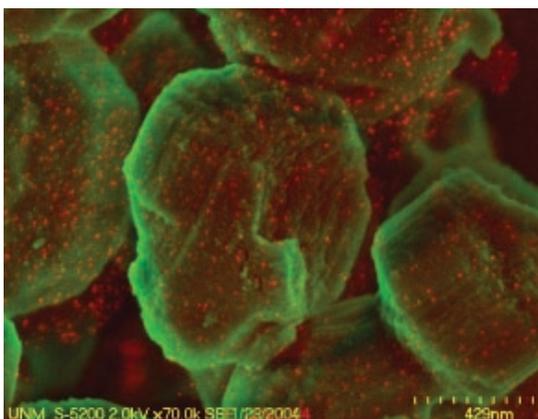


*Giovanni Baldi, Andrea Barzanti
Laboratorio di Ricerca Avanzata
Gruppo Colorobbia
Sovigliana, Vinci (FI)
baldig@colorobbia.it*

*Stefania Albonetti
Dipartimento di Chimica industriale e dei Materiali
Università di Bologna
stalbone@ms.fci.unibo.it*



PREPARAZIONE DI NANOPOLVERI MEDIANTE SINTESI IN POLIALCOOLI

Uno degli argomenti di maggior attualità nella comunità scientifica è sicuramente costituito dai materiali nanostrutturati. Infatti la creazione di nuovi materiali a partire da precursori su scala nanometrica sta aprendo prospettive per applicazioni industriali, biomediche ed ambientali che erano inimmaginabili fino a pochi anni fa.

Le nanotecnologie rappresentano oggi uno dei settori più promettenti della ricerca sui nuovi materiali e già si intravedono molteplici prospettive applicative. Numerosi gruppi di ricerca, sia industriali che accademici, hanno sviluppato, in questi anni, metodi di sintesi di nanopolveri di notevole interesse. In particolare, il metodo di preparazione di nanoparticelle inorganiche mediante sintesi in polialcooli (polyol synthesis) permette un'intima miscelazione dei reagenti ed un accurato e riproducibile controllo del diametro medio delle particelle in un ampio range dimensionale. In questa procedura si intende per poli-

alcool (polyol), in generale, un polialcool ad alto punto di ebollizione, in grado di disciogliere i sali inorganici precursori del materiale da preparare e di coordinarsi alle nanoparticelle in formazione. Questo metodo di sintesi è stato brevettato più di 20 anni fa da F. Fievet [1], come una nuova metodologia per la preparazione di metalli a morfologia controllata ma viene sempre più utilizzato per la preparazione di ossidi [2] ed altri materiali, inclusi solfuri e fosfati [3, 4].

Questa metodologia è stata inizialmente applicata per le proprietà moderatamente riducenti del solvente, ma il glicole, adsorbito sulla superficie della particella,

è anche in grado di prevenirne l'accrescimento mediante effetti di repulsione elettronica e sterica, e di permettere, quindi, il controllo dimensionale dei grani in formazione. In generale, i materiali ottenuti con questo metodo di sintesi mostrano un ottimale controllo della composizione, distribuzione della dimensione delle particelle piuttosto ristretta ed alta area superficiale.

Recentemente, questa sintesi ha ricevuto considerevole attenzione grazie alla possibilità di preparare ossidi misti di dimensioni nanometriche ad elevata purezza, sia in forma di polvere che di sospensioni colloidali stabili [5].

Tabella 1 - Confronto del punto di ebollizione e della costante dielettrica tra l'acqua ed alcuni mono e polialcololi

	Acqua	1,2-Etandiolo	1,2-Propandiolo	Dietilenglicole	Metanolo	Etanolo
Costante dielettrica	79	38	32	32	33	24
Punto di ebollizione (°C)	100	198	189	245	65	79

Preparazione di nanoparticelle metalliche

Metalli nobili (Ag, Au, Pd, Pt, Ru, Rh, Os, Ir), metalli facilmente riducibili (Cd, Pb) e metalli di transizione leggeri (Cu, Fe, Co, Ni) possono essere ottenuti allo stato elementare per riduzione alcolica dei rispettivi ioni. In alcuni casi è possibile utilizzare alcoli semplici, operando a bassa temperatura. Tuttavia, quando la riduzione non è possibile in queste condizioni, si può sostituire l'alcool con un glicole e lavorare a temperature più elevate.

