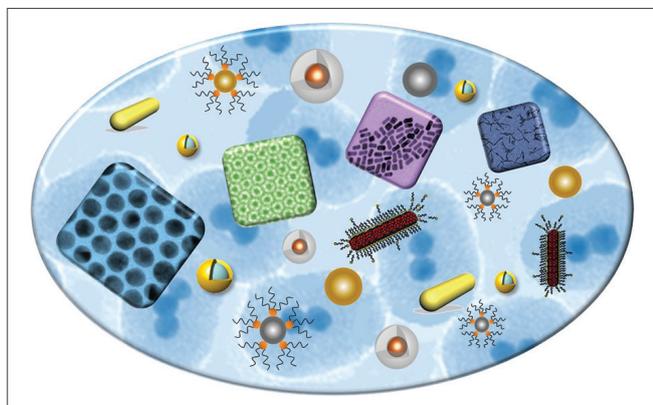




ROBERTO COMPARELLI, MICHELA CORRICELLI, NICOLETTA DEPALO, ELISABETTA FANIZZA, CHIARA INGROSSO, ANNAMARIA PANNIELLO, TIZIANA PLACIDO, MARINELLA STRICCOLI, MARIA LUCIA CURRI
CNR-ISTITUTO PER I PROCESSI CHIMICO-FISICI, BARI
LUCIA.CURRI@BA.IPCF.CNR.IT

LA VIA COLLOIDALE ALLE NANOPARTICELLE INORGANICHE PER LA FABBRICAZIONE DI MATERIALI FUNZIONALI

La chimica colloidale per la sintesi di nanoparticelle inorganiche consente un elevato controllo su forma, dimensione e quindi proprietà chimico-fisiche da loro dipendenti. L'eccezionale processabilità garantita dai metodi chimici rende possibile approcci efficaci per l'organizzazione e l'integrazione delle nanoparticelle in materiali funzionali per molteplici applicazioni tecnologiche.



Con il termine nanoparticelle si identificano particelle formate da aggregati atomici con diametro indicativamente inferiore a 100 nm. In particolare, nanoparticelle (NP) inorganiche di dimensioni di pochi nm attraggono un interesse sempre crescente a causa delle originali proprietà chimico-fisiche, optoelettroniche e catalitiche dipendenti dalla loro forma e dimensioni. Le proprietà della materia alla nanoscala sono significativamente diverse da quelle che si riscontrano nei corrispondenti materiali massivi. NP di semiconduttori nanometrici, ad esempio, aumentano progressivamente il *gap* tra l'energia della banda di valenza e quella della banda di conduzione con il diminuire delle di-

mensioni. Ciò comporta un significativo spostamento a più alta energia delle transizioni elettroniche e delle corrispondenti caratteristiche spettrali, sia in assorbimento che in emissione. NP metalliche, invece, presentano originali assorbimenti risonanti, gli assorbimenti plasmonici, ascrivibili all'oscillazione degli elettroni di conduzione in spazi confinati e correlati alla forma delle NP, alle loro mutue interazioni e agli specifici interni chimici sperimentati.

La rilevanza dei nanomateriali è anche da attribuire all'enorme aumento della frazione di atomi superficiali rispetto ai materiali di volume, che si manifesta in un ruolo più evidente dei fenomeni e delle interazioni alla superficie. Tra le proprietà collegate a questi fenomeni si possono annoverare la temperatura di fusione, che diminuisce significativamente in NP metalliche e di semiconduttore, o le proprietà magnetiche, che variano in maniera drastica in questi regimi, in dipendenza della forma e della dimensione delle NP.

Di conseguenza, le proprietà dei materiali alla nanoscala possono essere controllate modulandone opportunamente, in fase di preparazione, la geometria.

La progettazione di questa classe di materiali funzionali con definite proprietà e la messa a punto di nuove metodologie di sintesi sono state dunque fortemente



stimolate proprio dalla dipendenza di tali proprietà dalle caratteristiche dimensioni e geometrie delle NP. Rispetto ai diversi approcci preparativi presenti in letteratura, le strategie sintetiche di tipo colloidale offrono la possibilità di fabbricare NP di materiali inorganici dispersi in solventi organici in un ampio intervallo di composizioni, quali ossidi, metalli e semiconduttori, con accurato controllo delle dimensioni, della monodispersità, della forma e fase cristallina e della chimica di superficie, tutti parametri, questi, critici per definire le proprietà finali di tali nanomateriali.

Metodi colloidali di sintesi di nanoparticelle

Il controllo accurato sulla geometria delle NP consente di progettare a *priori* le proprietà chimico-fisiche dipendenti dalle dimensioni, sia per studi di carattere fondamentale sulle peculiari proprietà nel regime nanoscopico che per specifiche applicazioni in vari ambiti tecnologici. Infatti i nanomateriali risultano rilevanti come materiali funzionali per catalisi selettiva e ad alte prestazioni, nel *sensing* chimico e biologico, per il rilascio controllato di farmaci, nella fabbricazione di dispositivi optoelettronici, nei sistemi per conversione e immagazzinamento di energia e in numerosi altri campi applicativi [1].

