

La preparazione dei materiali nanometrici

Loro applicazioni industriali

di Giovanni Baldi

I materiali nanometrici con le loro peculiari caratteristiche chimico-fisiche possono rappresentare una delle chiavi dello sviluppo di materiali innovativi e di nuovi settori produttivi. La ricerca industriale e quella accademica devono collaborare per sviluppare un know-how tecnologico in grado di rendere il sistema industriale italiano competitivo in un mercato sempre più globalizzato. Anche le Istituzioni tuttavia devono fare la loro parte garantendo maggiori risorse per la ricerca.

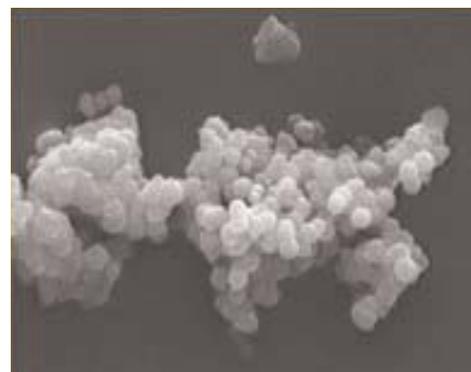


Figura 1 - Immagine FEG (Field Emission Gun) di particelle di CoAl_2O_4 deposte su stub, la dimensione media è di 70 nm

In questi ultimi anni si parla molto di materiali nanometrici o nanostrutturati. Sono in corso molte ricerche nel mondo sulla sintesi e applicazione di questi materiali nei più svariati campi della scienza dei materiali. Gruppi appartenenti alla ricerca accademica ed industriale hanno sviluppato una serie di metodi di preparazione e di applicazione delle nanoparticelle con una filosofia di approccio realmente multidisciplinare.

Si possono definire i nanomateriali come nanoparticelle o materiali nanostrutturati con dimensioni dell'ordine dei 10^{-9} metri caratterizzati da alta attività chimica e grande superficie specifica. Queste peculiari caratteristiche chimico-fisiche inducono alla ricerca di materiali con nuove proprietà ottiche, magnetiche e strutturali. Come è già stato ricordato [1] l'utilizzo dei nanomateriali può rappresentare un passo in avanti nella formulazione di prodotti con caratteristiche innovative nell'industria ceramica, dei cementi, dei polimeri, della catalisi, della cosmesi e dei prodotti per l'igiene della casa.

Un caso a parte è costituito dall'utilizzo farmaceutico di questi materiali che potrà nel giro di qualche anno portare allo sviluppo di prodotti per l'imaging ed il drug delivering. A questo scenario, che si potrebbe definire come il primo stadio dell'applicazione industriale delle nanoparticelle, in un futuro che si spera il più vicino possibile, potrebbe seguire quello della produzione di dispositivi in scala molecolare e di materiali con un'organizzazione supramolecolare.

La sintesi dei materiali nanometrici

Il laboratorio di Ricerca Avanzata del Gruppo Colorobbia ha iniziato nel 2001 un progetto per la sintesi di nanoparticelle inorganiche e per la loro applicazione nello sviluppo di nuovi materiali. Sono state sviscerate molte tecniche di preparazione di questi sistemi, tra cui l'idrolisi forzata ad alta temperatura in presenza di un solvente alto bollente, generalmente un

polietilenglicol [2, 3]. Questa sintesi permette un controllo sulle dimensioni finali delle particelle e di ottenere una sospensione disaggregata pronta per la successiva fase di applicazione industriale. L'aggiunta di precursori metallici e di una controllata quantità di acqua ad un solvente con alto punto di ebollizione permette la nucleazione e il successivo accrescimento. Controllando le modalità di aggiunta dei precursori e le temperature del processo si può ottenere un'ampia serie di metalli e di ossidi. Essi possono essere divisi in due classi principali: materiali trasparenti con caratteristiche funzionali come TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, SiO_2 e nanoparticelle con comportamento cromogeno; tra queste sono stati ottenuti spinelli del tipo CoAl_2O_4 blu, $(\text{Co,Mn})(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_4$ marroni e neri, titanati come $(\text{Ti,Sb,Cr})\text{O}_2$ e metalli Pt^0 (nero) and Au^0 (rosso). Un altro aspetto che rende queste sintesi molto interessanti dal punto di vista industriale risiede nel fatto che le sospensioni ottenute presentano una concentrazione di nanoparticelle fino al 20% in peso.

