi porta ad un incremento delle dimensioni medie, andamento confermato dal red-shift della lunghezza d'onda di assorbimento, osservabile dall'evidente variazione di colore della sospensione, da rosso magenta a viola intenso (fig. 6.1).

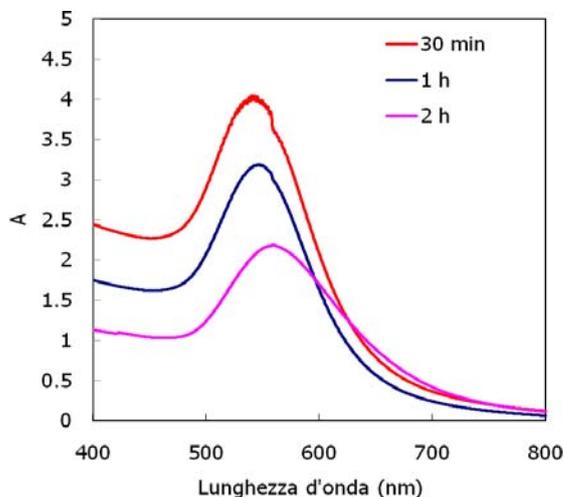


Figura 6.1 – Spettri di assorbimento UV-Vis di campioni sintetizzati a tempi crescenti: AuDG01(30 min), AuDG02(1 h) e AuDG03 (2 h). Il redshift della banda plasmonica indica l'aumento delle dimensioni con il tempo di sintesi.

L'energia fornita durante il prolungamento della sintesi viene impiegata dal sistema per promuovere la fase di accrescimento particellare.

Eccetto che per il campione AgDG03, sintetizzato per due ore, per tutti i campioni sintetizzati al MW a 60°C e conservati a temperatura ambiente, si osserva una variazione di colore nel tempo di stoccaggio (circa 20 giorni), già visibile a occhio nudo e facilmente rilevabile mediante spettroscopia UV-VIS.

Il colore delle sospensioni vira da rosso magenta a rosso carminio, causando uno spostamento della banda di assorbimento plasmonico verso minori lunghezze d'onda (blue shift) (fig 6.2).

Campione	Conc (%wt)	Tempo (min)	λ (nm)	λ (nm) 10gg	\varnothing DLS (nm)	\varnothing medio 10 gg(nm)
AuDG01	0.3	30	540	528	23	19
AuDG04-t	0.3	30	540	539	15	15
AuDG05	0.3	5	540	528	-	-
AuDG11	0.6	30	545	533	25	21

Tabella 6.3– Effetto del tempo di stoccaggio sui campioni sintetizzati a $T=60^{\circ}\text{C}$, con il microonde.

Tale blue shift sembrerebbe associato ad una variazione diminuzione del diametro medio delle particelle (tab. 6.3).

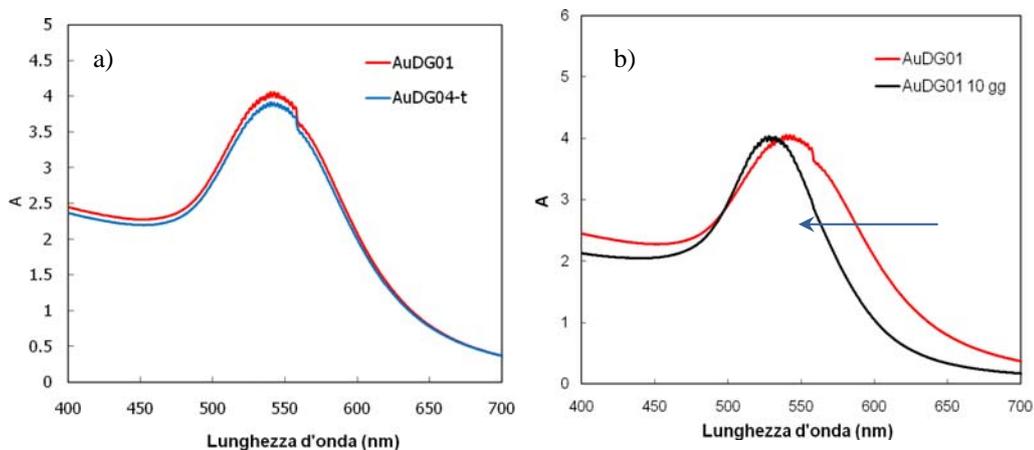


Figura 6.2 – Effetto del tempo di stoccaggio sulle bande di assorbimento plasmonico dell’Au nanoparticellare.

Questo effetto non è osservabile nel campione sintetizzato mediante riscaldamento tradizionale (AuDG04-t). I dati ottenuti su tale campione, infatti, non mostrano uno spostamento relativo alla banda di assorbimento plasmonico nel breve periodo. Su questo campione si è osservato comunque lo shift di assorbimento, da 540 a 530 nm, ma solamente dopo qualche mese dalla sintesi (circa 5 mesi).

L’ ipotesi avanzata è che il viraggio di colore delle sospensioni sia dovuto ad un non completamento della reazione, che continuando ad avanzare a temperatura ambiente, causando variazioni nella distribuzione dimensionale delle particelle in sospensione, determinando così un blue shift della banda di assorbimento plasmonico. Infatti, si può ipotizzare che l’avanzamento della reazione porti la sospensione ad arricchirsi di particelle di minori dimensioni, o in qualche modo determini la variazione di quelle caratteristiche che influenzano la banda plasmonica (polidispersione, forma). Il cambiamento di colore, osservato anche nel batch ottenuto con riscaldamento tradizionale, ma solo dopo qualche mese indica che anche in questo caso la reazione non è completa, ma la cinetica del fenomeno è comunque accelerata con il riscaldamento dielettrico.

Da letteratura [4] la teoria dei plasmoni superficiali associa l’aumento delle dimensioni delle particelle allo spostamento della banda di assorbimento verso

maggiori lunghezze d'onda (RED SHIFT) e viceversa (BLUE SHIFT). Tuttavia è riduttivo parlare solamente di dimensioni, infatti nella variazione di lunghezza d'onda di assorbimento della banda plasmonica sono coinvolte anche forma e grado di polidispersione, ma non è facile separare ed individuare con chiarezza i vari contributi.

6.1.2 - Effetto della temperatura di sintesi

Con l'obiettivo di valutare l'effetto della temperatura sulla reazione e in particolare sul suo grado di completamento, si sono effettuate sintesi a temperatura significativamente maggiore. I campioni ottenuti, mostrano già direttamente dopo sintesi il blue shift della banda plasmonica rispetto ai sols precedentemente descritti, infatti non si ottengono, come a 60°C, sospensioni rosso magenta con assorbimenti intorno a 540 nm, ma si presentano fin da subito rosso carminio, con assorbimenti intorno a 527 nm (tabella 6.4).

Campioni	Tempo (min)	T(°C)	λ (nm)	\varnothing DLS (nm)	PDI
AuDG05	5	60	540	20	0.32
AuDG06	5	120	527	24	0.30
AuDG01	30	60	542	20	0.30
AuDG14	30	120	528	-	-

Tabella 6.4– Effetto della temperatura di reazione sulle caratteristiche delle sospensioni sintetizzate

Dai dati ottenuti al DLS dei campioni sintetizzati ad elevata temperatura non emerge una diminuzione del diametro medio tale da giustificare lo shift di banda. In particolare per il campione AuDG06 si osservano dimensioni superiori, tuttavia dal confronto tra le curve granulometriche di AuDG05 e AuDG06 (fig. 6.3), proprio nel campione ottenuto a 120°C, è evidente la comparsa di una frazione di particelle piccole con diametro inferiore a 10 nm.

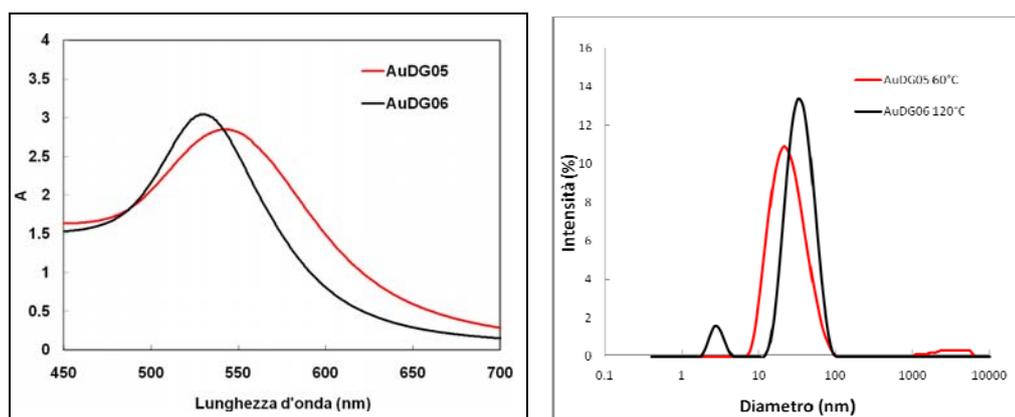


Figura 6.3 – Effetto della temperatura di sintesi sulla banda plasmonica e sulla dimensione delle nanoparticelle per i campioni sintetizzati a $T=60^{\circ}\text{C}$ (AuDG05) e a $T=120^{\circ}\text{C}$ (AuDG06)

Probabilmente il blue shift dell'assorbimento è causato dalla variazione nella distribuzione granulometrica delle particelle e dalla formazione della frazione a minori dimensioni. Si può ipotizzare che a 120°C i processi di riduzione-nucleazione avvengano più velocemente, promuovendo particelle con minori dimensioni, contemporaneamente, a causa dell'elevata temperatura, parte nei nuclei formati sono probabilmente soggetti a processi di solubilizzazione e ricristallizzazione, all'origine della distribuzione bidispersa. A 60°C , invece il processo di nucleazione e riduzione avviene più lentamente, causando una maggiore uniformità nella distribuzione granulometrica.

L'aspetto interessante è che l'aumento della temperatura a 120°C provoca lo stesso blue shift di assorbimento indotto dal tempo di invecchiamento sui campioni sintetizzati a 60°C . Visto che si è ipotizzato che la variazione di assorbimento durante lo stoccaggio sia dovuta al proseguimento della reazione, non completa a 60°C , si è supposto che 120°C sia la temperatura necessaria per raggiungere il completamento della reazione. Pertanto, con l'obiettivo di verificare se il completamento sia o meno influenzato dalla temperatura di sintesi, si è estratto il precursore non reagito dalle sospensioni mediante separazione con membrane visking e si è effettuata un'analisi ICP sull'estratto.

I risultati ottenuti (tabella 6.5) confermano quanto ipotizzato. Infatti, mostrano che a 120°C, nonostante il tempo di reazione sia ridotto a 5 min, la reazione di riduzione a Au⁰ è essenzialmente completa, mentre non lo è, se la stessa reazione viene condotta a 60°C per 30 minuti. Pertanto, è coerente imputare il blue shift dei campioni sintetizzati a 60°C alla non completamento della reazione. Ne deriva ulteriore conferma dal fatto che sui campioni ottenuti a 120°C non si verifica alcun fenomeno di variazione delle proprietà ottiche (blue shift) durante il tempo di stoccaggio (fig. 6.4).

Campioni	Tempo (min)	T(°C)	Conc Au ³⁺ (ppm)
AuDG05	5	60	5.430
AuDG01	30	60	0.043

Tabella 6.5 – Confronto di resa per campioni sintetizzati in condizioni diverse.

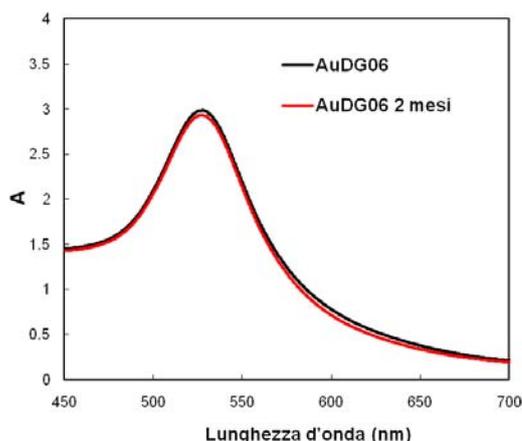


Figura 6.4 – Effetto dello stoccaggio sulle sospensioni di oro sintetizzate a T=120°C.

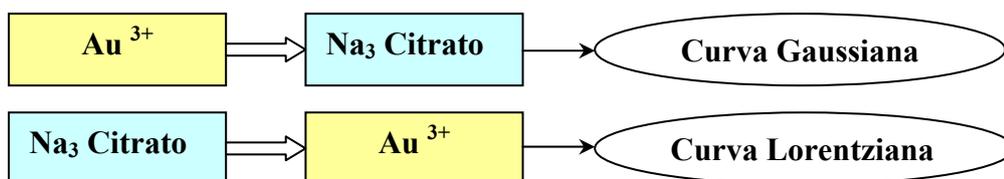
Da quanto emerso si può, quindi, affermare che la temperatura di sintesi è fondamentale poiché influenza la resa di reazione, la distribuzione granulometrica e di conseguenza l'energia di assorbimento della banda plasmonica.

6.1.3. - Effetto dell'ordine di aggiunta dei reagenti

Dopo aver individuato l'effetto della temperatura sulla sintesi, si è valutato un nuovo parametro di processo: l'ordine di addizione dei reagenti. Infatti, il processo standard prevede il riscaldamento della soluzione di PVP in DEG fino alla temperatura di reazione, quindi l'aggiunta dei reagenti: prima la soluzione del precursore (HAuCl_4) e solo successivamente, dopo circa un minuto, l'aggiunta della soluzione acquosa di riducente (citrato di sodio).

In particolare, si è osservato che invertendo l'ordine di addizione dei due reagenti, si produce un effetto sulla forma della banda di assorbimento plasmonico.

Dalla normale procedura, prima precursore poi riducente, si ottiene una banda di assorbimento di forma gaussiana, mentre dall'inversione dei reagenti, prima riducente poi precursore si ottiene una banda con forma appuntita, di tipo lorentziana. Il fenomeno si verifica sia a 60°C che a 120°C (figura 6.5).



Osservando gli assorbimenti in figura 6.5 è evidente che la temperatura di sintesi influenza la posizione della banda di assorbimento, mentre l'ordine di addizione dei reagenti ne determina la forma

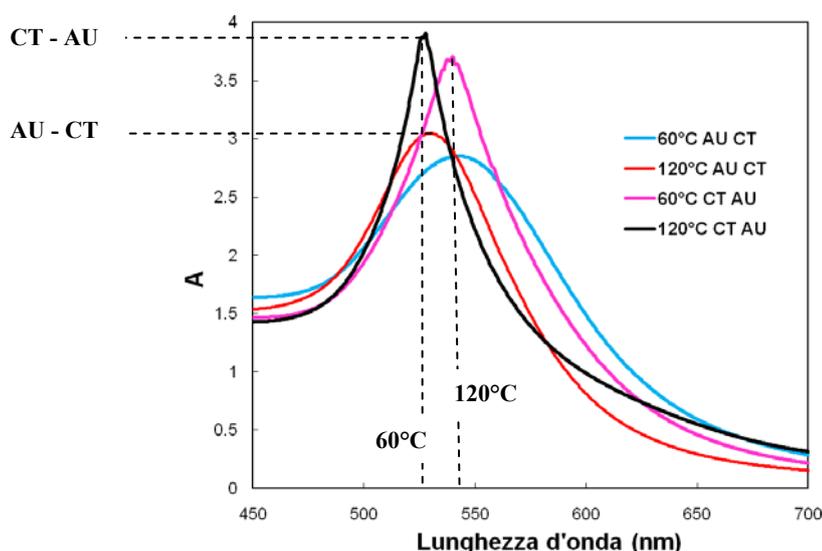


Figura 6.5 – Spettri di assorbimento UV-Vis dei campioni AuDG01, AuDG06, AuDG07, AuDG08..

Si è da subito ipotizzato che la variazione di forma della banda plasmonica sia correlata alla variazione di forma delle nanoparticelle in sospensione. Infatti, anche in letteratura sono riportati articoli che correlano la forma della banda plasmonica e in particolare l'ampiezza a metà altezza e l'energia di banda, alla forma della nanoparticelle di oro [5]. Inoltre, considerato che nei campioni ottenuti con riscaldamento tradizionale invertendo l'ordine di addizione dei reagenti non si osserva alcuna variazione nella banda plasmonica (figura 6.6), si è supposto, sempre in accordo con la letteratura [6], che sia proprio il riscaldamento dielettrico a favorire la formazione di forme particolari, promuovendo direzioni preferenziali di accrescimento.

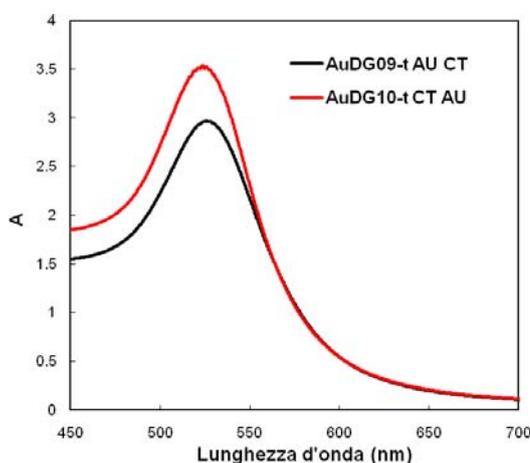
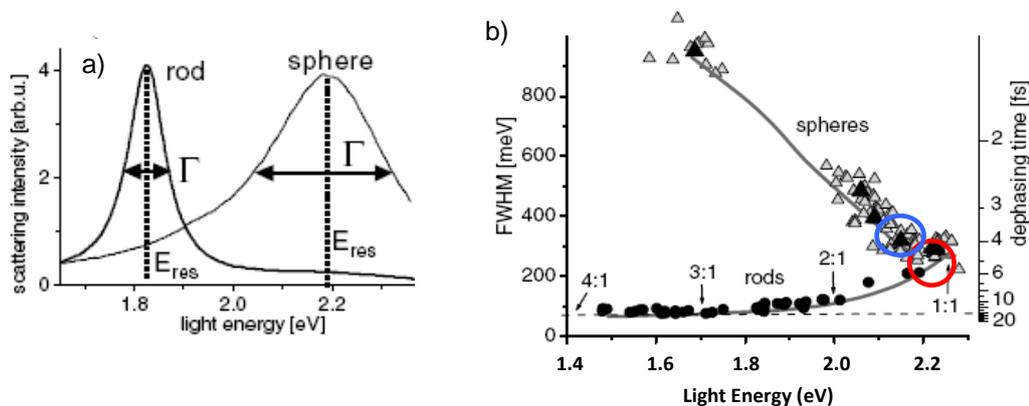


Figura 6.6 – Effetto della variazione dell'ordine di aggiunta dei reagenti per sospensioni sintetizzate con riscaldamento tradizionale (AuDG09-t E AuDG10-t)

Come anticipato, in letteratura [3-5] esistono studi che correlano la forma delle particelle con quella della banda plasmonica. Alcuni dati qui riportati possono essere utilizzati per meglio comprendere i risultati ottenuti.

Ad esempio, la figura 6.7-a mostra lo spettro di risonanza effettuato su singole particelle: un rods (lunghezza 100 nm, spessore 20 nm) e una sfera (diametro 60 nm). Rispetto alla particella sferica il rods presenta una minore ampiezza di banda (minore energia di risonanza). La figura b mostra i dati ricavati dagli spettri di risonanza di rods e sfere con dimensioni diverse. Nel grafico si osservano due curve distinte una per i rods e una per le sfere, in cui si osserva l'andamento dell'ampiezza di banda in funzione dell'energia di assorbimento. La previsione teorica (linea continua) risulta in linea con i dati reali, in particolare si distinguono

due zone, una corrispondente alle sfere e una ai rods, che convergono per valori di alta energia di assorbimento e piccola ampiezza di banda.



- 1) **Figura 6.7** – In figura a) sono evidenziate due diverse forme di banda relative a particelle di 60 nm di diametro, in un caso si tratta di RODS e nell'altro di SFERE. In figura b) si osserva una correlazione tra energia (in eV) e ampiezza della banda, a seconda della forma delle particelle. Il cerchio blu indica la posizione dei campioni sintetizzati con l'ordine dei reagenti standard, quello rosso indica quelli ottenuti con l'inversione

Si è proceduto convertendo le lunghezze d'onda di assorbimento dei campioni sintetizzati in energie, espresse in eV (fig 6.8). L'ampiezza a metà altezza della banda è stata estrapolata dal grafico ed espressa in meV (tab. 6.6). Quindi, si è effettuata la comparazione tra le energie relative agli spettri dei campioni sintetizzati e gli andamenti riportati in letteratura.

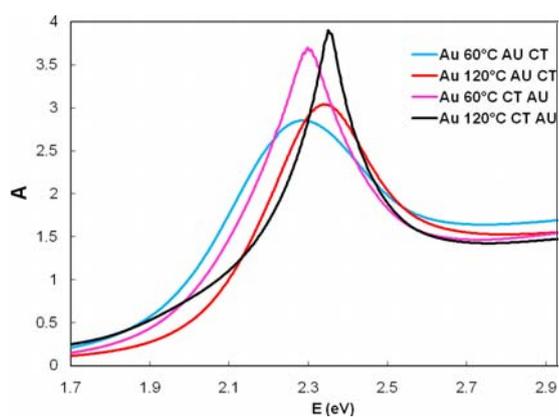


Figura 6.8 – Spettri UV-Vis dei campioni AuDG01, AuDG06, AuDG07, AuDG08 rispetto all'energia di assorbimento

Campione	T(°C)	Ordine	FWHM (meV)	E res (eV)
AuDG01	60	Au-Ct	310	2.28
AuDG06	120	Au-Ct	290	2.36
AuDG07	60	Ct-Au	220	2.28
AuDG08	120	Ct-Au	180	2.36

Tabella 6.6 – Energie di assorbimento e di ampiezza di banda relative ai campioni sintetizzati.

Dai risultati emerge che, i campioni ottenuti con inversione dei reagenti, AuDG07 e AuDG08, corrispondono ad una zona nel grafico, indicato in figura 6.7-b con un cerchio rosso, di compresenza tra particelle sferiche e rods a basso rapporto tra i due assi (trasversale/longitudinale). Mentre i campioni ottenuti senza inversione dei reagenti, AuDG01, AuDG06, corrispondono ad una zona, indicata con un cerchio blu, relativa a particelle sferiche.

In tabella 6.7 sono riportati i dati relativi ai diametri medi idrodinamici misurati al DLS, per i campioni sintetizzati alle diverse temperature con inversione dell'ordine di aggiunta dei reagenti, inclusi quelli ottenuti con riscaldamento tradizionale.

Campione	Conc (%wt)	T (°C)	Tempo (min)	Ordine reagenti	λ_{max} (nm)	\varnothing_{DLS} (nm)	PDI
AuDG01	0.3	60	30	Au-Ct	540	20	0.30
AuDG06	0.3	120	5	Au-Ct	529	25	0.33
AuDG07	0.3	60	30	Ct-Au	540	25	0.35
AuDG08	0.3	120	5	Ct-Au	527	40	0.40
AuDG09-t	0.3	120	5	Au-Ct	527	26	0.22
AuDG10-t	0.3	120	5	Ct-Au	527	28	0.32

Tabella 6.7 – Caratteristiche dei campioni sintetizzati a $T=60^{\circ}C$ e a $T=120^{\circ}C$, per 5 e 30 minuti, con diverso ordine di aggiunta dei reagenti (Au-Ct e Ct-Au)

Dalle misure DLS si osserva che in ogni caso, aggiungere prima il citrato del sale precursore porta ad un leggero aumento, più importante per il campione AuDG08, del diametro medio. In verità, secondo il principio di nucleazione-accrescimento, l'aggiunzione del precursore ad un ambiente riducente, dovrebbe portare alla rapida

formazione di numerosi nuclei, sfavorendo la fase di accrescimento rispetto alla nucleazione. Tuttavia, l'aumento del diametro medio, evidente in particolare nei campioni sintetizzati al microonde, potrebbe essere proprio causato dalla presenza, in questi campioni, di particelle con dimensioni allungate di tipo rods, che non si formano, invece, con riscaldamento sintesi tradizionale.

6.1.4 - Concentrazione

L'aumento di concentrazione nelle sospensioni colloidali nanometriche, rappresenta sempre un'operazione delicata. Infatti, per diverse applicazioni, come ad esempio negli inchiostri ceramici, l'aumento della concentrazione è sempre auspicabile, poiché consente di migliorare le prestazioni cromatiche e di evitare successivi processi di concentrazione, necessari all'applicazione. Tuttavia, aumentando il contenuto di solido diventa più difficile garantire le caratteristiche dimensionali e di stabilità idonee all'applicazione.

Vista la buona resa cromatica dell'oro colloidale e considerato che industrialmente viene utilizzato ad una concentrazione pari allo 0.5%wt, si è proceduto solamente portando il titolo di solido allo 0.6%wt. Nelle condizioni della sintesi standard a 60°C sia con riscaldamento tradizionale che microonde. (tab. 6.8).

Campione	Conc (%wt)	T (°C)	Tempo (min)	Ordine reagenti	ØDLS (nm)	PDI
AuDG01	0.3	60	30	Au-Ct	20	0.30
AuDG04-t	0.3	60	30	Au-Ct	15	0.60
AuDG11	0.6	60	30	Au-Ct	20	0.40
AuDG012-t	0.6	60	30	Au-Ct	18	0.30

Tabella 6.8 –Dati di confronto tra campioni sintetizzati a diversa concentrazione di oro.

Confrontando i dati relativi ai campioni sintetizzati allo 0.3 e allo 0.6% wt, non emergono particolari aumenti di dimensioni medie indotte dalla concentrazione, soprattutto sul sistema a microonde. Infatti, passando da una concentrazione pari allo 0.3%wt di AuDG01, ad una dello 0.6%wt di AuDG11 le dimensioni non variano, si osserva solamente l'incremento della polidispersione.

Sul sistema tradizionale, invece, si verifica un leggero aumento delle dimensioni medie. Questi dati vengono confermati dagli spettri di assorbimento dei campioni

AuDGO1 e AuDG11 (fig. 6.9), dove non si osservano variazioni, mentre sul sistema tradizionale aumentando la concentrazione da 0.3% wt per AuDG04-t ad AuDG12-t si apprezza un leggero red-shift della banda (fig 6.10).

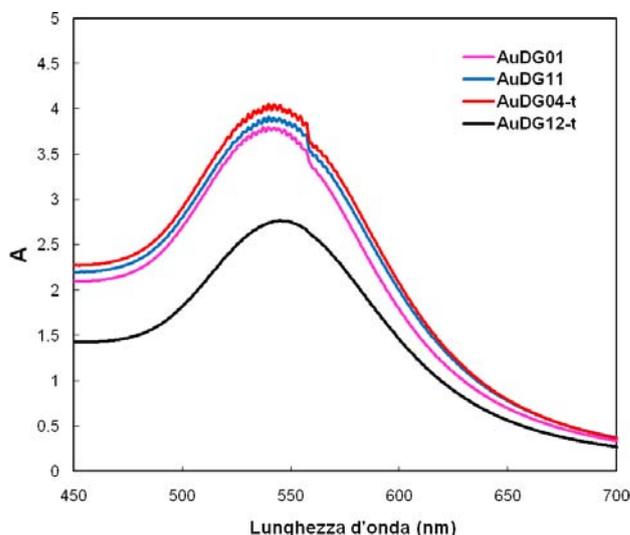


Figura 6.9 - Spettri di assorbimento relativi ai campioni ottenuti allo 0.3%wt AuDG01 e AuDG04-t e allo 0.6%wt AuDG11 e AuDG12-t, sia con riscaldamento tradizionale che microonde.

Probabilmente, il riscaldamento omogeneo del microonde, permette di processare in maniera uniforme anche maggiori concentrazioni di solido. Premesso che le sospensioni di oro sono tutte caratterizzate da elevata stabilità, nel tempo (anche superiore a 18 mesi), tra i campioni sintetizzati allo 0.6%wt, l'unico che mostra sedimentazione, dopo soli 3-4 mesi è il campione ottenuto da sintesi tradizionale.

Anche per i campioni concentrati allo 0.6%wt si osserva la variazione di forma di banda invertendo l'ordine di aggiunta dei reagenti.

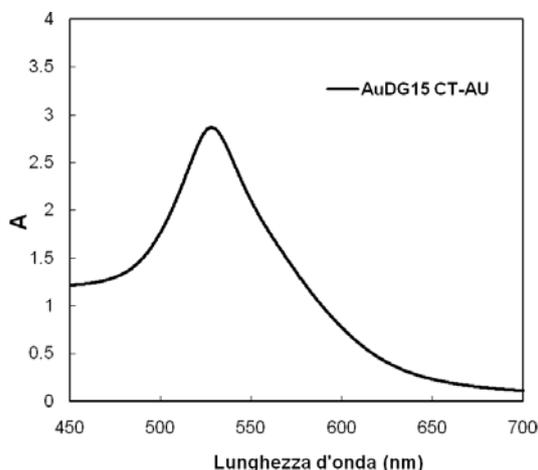


Figura 6.10 – Spettro di assorbimento UV-Vis relativo al campione AuDG15, ottenuto a 120°C con inversione dell'ordine di aggiunta dei reagenti.

6.1.5 - Analisi STEM

Al fine di meglio individuare le differenze apportate dall'inversione di aggiunta dei reagenti, dalla temperatura di sintesi e dal metodo di riscaldamento (tradizionale o microonde), si sono osservati alcuni campioni mediante microscopio elettronico a scansione in trasmissione (STEM).

AuDG09-t-120°C Tradizionale (ordine di addizione classico Au³⁺/Cit)

Si osservano in figura 6.11, particelle di forma sferica, con dimensioni medie pari a 10 nm e uniformi, infatti lo stesso valore di deviazione standard conferma il basso PDI osservato al DLS (tab 6.9). Come atteso le dimensioni reali, sono inferiori rispetto al diametro idrodinamico misurato al DLS.

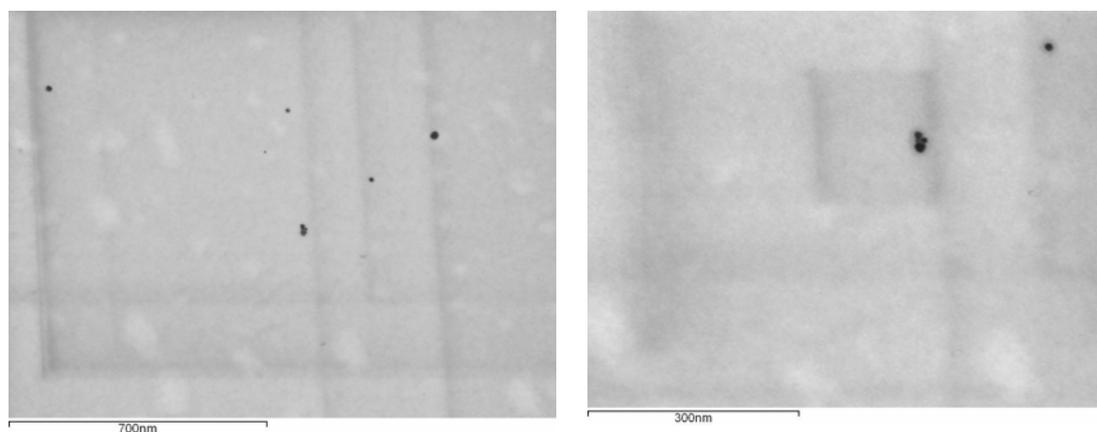


Figura 6.11 – Immagini STEM del campione AgDG09-t, le particelle si presentano sferiche.

Campione	ØDLS (nm)	PDI	ØSTEM (nm)	σSTEM (nm)
AuDG09-t	23	0.22	10	3

Tabella 6.9- Confronto tra il diametro misurato mediante DLS e STEM per il campione AgDG09-t.

AuDG06 - 120°C Microonde (ordine di addizione classico Au³⁺/Cit)

Rispetto al campione precedente l'unica differenza è nel tipo di riscaldamento, che in questo caso è dielettrico.

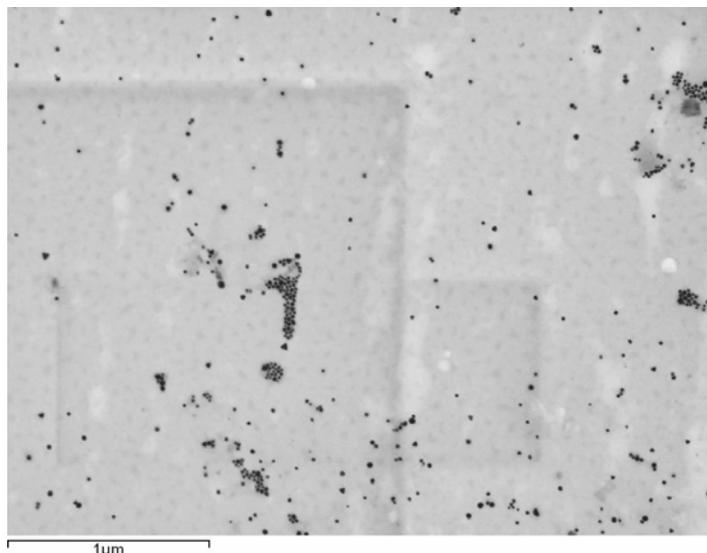


Figura 6.12 - Immagine STEM del campione AuDG06.

Rispetto al campione precedente si osserva una maggiore popolazione di particelle (fig. 6.12), come se il riscaldamento a microonde favorisse la nucleazione rispetto al riscaldamento tradizionale. Le particelle non presentano forme sferiche, ma prevalentemente sfaccettate (fig. 6.13), di forme diverse: triangolari ed esagonali, con dimensioni differenti.

Le dimensioni rilevate sono suddivise in due ranges principali: 8-13 nm, 15-25 nm, con un diametro medio inferiore al diametro idrodinamico, e pari a 15 nm. Rispetto alla sintesi tradizionale, si osserva un diametro medio superiore e una deviazione standard comparabile.