I notevoli progressi registrati nel campo della chimica dei materiali negli ultimi anni hanno dimostrato come gli approcci in soluzione offrano strategie vantaggiose per l'ottenimento di NP con un elevato controllo su forma, dimensione e quindi proprietà chimico-fisiche (Fig. 1). In particolare, gli approcci colloidali permettono di sintetizzare NP rivestite da uno strato di molecole organiche che le stabilizza e le rende facilmente processabili dopo la sintesi, alla stregua di macromolecole, consentendo così di applicare per la loro manipolazione i paradigmi della reattività organica. Tale strato di molecole organiche coordinanti la superficie delle NP costituisce, quindi, un'interfaccia chimica con l'ambiente circostante che può essere opportunamente ingegnerizzata, consentendo così un accurato controllo sulla disperdibilità di tali nanostrutture in diversi mezzi, nonché sulla loro reattività superficiale per l'integrazione in materiali.

Le sintesi colloidali si basano sulla reazione dei precursori dei composti che andranno a costituire le NP in solventi coordinanti (tensioattivi), controllando la

temperatura e, in alcuni casi, l'atmosfera di reazione. Il controllo delle dimensioni è ottenibile grazie ad un'efficace separazione della fase di nucleazione delle NP da quella di crescita, realizzata attraverso il controllo della temperatura e/o della modalità di introduzione dei precursori. Per il controllo della geometria possono essere applicate diverse metodologie in funzione della composizione delle NP che si intendono ottenere. L'evoluzione della forma delle NP è guidata da parametri termodinamici, come, ad esempio, la stabilità relativa di cristalli polimorfi, o basata su processi di crescita limitati cineticamente, come la diffusione dei precursori. Un ruolo significativo può essere anche svolto dall'interazione preferenziale dei tensioattivi su specifiche facce cristalline del cristallo che ne limita la crescita in quelle direzione [2].

Inoltre, agendo su fattori quali la miscibilità delle fasi cristalline in crescita alla nanoscala, lo *strain* interfacciale o la reattività selettiva di alcune facce cristalline, è anche possibile realizzare eterostrutture, ottenute interfacciando materiali di diversa composizione. Un accurato controllo dell'ambiente chimico nella sintesi può influenzare criticamente questi parametri, dettando le caratteristiche delle architetture delle NP risol-

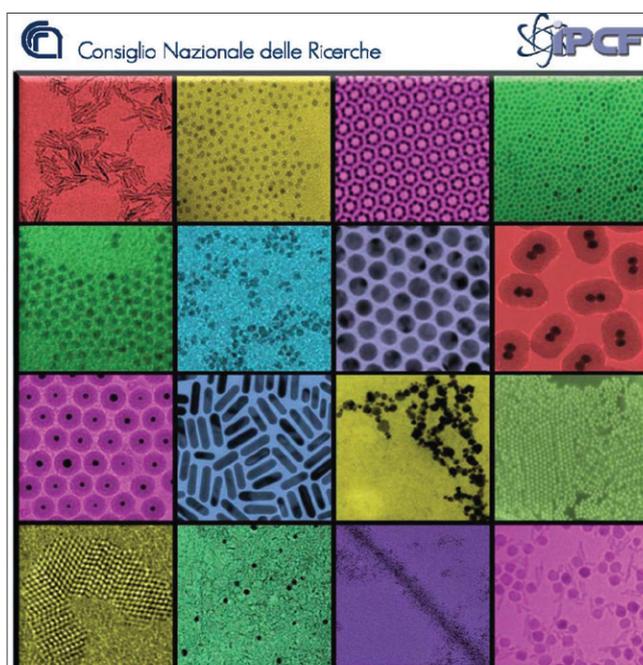


Fig. 1 - Selezione di fotografie al microscopio elettronico di NP e NC di diversa composizione e forma, costituiti anche da più domini a differente composizione

tanti. Ad esempio, una vasta area all'interfaccia può essere condivisa tra due materiali se le rispettive costanti reticolari non differiscono significativamente e/o se l'energia dell'interfaccia è mantenuta bassa durante la sintesi. Una limitata miscibilità o elevate energie interfacciali e una reattività dipendente dalla faccia cristallina possono invece essere sfruttate per ottenere architetture più complesse ed elaborate, costituite da uno o più domini a composizione differente, epitassialmente collegati attraverso un'area di giunzione di dimensioni ridotte [3].

Una volta sintetizzati i nanomateriali è fondamentale poterli integrare in materiali funzionali e poter sfruttare le originali proprietà dipendenti dalle dimensioni delle nanostrutture in un materiale mesoscopico per potenziali applicazioni tecnologiche, ma anche di definire nuove proprietà collettive, che si manifestano quando le NP sono assemblate con un'opportuna organizzazione strutturale, e derivanti direttamente dalle interazioni delle NP stesse nella struttura in cui sono integrate. In ogni caso, per l'effettiva manipolazione ed integrazione di NP in strutture e sistemi mesoscopici è essenziale poterne ingegnerizzare la superficie.