Il metodo può essere utilizzato anche per produrre leghe metalliche, riducendo simultaneamente o successivamente ioni di diversa natura ed ottenendo soluzioni solide o strutture multistrato. La riduzione

alcolica deve essere condotta adeguatamente per portare all'ottenimento di polveri nanometriche monodisperse. Infatti, nel corso della reazione, a causa dei moti browniani le nanoparticelle metalliche possono collidere e sinterizzare per diffusione atomica allo stato solido. Questo è tanto più vero quanto più è elevata la temperatura a cui viene condotta la reazione. I metalli ad alto punto di fusione presentano una minore tendenza all'aggregazione e, in questo caso, il potere protettivo del glicole adsorbito sulla superficie metallica è sufficiente a prevenire la sinterizzazione delle nanoparticelle. Nel caso di metalli a basso punto di fusione, l'effetto protettivo del glicole è molto ridotto e risulta generalmente insufficiente. In questo caso

possono essere aggiunti alcuni disperdenti organici (per es. idrazina, urea, EDTA o macromolecole come l'alcool polivinilico, il polivinilpirrolidone o l'acido poliacrilico) al fine di prevenire l'aggregazione delle nanostrutture in crescita.

Generalmente, nel processo di sintesi, si utilizzano come solvente α -dioli, come l'1,2-etandiolo (etilenglicole, EG) o l'1,2-propandiolo (propilenglicole, PEG) o loro eteri condensati, come il dietilenglicole (DEG), trietilenglicole (TEG) o tetraetilenglicole (TTEG). I sali precursori dei metalli da sintetizzare possono essere molto solubili in glicole, come i nitrati, cloruri e acetati; oppure solo leggermente solubili, come gli idrossidi e gli ossidi. La soluzione o sospensione dei precursori scelti

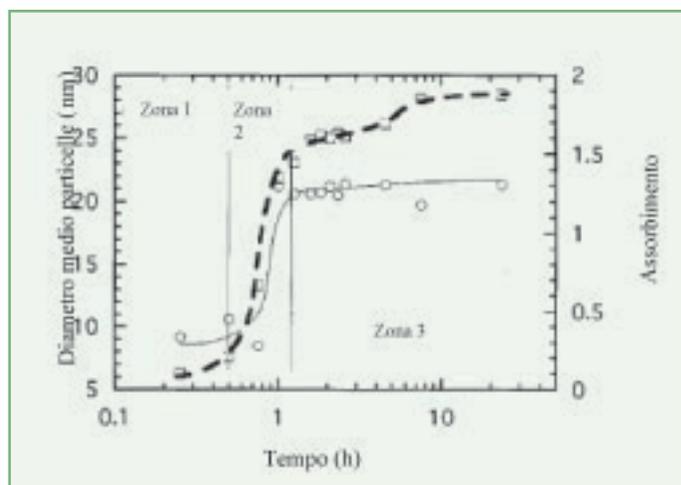


Figura 1 - Evoluzione del diametro medio delle particelle (○) e del picco di assorbimento a 410 nm (□) nel corso della formazione di argento colloidale in presenza di PVP (da [7])

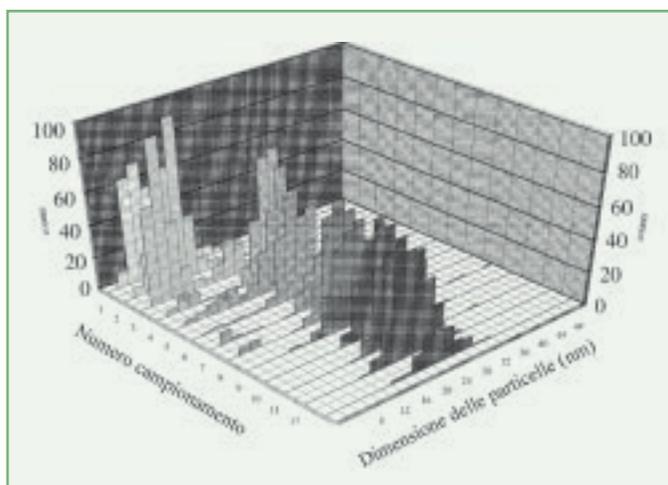


Figura 2 - Evoluzione nella PaSD (particle size distribution) del metallo nel corso della reazione di formazione di argento colloidale in presenza di PVP (da [7])

viene riscaldata, sotto agitazione, alla temperatura voluta. Nel caso di metalli poco riducibili si utilizza la temperatura di riflusso dell'alcool, in caso contrario, per metalli facilmente riducibili, la reazione può essere effettuata a temperature anche molto basse: ad esempio, utilizzando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, precursore molto solubile di un metallo facilmente riducibile, si può lavorare vicino alla temperatura ambiente.