Campione	ØDLS (nm)	PDI	ØSTEM (nm)	σSTEM (nm)
AuDG06	25	0.33	15	4

Tabella 6.10 - Confronto tra il diametro misurato mediante DLS e STEM per il campione AgDG06

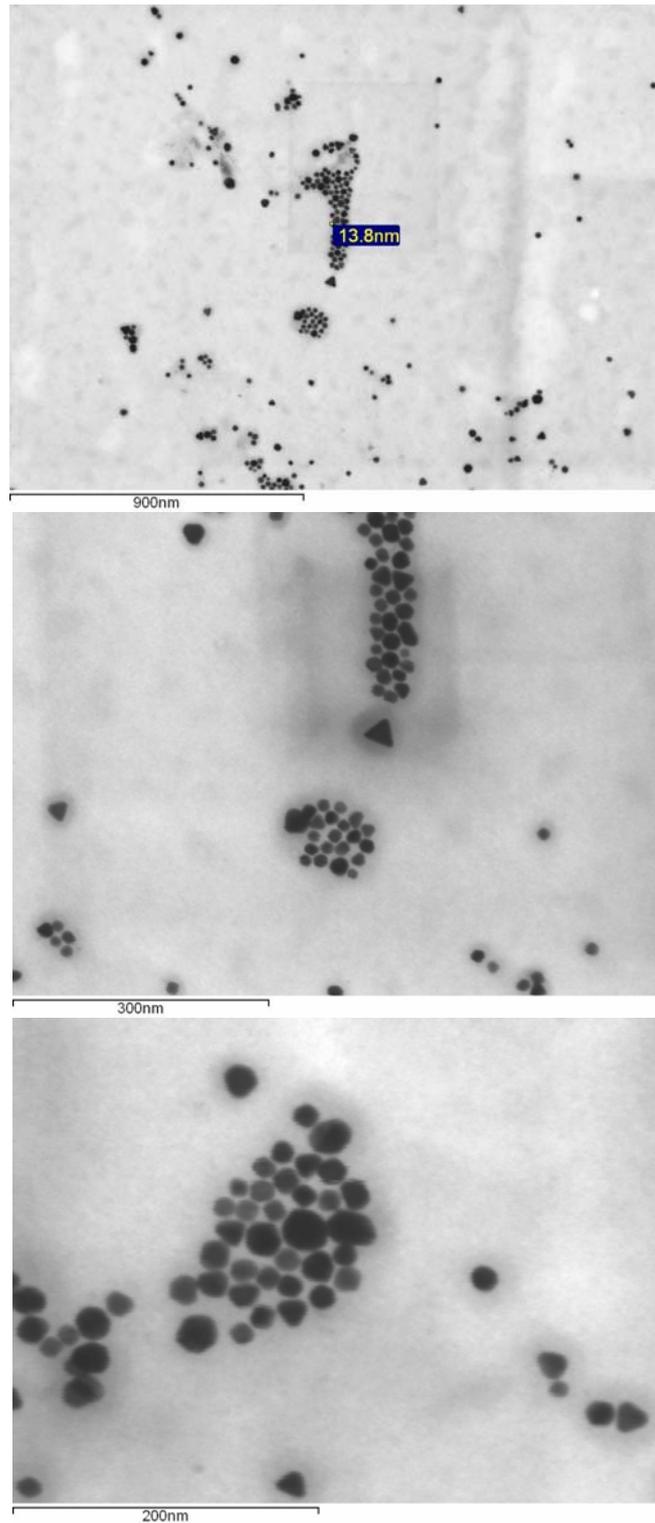


Figura 6.13 – Immagini STEM del campione AuDG06. Si osservano particelle con forme poligonali e sfaccettate

La presenza di numerose particelle sfaccettate è in linea con la letteratura [6] che indica tra gli effetti del riscaldamento dielettrico nella sintesi di Au nanoparticellare la formazione preferenziale di particelle con morfologia tipo

nanopiatti poligonale. Come mostrato nella figura 6.14, l'effetto dovuto al un rapido ed uniforme riscaldamento dielettrico che porta al surriscaldamento delle superfici ricoperte da PVP generando hot spots che portano all'accrescimento preferenziale di alcune superfici rispetto ad altre.

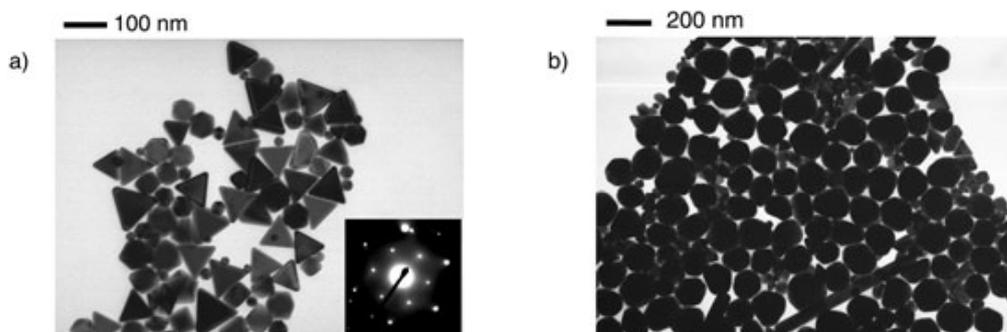


Figura 6.14 – Effetto del riscaldamento MW sulle nanoparticelle di Au. Via MW a) si ottiene una maggiore formazione di particelle sfaccettate rispetto al riscaldamento tradizionale b). [M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, *Chem. Eur. J.*, 11 (2005) 440]

AuDG07 - 120°C - Microonde (ordine di addizione inverso Cit / Au³⁺)

Il campione sintetizzato a 120°C al MW, è stato ottenuto aggiungendo prima il riducente (Na₃Cit) e solo successivamente la soluzione di HAuCl₄.

In questo caso, viste le variazioni nella forma della banda di assorbimento plasmonico, sulla base dalla letteratura si era già supposta una situazione intermedia tra rods e sfere.

Le analisi STEM su questo campione hanno confermato l'ipotesi, mostrando la compresenza di particelle di forma sferica e di rods.

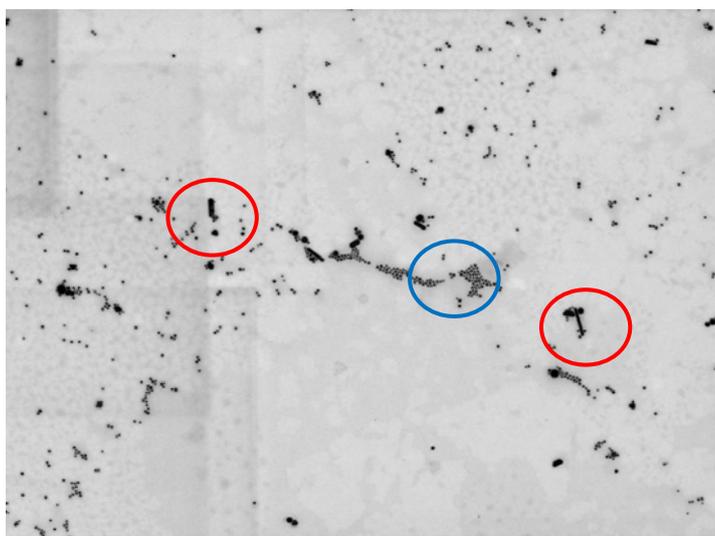


Figura 6.15 – Visione d'insieme del campione AgDG07, si osservano sia particelle sferiche che rods.

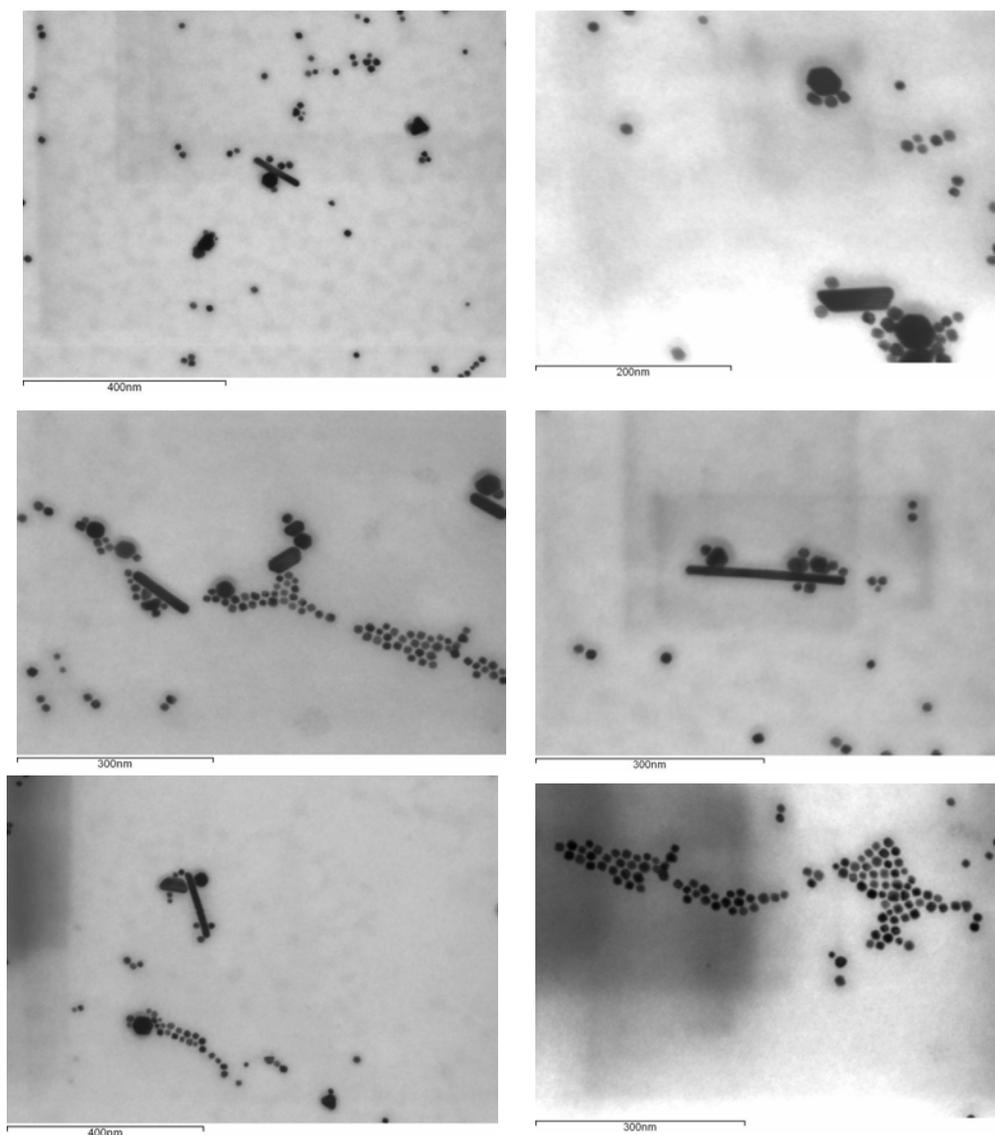


Figura 6.16 – Immagini del campione AgDG07, si osserva la compresenza di nanoparticelle sferiche e rods.

L'inversione nell'ordine di reazione dei reagenti, aggiungendo prima il riducente (citrato di sodio) e successivamente l' Au^{3+} , pare favorire, insieme al riscaldamento dielettrico la formazione di particelle allungate tipo rods. Contemporaneamente si osservano particelle sferiche monodisperse, di diametro intorno agli 8-12 nm, con rari accrescimenti di 20-25 nm.

Dalle misure DLS si osservano dimensioni medie maggiori rispetto ai campioni precedenti AgDG07 e AgDG09-t e si rilevano due picchi principali: il maggiore posizionato sui 60 nm e il secondo a 8 nm.

Senza considerare i rods, risulta un diametro medio pari a 10 nm, con una deviazione di 3 nm, questo conferma che, come atteso, si ottengono particelle più

piccole e monodisperse aggiungendo il precursore all'ambiente riducente, poiché in questo modo viene favorita la nucleazione veloce. Infatti, sul campione AgDG05, ottenuto allo stesso modo senza inversione dei reagenti, il diametro medio misurato è pari a 15 nm (tab) con una deviazione pari a 4 nm.

Campione	ØDLS (nm)	PDI	ØSTEM (nm)	σSTEM (nm)
AuDG07	40	0.40	13	6
AuDG07 (escluso rods)	-	-	10	3

Tabella 6.11 – Confronto tra le dimensioni ottenute al DLS e allo STEM per il campione AuDG07. Si riporta anche la media effettuata senza considerare le particelle allungate (rods)

Su questo campione, invece, considerando i rods, il valore medio sale a 13 nm con una deviazione pari a 6 nm. I rods osservati presentano lunghezze variabili da da 80 a 200 nm.

In letteratura [8] è riportato come, in determinate condizioni, il riscaldamento a microonde favorisca la formazione di rods e wires rispetto al riscaldamento tradizionale. Tali condizioni sono l'utilizzo di alte concentrazioni di Au^{3+} , associato ad un basso rapporto PVP (a lunga catena)/Au, oppure l'impiego di agenti chelanti/surfattanti con morfologie allungate tipo CTAB o SDS, strategie adottate per promuovere l'accrescimento di forme anisotrope lungo direzioni preferenziali.

In questo campione si sono formati alcuni rods mediante il riscaldamento dielettrico, solo variando l'ordine di reazione dei reagenti, senza variare il rapporto PVP/Au, né la concentrazione di Au^{3+} o la lunghezza di catena del PVP. Probabilmente il solo sodio citrato agisce già in parte come un agente templante/chelante a lunga catena e aggiunto per primo, in eccesso, permette ad alcuni nuclei di Au addizionati successivamente in temperatura, di accrescere lungo direzioni preferenziali. Non è escluso che la stessa carica del sodio citrato permetta un accrescimento anisotropo lungo la sua lunghezza (fig. 6.17).

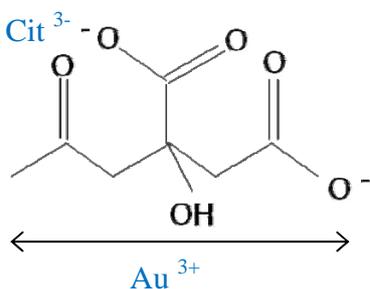


Figura 6.17 – Struttura del citrato di sodio, che potrebbe fungere da templante per le nanoparticelle di oro in crescita.

Parallelamente e in maggior numero, si formano anche particelle sferiche con dimensioni uniformi, fenomeno probabilmente causato dalla nucleazione estremamente rapida, indotta dalla presenza di riducente già nella soluzione dove si aggiunge HAuCl_4 .

In generale le nanoparticelle anisotrope dei metalli nobili, come i rods, sono molto interessanti poiché possiedono interessanti proprietà ottiche, in particolare i rods di oro trovano importanti applicazioni nel settore biomedicale, sia nel bioimaging di cellule tumorali (grazie alla loro capacità di assorbire nella regione IR), sia con funzione terapeutica, (grazie alla capacità di riscaldarsi localmente per via delle transizioni elettroniche superficiali generate se investite da luce)[3].

AuDG01 - 60°C - Sintesi Microonde (ordine di addizione classico $\text{Au}^{3+}/\text{Cit}$)

In figura 6.18 si osservano particelle sferiche e sfaccettate con forme triangolari, dimensioni comprese tra 8 e 15 nm, con una frazione poco numerosa a diametri compresi tra 20 e 25 nm, non appaiono rods. Il diametro medio è pari a 12 nm, con una deviazione di 4 nm (tab. 6.12).

Campione	\varnothing DLS (nm)	PDI	\varnothing STEM (nm)	σ STEM (nm)
AuDG01	23	0.32	12	4

Tabella 6.12 - Confronto tra le dimensioni ottenute al DLS e allo STEM per il campione sintetizzato a 60°C in MW (AuDG01).

Rispetto alla sintesi AuDG06, condotta a 120°C in microonde, con lo stesso ordine di addizione dei reagenti si osserva una minore presenza di particelle sfaccettate con forme poligonali. Probabilmente poiché a 120°C è maggiore l'effetto degli hot spots superficiali dovuti al riscaldamento repentino del PVP adsorbito sulle particelle, che favoriscono l'accrescimento preferenziale in determinate direzioni cristallografiche.

In generale rispetto alle sintesi a 120°C si osserva una minore tendenza all'agglomerazione tra le particelle, ma una maggiore polidispersione.

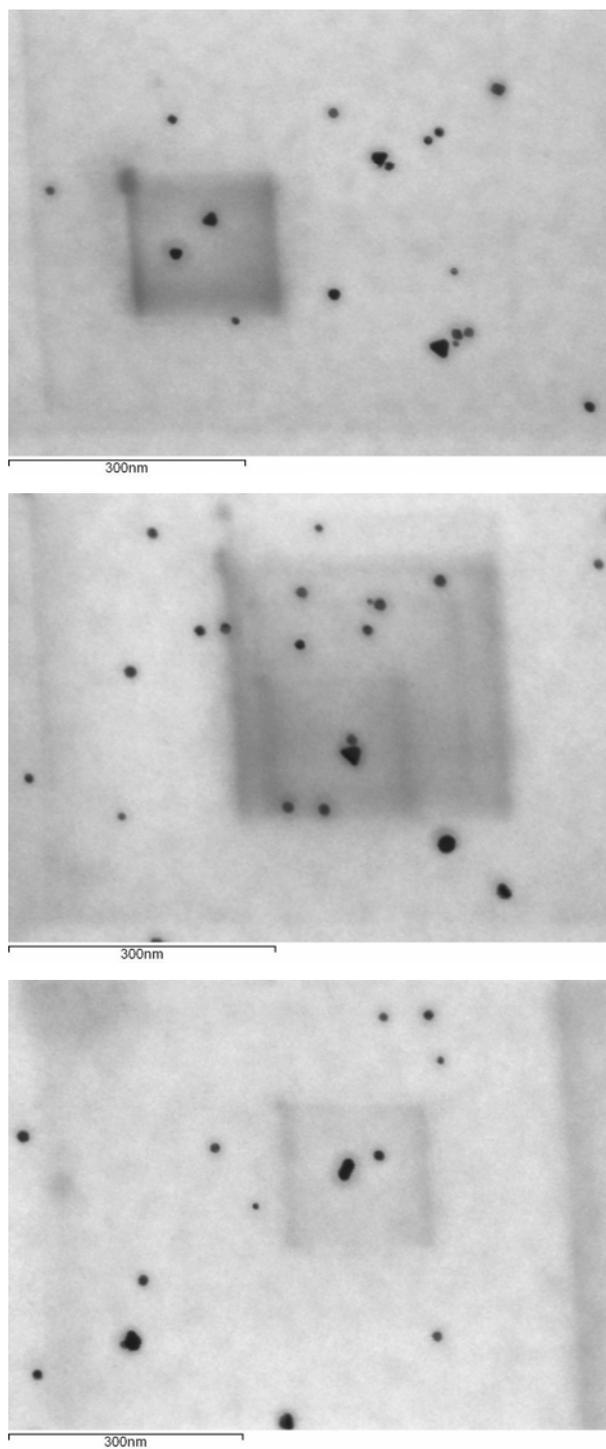


Figura 6.18 – Immagini STEM del campione sintetizzato a 60°C in MW (AuDG01)

Campione	Condizioni	Tempo (min)	ØDLS (nm)	PDI	(nm)	σSTEM (nm)
AuDG09-t	120°C AuCt	5	23	0.22	10	3
AuDG06	120°C AuCt	5	25	0.33	15	4
AuDG07	120°C CtAu	5	40	0.40	13	6
AuDG07 (escluso rods)	120°C CtAu	5	-	-	10	3
AuDG01	60°C AuCt	30	23	0.32	12	4

Tabella 6.13 – Confronto tra le dimensioni misurate mediante DLS e mediante STEM

Dalla valutazione complessiva dei risultati ottenuti mediante STEM (tabella 6.13), emerge innanzitutto il gap con il diametro idrodinamico misurato mediante DLS, che tuttavia sembra avere gli stessi andamenti dei diametri misurati al microscopio. Le dimensioni medie appaiono tutte comprese tra 10-15 nm, con una deviazione standard che raggiunge il massimo per il campione contenente i rods. Andamento che si osservato anche mediante DLS. Come per la misura al DLS, il campione che mostra le dimensioni maggiori è AuDG06, sintetizzato al microonde con ordine dei reagenti tradizionale (AU-CIT). Invertendo l'ordine si è vista la formazione di rods, che al DLS fa impennare il diametro medio e il PDI, poiché lo strumento non permette di discriminare la morfologia, tuttavia allo STEM il diametro medio resta inferiore a quello del campione AuDG06, pur considerando i rods. Questo dimostra che aggiungendo il precursore ad un ambiente riducente si favorisce la nucleazione rispetto all'accrescimento e si ha la formazione di particelle monodisperse di piccole dimensioni (evidente soprattutto nel caso in cui non vengono considerate le dimensioni dei rods).

Dal punto di vista morfologico si è osservata la tendenza del riscaldamento dielettrico, soprattutto ad alta temperatura, a dare particelle sfaccettate, poligonali o allungate a seconda dell'ordine di aggiunta dei reagenti. Il riscaldamento tradizionale infatti sembra fornire solo particelle sferiche.

6.1.6 - Conclusioni: sintesi di oro in polioli

Si sono sintetizzati diversi batches di Au mediante sintesi in polioli assistita da microonde, ottenendo sospensioni stabili con dimensioni comprese tra 10-20 nanometri.

L'attività è stata condotta cercando di variare diversi parametri di sintesi: tempo di reazione, temperatura di sintesi, ordine di addizione dei reagenti, concentrazione e tipo di riscaldamento. I principali aspetti osservati sono elencati di seguito

- Il prolungamento della reazione, anche a bassa temperatura, per tempi molto lunghi promuove l'accrescimento particellare.
- L'aumento della concentrazione di solido allo 0.6% wt non porta variazioni alla distribuzione granulometrica, soprattutto per i campioni sintetizzati mediante riscaldamento dielettrico, che mostrano, rispetto ai corrispondenti campioni riscaldati con metodo tradizionale, una maggiore stabilità nel tempo.
- Dalle analisi ICP sulla fase acquosa estratta, la temperatura di 120°C è stata individuata come la temperatura ideale in grado di garantire il completamento della reazione, già dopo 5 minuti. Infatti, solo per i campioni sintetizzati a 60°C si è osservata instabilità delle proprietà ottiche nel tempo di stoccaggio (blue shift dell'assorbimento). Instabilità che si è visto dipendere proprio dall'avanzamento della reazione a temperatura ambiente durante lo stoccaggio. Le sintesi condotte a 120°C non mostrano alcuna variazione di proprietà ottiche nel tempo.
- Si è osservato che la variazione dell'ordine di addizione dei reagenti durante la sintesi, in particolare sale precursore di Au³⁺ e citrato di sodio influenzano la forma finale della banda di assorbimento plasmonico (da gaussiana a lorenziana). Confermando i dati di letteratura, e le ipotesi fatte, si è verificato anche mediante analisi STEM che la variazione della forma delle banda plasmonica corrisponde alla variazione della forma delle particelle ottenute. In particolare si è osservata la formazione di rods. La sintesi a 120°C al microonde effettuata aggiungendo prima il riducente, sodio citrato e poi il metallo, origina particelle sferiche monodisperse insieme ad una frazione di particelle allungate con morfologia di tipo allungato. Si è ipotizzato che il sodio citrato agisca come una molecola a lunga catena e attivato termicamente promuova l'accrescimento anisotropo lungo una direzione. La formazione di rods per inversione dei reagenti è osservabile solo per i campioni sintetizzati al

microonde. L'ottenimento di nanorods risulta interessante per varie applicazioni del metallo nel campo biomedicale.

- Dalle analisi STEM, anche sui campioni ottenuti senza inversione dei reagenti, è emerso che il riscaldamento a microonde favorisce la formazione di particelle sfaccettate con forma poligonale, effetto confermato dalla letteratura e dovuto al riscaldamento selettivo del PVP adsorbito sulle particelle che genera hot spot, favorendo l'accrescimento su determinati piani cristallografici.

6.2. - Sintesi in acqua

La sintesi in acqua di oro, sempre coadiuvata dal microonde è nata dalla necessità di ridurre l'impatto ambientale del processo di sintesi, nonché dall'esigenza di preparare un prodotto versatile ed eventualmente adattabile ad applicazioni in un settore come il biomedicale, dove la biocompatibilità risulta un aspetto determinante. Inoltre, grazie all'implementazione della sintesi in acqua di Au, analoga a quella utilizzata per Ag, è stato possibile produrre sospensioni nanometriche bimetalliche di tipo Au-Ag.

La sintesi impiegata, prevede la riduzione del metallo precursore, HAuCl₄ con glucosio, in ambiente basico (NaOH), utilizzando polivinilpirrolidone (PVP K25-Mwa 29000) come agente chelante.

Si riportano in tabella 6.14 i campioni sintetizzati, in diverse condizioni sperimentali.

Campione	Au (%wt)	[Au ³⁺] ₀ (mol/L)	nGlucosio/nAu ³⁺	nNaOH/nAu ³⁺	T (°C)	t (min)
Au01	0.2	0.011	1	2	70	30
Au02-t	0.2	0.011	2	8	90	5
Au03	0.2	0.011	2	8	90	1
Au04	0.2	0.011	2	2	90	5
Au05	0.2	0.011	2	4	90	5
Au06-t	0.2	0.011	1	2	90	5
Au07	0.2	0.02	2	8	90	5

Tabella 6.14 - Sintesi di Au in acqua. Il rapporto R, tra unità ripetitive di PVP/nAu è per tutti i campioni 2.8.

La reazione avviene secondo la stechiometria seguente:

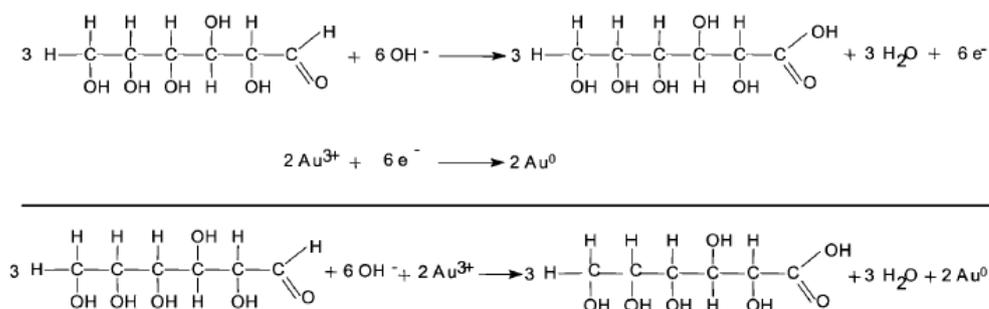


Figura 6.19 - Semireazioni e reazione completa di ossido-riduzione di Au con glucosio ed NaOH.

Per addizione nucleofila di OH^- sul glucosio si forma lo ione gluconato, che riduce il catione metallico. La presenza del catalizzatore, OH^- , è fondamentale per permettere la riduzione del metallo, che in ambiente neutro, per sola opera del glucosio non avverrebbe.

Lo schema generale di sintesi è il seguente:

- diluizione del precursore HAuCl_4 in H_2O ;
- dissoluzione in acqua dei reagenti nel pallone di reazione: PVP, NaOH, glucosio;
- riscaldamento della soluzione dei reagenti;
- aggiunta del sale precursore ai reagenti riscaldati alla temperatura di sintesi;
- mantenimento della temperatura di sintesi fino a fine reazione.

In condizioni ottimizzate la reazione di riduzione è molto veloce, quindi sono necessari pochi minuti per omogeneizzare ed equilibrare la sospensione.

Si sono modificati i seguenti parametri di sintesi:

- temperatura di reazione;
- rapporto $n\text{NaOH}/n\text{Au}^{3+}$;
- rapporto $n\text{Glucosio}/n\text{Au}^{3+}$;
- tempo di reazione;
- metodo di riscaldamento (microonde o tradizionale)

La concentrazione è stata mantenuta costante, pari allo 0.2%wt (0.01 M). Tale valore risulta già industrialmente applicabile, e interessante poiché in letteratura non si osservano concentrazioni superiori a 10^{-3} M.

Anche il rapporto R, tra unità ripetitive di PVP e moli di metallo non è stato variato, e si è fissato a 2.75, valore dimostratosi sufficiente al mantenimento della stabilità delle sospensioni.

6.2.1 - Temperatura di sintesi

Al fine di valutare la temperatura a cui avviene la riduzione del metallo, si sono condotte due sintesi con gli stessi rapporti stechiometrici ($n\text{NaOH}/n\text{Au} = 2$ e $n\text{Glucosio}/n\text{Au} = 1$), ma a temperatura e tempi diversi: 70°C per 30 minuti (Au01) e 90°C per 5 minuti (Au06-t).

Campione	T ($^\circ\text{C}$)	t (min)	$\varnothing\text{DLS}$ (nm)	PDI	λ_{max} (nm)
Au01	70	30	105	0.24	560
Au06-t	90	5	69	0.28	538

Tabella 6.15 - Confronto tra i campioni sintetizzati a 70°C in microonde (Au06) e 90°C in tradizionale (Au01-t).

Immediatamente a fine reazione si osserva la marcata differenza di colore tra i due campioni (fig. 6.20). Infatti, il campione Au01 si presenta giallo, colore tipico del precursore, mentre Au07-t mostra il colore rosso tipico delle sospensioni di oro colloidale.



Figura 6.20 – Immagini dei due campioni Au01 (sx) e Au06-t (dx), sintetizzati rispettivamente a 70°C in MW e a 90°C in tradizionale.

E' evidente che per queste condizioni di sintesi 70°C non è una temperatura sufficiente per portare a termine la riduzione del metallo. Probabilmente si forma il metallo, osservabile dalle analisi XRD fatte sulla soluzione depositata ed essiccata su vetrino (non riportate), ma con una resa così bassa da non essere sufficiente per cambiare il colore della sospensione.

A 90°C , invece, nonostante il tempo di riscaldamento sia inferiore e il metodo di riscaldamento meno efficace (tradizionale), si osserva pochi istanti dopo

l'aggiunta del precursore il colore tipico dell'oro colloidale, ad indicare l'avvenuta riduzione.

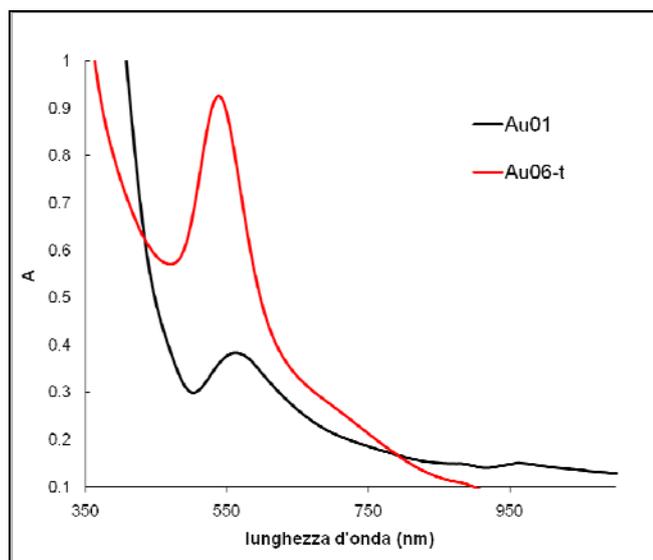


Figura 6.21 - Spettri UV-Vis dei campioni Au01 e Au06

Dall'analisi DLS osserviamo una notevole differenza nelle dimensioni particellari, che si ripercuote anche nella lunghezza d'onda di assorbimento UV-Vis (fig 6.21). Il campione sintetizzato a 70°C infatti, mostra un diametro molto maggiore, intorno a 100 nm, dovuto probabilmente ad una cinetica di riduzione troppo lenta, e presenta anche un spiccato “red shift” della banda plasmonica, sia rispetto a Au06-t, sia rispetto alle lunghezze di assorbimento tipiche per l'oro (525 nm). La stessa intensità di banda, molto più alta in Au06-t, indica la maggiore resa di questo campione.

A partire da questi risultati, si è quindi proseguito sintetizzando tutti i campioni successivi a 90°C.

6.2.2 - Ottimizzazione dei parametri di sintesi

nGlucosio/nAu³⁺

Si sono fatte alcune prove finalizzate ad individuare la concentrazione di glucosio ottimale. Mantenendo costante il rapporto molare NaOH/Au utilizzato in Au06-t, si è raddoppiata la quantità di riducente, per arrivare ad un rapporto molare glucosio/Au = 2, cioè in leggero eccesso di riducente, rispetto alla stechiometria (fig. 6.19).

Dai risultati riportati in tabella 6.16 si osserva che l'aumento di riducente porta alla formazione di particelle con diametro medio inferiore, effetto dovuto alla maggiore velocità di nucleazione, tuttavia le proprietà ottiche e di stabilità risultano notevolmente peggiorate (fig. 6.22).

Campione	T (°C)	t (min)	nNaOH/nAg	nGlucosio/nAg	ØDLS (nm)	PDI	λ _{max} (nm)
Au04	90	5	2	2	48	0.28	549
Au06-t	90	5	2	1	69	0.28	538

Tabella 6.16 - Risultati a confronto sintesi Au04 e Au06.

Il campione Au04 presenta, infatti, sedimentò già dopo pochi giorni dalla sintesi, inoltre è caratterizzato da uno spettro di assorbimento meno intenso, irregolare e spostato verso minori energie (red-shift). Probabilmente l'eccesso di glucosio è necessario per aumentare la cinetica di riduzione, ma parallelamente occorre aumentare anche la quantità di catalizzatore, NaOH, che da stechiometria deve essere in quantità doppia rispetto al riducente e tripla rispetto al metallo.

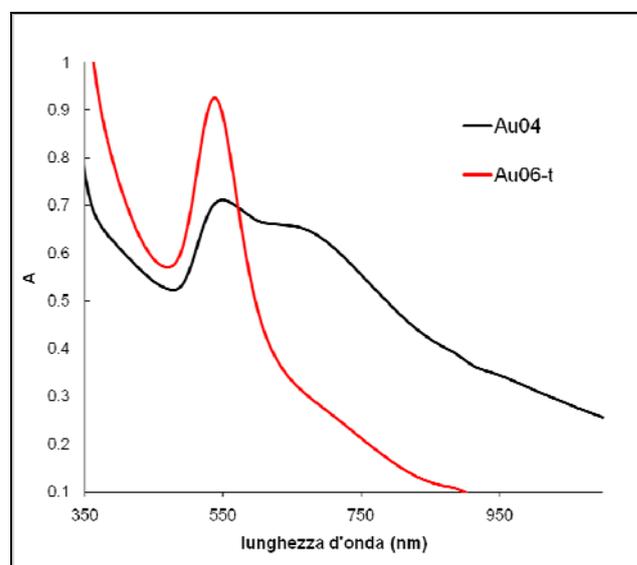


Figura 6.22 - Spettri UV-Vis dei campioni Au04 e Au06.

