

## Capitolo 10: La preparazione delle nanopolveri

### 10.1 Introduzione

I nano-materiali possono essere realizzati secondo due approcci: il cosiddetto approccio “Top-Down”, dove si sintetizzano o si realizzano nano-particelle partendo da granuli di maggiori dimensioni e il cosiddetto approccio “bottom-up”, mettendo insieme le nanoparticelle partendo dagli atomi. La macinazione ad alta energia (High Energy Ball Milling, HEBM) è uno dei principali metodi top-down. Nel lavoro di Chetna D. et al (2015) (RSC Adv., 2015, 5, 105003) si evidenzia come la metodologia del “HEBM” sia privilegiata rispetto a molte altre metodiche top-down per la sintesi di nanoparticelle di:

- metalli ferrosi (Fe, Co)
- intermetallici (FeCo, CeCo<sub>5</sub>, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B)
- cristalli singoli (Sm<sub>2</sub>CO<sub>17</sub>)
- ossidi metallici, ferriti, carbonati (ZnO, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>)
- grafiti e carbonio puro

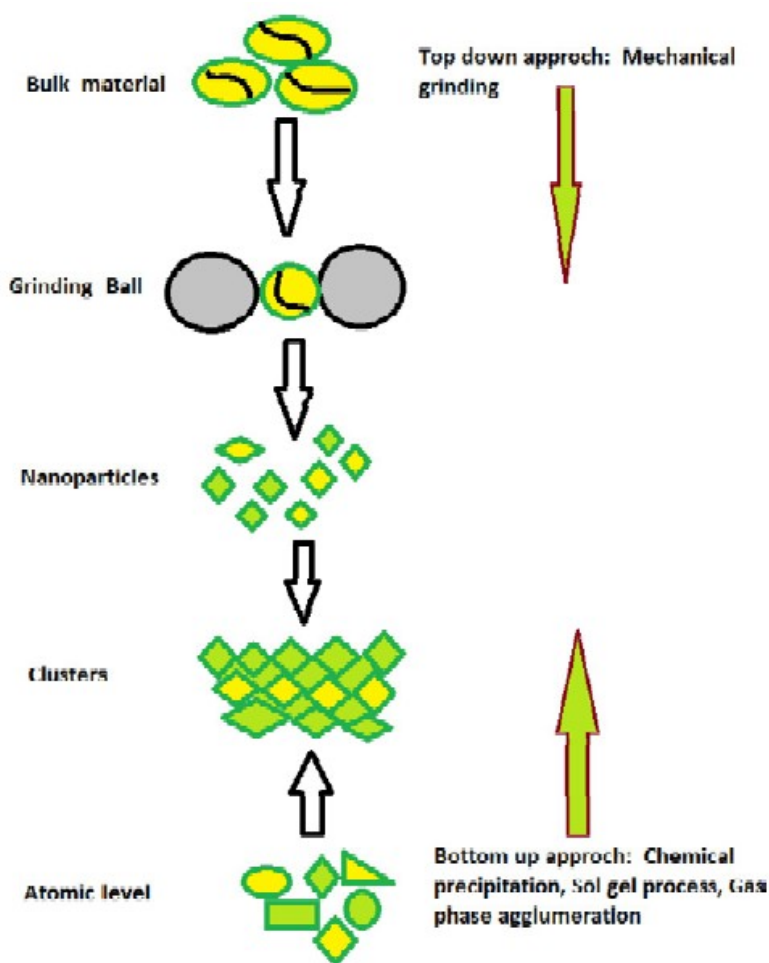
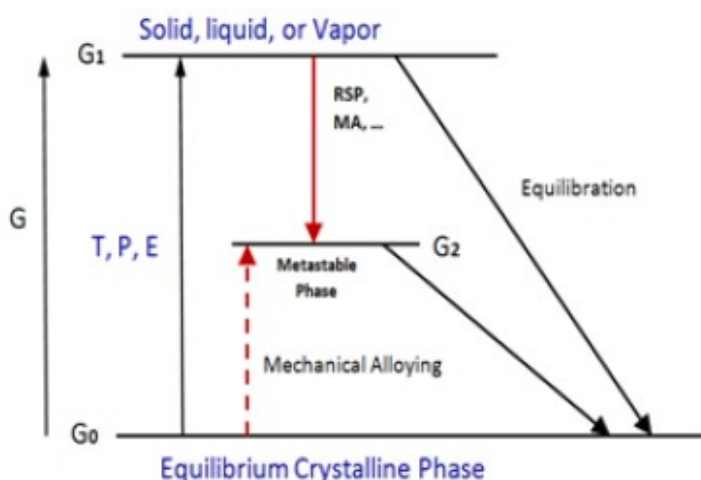


