



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA
INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NANOPARTICELLE DI
ANATASIO PER LA NANOTERMOMETRIA RAMAN

Relatore: Prof. Raffaella Signorini
Correlatore: Prof. Silvia Gross
Controrelatore: Prof. Davide Barreca

LAUREANDO: Pretto Thomas

ANNO ACCADEMICO 2021/2022

INDICE

1. Abstract	3
2. Introduzione teorica	4
2.1 Uno sguardo al concetto di temperatura.....	4
2.2 Parametri sperimentali di un termometro	5
2.3 Tecniche di misura della temperatura alla micro- e nanoscala.....	8
2.3.1 Tecniche di contatto.....	8
2.3.2 Tecniche di non contatto.....	9
2.4 Termometria mediante la spettroscopia Raman	11
2.4.1 Parametri di un nanotermometro Raman.....	11
2.4.2 Nanoparticelle di anatasio come materiale Raman attivo.....	15
2.5 Sintesi di nanoparticelle di titania	17
2.5.1 Definizione di nanomateriale.....	17
2.5.2 Il processo di formazione dei cristalli: nucleazione e crescita.....	18
2.5.3 Polimorfismo della titania.....	21
2.5.4 Sintesi idrotermale	24
2.5.5 Sintesi sol-gel della titania.....	26
2.5.6 Sintesi sol-gel combinata con il trattamento idrotermale	30
2.5.7 Controllo della morfologia delle nanoparticelle	41
3. Parte Sperimentale	44
3.1 Metodo di sintesi combinata sol-gel e idrotermale.....	44
3.1.1 Reagenti, strumentazione e modalità operative usati nelle sintesi.....	46
3.1.2 Sintesi “Glicole”	48
3.1.3 Sintesi “Acida”	51
3.1.4 Sintesi “Basica”	52
3.2 Caratterizzazione dei materiali ottenuti.....	54
3.2.1 Tecniche di caratterizzazione e setup strumentali	54
3.2.2 Analisi strutturale.....	64
3.2.3 Analisi morfologica	65
3.2.4 Spettroscopia Raman	68
3.3 Nanotermometria Raman.....	70

4. Discussione dei dati	72
4.1 Risultati delle sintesi dei nanomateriali.....	72
4.1.1 Risultati della sintesi “Glicole”.....	76
4.1.2 Risultati della sintesi “Acida”	84
4.1.3 Risultati della sintesi “Basica”.....	96
4.2 Risultati della nanotermometria	103
6. Conclusioni	108
Appendice A: Spettroscopia Raman.....	111
Appendice B: Diffrazione dei raggi X.....	116
Appendice C: Microscopia elettronica a scansione	121
Bibliografia	123
Ringraziamenti e allegato	131

1. Abstract

In un'ampia gamma di casi, a partire dalla micro/nanoelettronica alla nanomedicina, la precisa determinazione della temperatura locale su scala nanometrica è indispensabile per raggiungere il controllo dei processi fisici, chimici e biologici coinvolti. Sono in corso grandi iniziative sperimentali nel campo della nanotermometria, a partire dalla realizzazione di nuovi materiali, all'implementazione di tecniche analitiche e di test prototipici di dispositivi reali, con lo scopo finale di ottenere un'alta sensibilità e una buona risoluzione spaziale nella rilevazione della temperatura locale, in un ampio intervallo di temperature, in particolare in quello di interesse biologico (295 – 325 K). Il raggiungimento di questi obiettivi è la *driving force* per la realizzazione di nuovi materiali utili in nanotermometria.

Il lavoro che presento in questa tesi fa parte di un progetto di ricerca innovativo, che si basa sulla realizzazione di un nanotermometro ottico biocompatibile, funzionante nella regione spettrale della “finestra biologica”, dal visibile al vicino infrarosso. In particolare, sarà sfruttata la spettroscopia Raman che presenta il gran vantaggio di consentire misure non distruttive e di non contatto, ed è caratterizzata da un elevato potere di risoluzione spaziale. Queste caratteristiche la rendono una tecnica ideale per effettuare la termometria non invasiva in tessuti biologici.