$n\text{NaOH}/n\text{Au}^{3+}$

Visto i risultati ottenuti precedentemente, si è proceduto mantenendo fisso il rapporto Glucosio/Au, ma variando la quantità di catalizzatore (NaOH), passando da una quantità sub stechiometrica fino ad un largo eccesso. (tab)

Campione	T (°C)	t (min)	$n\text{NaOH}/n\text{Ag}$	$n\text{Glucosio}/n\text{Ag}$	ØDLS (nm)	PDI	λ_{max} (nm)
Au02-t	90	5	8	2	26	0.33	319
Au03	90	1	8	2	19	0.67	525
Au04	90	5	2	2	48	0.28	549
Au05	90	5	4	2	27	0.62	533
Au07	90	5	8	2	16	0.55	518

Tabella 6.17 – Risultati comparativi per campioni sintetizzati con diversi rapporti $n\text{NaOH}/n\text{Au}$ e rapporto $n\text{Glucosio}/n\text{Au}$ invariato.

Si nota chiaramente come ad un aumento della quantità di base corrisponda una diminuzione delle dimensioni particellari, eccetto per il campione Au02-t, sintetizzato con riscaldamento tradizionale. L'aumento di NaOH provoca contemporaneamente l'incremento della polidispersione.

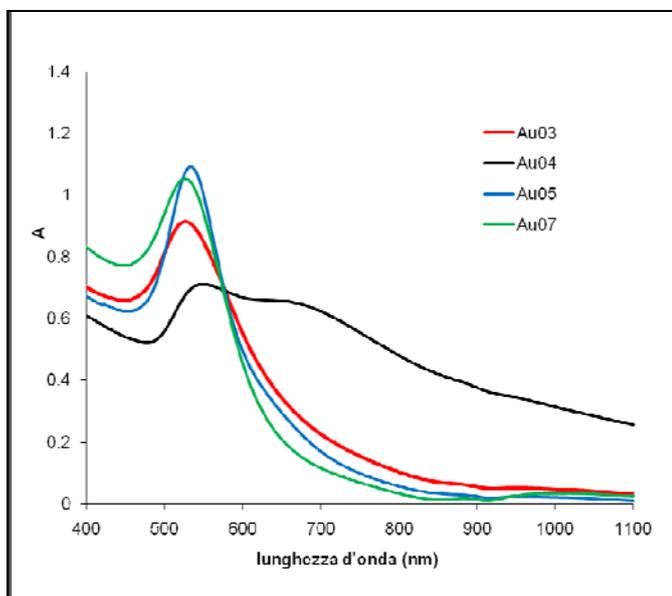


Figura 6.23 - Spettri UV-Vis dei campioni Au03, Au04, Au05 e Au07.

Come già osservato, con un rapporto $n\text{NaOH}/n\text{Ag}$ pari a 2 le proprietà ottiche sono pessime, come pure la stabilità nel tempo. Raddoppiando il rapporto si ottengono dimensioni e proprietà ottiche migliori, tuttavia dopo qualche giorno si

osserva precipitazione del metallo. Dall'analisi dei risultati emerge che le condizioni ottimali per ottenere le dimensioni minori, le proprietà ottiche e la stabilità nel tempo migliori, sono quelle del campione Au07, corrispondenti ad un rapporto riducente/metallo = 2, e NaOH/Au = 18. Quindi, risulta ottimale lavorare in largo eccesso di NaOH, onde velocizzare il processo di riduzione e permettere, probabilmente mediante l'alta concentrazione di OH⁻, una stabilizzazione elettrostatica del sistema che garantisca una migliore stabilità nel tempo.

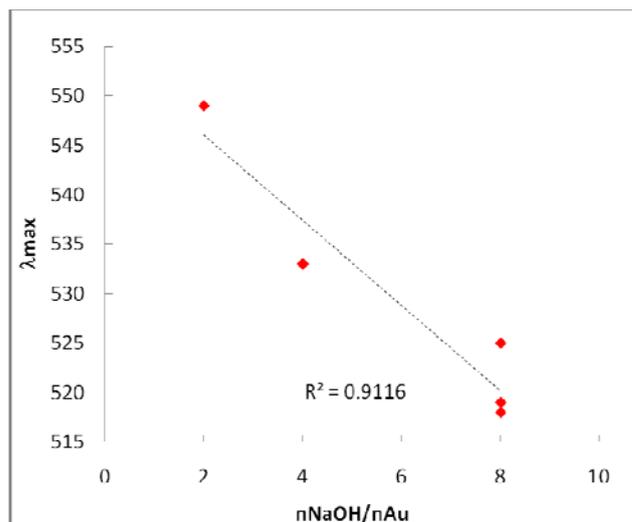


Figura 6.24 - Relazione lineare tra rapporto molare NaOH/Au e λ_{max} dei campioni sintetizzati

In figura 6.24 è riportato l'andamento della lunghezza d'onda di massimo assorbimento in funzione del rapporto nNaOH/Au, si osserva un progressivo *blue shift* del massimo di assorbimento UV-Vis all'aumentare della concentrazione di NaOH, con una buona correlazione lineare.

Poiché la lunghezza d'onda di assorbimento è strettamente correlata alle dimensioni medie, parallelamente si osserva anche la variazione di diametro medio in funzione della quantità di NaOH (fig 6.25).

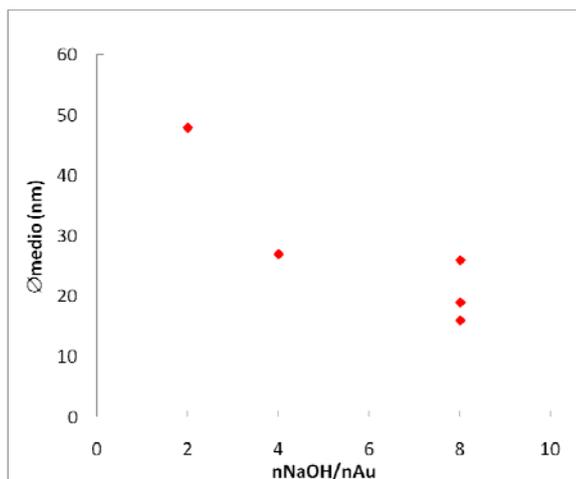


Figura 6.25 - Andamento del diametro medio particellare dei campioni sintetizzati in funzione del rapporto molare NaOH/Au .

In particolare, si osserva che il diametro medio delle nano particelle di oro cala bruscamente quando la concentrazione di NaOH diventa maggiore di quella stechiometrica.

6.2.3 - Conclusioni: sintesi di oro in acqua

Si è sviluppata una sintesi di sospensioni nanometriche di oro in acqua. L'obiettivo principale è stato quello di individuare le condizioni di sintesi atte all'ottenimento di sospensioni stabili nel tempo, con buone caratteristiche dimensionali e ottiche.

Si è sviluppata la stessa sintesi utilizzata per l'argento in acqua, si tratta di una sintesi, estremamente versatile, appartenente alla classe green chemistry a minimo impatto ambientale. Queste caratteristiche la rendono facilmente trasferibile su scala industriale, infatti lo stesso progetto di collaborazione con l'industria ha permesso di effettuare lo scale up della sintesi ottimizzata.

E' stata individuata la temperatura di sintesi ottimale, fissata a 90°C, in seguito si è passati alla fase di ottimizzazione dei parametri stechiometrici. E' emerso che per ottenere caratteristiche ottiche e dimensionali ottimali è necessario lavorare con una quantità di riducente in leggero eccesso rispetto alla stechiometria e utilizzare un largo eccesso di catalizzatore NaOH. Aumentando la concentrazione di base oltre la quantità stechiometrica, infatti, si ottiene una progressiva diminuzione delle dimensioni medie. Probabilmente l'eccesso di OH⁻, oltre ad aumentare la velocità del processo di riduzione-nucleazione, ha anche la funzione di

stabilizzare elettrostaticamente la sospensione. Infine, rispetto ai metodi di riscaldamento tradizionali, si è osservato che a parità di condizioni sperimentali l'omogeneità di riscaldamento garantita dal microonde permette di ottenere sospensioni con caratteristiche dimensionali e ottiche migliori.

L'ottimizzazione di questa sintesi, compatibile con quella in acqua sviluppata per l'argento, ha permesso di sintetizzare sospensioni di nanoparticelle bimetalliche, Au-Ag, di tipo core-shell.

6.3 - Sintesi in acqua di particelle con forma allungata: rods di Au

Come anticipato durante la sezione dedicata alla sintesi in polioli, l'ottenimento di particelle di forma allungata di tipo rod rappresenta un traguardo interessante, soprattutto per l'oro.

In particolare l'oro in forma nanoparticellare è studiato per applicazioni sia nella diagnosi che nella cura delle cellule tumorali. Infatti diversi studi riportano l'impiego di nanosospensioni di oro o argento come liquidi di contrasto [3, 9] che rappresentano una valida alternativa ai fluidi a base di coloranti fluorescenti o di semiconduttori (quantum dots). Questa applicazione sfrutta i forti assorbimenti nel campo del visibile causati dal fenomeno di risonanza plasmonica superficiale (SPR).

Infine, le stesse nanoparticelle di metalli nobili, una volta legate alle cellule tumorali, possono avere effetti terapeutici se irraggiate da luce laser per effetto fototermico (Plasmonic photothermal therapy PPTT) [3]. Infatti, l'assorbimento plasmonico genera fenomeni di decadimento non radioattivo, che riscaldano localmente la cellula tumorale, danneggiandola per ipertermia. Risulta fondamentale poter controllare dimensioni e forma delle nano particelle, proprio per poter variare ad hoc l'assorbimento plasmonico. L'assorbimento nel visibile permette, infatti, di visualizzare le cellule tumorali mediante alcune tecniche di immagine laser, (tomografia ottica a radiazione coerente o microscopia a

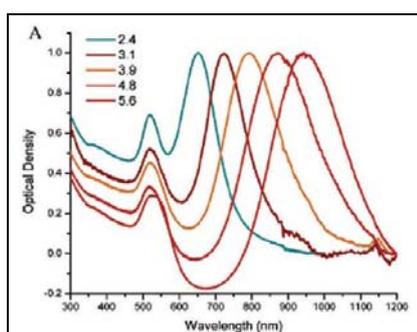


Fig. 6.26 – Simulazione per rods di oro. La seconda banda corrisponde alle transizioni elettroniche del lato longitudinale.

riflettenza confocale), ma per poter visualizzare tessuti interni e non superficiali è necessario che le nanoparticelle assorbano la luce nella regione del vicino infrarosso (NIR). In particolare, si osserva lo shift di assorbimento nell'infrarosso solo in nanoparticelle con forma allungata (rods) o in nanoparticelle funzionalizzate con determinati polimeri o composti inorganici.

Da quanto detto, risulta fondamentale per queste applicazioni poter controllare le dimensioni delle particelle, a questo scopo si sono effettuate due sintesi esplorative di Au nano particellare in acqua, in presenza di un tensioattivo a lunga catena, in grado di promuovere la formazione di rods.

La sintesi è stata condotta a 90°C in acqua, per 20 minuti in presenza di cetilmetil ammonio bromuro un tensioattivo (CTAB) a lunga catena (fig 6.28)

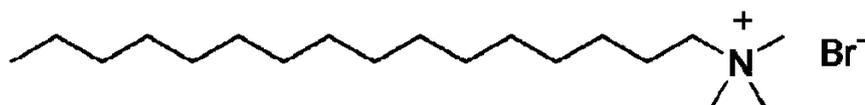


Figura 6.27 – Struttura dell'additivo CTAB utilizzato

La riduzione del precursore è ad opera di una agente riducente, acido ascorbico, scelto perché il suo anione forma facilmente complessi con i metalli, promuovendo la formazione di particelle anisotrope e l'accrescimento lungo direzioni preferenziali [10].

La soluzione passa da rosso-arancione, a trasparente-violetto, colorazione atipica per le sospensioni di oro nanometrico, solitamente rosse intense. La trasparenza è infatti dovuta alla presenza di particelle allungate, che non assorbono più nel visibile, ma nel vicino infrarosso.

Campione	T(°C)	nCtab/nAu	Conc Au (wt%)	ØDLS (nm)	PDI	λ _{max} (IR) (nm)
AuCTAB 01	90	28	0.09	102	0.2	964
Au CTAB 01 1 gg	90	28	0.09	600	0.6	-
Au CTAB 02*	90	28	0.18	1100	0.8	1030

Tabella 6.18 – Risultati ottenuti dalle sintesi di rods con CTAB. *Nel caso del campione allo 0.18%wt, per mantenere fisso il rapporto molare CTAB/Au, si è lavorato a concentrazione di CTAB molto elevata e parte del CTAB non disciolto e visibile, interferendo con la misura DLS.

Per AgCTAB01, è ottenuta una sospensione con concentrazione di oro pari allo 0.09%wt, in largo eccesso di CTAB (nCtab/nAu = 28). Le dimensioni medie al DLS sono intorno ai 100 nm, ed è interessante osservare l'assorbimento UV-Vis, dove si riconoscono le due bande tipiche dei rods, quella a 575 nm corrispondente alla sezione trasversale e quella a 964 nm, posizionata nella zona NIR e

fondamentale per identificare la presenza di una massiccia quantità di rods nel campione. Le sospensioni preparate, non sono però stabili, infatti, si osserva la precipitazione del solido dopo 24 ore dalla sintesi, fenomeno confermato anche dai dati analitici quali: forte attenuazione dell'assorbanza, che dall'aumento del diametro medio (tab. 6.18). L'instabilità risulta, infatti, un problema tipico delle sospensioni di rods.

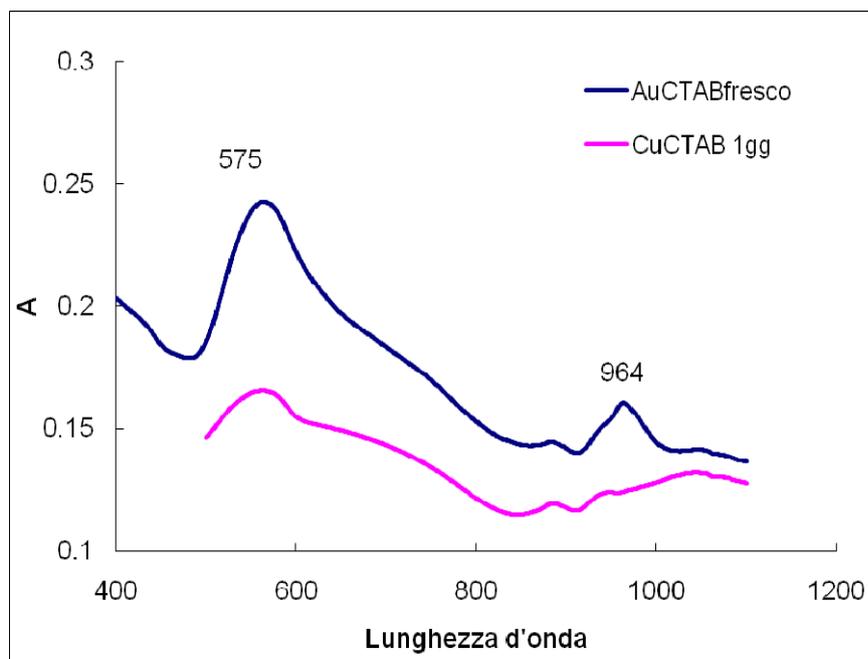


Figura 6.28 –Spettro di assorbimento del campione AuCTAB 01, sintetizzato in MW con CTAB, subito dopo sintesi e, dopo 24 ore

Nello spettro di assorbimento UV-Vis (fig. 6.29) del campione a concentrazione 0.18%wt, AuCTAB 02, si osserva l'incremento dell'intensità delle bande, in particolare si assiste al red shift della banda nell'IR, dovuto probabilmente alla formazione di particelle con un maggiore rapporto lunghezza/larghezza.

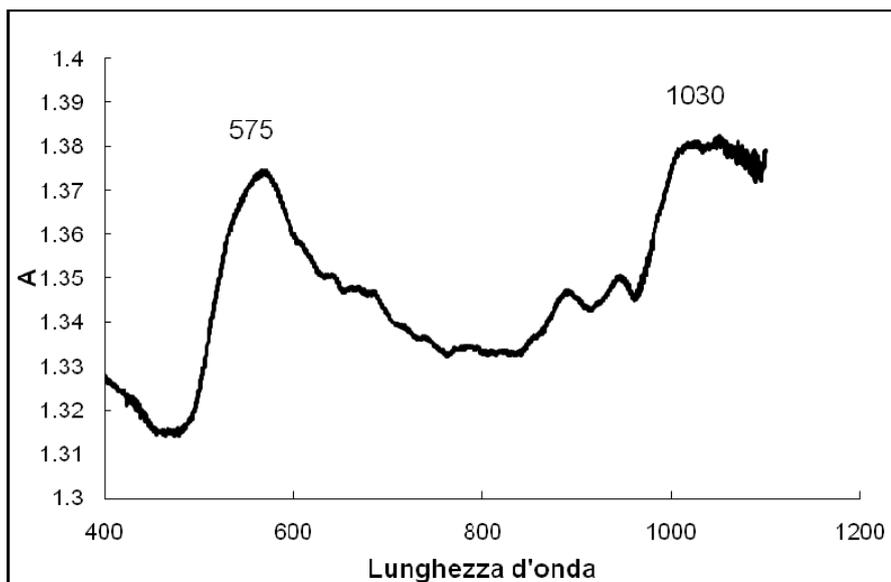


Figura 6.29 –Spettro di assorbimento del campione AuCTAB 02, sintetizzato in MW con CTAB.

6.3.1 - Conclusioni: sintesi di rods

Si sono ottenuti campioni con assorbimento nell'IR, tipico di particelle allungate di tipo rods.

Le condizioni ottimali di sintesi devono essere ancora indagate, probabilmente è possibile lavorare con minore eccesso di CTAB

La stabilizzazione è un punto critico, si possono provare altri stabilizzanti in aggiunta al CTAB, o in alternativa recuperare il solido e ridisperderlo con solventi ad hoc.

Bibliografia del Capitolo 6:

- 1) D Gardini, M. Dondi, A.L. Costa, F. Matteucci, M. Blosi, C. Galassi, G. Baldi, E. Cinotti, J. Nanosci. Nanotech. 8 (2008) 1979.
- 2) J. A. Rodriguez, G. Liu, T. Jirsak, J Hrbek, Z Chang, J. Dvorak, A. Maiti, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002)5242
- 3) P. K. Jain, I. H. El Sayed, M. A. El Sayed Nanotoday 2 (2007) 18
- 4) P. Mulvaney ; Langmuir 12 (1996) 788.
- 5) C. Sönnichsen, T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, and J. Feldmann, Chem. Rev. Lett 88 (2002) 077402-1.
- 6) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, Chem. Eur. J, 11 (2005) 440
- 7) M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, X. Zhang, Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 293 (2007) 185.
- 8) R. Bjattacharya, P. Mukherjee Advanced Drug Delivery Reviews 60 (2008) 1289
- 9) E. B. Dickerson et al. Cancer lett. 269 (2008) 57
- 10) T. Fukuyo, H. Imai, J. Cryst. Growth 241 (2002) 193

CAPITOLO 7

RISULTATI E DISCUSSIONE: SINTESI DI RAME

Sintesi di rame nanoparticellare

Come Ag e Au, anche il rame nano particellare insieme ai suoi ossidi, mostra un vasto campo di applicazione, infatti suscita l'interesse del mondo scientifico per le interessanti proprietà catalitiche, ottiche, di conducibilità elettrica, conducibilità termica e antibatteriche [1-6]. Altrettanto interesse è dato agli ossidi nanometrici del metallo, Cu_2O e CuO , studiati come semiconduttori di tipo p e impiegabili nelle celle fotovoltaiche grazie all'alto coefficiente di assorbimento [7-10]. Gli stessi ossidi hanno proprietà di conducibilità elettrica, termica, proprietà ottiche, catalitiche e antibatteriche simili al metallo, per questo vengono impiegati anche in dispositivi elettronici, ottici, in sensori, come catalizzatori e nel drug delivery [11-19].

Le ottime proprietà di conducibilità termica, tipiche di sospensioni nanometriche di Cu e Cu_xO , rendono questi materiali utili a impieghi come nanofluidi nell'industria termotecnica e in tutti quei processi che necessitano di fluidi refrigeranti ad alta efficienza di scambio termico [20-21]. Infine, altre applicazioni vedono questi materiali impiegati come pigmenti ceramici [22-23].

L'obiettivo di questa fase è stato quello di ottenere sospensioni stabili di rame nanoparticellare sia in glicole che in acqua, impiegabili principalmente come nanofluidi refrigeranti, utilizzabili nei processi ove è richiesto un materiale ad alta efficienza di scambio termico e come inchiostri ceramici per la tecnica di ink-jet printing.

7.1 - Sintesi in polioli

Le sintesi utilizzate si basano sul metodo dei polioli, utilizzando dietilenglicole (DEG) o etilenglicole (EG) come solvente. E' noto infatti, che questi polialcoli agiscono sulla reazione anche da riducenti e agenti chelanti. Lo studio è stato effettuato utilizzando sia il riscaldamento tradizionale che quello a microonde. Al fine di migliorare le prestazioni termiche o cromatiche del nanofluido si è cercato

di aumentare progressivamente la concentrazione delle sospensioni, monitorando le dimensioni particellari e le proprietà ottiche onde scegliere il miglior compromesso. La procedura generale di sintesi è riportata nel capitolo 5 e prevede l'aggiunta di una soluzione contenente precursore di Cu (rame acetato) e il riducente (acido ascorbico), in una soluzione formata dal solvente contenente l'agente stabilizzante (polivinilpirrolidone - PVP). L'aggiunta è stata generalmente effettuata alla temperatura di sintesi.

7.1.1 - Sintesi con riscaldamento tradizionale

Nelle sintesi che verranno riportate di seguito è stato utilizzato un normale mantello riscaldante supportato da un controllore di temperatura che agisce direttamente su di esso, modulandone la potenza, per mantenere la temperatura voluta.

Nelle sintesi effettuate sono stati studiati gli effetti dei seguenti parametri:

- tipo di solvente;
- tempo di reazione;
- temperatura di reazione;
- concentrazione di sale precursore;
- quantità di agente chelante.

In tabella 7.1 è riportato un elenco delle sintesi effettuate con metodo di riscaldamento tradizionale.

Campioni	Solvente	Tempo (min)	T(°C)	R^a (PVP/Cu(CH₃COO)₂)	Conc. Cu²⁺ (% wt)
Cu1T	EG	20	197	\	0,02
Cu2T	DEG	20	200	\	0,02
Cu3T	EG	20	197	50	0,02
Cu4T	DEG	270	200	50	0,02
Cu5T	EG	270	197	50	0,02
Cu6T	DEG	270	200	50	0,09
Cu8T	DEG	270	200	5	0,09

(a)R= unità ripetitive PVP/mol Cu(CH₃COO)₂

Tabella 7.1 - Caratteristiche generali delle sintesi effettuate con riscaldamento tradizionale.

Con il simbolo R viene indicato il rapporto tra le unità ripetitive dell'agente chelante (polivinilpirrolidone, PVP) e le moli di sale precursore (acetato di rame). La sintesi Cu1T e Cu2T sono state realizzate senza l'aggiunta di PVP.

7.1.2 - Effetto del solvente

Nelle sintesi Cu1T e Cu2T sono stati utilizzati come reagenti di partenza soltanto il solvente e il sale precursore, senza aggiungere né stabilizzanti né riducenti. Come si può notare nel caso delle due reazioni senza PVP si sono ottenute due sospensioni instabili aventi dimensioni delle particelle misurate al DLS comprese tra 790 nm e 1 μ m. L'alto valore di diametro misurato è dovuto all'assenza di agente stabilizzante che grazie al suo potere chelante nei confronti delle particelle, può permettere di limitare l'accrescimento dei grani oltre che migliorare la stabilizzazione del sistema, aumentando la repulsione tra i nuclei in formazione. Nella tabella 7.2 è riportato anche il confronto tra le caratteristiche ottenute utilizzando come solvente etilenglicole e dietilenglicole in presenza di PVP.

Campioni	Solvente	Tempo (min)	T(°C)	R	Conc. Cu ²⁺ (% wt)	ØDLS (nm)	PDI
Cu1T	EG	20	197	/	0,02	1040	0,296
Cu2T	DEG	20	200	/	0,02	793	0,135
Cu4T	DEG	270	200	50	0,02	88	0,140
Cu5T	EG	270	197	50	0,02	210	0,129

Tabella 7.2 - Effetto del solvente sulle caratteristiche dei campioni Cu1T, Cu2T, Cu3T e Cu4T.

Dai dati riportati in tabella 6.2 si nota che l'utilizzo di etilenglicole fornisce dimensioni medie delle particelle maggiori rispetto a quelle effettuate in dietilenglicole. Probabilmente questo effetto è dovuto al maggiore potere chelante del dietilenglicole (DEG) rispetto all'etilenglicole (EG) [24]. Infatti è la stessa struttura del DEG che gli conferisce il potere chelante. Tale potere è dato sia dalla presenza dei tre ossigeni, che possono interagire con la particella metallica, sia dalla forma della molecola che può stericamente circondare le particelle.

Il valore di PDI appare più basso e costante nel tempo di reazione, per le sintesi effettuate in dietilenglicole.

Nel corso delle reazioni riportate in tabella 7.2 si sono osservati dei cambiamenti di colore evidenti dovuti al mutamento dello stato di ossidazione del rame. La soluzione iniziale di rame acetato, di colore azzurro-verde, passa da verde oliva, a giallo per arrivare al rosso. Come si evince da letteratura, i colori ottenuti

corrispondono a CuO (Cu^{2+}) per la colorazione verde oliva, Cu_2O (Cu^+) per la colorazione gialla e Cu^0 per la colorazione rossa [25].

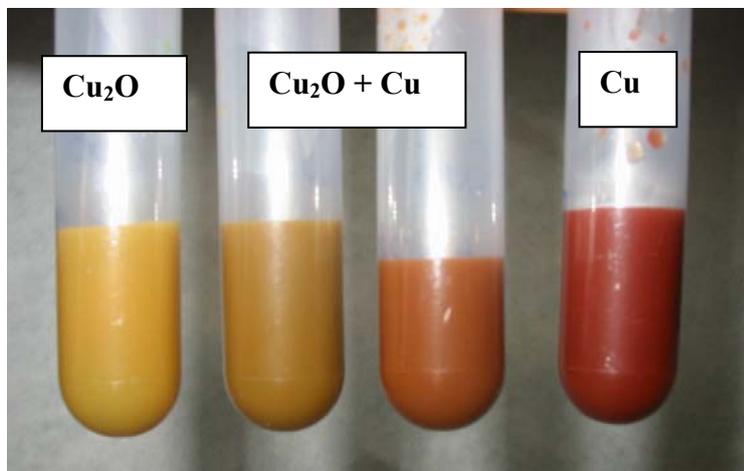


Figura 7.1 - Foto dei campioni prelevati nelle diverse fasi della sintesi.

E' possibile monitorare la progressiva riduzione da Cu^{2+} a Cu^0 mediante l'evoluzione della bande di assorbimento all'UV-Vis nel tempo (figura 7.2).

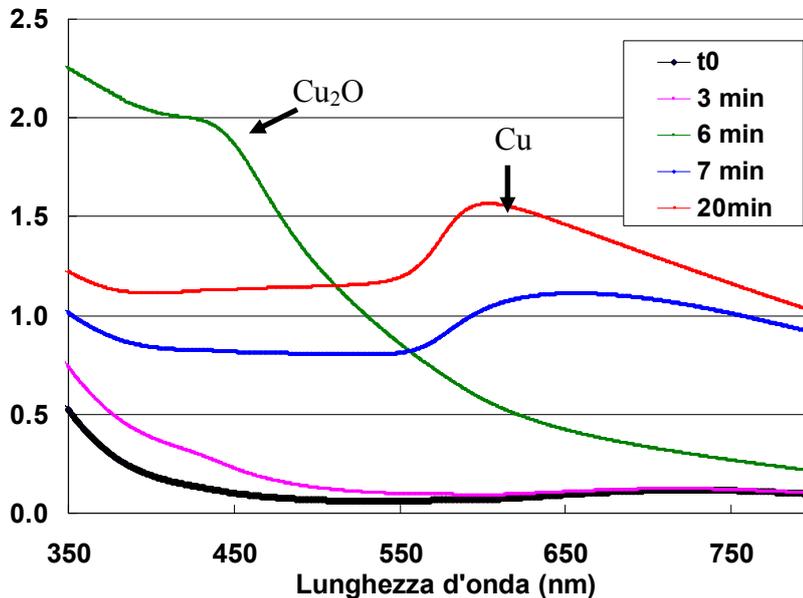


Figura 7.2 - Spettri UV-Vis relativi al campione CuI prelevato a diversi tempi di reazione

Analizzando lo spettro, si osserva una banda a 450 nanometri che identifica la presenza di Cu_2O corrispondente al prelievo di colore giallo effettuato a 6 minuti dall'inizio della reazione. Successivamente, dall'analisi del prelievo di colore rosso fatto a 20 minuti, si nota la scomparsa del picco a cui corrisponde l'ossido e

la formazione di un picco molto tenue in prossimità di 600 nanometri, tipico del rame nanometrico e quindi indice della formazione di Cu^0 .

Nelle sintesi Cu4T e Cu5T è stato addizionato alla miscela di inizio reazione l'agente chelante, il polivinilpirrolidone (PVP) (Fig. 7.3).

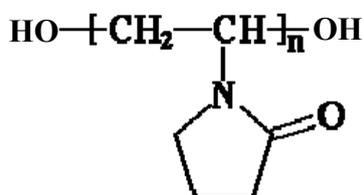


Figura 7.3 - Formula del polivinilpirrolidone (PVP)

Si osserva come grazie alle sue proprietà di agente chelante e stabilizzante, il polivinilpirrolidone permette di agire sulle dimensioni delle particelle, abbassandone drasticamente il valore rispetto ai dati precedenti (da 800-1000nm a 90-200nm), nonostante il tempo di reazione più lungo utilizzato in queste prove (da 20 minuti a 2 ore).

Si è riscontrato inoltre un effetto del PVP sulla velocità di reazione che comporta una accelerazione del meccanismo di riduzione del rame. Questa capacità è dovuta ai gruppi (-OH) terminali, attraverso i quali avviene la riduzione del rame [26].

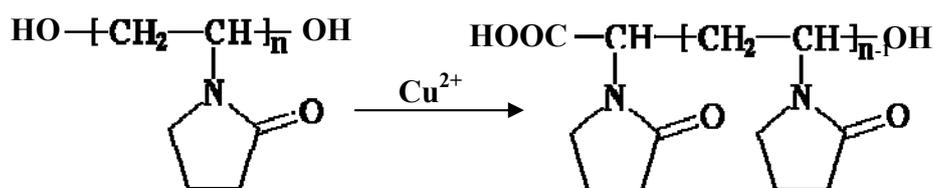


Figura 7.4 - Meccanismo di ossidazione del PVP in presenza di ioni di rame (Cu^{2+})

Nel primo campione è stato utilizzato dietilenglicole (DEG) come solvente e nel secondo etilenglicole (EG). A conferma della maggiore capacità chelante del DEG rispetto all'EG, quindi della capacità di promuovere particelle più piccole, si nota un diametro medio maggiore delle particelle per il campione sintetizzato utilizzando EG come solvente. Ai fini del nostro lavoro di tesi è stato quindi scelto come solvente il dietilenglicole.

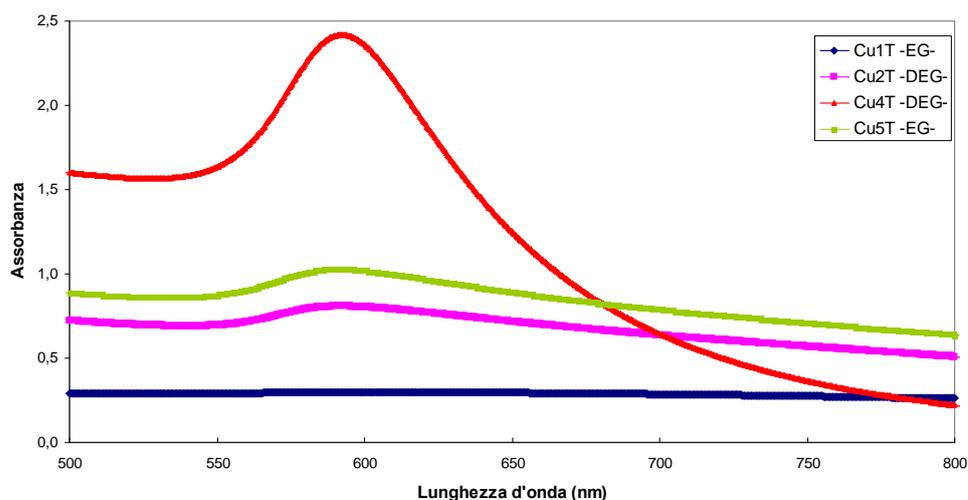


Figura 7.5- Effetto del solvente sullo spettro UV-Vis dei campioni Cu1T, Cu2T, Cu4T e Cu5T.

In figura 7.5 vengono comparati gli spettri UV-Vis ottenuti nei diversi solventi in presenza ed in assenza di PVP. La sintesi ottenuta con dietilenglicole e PVP ha un picco molto più accentuato rispetto alle altre. Questo fatto può essere spiegato tenendo conto che il fenomeno della risonanza plasmonica superficiale, che origina la banda di assorbimento nel visibile a circa 590 nm, è tanto più elevata quanto più sono le particelle di dimensioni nanometriche nel campione. Questo dato conferma la maggior efficienza del DEG nel controllo delle dimensioni delle nano particelle.

7.1.3 - Effetto della concentrazione di Cu^{2+} e del rapporto PVP/ Cu^{2+}

Con l'obiettivo di massimizzare la concentrazione delle sospensioni di rame si sono sintetizzati alcuni campioni utilizzando una quantità iniziale maggiore di Cu^{2+} e un diverso rapporto PVP/ Cu^{2+} .

Campioni	Solvente	Tempo (min)	T (°C)	R	Conc. Cu^{2+} (%wt)	S	ØDLS (nm)	PDI	λ max (nm)
Cu4T	DEG	270	200	50	0,02	2,5	89	0,140	592
Cu6T	DEG	270	200	50	0,09	2,5	292	0,053	591
Cu8T	DEG	270	200	5	0,09	2,5	146	0,125	592

Tabella 7.3 - Sintesi effettuate a concentrazioni differenti

Per il campione preparato a concentrazione più elevata si ottengono dimensioni particellari drasticamente maggiori. Questo risultato è dovuto alla formazione di

aggregati, maggiormente favoriti all'aumentare della concentrazione della soluzione di partenza. Questo effetto è confermato dagli spettri UV-Vis, dove si nota una banda plasmonica molto più accentuata per il campione avente dimensioni inferiori (Cu4T), ottenuto quindi ad una minore concentrazione di Cu^{2+} .