Una sintesi che si è rivelata adatta nello sviluppo dei materiali nanoparticellari è quella che fa uso di microemulsioni [4]: partendo da un'emulsione inversa acqua in olio stabilizzata con tensioattivi, si ottiene una dispersione di nanogocce dall'aspetto trasparente; successivamente un'idrolisi controllata può essere indotta nella fase acquosa con un effetto "gabbia" che limita la dimensione delle particelle e riduce il rischio di aggregazione. Il risultato finale dipende da due fattori: la scelta del tipo di emulsione e la scelta della composizione della microemulsione nel diagramma ternario acqua-tensioattivo-olio.

Un sistema molto studiato [5] è quello formato dal tensioattivo anionico Aerosol-OT (sodio bis(2-etilil)) da acqua ed isoottano: a seconda della composizione scelta nel diagramma ternario si possono ottenere strutture lamellari, esagonali o micelle disperse. Sospensioni di Au metallico possono essere ottenute per riduzione di HAuCl_4 utilizzando NaBH_4 come riducente; l'obiettivo della sintesi è la miscelazione della microemulsione a "micelle inverse" A contenente il sale di oro precursore con una microemulsione B contenente il riducente.

G. Baldi, Laboratorio di Ricerca Avanzata, Gruppo Colorobbia.
baldig@colorobbia.it

te, dopo uno stadio di agitazione meccanica si ottiene una sospensione colloidale rossa di particelle di Au⁰ con diametro particellare di circa 7-10 nM. Le applicazioni industriali di questi materiali possono essere molteplici; molti studi sono in corso da parte di numerosi gruppi nelle applicazioni optoelettroniche [6]. Noi abbiamo tentato di utilizzare le nanoparticelle nella qualificazione di materiali nei quali l'industria italiana ha sempre avuto un ruolo di preminenza, come i materiali ceramici, i materiali tessili, la cosmetica, i prodotti farmaceutici.

Utilizzo delle nanoparticelle nell'industria

L'utilizzo di materiali nanometrici nell'industria ceramica può rappresentare un importante vantaggio competitivo nei confronti della concorrenza mondiale per un settore che è ancora oggi leader mondiale con una quota di mercato superiore al 20%. La ricerca è condotta su tre linee principali: la sintesi ed applicazione di particelle per colorare i supporti ceramici, per aumentare le proprietà meccaniche delle superfici (durezza, resistenza al graffio ed all'usura) e per funzionalizzare le superfici stesse.

L'uso di nanoparticelle può dare molti vantaggi all'industria ceramica: innanzitutto è interessato solo un piccolo strato di supporto e ciò permette una riduzione dei costi, inoltre, a causa delle dimensioni ridotte, l'attività delle particelle è maggiore rispetto agli stessi materiali di dimensioni micrometriche.

Le dispersioni liquide di questi materiali possono essere utilizzate direttamente nelle più comuni applicazioni ceramiche ed anche in tecnologie all'avanguardia come l'applicazione ink-jet [7] su superfici ceramiche, una sorta di "stampa tipografica" in quadricromia del motivo decorativo. L'utilizzo di questo tipo di particelle impedisce l'otturazione e l'abrasione degli ugelli al contrario di materiali cristallini di maggiori dimensioni.