Figura 81: Rappresentazione schematica del tipico processo “Top-Down” e “Bottom-up” nella preparazione di nanoparticelle (da: Mahbub Ullah et al, *Surfactant-assisted ball milling: a novel route to novel materials with controlled nanostructures – a review*, Rev. Adv. Mater. Sci. 37, 2014, 1 – 14)

Il processo di ball milling ad alta energia è impiegato fin dagli anni '70, oggi anche industrialmente nella produzione di nanopolveri di magnetite per usi terapeutici. La macinazione ad alta energia porta alla riduzione dimensionale e naturalmente all'aumento dei difetti dei materiali. Tale aumento determina una riduzione di cristallinità, un aumento dell'energia libera di superficie e le due cose, combinate, portano alla coalescenza delle particelle e, in taluni casi, alla formazione di leghe. Non a caso, la HEBM viene usata per la preparazione di superleghe (alligazione meccanica, mechanical alloying, MA) tra metalli che termicamente non possono mescolarsi tra loro. Per alligazione meccanica, mechanical alloying, si intende il processo a stato solido con il quale due o più sostanze tendono a fondersi a freddo, macinarsi, rifondersi fino a formare un solido omogeneo.

*Figura 82: Meccanismo di formazione di polveri legate nei mulini a sfere (da Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling, Progress in Materials Science 46 (2001) 1-184)*

Il fatto che elementi incompatibili tra loro possano fondersi dipende essenzialmente da questioni termodinamiche. L'azione meccanica produce la cosiddetta attivazione delle superfici dei granuli, un combinato disposto di vari effetti chimici e fisici, quali in particolare le deformazioni plastiche che immagazzinano energia e la deformazione dei reticoli, che rende meno stabili le posizioni degli ioni. L'effetto più eclatante di tali attivazioni è l'abbassamento delle barriere energetiche che impediscono il propagarsi di reazioni chimiche quali appunto la fusione tra elementi differenti.



*Figura 83: Il concetto energetico di “energize and quench” per sintetizzare materiali non in equilibrio (da C. Suryanarayana. Mechanical Alloying and Milling, Orlando, 2003, pp 2-3)*

Per una spiegazione approfondita dei meccanismi (peraltro molti ancora non conosciuti) di funzionamento dell'alligazione meccanica si rimanda il Lettore ai testi di Suryanarayana già citati. In questa sede dobbiamo fornire indicazioni sulle modalità operative e, per quanto attiene alle pratiche di MA e di HEBM è utile ricordare che:

1. Per non perdere la cristallinità delle sostanze nanostrutturate, non macinare mai senza un liquido che formi una struttura cuscinetto sulle particelle e che distribuisca l'eccesso di energia in modo isotropo
2. Nella preparazione di composti che possono formare vari polimorfi a differenti temperature, controllare e mantenere la temperatura della giara di macinazione all'intorno della temperatura di stabilità del polimorfo desiderato
3. Nel caso in cui i composti da realizzare siano polveri intermetalliche e non ossidi, non macinare in aria, ma in argon
4. Nel caso di preparazione di nitruri, macinare in azoto e raffreddare le giare
5. Se NON si vogliono ottenere nitruri e carburi, evitare di macinare in giare di carburo di tungsteno e acciai nitrurati o con equipaggi di macinazione formati da questi materiali, macinare in argon o sotto vuoto

Il Lettore capirà che produrre nanoparticelle è una procedura complessa, che prevede una progettazione del materiale che si vuole creare: in particolare è fondamentale conoscere la termodinamica del materiale precursore e del materiale finale, al fine di calcolare il tempo di macinazione, la temperatura da mantenere e il tipo di atmosfera da utilizzare. In un ball milling e ancora meglio in un mulino ad anelli è possibile calcolare la quantità di "energia specifica" fornita da un certo numero di biglie (o di chilogrammi di carica macinante) al materiale, per un certo numero di giri al minuto del mulino,  $E_m$  [ $J\ g^{-1}\ s^{-1}$ ].