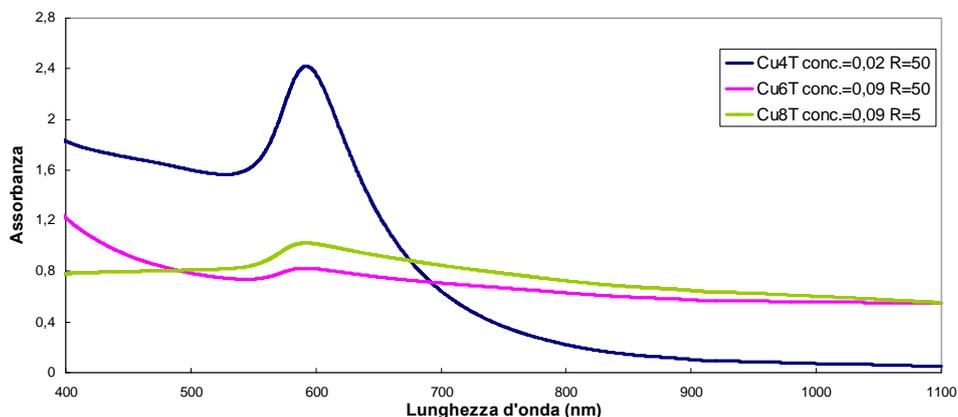


Figura 7.6 - Effetto della concentrazione e della quantità di PVP sullo spettro UV-Vis.

Nelle sintesi Cu6T e Cu8T Sono state variate le quantità di PVP rispetto al rame (R = unità ripetitive di PVP/moli di rame acetato).

La diminuzione di R nel campione con concentrazione maggiore (Cu=0,09%wt), porta ad un effetto inaspettato. Infatti il diametro idrodinamico medio di questo campione mostra una diminuzione significativa rispetto al campione preparato utilizzando un R=50 (Cu6T). Inoltre, lo spettro UV-Vis, mostra una notevole similitudine con il campione Cu6T. Sulla base di questo risultato è possibile ipotizzare che, poiché l'effetto stabilizzante del PVP è dato dalla sua capacità di adsorbirsi sulle particelle e di impedire stericamente la coalescenza, questo meccanismo può portare alla formazione di una sorta di guscio che si forma sulla particella. Il DLS compiendo misure sul raggio idrodinamico delle particelle capta anche il film polimerico su di esse, fornendo quindi un dato maggiorato particolarmente significativo in presenza di elevate quantità di PVP. Utilizzando quantità minori di PVP si nota anche una diminuzione della velocità di reazione dovuta a un minor potere riducente

7.1.4 - Sintesi con riscaldamento microonde

Le sintesi descritte di seguito sono state effettuate mediante un forno a microonde specifico per sintesi chimiche (Microsynth plus, Milestone) in grado di controllare la temperatura e di erogare la potenza in continuo, modulandola ad ogni istante per mantenere la temperatura impostata.

In tabella 7.4 è riportato un elenco delle sintesi effettuate.

Campioni	Tempo (min)	T(°C)	R ^a (PVP/nCu(ac) ₂)	Conc. Cu ²⁺ (% wt)	S ^b (nC ₆ H ₈ O ₆ /nCu(ac) ₂)
Cu10MW	270	200	5	0,09	\
Cu11MW	150	200	5	0,09	\
Cu12MW	30	200	5	0,09	2,5
Cu13MW	30	170	5	0,09	2,5
Cu14MW	10	170	5	0,09	2,5
Cu15MW	10	170	5	0,18	2,5
Cu16MW	10	170	5	0,18	3,4
Cu17MW	10	170	5	0,18	3,4
Cu18MW	10	170	5	0,18	5
Cu19MW	10	170	5	0,18	15
Cu20MW	10	170	5	0,34	3,4
Cu22MW	10	170	10	0,34	3,4
Cu23MW	10	170	5	0,62	3,4
Cu24MW	10	140	5	0,34	3,4
Cu25MW	10	140	5	0,09	3,4
Cu26MW	10	140	5	0,09	2,5
Cu27MW	10	100	5	0,09	2,5
Cu28MW	10	60	5	0,09	2,5
Cu29MW	10	100	5	0,18	2,5
Cu30MW	10	100	5	0,09	1
Cu34MW	10	100	5	0,09	2,5
Cu35MW	5	100	5	0,09	2,5
Cu37MW	10	170	5	0,09	2,5

(a) R= unità ripetitive PVP/mol Cu(ac)₂

(b) S= mol C₆H₈O₆/mol Cu(ac)₂. Le sintesi Cu10 e Cu11 sono state eseguite senza l'aggiunta dell'agente riducente.

Tabella 7.4 - Caratteristiche generali delle sintesi effettuate in microonde.

Con il simbolo R viene indicato come in precedenza il rapporto tra le unità ripetitive dell'agente chelante (polivinilpirrolidone, PVP) e le moli di sale precursore (acetato di rame), mentre con il simbolo S viene indicato il rapporto molare tra l'agente riducente (acido ascorbico) e le moli di sale precursore.

Nelle sintesi condotte al microonde si sono studiati gli effetti dei seguenti parametri:

- tempo di reazione;
- concentrazione del sale precursore ($\text{Cu}(\text{ac})_2$);
- quantità di agente chelante (PVP);
- quantità di agente riducente ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$);
- temperatura di sintesi.

Partendo dalle condizioni ottimizzate con il riscaldamento tradizionale nelle prove precedenti ($T=200^\circ\text{C}$, tempo di reazione=270min, $R=5$, $\text{conc.Cu}^{2+}=0,09\%\text{wt}$) è stata studiata la possibilità di effettuare la sintesi in presenza di MW. Il confronto tra il campione preparato con il riscaldamento tradizionale (Cu8T) ed il campione sintetizzato utilizzando il microonde (Cu10MW) mostra un significativo aumento delle dimensioni delle particelle (tab 7.5 e fig 7.7) e la scomparsa della banda UV-Vis tipica, dovuta all'assorbimento plasmonico (fig. 7.9). Questi risultati confermano che il riscaldamento con microonde velocizza la cinetica di reazione aumentando l'accrescimento delle particelle nel caso si utilizzino condizioni analoghe a quelle del riscaldamento tradizionale.

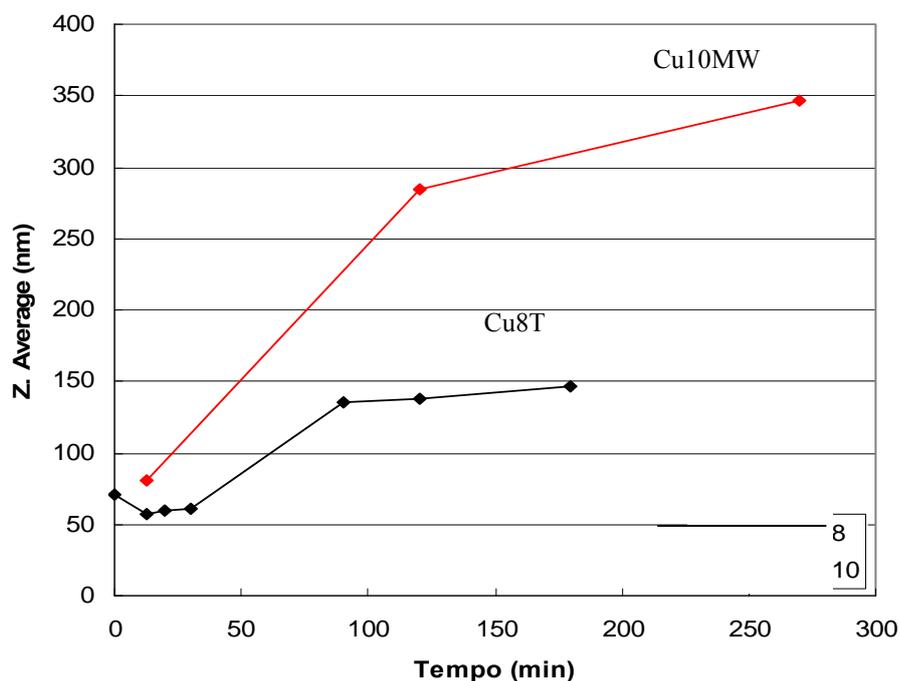


Figura 7.7 – Velocità di accrescimento delle particelle nelle sintesi Cu8T e Cu10MW. Temperatura= 200°C , $[\text{Cu}^{2+}]=0,09\%\text{wt}$, $R=5$.

Per verificare questa considerazione è stata effettuata una reazione (Cu11MW) nelle stesse condizioni della precedente, ma diminuendo il tempo totale di reazione (da 270 a 150 minuti). I risultati ottenuti mostrano un netto

abbassamento del valore del raggio idrodinamico (da 346 a 147nm) e la ricomparsa della banda plasmonica tipica del Cu^0 a 593nm. Queste caratteristiche sono analoghe a quelle del campione Cu8T ma sono state ottenute con tempo di reazione nettamente inferiore.

Campioni	Tempo (min)	T (°C)	R	Conc. Cu^{2+} (%wt)	ØDLS (nm)	PDI	λ max (nm)	Cu^{2+} (ppm)*	Resa
Cu8T	270	200	5	0,09	146	0,125	592	/	/
Cu10MW	270	200	5	0,09	346	0,238	607	6,43	98,6
Cu11MW	150	200	5	0,09	147	0,158	593	5,24	98,8

(*) = quantità in ppm di ioni Cu^{2+} presenti in sospensione

Tabella 7.5 – Condizioni generali delle sintesi effettuate in tempi differenti.

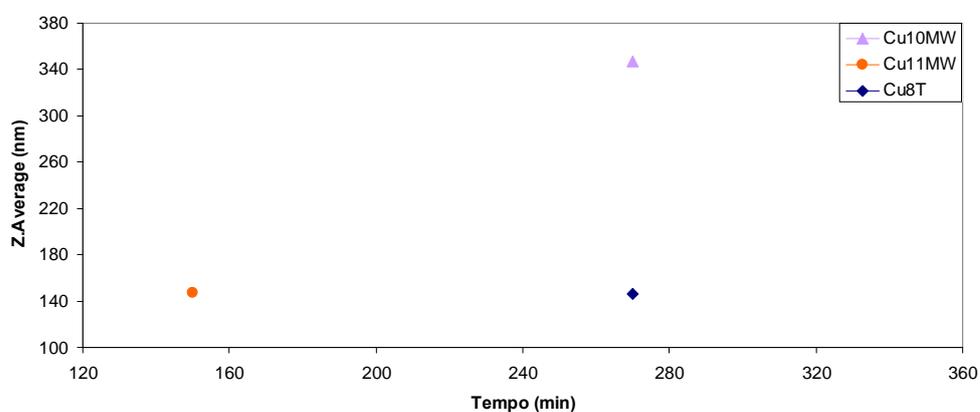


Figura 7.8 - Effetto del tempo di reazione sulle dimensioni delle particelle dei campioni Cu8T, Cu10MW e Cu11MW. Temperatura=200°C, $[\text{Cu}^{2+}] = 0,09\%$ wt, R=5.

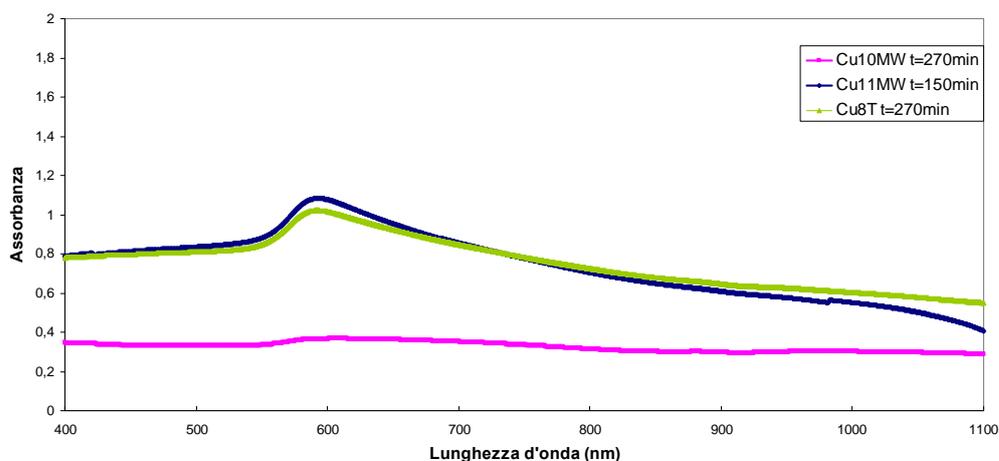


Figura 7.9 - Effetto del tempo di reazione sullo spettro UV-Vis dei campioni Cu8T, Cu10MW e Cu11MW. Temperatura=200°C, $[\text{Cu}^{2+}] = 0,09\%$ wt, R=5.

In tabella 7.5 sono riportati anche i valori di rese di reazione e di ppm rilevati dall'analisi ICP. Le rese di reazione, ottenute sui campioni filtrati utilizzando membrane visking operanti per effetto osmotico, indicano che le reazioni sono pressoché stechiometriche e tutto il Cu^{2+} presente nel sale di partenza è presente nella sospensione sotto forma solida. Infatti, i valori di Cu^{2+} nella soluzione dopo separazione delle nanoparticelle sono molto bassi, tali da ipotizzare una resa del 98-99%.

7.1.5 - Effetto ed ottimizzazione dell'aggiunta di riducente

Con l'obiettivo di aumentare la velocità di nucleazione e permettere l'ottenimento di nanoparticelle in condizioni più blande e con diametri inferiori, a partire dalla sintesi Cu12 MW è stato aggiunto acido ascorbico come agente riducente. La presenza di un riducente ha influenzato drasticamente la cinetica di reazione velocizzando enormemente il processo di riduzione del Cu^{2+} . Infatti come si può notare dai dati in tabella 7.6, grazie all'effetto del riducente è stato possibile abbassare notevolmente sia i tempi di reazione (da 150 minuti a 10 minuti) che la temperatura di sintesi (da 200°C a 170°C).

Campioni	Tempo (min)	T (°C)	R	Conc. Cu^{2+} (%wt)	S	ØDLS (nm)	PDI	λ_{max} (nm)	Cu^{2+} (ppm)*	Resa %
Cu12MW	30	200	5	0,09	2,5	145	0,117	586	0,29	99,9
Cu13MW	30	170	5	0,09	2,5	95	0,108	581	0,44	99,9
Cu14MW	10	170	5	0,09	2,5	109	0,083	585	0,29	99,9

(*) = quantità in ppm di ioni Cu^{2+} presenti in sospensione

Tabella 7.6 – Condizioni generali delle sintesi effettuate in presenza di riducente a tempi e temperature diverse

Come previsto, si osserva come le dimensioni delle particelle siano notevolmente ridotte rispetto ai campioni Cu10 MW e Cu11 MW, ottenuti in assenza di riducente. Infatti l'effetto del riducente si traduce in un aumento della velocità della reazione di riduzione, tale per cui il processo di nucleazione prevale su quello di crescita, formando più particelle di dimensioni minori.

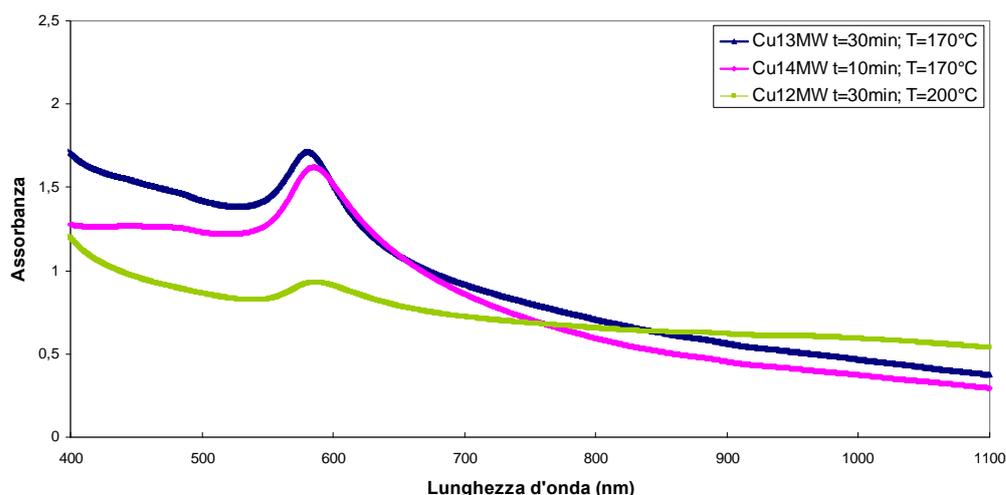


Figura 7.10 – Effetto dell'aggiunta di riducente sullo spettro UV-Vis. Conc.=0,09%wt, R=5,S=2,5.

Anche la forma delle bande di assorbimento plasmoniche, più definite per i campioni (Cu12MW, Cu13MW e Cu14MW) ottenuti con riducente (fig. 7.10) rispetto a quelli senza (Cu10MW e Cu11MW) (Fig.7.9), confermano la presenza di particelle più piccole. Riguardo all'effetto del tempo di reazione, in contrasto con gli andamenti generalmente osservati, si nota come al tempo di sintesi maggiore (Cu13MW) corrispondono particelle più piccole, associate ad un blue shift della banda di assorbimento plasmonico, mentre si può osservare che l'indice di polidispersità diminuisce al diminuire del tempo di reazione, fino ad un valore di 0,083 per la reazione Cu14MW.

Anche in termini di resa, si sono ottenuti risultati migliori in presenza di agente riducente rispetto alle sintesi effettuate senza.

Per verificare come la presenza di riducente potesse permettere l'aumento della concentrazione della sospensione, a partire dalla sintesi Cu15MW la concentrazione è stata aumentata fino allo 0,18 % in peso e il riducente necessario, o meglio il rapporto S (moli di riducente/moli di precursore), è stato ottimizzato per questa concentrazione. In tabella 7.7 si riportano i dati di dimensioni e assorbimento UV-Vis relativi a quattro campioni caratterizzati da uguale concentrazione (0,18 %wt), ma diverso rapporto tra moli di riducente e moli di Cu^{2+} (S).

Campioni	Tempo (min)	T (°C)	R	Conc. Cu ²⁺ (%wt)	S	ØDLS (nm)	PDI	λ max (nm)	Cu ²⁺ (ppm)*	Resa %
Cu15MW	10	170	5	0,18	2,5	135	0,104	587	0,11	100,0
Cu16MW	10	170	5	0,18	3,4	131	0,088	586	0,07	100,0
Cu18MW	10	170	5	0,18	5	155	0,062	581	/	/
Cu19MW	10	170	5	0,18	15	176	0,098	590	/	/

(*) = quantità in ppm di ioni Cu²⁺ presenti in sospensione

Tabella 7.7 – Condizioni generali delle sintesi effettuate con diverso rapporto tra moli di riducente e moli di Cu²⁺ (S).

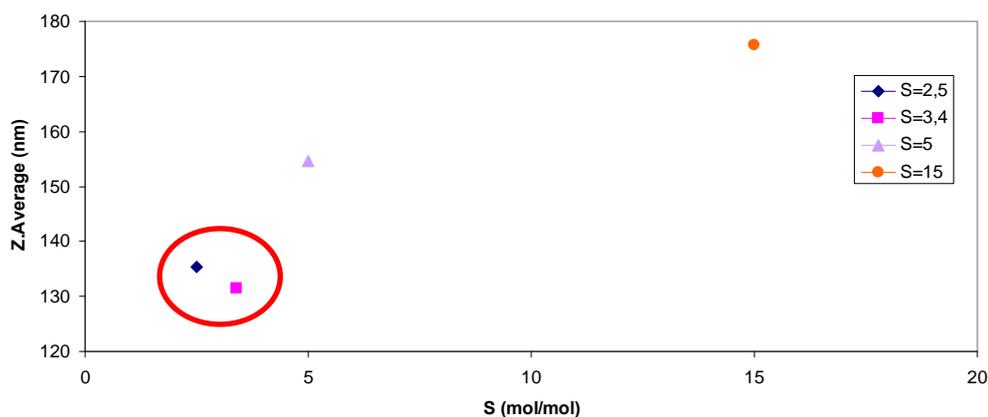


Figura 7.11 - Effetto della concentrazione di riducente utilizzato nelle sintesi dei campioni Cu15 MW, Cu16 MW, Cu18 MW e Cu19 MW sulle dimensioni delle particelle. Temperatura=170°C, [Cu²⁺]=0,18%wt, R=5.

Si è osservato che le dimensioni crescono con l'aumento della concentrazione di riducente (fig. 7.11). Aumentando notevolmente l'eccesso di riducente ($S > 5$), si può ipotizzare la presenza di reazioni secondarie dovute da un eccesso di acido in competizione con quella di riduzione del rame. Questo comporterebbe un rallentamento della nucleazione e un maggiore accrescimento particellare. Tale effetto si riflette anche sullo spettro UV-Vis (figura 7.12). Le curve dello spettro mostrano un picco sempre meno definito all'aumentare delle dimensioni particellari. I valori ottimali di S per ottenere le dimensioni minori sono quindi 2,5 e 3,4, valori che verranno adottati in seguito per le prossime sintesi. Il campione con $S=15$ è il più instabile nel tempo infatti le notevoli dimensioni delle particelle portano a veloce sedimentazione della sospensione.

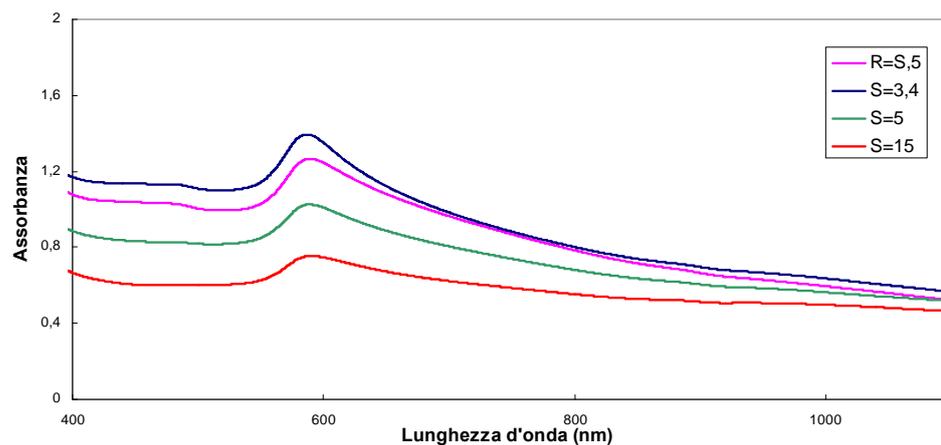


Figura 7.12 - Effetto della concentrazione di riducente nei campioni Cu15MW, Cu16MW, Cu18MW e Cu19MW sullo spettro UV-Vis. Temperatura=170°C, $[Cu^{2+}] = 0,18\%$ wt, R=5.

7.1.6 - Effetto dell'ordine di aggiunta dei reagenti

La procedura standard adottata per la sintesi prevede l'aggiunta del riducente al solvente già alla temperatura di sintesi e solo successivamente l'aggiunta del precursore metallico. Tale procedura è stata scelta poiché permette di ottimizzare la cinetica di riduzione del metallo, favorendo la nucleazione e limitando la fase di accrescimento.

Al fine di verificare l'efficacia della procedura adottata finora, si è effettuata una sintesi a 170°C (Cu17MW) invertendo l'ordine di addizione dei reagenti in temperatura, prima il precursore metallico e poi il riducente.

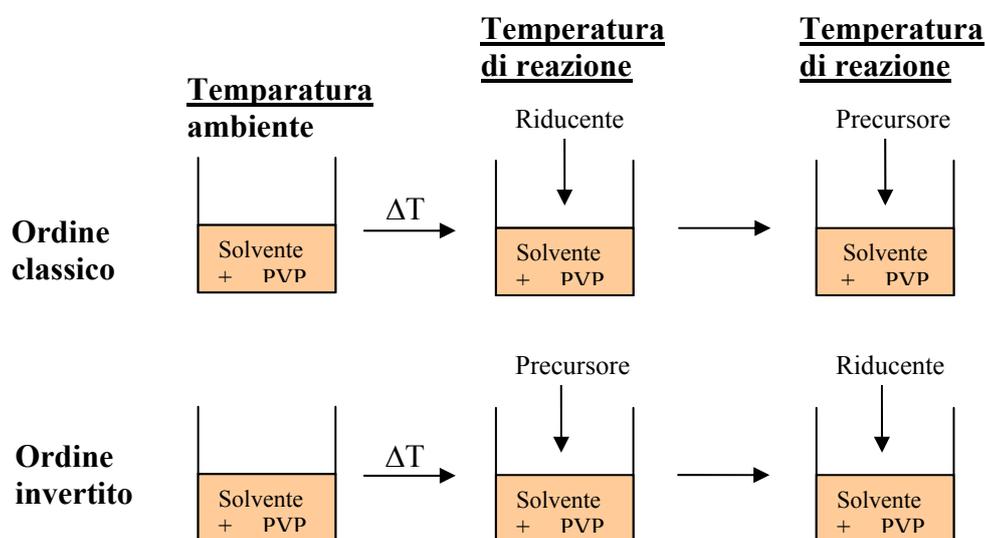


Figura 7.13 – Differente ordine di aggiunta dei reagenti

Campioni	Conc. Cu ²⁺ (%wt)	ØDLS (nm)	PDI	λ max (nm)	Ordine reagenti
Cu16MW	0,18	131	0,088	586	RID. + PREC.
Cu17MW	0,18	215	0,187	598	PREC. + RID.

Tabella 7.8 – Condizioni utilizzate per verificare l'effetto dell'ordine di aggiunta dei reagenti

Come atteso, si osserva un importante aumento delle dimensioni particellari che in questo caso superano i 200 nanometri (Cu17MW) (tab 7.8).

La sintesi così ottenuta mostra un colore rosso molto più chiaro, di tonalità diversa. Anche lo spettro UV-Vis conferma la presenza di particelle più grandi, mostrando red shift della banda plasmonica e un profilo molto meno definito (fig. 7.14).

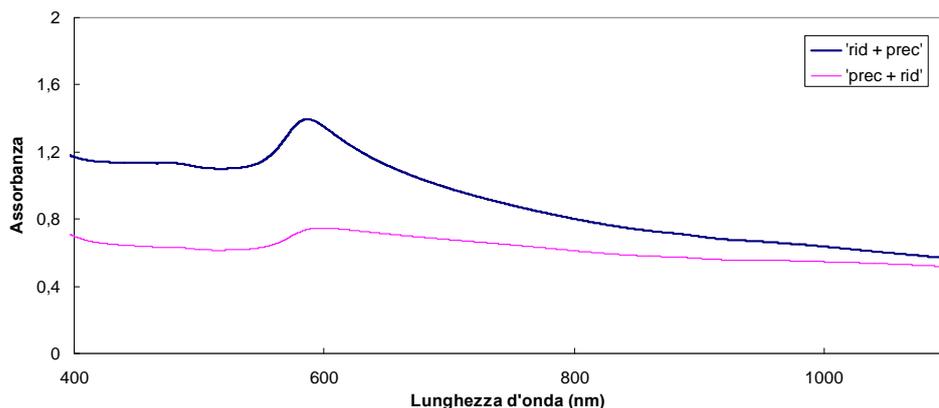


Figura 7.14 – Effetto dell'ordine di aggiunta dei reagenti sullo spettro UV-Vis. Temperatura=170°C, tempo=10 minuti, $[Cu^{2+}] = 0,18\%$ wt.

7.1.7 - Effetto della concentrazione di Cu^{2+}

Un altro parametro rilevante è la concentrazione del precursore. Data la difficoltà nel riuscire ad ottenere una sospensione colloidale stabile molto concentrata, si è cercato di comprenderne i limiti sperimentali. A questo scopo si è studiato l'effetto della concentrazione sulle caratteristiche della sospensione.

Si sono messe a confronto alcune sintesi a concentrazione progressivamente crescente, (tabella 7.9). In queste reazioni è stato leggermente modificato il valore di S, ma come visto in precedenza, i due valori 2,5 e 3,4 non cambiano in maniera significativa la reazione. Inoltre è stata verificata la possibilità di controllare le dimensioni delle particelle nel caso delle sospensioni più concentrate aumentando la quantità di PVP (Cu22MW).

Campioni	Tempo (min)	T(°C)	R	Conc. Cu^{2+} (%wt)	S	ØDLS (nm)	PDI	λ max (nm)
Cu14MW	10	170	5	0,09	2,5	109	0,083	585
Cu15MW	10	170	5	0,18	2,5	135	0,104	589
Cu20MW	10	170	5	0,34	3,4	162	0,115	590
Cu22MW	10	170	10	0,34	3,4	162	0,075	591
Cu23MW	10	170	5	0,62	3,4	182	0,187	590

Tabella 7.9 – Caratteristiche generali delle sintesi effettuate a differente concentrazione di precursore. Temperatura=170°C, tempo di reazione=10 minuti, R=5.

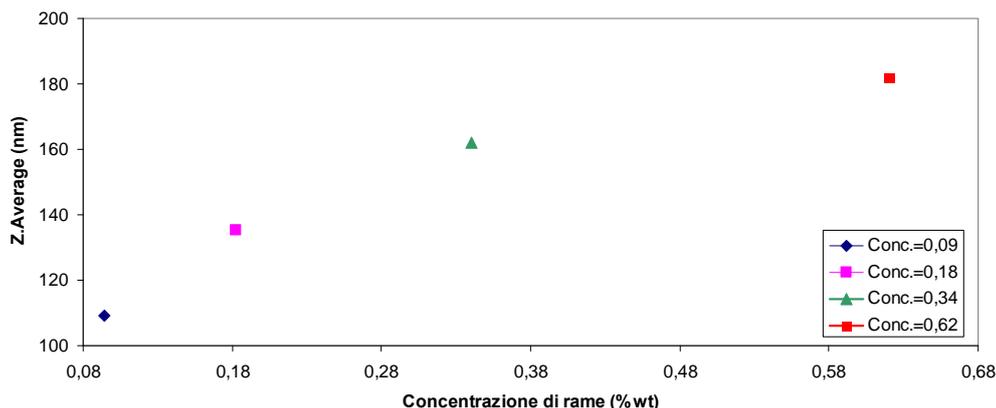


Figura 7.15 - Effetto della concentrazione di rame nelle sintesi, sulle dimensioni delle particelle nella sospensione. Temperatura=170°C, tempo di reazione=10 minuti, R=5.

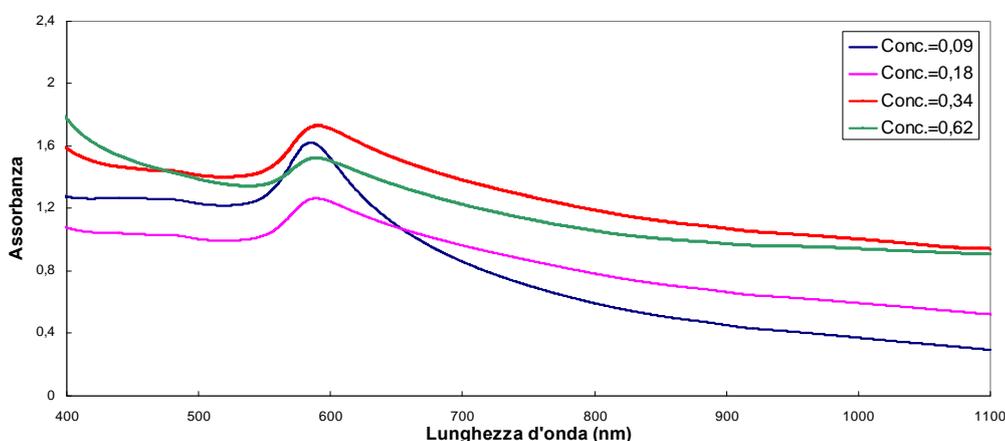


Figura 7.16 - Effetto della concentrazione di rame nelle sintesi sullo spettro UV-Vis. Temperatura=170°C, tempo di reazione=10 minuti, R=5.

Le dimensioni crescono progressivamente aumentando la concentrazione di sale precursore (Fig. 7.15) e parallelamente si osserva un effetto smorzante sulla banda UV-Vis (Fig. 7.16).

Come noto da letteratura una elevata concentrazione di precursore favorisce la formazione di particelle con maggiori dimensioni dovuta a una maggiore probabilità di coalescenza tra i nuclei. Per cercare di controllare questo aspetto si è inserito una quantità maggiore di PVP in modo da aumentare l'ingombro sterico. Quindi la concentrazione di PVP adottata nella reazione, è stata variata in termini di rapporto tra unità ripetitive di PVP e moli di acetato di rame (R). L'effetto è stato analizzato nelle sintesi Cu20MW e Cu22MW concentrate entrambe allo 0,34 % in peso di rame e differenti solo per la quantità di PVP aggiunto, nonché nel rapporto R, passato da 5 a 10.

Dai risultati riportati in tabella 7.9 si osserva che le dimensioni delle particelle non cambiano variando il rapporto R da 5 a 10. Questo sembra anche indicare che non è possibile controllare l'accrescimento delle nanoparticelle di rame inserendo maggiori quantità di stabilizzante.

