



Dipartimento di
Scienze Chimiche e Geologiche

UNIMORE
UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI
MODENA E REGGIO EMILIA



Sintesi di nanomateriali: un approccio chimico per lo sviluppo della nonoscienza

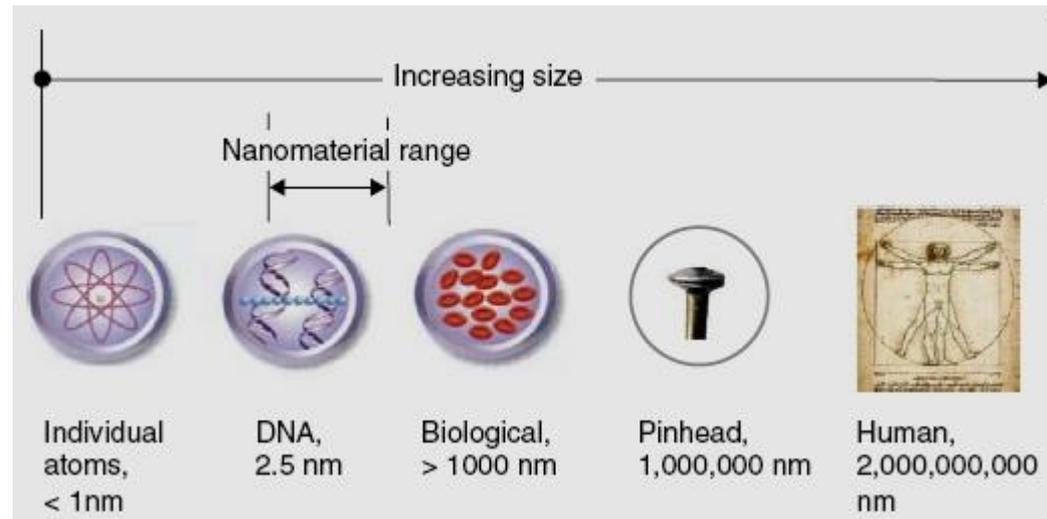
Gianluca Malavasi

gmalavasi@unimo.it

Due definizioni utili

1- Nanotecnologia è lo studio dei fenomeni e della manipolazione dei materiali a livello atomico e molecolare.

2- Nanomateriali sono quei materiali che hanno componenti strutturali con almeno una dimensione nell'intervallo 1-100 nm



Il 18 ottobre 2011, la Commissione europea ha adottato la seguente definizione di un nanomateriale (<http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/>):

«Un materiale naturale, casuale o prodotto contenente particelle, in uno stato slegato o come aggregato o come agglomerato e dove, per il 50% o più delle particelle nella distribuzione delle grandezze numeriche, una o più dimensioni esterne sono nell'intervallo di grandezza 1 nm – 100 nm. In casi specifici e dove giustificato da preoccupazioni per l'ambiente, la salute, la sicurezza o la competitività la soglia di distribuzione delle grandezze numeriche del 50% può essere sostituita da una soglia tra l'1 e il 50%.»

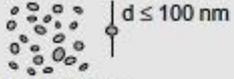
A seconda della dimensionalità si definiscono alcune tipologie tipiche

I nanomateriali possono essere classificati come:

- Zero-dimensionali (0D) → tre le dimensioni in scala nanometrica
- Mono-dimensionali (1D) → due le dimensioni in scala nanometrica
- Bi-dimensionali (2D) → una dimensione in scala nanometrica
- Tri-dimensionali (3D) → nessuna dimensione in scala nanometrica

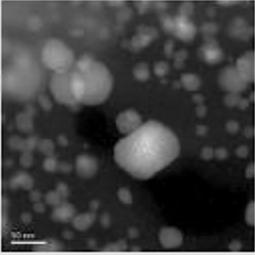
Tale classificazione è basata sul numero di dimensioni che non sono confinate nel campo della nanoscala (<100 nm)