Il biossido di titanio, in particolare il polimorfo anatasio, sarà opportunamente sintetizzato e utilizzato come materiale Raman attivo efficiente. Innanzi tutto, esso presenta caratteristiche chimiche interessanti, quali un'elevata stabilità e buona atossicità. Inoltre, presenta le tipiche caratteristiche di un materiale Raman attivo: una grande sezione d'urto di diffusione Raman, a bassi valori di Raman shift, dove i picchi Raman sono ben definiti e distinguibili tra loro, un'alta intensità del picco a basso Raman shift, unita ad una bassa assorbanza in un ampio intervallo di lunghezze d'onda della radiazione eccitatrice. All'interno di questo lavoro di tesi, sarà sviluppato un processo di sintesi *green* di nanoparticelle di anatasio, che rispetti i criteri di sostenibilità, combinando reazioni sol-gel con il trattamento idrotermale. Saranno effettuate sintesi con diversi reagenti e condizioni, per ottenere i materiali con *performances* migliori nella rilevazione della temperatura locale. Alcuni di questi materiali, opportunamente selezionati, saranno testati sperimentalmente, attraverso misure Raman, utilizzando un protocollo messo a punto dal gruppo di ricerca, che consente un'accurata determinazione della temperatura locale.

2. Introduzione teorica

2.1 Uno sguardo al concetto di temperatura

La temperatura è una proprietà fisica fondamentale che influenza profondamente i sistemi fisici, chimici e biologici a prescindere dalle loro dimensioni. Concettualmente la si può definire in due modi diversi, attraverso la termodinamica oppure attraverso la meccanica statistica. La trattazione termodinamica è valida per sistemi nei quali la fisica macroscopica può essere esaustivamente caratterizzata da un set di poche variabili come, ad esempio, il volume, l'energia e il numero di particelle: i valori di tali variabili definiscono un macro-stato. Un sistema è in equilibrio quando il suo macro-stato è stazionario per determinati vincoli, ad esempio quando il volume o l'energia sono tenuti costanti¹. Quando due sistemi, in grado di scambiarsi energia tra loro, raggiungono un equilibrio termico, allora hanno la stessa temperatura: questo principio è detto *zeroth law* della termodinamica. Nella meccanica statistica, la temperatura reciproca $\frac{1}{T}$ corrisponde alla variazione relativa del numero di stati microscopici Ω , descrittivi di un sistema macroscopico all'equilibrio a volume e composizione chimica costanti, con variazione dell'energia interna² (U):

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U}$$

essendo l'entropia, $S = k_B \ln \Omega$, legata al numero di micro-stati, secondo Boltzmann. Considerando sistemi grandi allo stato di equilibrio, ad esempio un gas ideale, all'incrementare del numero di particelle di gas aumentano i gradi di libertà (g.d.l.). Nonostante ciò, la legge dei gas ideali dimostra come bastino pochissime variabili per definire l'intero sistema. Infatti, all'incremento del numero di particelle di un sistema, una parte dominante dei microstati (ognuno dei quali specifica tutti i g.d.l.) ha le stesse proprietà macroscopiche. Questo fatto si chiama Limite Termodinamico e significa che all'incrementare delle dimensioni di un sistema allo stato di equilibrio, le quantità intensive come l'energia particellare tendono a valori limite indipendenti dalla configurazione dettagliata del sistema. Anche per un solido macroscopico con la stessa temperatura dell'ambiente circostante, vale lo stesso principio: l'energia particellare diventa indipendente da ciò che circonda il solido perché il numero di atomi superficiali diventa trascurabile rispetto al numero di atomi interni al solido.

Nel caso si vogliono determinare quantità termodinamiche con una risoluzione spaziale nella scala nanoscopica (ad esempio, si vuole determinare la temperatura di nanoparticelle), ci si scosta dal Limite Termodinamico; bisogna definire quali siano le dimensioni minime del sistema che consentono l'applicabilità della termodinamica al sistema stesso (quanto grande dev'essere la nanoparticella per poterne definire la temperatura?). Esiste perciò un volume minimo di materiale che deve essere considerato per i concetti standard di equilibrio termico e di temperatura^{1,3,4} e quindi un limite dimensionale che definisce se la descrizione termodinamica standard di un sistema rimane valida^{5,6}. Nei solidi cristallini, la dimensione limite dipende dalla costante reticolare e dalla temperatura di Debye del materiale; ad esempio, nel caso semplice di un modello monodimensionale (una catena di atomi di Si) essa spazia tra 1 cm a $T < 10$ K e 1 μm a 100 K. Queste restrizioni devono essere tenute in considerazione quando si vuole misurare la temperatura di sistemi micrometrici e nanometrici. Nonostante ciò, molte strategie nel campo della nanotermometria sono già state testate e applicate a casi reali, come lo studio della temperatura intracellulare in tessuti biologici per trarne informazioni sul metabolismo⁷. La sfida attuale è riuscire a determinare incrementi termici dell'ordine di 10^{-4} °C in modo accurato⁸.

