

Nuove sintesi di ossidi nanostrutturati

di Marco Bettinelli, Adolfo Speghini, Giuliano Fagherazzi e Stefano Polizzi

Vengono descritte e discusse nuove tecniche sintetiche per la preparazione di ossidi nanostrutturati di interesse catalitico. In particolare, sono riportati recenti prodotti ottenuti usando la sintesi per combustione, l'idrolisi controllata e la sintesi in sali fusi. Risultati promettenti sono stati ottenuti nel caso della sintesi per combustione, che ha fornito materiali con valori di area superficiale che possono essere di interesse per applicazioni catalitiche.

Negli ultimi anni, un'intensa attività di ricerca è stata rivolta allo sviluppo di nuovi materiali nanocristallini, caratterizzati da dimensioni comprese tra pochi nanometri fino ad un massimo di qualche centinaio di nanometri. Questi sistemi hanno mostrato proprietà elettroniche, ottiche e magnetiche interessanti e, a causa del loro elevato rapporto area/volume, si sono rivelati anche molto promettenti nel campo della catalisi [1]. Dato il maggior numero di atomi situati alla superficie, infatti, la forma nanocristallina di questi materiali presenta un aumento della concentrazione di siti attivi, che può portare ad ottime prestazioni come catalizzatori eterogenei.

Nell'ambito di questa classe di materiali, può essere utile distinguere fra i sistemi nanoporosi (come le zeoliti), cioè caratterizzati da pori di dimensioni nanometriche, ed i sistemi costituiti invece da nanoparticelle, tipicamente ossidi metallici semplici, ossidi misti, metalli dispersi.

I nostri gruppi di ricerca sono attivi da circa cinque anni nella sintesi, caratterizzazione e studio spettroscopico di

M. Bettinelli, A. Speghini, Dipartimento Scientifico e Tecnologico - Università di Verona e INSTM, UdR Verona - Ca' Vignal - Strada Le Grazie, 15 - 37134 Verona; G. Fagherazzi, S. Polizzi, Dipartimento di Chimica Fisica - Università di Venezia e INSTM, UdR Venezia - Via Torino, 155/b - 30170 Venezia-Mestre. bettinel@sci.univr.it

materiali cristallini costituiti da nanoparticelle di ossidi metallici, allo scopo di ottenere sistemi che presentino interessanti proprietà ottiche, magnetiche e catalitiche. In questa comunicazione sarà presentata una panoramica delle nostre più recenti attività di ricerca che riguardano la preparazione e la caratterizzazione strutturale e morfologica di ossidi nanostrutturati aventi potenzialità nel campo della catalisi eterogenea. Verrà illustrata la preparazione di ossidi nanofasici binari e misti, compiuta mediante combustione da soluzione, idrolisi controllata di precursori metallici e reazione in sali fusi. Queste metodiche hanno portato alla sintesi di materiali nanocristallini che sono stati poi estesamente caratterizzati mediante diffrazione di raggi X ad alto e basso angolo, microscopia elettronica a scansione e in trasmissione, spettroscopia vibrazionale FTIR e Raman.

In particolare, verranno riportati risultati ottenuti per i seguenti sistemi di interesse catalitico:

1) ossidi binari Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{La-Lu, Y}$), che mostrano attività catalitica in

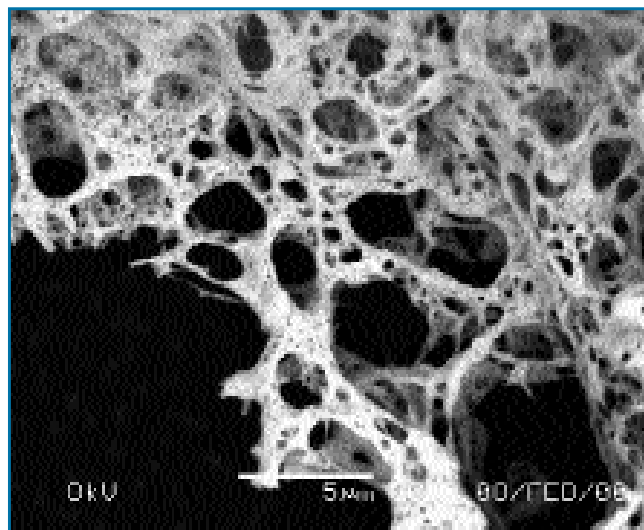


Figura 1 - Immagine SEM di un campione di Y_2O_3 preparato per propellant synthesis; si noti la morfologia di tipo spugnoso

reazioni di deidrogenazione ossidativa [2, 3] e soprattutto nella riduzione catalitica selettiva di NO_x con CH_4 [4];

2) ossidi misti ABO_3 (dove B è di norma un metallo di transizione) a struttura perovskitica, che mostrano attività catalitica in reazioni di ossidazione, idrogenazione e idrogenolisi [5] e sono interessanti anche come fotocatalizzatori [6].