0-D
All dimensions (x,y,z) at nanoscale



$d \leq 100 \text{ nm}$

Nanoparticles

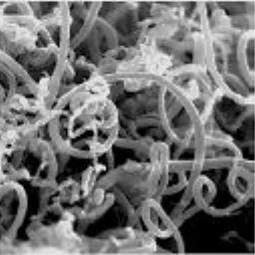


1-D
Two dimensions (x,y) at nanoscale, other dimension (L) is not

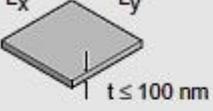


$d \leq 100 \text{ nm}$

Nanowires, nanorods, and nanotubes

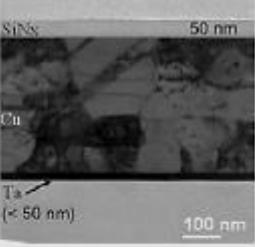


2-D
One dimension (t) at nanoscale, other two dimensions- (L_x, L_y) are not

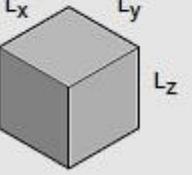


$t \leq 100 \text{ nm}$

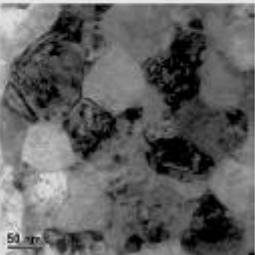
Nanocoatings and nanofilms



3-D
No bulk dimension at nanoscale

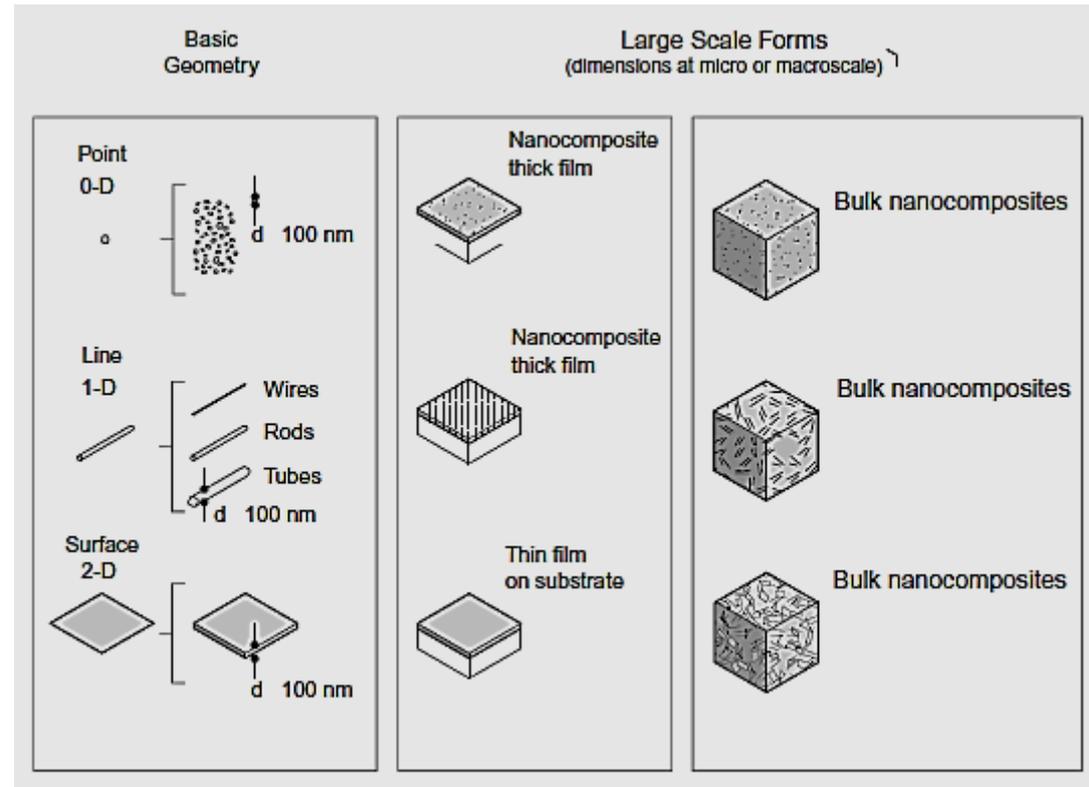


Nanocrystalline and nanocomposite materials



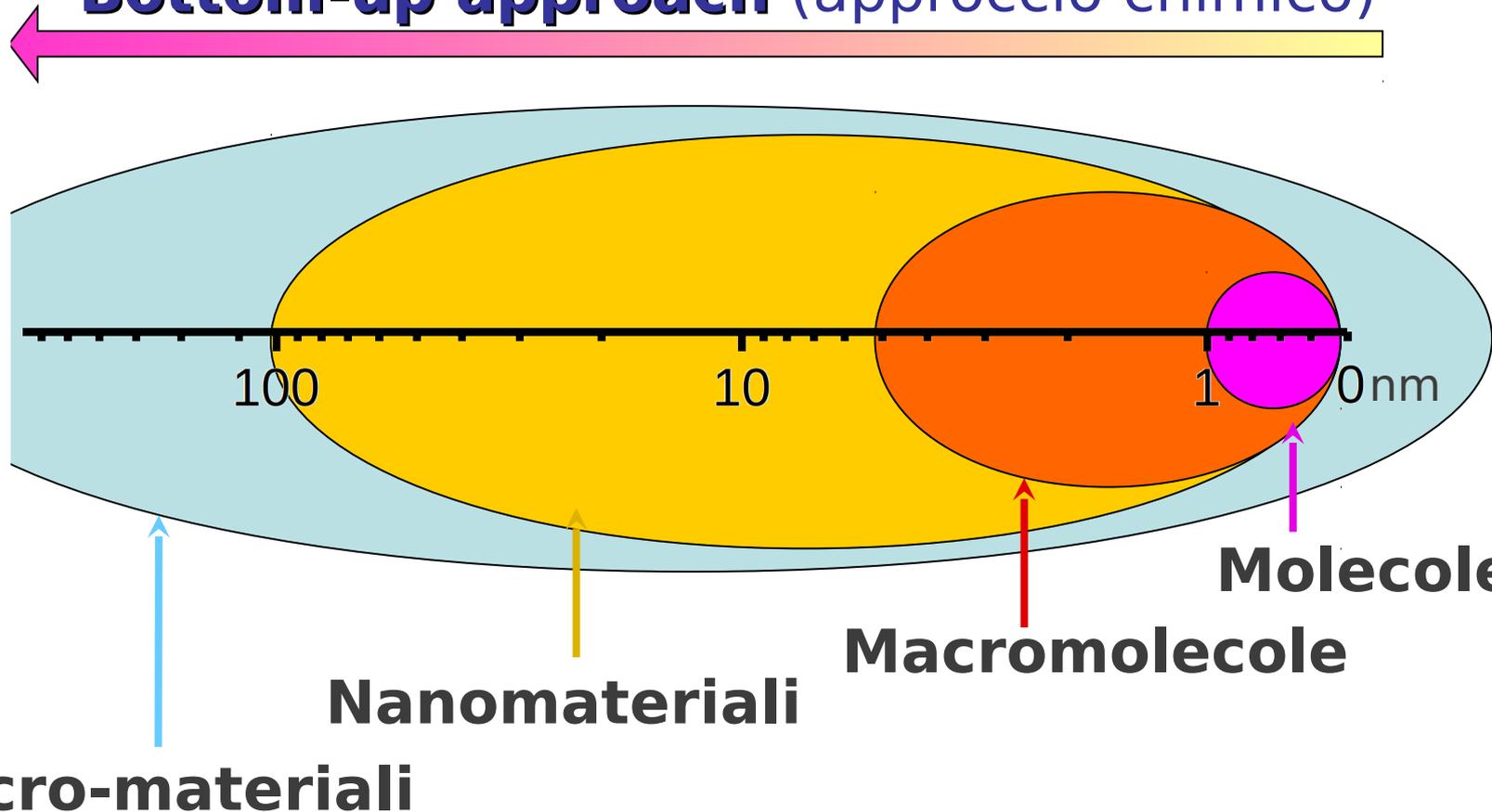
Come facciamo a preparare
oggetti che si possono
facilmente maneggiare
utilizzando i nanomateriali????

dal nanomateriale al “bulk” 3D



mettendo assieme atomo dopo atomo o molecola dopo molecola. A questo scopo viene sfruttata la capacità che hanno certi atomi o molecole di autoassemblarsi formando legami chimici in ragione della loro natura e di quella del substrato.

Bottom-up approach (approccio chimico)



Top-down approach (approccio fisico)

creazione di strutture molto piccole partendo da oggetti più grandi, per esempio mediante etching per creare circuiti sulla superficie di un microchip di silicio

Oggi, i microchip vengono prodotti utilizzando un approccio “top-down”, basato sulla fotolitografia



Top-Down

Nanostrutture



Nella *fotolitografia*, la superficie levigata di un wafer di silicio, è coperta da un rivestimento protettivo fotosensibile sul quale viene proiettata l'immagine di un circuito, opportunamente rimpicciolita grazie ad un sistema lenticolare. Lo sviluppo di questo rivestimento protettivo evidenzia le zone esposte del wafer, che acquisiscono in seguito le proprietà elettriche richieste mediante processi quali l'incisione, l'impianto ionico e la deposizione.

Le tecniche di fotolitografia oggi utilizzate permettono di costruire microchip contenenti più di 100 milioni di transistor, **aventi dimensioni dell'ordine dei 100 nm**. Scendere al di sotto di tale soglia implica due serie di problemi:

- 1- difficoltà di ottenere strutture accurate e riproducibili
- 2- necessità di utilizzare radiazioni di piccola lunghezza d'onda ed elevata energia (fasci di elettroni o Raggi X)

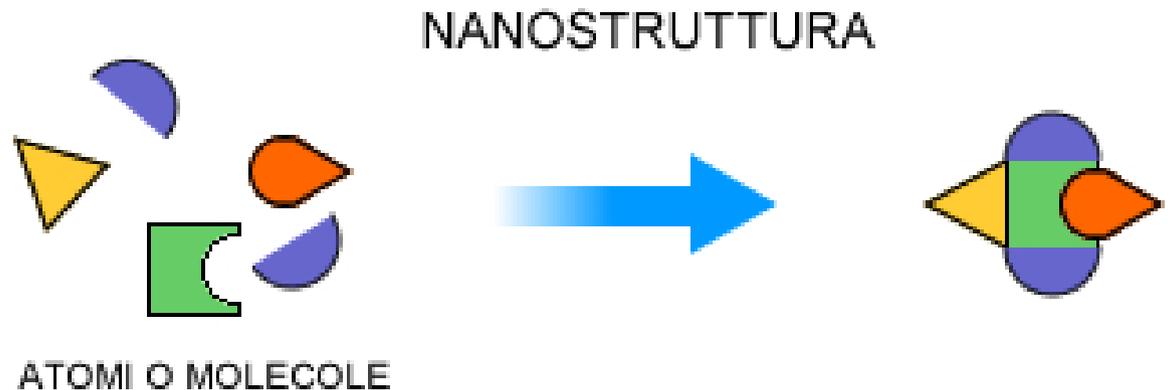
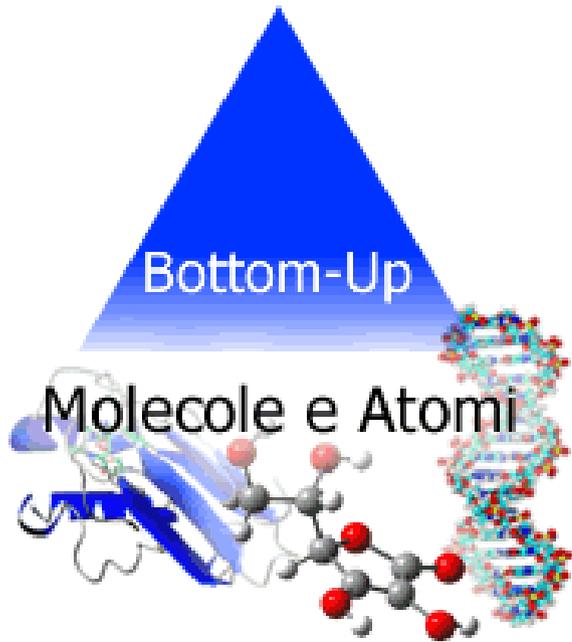




limiti dell'approccio Top \rightarrow Down

Nanostrutture

Tali difficoltà possono essere risolte utilizzando un approccio nanotecnologico di tipo “bottom-up”, che prevede la costruzione di dispositivi dimensioni nanometriche, ottenuti assemblando e disponendo in modo specifico molecole (o atomi) dotate di proprietà opportune ed in grado di autoorganizzarsi su opportuni supporti (Computers molecolari ?)



Il tipo e l'approccio sintetico dipendono strettamente alla tipologia di materiali nanometrico che vogliamo produrre:

0D → nanoparticelle → riduzione di cationi metallici in soluzione

1D → nano tubi → deposizione chimica da vapore

2D → nano coating o nano film → auto-assemblaggio chimico (self assembly)

3D → materiali nanocristallini → cristallizzazioni controllate

Molto spesso le tecniche utilizzate per preparare nanomateriali 1D sono uguali o molto simili a quelle utilizzate per preparare nanomateriali 2D

Produzione di particelle nanofasiche (0D)