Ingegnierizzazione della superficie dei nanocristalli

Se essenziali sono le proprietà dipendenti dalle dimensioni in NP inorganiche, e quindi fondamentali i protocolli sintetici in grado di controllarne accuratamente dimensioni e forma e di progettarne le caratteristiche chimico-fisiche, altrettanto importante è il ruolo giocato dalla chimica di superficie di tali nanostrutture. Un'opportuna progettazione della superficie delle NP ne può migliorare la disperdibilità in diversi mezzi e solventi, consentire l'organizzazione in strutture complesse e l'incorporazione in materiali compositi, definire l'ancoraggio su superfici convenzionali e su substrati funzionali altamente innovativi, attraverso l'introduzione di specifiche funzionalità, e, non ultimo, permettere la bioconiugazione con strutture di interesse biologico.

Una grande varietà di strategie è stata, perciò, proposta per ingegnerizzare la superficie di NP (Fig. 2) per la loro efficace integrazione in strutture e materiali funzionali e, in ultima analisi, in sistemi e dispositivi.

Sicuramente un ruolo essenziale nel definire la chimica di superficie delle NP è svolto dall'utilizzo di molecole di agenti terminanti in grado di coordinarne la superficie durante la sintesi. Nella maggior parte del-

le procedure sintetiche il controllo sulla dimensione e la distribuzione di dimensioni delle NP è ottenuto utilizzando un opportuno agente coordinante che ne regola la crescita e ne impedisce l'aggregazione, oltre a svolgere compiti specifici, quali, ad esempio, quello di dirigerne la crescita in maniera anisotropa.

Tali agenti coordinanti sono caratterizzati da un gruppo funzionale polare in grado di interagire con la superficie delle NP ed una coda alchilica apolare, dando luogo, così, a NP rivestite da un monostrato di molecole che ne coordina la superficie, lasciando la catena alchilica esposta all'esterno.

Lo strato di molecole organiche coordinanti la superficie delle NP può assolvere a molteplici funzioni. Ad esempio nelle procedure di organizzazione dei nano-oggetti su superfici tramite evaporazione lenta del solvente, tale strato determina le interazioni idrofobiche tra NP e tra NP e substrato su cui vengono depositate, che ne promuovono poi la loro organizzazione spontanea in super-reticoli [4].

Tali processi di organizzazione di NP per evaporazione del solvente, sebbene apparentemente semplici, in realtà sono soggetti a delicatissimi equilibri in cui parametri, quali la concentrazione di NP, la composizione dell'agente coordinante (ad esempio la lunghezza della catena alchilica) e del solvente, oltre che la natura della superficie del supporto, influenzano l'organizzazione dei componenti nella struttura, permettendo di definire la geometria e la struttura finali della superstruttura risultante [5].

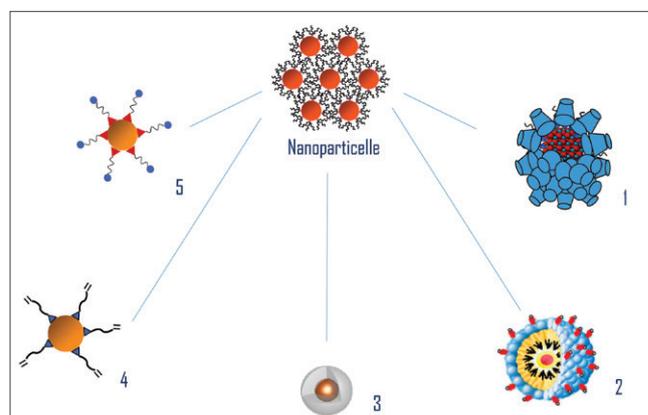


Fig. 2 - Lo schema riassume possibili approcci di funzionalizzazione: 1) interazione *host-guest* delle catene del ligando che coordina la superficie della NP con la cavità di ciclodestrine, 2) incorporazione in micelle di fosfolipidi, 3) crescita di una *shell* di silice, 5) sostituzione del legante originale con molecole bifunzionali di varia natura, tra cui 4) gruppi vinilici



Scambio dell'agente coordinante

La sostituzione dell'agente coordinante originale utilizzato nella procedura di sintesi può essere efficacemente condotta utilizzando molecole bifunzionali caratterizzate da un gruppo funzionale in grado di coordinarsi alla superficie delle NP e da un'altra funzionalità specifica disponibile per la sua successiva manipolazione.

NP di calcogenuri di cadmio e zinco (ad esempio CdSe, CdS, ZnS, ZnSe) ed i loro derivati di tipo *core-shell* (CdSe@ZnS, CdSe@ZnSe, CdS@ZnS) possono essere funzionalizzati con mercaptoacidi [6]. Infatti i mercaptoacidi interagiscono con la superficie delle NP per mezzo del gruppo tiolo mentre la funzionalità carbossilica esposta può essere impiegata in interazioni di tipo elettrostatico per la loro organizzazione in strutture più complesse, come l'immobilizzazione su superfici opportunamente funzionalizzate, per la bioconiugazione con molecole di interesse biologico o in reazioni in grado di legare le NP a componenti di varia natura, quali polielettroliti.