Tra i solventi non acquosi, i polialcooli sono particolarmente interessanti perché, grazie alla loro relativamente elevata costante dielettrica, sono in grado di sciogliere, almeno in parte, un grande numero dei composti ionici inorganici. Inoltre, presentando alto punto di ebollizione, permettono lo svolgimento della sintesi a temperature notevolmente più elevate di quelle raggiungibili con acqua o alcool semplici (Tabella 1).

Qualsiasi sia il metallo considerato, la riduzione procede sempre in soluzione e

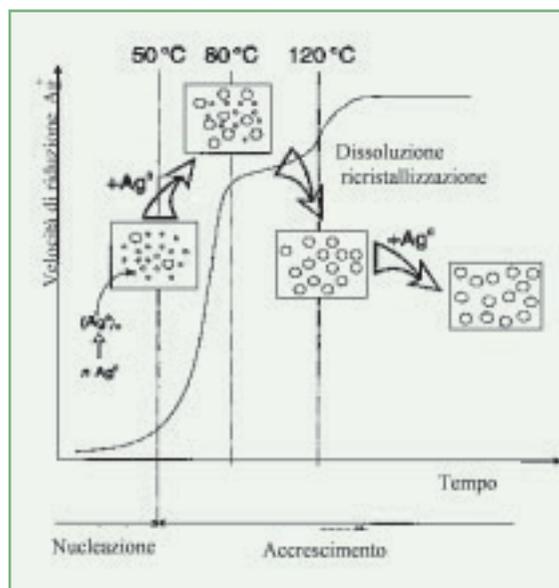


Figura 3 - Schema rappresentante il meccanismo di formazione delle particelle di Ag colloidale (da [7])

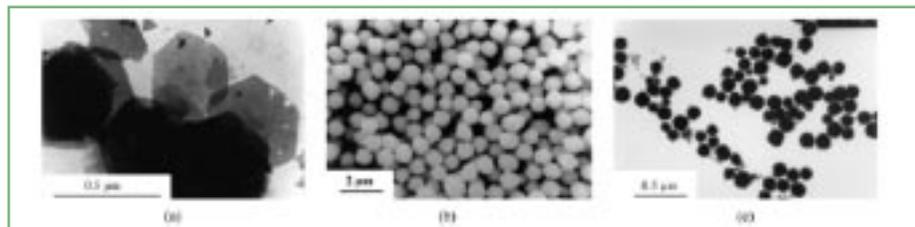


Figura 4 - Analisi TEM di composti inorganici ottenuti al variare delle condizioni di reazione (a) cobalto idrossiacetato (solvente DEG, $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ $H=26$) (b) cobalto metallico (solvente DEG/EG, $H=0$ $T=200\text{ }^\circ\text{C}$) (c) ossido di cobalto(II) (solvente DEG, $H=4$, $T=185\text{ }^\circ\text{C}$) [11]

la reazione può essere descritta dalle seguenti fasi:

- 1) dissoluzione del precursore;
- 2) riduzione della specie in soluzione da parte del solvente;
- 3) nucleazione ed accrescimento delle particelle di metallo in soluzione.

In alcuni casi è stata osservata la formazione di prodotti intermedi di riduzione, insolubili, che danno origine a materiale in sospensione che viene poi ri-solubilizzato nel corso della reazione.

Allo scopo di ottenere particelle con morfologia e dimensioni definite, le fasi di nucleazione e accrescimento devono risultare completamente separate [6].