Tale energia viene erogata secondo dopo secondo: sapendo a quanto ammonta l'energia di cristallizzazione del materiale da produrre, è possibile definire quanto tempo è necessario macinare il prodotto:

$$T [s] = U_c / E_m \quad (1)$$

dove  $U_c$  è l'energia di cristallizzazione del composto, espressa in J/mole, da convertire in J/g;  $E_m$  è l'energia netta erogata al materiale dal mulino, espressa in J/g\*s. Il rapporto fornisce il tempo necessario per ottenere la composizione (o scomposizione) del materiale da produrre (Plescia et al, 2016).

Ovviamente, questo approccio è di tipo empirico, in quanto vi sono innumerevoli variabili che concorrono in questo tipo di processi: d'altra parte, la nostra esperienza ci dice che i fattori determinanti, per produrre (o per distruggere) una struttura solida sono essenzialmente due: quanta energia ci vuole e quanta energia sono in grado di offrire.

## 10.2 Ridurre le dimensioni delle nanoparticelle

In generale, le prime prove di produzione di nano particelle con HEBM soffrivano di alcuni problemi e tra questi, l'aggregazione delle particelle. Il problema nasceva per qualsiasi tipo di preparazione: oltre un certo limite di tempo di macinazione, anche in assenza di umidità, le particelle tendono a raggrupparsi tra loro per effetto della grande energia libera di superficie che deriva dalla fratturazione. Alcuni Autori hanno rilevato che l'aggiunta di un surfattante nella miscela in macinazione genera uno strato di "protezione" attorno alle particelle, formato dalla parte ionica delle molecole surfattanti, che separa i frammenti tra loro e ne impedisce la coalizione. L'uso di questa tecnica di preparazione è estensibile anche alle preparative comuni per la macinazione ultrafine dei minerali.

In mineralurgia, da 200 anni, l'uso dei surfattanti è legato alla separazione delle particelle minerali. Il surfattante non è altro che una molecola organica dotata di una testa polare e di una coda non polare. Nel momento in cui, in una soluzione acquosa, una superficie minerale viene ricoperta da surfattante, la parte idrofila (polare) si attacca alla superficie del minerale, mentre la parte idrofoba (non polare) si dirige verso la soluzione, rendendo così la superficie idrofoba. In presenza di bollicine di aria, i granuli idrofobi si legano alle bolle d'aria e "flottano", cioè galleggiano e vengono separate come schiuma dal resto della soluzione.