In alternativa, acidi carbossilici terminanti con doppi legami, caratterizzati da un'elevata reattività del gruppo vinilico, possono essere sfruttati per reazioni di immobilizzazione su substrati quali silicio idrogenato, o su substrati o matrici polimerici caratterizzati, a loro volta, dalla presenza di gruppi reattivi quali funzionalità epossidiche [7].

NP funzionalizzate con acido undecilenico, ad esempio, sono state immobilizzate su di un substrato di silicio attivato per mezzo di una procedura di attivazione mediante luce ultravioletta del doppio legame terminale e conseguente legame covalente con il substrato stesso [8].

Recentemente la funzionalizzazione della superficie di NP con specifiche molecole ne ha reso possibile l'immobilizzazione su grafene. La presenza di gruppi pirenici sulla molecola che coordina le NP permette di instaurare legami di tipo π - π con il materiale bidimensionale, risultando in sistemi ibridi in cui le eccezionali proprietà meccaniche ed elettroniche del grafene vengono efficacemente combinate con quelle optoelettroniche, dipendenti dalle dimensioni, delle NP con cui viene decorato [9].

Particelle submicrometriche di silice o di polistirene, sulla cui superficie sono presenti gruppi carichi, possono essere rivestite con polielettroliti per la realiz-

zazione di un multistrato mediante un approccio di tipo *layer-by-layer* (LBL) elettrostatico. NP con la superficie carica, positivamente o negativamente, possono essere incorporate in questi multistrati mediante interazioni elettrostatiche. Nanorod di Au, ad esempio, possono essere opportunamente funzionalizzati per ottenere una superficie carica positivamente e immobilizzati su elettrodi per mezzo di multistrati di polielettroliti con siti carichi di segno opposto realizzando elettrodi modificati con singolari proprietà fotoelettrochimiche [10]. Interessante è, poi, la possibilità di utilizzare le interazioni elettrostatiche tra NP con superfici cariche per immobilizzarli su substrati con geometrie particolari, quali ad esempio sferiche (*bead*). Tali *bead* possono essere funzionalizzati con polielettroliti e quindi decorati con NP, combinando così le peculiari proprietà ottiche dipendenti dalle dimensioni delle NP con le più convenienti e semplici caratteristiche di manipolabilità delle particelle submicrometriche [11].

Rivestimento con *shell* di silice

Una strategia di funzionalizzazione superficiale molto interessante è quella che prevede la crescita di una *shell* di silice sulla NP. In generale vengono utilizzate reazioni all'interfaccia in mezzi microeterogenei, che coinvolgono le molecole di tensioattivo che coordina la superficie della NP. In questo modo, a partire da idonei precursori della silice, quale ad esempio TEOS, si possono implementare originali schemi di funzionalizzazione superficiale. La silice è un materiale dielettrico caratterizzato da inerzia chimica, trasparenza ottica e costo accessibile, che consente di realizzare una piattaforma unica per la successiva funzionalizzazione delle NP, mantenendone, allo stesso tempo, l'integrità fisica e le originali proprietà. L'elevata stabilità dei colloidali a base di silice, specialmente in mezzi acquosi, il controllo relativamente semplice del processo di crescita, e quindi anche dello spessore della *shell*, la porosità controllata, la sua elevata processabilità, attraverso l'inserimento alla superficie di gruppi funzionali, idonei anche per condurre reazioni particolarmente critiche, quali quelle di bioconiugazione, rendono la crescita dei *shell* di silice una delle strategie più esplorate per il *coating* di NP.

Tale procedura, tuttavia, risulta sensibile all'elevato raggio di curvatura delle NP e solo protocolli messi a