Silvert ed altri [7] hanno recentemente riportato uno studio approfondito sul meccanismo di formazione di nanoparticelle di Ag colloidale. La reazione, effettuata in etilenglicole a $T=120\text{ }^\circ\text{C}$ in presenza di polivinilpirrolidone (PVP) come agente disperdente, è stata seguita campionando il materiale nel corso del tempo ed effettuando analisi TEM e UV-vis. In particolare, è stato mostrato che la reazione procede in tre stadi (Figure 1 e 2). In un primo stadio, in cui la temperatura di reazione sta ancora salendo, cominciano a formarsi i

primi nuclei metallici (evidenziati dalla formazione della banda a 410 nm nell'analisi UV-vis), con distribuzione granulometrica piuttosto ampia; nella seconda fase, si osserva un repentino aumento nella velocità di riduzione del metallo mentre la dimensione media delle particelle si avvicina a quella finale (21 nm). Anche la distribuzione granulometrica risulta più ristretta. Nell'ultima fase di reazione si evidenzia la scomparsa delle particelle piccole ancora presenti, mentre la dimensione media rimane stabile fino alla fine della reazione (22 ore a $120\text{ }^\circ\text{C}$). Il processo può essere schematizzato come il Figura 3.

La letteratura riporta numerosi esempi di preparazione di particelle metalliche monodisperse prodotte mediante sintesi in polialcooli [8-10]. Come già detto, la composizione del solvente, la temperatura di reazione, la natura dei precursori utilizzati, l'uso di additivi, il pH ed il tempo di reazione sono parametri che devono essere ottimizzati per ogni elemento ed in funzione delle caratteristiche volute nel prodotto finale. È stato, ad esempio, dimostrato che la natura dell'anione presente nel precursore e la quantità di acqua presente nel sistema giocano un ruolo decisivo sul tipo di prodotto ottenuto [11, 12]. In particolare, è stato evidenziato che variando la quantità di acqua presente durante la reazione si provoca la precipitazione di mate-

riali di natura diversa: metallica in assenza di acqua o ossidica ed idrossidica al variare del rapporto di idrolisi (H). In Figura 4 è riportata l'analisi TEM di composti ottenuti in diverse condizioni di reazione [11].

Accurati studi elettrochimici e termodinamici [13] hanno recentemente fornito conferma teorica ai risultati sperimentali e semplificato lo studio per l'ottenimento di leghe permettendo di prevedere le condizioni di reazione ottimali per l'ottenimento di materiali complessi.

Il processo in glicole è stato anche applicato per la preparazione di metalli supportati. Fievet et al. [14] ad esempio, hanno sintetizzato catalizzatori a base di Pd e Pd-Ag supportati su allumina ed ne hanno verificato l'attività catalitica nella reazione di idrogenazione del 1,5-esadiene.

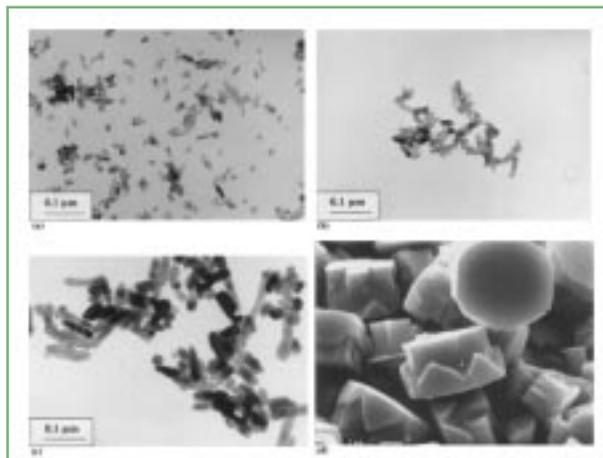


Figura 5 - Analisi TEM di ZnO ottenuto in DEG al variare del rapporto di idrolisi (a) H=10 (b) H=20 (c) H=30, (d) H=300 [19]

Preparazione di nanoossidi

Nel caso della sintesi di ossidi, questo metodo può essere considerato come un processo sol-gel condotto ad alta temperatura. Anche in questo caso i precursori dell'ossido finale vengono disciolti in glicole, che agisce da solvente e da chelante, limitando l'accrescimento delle particelle

Tabella 2 - Influenza delle condizioni di reazione sulla dimensione delle particelle di CoAl_2O_4 (da [18])

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \times \text{OH}$ (g)	H_2O (ml)	DEG (ml)	d_{50} (nm)
0,50	0,72	1	50	56
2,00	2,86	1	50	96
2,00	2,86	3	50	143

di ossido che si formano nel corso del riscaldamento, grazie all'aggiunta di una definita quantità di acqua. Il diametro medio delle particelle può essere variato ottimizzando la temperatura e il tempo di reazione e cambiando la concentrazione di precursore e di acqua. L'aumento di uno di questi parametri porta generalmente a particelle di dimensioni maggiori [2, 15, 18, 19] (Tabella 2 e Figura 5 [18, 19]).