Metodi in fase vapore

PVD
CVD
PECVD

Metodi in fase gas

Pirolisi in fiamma
Ablazione laser
Sintesi in plasma con RF & MW
Plasma spray

Metodi allo stato solido

Alligazione meccanica
Sintesi meccanochimica
Macinazione

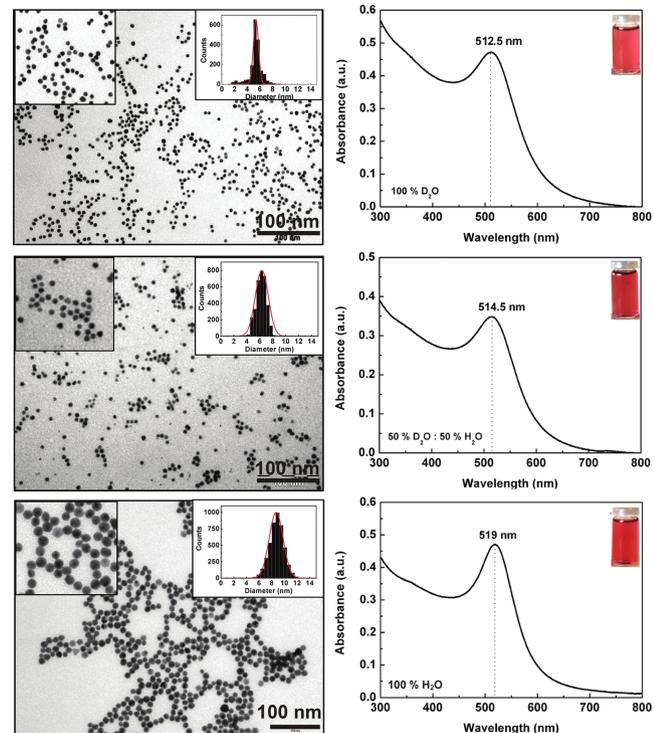
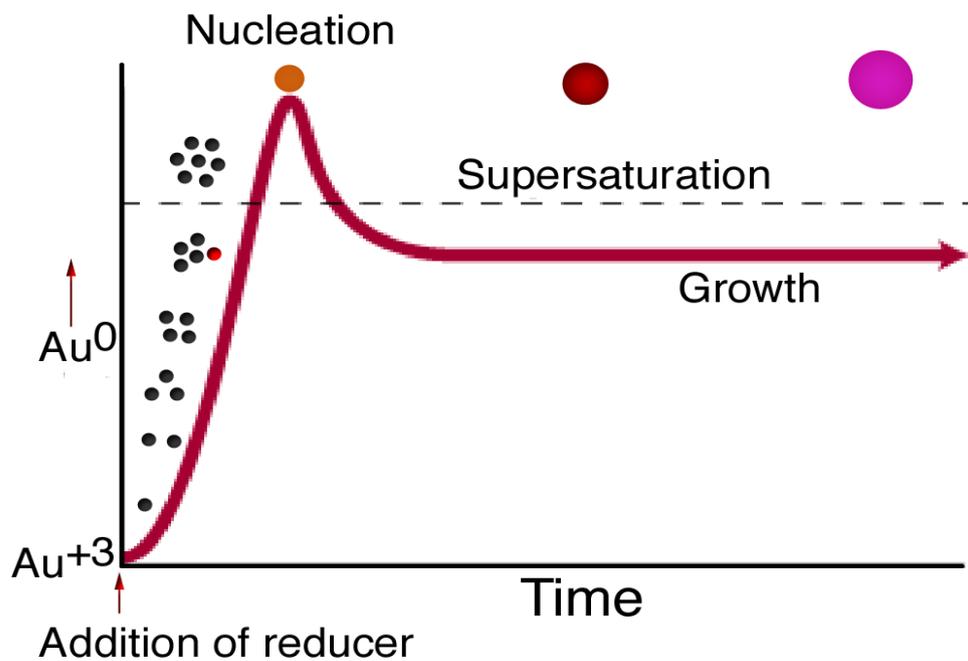
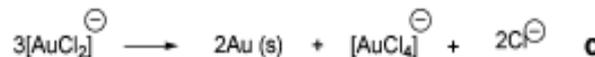
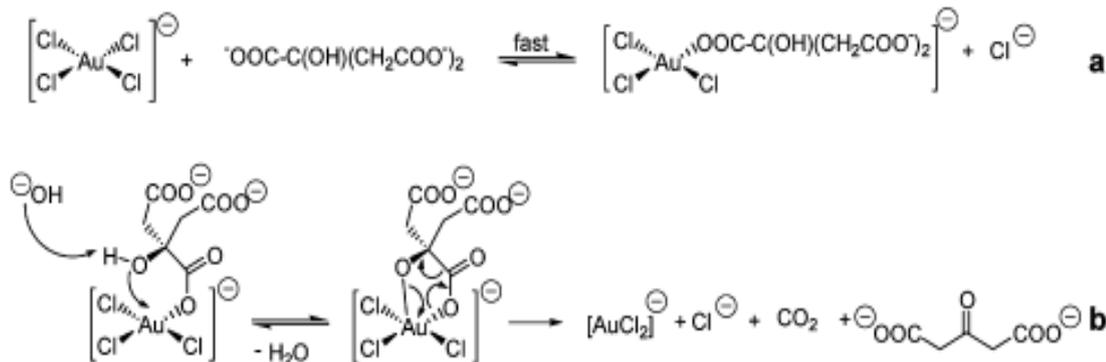
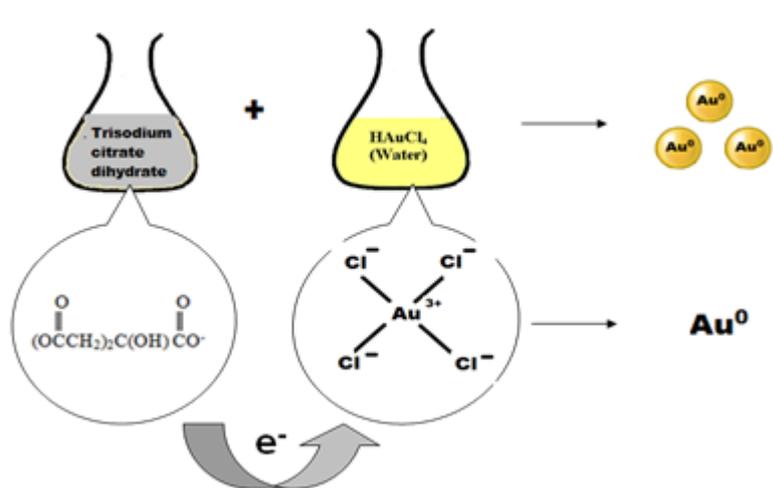
Metodi chimici

Sol-gel
Chimica colloidale
Sintesi idrotermica
Sintesi organica
Sintesi elettrochimica
Elettrodeposizione
Sonochimica
Autoassemblaggio

Nanoparticelle di oro per via chimica colloidale

Sonia, V.; Sindala, R. S.; Mehrotra, R. N. *Inorg. Chim. Acta* 2007, 360, 3141.
 Wu, X.; Redmond, P. L.; Liu, H.; Chen, Y.; Steigerwald, M.; Brus, L. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 9500.

SCHEME 1: (a) Ligand Exchange Reaction and (b) Decarboxylation and Reduction of Au(III) Species

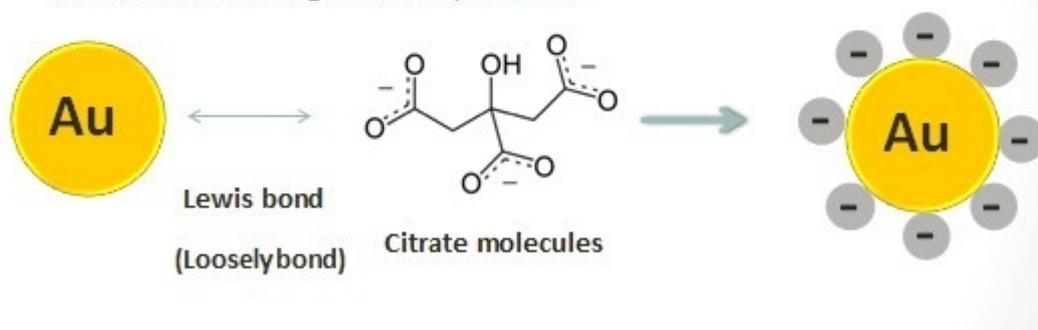


Nanoparticelle di oro

Perchè l'aggregamento delle nanoparticelle d'oro non porta ad avere particelle non più nano ma micro????

Colloidal stability

- Citrate stabilized gold nanoparticles



Inoltre in questo modo è possibile “bloccare” la crescita della dimensione delle particelle e fare diversi nani.... e mantenerle in una sospensione stabile senza che precipitino

<http://education.mrsec.wisc.edu/277.htm>



+ NaCl → particelle di Au coalescono e precipitano → soluzione torna ad essere incolore

+ Saccarosio → la sospensione rimane stabile e quindi colorata

Nanoparticelle via condensazione con gas inerte (OD)

Il materiale inorganico è vaporizzato in una camera sotto vuoto in cui viene immesso Ar o He.

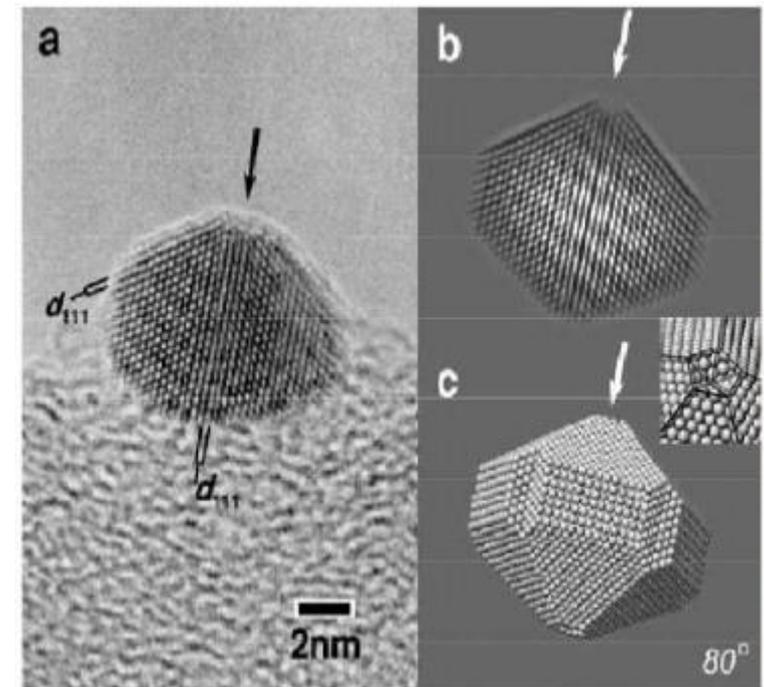
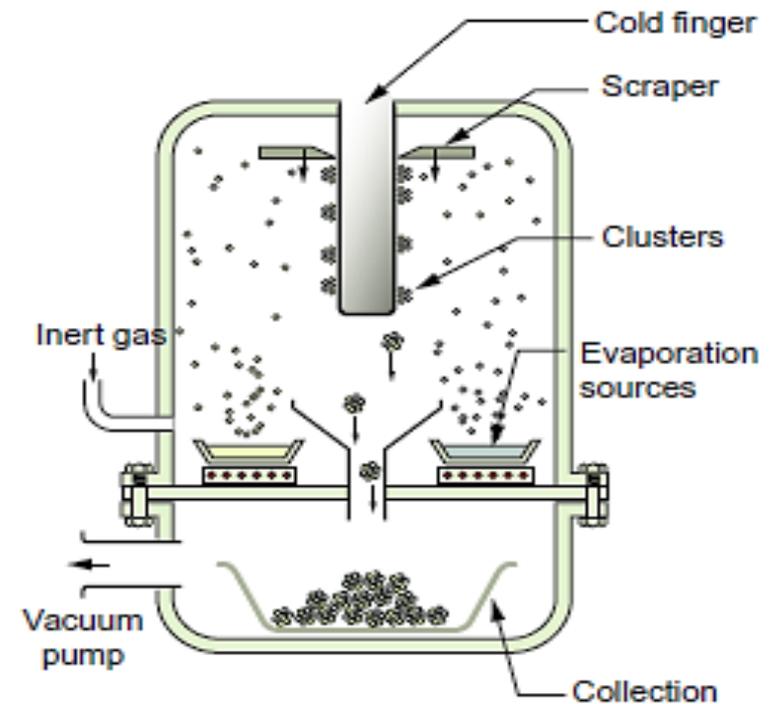
Sorgente del vapore: navicella di evaporazione.