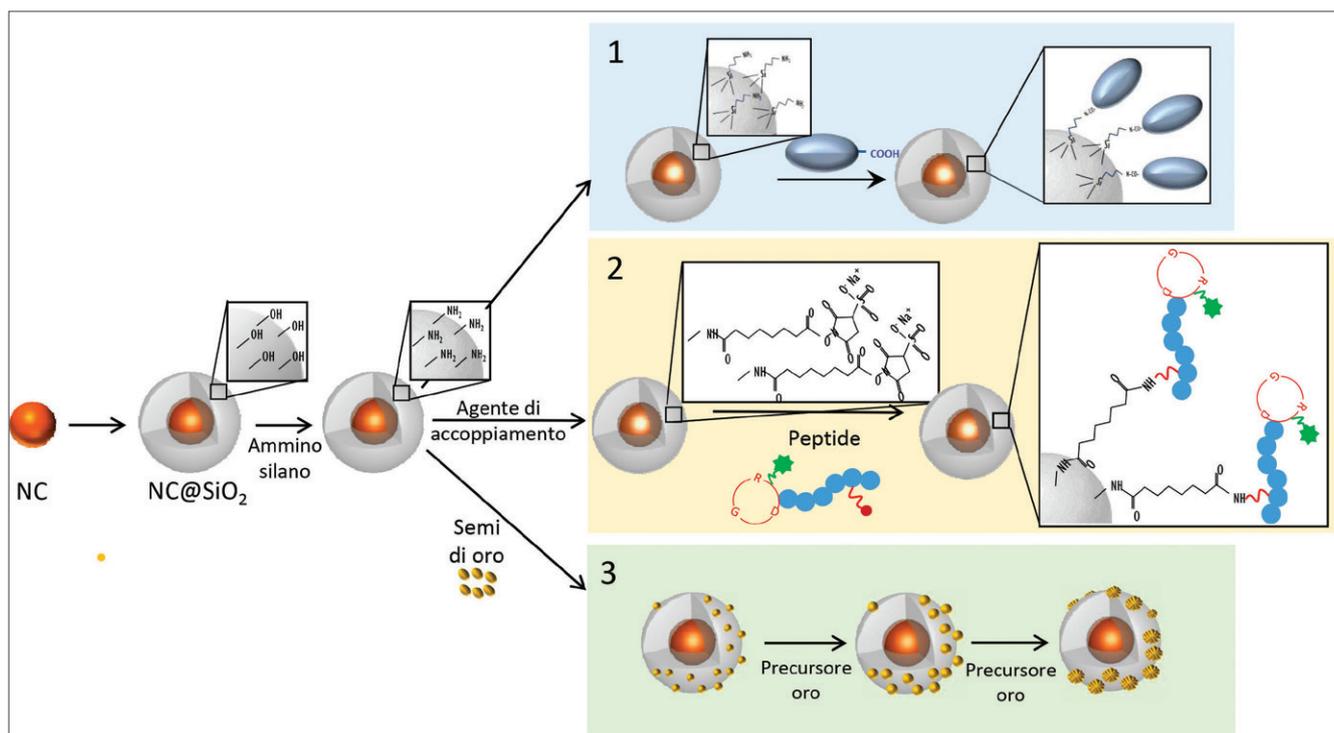


Fig. 3 - Schema di possibili funzionalizzazioni di NP rivestite con una *shell* di silice: 1) decorazione delle NP con fluorofori organici [13], 2) bioconiugazione con peptidi ciclici [15] e 3) decorazione con NP di oro [14]

punto negli ultimi anni hanno consentito di averne un controllo accurato. La ricopertura con un rivestimento di silice è stato applicato con successo a diverse tipologie di NP, quali ossidi magnetici, metalli e semiconduttori. Recentemente è stata fornita una descrizione del possibile meccanismo della crescita della *shell* di silice in microemulsione, che ha sottolineato il ruolo critico giocato dall'agente coordinante della NP nel processo. Infatti uno studio sulla crescita di un rivestimento di silice su NP di oro caratterizzate dalla superficie coordinata da molecole di oleilamina ha dimostrato come la densità di ricopertura del rivestimento da parte dell'agente coordinante sia in grado di determinare la molteplicità delle NP che costituiscono il *core* delle strutture risultanti [12].

È possibile modulare la chimica di superficie della silice aggiungendo nello stadio finale del processo di silanizzazione, molecole di silani caratterizzati dalla presenza di specifici gruppi funzionali, quali gruppi amminici, gruppi tiolici, catene alchiliche, anche insature. Queste funzionalità terminali permettono di immobilizzare covalentemente le NP a superfici o di legare alla silice molecole organiche o composti di interesse biologico o altre nanostrutture, o di sfruttare processi di deposizione mediante interazione elettrostatica. Il legame covalente di molecole di oligofluorene alla superficie di una *shell* di silice cresciuta intorno a NP di semiconduttori ne ha di-

mostrato l'efficacia quale piattaforma per la successiva funzionalizzazione. Fanizza *et al.* hanno infatti riportato la sintesi di architetture ibride, di tipo *single object*, a base di NP luminescenti colloidali e molecole di fluorofori organici per l'efficace generazione di emissione bianca. Tali nanostrutture mostrano come l'emissione nel bianco possa essere ottenuta controllando diversi parametri sperimentali, quali l'emissione dipendente dalle dimensioni delle NP di semiconduttore, che può essere modulata per risultare complementare all'emissione blu dell'oligofluorene, la quantità di NP incorporata nella *shell* di silice e la quantità relativa di oligofluorene legata covalentemente alla superficie. Inoltre, l'accurato controllo della distanza tra fluorofori organici e NP luminescenti, ottenuto attraverso il controllo dello spessore del rivestimento di silice permette di schermare efficacemente le interazioni tra i cromofori, impedendo fenomeni di trasferimento di energia (Fig. 3) [13].