Lavoro presentato al workshop, organizzato da Federchimica e Cnr, "Le nanotecnologie nella catalisi eterogenea: prospettive di sviluppo per processi puliti e ad alta selettività". Milano, 10 luglio 2001.

Tabella 1 - Valori dei lati della cella cubica a di Y_2O_3 puro e drogato preparato mediante propellant synthesis, ottenuti con il metodo di Wagner, e dimensioni dei cristalliti $\langle D \rangle_v$ ottenute con il metodo di Warren-Averbach per due coppie diverse di riflessi ad alto angolo

Campione	a [nm]	$\langle D \rangle_v$ [nm]	
		222/444	400/800
Y_2O_3	1,0619(1)	10	10
$Y_{1,98}Ce_{0,02}O_3$	1,0618(2)	10	11
$Y_{1,98}Pr_{0,02}O_3$	1,0617(2)	9	11
$Y_{1,8}Nd_{0,2}O_3$	1,0661(2)	10	10
$Y_{1,98}Eu_{0,02}O_3$	1,0620(3)	14	14
$Y_{1,9}Eu_{0,1}O_3$	1,0628(1)	10	11
$Y_{1,8}Eu_{0,2}O_3$	1,0649(2)	10	10
$Y_{1,8}Gd_{0,2}O_3$	1,0636(1)	12	13
$Y_{1,8}Ho_{0,2}O_3$	1,0621(2)	9	10
$Y_{1,8}Er_{0,2}O_3$	1,06070(8)	16	17
$Y_{1,8}Er_{0,2}O_3^*$	1,05968(3)	67	-

*per via ceramica

Sintesi per combustione da soluzione (propellant synthesis)

Viene chiamata sintesi per combustione da soluzione (in inglese propellant synthesis) una tecnica preparativa che è largamente utilizzata per ottenere ossidi semplici e complessi.

In realtà, sotto il nome di propellant synthesis sono comprese numerose procedure preparative che differiscono fra loro per alcuni dettagli. In generale, è possibile definire come sintesi per combustione da soluzione una reazione esotermica di una specie ossidante (nitrito o perclorato metallico) con un combustibile organico (urea, carboidrazide, glicina), entrambi disciolti in una soluzione acquosa. La soluzione viene riscaldata in una muffola, o direttamente su fiamma, fino a che l'acqua è totalmente eliminata. A questo punto avviene una rea-

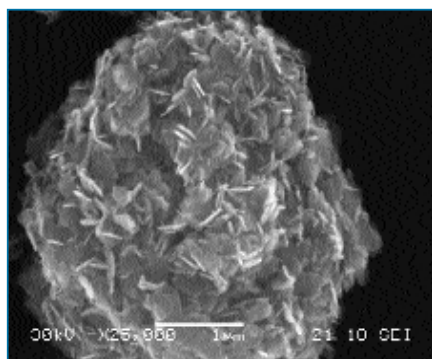
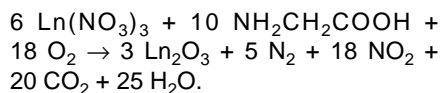


Figura 2 - Immagine SEM di un campione di Y_2O_3 preparato per idrolisi controllata. Sono visibili le particelle a piastrina che costituiscono la polvere

zione chimica esotermica fra la specie ossidante e il combustibile organico. Il calore sviluppato nella reazione scalda il sistema ad alta temperatura e sostiene la reazione anche in assenza di riscaldamento esterno. Anche a causa del fatto che la reazione sviluppa un elevato numero di molecole di specie gassose, si ha una notevole espansione del sistema. Queste condizioni di veloce espansione li-

mitano la crescita del prodotto (ossido metallico) dando luogo a particelle di piccole dimensioni. Si ottiene pertanto una polvere tipicamente spugnosa e a bassa densità [7]. Una caratteristica interessante di questo metodo di sintesi è che risulta possibile controllare le dimensioni delle particelle dell'ossido prodotto agendo sul rapporto molare tra il combustibile organico e la specie ossidante [8]. La propellant synthesis è stata da noi utilizzata per la preparazione di ossidi Ln_2O_3 puri o drogati con 1-10 mol% di ioni lantanidi [8, 9]. A questo scopo si sono fatte reagire mediante cauto riscaldamento a fiamma libera soluzioni acquose contenenti glicina e i nitrati metallici richiesti, dando luogo alla reazione di combustione seguente:



Si è utilizzato un rapporto glicina/nitrato di 1:1,2, che dovrebbe dar luogo a Ln_2O_3 di tipo nanometrico. La reazione è stata condotta all'interno di un recipiente vetroso che permette di utilizzare atmosfera controllata e di recuperare facilmente il prodotto. Dopo la combustione, la polvere ottenuta è stata trattata per 1 ora a 500 °C per decomporre gli ioni NO_3 residui.

Misure di diffrazione di raggi X ad alto angolo (WAXS), compiute sulle polveri di Ln_2O_3 ottenute, hanno mostrato che i prodotti sono monofasici.

In particolare, si è visto che Y_2O_3 , og-

getto di uno studio approfondito, contiene solo la forma cristallina cubica [9-11] con lati di cella proporzionali, a parità di concentrazione, al raggio ionico del drogante introdotto (vedi Tabella 1). Un'analisi dettagliata delle dimensioni dei cristalliti, compiuta mediante il metodo di Warren-Averbach per due coppie differenti di riflessi ad alto angolo [10, 11] ha mostrato che questo materiale, anche drogato con 1-10 mol% di Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Ho, Er, è effettivamente nanocristallino (Tabella 1). Inoltre, campioni di Lu_2O_3 preparati nelle stesse condizioni hanno mostrato un comportamento del tutto analogo, anche se con dimensioni leggermente maggiori. Ulteriori informazioni microstrutturali approfondite sono state ottenute mediante diffusione di raggi X a basso angolo (SAXS). Misure di alta accuratezza, compiute anche utilizzando radiazione di sincrotrone, hanno confermato le dimensioni nanometriche delle particelle costituenti e hanno dimostrato che esse formano aggregati di tipo frattale. In particolare, si è visto che le particelle sono costituite di un nucleo di 10-20 nm, di natura quasi perfettamente cristallina e di uno strato superficiale caratterizzato da disordine di tipo strutturale e/o composizionale. Al di sopra dei 200 nm, l'aggregato di particelle è un frattale di massa con dimensione frattale D_f nell'intervallo 1,6-2,0.

I materiali ottenuti sono quindi caratterizzati da una microstruttura molto aperta e porosa, come confermato dal valore di area superficiale misurata con il metodo BET (60-70 m^2g^{-1}), e mostrato da immagini SEM (Figura 1) e TEM. La buona area superficiale ed il disordine composizionale superficiale sono in accordo con il fatto che questi materiali sono in grado di adsorbire facilmente

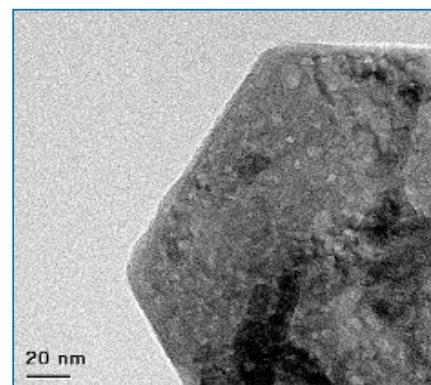


Figura 3 - Immagine TEM di una piastrina isolata di Y_2O_3 ottenuta per idrolisi controllata



Figura 4 - Immagine TEM ad alta risoluzione di una regione all'interno di una piastrina di Y_2O_3 ottenuta per idrolisi controllata. Si notino i piani reticolari che si estendono sull'intera piastrina e la presenza di pori

gas atmosferici, quali H_2O e CO_2 , come indicato chiaramente da misure Raman e FTIR [12].

Va notato che campioni di Y_2O_3 ottenuti con altre tecniche, ma caratterizzati da aree superficiali simili a quelle delle polveri da noi ottenute, hanno dimostrato alta selettività e attività per la riduzione catalitica selettiva (SCR) di NO_x con metano [4].

Sintesi per idrolisi controllata

Questa tecnica di sintesi permette di preparare ossidi metallici semplici e misti con particelle a dimensione, cristallinità e microstruttura controllata. La crescita delle particelle avviene mediante idrolisi in soluzione acquosa basica di cationi metallici in presenza di un modificatore di superficie (surface modifier) che ha la funzione di abbassare l'energia libera di superficie.