Quando gli atomi evaporano, perdono energia collidando con il gas inerte. Il vapore si raffredda rapidamente e supersatura per formare nanoparticelle fra 2 e 100 nm, che vengono raccolte su un «dito freddo» raffreddato con N₂ liquido

Le particelle vengono raccolte sotto gas inerte

Le particelle di leghe vengono prodotte con sorgenti multiple

Il problema principale con questo metodo è l'agglomerazione delle particelle, che può essere controllata regolando i parametri di processo e utilizzando un opportuno substrato di deposizione



*Nanoparticelle dodecaedriche di Au
[Koga et al., Surf. Sci., 529(2003) 23]*

Deposizione sol-gel (0D-1D-2D-3D)

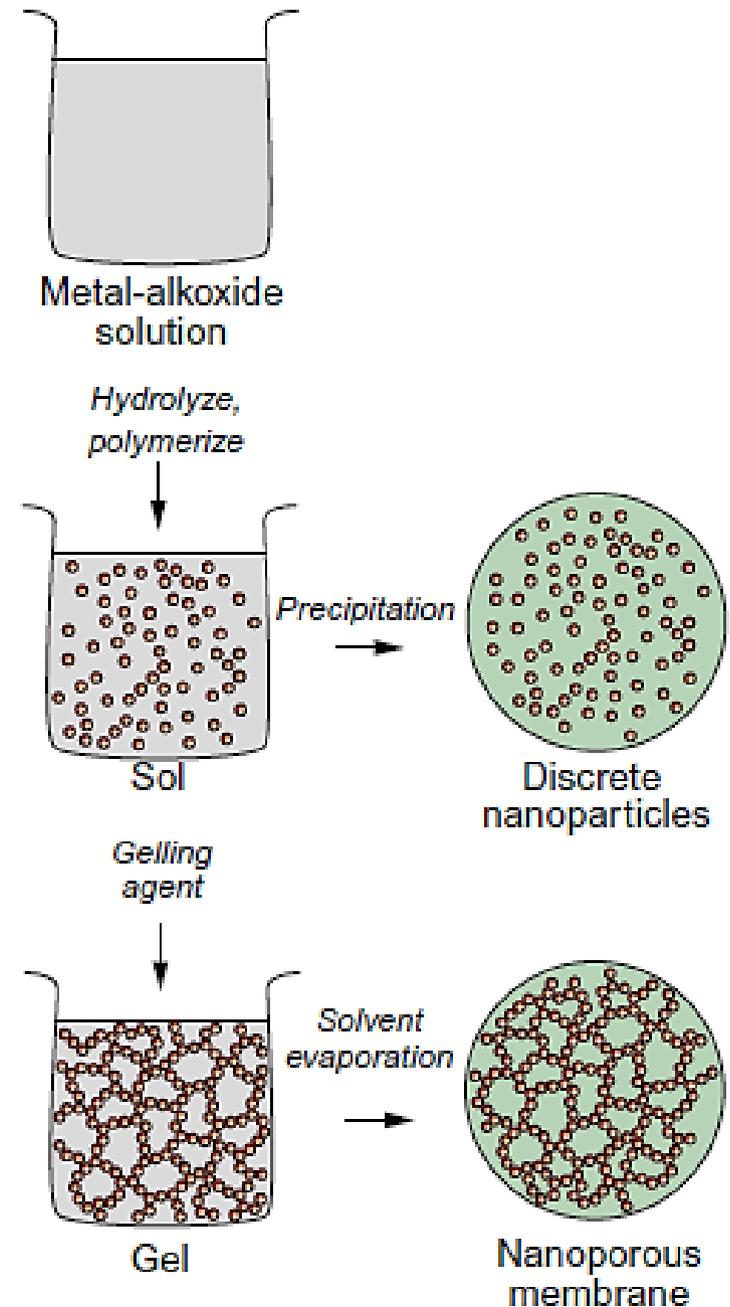
Metodo adatto ad ottenere particelle ultrafine, nanofilm e membrane nanoporose
Precursori: sali metallici inorganici, composti metallo-organici (ioni di alcossidi metallici con leganti organici)
I precursori vengono sottoposti a Polimerizzazione per formare una sospensione colloidale (sol)

Il sol può essere trattato per estrarre le particelle o può essere colato o depositato per «spin coating» su un substrato

Quindi viene convertito in gel mediante trattamento chimico che produce un «superpolimero» nella forma di un reticolo 3D

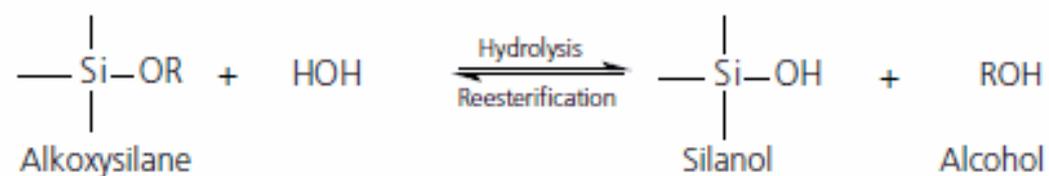
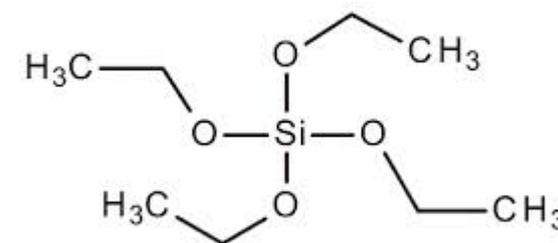
L'evaporazione del solvente lascia un denso film nanoporoso

È un metodo molto utilizzato per produrre: vernici, ceramiche, cosmetici, detergenti, materiali tubolari.

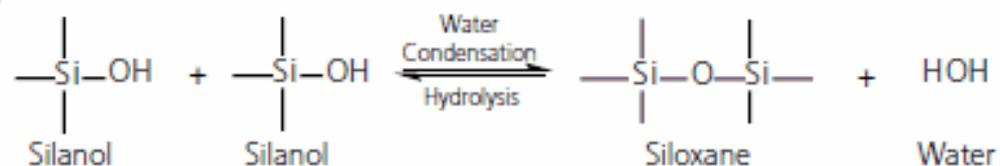


Esempio di sintesi sol-gel → preparazione di silice nanometrica

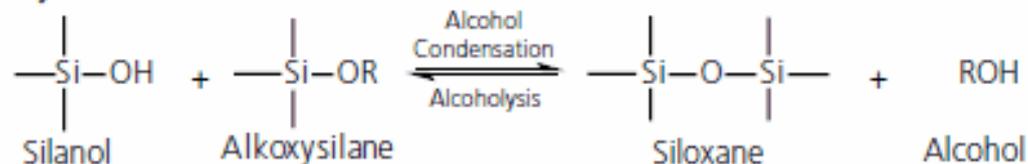
Precursore: alcossido di silicio Tetraetil ortosilicato $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$



(1)



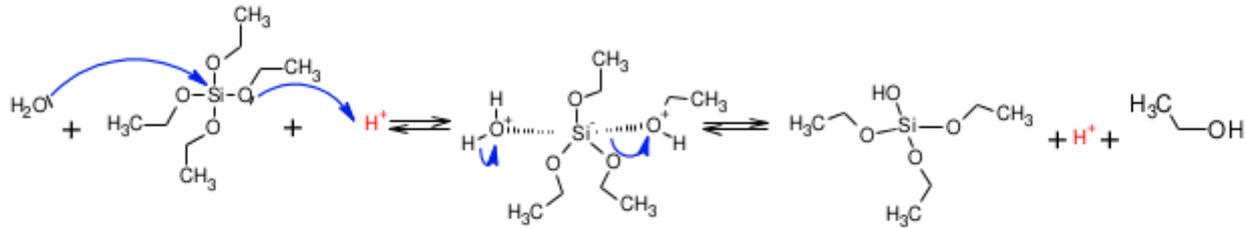
(2a)



(2b)

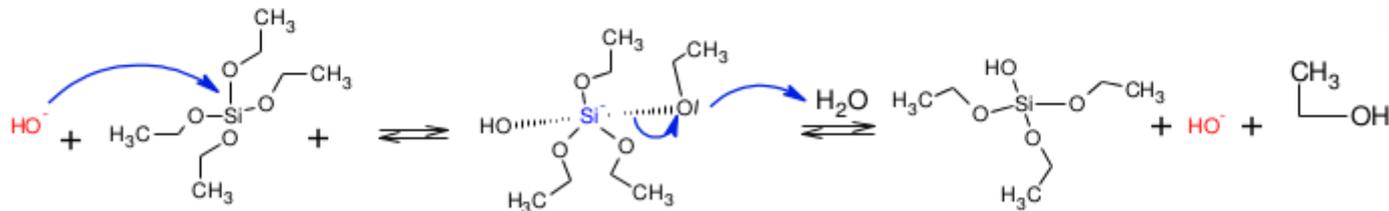
○ *Idrolisi in catalisi acida*

Nel primo stadio d'idrolisi in soluzione acida un ossigeno del gruppo alcossido viene protonato, il silicio diventa più elettrofilo e quindi più suscettibile di attacco nucleofilo da parte dell'acqua. Il meccanismo è di tipo SN2 e prevede la formazione di un intermedio a 5 termini:



○ *Idrolisi in catalisi basica*

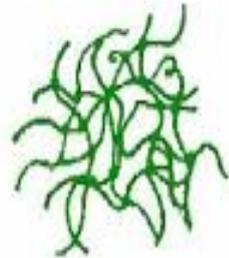
L'idrolisi degli alcossidi di silicio in ambiente basico procede, a parità di concentrazione, con velocità minore rispetto all'idrolisi acida. Anche per la catalisi basica è stato proposto un meccanismo SN2. La sostituzione dei gruppi alcossido è sempre più veloce man a mano che aumenta il numero di gruppi sostituiti:



La reazione d'idrolisi è una reazione di equilibrio e come tale può procedere in direzione opposta: in questo caso avviene la riesterificazione.