2.2 Parametri sperimentali di un termometro

La disponibilità e la varietà attuale di tecniche termometriche funzionanti nella dimensione micro e nanometrica è ampia e attualmente in espansione. I campi di applicazione sono molti e diversi e non esiste un termometro universale ma piuttosto molte opzioni che si adattano meglio a situazioni diverse^{7,9}. Il termometro dev'essere cioè *fit for purpose*. L'accuratezza della misura e il range di lavoro, aspetti che caratterizzano lo strumento analitico, sono limitati da leggi fisiche che ne governano il *design*, dalla stabilità chimica ed infine dalle impostazioni strumentali. Il termometro dev'essere in equilibrio termico con il sistema del quale si vuole misurare la temperatura; per un sistema di dimensioni spaziali micrometriche o sub-micrometriche, oppure che si trova in una zona non facilmente accessibile, è necessaria la miniaturizzazione del termometro fino a dimensioni sub-micrometriche. A tali dimensioni risaltano proprietà superficiali: aumenta la dispersione, cioè il rapporto tra il numero degli atomi superficiali e il numero degli atomi totali di un materiale; si

altera la stabilità del materiale nei confronti dell'ambiente circostante (ad esempio le NPs possono aggregare); infine, il nanotermometro, costituito da nanoparticelle, esibisce nuove proprietà elettriche o ottiche, risentendo dei *quantum size effects*.

Un nanotermometro è un trasduttore che registra la variazione di un segnale (Q) in funzione della variazione di temperatura (T). Il segnale dipende da una delle proprietà del nanomateriale, che si trova in equilibrio termico con l'intorno del quale si vuole determinare la temperatura, risultato della misura. Il tipo di proprietà determina la scelta della tecnica termometrica e conseguentemente del metodo analitico. In generale, nella validazione di un metodo analitico le caratteristiche che sono valutate sono la selettività, il limite di rivelabilità (L.O.D.), il limite di quantificabilità (L.O.Q.), il range di lavoro, la sensibilità, l'accuratezza (vicinanza tra il valore misurato e il valore di riferimento), la precisione (ripetibilità, riproducibilità) e infine la robustezza.

Di particolare importanza in nanotermometria, sono la sensibilità e la risoluzione termica, entrambe condizionate dal rapporto segnale-rumore ottenibile strumentalmente. Il metodo fornisce una misura indiretta della temperatura, pertanto deve essere ricavata la curva di risposta; per questo, in fase di calibrazione vengono determinati sperimentalmente i valori di (Q) a diverse temperature. Determinata la curva di risposta è possibile determinare la sensibilità di misura (s):

$$s = \left| \frac{\partial Q(T)}{\partial T} \right|$$

oppure la sensibilità relativa (s_R), che permette il confronto tra diversi sistemi di misura:

$$s_R = \left| \frac{\left(\frac{\partial Q(T)}{\partial T} \right)}{Q} \right|$$

La risoluzione di temperatura (ΔT_{min}), cioè la minima variazione di temperatura [K] che causa un cambiamento apprezzabile del segnale, coincide con il L.O.D. ed è data dal rapporto tra l'incertezza nella variazione del segnale e la sensibilità della misura⁹:

$$\Delta T_{min} = \frac{\Delta Q(T)}{s} = \frac{\sigma}{s}$$

dove l'incertezza $\Delta Q(T)$ è espressa come deviazione standard (σ), se proviene da misure replicate della stessa proprietà $Q(T)$. Solo se deriva da misure di riproducibilità, allora si può comparare con risoluzioni di temperatura determinate con altri metodi.