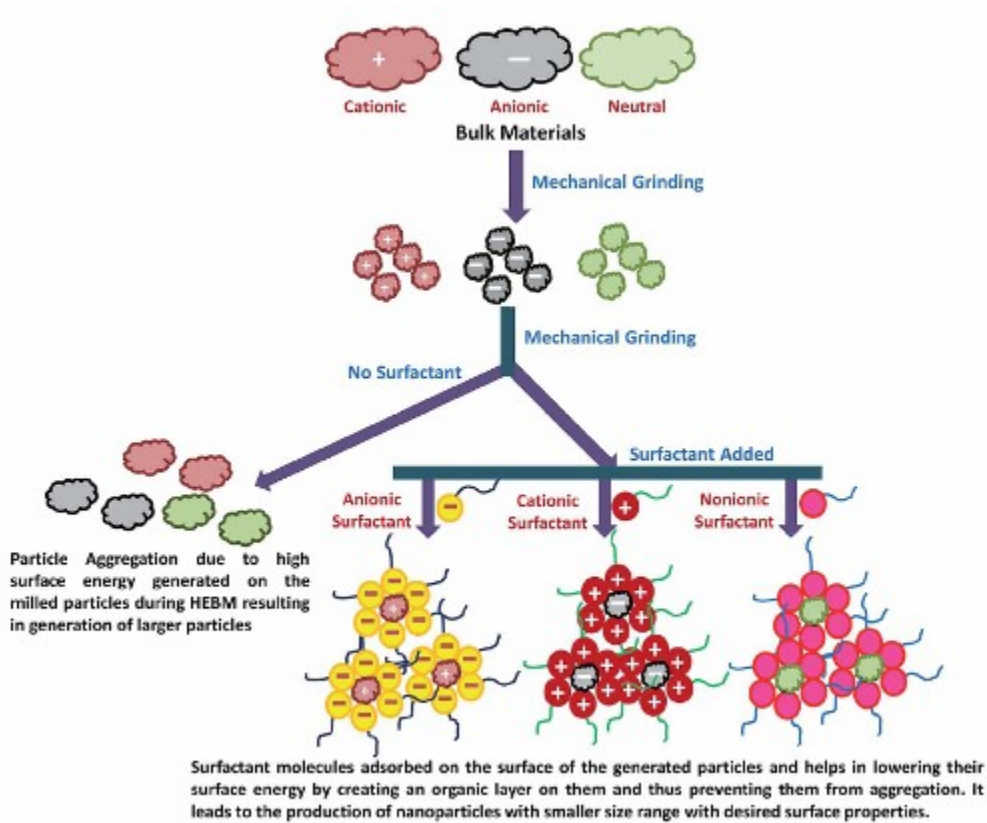


Figura 84: Descrizione della procedura di preparazione di nanoparticelle da HEBM

Minerale o sostanza	Formula	Tipo di surfattante*
quarzo	$\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	CI, Alkyl ammonio dodecylammina
calcite	$\alpha$ -CaCO <sub>3</sub>	AI, acido oleico
ematite	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AI, acido oleico + KNO <sub>3</sub>
magnetite	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	CI, Alkyl ammonio
pirite	$\alpha$ -FeS <sub>2</sub>	CI, Xanthati
tenorite	CuO	NI

\* AI = anionico; CI = cationico; NI = non ionico

Tabella 10: Tipi di minerali e tipi di surfattanti compatibili

Vi sono molti e diversi surfattanti che possono essere utilizzati, alcuni dei quali descritti in tabella 2 e 3:

- i surfattanti anionici sono adatti a minerali la cui superficie esibisce in soluzione acquosa una carica positiva a pH . Tra essi, gli acidi grassi, gli acidi resinici, solfati alchilici e solfonati e Sali di detti composti
- i surfattanti cationici sono utilizzati in presenza di particelle che esibiscono una carica negativa netta in soluzione acquosa. Si tratta in generale di basi organiche contenenti un gruppo idrocarburo e Sali di queste basi, quali cloruri e acetati. Questi gruppi includono amine alifatiche primarie, diammine, Sali di ammonio quaternario e etero ammine
- i surfattanti non ionici, sono utilizzati in presenza di particelle neutre. Ciò può capitare ad esempio nel caso di metalli puri, dove la conducibilità elettrica intra-particella è elevata

L'approccio che abbiamo dato all'argomento è stato necessariamente molto pratico. Il Lettore deve sapere che, per realizzare una preparativa ottimale di nanoparticelle, è necessario provare diverse tipologie di surfattanti, in quantità variabili (in genere dall'1 al 5 % in peso).

Surfactants	Nanoparticle	Nanoparticle sizes
Oleic acid	Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> CeCo <sub>5</sub>	Average size 9 nm tens nanometer in thickness
Oleylamine	Sm <sub>2</sub> Co <sub>17</sub>	Average size 26 nm
Oleic acid and Oleylamine	Fe, Co, FeCo	Average nanoparticle size 6 nm and nanoplate thickness 20 to 200 nm Sizes <30 nm
Mixture of Oleic acid and oleylamine	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	15 nm
Stearic acid, Oleic acid, Palmitic acid, Myristic acid, Undecanoic acid, Octanoic acid, Valeric acid	SmCo <sub>5</sub>	Range (21 to 29 nm)
Dodocyl dimethyl betaine	CaCO <sub>3</sub>	30 nm
Poly(acrylic acid, sodium salt)	CaCO <sub>3</sub>	Around 40 nm
Phosphate ester	Graphite	Tens of nanometer range
Sodium dodocyl sulphate(SDS) /Sodium dodocyl benzene sulphonate (SDBS)	Nano carbon from graphite	Ranges (80 to 500 nm)

Tabella 11: Tipo di surfattanti usati per varie preparazioni di NP