• Acid-catalyzed

- yield primarily linear or randomly branched polymer

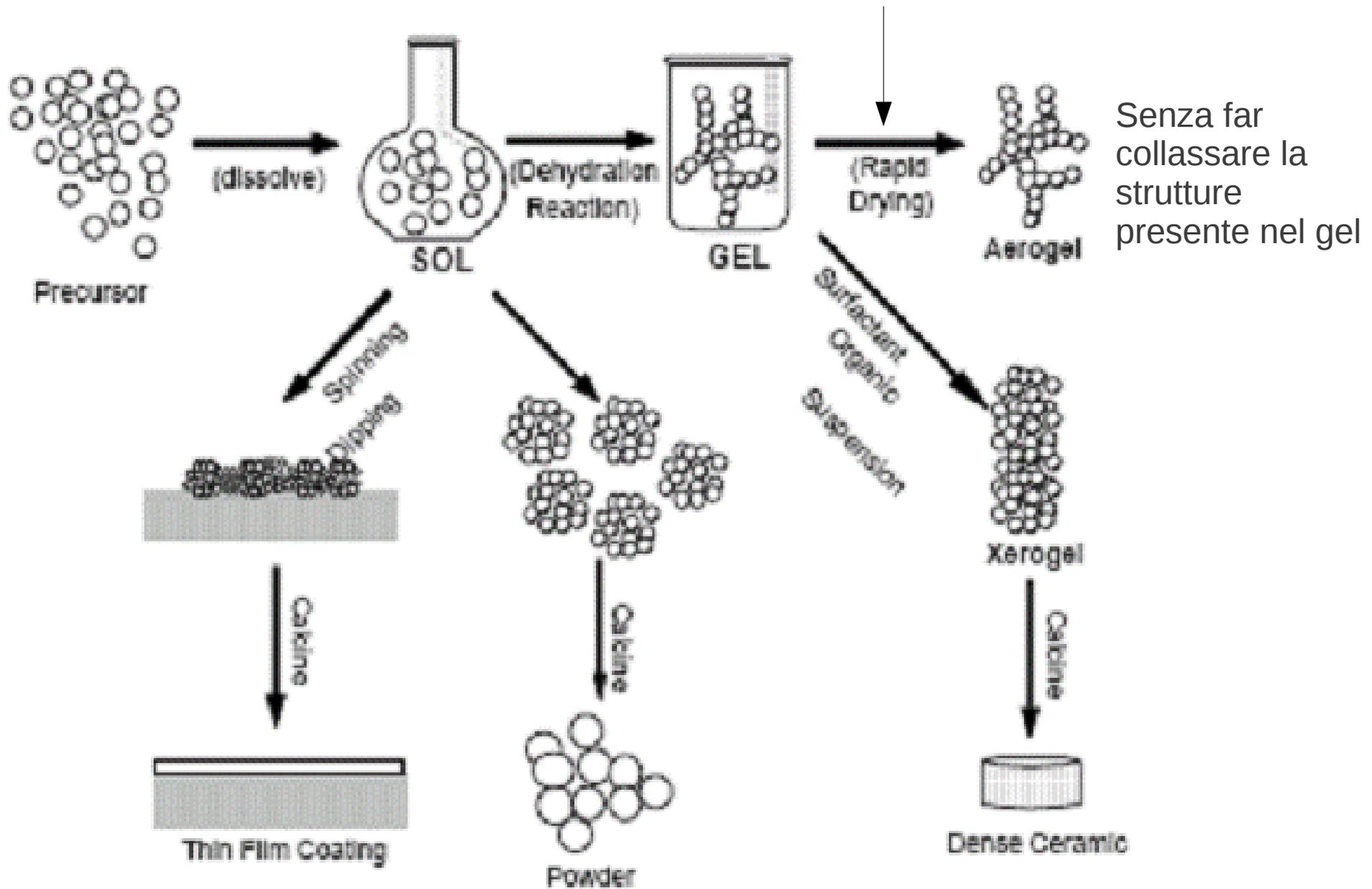


• Base-catalyzed

- yield highly branched clusters



Fattore chiave → eliminazione solvente



Aerogel sono prodotti estraendo la componente liquido(solvente) di un gel mediante evaporazione supercritica (T e P elevata, sopra al punto critico). Questo permette al liquido di allontanarsi lentamente senza causare che la matrice solida (gel) collassi a causa dell'evaporazione convenzionale del solvente (azione capillare).

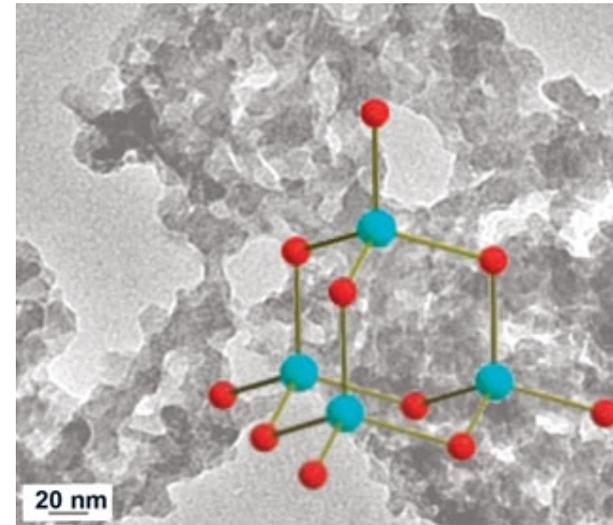
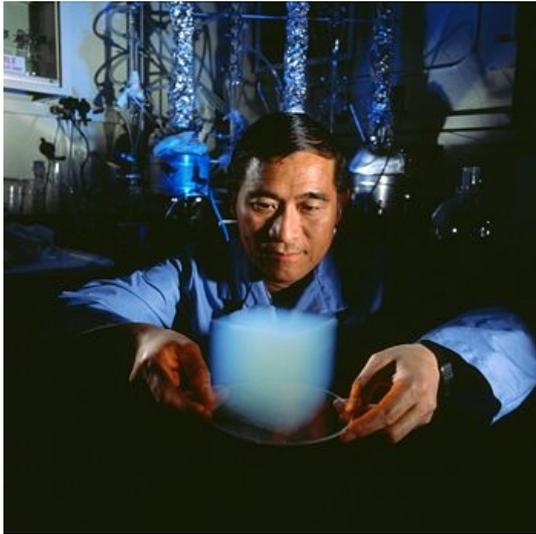
0D: Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles using Sol Gel Method

<http://www.youtube.com/watch?v=159QYMAmXtk>

3D: Aerogel

L'aerogel è una sostanza allo stato solido simile al gel nella quale il componente liquido è sostituito con gas. Il risultato è una schiuma solida con parecchie proprietà particolari (sistema solido-gas).