Il metodo di misura è usato anche per calcolare un errore assoluto sulla determinazione della temperatura, cioè l'incertezza termica (ΔT), che fornisce la stima della dispersione di valori entro cui la temperatura reale giace. Nel caso ideale, la proprietà $Q(T, \dots)$ dipende solo da T , quindi dalla propagazione dell'errore si ha che l'incertezza sulla temperatura [K] è:

$$\Delta T = \left| \frac{\partial T}{\partial Q(T)} \right| \Delta Q(T)$$

La precisione della misura è strettamente connessa con ΔT ed è stimata sotto specifiche condizioni di misura (di ripetibilità o di riproducibilità); per dare un valore numerico alla precisione, ΔT va calcolata conoscendo $\Delta Q(T)$, cioè misurando ripetutamente la proprietà $Q(T)$ e calcolando la deviazione standard delle misure (σ). Quindi, la precisione è esprimibile tramite:

$$\frac{\Delta T}{T} \cdot 100$$

La precisione dipende inoltre dallo strumento di misura: se si misura una variazione di intensità di luce, essa dipenderà anche dal rapporto segnale/rumore (S/N) dello spettro. È auspicabile che l'incertezza sulla temperatura (ΔT) sia bassa, cioè che il termometro sia preciso; tuttavia, un risultato preciso non è necessariamente accurato, infatti, il termometro non può misurare la temperatura “vera” ma solo stimarla attraverso una serie di misure ripetute. Per determinare l'accuratezza è necessario l'uso di un campione a temperatura nota, usato come standard di riferimento.

Il nanotermometro ideale ha un'alta risoluzione spaziale, definita come la minima distanza spaziale tra punti di misura, che può essere risolta sotto la risoluzione termica del sistema¹⁰:

$$\Delta x_{min} = \frac{\Delta T_{min}}{\left| \frac{dT}{dx} \right|}$$

Nei nanotermometri ottici la risoluzione spaziale è delimitata dal limite diffrattivo di Rayleigh, calcolabile dalla massima lunghezza d'onda di eccitazione del sistema e dall'apertura numerica dell'obiettivo del microscopio.

2.3 Tecniche di misura della temperatura alla micro- e nanoscala

La determinazione della temperatura locale di oggetti microscopici o nanoscopici si può effettuare, allo stato dell'arte, attraverso differenti tecniche^{7,9} che sono state classificate in tecniche di contatto, basate principalmente su microscopi a scansione, oppure in tecniche *contactless* (ottiche), che sfruttano la luminescenza o la diffusione Raman di nanoparticelle. Nei seguenti paragrafi sono riassunte le principali caratteristiche di ogni classe e sono riportati degli esempi.

2.3.1 Tecniche di contatto

Le tecniche elettriche utilizzano una sonda conduttiva e si basano sulla giunzione di due metalli diversi: in questo caso si risale alla temperatura attraverso il monitoraggio di grandezze le cui variazioni sono indotte da variazioni di temperatura: la resistenza, la tensione, la conducibilità o la capacità elettrica. Questo può essere fatto sfruttando il *tip* di un microscopio con sonda a scansione (*Scanning Probe Microscope*), dando luogo alla microscopia termica a scansione.

Le tecniche meccaniche utilizzano una sonda costituita da due materiali aventi due coefficienti di dilatazione termica ben diversi; la temperatura viene calcolata dalla piegatura del dispositivo, che può essere accoppiato a un cantilever e funzionare nella microscopia a forza atomica (AFM); queste tecniche sono eccezionali dal punto di vista della risoluzione spaziale, sono convenienti per studiare il flusso di calore sulle superfici e sono state applicate per caratterizzare dispositivi microelettronici e optoelettronici così come alcuni nanomateriali. Tuttavia, queste tecniche si caratterizzano per la complessità che riguarda l'impostazione sperimentale e l'analisi dei dati. La loro principale limitazione è legata al fatto che la lettura termica è strettamente correlata alla superficie e ciò richiede l'accesso fisico diretto all'area sotto studio⁹. Una strategia meccanica alternativa comprende nanotermometri basati su un liquido confinato in un tubo che si contrae o si dilata per effetto degli sbalzi di

temperatura. La prima versione nanoscopica era basata su un nanotubo di carbonio riempito di gallio; il livello del liquido all'interno del tubo veniva monitorato tramite SEM. Diversi materiali sono stati proposti sia per il tubo che per il riempimento, ma la tecnica non è stata ancora applicata nella pratica.