Agendo sulla concentrazione nella soluzione del modificatore di superficie è possibile inibire l'agglomerazione e la crescita delle particelle consentendo di controllarne le proprietà. I modificatori di superficie più frequentemente impiegati sono miscele di Tween 80 (poliossi-etilene(20)sorbitato) con β -alanina o ϵ -caprolattame.

Mediante questa tecnica [13, 14] sono state ottenute nanopolveri di Y_2O_3 , puro o drogato con ioni lantanidi. In particolare, è stata fatta reagire una soluzione alcolica contenente il nitrato del lantano, con una soluzione di un modificatore di superficie (β -alanina + Tween 80

in rapporto 1:1) a $pH > 10$ (soluzione ammoniacale). Le due soluzioni sono state mescolate e il gel ottenuto è stato centrifugato per 1 ora a 3.000 rpm. Dopo aver eliminato l'acqua, la polvere è stata seccata a $70^\circ C$ per 24 ore e quindi riscaldata in una muffola per 12 ore a $500^\circ C$ [15].

Indagini strutturali e morfologiche compiute mediante diffrazione di raggi X e microscopia elettronica (SEM e TEM) hanno mostrato [16] che le polveri ottenute sono costituite da aggregati compatti di piastrine, larghe circa 200 nm ed aventi uno spessore di circa 10 nm, disposte con un certo grado d'ordine (Figure 2 e 3). Le piastrine sono monocristalli di Y_2O_3 a struttura cubica e contengono pori di 2-4 nm distribuiti in modo casuale a distanze di una decina di nanometri (Figura 4).

La somiglianza dei picchi XRD dei campioni preparati mediante combustione e idrolisi controllata riportata in Figura 5 nasconde in realtà situazioni molto diverse.

Infatti, mentre nel primo caso, seguendo la usuale interpretazione, la larghezza dei picchi è effettivamente attribuibile alle dimensioni dei nanocristalliti, nei campioni ottenuti mediante idrolisi controllata la larghezza è determinata dalla presenza dei pori che interrompono la coerenza dei domini di diffrazione. In questo caso, i valori ottenuti (Tabella 2) si riferiscono quindi alla distanza media tra i pori presenti in particelle di dimensioni maggiori e non alle dimensioni delle particelle stesse. Per questi campioni la diffusione dei raggi X a basso angolo non ha evidenziato nessun tipo di struttura frattale. L'area superficiale determinata con il metodo BET è dell'ordine di $20\ m^2\ g^{-1}$.

Tabella 2 - Valori dei lati della cella cubica a di Y_2O_3 puro e drogato preparato mediante idrolisi controllata, ottenuti con il metodo di Wagner, e dimensioni dei cristalliti $\langle D \rangle_v$ ottenute con il metodo di Warren-Averbach per due coppie diverse di riflessi ad alto angolo

Campione	a [nm]	$\langle D \rangle_v$ [nm]	
		222/444	400/800
Y_2O_3	1.0613(3)	13	11
$Y_{1,8}Eu_{0,2}O_3$	1.0644(4)	11	11
$Y_{1,8}Er_{0,2}O_3$	1.0609(4)	13	12

Sintesi in sali fusi

Questa procedura di sintesi è adatta alla preparazione di ossidi misti, e consiste nel fare reagire gli ossidi metallici altotondenti di partenza in un solvente costituito da uno o più sali bassofondenti, generalmente nitrati o alogenuri alcalini. In queste condizioni, la diffusione dei reattivi risulta facilitata e quindi la formazione del prodotto richiede tempi molto più brevi e temperature molto più basse, rispetto alle tecniche ceramurgiche convenzionali.

Questa tecnica preparativa è stata in generale molto utilizzata per la preparazione di ossidi misti di metalli di transizione, quali titanati, ferrati, cobaltati. Essa non può essere considerata una metodica ideale per la preparazione di materiali nanocristallini, ma in condizioni opportune può dare luogo a polveri costituite da particelle ultrafini.