Anche la meringa è un aerogel

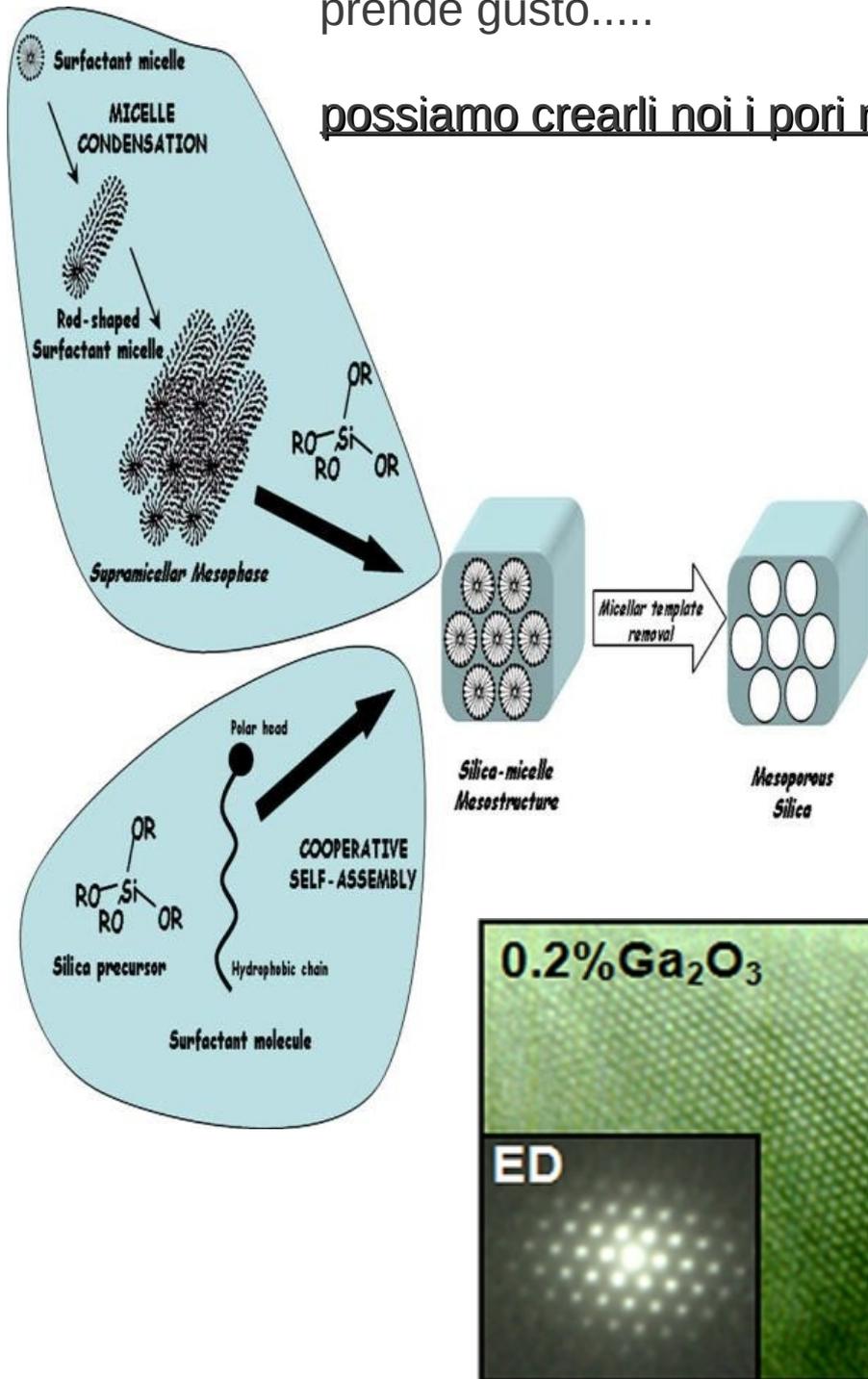


Grazie a tecniche di **sintesi sol-gel** si riescono a produrre diversi tipi di Aerogel.

L'aerogel di SiO_2 è la sostanza solida meno densa conosciuta, ovvero la più leggera per metro cubo; è composta dal 99,8% di aria e dal 0,2% di SiO_2 diossido di silicio (silice), il principale componente del vetro. L'aerogel è 1000 volte meno denso del vetro, sopporta altissime temperature ed è un ottimo isolante termico e presenta un'ottima resistenza meccanica.

Poi che cosa fa il chimico...ci prende gusto.....

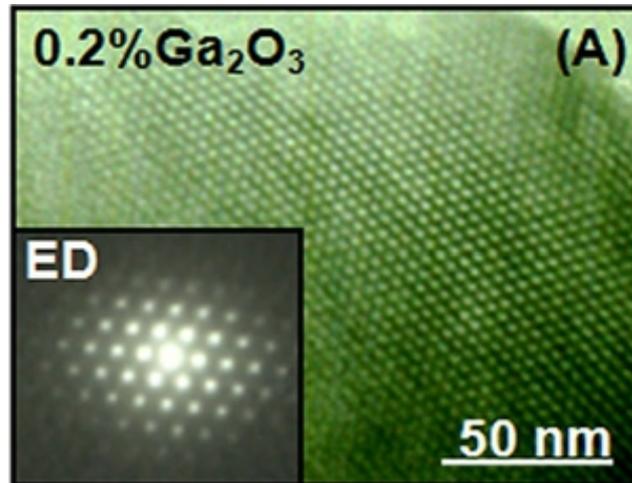
possiamo crearli noi i pori nano



Con il processo sol-gel, unito a tecniche di chimica supramolecolare, è possibile anche sintetizzare materiali con pori ordinati con di diametro ridotto. L'aggiunta infatti in fase di sol di **agenti surfattanti** come molecole direzionanti permette non solo di ottenere una disposizione più ordinata e controllata dei pori, ma anche di controllarne le dimensioni.

Il surfattante, viene disciolto nel solvente formando (alla concentrazione micellare critica) le micelle colloidali, le quali si aggregano. Attorno a questi aggregati micellari poi condensano tra di loro i precursori degli ossidi (SiO_2)

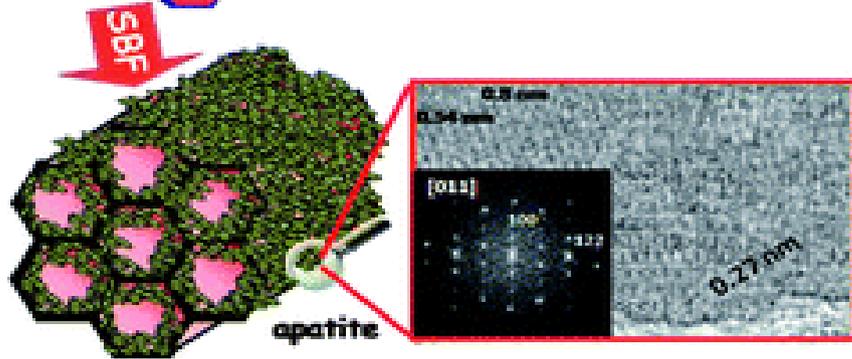
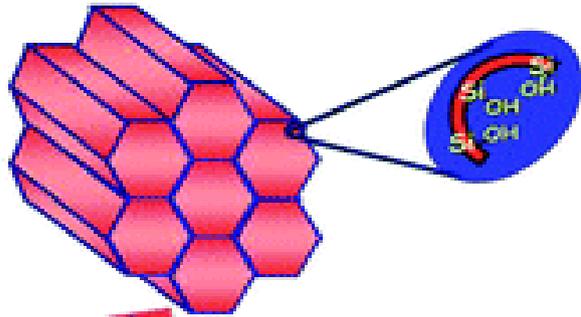
Oppure si possono utilizzare agenti direzionanti come **oligopolimeri** (ad esempio il Pluronic). Durante la fase di condensazione questo polimerizza a sua volta, indipendentemente dagli altri precursori, formando delle catene polimeriche attorno alle quali condensano gli altri componenti (come si verifica con i surfattanti). Con l'evaporazione poi le catene polimeriche vengono forzate a formare dei blocchi a fascio e l'eliminazione della molecola direzionante mediante lo step di calcinazione in muffola porta alla formazione dei pori. Durante la calcinazione infatti queste molecole bruciano e lasciano così delle cavità in corrispondenza della zona in cui erano presenti.



Porosity

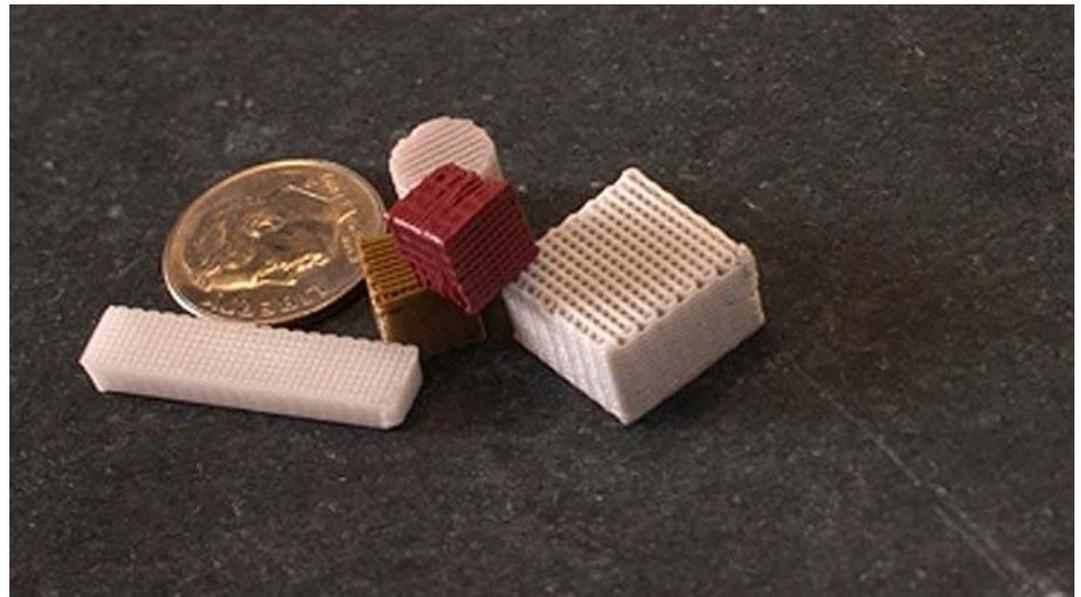
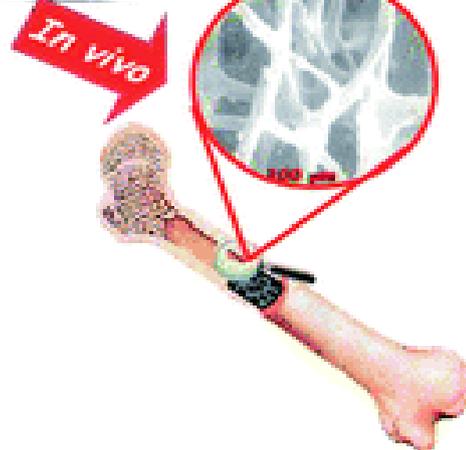
2-50nm

Loaded with drugs and/or other biologically active molecules



1-1000 μ m

Hierarchical structure similar to that of natural bone



Autoassemblaggio molecolare (self-assembly) **(0D)**

Si basa sull'auto-organizzazione di molecole organiche

È necessario creare le condizioni per un Autoassemblaggio, in strutture utilizzabili, guidate da una minimizzazione dell'energia