L'efficacia del rivestimento di silice, quale piattaforma per la combinazione versatile di materiali funzionali in singole nanostrutture, è stata ulteriormente confermata da uno studio che riporta la fabbricazione di eterostrutture multifunzionali a base di NP di semiconduttori luminescenti ricoperti da silice a sua volta funzionalizzata con NP di oro, che sono risultate caratterizzate da emissione nel visibile ed assorbimento nel vicino infrarosso (NIR), regione spettrale particolarmente in-



dicata per le applicazioni di tipo biologico, in quanto presenta ridotti assorbimenti da parte dei componenti dei fluidi biologici, costituendo un sistema innovativo dal grande potenziale per applicazioni biomediche in diagnosi e terapia [14].

Il rivestimento di silice è anche particolarmente idoneo alla bioconiugazione con molecole di interesse biologico, grazie alla versatilità con cui possono inserirsi gruppi funzionali, ma anche per le sue caratteristiche di biocompatibilità e inerzia chimica. Ad esempio, peptidi caratterizzati da un motivo ciclico RGD (arginina-glicina-acido aspartico) sono stati bioconiugati alla superficie del rivestimento di silice cresciuto su NP di PbS con emissione nel vicino infrarosso. Anche in questo caso il rivestimento di silice, oltre a consentire la disperdibilità delle NP di semiconduttori nel mezzo acquoso, consente di legare covalentemente il peptide che può riconoscere il recettore integrinico $\alpha v \beta 3$, sovraespresso nelle cellule tumorali, e permette di effettuare un *targeting* specifico al sito tumorale, con un evidente potenziale delle nanostrutture con emissione nel NIR nel *targeting* in vivo [15].

Funzionalizzazione di nanoparticelle mediante interazioni idrofobiche

La modifica della superficie di NP colloidali per mezzo di interazioni di tipo idrofobico permette di renderle disperdibili in mezzi acquosi senza la preliminare rimozione dell'agente coordinante nativo, limitando così le manipolazioni della superficie delle NP che ne possono modificare, ad esempio, le proprietà ottiche di emissione, deteriorandole.

Tra i diversi approcci proposti, di particolare rilievo è l'impiego della chimica *host-guest* per la funzionalizzazione della superficie delle NP. Le ciclodestrine (CD), che sono molecole costituite da un macro anello costituito da sei a otto unità di glucopiranosio, e caratterizzate da una cavità idrofobica, in grado di accogliere molecole idrofobiche e da bordi idrofilici, che ne consentono la solubilizzazione in mezzo acquoso, sono state efficacemente utilizzate per la funzionalizzazione ed il trasferimento di fase di NP con diversa composizione. La funzionalizzazione di NP con CD, accomodando le catene alchiliche dei ligandi che ne coordinano la superficie, ne consente la dispersione in mezzi acquosi, grazie alla idrofilicità dei bordi dell'anello della CD, ma permette anche di sfruttare

con successo la chimica *host-guest* per organizzare su superfici le nanostrutture funzionalizzate. La caratteristica chimica *host-guest* delle CD può inoltre essere sfruttata per l'*assembling* gerarchico in 2 e 3 dimensioni attraverso un'opportuna funzionalizzazione delle superfici e o delle NP.

L'incorporazione in micelle di fosfolipidi costituisce un altro esempio di come interazioni idrofobiche possono essere con successo utilizzate per ingegnerizzare la superficie di NP. È stato infatti dimostrato come micelle costituite da fosfolipidi modificati con polietilenglicole (PEG) siano in grado di incapsulare NP di semiconduttori. I fosfolipidi sono composti naturali anfifilici presenti, tra l'altro, nelle membrane cellulari e le loro catene alifatiche possono essere usate per l'interdigitazione con le catene alchiliche organiche delle molecole coordinanti la superficie delle NP. I fosfolipidi modificati con PEG, che è un polimero inerte solubile in acqua, possono essere variamente funzionalizzati con gruppi terminali, efficaci non solo per aumentarne la biocompatibilità e la capacità di penetrare la membrana cellulare, ma anche per consentire la bioconiugazione con idonee macromolecole di interesse biologico, al fine, ad esempio, di sfruttarne l'efficacia per il riconoscimento molecolare ed il target cellulare e subcellulare [17].

In questo senso è stato dimostrato come NP binarie, asimmetriche costituite da un *nanorod* fotoattivo di TiO_2 e da un dominio superparamagnetico sferico a base di $\gamma-Fe_2O_3$ possono essere incorporate con successo in micelle di fosfolipidi modificate con PEG e successivamente bioconiugate con il peptide contenente il motivo RGD ciclico.

Queste nanostrutture multifunzionali, per la coesistenza dei due distinti domini, caratterizzati rispettivamente da elevata fotoattività e da proprietà magnetiche, risultano particolarmente idonee per l'utilizzo in terapia fotodinamica e quali agenti per ipertermia, oltre che per il monitoraggio per immagine mediante risonanza magnetica [18].

Integrazione in nanocompositi polimerici

L'integrabilità di NP in polimeri costituisce una sfida rilevante, non solo in quanto ne consente l'ulteriore manipolazione, ma anche perché la combinazione delle loro originali proprietà con le caratteristiche specifiche dei polimeri, in termini di proprietà meccaniche chi-

niche e ottiche, permette di ottenere nanocompositi innovativi.