Al di sotto di una certa concentrazione di precursore non si ha la precipitazione delle nanoparticelle e questo metodo di sintesi produce sospensioni colloidali stabili molto interessanti per applicazioni industriali [20].

Per preparare fosfati o solfuri si utilizzano soluzioni concentrate di $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ o $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ piuttosto che acqua pura [3, 4].

Recentemente sono stati riportati dati relativi alla sintesi di specie inorganiche di interesse catalitico, in particolare, sono state sintetizzate nanoparticelle di CeO_2 , Mn_3O_4 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 e V_2O_5 [15, 16]. L'analisi SEM su questi materiali, ha evidenziato la presenza di particelle sferiche con diametro medio di 40-50 nm (CeO_2), 30-40 nm (Mn_3O_4) and 160-

180 nm (V_2O_5). Nel caso di Ce e Mn la polvere è apparsa cristallina direttamente dopo recupero dalla reazione ed essiccazione a 120 °C, mentre con il vanadio, un trattamento di calcinazione a 400 °C è risultato necessario per l'ottenimento di V_2O_5 . Poiché le fasi attive dal punto di vista catalitico sono generalmente utilizzate ben disperse su supporto inerte, anche la preparazione di materiali supportati da sospensioni nanoparticellari, risulta di particolare interesse. Alcuni studi di Feldmann [17, 18, 20] hanno mostrato che è possibile il ricoprimento di substrati utilizzando direttamente le sospensioni nanoparticellari sintetizzate in glicole.

Miscelando queste sospensioni con acqua (per es. DEG/ H_2O =1:10), la stabilità delle particelle decresce rapidamente, portando ad un rapido aumento della loro dimensione. Questo effetto può essere utilizzando

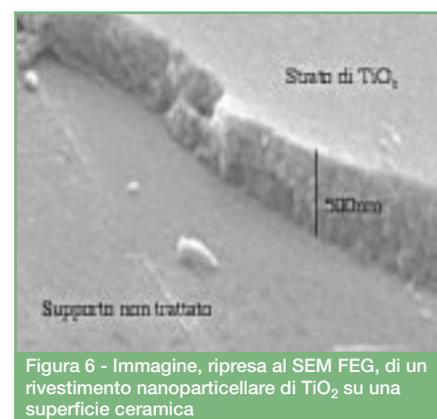


Figura 6 - Immagine, ripresa al SEM FEG, di un rivestimento nanoparticellare di TiO_2 su una superficie ceramica

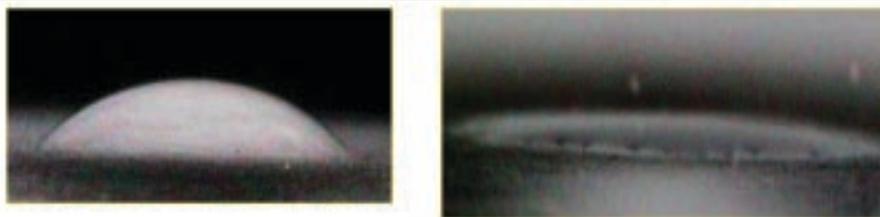


Figura 7 - A sinistra, gres smaltato non trattato, a destra, gres smaltato trattato dopo un irraggiamento di 15' con luce ultravioletta

per disperdere la fase attiva su di un opportuno substrato [21].

Applicazioni industriali dei nanomateriali

Una delle caratteristiche più interessanti delle nanoparticelle è la loro multifunzionalità, la capacità cioè, di esprimere peculiari caratteristiche quando sono impiegate in differenti applicazioni. Ad esempio, il biossido di titanio nanoparticellare, preparato nei laboratori di ricerca del Gruppo Colorobbia, mediante la tecnica "polyol", presenta notevoli caratteristiche chimico-fisiche, esaltate dalle ridotte dimensioni delle particelle, variabili in

media tra 3 e 14 nm.