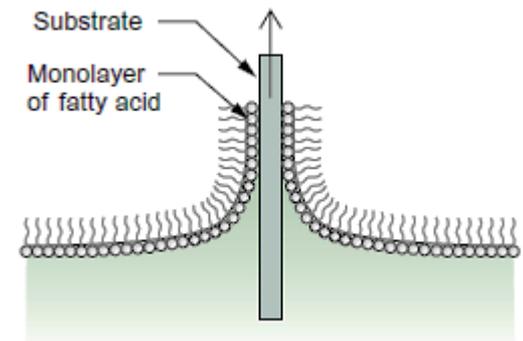
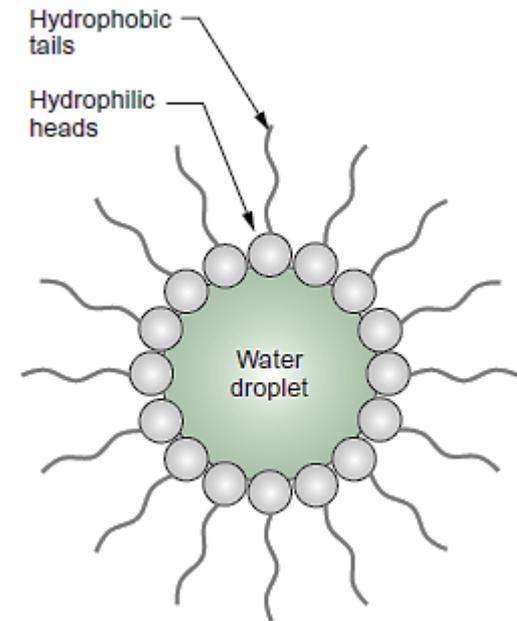
Il grande vantaggio risiede nel fatto che il sistema converge verso una configurazione specifica senza la necessità di un controllo ulteriore

Le molecole autoassemblate formano spontaneamente delle micelle con una dimensione che dipende dalla concentrazione delle molecole anfifiliche in soluzione

Il centro della micella agisce come una camera per le reazioni chimiche e pertanto determina la dimensione delle nanoparticelle che si generano

Con la tecnica Langmuir-Blodgett è possibile l'autoassemblaggio di nanofilm 2D

Si crea un monostrato di acido grasso sulla superficie dell'acqua



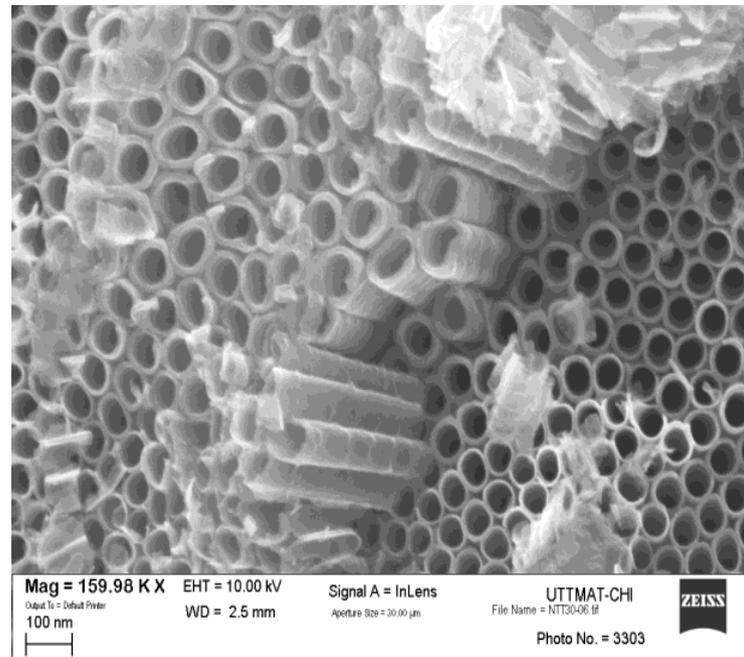
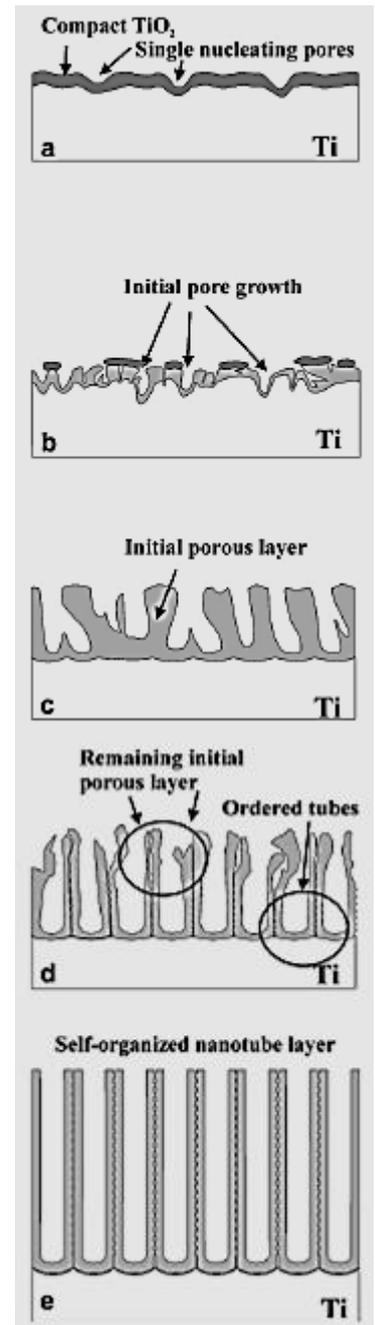
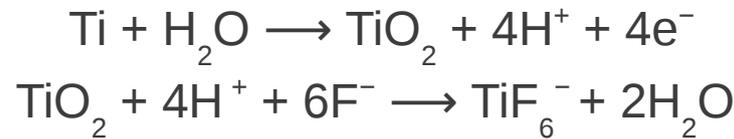
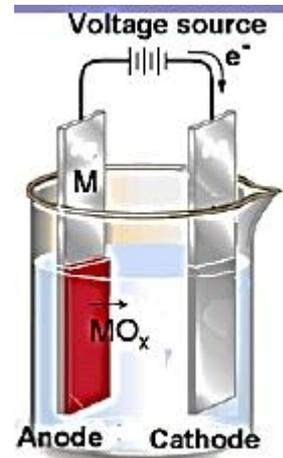
Sintesi elettrochimica di nanotubi (1D)

Si tratta di un processo «bottom-up» di formazione di nanotubi, mediante ossidazione elettrochimica in un elettrolita contenente ioni fluoruro, in tre fasi

- Crescita anodica di un ossido compatto sul metallo
- Formazione di un ossido poroso
- Dissoluzione chimica dell'ossido da parte degli ioni F⁻ assistita dal campo elettrico

□ Nel caso di TiO₂ si ottiene un semiconduttore di tipo n con Nanotubi che raggiungono lunghezze di decine di μm e diametro fra 20 e 100 nm

□ I nanotubi di TiO₂ trovano impiego in: celle solari a sensibilizzante organico, celle a combustibile, sensori di gas, batterie, foto-abbattimento di inquinanti organici



Physical vapor deposition (PVD) (0D/2D)

Uno strato sottile di materiale viene depositato da fase vapore su un substrato

Il vapore viene creato in una camera sotto vuoto per riscaldamento diretto o mediante un fascio elettronico del metallo

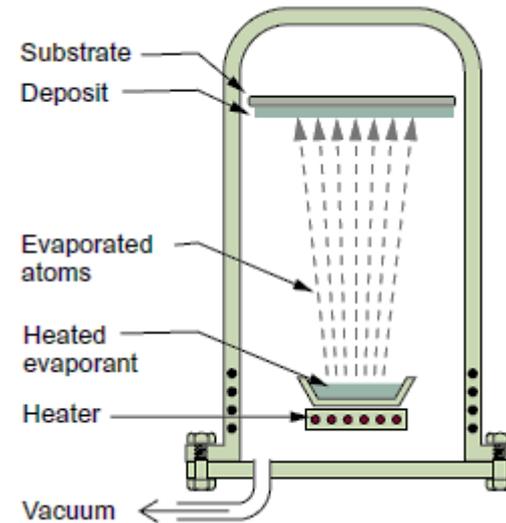
Il metallo in fase vapore condensa sul substrato freddo

Nel caso di PVD assistita da «ion plating», il vapore viene ionizzato e accelerato dal campo elettrico (sorgente catodo e substrato anodo)

Nel PVD «sputtering», ioni argon vengono accelerati dal campo elettrico sul target il quale emette ioni verso il substrato dove vengono neutralizzati. Introducendo un gas reattivo si possono formare composti (ad es.: $Ti+0.5N_2 \rightarrow TiN$)

Pressochè ogni metallo o composto che non si decompone chimicamente può essere depositato per «sputtering», rendendo questo processo molto flessibile

I «target» possono essere cambiati durante il processo, consentendo la costruzione di multistrati nanostrutturati



Processo industriale per rivestimenti protettivi, antiusura e catalitici



Macinazione e alligazione meccanica ad alta energia (processo top down) (3D)

La macinazione combina una deformazione estrema con una alligazione violenta di due materiali

Le particelle dei due materiali vengono immesse in un mulino a sfere (acciaio, carburo) ad alta energia di macinazione

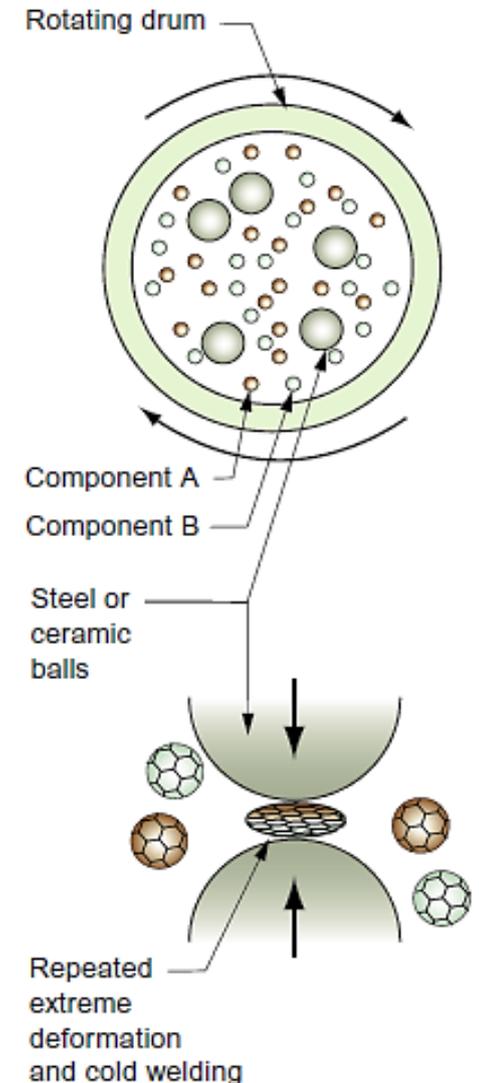
I materiali vengono intrappolati, schiacciati, appiattiti, fusi e spezzati

Il processo crea particelle meccanicamente alligate altamente deformate, fino alla nanoscala

Si può utilizzare un gas inerte per evitare l'ossidazione e promuovere l'unione delle particelle

Per prevenire l'ingrossamento delle particelle si utilizza il «crio-milling», cioè un raffreddamento intenso

Il processo consente la produzione di leghe metalliche e composti per varie applicazioni (catalizzatori, materiali per accumulo di idrogeno, pigmenti, etc.)