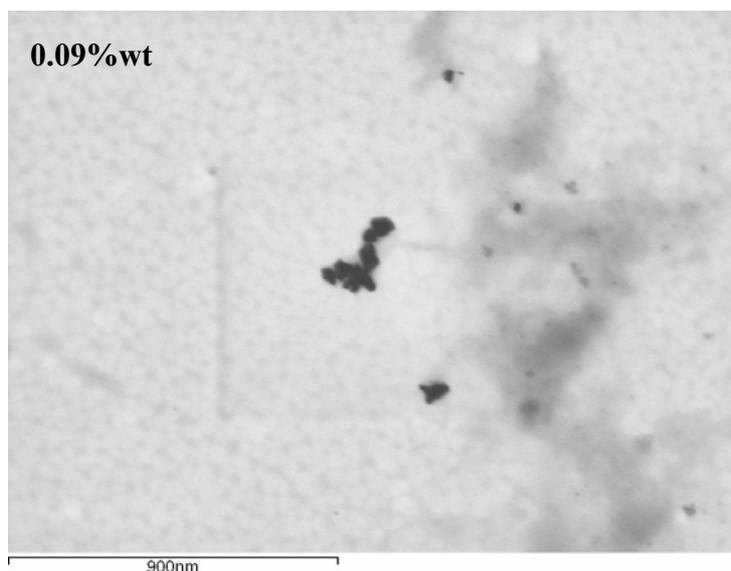


Figura 7.17– Immagine STEM del campione Cu14MW concentrato allo 0,09%wt in peso di rame

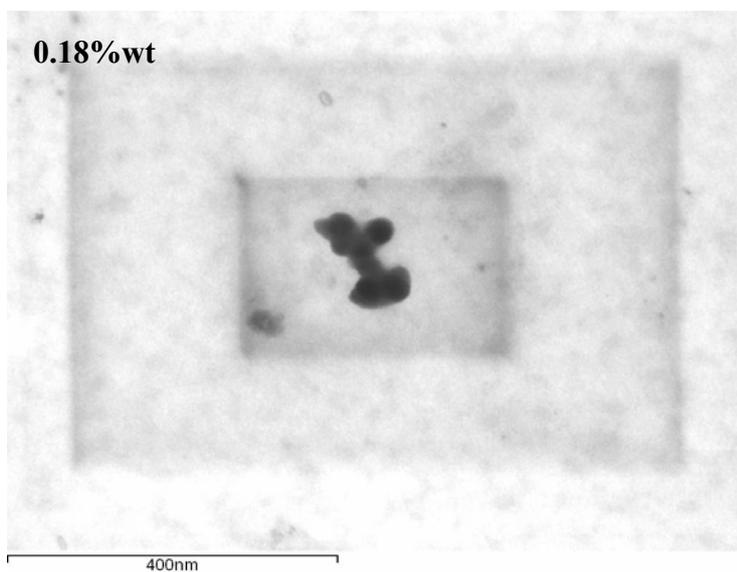


Figura 7.18 – Immagine STEM del campione Cu15MW concentrato allo 0,18%wt in peso di rame



Figura 7.19 – Immagine STEM del campione Cu20MW concentrato allo 0,38%wt in peso di rame

Nelle figure 7.18, 7.18, 7.19, si riportano tre immagini STEM dei campioni Cu14MW, Cu15MW7 e Cu20MW concentrati rispettivamente allo 0,09%wt, 0,18%wt e 0,34%wt di rame. Nelle tre immagini si nota la corrispondenza tra il diametro medio misurato dal DLS e quello osservato dall'analisi in microscopia elettronica. Si conferma quindi l'andamento di crescita delle dimensioni all'aumentare della concentrazione di rame. Con i campioni analizzati non si ottiene un'immagine nitida come si può notare, in quanto le particelle di rame hanno una massa atomica appena sufficiente per dare un'immagine con buon contrasto visibile. Le particelle di metalli più pesanti come ad esempio l'argento e l'oro danno infatti un'immagine in output molto più chiara.

7.1.8 - Effetto della temperatura

Per cercare di comprendere se è possibile controllare il fenomeno di accrescimento delle nanoparticelle diminuendo la temperatura di reazione, sono state effettuate diverse sintesi tra 170°C e 60°C (tabella 7.10).

Campioni	Tempo (min)	T(°C)	S	Conc. Cu ²⁺ (%wt)	R	ØDLS (nm)	PDI	λ max (nm)
Cu20MW	10	170	5	0,34	3,4	162	0,115	590
Cu24MW	10	140	5	0,34	3,4	162	0,107	591
Cu37MW	10	170	5	0,09	2,5	133	0,118	592
Cu26MW	10	140	5	0,09	2,5	105	0,058	594
Cu27MW	10	100	5	0,09	2,5	92	0,066	592
Cu28MW	10	60	5	0,09	2,5	111	0.030	591

Tabella 7.10 – Caratteristiche generali delle sintesi effettuate a differenti temperature

Ad alta concentrazione di Cu²⁺ (reazioni Cu20MW e Cu24MW) si nota chiaramente che l'effetto della temperatura di reazione non è significativo e il valore medio di raggio idrodinamico si mantiene piuttosto alto.

Lo studio è stato quindi effettuato sul campione a minor concentrazione di Cu²⁺, dove gli effetti sono invece evidenti. La temperatura è stata variata da 170°C fino a 60°C. Le sintesi Cu37MW, Cu26MW, Cu27MW e Cu28MW mostrano un andamento delle dimensioni in funzione della temperatura con un minimo posizionato a 100°C (Figura 7.20).

Dal punto di vista dell'osservazioni sperimentali nel corso della reazione si nota che abbassando la temperatura sotto 170°C si rallenta la velocità di sintesi. Infatti nelle sintesi fatte a 170°C e a 140°C, appena versato il precursore nella soluzione contenente il riducente, questa si colora immediatamente di rosso acceso, segno dell'immediata riduzione del rame. Invece a 100°C e in maniera ancora più evidente a 60°C, la reazione è rallentata, infatti si possono notare chiaramente ad occhio nudo le fasi dello sviluppo di reazione passando attraverso la colorazione verde della sospensione, tipica del sale precursore, ad una gialla indicativa della specie Cu₂O, fino ad arrivare al rosso (Cu⁰).

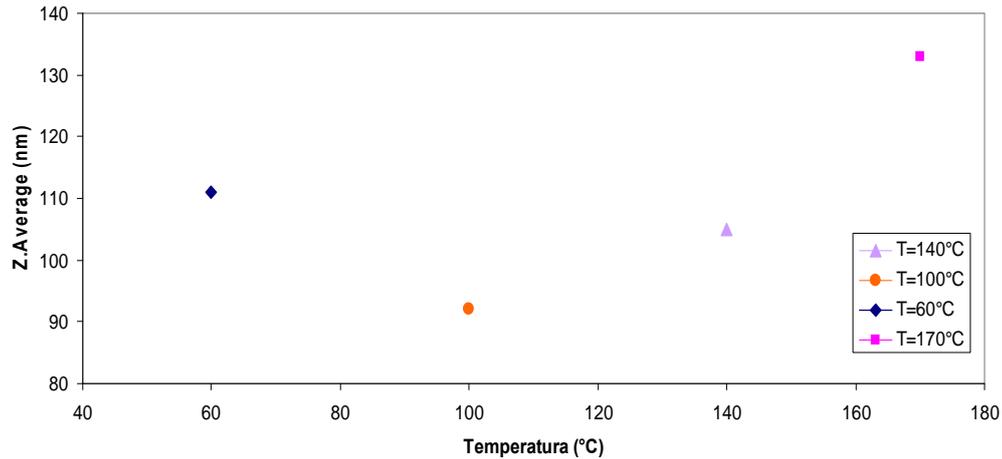


Figura 7.20 - Effetto della temperatura di reazione dei campioni sulle dimensioni delle particelle. Tempo di reazione=10 minuti, $[Cu^{2+}] = 0,09\%wt$, $S=5$, $R=2,5$.

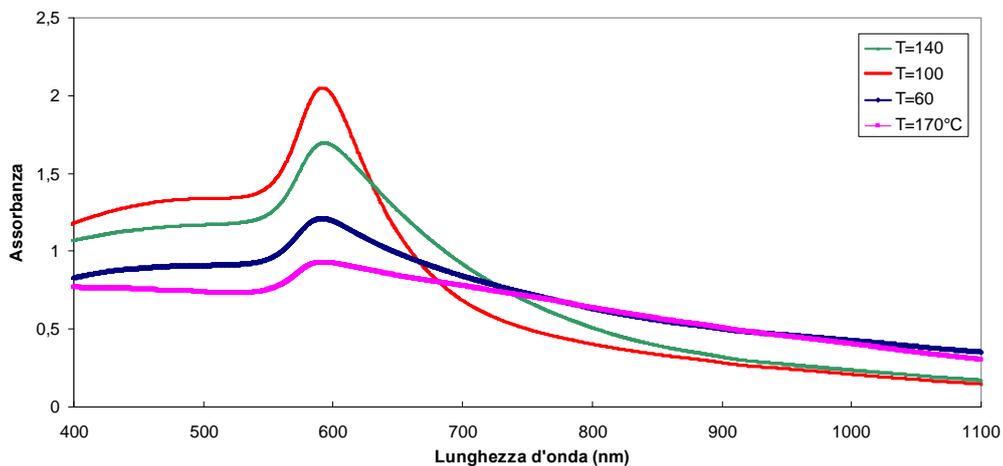


Figura 7.21 - Effetto della temperatura di reazione dei campioni sullo spettro UV-Vis. Tempo di reazione=10 minuti, $[Cu^{2+}] = 0,09\%wt$, $S=5$, $R=2,5$.

In termini di dimensioni particellari i differenti risultati osservati in funzione della temperatura si possono quindi dividere in 3 zone:

- temperatura alta (170°C-140°C)
- temperatura intermedia (100°C)
- temperatura bassa (60°C)

I fenomeni che possono giustificare l'andamento con minimo osservabile in figura 7.20 sono i seguenti.

- Alle alte temperature, 140°C-170°C, le velocità di riduzione/nucleazione sono molto alte. Questo porta alla formazione istantanea di numerosi

nuclei che, a causa dell'alta temperatura, vengono in parte riportati in soluzione con conseguente aumento del rame in essa ed accrescimento massiccio e repentino dei nuclei già formati.

- A temperatura intermedia, 100°C, l'energia fornita è sufficiente ad ottenere un'alta velocità di riduzione/nucleazione e a formare molti nuclei primari, ma non è tale da promuovere fenomeni di risolubilizzazione e accrescimento come nel caso precedente. Per questo motivo i numerosi nuclei formati accrescono moderatamente.
- A temperatura bassa, 60°C sono due le ipotesi che potrebbero spiegare l'ottenimento di particelle grandi:
 1. la cinetica di riduzione e nucleazione è così lenta da formare solo pochi nuclei primari che accrescono progressivamente fino al termine della reazione;
 2. la stessa cinetica lenta può favorire la formazione e nucleazione di una specie intermedia, fase diversa dal rame metallico, con dimensioni maggiori.

La temperatura di 100°C pare essere quella ottimale per ottenere le dimensioni minori. Anche lo spettro UV-Vis (fig. 7.21) conferma l'osservazione appena fatta, mostrando una banda plasmonica molto netta per il campione Cu27MW.

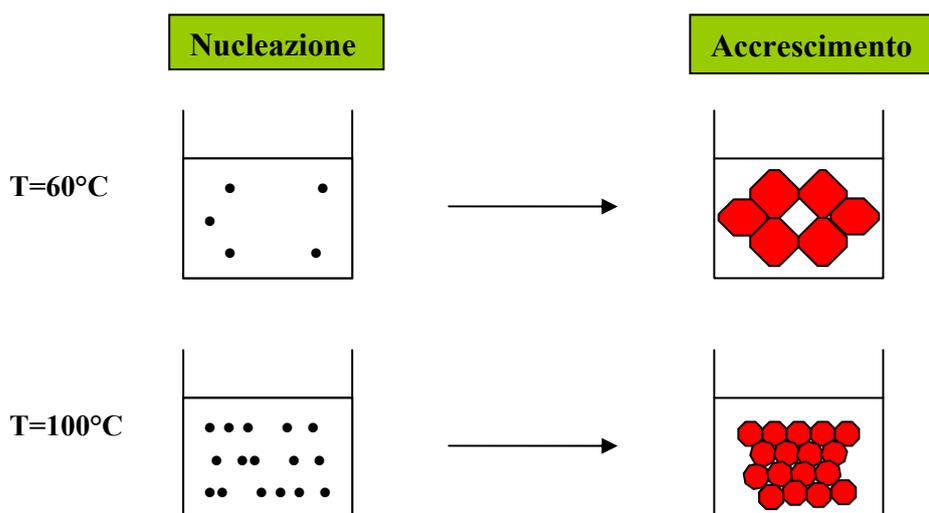


Figura 7.22 – Rappresentazione della fase di nucleazione e di accrescimento di due sintesi preparate alle temperature di 60°C e 100°C.

Un'ulteriore analisi in diffrazione a raggi X della polvere precipitata dalle sospensioni, smentisce l'ipotesi che nel campione sintetizzato a 60°C possano essersi formate fasi diverse dal rame. Nel diffrattogramma in figura 7.23, è analizzato il campione Cu28MW (T=60°C). Si notano i due picchi principali caratteristici del rame metallico e altri due riflessi di bassa intensità, dovuti alla presenza di rame ossalato ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Quest'ultimo composto si è probabilmente formato durante il tempo di invecchiamento necessario alla precipitazione delle particelle (circa 2mesi) e trascorso tra la fine della sintesi e l'analisi diffrattometrica. L'ossalato rappresenta un tipico composto di degradazione del DEG durante reazione. Dalla sua interazione con il rame non reagito durante il tempo di invecchiamento, potrebbe derivare la formazione di una piccola quantità di rame ossalato. Infatti, come indicato in figura 7.24, lo spettro relativo al campione appena sintetizzato ed essiccato su un vetrino a 100°C per 30 minuti, non mostra la presenza di rame ossalato.

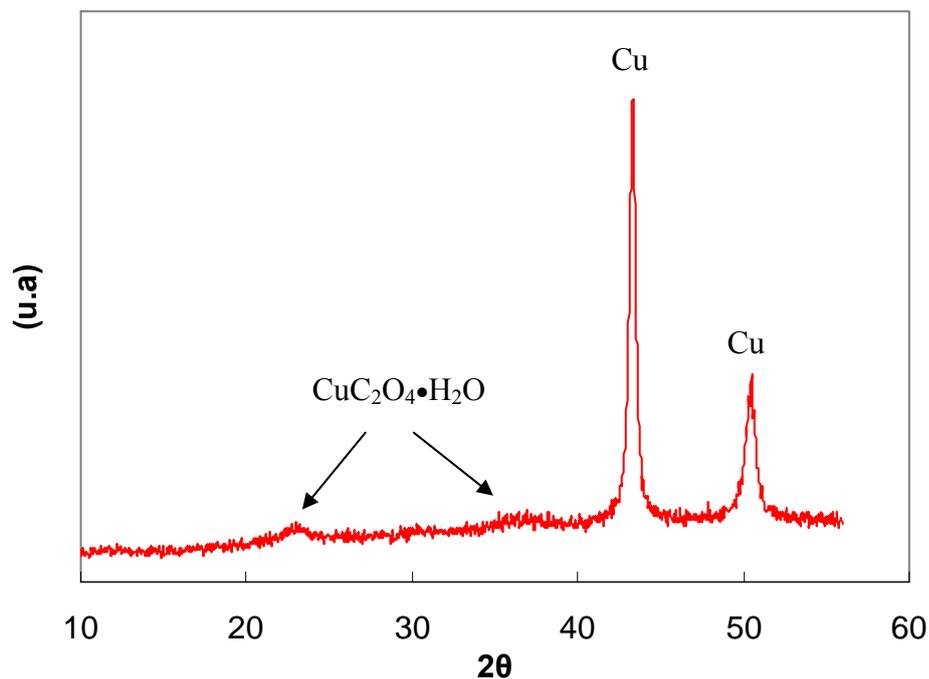


Figura 7.23 – Spettro di diffrazione dei raggi X nel campione Cu28MW

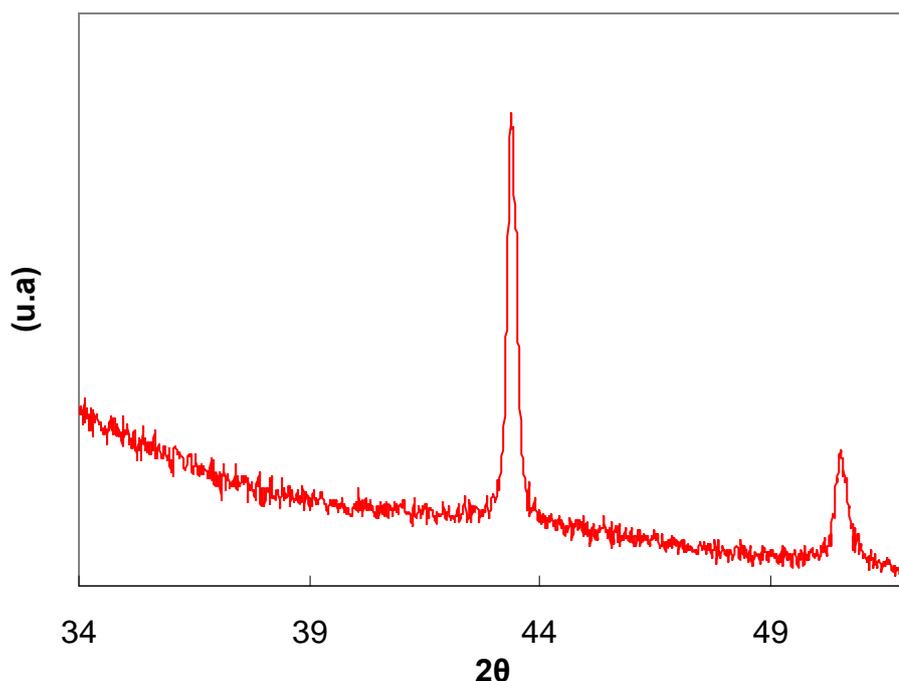


Figura 7.24 – Spettro di diffrazione dei raggi X nel campione Cu23MW essiccato su un vetrino

L'effetto della temperatura è stato studiato anche nel caso del riscaldamento tradizionale, osservando lo stesso andamento delle dimensioni in funzione della temperatura di sintesi (tabella 7.11 e figura 7.25). Anche in questo caso si sono sintetizzati campioni a bassa concentrazione (0,09%wt) al fine di ottenere differenze apprezzabili.

Campioni	Tempo (min)	T (°C)	S	Conc. Cu ²⁺ (%wt)	R	ØDLS (nm)	PDI	λ max (nm)	Cu ²⁺ (ppm)*	Resa %
Cu26MW	10	140	5	0,09	2,5	105	0,058	594	0,14	100,0
Cu32T	10	140	5	0,09	2,5	106	0,085	591	0,28	99,9
Cu27MW	10	100	5	0,09	2,5	92	0,066	592	0,09	100,0
Cu31T	10	100	5	0,09	2,5	77	0,122	582	0,53	99,9
Cu28MW	10	60	5	0,09	2,5	111	0,030	591	0,06	100,0
Cu33T	10	60	5	0,09	2,5	114	0,053	598	0,60	99,9

(*) = quantità in ppm di ioni Cu²⁺ presenti in sospensione

Tabella 7.11 – Caratteristiche generali delle sintesi effettuate con metodo di riscaldamento tradizionale e con microonde a differenti temperature.

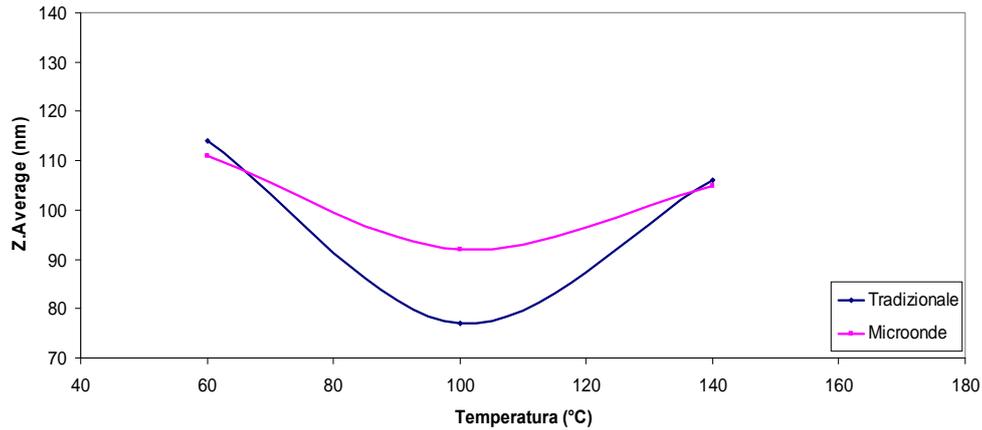


Figura 7.25 – Effetto della temperatura di reazione sul diametro (DLS) delle particelle formate. Tempo di reazione=10 minuti, $[Cu^{2+}] = 0,09\%wt$, $S=5$, $R=2,5$.

Infatti la temperatura alla quale si ottengono dimensioni particellari minori è 100°C. Gli indici di polidispersità si mantengono costantemente più bassi nelle sintesi in microonde rispetto a quelle in tradizionale. Questo risultato evidenzia il vantaggio apportato dall'impiego delle microonde che permette di ottenere campioni maggiormente monodispersi.

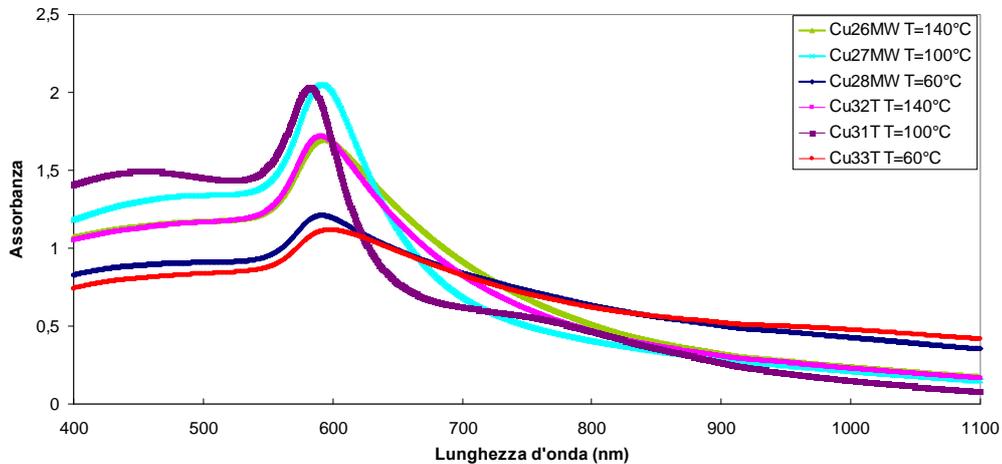


Figura 7.26 – Effetto della temperatura di reazione sullo spettro UV-Vis dei campioni preparati con metodo tradizionale e microonde.

Gli spettri UV-Vis hanno andamenti simili per i campioni effettuati alla stessa temperatura. Come si può ulteriormente notare, i campioni sintetizzati a 100°C danno una banda plasmonica maggiore degli altri campioni, confermando così la presenza di frazioni maggiori di nanoparticelle di piccole dimensioni.

Dopo avere individuato la temperatura di sintesi ottimale si è cercato di abbassare ulteriormente la quantità di riducente per determinare la minima quantità necessaria al completamento della reazione.

Per verificare il comportamento della sospensione a bassi valori di concentrazione di riducente, è stata fatta una sintesi con un rapporto S (moli di acido ascorbico/moli di rame acetato) pari a uno (Cu30MW).

Campioni	Tempo (min)	T (°C)	R	Conc. Cu ²⁺ (%wt)	S	ØDLS (nm)	PDI	λ max (nm)	Cu ²⁺ (ppm)*	Resa %
Cu30 MW	10	100	5	0,09	1,0	450	0,112	584	4,89	98,9
Cu27 MW	10	100	5	0,09	2,5	92	0,66	592	0,09	100,0

(*) = quantità in ppm di ioni Cu²⁺ presenti in sospensione

Tabella 7.12 – Caratteristiche generali delle sintesi effettuate con S differenti

Rispetto alla sintesi Cu27MW realizzata allo stesso modo, avente però un valore di rapporto S pari a 2,5 (valore considerato ottimale), il DLS ha fornito un valore di diametro medio pari a 450nm rispetto ai 92nm della sintesi Cu27MW e lo spettro UV-Vis mostra il picco imputabile alla lunghezza d'onda di assorbimento di Cu⁰ appena accentuato. Nella figura 7.27 si può notare la differenza di intensità plasmonica della sintesi fatta con S=1 (Cu30MW) rispetto a quella ottimale fatta con S=2,5 (Cu27MW).

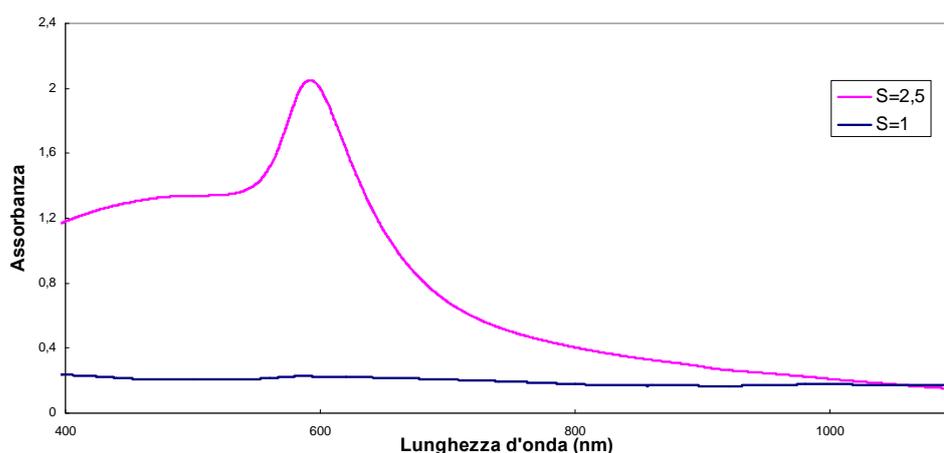


Figura 7.27 - Effetto concentrazione riducente nei campioni Cu27MW e Cu30MW sullo spettro UV-Vis. Tempo di reazione=10 minuti, Temperatura=100°C [Cu²⁺]=0,09%wt, R=2,5.

Come si nota, la banda plasmonica attribuita al Cu^0 del campione con particelle più grandi (Cu30MW), è praticamente assente.

Si è potuto notare che la velocità di nucleazione è funzione della quantità di agente riducente. Con quantità di riducente pari a 2,5 o 3,4 si ha una velocità di nucleazione ottimale rispetto alla velocità di crescita delle particelle, in quanto, si ottengono le dimensioni più piccole. Mentre con rapporti inferiori di S, il processo di nucleazione è leggermente sfavorito rispetto a quello di crescita, dando dimensioni particellari maggiori.

Oltre all'effetto sulle dimensioni, si nota una ripercussione anche sulla resa (tabella 7.12), in quanto valori di S minori di 2,5 non sono sufficienti per la completa riduzione del Cu^{2+} a Cu^0 .

7.1.9 - Risultati conclusivi di confronto

Nei risultati riportati di seguito si comparano sintesi effettuate sia mediante riscaldamento microonde che tradizionale. Partendo da un primo confronto tra i due sistemi, sono stati esplorati gli effetti indotti dal microonde, cercando le condizioni di sintesi più indicate, in termini di tempo di reazione e procedura, utili a massimizzare i vantaggi di questo tipo di riscaldamento. Infine, anche le analisi effettuate sui campioni invecchiati hanno permesso di definire più precisamente le condizioni di sintesi migliori.

Le sospensioni confrontate sono quelle riportate in tabella 7.13. I campioni sono stati sintetizzati tutti nelle condizioni di temperatura e concentrazione ottimizzate in precedenza, al fine di ottenere una bassa dimensione delle particelle in sospensione.

Campioni	Modalità aggiunta reagenti	Tempo (min)	T(°C)	Conc. Cu ²⁺ (%wt)	S
Cu27MW	Alla T° di sintesi	10	100	0,09	2,5
Cu31T	Alla T° di sintesi	10	100	0,09	2,5
Cu34MW	Subito a T° amb.	10	100	0,09	2,5
Cu39T	Subito a T° amb.	10	100	0,09	2,5
Cu35MW	Alla T° di sintesi	5	100	0,09	2,5
Cu38T	Alla T° di sintesi	5	100	0,09	2,5

Tabella 7.13 – Caratteristiche delle sintesi analizzate

7.1.10 - Effetto del tempo di reazione

Per quanto concerne il tempo di sintesi, come già visto per i campioni Cu8T e Cu10MW (cap. 7.2.2), i dati in tabella 7.14 confermano che, anche a 100°C, il riscaldamento dielettrico porta ad un maggiore accrescimento delle particelle nel tempo rispetto al sistema di riscaldamento tradizionale (Fig. 7.28). L'accrescimento particellare più rapido è probabilmente dovuto sia alla maggiore uniformità del riscaldamento microonde, sia alla formazione di hot spots intorno alle particelle, causati dalla forte interazione del PVP con le microonde [27].

Campioni	Tempo (min)	T (°C)	R	Conc. Cu ²⁺ (%wt)	S	ØDLS (nm)	PDI	λ max (nm)	Cu ²⁺ (ppm)*	Resa %
Cu27MW	10	100	5	0,09	2,5	92	0,660	592	0,09	100,0
Cu31T	10	100	5	0,09	2,5	77	0,122	582	0,52	99,9
Cu35 MW	5	100	5	0,09	2,5	76	0,131	585	0,11	100,0
Cu38T	5	100	5	0,09	2,5	82	0,130	588	0,36	99,9

(*) = quantità in ppm di ioni Cu²⁺ presenti in sospensione

Tabella 7.14 – Caratteristiche delle sintesi effettuate nelle stesse condizioni sperimentali secondo una tipologia di riscaldamento tradizionale e con microonde.

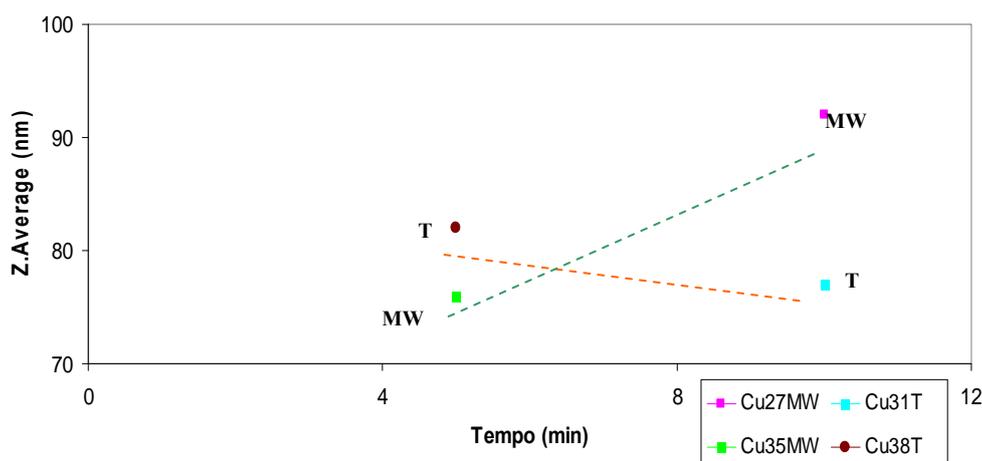


Figura 7.28 - Analisi delle dimensioni medie delle particelle dei campioni svolti secondo una tipologia di riscaldamento tradizionale e con microonde (tabella 6.13).

7.1.11 - Effetto della modalità di aggiunta dei reagenti

Per studiare l'effetto della modalità di aggiunta dei reagenti (effettuata alla temperatura di reazione o a inizio reazione a temperatura ambiente) si confrontano le sintesi Cu27MW e Cu34MW (tabella 7.15). Nella sintesi Cu27MW si è seguita la procedura standard, versando alla soluzione di DEG e PVP, prima il riducente (acido ascorbico) e poi il precursore (acetato di rame), entrambi disciolti in DEG. Le addizioni si sono effettuate al sistema già riscaldato alla temperatura di sintesi. Nel campione Cu34MW, invece, si è operato versando nel pallone di reazione a temperatura ambiente tutti i reagenti (PVP, acido ascorbico, rame acetato), per poi riscaldare la soluzione.

Campioni	Tempo (min)	T (°C)	Conc. Cu ²⁺ (%wt)	ØDLS (nm)	PDI	λ max (nm)	Modalità di aggiunta dei reagenti
Cu27MW	10	100	0,09	92	0,066	592	Agg. in T°
Cu34MW	10	100	0,09	93	0,077	583	Agg. tutto subito

Tabella 7.15 – Condizioni generali delle sintesi effettuate con modalità differenti di aggiunta dei reagenti

Aggiungendo i reagenti a temperatura ambiente (Cu34MW), il metallo in soluzione assorbe una potenza media più elevata rispetto a quando lo stesso precursore è aggiunto al solvente già alla temperatura di sintesi (Cu27MW). Infatti per la rampa di riscaldamento iniziale si è impostata nel microonde una potenza massima di 300-350 Watt, raggiungendo 100°C in circa 3 minuti, mentre la potenza massima necessaria per la permanenza a 100°C è stata impostata a 100 Watt. La potenza fissata in ogni step rappresenta quella massima erogata, poiché il forno la varia istantaneamente per seguire il profilo di temperatura impostato.

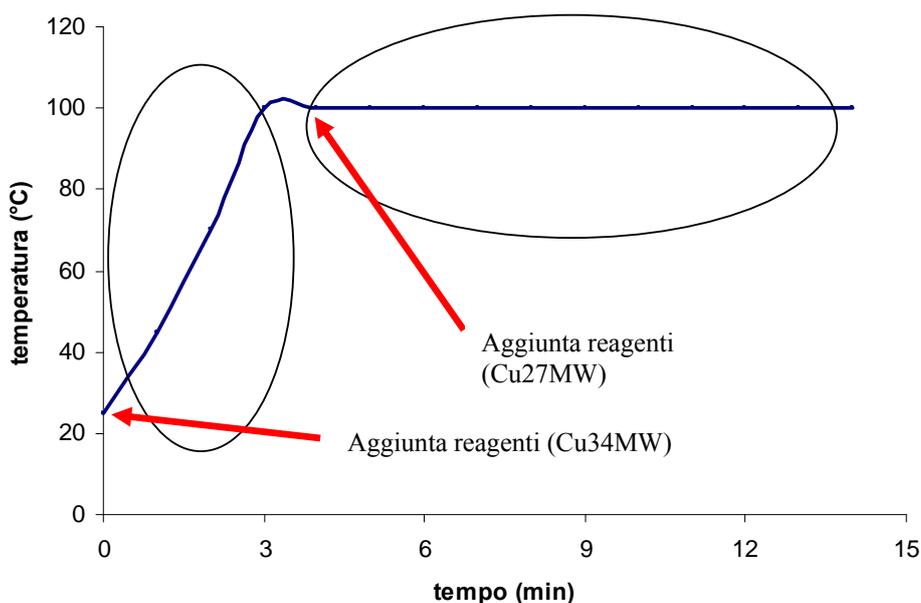


Figura 7.29 - Curva di riscaldamento tempo/temperatura adottata per le sintesi Cu27MW e Cu34MW. Le frecce indicano i due momenti diversi di addizione dei reagenti.