Queste tecniche di contatto possono essere utilizzate per determinare la temperatura locale con risoluzione spaziale submicrometrica ma possono essere applicate solo a superfici e richiedono configurazioni sperimentali complesse (spesso un microscopio a scansione), limitando così il tipo di campioni che possono essere studiati.

2.3.2 Tecniche di non contatto

Le tecniche di non contatto, che si basano su fenomeni ottici, funzionano in remoto e possono estrarre informazioni dall'interno dell'oggetto (o della cellula), non solo dalla sua superficie, superando così le limitazioni dovute alla scala submicrometrica e permettendo lo studio di campioni biologici *in vitro* o *in vivo*.

Ogni oggetto irradia un campo elettromagnetico (radiazione del corpo nero) che dipende dalla sua temperatura. La lunghezza d'onda è tipicamente nel campo dell'IR (tra 2 e 12 μm) e la sua distribuzione spettrale può essere approssimata utilizzando la teoria della radiazione del corpo nero, che viene utilizzata per tradurre il segnale ottico in una mappa termica. La risoluzione spaziale è di pochi micrometri, dovuta al limite di diffrazione della luce IR attraverso l'apparato ottico (lenti ottiche IR trasparenti basate sul germanio). La microscopia termica infrarossa è una tecnica di non-contatto che consente una mappatura bidimensionale, molto utilizzata in microelettronica. La sua principale limitazione è che è una tecnica superficiale e che molti campioni non hanno un'emissione perfettamente approssimata a quella di un corpo nero. Questo comporta accuratezze superiori a 1 °C.

La mappatura 3D, con un'ottima risoluzione spaziale (fig. 1), si può ottenere con tecniche ottiche come l'interferometria e la spettroscopia Raman, che verrà trattata dettagliatamente più avanti, nel paragrafo 2.4.

L'interferometro è uno strumento a doppio raggio: un fascio di luce passa attraverso il campione, mentre il secondo lo bypassa. Quando entrambi i raggi di uscita vengono confrontati (per sottrazione), le loro differenze forniscono informazioni sul campione. L'interferometria è una tecnica semplice e veloce, adatta allo studio di campioni

immersi in fluidi, limitata solo dalla necessità di avere un modello per definire l'indice di rifrazione del fluido.

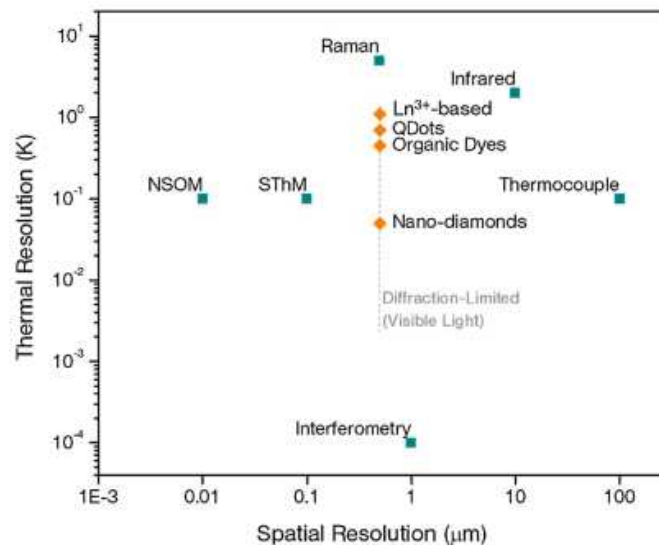


Figura 1: Grafico che correla la risoluzione termica alla risoluzione spaziale, per diverse tecniche di termometria. I punti color arancio indicano tecniche basate su nanoparticelle luminescenti, che sono state considerate di semi-contatto⁹.