Una volta incorporate le NP nella matrice polimerica, il nanocomposito risultante può essere manipolato analogamente al polimero puro, fornendo materiali flessibili e versatili che possono essere fabbricati utilizzando tecniche e metodi tradizionali, quali ad esempio deposizione in film sottili o stampo, ma anche non convenzionali, quali, ad esempi, *ink jet printing* [19], accedendo così a processi di micro e nanofabbricazione di sistemi e componenti da integrare efficacemente in dispositivi per sensoristica, optoelettronica, biomedicina e conversione dell'energia.

Anche nel caso dell'incorporazione di NP in matrici polimeriche, un ruolo estremamente importante è giocato dalla chimica di superficie, che può, in principio, essere modulata in modo da massimizzare la compatibilità chimica della superficie di NP con la matrice polimerica, per evitare fenomeni di separazione di fase e ottimizzarne la dispersione limitandone l'aggregazione. Tra i diversi approcci per la realizzazione di nanocompositi, l'incorporazione diretta di NP inorganiche nella matrice polimerica utilizzando un mezzo disperdente comune è tra i più semplici e versatili, e offre una grande flessibilità nella scelta delle matrici e dei *nanofiller*, consentendo quindi di modulare in maniera estremamente accurata le proprietà del materiale finale. Questo approccio si rivela particolarmente idoneo proprio per le NP colloidali, la cui superficie può essere convenientemente ingegnerizzata (Fig. 4).

Infatti, una dispersione uniforme di NP nel polimero può essere ottenuta controllando le interazioni tra l'agente che coordina la superficie delle NP e la matrice. Tale agente, come già mostrato, può essere scambiato, ma si possono progettare anche specifiche interazioni tra gruppi presenti nella struttura del polimero e la superficie delle NP in modo da ottimizzare l'interfaccia tra le fasi, particolarmente critica nel caso in cui proprietà ottiche ed elettroniche sono influenzate dalla struttura del materiale [20].

La modifica della chimica di superficie e, conseguentemente, della sua reattività si è rivelata essenziale per la realizzazione di originali nanocompositi a base di resina metacrilico-silossanica e nanorod di TiO_2 . La sostituzione, sia pure parziale dell'acido oleico alla superficie originale dei nanorod di TiO_2 , con l'agente di accoppiamento 3-(trimetossilil)propil metacrilato

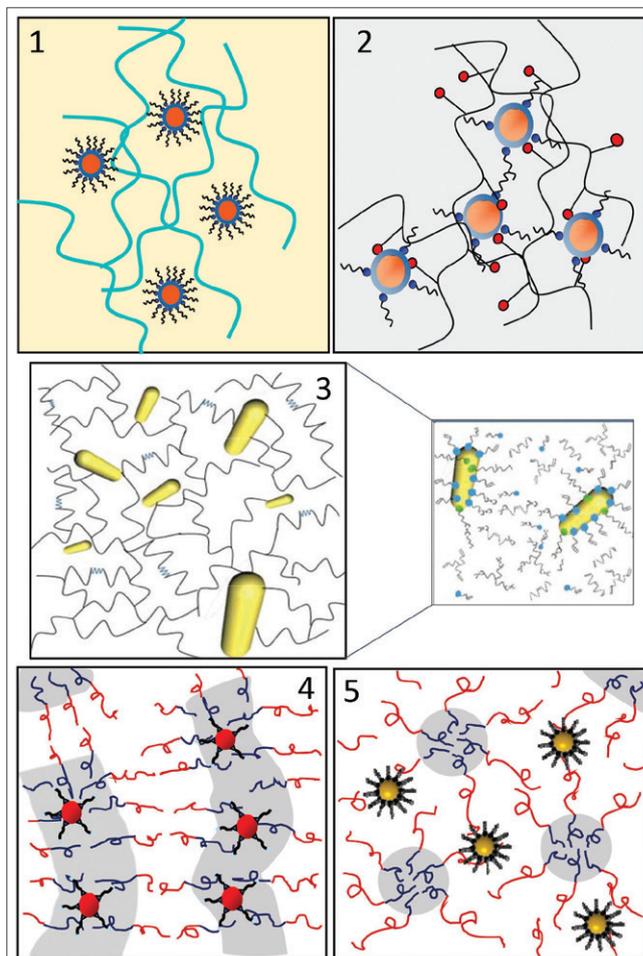


Fig. 4 - Schema relativo ai diversi approcci per la realizzazione di nanocompositi a base di NP colloidali e polimeri organici: 1) dispersione di NP in una matrice polimerica senza interazioni specifiche tra i componenti, 2) dispersione di NP in un polimero caratterizzato dalla presenza di gruppi funzionali in grado di coordinarsi alla superficie delle NP, 3) dispersione delle NP in una matrice polimerica il cui cross-linking ha luogo in presenza delle NP ed è favorito dalle loro proprietà catalitiche, 4) e 5) dispersione di NP in domini differenti di copolimeri a blocchi in funzione dell'affinità chimica tra i domini che costituiscono i blocchi e gli agenti coordinanti la superficie delle NP