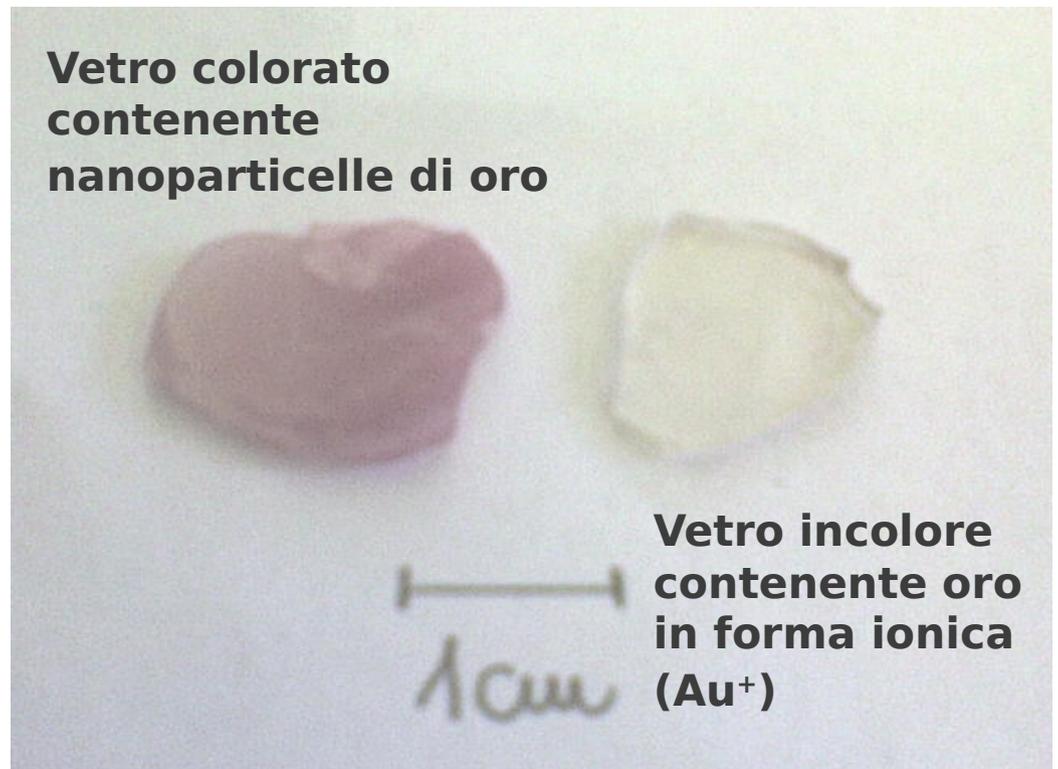


uno sguardo al passato...

Nel Medio Evo, i Maestri Vetrai tedeschi realizzarono le vetrate colorate delle cattedrali gotiche senza utilizzare sali colorati di metalli di transizione, ma disperdendo nel vetro piccole quantità d'oro.



Tale fenomeno non dipende da trasformazioni chimiche che coinvolgono il metallo, ma dal fatto che nell'impasto vetroso vengono a formarsi particelle di oro di dimensione nanometriche in grado di assorbire la radiazione luminosa.



**Vetro colorato
contenente
nanoparticelle di oro**

**Vetro incolore
contenente oro
in forma ionica
(Au⁺)**

Si tratta di un'applicazione nanotecnologica ante-litteram

Scheda tecnica di un nanomateriale

Technical data

Categories No: TNGM2

Name: Graphitized Multi-Walled Carbon Nanotubes

Purity: >99.9%

OD: 8-15nm [OD=Outer Diameter]

ID: 3-5nm [ID=Inner Diameter]

Length: ~50um

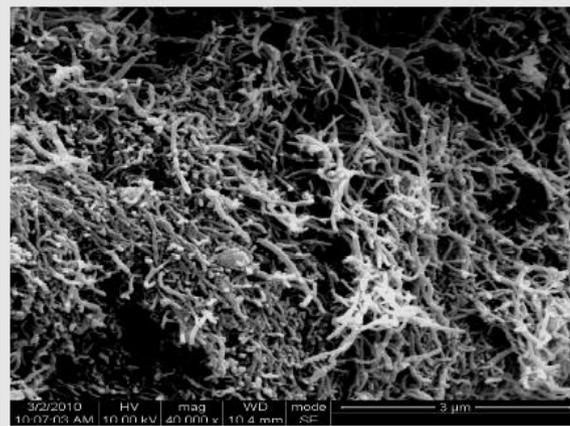
SSA: >117m²/g [SSA=Special Surface Area]

Color: Black

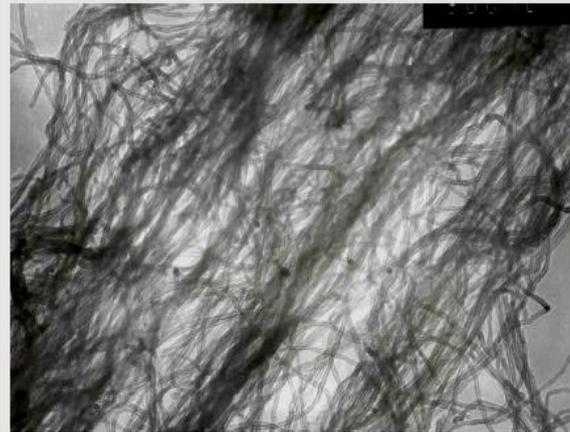
True density: ~2.1 g/cm³

EC:>100s/cm [EC=Electric Conductivity]

Making method: CVD, at 2800°C to preparation



SEM



TEM

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

CARBON NANO TUBES

1. IDENTIFICATION OF THE PRODUCT AND THE COMPANY

Product Name : Single Walled Carbon Nano Tubes
Use : Research and Development
Address : Deleware – United States
Emergency : +1.532.253.9878

2. COMPOSITION & INFORMATION ON INGREDIENTS

Chemical Characterisation : Carbon - C
Hazardous Ingredients : Nil

3. HAZARD IDENTIFICATION

No Toxicity Data Available
Eye Contact: Dust may cause irritation

4. FIRST AID MEASURES

Skin : Wash skin with soap and copious amounts of water
Eyes : Treat by immediate and prolonged irrigation with copious amounts of water.
Inhalation : If inhaled, remove to fresh air. If not breathing give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen.
Ingestion : Wash out mouth with water provided person is conscious.

5. FIREFIGHTING MEASURES

Extinguishing Data : Water Spray
Unsuitable Extinguishing Data : Carbon Dioxide, Dry Chemical Powder, Polymer Foam
Unusual Firefighting Hazards : Capable of creating a dust explosion
Special Firefighting Procedures : Use normal procedures which include wearing self-contained breathing apparatus and protective clothing to prevent contact with skin and eyes.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal Precautions : Wear respirator, chemical safety goggles, rubber boots and gloves.
Precautions to Protect the Environment: Sweep up, place in a bag and hold for waste disposal.
Cleanup Procedures : Avoid raising dust. Ventilate area and wash spill site after material pickup is complete.

7. HANDLING AND STORAGE

Handling Precautions : Chemical Safety Goggles. Compatible Chemical-resistant Gloves
Storage : Store in a cool dry place.
Unusable Packaging Materials: Wash thoroughly after handling. Irritating dust, Keep tightly closed

8. EXPOSURE CONTROLS AND PERSONAL PROTECTION

Exposure Controls

Personal Protective Equipment

Respiratory : Self-contained breathing apparatus
Hand : Chemical-resistant Gloves
Eye : Avoid contact with eyes
Skin : Wash thoroughly after handling

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance

Form : Powder
Colour : Black
Odour : No Odour

Safety Related Information

FlashPoint : 1800 Degree
Boiling Point : 2640 Degree
Melting Point : 3340 Degree
pH : 7pH

10. STABILITY AND REACTIVITY

Stability : Completely Stable
Reactivity : Non Reactive/ Non Soluble

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

Possible Health Effects

Skin : No effect
Eyes : Irritation
Inhalation : No Chocking Hazard

12. ECOLOGICAL IMPACT

Avoid raising dust. Ventilate area and wash spill site after material pickup is complete. No Negative Ecological Impact, Data not Available

13. WASTE DISPOSAL

Dissolve or mix the material with a combustible solvent and burn in a chemical incinerator, equipped with an afterburner and scrubber

14. TRANSPORT INFORMATION: (UN ÖRNEK OLARAK VERİLMİŞTİR)

UN Number :
Proper Shipping Name : Single Walled Carbon Nano Tubes
Air Transport (ICAO & IATA) :
Class :
packing group :

15. REGULATORY INFORMATION

The above information is believed to be correct but does not purport to be all inclusive and shall be used only as a guide Nanoshel LLC shall not be held liable for any damage resulting from handling or from contact with the above product.

16. OTHER INFORMATION

Store in a cool dry place.

Scheda di
sicurezza di un
nanomateriale