In termini di misurazione della temperatura, gli ambienti biologici presentano due principali difficoltà: la prima è che i campioni hanno composizione, indice di rifrazione e talvolta anche il pH disomogenei; la seconda è che le tecniche dovrebbero offrire una risoluzione spaziale tridimensionale, perché anche nel caso più semplice delle cellule coltivate su uno strato bidimensionale, i campioni sono circondati da un mezzo molto complesso. A questo proposito, tecniche recenti si basano su nanoparticelle luminescenti, che sono in grado di monitorare la temperatura, dato che questa provoca la variazione della luminescenza stessa. Il loro uso consente la misurazione della temperatura di semi-contatto: luce eccitatrice e luce emessa viaggiano attraverso il campione, ma le nanoparticelle devono trovarsi all'interno del campione, nell'area illuminata. Questo richiede che le NPs siano chimicamente compatibili con il campione (o con la cellula).

Un'altra tecnica recente, che consente di misurare la temperatura locale di un campione con una risoluzione spaziale inferiore al micron (figura 1), è la termometria Raman. Questa tecnica prevede l'analisi non della luce emessa, ma della luce diffusa anelasticamente dalle nanoparticelle all'interno del campione.

2.4 Termometria mediante la spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman, la cui teoria e le definizioni sono spiegate dettagliatamente in Appendice A, è utilizzabile come tecnica termometrica ottica con un'elevata risoluzione spaziale, determinata dal limite di diffrazione della luce laser ($< 1 \mu\text{m}$), avente una buona risoluzione della temperatura (1-10 K) in un ampio intervallo^{7,9,11}. Inoltre, è una tecnica non distruttiva (dipende dalla potenza del laser) utilizzabile su campioni solidi o liquidi anche di volumi micrometrici, senza particolari preparazioni. Lo svantaggio principale di questa tecnica è intrinseco nella natura dello scattering anelastico, fenomeno raro (1 fotone su 10^6 è diffuso in modo anelastico) e quindi di debole intensità rispetto alla fluorescenza: per essere rilevato richiede almeno 1 s di integrazione e normalmente bisogna accumulare più acquisizioni consecutive per incrementare il rapporto segnale/rumore dello spettro. La spettroscopia Raman può, in linea di principio, essere applicata a un campo molto ampio di campioni e di condizioni sperimentali, non richiede una complessa preparazione del campione, necessita di piccoli volumi di materiale e può essere applicata in una vasta gamma di ambienti, anche durante il decorso di reazioni chimiche o in condizioni estreme di pressione e temperatura⁹.

2.4.1 Parametri di un nanotermometro Raman

La tecnica Raman funziona all'interno di un ampio intervallo termico che dipende dalla natura del materiale Raman attivo: il limite superiore è dovuto all'emissione della radiazione di corpo nero di fondo (sopra ~ 1000 K), quello inferiore è causato dalla scarsità di popolazione dei modi vibrazionali, che influenza principalmente il segnale anti-Stokes. Ad ogni materiale corrispondono delle specifiche frequenze di fononi, delle intensità dello scattering, che dipendono dalla sezione d'urto Raman. È importante che alla lunghezza d'onda di eccitazione non ci siano assorbimenti da parte del campione, poiché la fluorescenza, essendo un evento molto più probabile della diffusione Raman, andrebbe a coprirne il segnale. Il limite inferiore dipende da aspetti sperimentali¹¹ come la potenza di eccitazione del fascio laser, che può causare innalzamento locale della temperatura del materiale per potenze sul campione superiori a 3-4 mW.

In nanotermometria Raman, il materiale ideale ha una grande sezione d'urto di scattering e una piccola di assorbimento; mostra almeno un segnale distinguibile e intenso in una regione a basso Raman shift.

La variazione di temperatura può essere determinata in due modi differenti, legati alle variazioni di una proprietà (Q) dei modi vibrazionali Raman attivi del materiale:

- 1) dalla posizione (*Raman shift*), ampiezza a mezza altezza (*FWHM*) e intensità di un picco nello spettro Raman;
- 2) dal rapporto tra le intensità di due picchi omologhi Stokes e anti-Stokes di un determinato modo vibrazionale.