(MEMO), ha consentito di disperdere questi nanorod ricoperti nello stesso MEMO, precursore della componente organica nella formulazione ibrida e allo stesso tempo solvente per le NP e per gli altri componenti della formulazione. Lo studio condotto ha dimostrato come le NP di TiO_2 così funzionalizzate possono essere incorporate nella matrice polimerica, risultando uniformemente distribuite, limitando la formazione di aggregati, ed influenzando positivamente la reattività e la cinetica di polimerizzazione del nanocomposito, presentando un'efficienza del processo di polimeriz-



zazione molto più elevata rispetto a quella riscontrata nella formulazione esente da NP. Tale evidenza è stata spiegata sulla base della fotoattività delle NP di TiO_2 che agiscono da fotocatalizzatori nella reazione di cross-linking della matrice polimerica, promuovendo la formazione di legami covalenti multipli e limitando l'effetto di inibizione dell'ossigeno nella reazione di fotopolimerizzazione [21].

Anche le peculiari caratteristiche dei copolimeri a blocchi possono essere utilmente sfruttate nella realizzazione di materiali in grado di integrare in una matrice polimeriche NP con definite caratteristiche ottiche, magnetiche o elettriche. Anche in questo caso le specifiche affinità tra la chimica di superficie dei NP e i distinti domini nei copolimeri a blocchi regola il processo di incorporazione, consentendo, in principio, anche l'accesso a materiali funzionali, in grado di incorporare NP con composizione e chimica di superficie differente in domini distinti, ottenendo materiali multifunzionali dal grande potenziale applicativo [22].

Conclusioni

Le procedure della chimica colloidale per la sintesi di NP hanno sicuramente fornito un accesso semplice e versatile alla realizzazione di nanostrutture caratterizzate da eccezionale processabilità, che si è rivelata in tutto il grande, sebbene ancora parzialmente inesplorato, potenziale. Le metodologie chimiche in soluzione non solo si sono dimostrate una valida alternativa *bottom-up* ai più complessi e costosi approcci *top-down* per la fabbricazione con metodi fisici di nanostrutture, ma stanno rendendo possibili tutta una serie di efficaci strategie per l'organizzazione delle NP e per la loro integrazione in materiali funzionali, colmando così il *gap* tra nano- e meso-scala, al fine di utilizzarne poi le originali proprietà in sistemi e dispositivi per applicazioni in diversi ambiti tecnologici, tra cui la conversione dell'energia, l'ambiente e la biomedicina.

BIBLIOGRAFIA

- [1] D.V. Talapin *et al.*, *Chem. Rev.*, 2009, **110**, 389.
- [2] P.D. Cozzoli *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14539; F. Giannici *et al.*, *Dalton Trans.*, 2009, 10367; P.D. Cozzoli *et al.*, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 1296; L. Peng *et al.*, *Chem.-Eur. J.*, 2008, **14**, 5951.
- [3] R. Buonsanti *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 3414.
- [4] E.V. Shevchenko *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3620.
- [5] M. Corricelli *et al.*, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3988.
- [6] R. Comparelli *et al.*, in *Nanomaterials for Biosensors, Nanotechnologies for the Life Sciences*, C.S.S.R. Kumar (Ed.), Wiley-Vch, Weinheim, 2006, vol. 8, pp. 123.
- [7] C. Ingrosso *et al.*, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 3288.
- [8] E. Fanizza *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 201.
- [9] C. Ingrosso *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**, 4151.
- [10] T. Placido *et al.*, *Langmuir*, 2014, **30**, 2608.
- [11] E. Fanizza *et al.*, *Langmuir*, 2010, **26**, 14294.
- [12] E. Fanizza *et al.*, *Nanoscale*, 2013, **5**, 3272.
- [13] E. Fanizza *et al.*, *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, **2**, 5237.
- [14] E. Fanizza *et al.*, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2016, **17**, 98.
- [15] N. Depalo *et al.*, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, **9**, 43113.
- [16] N. Depalo *et al.*, *J. Phys. Chem B*, 2006, **110**, 17388.
- [17] N. Depalo *et al.*, *Langmuir*, 2011, **27**, 6962.
- [18] G. Valente *et al.*, *Nano Research*, 2016, **9**, 644.
- [19] J.Y. Kim *et al.*, *Small*, 2009, **5**, 1051.
- [20] M. Tamborra *et al.*, *Small*, 2007, **3**, 822.
- [21] C. Ingrosso *et al.*, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, **7**, 15494.
- [22] A.E. Di Mauro *et al.*, *Soft Matter*, 2014, **10**, 1676.

The Colloidal Chemistry Route to Inorganic Nanoparticles for Fabrication of Functional Materials

Colloidal chemistry routes for synthesis of inorganic nanoparticles enable a high control on size and geometry and, hence on their size dependent properties. The outstanding processability offered by chemical methods enable effective approaches for the nanoparticles organization and integration in functional materials for diverse technological applications.