Il software del forno permette di calcolare la potenza media assorbita dal campione nel tempo di reazione, calcolando l'integrale dell'energia sul tempo. In questo caso si considera come tI l'istante di addizione dei reagenti e come tF l'istante di fine reazione. Come atteso, nel caso di Cu34MW la potenza media assorbita è maggiore.

$$E_m = \int_{t_1}^{t_f} E/t dt$$

t_1 : istante di aggiunta dei reagenti

t_f : istante di fine reazione

E : potenza erogata dal microonde

Campione	Potenza media assorbita (W)
Cu27MW	65 W
Cu34MW	140 W

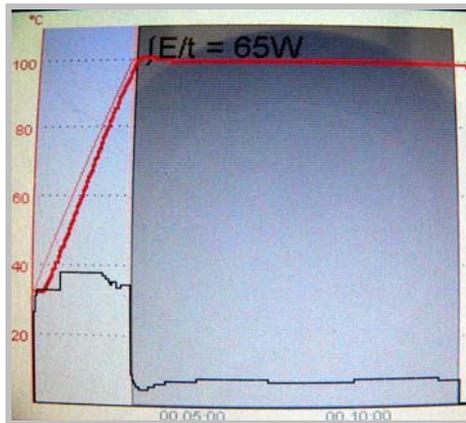


Figura 7.30a – Immagine della curva di riscaldamento del campione Cu27MW comprensivo di calcolo della potenza assorbita a partire dal momento di aggiunta dei reagenti

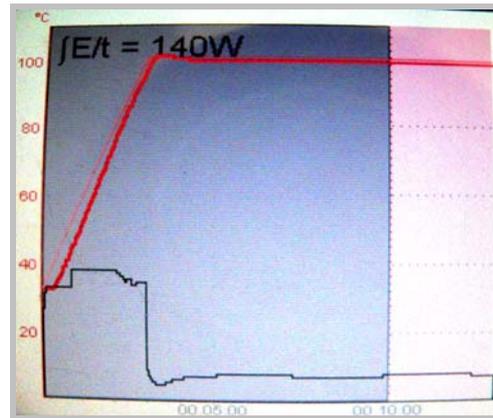


Figura 7.30b - Immagine della curva di riscaldamento del campione Cu34MW comprensivo di calcolo della potenza assorbita a partire dal momento di aggiunta dei reagenti

Nelle due figure (6.30a e 6.30b) sono rappresentate tre curve:

- la curva sottile di colore rosso, che rappresenta l'andamento ideale della temperatura precedentemente impostata;
- la curva rossa più spessa, che rappresenta il profilo di temperatura reale misurato attraverso una fibra ottica;
- la curva nera (visualizzata nella zona inferiore del grafico), che rappresenta invece il profilo di potenza emessa (equivalente alla potenza assorbita dalla soluzione) dal microonde per mantenere il profilo di temperatura impostata.

Dalle misure di DLS si osserva che i due campioni possiedono dimensioni molto simili, tuttavia mostrano una colorazione diversa, più precisamente il campione Cu34MW è più chiaro rispetto a Cu27MW (Fig 6.31). Infatti, tale differenza è evidente dagli spettri di assorbimento UV-VIS, dove il campione Cu34MW è caratterizzato da un assorbimento a una lunghezza d'onda di ben 10 nm inferiore rispetto a quella di Cu27MW (Fig. 7.32).

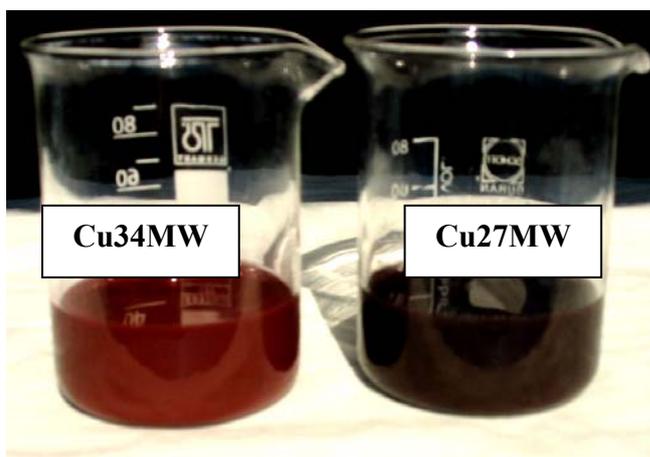


Figura 7.31 - Immagine delle sintesi Cu34MW (chiara) e Cu27MW (scura) aventi uguali dimensioni delle particelle

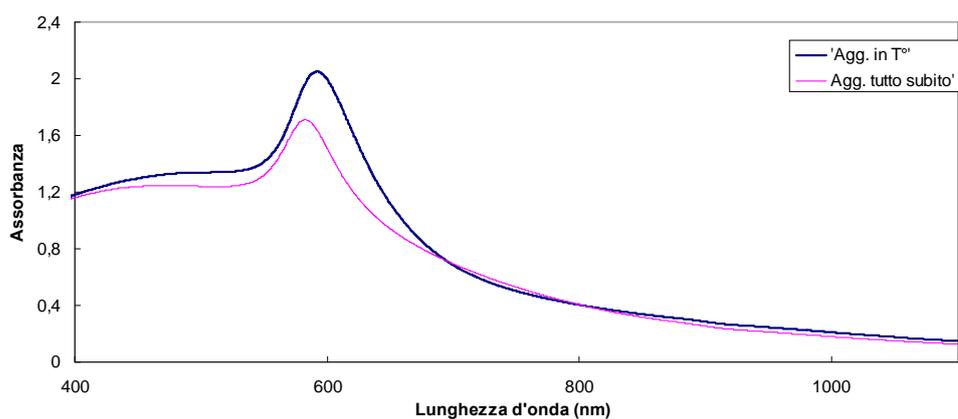


Figura 7.32 - Effetto dell'aggiunta dei reagenti nei campioni Cu27 MW e Cu34 MW sullo spettro UV-Vis

Dalle analisi XRD effettuate sui due campioni precipitati per centrifugazione dopo circa 60 giorni di invecchiamento, si osserva che in entrambi i casi è presente solo rame metallico (Fig. 7.33). Si esclude, quindi, l'ipotesi che la diversità di colorazione sia dovuta alla formazione di una specie diversa, oltre al rame metallico rilevato mediante assorbimento UV-VIS. Si può ipotizzare invece, che sottoponendo i reagenti a maggiori energie, come nel caso di Cu34MW, si favorisca la formazione di prodotti di degradazione del DEG e del PVP, diversi rispetto a quelli formati in Cu27MW. Tali prodotti sarebbero responsabili della diversità di colore finale, oltre che di un differente decorso della reazione.

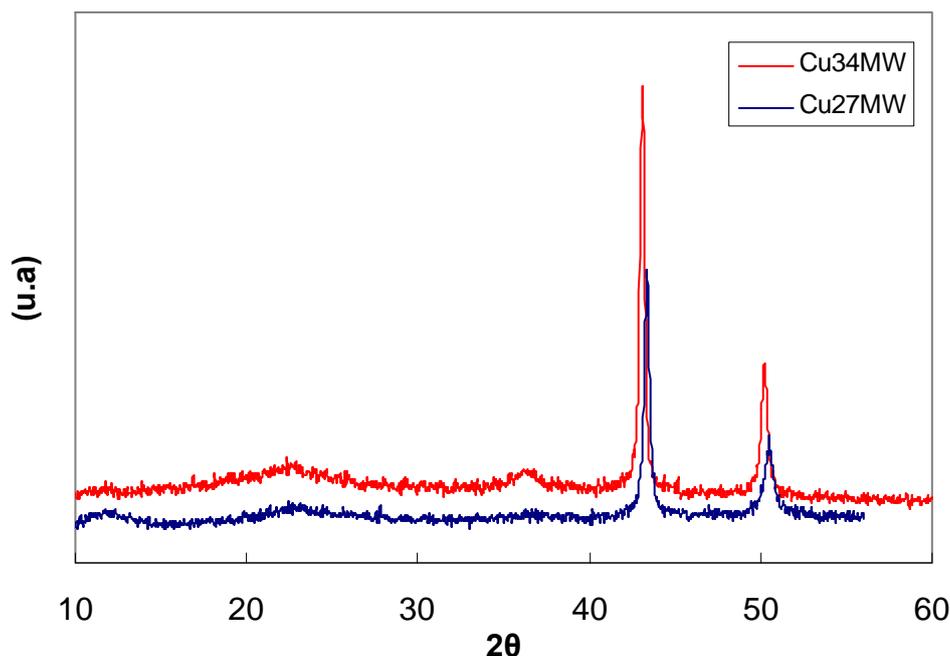


Figura 7.33 - Spettro di diffrazione dei raggi X nei campioni Cu27MW e Cu34MW

E' importante sottolineare che il campione così sintetizzato, Cu34MW, mostra una maggiore stabilità nel tempo, infatti nelle misure di DLS eseguite a tempi di invecchiamento di oltre 40 giorni si osserva una invariata dimensione delle particelle (vedi paragrafo 7.4.3).

Allo scopo di verificare l'effetto della diversa modalità di aggiunta dei reagenti anche nelle sintesi con riscaldamento tradizionale, sono stati eseguiti i campioni Cu31T e Cu39T.

Campioni	Tempo (min)	T (°C)	R	Conc. Cu ²⁺ (%wt)	S	ØDLS (nm)	PDI	λ max (nm)	Modalità di aggiunta dei reagenti
Cu31T	10	100	5	0,09	2,5	77	0,122	582	Agg. in T°
Cu39T	10	100	5	0,09	2,5	128	0,171	602	Agg. tutto subito

Tabella 7.16 - Sintesi effettuate con riscaldamento tradizionale e modalità differenti di aggiunta dei reagenti

A differenza dei due campioni sintetizzati in microonde (Cu27MW, Cu34MW) in questi campioni si osserva una diversità netta nel diametro delle particelle. Infatti, aggiungendo tutti i reagenti a inizio reazione, a temperatura ambiente, si ottengono dimensioni delle particelle maggiori (Cu39T), rispetto al campione ottenuto con modalità di aggiunta dei reagenti standard (Cu31T). Si può affermare

che l'aggiunta dei reagenti a inizio reazione, che non porta svantaggi sul microonde, li porta, invece, sul metodo tradizionale. Questa tendenza è giustificata considerando la differente velocità di riscaldamento che si ha in un forno a microonde rispetto ad un normale mantello riscaldante.

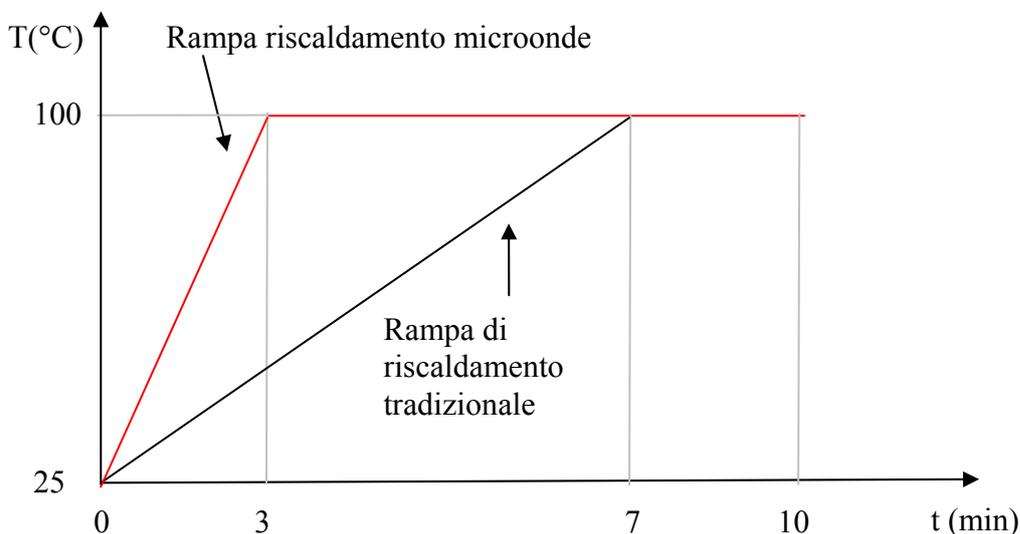


Figura 7.34 - Rampe di riscaldamento relative al sistema microonde (rosso) e tradizionale (nero)

Infatti, a parità di tempo di reazione, come si osserva in figura 7.34, mediante il microonde la sospensione si riscalda fino alla temperatura di sintesi in soli 3 minuti, quindi per i restanti 7 la mantiene. Mentre utilizzando il mantello riscaldante, sono necessari circa 7 minuti per raggiungere la temperatura di sintesi e lo step di permanenza viene ridotto a 3 minuti. Considerate queste premesse, si può affermare che la presenza di precursore metallico già nel lento step di riscaldamento del mantello generi fenomeni di riduzione/nucleazione con una cinetica lenta, così favorendo il progressivo accrescimento delle particelle durante la reazione. Nel sistema di riscaldamento tradizionale, infatti, la procedura standard di aggiunta dei reagenti già alla temperatura di sintesi, si conferma essere quella ottimale, in quanto permette di aumentare la velocità di riduzione/nucleazione limitando l'accrescimento.

Come anticipato, in microonde il riscaldamento è così rapido da mantenere alta la velocità di nucleazione anche durante lo step di riscaldamento. Per questo nella sintesi microonde la procedura ottimale, visti anche i risultati di stabilità, è quella con aggiunta dei reagenti a temperatura ambiente.

Nell'ottica di un futuro scale up del sistema l'aggiunta dei reagenti immediatamente a inizio reazione rappresenta un grande vantaggio in termini di processo.

7.1.12 - Effetto del tempo di invecchiamento

Per verificare la stabilità nel tempo dei campioni preparati si sono effettuate misure di diametro delle particelle tramite DLS a diversi tempi di invecchiamento (tabella 7.17).

Campioni	Tempo (min)	ØDLS ⁽²⁾ (nm)	PDI ⁽¹⁾	ØDLS ⁽²⁾ (nm)	PDI ⁽²⁾	Tempo di invecch. (gg)	Δ (nm/gg)
<i>Aggiunta dei reagenti alla temperatura di sintesi (100°C)</i>							
Cu27MW	10	92	0,066	598	0,191	59	9
Cu31T	10	77	0,122	195	0,585	46	3
Cu35MW	5	76	0,131	313	0,259	43	6
Cu38T	5	82	0,130	77	0,216	39	0
<i>Aggiunta dei reagenti a temperatura ambiente (inizio sintesi)</i>							
Cu34MW	10	92	0,077	85	0,165	43	0
Cu39T	10	128	0,171	176	0,333	38	1

(1) Dati a fine reazione (2)Dati a differenti tempi di invecchiamento

Tabella 7.17 - Sintesi effettuate con diversa modalità di aggiunta dei reagenti a differenti tempi di reazione (10 e 5 minuti).

Dalla tabella 7.16, dove sono riportati i diametri misurati subito dopo sintesi e a diversi tempi di invecchiamento, si osserva che gli unici campioni che presentano un accrescimento in nm/giorni pari a 0 sono: Cu34MW e Cu38T.

Cu38T è stato ottenuto mediante sistema tradizionale, con aggiunta dei reagenti alla temperatura di sintesi e processato per un tempo di 5 minuti, anziché 10.

Cu34MW, invece, è il campione sintetizzato in microonde, ma con aggiunta dei reagenti a inizio reazione. E' importante sottolineare come lo stesso campione sintetizzato in microonde, ma con aggiunta dei reagenti alla temperatura di sintesi, Cu27MW, pur partendo da un diametro uguale, accresce con una velocità molto elevata (9nm/gg). Si può quindi concludere che nel processo a microonde l'addizione dei reagenti a temperatura ambiente sembra essere quella ottimale. Come già discusso nel paragrafo 7.4.2, il campione Cu34MW sottoposto alla rampa di riscaldamento iniziale, assorbe maggiore potenza media rispetto al caso di aggiunta di reagenti in temperatura (Cu27MW) e diverse sono le ipotesi in corso di approfondimento che potrebbero spiegare la sua maggiore stabilità nel

tempo. Per esempio, la presenza del precursore metallico già durante la rampa di riscaldamento, potrebbe portare a variazioni nel decorso della reazione direttamente catalizzate dal rame e quindi alla formazione di prodotti di degradazione di DEG e PVP in grado di indurre una maggiore stabilità della sospensione. Un'altra possibilità è lo sviluppo di effetti non termici legati all'interazione dipoli-campo magnetico.

Sui campioni sintetizzati a 5 minuti secondo l'aggiunta dei reagenti standard, Cu38T e Cu35MW, è evidente come il dimezzamento del tempo di reazione provochi una riduzione dell'accrescimento particellare. Probabilmente dopo l'aggiunta dei reagenti direttamente alla temperatura di sintesi, la permanenza è svantaggiosa ai fini della stabilità. Dai dati raccolti si può concludere che per la sintesi in sistema tradizionale le condizioni ottimali sono: aggiunta dei reagenti in temperatura e limitati tempi di permanenza.

Si osserva, infine, per tutti i campioni invecchiati un aumento dell'indice di polidispersità, indice del fatto che le particelle durante l'invecchiamento sono soggette a fenomeni di aggregazione.

Come atteso, nei campioni accresciuti nel tempo anche lo spettro UV-VIS mostra, dopo invecchiamento, un marcato appiattimento del picco plasmonico. Si riporta l'esempio dei campioni Cu27MW e Cu31T (figura 7.35).

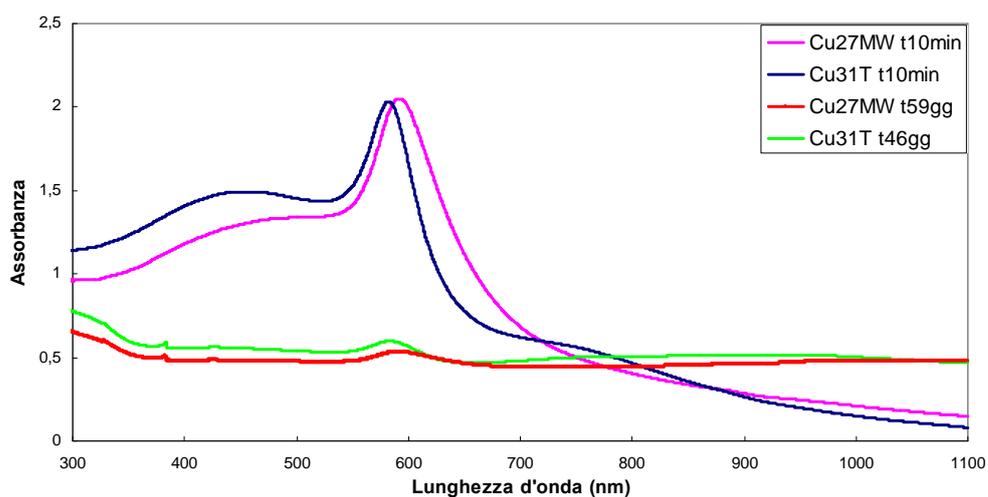


Figura 7.35 - Analisi dei campioni Cu27MW e Cu31T a fine reazione e ai rispettivi tempi di invecchiamento

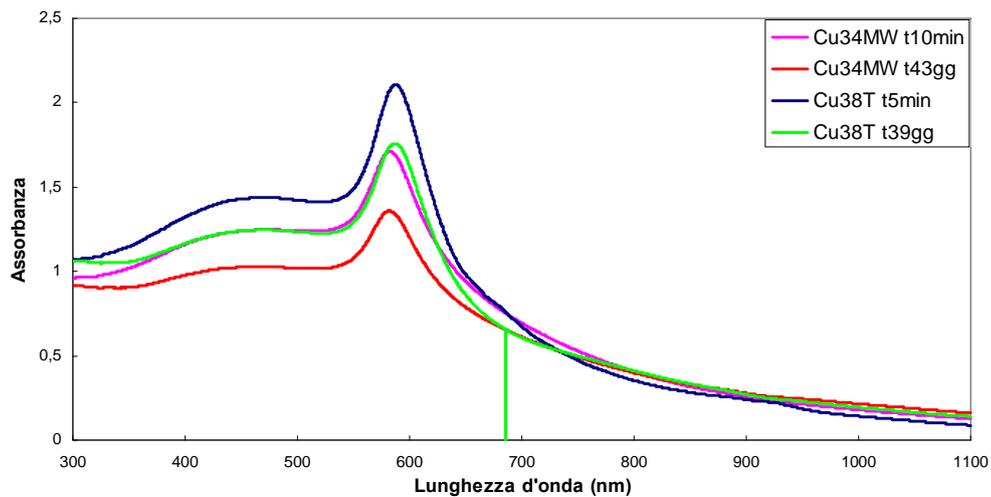


Figura 7.36 - Analisi dei campioni Cu34MW e Cu38T a fine reazione e ai rispettivi tempi di invecchiamento

Al contrario i campioni con velocità di crescita nulla (Cu34MW e Cu38T) mostrano inalterate anche le caratteristiche ottiche, come si osserva dagli spettri in figura 7.36.

L'effetto di aggregazione delle particelle dovuto all'invecchiamento, è confermato dalle immagini visualizzate in figura 7.37 e 7.38, ottenute attraverso l'analisi microscopica elettronica a scansione e a trasmissione (STEM). Nell'immagine 7.37, viene riportato il campione Cu35MW analizzato a fine reazione, dove si possono notare le particelle di rame distinte tra loro aventi dimensioni equiparabili ai dati forniti dal DLS. Mentre nell'immagine 7.38 viene visualizzato lo stesso campione con un tempo di invecchiamento di 43 giorni. Si nota come le particelle coalescono e si aggregano così da formare domini particellari di dimensioni maggiori.

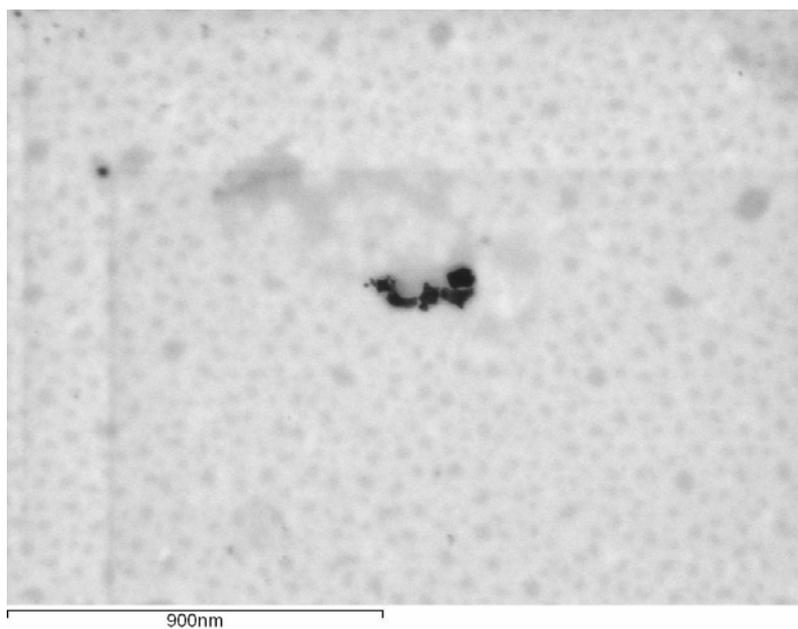


Figura 7.37 – Immagine STEM del campione Cu35MW prelevato ed analizzato a fine reazione

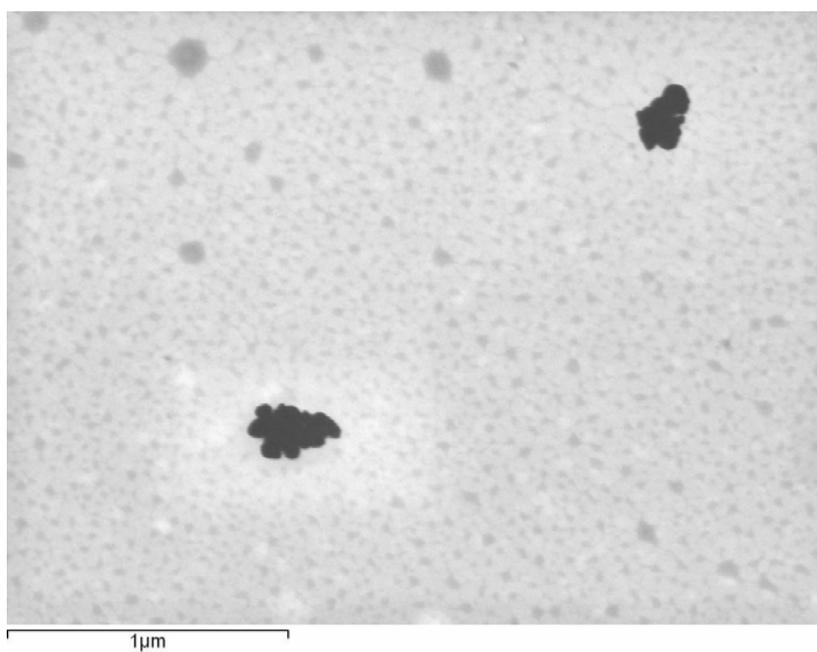


Figura 7.38 – Immagine STEM del campione Cu35MW prelevato ed analizzato a tempo di invecchiamento pari a 43 giorni

7.1.13 - Correlazione tra banda plasmonica e dimensioni particellari

Come è noto dalla teoria [28] il fenomeno della risonanza plasmonica superficiale è originato da salti elettronici tra gli orbitali del metallo e quelli del solvente che circonda le particelle.

Tale fenomeno si manifesta quando le particelle scendono nel campo delle dimensioni nanometriche ed è più evidente quanto più queste sono piccole.

Si può affermare che l'area sottesa al picco plasmonico, nel punto di massimo assorbimento è maggiore quanto più numerose sono le particelle che generano questo fenomeno, e quindi quanto più il diametro medio delle particelle è piccolo.

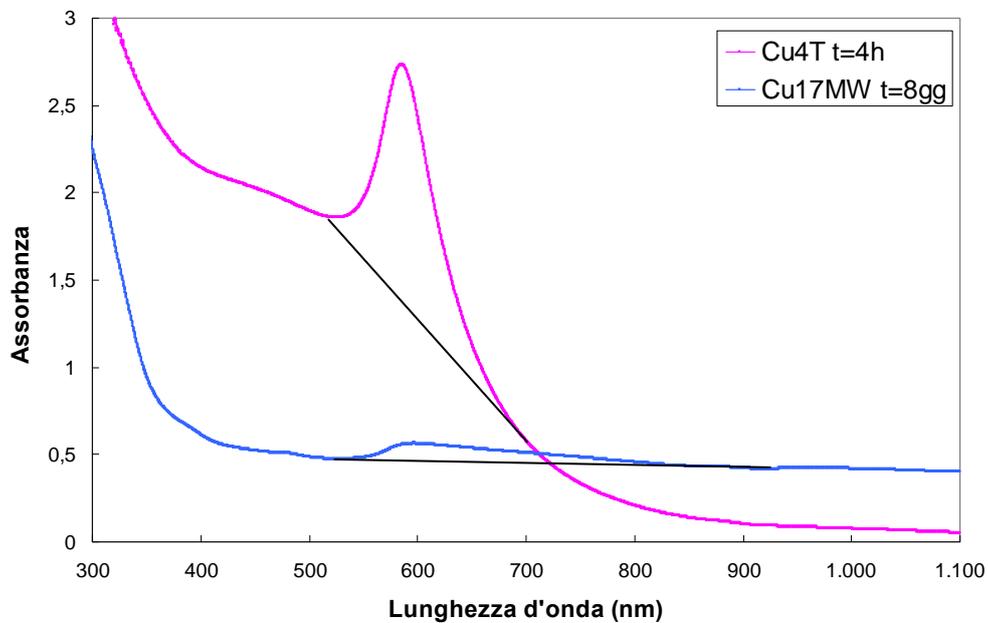


Figura 7.39 – L'area sottesa è maggiore quanto più sono numerose le particelle di piccole dimensioni che danno il fenomeno di risonanza plasmonica.

Per esempio è mostrata in figura 7.39 la differenza tra le aree sottese relativi a due campioni con dimensioni diverse delle particelle. Quello con area sottesa maggiore ha dimensioni medie di circa 90nm, e per questo sarà più alta la frazione di particelle che danno risonanza plasmonica durante l'interazione con la luce visibile, mentre quello con una bassa area sottesa ha dimensioni medie pari a 230nm.

Per questo motivo è possibile correlare l'area dei picchi sottesa alla curva di assorbimento con il diametro medio ($Z_{average}$) misurato mediante tecnica DLS.

In figura 7.40 è riportato il grafico che correla il diametro medio delle particelle con l'area sottesa alla curva di assorbimento plasmonico, misurata mediante UV-VIS. Sono graficati tutti i campioni sintetizzati in DEG, si osserva, come atteso, una generale proporzione inversa tra area dei picchi e dimensioni medie, ma in particolare è possibile distinguere 3 zone con punti tra loro più correlati. Tali zone, indicate in grafico con colori diversi, sono composte da campioni che presentano la stessa concentrazione.

Si nota come, a parità di area sottesa, a maggiori concentrazioni di precursore corrispondano diametri medi maggiori. Si è già osservato come aumentando la concentrazione aumenti la frazione di particelle grandi che non danno risonanza plasmonica, e per questo a parità di area sottesa le dimensioni medie misurate sono maggiori.

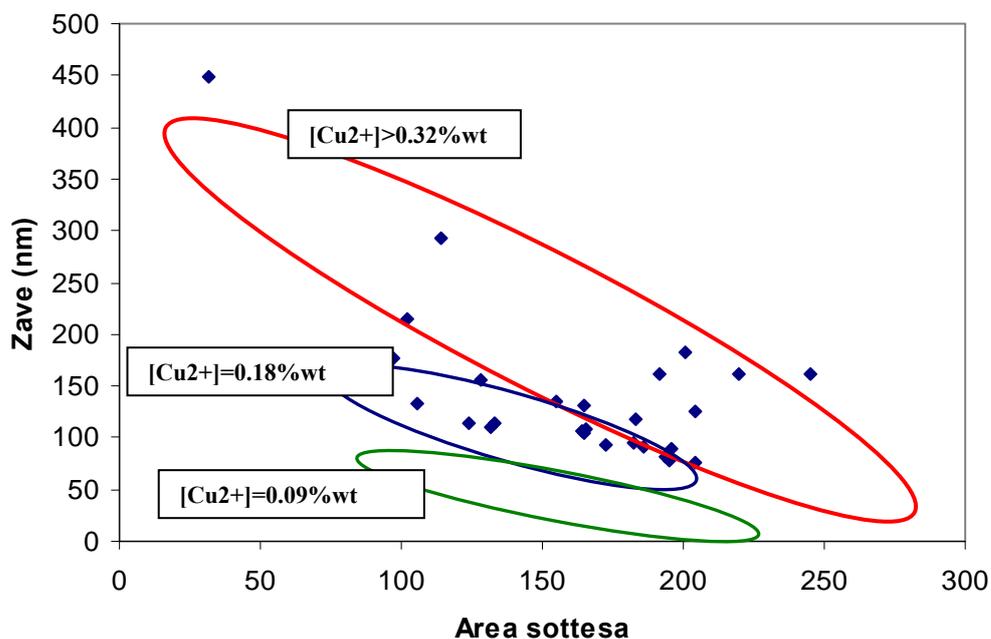


Figura 7.40 – Correlazione tra diametro medio delle particelle e area sottesa ai picchi plasmonici per tutti i campioni. Zona rossa: campioni concentrati allo 0.34%wt e 0.62%wt. Zona blu: campioni concentrati allo 0.18%wt. Zona verde: campioni concentrati allo 0.09%wt.

Il grado di correlazione aumenta nella zona di minima concentrazione (Fig. 7.41), ossia dove è più alta la quantità di piccole particelle, si può ipotizzare infatti, che

la presenza di un maggior numero di particelle piccole accentui il fenomeno della risonanza plasmonica aumentando il grado di correlazione tra misura delle dimensioni e area sottesa alla banda.

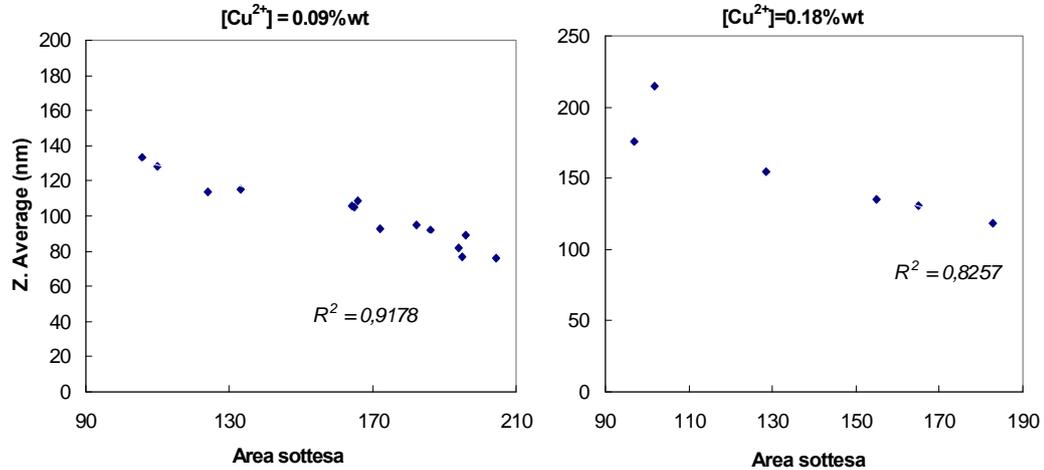


Figura 7.41 – Correlazione tra area sottesa alla banda di assorbimento plasmonico e dimensioni, per due gruppi di campioni a diversa concentrazione. La correlazione è maggiore per i campioni a minor concentrazione (0.09%wt).

Infine, ci si è focalizzati sul gruppo di campioni a massima correlazione area-dimensioni e cioè quelli con concentrazione pari allo 0.09%wt, tra questi, al fine di considerare i campioni con massimo contributo plasmonico, si sono selezionati quelli con area sottesa maggiore alla media delle aree (tabella 7.18). I campioni rimasti sono tutti quelli sintetizzati a 100°C, temperatura di sintesi ottimale e con questi dati si è costruito il grafico correlando la lunghezza d'onda di massimo assorbimento (λ_{max}) e le dimensioni medie ($Z_{average}$) (figura 6.42).

Campioni	ØDLS (nm)	λ_{max} (nm)	Area
Cu 26	105	594	165
Cu 27	92	592	186
Cu 31	77	582	195
Cu 35	76	585	205
Cu 38	82	588	194
Cu 39	128	602	162

Tabella 7.18 - Elenco i campioni a concentrazione 0.09%wt di precursore e sintetizzati a 100°C.