I nostri gruppi di ricerca hanno utilizzato la sintesi in sali fusi per la preparazione delle perovskiti $BaTiO_3$ e $SrTiO_3$ [18, 19] che mostrano comportamento pro-

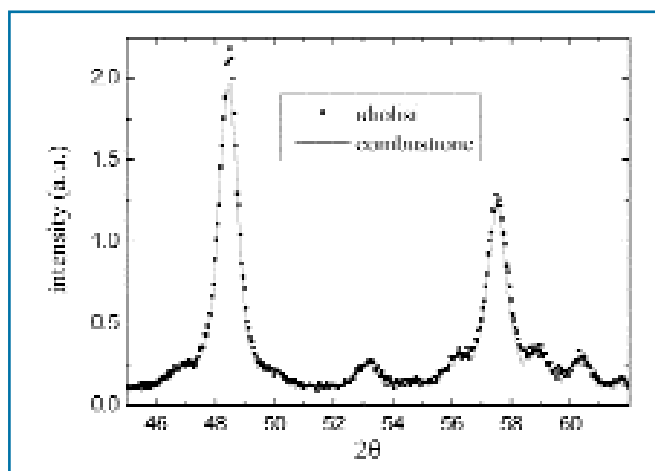


Figura 5 - Diffratogramma di raggi X per due campioni di Y_2O_3 preparati per propellant synthesis ed idrolisi controllata. Sebbene la larghezza dei picchi indichi dimensioni simili, gli oggetti cui si riferiscono sono molto diversi (vedi testo)

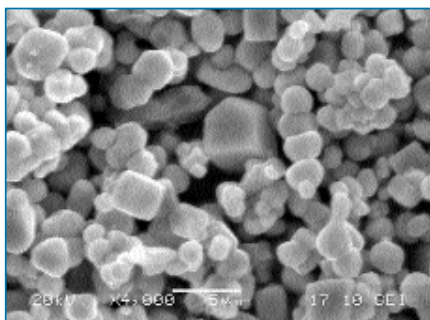


Figura 6 - Immagine SEM di un campione di $BaTiO_3:Eu$ preparato per sintesi in $NaCl$ fuso

mettente come fotocatalizzatori [6]. Polveri di questi ossidi misti, attivate con lo ione luminescente Eu^{3+} , sono state ottenute a partire da miscele costituite da quantità appropriate di TiO_2 , $Ba(NO_3)_2$ o $Sr(NO_3)_2$ e $NaCl$, che agisce come flusso [20].

La miscela è stata posta in un crogiolo di platino e scaldata a $950\text{ }^\circ\text{C}$ per 24 ore in una muffola. Il campione è stato quindi raffreddato fino a temperatura ambiente in 3 ore. Per entrambi i titanati sono state ottenute polveri bianche, che sono state separate dal flusso di $NaCl$ tramite dissoluzione in acqua e successiva filtrazione. I prodotti sono stati quindi seccati per riscaldamento a $120\text{ }^\circ\text{C}$ per 24 ore.

I diffrattogrammi X ad alto angolo indicano che i prodotti sono monofasici, costituiti da $BaTiO_3$ tetragonale ($P4mm$) e da $SrTiO_3$ cubico ($Pm\bar{3}m$). L'analisi delle immagini SEM (Figure 6 e 7) mostra che $SrTiO_3$ è composto di particelle cubiche di circa 200 nm , mentre $BaTiO_3$ risulta costituito da particelle più grandi, dell'ordine di qualche μm , di forma arrotondata ed interpenetrate. In questo caso l'allargamento osservato nei diffrattogrammi X è da attribuirsi non alle dimensioni delle particelle, bensì ad effetti di disordine.

È da notare che la stessa tecnica può essere applicata alla sintesi di altri ossidi misti della famiglia delle perovskiti, e che recentemente sono stati preparati nanocristalli di $LaCoO_3$ delle dimensioni di circa 30 nm in flussi di $NaCl$ o KCl [21].

Conclusioni

In questa comunicazione sono stati presentati alcuni risultati relativi alla sintesi e caratterizzazione di ossidi in forma nanocristallina mediante sintesi per combustione, idrolisi controllata, e sintesi in sali fusi, ottenuti nei nostri labo-

ratori. In particolare, abbiamo riportato i risultati di studi condotti su alcuni ossidi binari e misti di ioni di metalli di transizione e lantanidi, che possono trovare applicazioni anche come catalizzatori eterogenei in reazioni di interesse industriale. Abbiamo mostrato che queste procedure di sintesi sono utili nella preparazione di ossidi semplici e misti caratterizzati da dimensioni delle particelle dell'ordine di qualche decina di nm e/o da porosità di possibile interesse catalitico, soprattutto nel caso dei prodotti della sintesi per combustione.