La posizione del picco non è tanto una misura diretta della temperatura, quanto una misura della variazione del potenziale interatomico del reticolo cristallino. A seguito di un aumento di temperatura si verificano un'espansione volumetrica del reticolo cristallino e un cambiamento nelle forze interatomiche, come risultato dell'anarmonicità dei legami^{12,13}. Di conseguenza, variano le frequenze vibrazionali dei fononi Stokes e anti-Stokes caratteristici del materiale. Inoltre, le interazioni tra i fononi aumentano ulteriormente lo shift delle frequenze vibrazionali perché alterano le distanze di equilibrio degli atomi stessi¹³. La posizione dei picchi Raman è però largamente influenzata dallo *strain* termomeccanico indotto nello specifico materiale a seguito della sua espansione^{13,14}. Nei materiali policristallini, i cristalliti sono spazialmente vincolati dai bordi di grano e con la loro espansione si genera dello *strain* compressivo che si riflette in uno *shift* del picco Raman, rispetto alla situazione che si avrebbe in un cristallo singolo, libero di espandersi. Il riscaldamento dato dal laser genera maggior stress termico rispetto a quello generato da un riscaldamento per effetto Joule. Infine, lo *shift* del picco Raman dipende molto dal materiale¹⁴.

Il tempo di vita del fonone dipende dalla temperatura per l'anarmonicità del reticolo cristallino¹². L'allargamento del picco (e quindi la sua *FWHM*) origina in conseguenza al principio di indeterminazione di Heisenberg: l'energia del fonone può essere misurata solo con una determinata incertezza, se esso esiste per una quantità finita di tempo:

$$FWHM \approx \Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau}$$

dove ΔE è l'incertezza sulla determinazione dell'energia del fonone, τ è il tempo di vita del fonone che diffonde la r.e.m. e \hbar è la costante di Planck ridotta; tutto ciò che influenza il tempo di vita del fonone, inclusi difetti microstrutturali, legami chimici del materiale e soprattutto altri fononi, ha effetto sull'ampiezza del picco. È proprio l'interazione tra i fononi a dare la dipendenza di $FWHM$ dalla temperatura, poiché la popolazione di fononi disponibili per lo scattering segue la distribuzione statistica di Bose-Einstein (si veda Appendice Raman). Aumentando la temperatura, aumenta la popolazione di fononi e quindi la probabilità che si verifichi un evento di diffusione. Questa aumentata probabilità di *scattering* riduce il tempo di vita del fonone; quindi, incrementa l'ampiezza a metà altezza del picco Raman¹³. Ne consegue che la modalità (1) permette la termometria previa calibrazione per verificare in che modo la posizione, la simmetria e l'ampiezza dei picchi Raman variano con la temperatura. Questa opzione è limitata dal fatto che queste proprietà risentono della presenza di difetti strutturali, *strain*, difetti stechiometrici e altre deformazioni del reticolo cristallino del materiale, che possono interferire con la termometria.

La modalità (2) si basa sulla relazione che lega il rapporto tra le intensità della diffusione Raman anti-Stokes e Stokes alla temperatura¹⁵, per un determinato modo vibrazionale con frequenza ν_m . L'equazione comunemente usata è l'eq.ne (1):

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = A \left(\frac{\nu_0 + \nu_m}{\nu_0 - \nu_m} \right)^3 e^{-\frac{h\nu_m}{k_B T}}$$

dove ν_0 [s^{-1}] rappresenta la frequenza del laser, ν_m [s^{-1}] è la frequenza del modo vibrazionale Raman attivo considerato, h [J s] è la costante di Planck, k_B [J K⁻¹] è la costante di Boltzmann e A rappresenta la costante strumentale.

Il termine tra parentesi nell'equazione (1) viene elevato alla terza potenza quando il rivelatore strumentale si basa sul conteggio dei fotoni (per es. la CCD, usata come rivelatore in questo lavoro), oppure alla quarta potenza se la rivelazione si basa sull'energia¹⁵; se la frequenza del modo vibrazionale non cambiasse al variare della temperatura, il termine pre-esponenziale si considererebbe costante. Nel caso reale è necessario determinare sperimentalmente la costante di calibrazione (A).

L'eq.ne (1) nasce dalla distribuzione statistica della popolazione di fononi, negli stati fondamentale ed eccitato coinvolti durante il processo di diffusione Raman (si veda l'Appendice A).