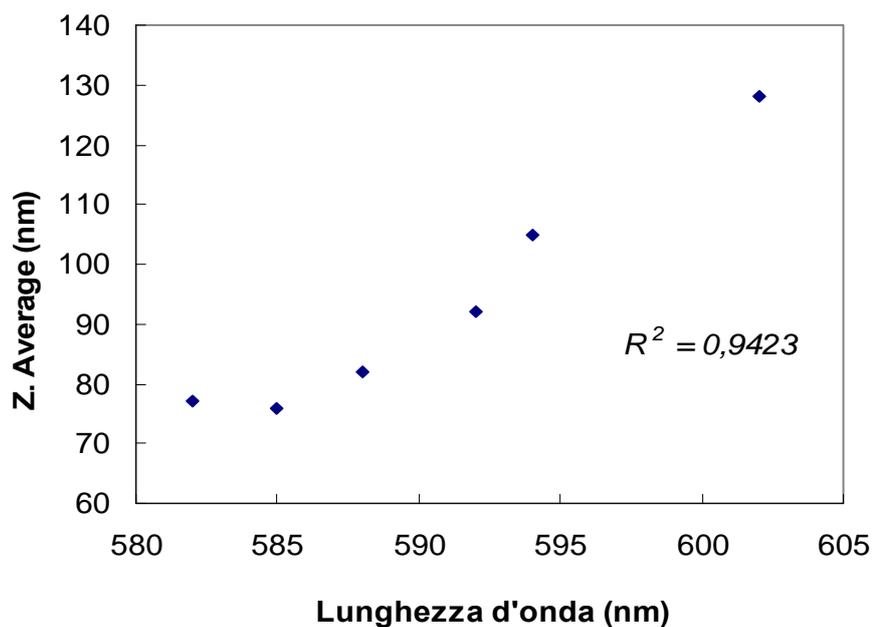


Figura 7.42 – Diametro medio delle particelle in funzione della lunghezza d'onda di massimo assorbimento

Dal grafico, si osserva, come noto da letteratura, che a maggiore lunghezza d'onda corrispondono maggiori dimensioni delle particelle. Tale relazione risulta verificata per i campioni con il contributo plasmonico più elevato, ossia nei campioni con il maggior numero di particelle piccole.

7.1.14 - Resa di reazione

Come già riportato sui campioni elencati in tabella 7.19, sono stati effettuati calcoli di resa percentuale determinata sul Cu^{2+} non reagito attraverso tecnica ICP. I campioni sono stati preparati secondo la procedura descritta nel capitolo 5. In particolare le rese sono state calcolate in termini di ppm di Cu^{2+} estratti dalla membrana e portati in soluzione acquosa per effetto osmotico. Maggiore è il valore di ppm quantificato e minore sarà la resa, cioè minore sarà la quantità di Cu^{2+} che ha formato una fase solida che non fuoriesce dalla membrana .

Campioni	Cu^{2+} (ppm estratti)	%ale non reagita	Resa %
Cu10 MW	6,42	1,4	98,6
Cu11 MW	5,24	1,2	98,8
Cu12 MW	0,29	0,1	99,9
Cu13 MW	0,44	0,1	99,9
Cu14 MW	0,29	0,1	99,9
Cu15 MW	0,11	0,0	100,0
Cu16 MW	0,07	0,0	100,0
Cu25 MW	0,17	0,0	100,0
Cu26 MW	0,14	0,0	100,0
Cu27 MW	0,09	0,0	100,0
Cu28 MW	0,06	0,0	100,0
Cu29 MW	0,08	0,0	100,0
Cu30 MW	4,89	1,3	98,9
Cu31 T	0,53	0,1	99,9
Cu32 T	0,28	0,0	99,9
Cu33 T	0,60	0,2	99,9
Cu34 MW	0,27	0,1	99,9
Cu35 MW	0,11	0,0	100,0
Cu37 MW	0,29	0,1	99,9
Cu38 T	0,36	0,1	99,9
Cu39 T	0,49	0,1	99,9

Tabella 7.19 - Dati di resa %

Come si può notare dai dati riportati in tabella 7.19 le rese sono tutte molto elevate. Se i dati vengono però riportati in grafici complessivi è possibile fare alcune osservazioni (figura 7.43 e figura 7.44).

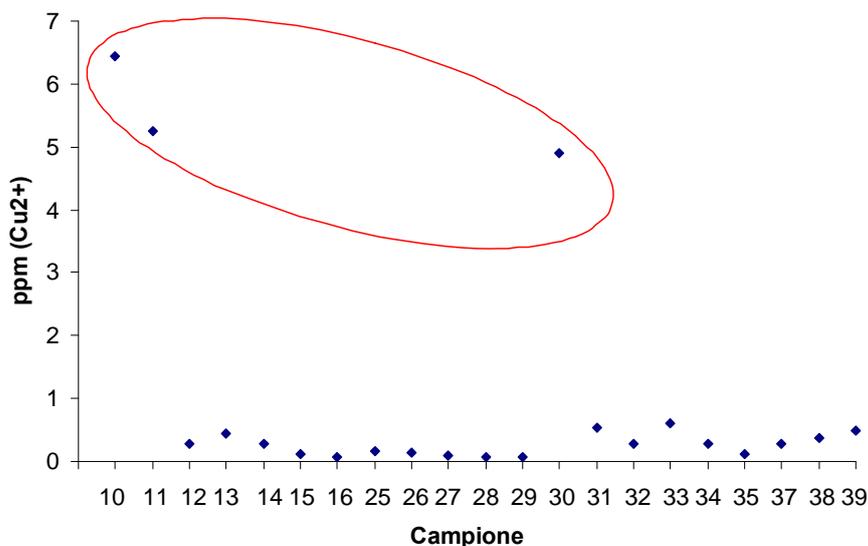


Figura 7.43 – Grafico riassuntivo sulla resa di reazione di tutte le sintesi effettuate.

Dal grafico 7.44 si evince chiaramente che le sintesi fatte senza riducente o con una quantità di riducente non ottimale (Cu30MW) presentano valori di Cu²⁺ non reagito di un ordine di grandezza superiore a quelle effettuate in presenza di riducente.

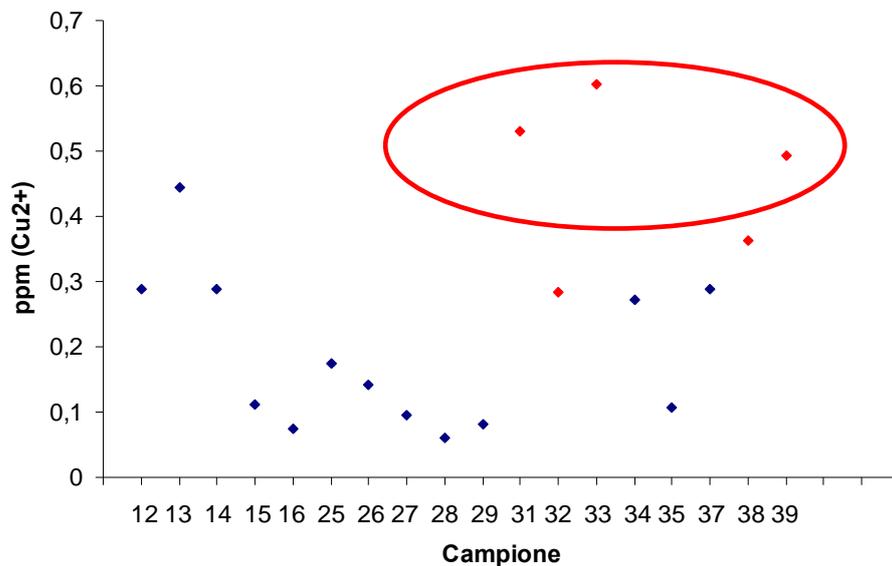


Figura 7.44 - Grafico riassuntivo sulle rese di reazione ottenute nelle sintesi effettuate in presenza di riducente.

I punti in rosso riportati sul grafico 7.44 si riferiscono alle sintesi fatte con metodo tradizionale. Si può notare che hanno valori di ppm tendenzialmente maggiori rispetto alle sintesi fatte in microonde. Questo dato fornisce una indicazione a favore del metodo in microonde attraverso il quale otteniamo rese maggiori.

7.1.15 - Nucleazione e accrescimento nelle diverse condizioni di sintesi

Come si è evidenziato nella discussione dei risultati ottenuti, la formazione di nanoparticelle di rame è regolata dalle fasi di nucleazione e crescita. Dall'analisi generale dei dati si sono individuati tre andamenti relativi alla nucleazione e accrescimento. Si sono trovati tre andamenti che possono riassumere tutte le diverse sintesi effettuate. Basandosi sul modello di LaMer [29], infatti, è possibile costruire tre differenti grafici dove è visualizzata la concentrazione di atomi di rame ridotto contro il tempo di reazione. I grafici riassumono l'andamento dei fenomeni di riduzione/nucleazione/accrescimento.

Nell'istante in cui si versa la soluzione del sale precursore in DEG, nell'ambiente di reazione (inizio reazione), si ha la sola presenza di rame in forma di Cu^{2+} , mentre nell'istante successivo si ha la progressiva riduzione del Cu^{2+} a Cu^0 . La velocità di riduzione è indicata in figura 7.45 dalla pendenza della retta che parte dall'origine.

Conc. Cu ridotto

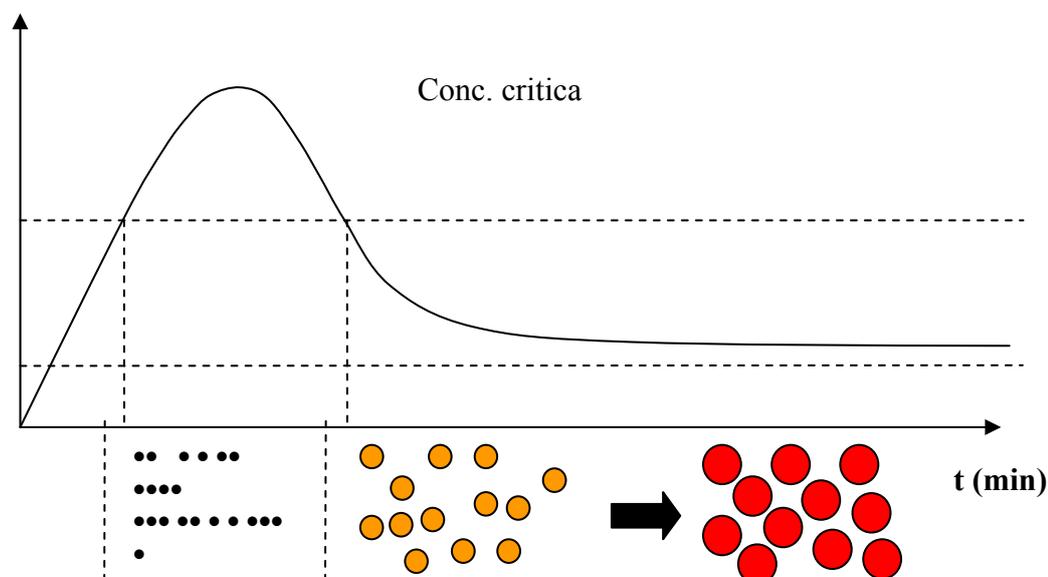


Figura 7.45 – Fasi di nucleazione e crescita delle particelle di rame

Raggiunta una concentrazione di rame ridotto detta, concentrazione critica, si ha l'inizio della fase di nucleazione che termina in seguito quando la concentrazione di rame ridotto torna definitivamente al di sotto del valore critico. A questo punto inizia la fase successiva in cui il rame ridotto in soluzione accresce sui nuclei già formati (accrescimento).

Il primo modello (Figura 7.45) vale quando le condizioni di sintesi sono quelle ottimali e permettono di ottenere dimensioni moderate e distribuzione granulometrica monomodale. Il grafico è caratterizzato da un solo step di nucleazione, con una buona velocità di riduzione/nucleazione, in grado quindi di generare molti nuclei primari, che, nello step successivo in cui la concentrazione di atomi di rame decresce progressivamente al di sotto del valore critico, accrescono moderatamente.

Le condizioni di sintesi per cui è verificato questo modello sono indicate di seguito:

- quantità di riducente ottimale ($R=2,5-3,4$);
- temperature di reazione intermedie ($T=100^{\circ}\text{C}$);
- concentrazione basse del sale precursore;
- breve tempo di reazione;
- riscaldamento attraverso microonde mettendo tutti i reagenti a temperature ambiente prima dell'inizio della reazione;

riscaldamento tradizionale iniettando i reagenti alla temperatura di sintesi.

Il secondo grafico (Figura 7.46) si riferisce alle condizioni in cui si è in presenza di una velocità di riduzione del rame molto alta (elevata pendenza della curva iniziale) e da diversi step di nucleazione consecutive. Si osserva questa situazione quando si è in presenza di:

- largo eccesso di riducente ($R=15$);
- alte temperature di reazione ($170^{\circ}\text{C}-140^{\circ}\text{C}$);
- alte concentrazioni del sale precursore
- lunghi tempi di reazione.

Conc. Cu ridotto

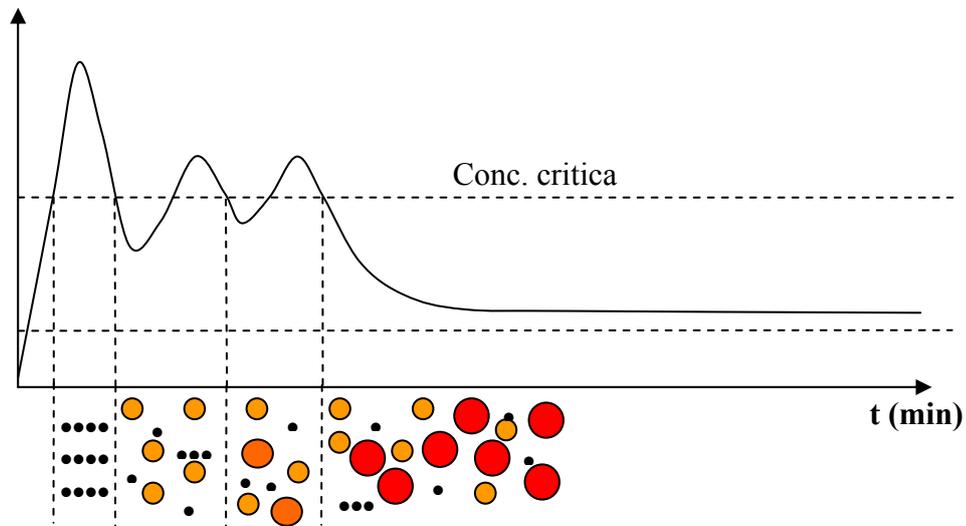


Figura 7.46 – Fasi di nucleazione e crescita delle particelle di rame

In questi casi, infatti, le velocità di riduzione/nucleazione sono molto alte, provocando la formazione istantanea di numerosi nuclei, che a causa dell'alta temperatura o dell'eccesso di riducente vengono in parte riportati in soluzione. Tali fenomeni di ridissoluzione causano un aumento della concentrazione di rame ridotto e una successiva nuova nucleazione. Il susseguirsi di nucleazioni consecutive porta alla formazione di particelle di grandi dimensioni e spesso polidisperse. Nucleazioni consecutive si verificano anche nel caso di elevata concentrazione di precursore, poiché la nucleazione in un solo step non è possibile, e per tempi di reazione molto lunghi.

Infine il terzo grafico (figura 7.47) si riferisce ai casi in cui la cinetica di riduzione e nucleazione è così lenta da formare solo pochi nuclei primari che accrescono progressivamente fino al termine della reazione, generando particelle di grandi dimensioni.

Le condizioni sperimentali descritte da questo modello sono quelle con:

- quantità di riducente insufficiente ($S=1$);
- bassa temperatura di reazione (60°C);
- riscaldamento attraverso metodo tradizionale mettendo tutti i reagenti a temperature ambiente prima dell'inizio della reazione.

Conc. Cu ridotto

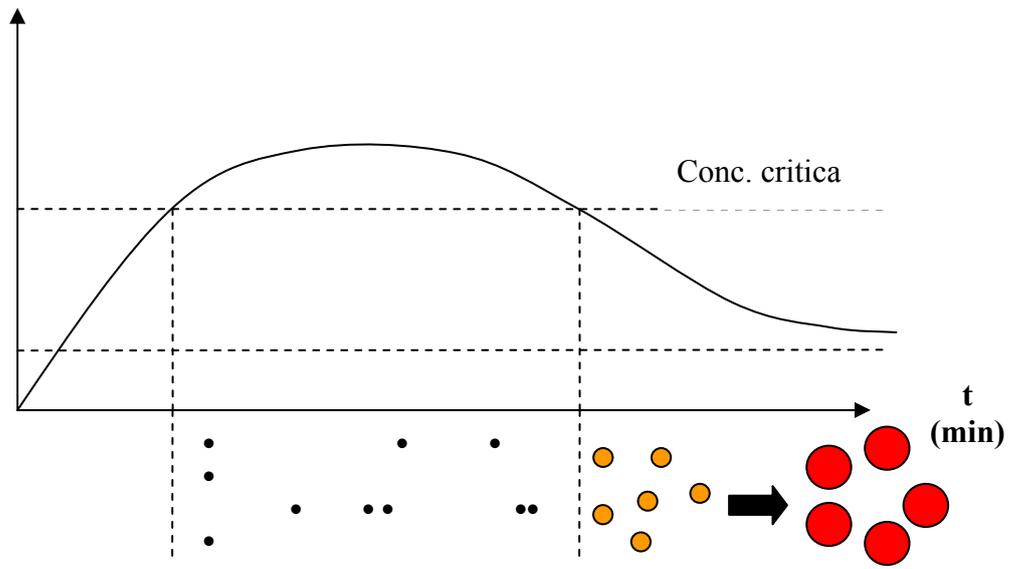


Figura 7.47 – Fasi di nucleazione e crescita delle particelle di rame

7.1.16 - Applicazione come inchiostro ceramico

Con le sospensioni preparate sono state eseguite prove applicative su supporti di gresporcellanato opportunamente smaltati, al fine di ottenere come prodotto finale una piastrella di colore rosso, dove il rame depositato è in forma metallica. E' stata utilizzata una tipologia di fritta ricca di ossidi alcalini e ritenuta compatibile con l'inchiostro applicato (tab. 7.20) [22].

% wt	F4	C1
SiO ₂	49,3	72,8
ZrO ₂	0,2	0,2
B ₂ O ₃	19,8	<0.1
Al ₂ O ₃	3,3	1,5
MgO	0,3	3,4
CaO	2,5	9,2
ZnO	6,0	<0.1
BaO	9,2	<0.1
PbO	0,8	<0.1
Li ₂ O	2,0	<0.1
Na ₂ O	5,1	11,8
K ₂ O	1,1	0,7

Figura 7.20 – Composizione delle fritte utilizzate

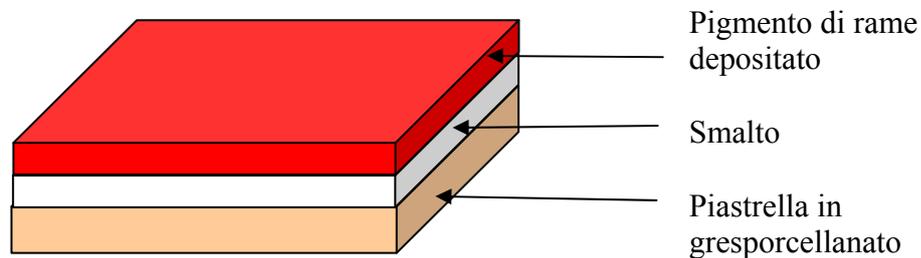


Figura 7.48 – Rappresentazione schematica di una piastrella nella quale sono posti uno strato di smalto e sopra uno di pigmento.

La piastrella decorata è stata sottoposta a tre diversi trattamenti termici.

- 1 Cottura in aria con permanenza a 800°C per 10 minuti, velocità di riscaldamento pari a 50 °C/minuto e raffreddamento all'aria.
- 2 Cottura in aria con permanenza a 550°C per 10 minuti, velocità di riscaldamento pari a 50°C/minuto e raffreddamento all'aria.
- 3 Cottura in atmosfera neutra/riducente con permanenza a 550°C per 10 minuti, velocità di riscaldamento pari a 50°C/minuto e raffreddamento all'aria. Per i primi 10 minuti si è insufflato nella camera di cottura Argon, e successivamente è stata iniettata una miscela di argon al 5% di idrogeno.

Nel caso del trattamento termico in aria a 800°C si è ottenuta una piastrella di colore verde, colore tipico del catione Cu^{2+} , caratterizzata dalla presenza di alcuni siti rossi, puntiformi, dove il rame è rimasto nella forma ridotta (fig. 7.49-1).

Abbassando la temperatura di cottura a 550°C, la superficie ottenuta è gialla, indice della solo parziale ossidazione del rame e della presenza di cuprite, Cu_2O (7.49-2) [30]. Nonostante il drastico abbassamento di temperatura il metallo viene parzialmente ossidato, a causa dell'atmosfera ossidante.

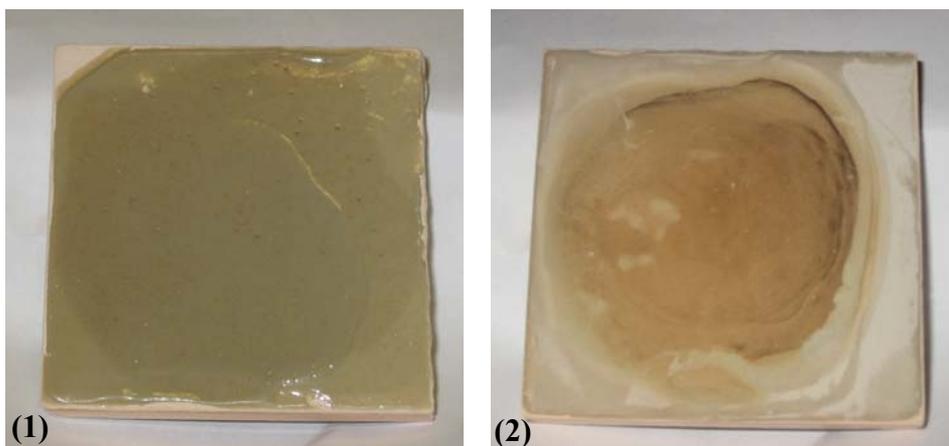


Figura 7.49 – Immagini di due piastrelle smaltate con fritta C1 trattate (1) a 800°C in aria e (2) a 550°C in aria.

Infine, sempre a 550°C, ma in atmosfera di cottura inerte/riducente, si è ottenuta una piastrella di colore rosso (figura 7.50), indice della presenza di rame in forma metallica e indicata in figura dalla banda corrispondente al Cu metallico, posizionata a 565 nm (figura 7.51).

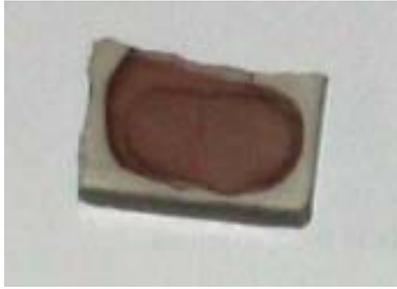


Figura 7.50 – Immagini della piastrella smaltata con frittata C1 e trattate a 550°C in atmosfera inerte/riducente.

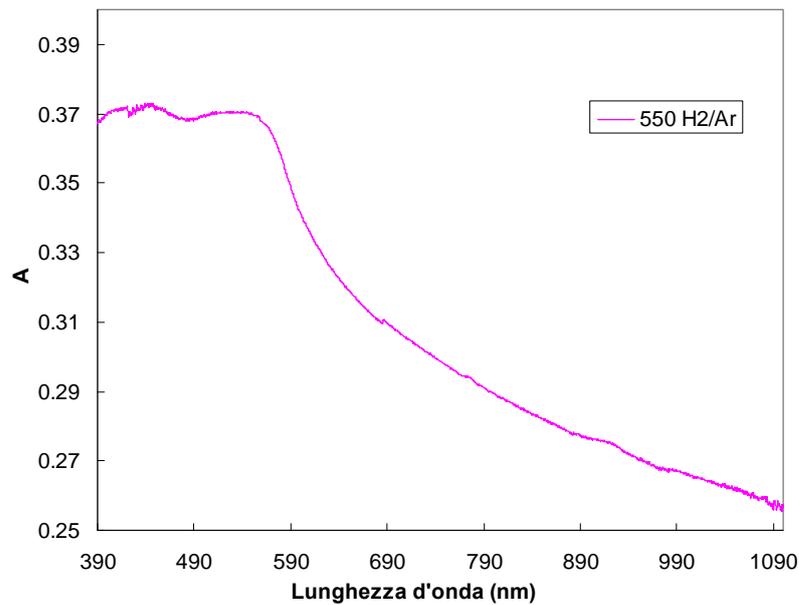


Figura 7.51 – Spettro di assorbimento della piastrella decorata con la sospensione di Cu nanoparticellare e trattata a 550°C in atmosfera inerte/riducente.

Come confermato dai dati di letteratura, infatti, la condizione ottimale per l'ottenimento del colore rosso, e quindi per mantenere il rame nel suo stato di ossidazione 0, è la cottura del materiale decorato a 550°C in atmosfera mista inerte/riducente.

Ne deriva che questo tipo di materiale può essere impiegato per la produzione di pezzi particolari, che richiedono un trattamento diverso da quello normalmente utilizzato nelle linee del processo ceramico.

7.1.17 - Conclusioni: sintesi di rame in polioli

Lo studio condotto in questa parte è stato finalizzato a ottimizzare i diversi parametri della sintesi in polioli, al fine di ottenere le caratteristiche migliori della sospensione di rame colloidale sia in termini di stabilità che di dimensioni particellari. Inoltre, sono stati individuati i vantaggi ottenibili dall'impiego del microonde, in un'ottica di scale up industriale.

Dallo studio è compreso che il processo di nucleazione e accrescimento del rame metallico può avvenire secondo tre situazioni limite, in grado di descrivere tutte le condizioni sperimentali osservate nel corso dello sviluppo della sintesi.

Dall'analisi dei dati di assorbimento UV-VIS si è valutato il fenomeno di risonanza plasmonica superficiale (SPR), tipico dei metalli nobili, ampiamente studiato in letteratura nei casi di Au e Ag, ma ancora poco sviluppato nel caso del rame.

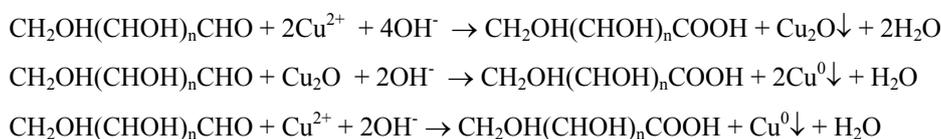
Dopo aver selezionato i campioni con una maggiore attività plasmonica è stato possibile verificare una correlazione di tipo lineare, tra la lunghezza d'onda di massimo assorbimento e le dimensioni medie delle particelle.

Concludendo, l'utilizzo del microonde in questo studio ha permesso l'impiego di una procedura di sintesi semplificata, più facilmente applicabile a livello industriale (processo in continuo). Inoltre, le sospensioni così ottenute si sono dimostrate più stabili nel tempo.

7.2 - Sintesi in acqua

Nella prima parte dell'attività, visto l'ottimo potere chelante offerto dal glicole, si è proceduto ottimizzando la sintesi microonde assistita in polioli. In questa seconda fase, invece, si è sviluppata una sintesi metallo in ambiente acquoso, la stessa sintesi in acqua implementata per argento e oro. Si è scelto nuovamente questo tipo di sintesi, non solo per la versatilità e il basso impatto ambientale, ma anche per avere la possibilità di sintetizzare tre metalli isostrutturali mediante un'unica sintesi, ovviamente ottimizzata ad hoc per ciascuno. Questo rappresenta un importante vantaggio di processo nell'ottica di uno scale up industriale, inoltre ha permesso di sintetizzare nanosospensioni bimetalliche di tipo core-shell, delle tre composizioni Au-Ag, Cu-Au, Cu-Ag.

La sintesi prevede la reazione di riduzione del sale precursore, solfato di rame CuSO_4 , da parte del glucosio, in ambiente basico. Anche in questo caso, la base aggiunta è NaOH , l' OH^- riveste il ruolo di catalizzatore e permette, mediante addizione nucleofila sul glucosio di aumentare il suo potere riducente.



Come per l'argento, la reazione passa attraverso la formazione di Cu_2O (fig schema), con la differenza che in questo caso si tratta di un ossido stabile, quindi occorre trovare le condizioni sperimentali utili alla formazione del metallo, evitando quelle di stabilità termodinamica dell'ossido. In figura 7.52 si riporta uno schema della reazione di riduzione, che evidenzia il passaggio dalla fase ossido.

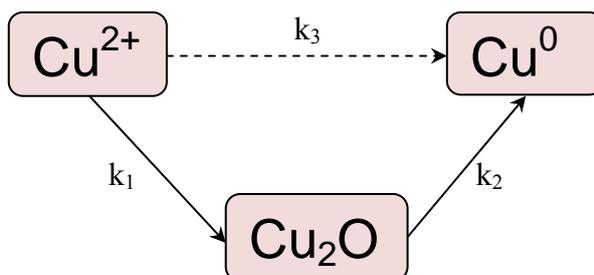


Figura 7.52 – Schema della reazione effettuata in presenza di glucosio e NaOH

La procedura di sintesi, descritta in dettaglio nel capitolo 4, prevede la preparazione di una soluzione acquosa dell'agente chelante (PVP k30) insieme al glucosio e all'NaOH. La soluzione dei reagenti viene scaldata fino alla temperatura di sintesi, alla quale si aggiunge la soluzione di precursore, CuSO₄.

Il sistema viene mantenuto in temperatura fino a fine reazione.

L'ottimizzazione della reazione ha visto la variazione di diversi parametri:

- rapporti stechiometrici nNaOH/nCu; nGluc/nCu;
- temperatura di reazione
- tempo di reazione

Per tutte le prove la concentrazione è stata mantenuta pari a 0,1%wt, e il rapporto R, unità ripetitive PVP/nCu pari a 15

7.2.1 - Test preliminari a bassa temperatura

L'individuazione dei rapporti stechiometrici è avvenuta mediante una fase di test preliminari effettuati a 40°C per 5 minuti su piastra, con quantitativi di prodotto limitati. La concentrazione di tutti i campioni è stata fissata a 0,1%wt di solido pari a 0,017 M di precursore aggiunto. La caratterizzazione mediante UV-VIS e DLS dei prodotti ottenuti ha permesso di scegliere i rapporti stechiometrici più promettenti per l'ottenimento della fase metallica. Nei test preliminari non si è utilizzato PVP, quindi in ogni caso si è ottenuto un precipitato già dopo sintesi.

n test	[Gluc]/[Cu ²⁺]	[NaOH]/[Cu ²⁺]	Ømedio (nm)	PDI	UV-Vis
1	10	6.1	412	0.37	solo Cu ₂ O
2	10	12.1	338	0.68	solo Cu ₂ O
3	10	18.2	359	0.53	solo Cu ₂ O
4	10	24.2	343	0.64	solo Cu ₂ O
5	3	18	630	0.48	solo Cu ₂ O
6	6.1	18	1108	0.52	solo Cu ₂ O
7	12.1	18	1119	0.49	solo Cu ₂ O
8	18.2	18	739	0.54	solo Cu ₂ O

Tabella 7.21 – Test preliminari effettuati sulla reazione di riduzione da glucosio in ambiente basico.

Dai dati riportati in tabella 7.21, si osserva che per tutte le prove, anche quelle ad alta concentrazione di glucosio e di NaOH, si è ottenuto solo Cu₂O, di colore rosso, rilevato dalla caratteristica banda di assorbimento UV-Vis a 500 nm. Questo ha dimostrato che la reazione condotta a 40°C, anche se in condizioni estreme di riducente e di catalizzatore, non permette di arrivare alla formazione di Cu metallico poiché passa attraverso Cu₂O, fase termodinamicamente stabile. I test sono stati effettuati prima mantenendo fisso il rapporto molare Gluc/metallo in largo eccesso, variando NaOH/metallo, e viceversa. Si è osservato in entrambi i casi che la velocità di reazione aumenta sia all'aumentare della concentrazione di NaOH che di riducente. Il diametro medio sembra diminuire per alte concentrazioni di NaOH, tuttavia non è possibile effettuare considerazione sulla misura di particle size, poiché in assenza di PVP si ha la formazione di un massiccio precipitato che sedimenta anche durante la misura al DLS.

7.2.2 - Ottimizzazione delle condizioni di sintesi

Si sono effettuate alcune sintesi al microonde, mantenendo fissa la concentrazione di solido allo 0.1%wt pari a 0.017 M di precursore aggiunto e il rapporto PVP/metallo fissato a 15. Si sono variati i rapporti molari, glucosio/Cu²⁺ e NaOH/Cu²⁺ e temperatura e tempo di sintesi (Tab. 7.22).

Campione	[Gluc]/[Cu ²⁺]	[NaOH]/[Cu ²⁺]	T	t
Cu06	1.1	2	70°C MW	45 min
Cu07	10	10	70°C MW	20 min
Cu09	12	18	70°C MW	10 min
Cu10	12	18	50°C MW	5 min
Cu11	12	18	90°C MW	1 min
Cu12	12	18	90°C MW	10 min
Cu13	12	18	50°C MW	10 min
Cu14	12	18	90°C MW	20 min
Cu15	12	18	90°C MW	30 min

Tabella 7.22 – Sintesi di rame in acqua effettuate al microonde

Tutte le sintesi di rame in acqua al momento effettuate mostrano precipitazione di solido entro le 24 ore. Questo perché il metallo tende a formare nuclei di dimensioni maggiori rispetto ad oro ed argento, fenomeno che avviene anche in glicole dove la stabilizzazione è favorita dal potere chelante del solvente. In acqua, ci si è focalizzati sull'ottenimento della fase metallica, senza al momento approfondire il problema della stabilizzazione.

Eccetto la sintesi di Cu06, condotta in microonde, in condizioni blande di riducente ed NaOH, ma per un tempo di reazione molto lungo, 45 min, gli altri campioni sono stati preparati ad elevate concentrazioni di NaOH e glucosio.

Confrontando i risultati dei campioni Cu06 e Cu07 (tab. 7.23), si può osservare che nonostante siano stati condotti in condizioni sperimentali diverse, ma alla stessa temperatura, Cu07 mostra la presenza di una piccola percentuale di Cu metallico, osservabile dall'UV-Vis (fig. 7.53) e dalle analisi XRD del precipitato (fig. 7.54), mentre Cu06 mostra all'UV-Vis solo l'assorbimento a 460 nm del Cu₂O. Questo dimostra che anche aumentando la temperatura e il metodo di riscaldamento, rispetto ai test preliminari, è necessario lavorare non solo in eccesso di riducente e catalizzatore, ma anche a temperature e tempi elevati.