La natura della nanodispersione in un mezzo liquido permette inoltre l'applicazione del materiale su diverse tipologie di supporti che possono quindi venire funzionalizzati in maniera differente. In pratica la combinazione di forma fisica della dispersione nanoparticellare e di funzionalità chimico-fisica del materiale, permette un'accurata ingegnerizzazione della superficie che ne accresce le caratteristiche tecnologiche.

Le nanosospensioni di TiO_2 possono essere applicate alle fibre tessili mediante le comuni tecniche applicative come quella del foulardaggio. In pratica, la fibra viene immersa in una soluzione acquosa

della sospensione glicolica di biossido di titanio e le dimensioni ridotte delle particelle accoppiate con un'opportuna funzionalizzazione della loro superficie, permettono una stabile adesione delle particelle inorganiche alle fibre.

Nel caso di fibre di cotone, il tessuto così trattato acquista una notevole proprietà di schermo delle radiazioni UV senza modificare le caratteristiche tattili.

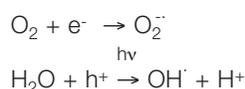
Un materiale così trattato permetterà la produzione di capi leggeri e praticamente indistinguibili dal cotone non trattato ma con un fattore di protezione da UV (ultraviolet protection factor) superiore a 30-40. Questi materiali potranno quindi essere utilizzati da lavoratori professionalmente esposti alla radiazione ultravioletta (cioè tutti coloro che sono impegnati in lavori prolungati all'esterno) nelle migliori condizioni di comfort.

Il biossido di titanio è inoltre un semiconduttore. Se investito dalla luce, si formano sulla sua superficie delle coppie buca-

Bibliografia

- [1] M. Figlarz, F. Fièvet, J.P. Lagier, *EP* 0113281, US 4539041, 1982.
- [2] C. Feldmann, H.O. Jungk, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**(2), 359.
- [3] C. Feldmann, H.O. Jungk, *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**, 3251.
- [4] C. Feldmann, C. Metzmacher, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 2603.
- [5] G. Baldi, A. Barzanti, M. Bitossi "Ceramic colorants in the form of nanometric suspensions" PCT WO03/076521 A1, Brevetto assegnato a Colorobbia Italia.
- [6] F. Fievet, "Polyol Process", *Surfactant Science Series 92 (Fine Particles)*, 2000, 460.
- [7] P.-Y. Silvert, R. Herrera-Urbina, K. Tekaiia-Elhsissen, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 293.
- [8] G. Viau *et al.*, *Scripta Mat.*, 2001, **44**, 2263.
- [9] N. Chakroune *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 312.
- [10] G. Viau *et al.*, *J. Mater. Sci.*, 2000, **35**, 3767.
- [11] L. Poul *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 2003, **26**, 261.
- [12] G. Viau *et al.*, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 486.
- [13] D. Larcher, R. Patrice, *J. Solid State Chem.*, 2000, **154**, 405.
- [14] E.A. Sales *et al.*, *Appl. Catal.*, 1998, **A172**, 273.
- [15] C. Feldmann, *Adv. Funct. Mater.*, 2003, **13**(2), 101.
- [16] C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2004, **630**, 2473.
- [17] C. Feldmann, J. Merikhi, *J. Colloidal Interface Sci.*, 2000, **223**, 229.
- [18] C. Feldmann, J. Merikhi, H.O. Junhk, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1311.
- [19] L. Poul *et al.*, *Solid State Sci.*, 2001, **3**, 31.
- [20] G. Baldi, *Chimica e Industria*, 2003, **85**(9), 65.
- [21] C. Feldmann, H.O. Jungk, *J. Mater. Res.*, 2000, **15**, 2244.

elettrone che reagiscono con l'ossigeno e l'acqua presente nell'ambiente per formare radicali liberi come schematizzato dalle seguenti reazioni:



I radicali liberi, a loro volta, sono responsabili della demolizione di sostanze organiche. I tessuti trattati acquistano quindi caratteristiche antibatteriche ed antimicotiche e si è osservato un abbattimento maggiore del 99,8% su ceppi batterici di *staphylococcus aureus*, *bacillus subtilis* e *aspergillus niger*.