Dal punto di vista funzionale alcuni materiali preparati presentano interessanti proprietà, ad esempio il biossido di titanio è un semiconduttore che può essere attivato dalla luce soprattutto nelle frequenze dello spettro ultravioletto [8]: quando un fotone di energia $h\nu$ supera l'energia della banda proibita un elettrone e^- è promosso dalla banda di valenza a quella di conduzione producendo una buca (h^+). Queste coppie elettrone-buca possono prendere parte a reazioni chimiche che coinvolgono molecole. Ad esempio esse possono reagire con l'acqua producendo un radicale ossidrilico (Eq. 1) altamente reattivo e capace di ossidare la maggior parte dei contaminanti organici:



Anche l'ossigeno dell'ambiente agisce come accettore di elettroni formando lo ione superossido (Eq. 2) a sua volta altamente reattivo:



È evidente che se noi riusciamo a creare una superficie nanostrutturata su un supporto ceramico o su di un vetro otteniamo un materiale utilizzabile in ambienti come scuole, ospedali, ambienti domestici. Progettando accuratamente il trattamento termico della superficie ceramica possiamo creare una superficie di TiO₂ nanocristallino sottoforma di anatasio; è noto [9] che se l'anatasio è esposto alla luce ultravioletta si possono ottenere superfici con angoli di contatto molto bassi (<5°): questa caratteristica, detta superidrofilia, combinata con le proprietà fotocatalitiche dei materiali semiconduttori, apre la strada allo sviluppo di materiali ed additivi molto interessanti nell'industria edilizia e dei detersivi.

I materiali nanoparticellari possono essere utilizzati anche nell'industria tessile; le ridotte dimensioni particellari e l'utilizzo di additivi permettono l'assorbimento nelle fibre tessili e l'adesione permanente al tessuto. I vantaggi industriali sono

molteplici: ad esempio l'uso combinato di particelle di CeO₂, TiO₂, ZnO₂ inglobate in SiO₂ permettono di sviluppare tessuti con caratteristiche di schermo anti UV, l'utilizzo di particelle metalliche porta allo sviluppo di tessuti antistatici mentre l'utilizzo di nanoparticelle di argento supportate su TiO₂ conferisce proprietà antibatteriche.



Figura 2 - Fotografia di sospensioni nanoparticellari. Da sinistra verso destra: Au⁰, CeO₂, CoAl₂O₃, TiO₂ 2% w/w

Conclusioni

Lo sviluppo di tecniche di preparazione dei materiali nanoparticellari, come l'idrolisi forzata ad alta temperatura in un sol-

vente coordinante non acquoso oppure la sintesi via microemulsione, permettono l'ottenimento di materiali di differente stechiometria e l'accurato controllo delle dimensioni particellari. Le dimensioni delle particelle e la grande superficie specifica conferiscono loro peculiari caratteristiche che possono essere sfruttate per qualificare i prodotti ed i materiali industriali. La ricerca industriale e quella accademica devono collaborare insieme per promuovere lo studio di nuovi materiali e la loro applicazione nel campo della scienza dei materiali in modo da garantire alle industrie italiane il ruolo e l'importanza competitiva che hanno fatto del nostro paese una delle maggiori potenze industriali del mondo.

Bibliografia

- [1] P. Baglioni *et al.*, *Chimica e Industria*, 2003, **85**(7), 19
- [2] F. Fievet *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, 1989, 29.
- [3] S. Sun *et al.*, *Science*, 2000, **287**, 1989
- [4] K. Landfester, *Adv.Mater.*, 2001, **13**(10), 765
- [5] J.H. Fendler *et al.*, *Nanoparticles in Solids and Solutions*, 1996, 71.
- [6] A. Huignard *et al.*, 18th Workshop of French Luminophores Group, March 2000
- [7] R. Guo *et al.*, *Journal Eu. Cer. Soc.*, 2003, **23**, 115
- [8] R. Benedix *et al.*, *Lacer*, 2000, 157.
- [9] R. Benedix *et al.*, *ibid.*, 157.