Campione	[Gluc]/[Cu ²⁺]	[NaOH]/[Cu ²⁺]	T(°C)	Tempo (min)	UV-Vis	Ømedio (nm)
Cu06	1.1	2	70°C MW	45 min	460	2034
Cu07	10	10	70°C MW	20 min	584	1281

Tabella 7.23 – Confronto tra i campioni Cu06 e Cu07 ottenuti in condizioni diverse.

Gli assorbimenti plasmonici di questi campioni sono poco intensi e definiti, a causa della precipitazione della fase solida, infatti restano in sospensione solo poche particelle in grado di generare risonanza plasmonica superficiale.

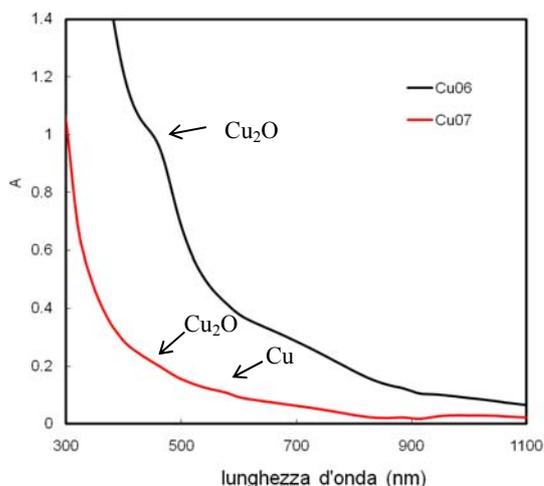


Figura 7.53 – Spettri di assorbimento dei campioni Cu06 e Cu07.

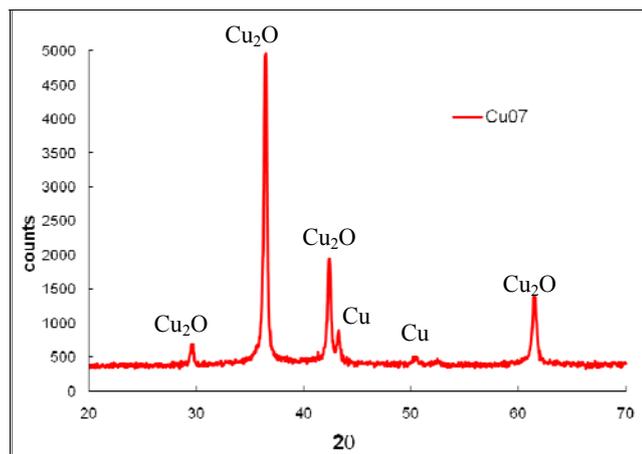


Figura 7.54 – Spettro di diffrazione XRD del campione Cu07.

7.2.2.1 - Influenza della temperatura di sintesi

Sulla base di questi primi risultati, si è poi scelto di lavorare in condizioni di eccesso di riducente e catalizzatore, con rapporti stechiometrici fissati pari a:

$$n\text{NaOH}/n\text{Cu} = 18$$

$$n\text{Gluc}/n\text{Cu} = 12$$

Si riportano in tabella 7.24 i campioni sintetizzati al microonde a temperatura variabile, mantenendo costante il tempo di reazione (10 minuti).

Campione	[Gluc]/[Cu ²⁺]	[NaOH]/[Cu ²⁺]	T(°C)	Tempo (min)	XRD* (Cu%wt)	Ømedio (nm)
Cu13	12	18	50°C	10	0	2818
Cu09	12	18	70°C	10	49	154
Cu12	12	18	90°C	10	61	288

Tabella 7.24 – Campioni sintetizzati a diverse temperature nelle stesse condizioni. La percentuale di fase metallica formata è stata calcolata mediante metodo RIR.

Dalle analisi XRD effettuate sulle fasi ottenuti emerge chiaramente che aumentando la temperatura di sintesi aumenta progressivamente la quantità di Cu metallico, a scapito di Cu₂O (fig. 7.55). Le dimensioni sembrano molto maggiori per il campione Cu13, è possibile infatti che l'ossido tenda ad avere dimensioni maggiori. Dagli spettri di assorbimento UV-Vis raccolti per il campione sintetizzato a 70°C (Cu09) (fig. 7.56), a 5 minuti di reazione si osservano le bande di entrambi i composti Cu e Cu₂O appena accennate, a causa delle grandi dimensioni delle particelle, mentre dopo 10 minuti appare solo il flesso relativo al metallo.

Questa è un'ulteriore conferma che la conversione dell'ossido, fase stabile, a metallo, richiede alte temperature e lunghi tempi di reazione.

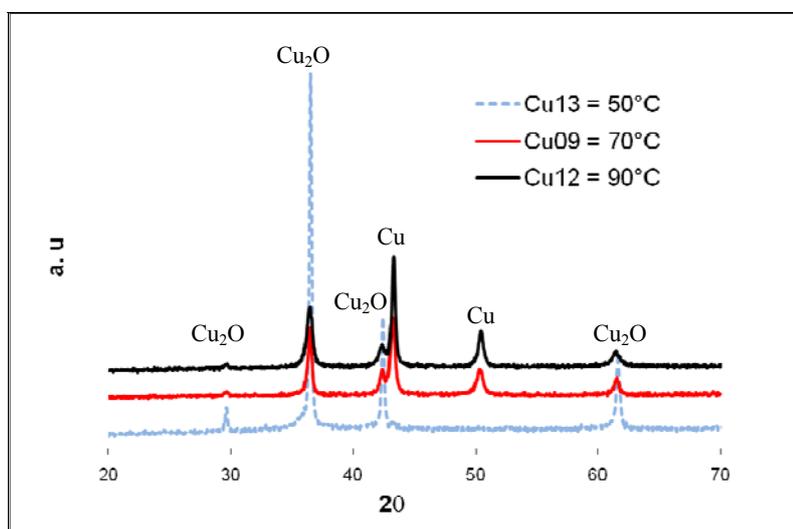


Figura 7.55– Analisi XRD dei campioni sintetizzati per a temperature crescenti, e tempo di reazione 10 minuti.

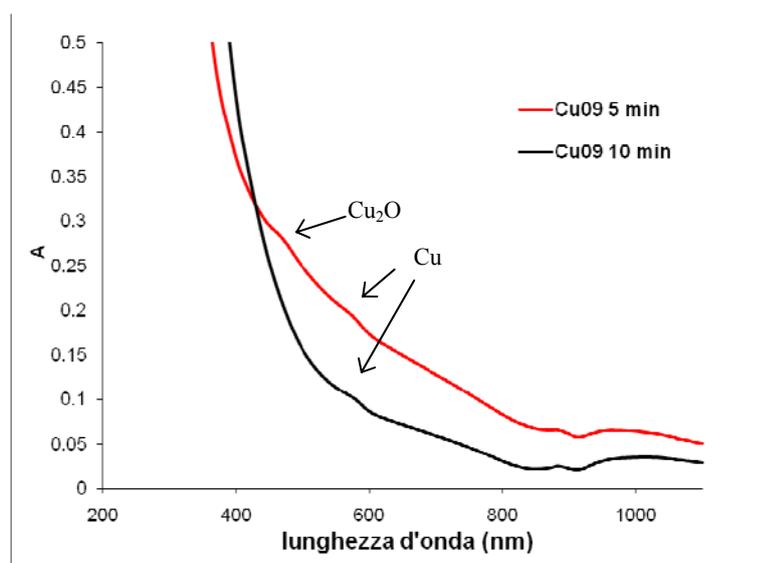


Figura 7.56 – Spettri di assorbimento UV-Vis del campione Cu09 sintetizzato per tempi diversi: 5 e 10 minuti; $T = 90^{\circ}\text{C}$

7.2.2.2 - Influenza del tempo di sintesi

L'influenza del tempo di sintesi sulla reazione è stata verificata sintetizzando diversi campioni alla massima temperatura provata, 90°C, per tempi diversi. Le condizioni di concentrazione di reagenti (NaOH, glucosio e PVP) e di precursore sono state mantenute costanti.

Campione	[Gluc]/[Cu ²⁺]	[NaOH]/[Cu ²⁺]	T(°C)	Tempo (min)	XRD* (Cu%wt)	Ømedio (nm)	PDI
Cu11	12	18	90	1	9	258	0.77
Cu12	12	18	90	10	61	288	0.32
Cu14	12	18	90	20	89	242	0.28
Cu15	12	18	90	30	100	275	0.31

Tabella 7.25 – Caratteristiche delle sintesi effettuate con tempi di reazione diversi. La percentuale di fase metallica formata è stata calcolata mediante metodo RIR.

Dai dati in tabella 7.25 emerge che, per promuovere la reazione di riduzione fino alla formazione della sola fase metallica, è necessario lavorare ad alta temperatura (90°C) per lunghi tempi di reazione (30 minuti). Come si osserva dagli spettri di assorbimento UV-Vis e dai diffrattogrammi XRD, nel campione Cu15 si raggiunge il 100%wt di fase metallica. La banda plasmonica posizionata a 590 nm, tipica del rame nanoparticellare si osserva già a partire dal campione sintetizzato a 90°C per 1 minuto (Cu11), ma risulta sempre più definito aumentando il tempo di reazione (fig. 7.57). In figura 7.58, inoltre, si osservano le analisi XRD dove emerge chiaramente l'aumento della fase metallica con il tempo di permanenza a 90°C.

Le dimensioni delle particelle sono in tutti i casi molto elevate (250 nm) con PDI abbastanza bassi, eccetto per il campione Cu11, formato prevalentemente da Cu₂O, fase che nuclea probabilmente con dimensioni maggiori.

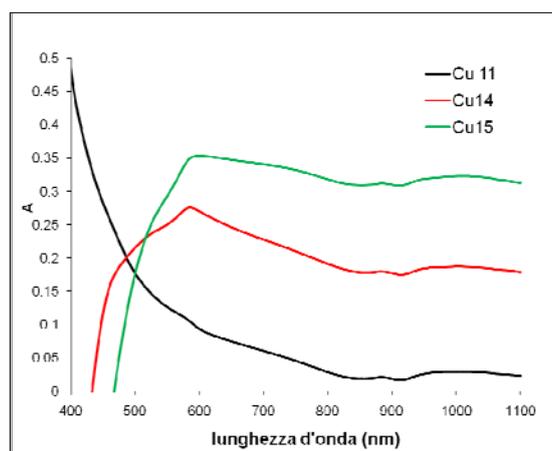


Figura 7.57 – Effetto del tempo di reazione sugli spettri di assorbimento UV-Vis. Cu11 (1 minuto), Cu 14 (20 minuti), Cu 15 (30 minuti).

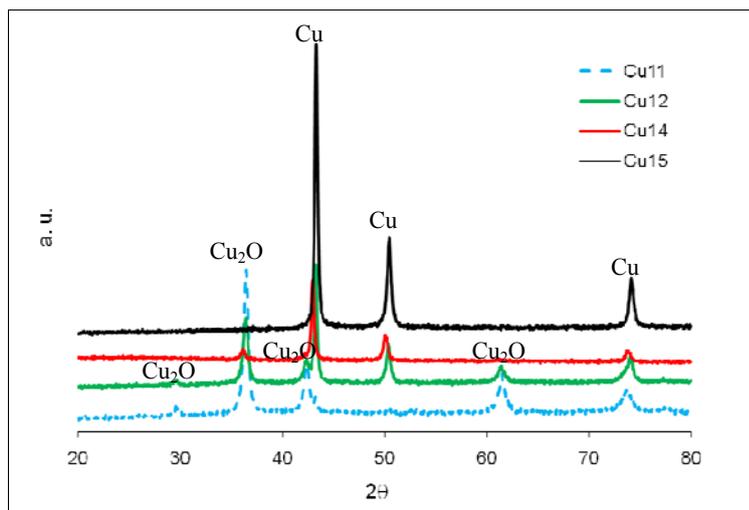
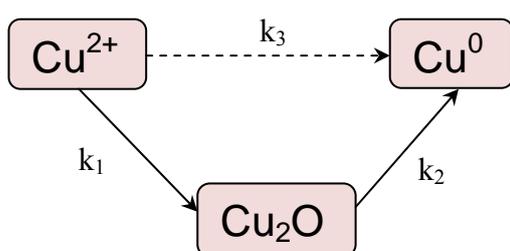


Figura 7.58 – Effetto del tempo di sintesi sulle fasi cristallografiche formate. Cu11 (1 minuto), Cu12 (10 minuti), Cu14 (20 minuti), Cu15 (30 minuti).

7.2.3 - Conclusioni: sintesi di rame in acqua

In questa parte del lavoro si è sviluppata una sintesi di rame nanoparticellare in acqua, utilizzando glucosio come riducente e NaOH come catalizzatore. Nel caso specifico ci si è focalizzati sull'ottenimento della fase metallica, cercando di minimizzare la formazione di l'ossido di rame monovalente (Cu_2O), fase stabile, favorita per basse concentrazioni di riducente, di catalizzatore, a basse temperature e per brevi tempi di reazione. La formazione del metallo, al contrario, è favorita ad elevate temperature di sintesi e per lunghi tempi di reazione.



k_1 è favorita a bassa temperatura e per brevi tempi di reazione

k_2 è favorita ad alta temperatura e per lunghi tempi di reazione

Figura 7.59 – Schema della reazione sviluppata. La formazione del metallo è favorita per alte temperature e lunghi tempi di reazione

Le sospensioni ottenute con un rapporto PVP/metallo=15, al momento, non sono stabili, poiché non si è ancora lavorato sull'ottimizzazione della stabilità colloidale, attività che verrà affrontata in un secondo momento. Risulta comunque molto interessante avere identificato le condizioni per ottenere fasi diverse mediante l'opportuna variazione dei parametri di sintesi, infatti lo stesso ossido Cu_2O è un materiale con innumerevoli applicazioni in diversi settori.

Bibliografia del Capitolo 7:

- 1) N A Dhas, C P Raj, A Gadenken, Chem Mater 10 (1998) 1446
- 2) G Vitulli et al Chem Mater 14 (2002) 1183.
- 3) H.H Huang et al Langmuir 13 (1997) 172.
- 4) Z Liu, Y Bando Adv Mater 15 (2002) 303.
- 5) M S Liu, M Ching-Cheng, C Y Tsai, C C Wang Int Jour Heat Mass Transf 49 (2006) 3028.
- 6) C Kelechi et al Langmuir 24 (2008) 4340.
- 7) Y K Kim et al J Phys Chem B 110 (2006) 24923.
- 8) I Prakash, P Muralidharan, N Nallamuthu M Venkateswarlu, N Satynarayana, Mat Res Bull 42 (2007) 1619.
- 9) M Yin et al J Am Ceram Soc 127 (2005) 9506
- 10) F Luo et al Jour Crystal Growth 285 (2005) 534
- 11) A. Inoue, B.L. Shen, J. Mater. Res. 18 (2003) 2799
- 12) S. Krongelb, L.T. Romankiw, J.A. Tornello, IBM J. Res. Dev. 42 (1998) 575.
- 13) T. Mitsuyu, O. Yamakazi, K. Ohji, K. Wasa, Ferroelectrics 42 (1982) 233
- 14) Y. Jiang, S. Decker, C. Mohs, K.J. Klabunde, J. Catal. 180 (1998) 24.
- 15) U. Bjoerksten, J. Moser, M. Graetze, Chem. Mater. 6 (1994) 858.
- 16) J. Tamaki, K. Shimano, Y. Yamada, Y. Yamamoto, N. Miura, N. Yamazoe, Sens. Actuators B 49 (1998) 121
- 17) M.M. Viitanen, W.P.A. Jansen, R.G. van Welzenis, H.H. Brongersma, D.S. Brands, E.K. Poels, A. Blik, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 6025.
- 18) W.P. Dow, T.J. Huang, J. Catal. 160 (1996) 171
- 19) H Xu, W Wang, Angew Chem 119 (2007) 1511
- 20) K Kima, J Y Jungb, Y T Kangb, Intern Journ Refrigerat 30 (2007) 50
- 21) J Garg et al Journ Appl Phys 103 (2008) 74301

- 22) T Pradell, J Molera, C Bayés, P. Roura, Appl. Phys. A 83 (2006) 203
- 23) D Henry, Schreiber, M. A Stone, A M. Swink Jour Non-Cryst Solids 352 (2006) 534
- 24) C. Feldmann and H.O. Jungk, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 359.
- 25) Y. Zhao, J. Zhu, J. Hong, N. Bian, H. Chen, Eur. J. Inorg. Chem (2004) 4072.
- 26) Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z. Li, Y. Xia, Langmuir 22 (2006) 8563.
- 27) M. Tsuji, M. Hashimoto, Y. Nishizawa, M. Kubokawa, T. Tsuji, Chem. Eur. J, 11 (2005) 440
- 28) P. Mulvaney, Langmuir 12 (1996) 788.
- 29) B. K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J.S. Kim, J. Coll. Interf. Sci. 311 (2007) 417.
- 30) J. Molera, C. Bayés, P. Roura, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 2245.

CONCLUSIONI

L'attività svolta è stata finalizzata allo sviluppo di sintesi di sospensioni di nanoparticelle di metalli nobili: oro, argento e rame, materiali caratterizzati da una spiccata versatilità, tale per cui possono trovare applicazione in diversi settori (antibatterici, lubrificanti, nanofluidi termici, inchiostri ceramici, catalizzatori, biomarker di cellule tumorali). Il lavoro, svolto in collaborazione con il centro di ricerca e sviluppo di un'azienda italiana, è stato focalizzato sull'ottimizzazione delle sintesi, considerando anche un'ottica di trasferimento industriale dei processi. In particolare, si sono sviluppati con successo, processi semplici, versatili, a basso impatto ambientale, ad alta resa e in grado di fornire sospensioni stabili nel tempo con buone proprietà dimensionali, ottiche e più concentrate (spesso di diversi ordini di grandezza) rispetto ai dati disponibili in letteratura.

Per ciascun metallo sono state implementate due tipologie di sintesi: sintesi in polioli e sintesi in acqua, entrambe ottimizzate mediante riscaldamento a microonde.

Per ogni processo si sono individuati i parametri di sintesi utili all'ottimizzazione delle sospensioni, cercando di comprendere i fenomeni chimico-fisici coinvolti nei sistemi studiati. Ad esempio, si è approfondito lo studio delle peculiari proprietà ottiche dei colloidali metallici, nel tentativo di correlarle con dimensioni e forma delle nanoparticelle in sospensione. Inoltre, premesso che le reazioni sviluppate prevedono la formazione di nanoparticelle metalliche in seno ad un solvente, per riduzione di sali precursori, si è compresa l'importanza del processo di nucleazione-accrescimento, strettamente correlato e controllato dai parametri di sintesi. Infatti, solo le condizioni sperimentali in grado di assicurare l'equilibrio tra nucleazione e accrescimento, hanno permesso di ottenere sols con piccole dimensioni particellari e buona stabilità nel tempo.

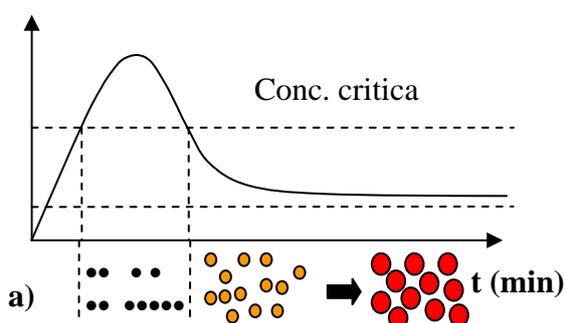
Il fenomeno di nucleazione e accrescimento può essere sintetizzato in tre situazioni limite, in grado di descrivere le varie condizioni sperimentali osservate nel corso dell'attività. Secondo i modelli schematizzati in figura 1, si ha nucleazione quando la concentrazione del metallo (ottenuto per riduzione del precursore) supera il valore critico, quindi segue la successiva fase di

CONCLUSIONI

accrescimento dei nuclei, in cui la concentrazione di metallo ridotto decresce progressivamente.

Il primo modello (fig - a) rappresenta le condizioni di sintesi ottimizzate sia in termini di processo che di condizioni sperimentali, in grado di promuovere dimensioni moderate e bassa polidispersione. E' presente un solo step di nucleazione, con una buona velocità di riduzione/nucleazione, in grado quindi di generare molti nuclei primari, che, nello step successivo accrescono moderatamente.

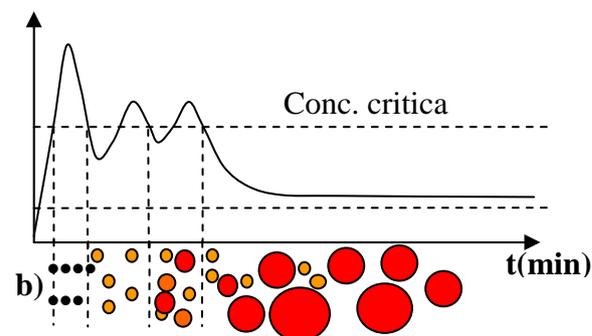
Conc. Me^0



Condizioni sperimentali corrispondenti:

- quantità di riducente e/o di catalizzatore ottimale
- temperature di reazione ottimale;
- tempo di reazione ottimale
- concentrazione di metallo ottimale
- iniezione in temperatura di riducente prima di precursore

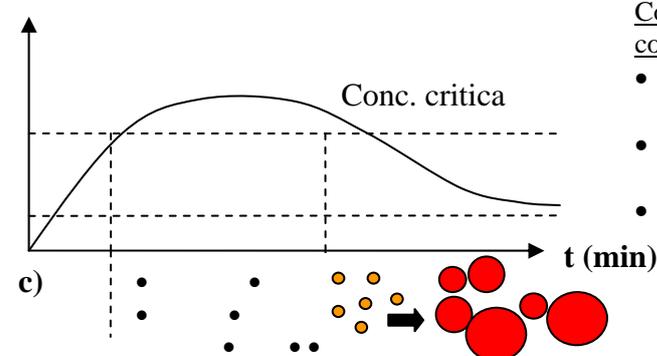
Conc. Me^0



Condizioni sperimentali corrispondenti:

- largo eccesso di riducente e/o catalizzatore;
- elevate temperature di reazione;
- concentrazione di precursore troppo elevata rispetto agli altri reagenti

Conc. Me^0



Condizioni sperimentali corrispondenti:

- quantità di riducente e/o di catalizzatore insufficiente;
- temperatura di reazione troppo bassa
- iniezione in temperatura di precursore prima di riducente

Figura 1 – Processi di nucleazione e accrescimento delle nanoparticelle metalliche sintetizzate

Nella situazione schematizzata nel grafico (fig. 1-b), si generano particelle di dimensioni superiori alle precedenti. In questo caso la nucleazione avviene in più riprese. Tale condizione si verifica quando le velocità di riduzione/nucleazione sono molto elevate. Infatti inizialmente, a causa dell'alta temperatura o dell'eccesso di riducente e/o di catalizzatore, si ha la formazione istantanea di numerosi nuclei, che non accrescono tutti insieme, ma vengono in parte riportati in soluzione. Tali fenomeni di ridissoluzione causano un aumento della concentrazione di metallo ridotto e una successiva nuova nucleazione. Il susseguirsi di nucleazioni si verifica anche nel caso di concentrazione di precursore troppo elevata rispetto agli altri reagenti, così che la nucleazione in un solo step non è possibile.

Inoltre, l'ultima condizione (fig 1-c) si riferisce ai casi in cui la cinetica di riduzione e nucleazione è così lenta da formare pochi nuclei primari che accrescono progressivamente fino al termine della reazione, generando particelle di grandi dimensioni. Le condizioni sperimentali descritte da questo modello sono quelle associate ad una temperatura di reazione troppo bassa e ad una quantità di riducente e/o catalizzatore insufficiente.

Tra le variabili modificate sono stati esplorati anche parametri di processo, come l'ordine o la temperatura di addizione dei reagenti (riducente e precursore). In generale si è osservato che la variazione di questi parametri, alterando probabilmente il decorso delle reazioni e gli equilibri in gioco, induce sempre cambiamenti nella distribuzione granulometrica finale, talvolta nella stabilità nel tempo o nella morfologia delle particelle. Generalmente queste variazioni hanno prodotto effetti diversi se effettuati con riscaldamento tradizionale o microonde, rimarcando sempre le differenze tra i due sistemi. Per tutti i metalli e i metodi di riscaldamento utilizzati, invece, è stato confermato il vantaggio di aggiungere il precursore metallico ad un ambiente riducente, in questo modo, infatti, viene favorita la nucleazione rispetto alla fase di accrescimento, e si favoriscono le condizioni ideali schematizzate in figura 1a.

Da quanto osservato si deduce come singole variazioni di sintesi o processo possano alterare gli equilibri di riduzione-nucleazione-accrescimento, e si comprende l'importanza di poter controllare al meglio tali fenomeni. Considerando le elevate velocità con cui decorrono le reazioni sviluppate, si è

CONCLUSIONI

rivelato fondamentale lavorare in un ambiente il più possibile uniforme, per questo l'utilizzo del microonde, in grado di riscaldare in maniera omogenea e repentina tutto il volume di reazione è stato essenziale per l'ottimizzazione delle sintesi. Inoltre, anche la possibilità di generare zone puntuali più calde (hot spots) è stata utile all'ottenimento di particolari effetti sulla morfologia delle particelle, evidenziata soprattutto nei sols di oro.

Allo stesso modo, l'impiego del riscaldamento dielettrico su scala industriale, ha limitato i problemi durante la fase di scale up, poiché il microonde permette di evitare le problematiche tipiche del riscaldamento tradizionale di grandi volumi, connesse alla formazione di gradienti di temperatura. Queste dinamiche hanno permesso, grazie alla collaborazione con l'azienda partner, di massimizzare l'efficienza dei processi (process intensification), anche mediante l'utilizzo di un microonde industriale in flusso continuo (schema in figura 2), in grado di produrre grandi volumi di sospensioni nanoparticellari, pur trattandosi di un impianto di dimensioni e consumi comparabili a quelle del forno di laboratorio.

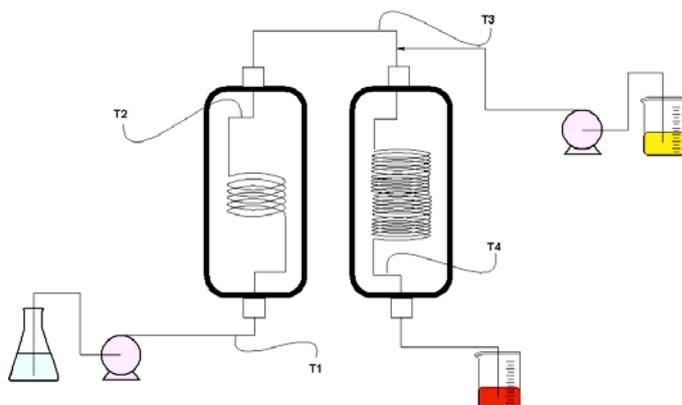


Figura 2 – Schema dell'impianto a microonde in flusso utilizzato per il trasferimento industriale.

L'ottimizzazione dei processi è avvenuta mediante il costante feedback tra caratterizzazione e parametri di sintesi. Prima tra tutte, la determinazione delle dimensioni delle nanoparticelle e della loro distribuzione. A questo scopo si sono impiegati due tecniche diverse, dynamic light scattering (DLS) e analisi al microscopio elettronico STEM. La prima, effettuata su tutti i campioni fornisce la misura del diametro idrodinamico, comprendente la sfera di coordinazione della particella. Questa misura mostra, come atteso, un valore medio sempre più elevato

rispetto ai valori determinati mediante analisi STEM. Tuttavia si è osservato che entrambe le misure rispettano gli stessi andamenti per valore medio e dispersione. Entrambi i solventi impiegati (acqua e dietilenglicole) hanno permesso di ottenere sols metallici con ottime caratteristiche dimensionali e di stabilità nel tempo. Il solvente glicolico ha confermato, la sua peculiarità chelante agevolando la stabilità dei metalli, più difficile nelle sintesi in acqua, soprattutto nel caso del rame.

Per tutti i metalli è stata implementata la medesima sintesi in acqua, ottimizzata poi ad hoc per ciascuno. Questo ha permesso di proseguire l'attività con lo sviluppo, attualmente in corso, dei sols bimetallici Au-Ag, Ag-Cu. Le sintesi in acqua sono in tutti i casi accomunate dal passaggio da uno stadio intermedio che comporta la formazione dell'ossido metallico. Per Au e Ag questa specie è instabile e si trasforma subito nei rispettivi metalli, ma nel caso del rame è stabile e per blande condizioni riducenti precipita. Questo passaggio intermedio, rende da un lato molto più problematica la fase di stabilizzazione del rame in acqua, ma dall'altro permette di ottenere una fase pura di Cu₂O nanometrica, variando ad hoc le condizioni sperimentali.

Infine, la sintesi in acqua dell'argento è stata ottimizzata nei parametri stechiometrici e di processo e ha permesso di ottenere sospensioni con alte concentrazioni di solido (fino al 4%wt), caratteristiche dimensionali e ottiche ottime e stabilità nel tempo superiore a 9 mesi. Gli importanti risultati conseguiti hanno portato alla deposizione di un brevetto sulla sintesi [1]. Le caratteristiche ottenute, unite alla bassa tossicità rendono il prodotto promettente per essere impiegato come antibatterico.

Concludendo, l'estrema versatilità delle sintesi implementate nel corso dell'attività, unite alle molteplici applicazioni dei sols metallici ottenuti e alle diverse tematiche di ricerca già affrontate dall'azienda partner, hanno aperto, per ciascun materiale, numerose possibilità di sviluppo, che rappresentano il futuro dell'attività finora svolta. I risultati ottenuti da questo studio, infatti, hanno permesso di individuare le criticità e le dinamiche chimico-fisiche coinvolte nei processi studiati, conoscenze utilizzate in questi anni per l'ottimizzazione delle sintesi e per il loro trasferimento su scala industriale, ma che saranno fondamentali punti di partenza per permettere l'applicazione delle sospensioni ottenute in diverse aree.

CONCLUSIONI

Al momento, conclusa la fase di sviluppo delle sintesi, si è appena iniziata l'attività di caratterizzazione applicativa di alcune sospensioni. Si stanno valutando le proprietà antibatteriche dell'argento, l'applicabilità del rame come nanofluido refrigerante e come nanofluido lubrificante nei motori a scoppio. L'Au e l'Ag, già applicati efficacemente come inchiostri ceramici nanometrici per tecnologia ink-jet printing, verranno valutati come catalizzatori, sia supportati su nanopolveri ceramiche, sia nei sols bimetallici core-shell (Au-Ag, Au-Cu, Ag-Cu) in corso di ottimizzazione. Infine, la possibilità offerta dal microonde, di migliorare il controllo morfologico delle nanoparticelle, permetterà anche di valutare eventuali applicazioni dei sols acquosi di Au e Ag nel campo biomedicale.

- 1) M. Blosi, S. Albonetti, M. Dondi, G. Baldi, A. Barzanti "Processo per la preparazione di sospensioni stabili di nanoparticelle metalliche e sospensioni colloidali stabili così ottenute", Brevetto Italiano FI2009A000034 (depositato il 2 Marzo 2009), Assigned to Colorobbia Italia SpA

Ringraziamenti

Arrivata. Ancora con il fiatone, trafelata dall'ultima corsa sono finalmente arrivata. Eccomi giunta alla fine di un'altra tappa, che pareva tanto lunga all'inizio, ma che poi ha ingranato la marcia ed è scivolata via veloce. Eccomi giunta nell'unica pagina in cui non scriverò la parola "nano" per più di una volta, ma ripeterò solo GRAZIE. Grazie a tutte quelle persone che in questi tre anni, da vicino o da lontano, mi hanno aiutato, lasciandomi sempre qualcosa di loro.

Ringrazio i direttori dell'ISTEC Dott. Gian Nicola Babini e Dott. Goffredo De Portu, per aver permesso lo svolgimento della mia attività.

Ringrazio Michele (Dott. Michele Dondi) per avermi supportato con pazienza e disponibilità, grazie perché nel suo ufficio ho sempre trovato consigli saggi e preziosi, grazie per l'umanità e la fiducia dimostratami. Ringrazio Stefania, sempre disponibile fino all'ultimo, per la sua passione, la sua energia, i suoi incoraggiamenti tanto utili, soprattutto in certi momenti, la ringrazio per aver creduto in me e avermi sostenuto in ogni momento con forza e determinazione.

Ringrazio Anna perché con solare entusiasmo mi ha insegnato a muovere i primi passi in questo mondo di "inventori" e spero potremo presto lavorare di nuovo insieme. Ringrazio l'Ale per il prezioso supporto morale nelle chiacchierate delle 18.30, per la sua costante disponibilità e per la grinta che ogni giorno mette in quello che fa e trasmette agli altri.

Ringrazio Laura, perché ormai da una vita è lì, pronta ad ascoltarmi, ad offrire un aiuto, un consiglio o un punto di vista spesso più realistico del mio. La ringrazio per i numerosi viaggi condivisi e per le pause pranzo a base di crackers, che continueremo a mangiare nonostante i commenti altrui. Infine, la ringrazio per avere dimostrato tanta forza in tutto e molto altro ancora.

Ringrazio Selanna, altra assidua frequentatrice delle poche pause pranzo all'ISTEC, preziosa interlocutrice e tenera amica disponibile in ogni momento,

Ringrazio tutti i ragazzi passati dal 738: Elisa, Federica, persone meravigliose, poi Patrizia, Chiara, Alessio, Marcelo e Isabella.

Ringrazio Christian per avermi fatto capire per la prima volta quanto sia difficile, ma al tempo stesso emozionante insegnare agli altri e insieme a lui tutti i nuovi e volenterosi giovani: Francesco, Alex e Angela.

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio tutte le persone dell'ISTEC che in qualche modo mi hanno aiutato, anche solo con un sorriso, a trascorrere serenamente questi anni: Guia, Claudio, Davide, Laura, Marina, Cesare, Paola, Andreana, Monica e Simone.

Ringrazio Giovanni Baldi e tutti i ragazzi della Colorobbia per questi anni di collaborazione e per la loro disponibilità.

Ringrazio tutte le mie amiche per gli ormai storici apertivi, che continuo ad adorare nonostante sia astemia.

Poi ringrazio la mia grande famiglia, sempre più numerosa, rumorosa, ma ogni giorno più bella e presente. In particolare ringrazio i miei genitori per ogni giorno e ogni pensiero che mi hanno dedicato, so che tra qualche mese mi mancheranno tanto, soprattutto nelle cene passate a raccontare la giornata.

Infine, ringrazio Lorenzo, la persona a cui da tre anni dedico ogni giorno e che mi dà la forza per andare avanti. Non esistono parole per questo grazie, troppo grande, troppo importante per essere scritto, troppo unico per essere tradotto e letto da tante, troppe persone. Grazie Lorenzo, non vedo l'ora che arrivi giugno!