Le proprietà antibatteriche messe in evidenza nei tessuti trattati con TiO₂ sotto forma di nanoparticelle possono essere utilizzate per funzionalizzare anche superfici ceramiche. Ad esempio, Colorobbia ha sviluppato un'applicazione ceramica che permette una forte e stabile adesione delle particelle al substrato.

Il coating di nanoparticelle di biossido di titanio di forma tondeggianti e di dimensioni di circa 30 nm si può vedere dalla Figura 6 ottenuta con un microscopio a scansione a forza di campo (SEM FEG Leo Supra 3) su una piastrella ceramica dove è stato rimosso parte del rivestimento.

La superficie assume, in questo caso, caratteristiche antibatteriche dovute alla fase cristallina anatasio ed alle dimensioni delle particelle. È importante anche sottoli-

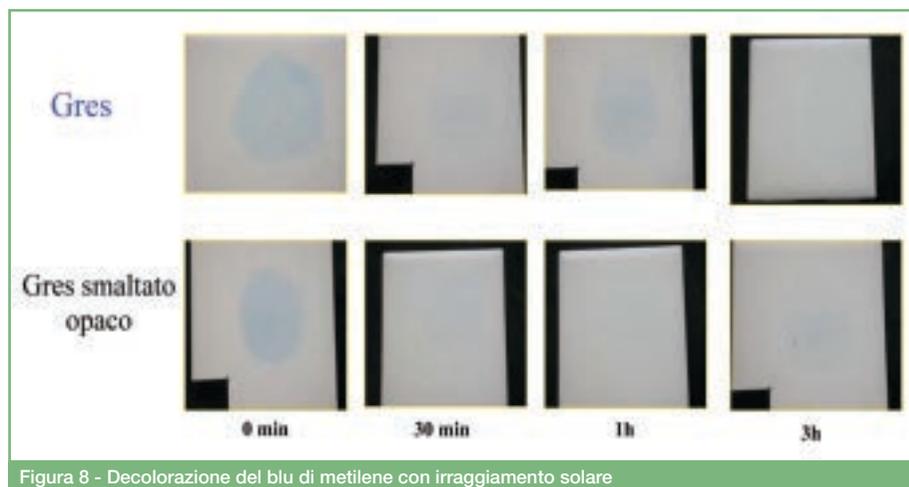


Figura 8 - Decolorazione del blu di metilene con irraggiamento solare

neare che la superficie può essere ingegnerizzata attraverso la modulazione dei parametri di processo (tempo e temperatura): in questo modo è possibile guidare sia la morfologia che le dimensioni del rivestimento in modo da ottimizzarne le caratteristiche.

Il trattamento rende quindi la piastrella ceramica antibatterica e con caratteristiche autopulenti grazie all'azione dei radicali liberi che si producono alla superficie sotto l'azione della luce.

Il fatto di poter ottenere, con opportuni trattamenti termici, una superficie con morfologia e fase controllata (nel caso specifico la fase nanocristallina è anatasio) permette di sfruttare un'altra peculiare proprietà di questi materiali.

È stato infatti osservato sulle superfici trattate un forte effetto idrofilico in conseguenza dell'esposizione alla luce: questo

effetto, che si traduce in una drastica diminuzione dell'angolo di contatto liquido-superficie, esalta l'azione di demolizione catalitica dei materiali organici da parte del biossido di titanio spargendo la goccia d'acqua sulla superficie; d'altra parte questo effetto "superidrofilico" elimina la presenza di gocce alla superficie rendendo la superficie "autopulente".

Le applicazioni di questi materiali sono molto promettenti, ad esempio nel campo dei sanitari e della edilizia domestica dove si potranno sviluppare superfici autoigienizzanti ed autopulenti.

Nella Figura 7 si può notare il comportamento di una goccia di circa 4 mL applicata su una superficie di gres smaltato prima e dopo irraggiamento con luce ultravioletta. La capacità superidrofilica della superficie rende la piastrella autopulente, come si vede dalla Figura 8.

Polyol Mediated Synthesis of Nanoscale Particles

ABSTRACT 

The polyol mediated synthesis, which was first used to prepare nanoscaled metal and alloy particles, allows an accurate and reproducible control of the mean diameter of the particles in a broad size range and the mixing of the reactants at the molecular level. Recently, the method has received considerable attention because of its simplicity and the advantage, over the most other methods, to prepare highly pure mixed oxides.