È possibile supporre che queste tre tecniche possano essere applicate a vaste classi di ossidi di interesse catalitico, di elementi dei blocchi principali e di transizione e che sia possibile, variando opportunamente le condizioni preparative, controllare la morfologia, le dimensioni, gli stati di ossidazione dei metalli e le vacanze di ossigeno.

Va inoltre notato che le procedure preparative descritte in questa comunicazione possono sicuramente essere considerate rapide e relativamente economiche, in quanto non necessitano di trattamenti termici prolungati ad elevata temperatura. È possibile quindi prevedere che avranno una diffusione crescente nel settore della sintesi di materiali nanostrutturati di interesse catalitico.

Bibliografia

- [1] M.L. Trudeau, J.Y. Ying, *Nanostructur. Mater.*, 1996, **7**, 245.
- [2] E.M. Kennedy, N.W. Cant, *Appl. Catal.*, 1991, **75**, 321.
- [3] S. Sugiyama, K. Sogabe *et al.*, *Catal. Lett.*, 1996, **42**, 127.
- [4] M.D. Fokema, J.Y. Ying, *J. Catal.*, 2000, **192**, 54.
- [5] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 1981.
- [6] M.S. Wrighton, A.B. Ellis *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 2774.
- [7] L.E. Shea, J. McKittrick *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**, 3257.
- [8] T. Ye, Z. Guiwen *et al.*, *Mater. Res. Bull.*, 1997, **32**, 501.
- [9] G. Tessari, M. Bettinelli *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 1999, **144-145**, 686.
- [10] G. Fagherazzi, S. Polizzi *et al.*, *J. Mater. Res.*, 2000, **15**, 586.
- [11] S. Polizzi, G. Fagherazzi *et al.*, *J. Mater. Res.*, 2001, **16**, 146.
- [12] J.A. Capobianco, F. Vetrone *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 3203.
- [13] P.K. Sharma, R. Nass, H. Schmidt,

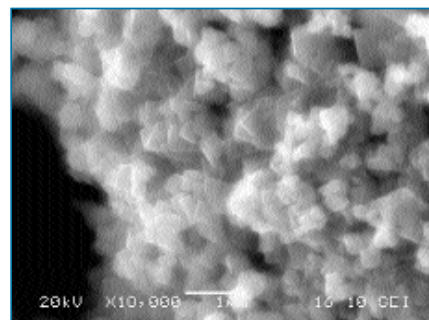


Figura 7 - Immagine SEM di un campione di $SrTiO_3:Eu$ preparato per sintesi in $NaCl$ fuso

Opt. Mater., 1998, **10**, 161.

[14] P.K. Sharma, M.H. Jilavi *et al.*, *Int. J. Inorg. Mater.*, 2000, **2**, 407.

[15] B. Allieri, L.E. Depero *et al.*, *Mater. Chem. Phys.*, 2000, **66**, 164.

[16] S. Polizzi, G. Fagherazzi, M. Battagliarin, M. Bettinelli, A. Speghini, Structure, morphology and luminescence of lanthanide-doped Y_2O_3 nanopowders obtained by wet chemical synthesis, inviato per la pubblicazione.

[17] M.J. Geselbracht, R.J. Scarola *et al.*, Early Transition Metal Oxides and a Pinch of Salt: New Synthetic Routes to Titanates and Niobates, MRS Proceedings, Vol. 453, Solid-State Chemistry of Inorganic Materials, P.K. Davies, A.J. Jacobson *et al.* (Eds.), Materials Research Society, Warrendale, Pennsylvania, 1997, 147.

[18] Z. Lubyova, V. Danek, *Ceramics-Silikaty*, 1992, **36**, 181.

[19] Z. Lubyova, V. Danek, *Ceramics-Silikaty*, 1994, **38**, 163.

[20] I.K. Battisha, A. Speghini, S. Polizzi, F. Agnoli, M. Bettinelli, Molten chloride synthesis, structural characterisation and luminescence spectroscopy of ultrafine Eu^{3+} doped $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$, inviato per la pubblicazione.

[21] L. Armelao, G. Bandoli, D. Barreca, M. Bettinelli, G. Bottaro, A. Cane-schi, Synthesis and characterization of nanophasic $LaCoO_3$ powders, inviato per la pubblicazione.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano Erica Viviani (Università di Verona), Lucia Caporaso (Università di Salerno), Inas Kamal Battisha (NRC, Il Cairo, Egitto), Marino Battagliarin e Francesca Agnoli (Università di Venezia) per il loro contributo nella preparazione e nella caratterizzazione dei campioni oggetto di studio.