Le transizioni Raman avvengono prevalentemente nell'intervallo di $10 - 4400 \text{ cm}^{-1}$. La scelta del picco Raman a cui fare riferimento è quindi determinata dall'intervallo di temperature da misurare e dai limiti strumentali. Questa modalità di termometria richiederebbe l'acquisizione simultanea dei picchi S e aS a bassi Raman shift, con un setup strumentale dedicato: una posizione fissa del reticolo ed un filtro Notch che tagli tutta la radiazione di diffusione elastica. Per determinare il rapporto I_{aS}/I_S si deve conoscere anche come varia la risposta dello spettrometro in funzione della lunghezza d'onda che arriva al detector, $\lambda_0 \pm \lambda_m$. Inoltre, deve essere determinata la funzione di risposta strumentale I_{aS}/I_S vs T alla lunghezza d'onda di eccitazione λ_0 , nel range di temperature variate.

A tal proposito, è stata calcolata¹⁵ la funzione di risposta teorica, I_{aS}/I_S vs T , per modi vibrazionali ν_i a diversi Raman shift nel ramo Stokes, 10 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (figura 2):

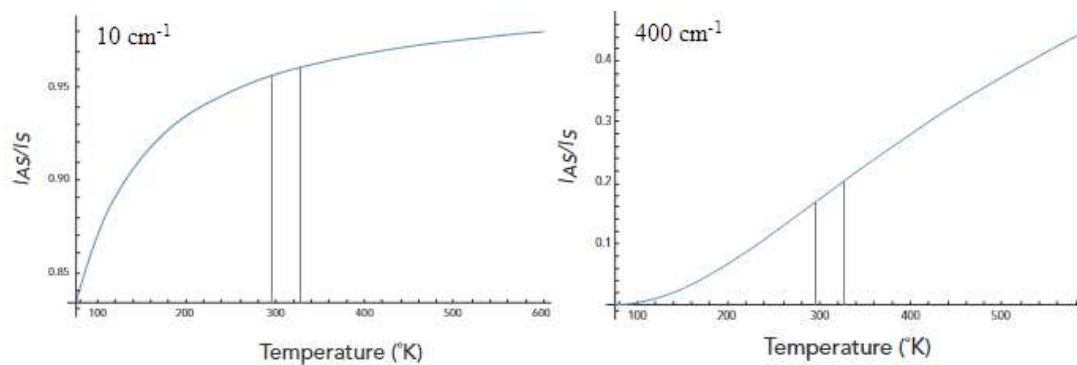


Figura 2: Curve di risposta (I_{aS}/I_S) vs T , calcolate con $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ per un picco a Raman shift 10 cm^{-1} o 400 cm^{-1} . Le rette delimitano il range di temperature 295–325 K. Grafici adattati dall'articolo in rif. 16

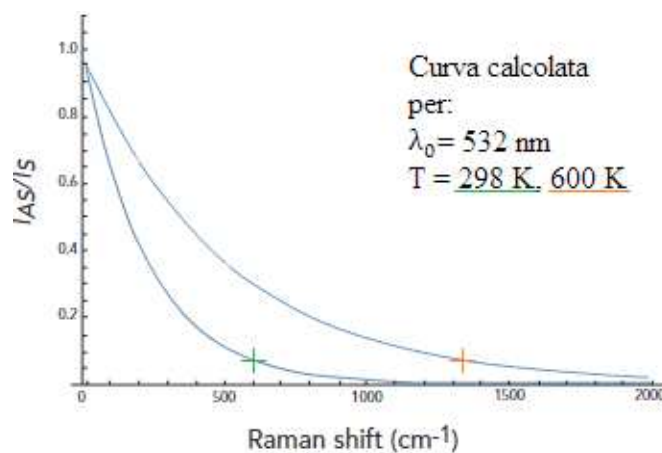


Figura 3: Curve di risposta (I_{aS}/I_S) vs Raman shift, calcolate con $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$ a diverse temperature di riferimento. Le rette delimitano il range di temperature 295–325 K. Grafici adattati dall'articolo in rif. 16

Come si vede in figura 2, la scelta dei picchi Raman di cui si vuole determinare I_{aS}/I_S dev'essere fatta in modo da ottenere una risposta quasi lineare nell'intervallo di temperature da analizzare. Per misurare temperature intorno a 298 K, nella finestra fisiologica, è adeguato scegliere picchi compresi tra 10 – 600 cm^{-1} (nel ramo Stokes), dove il rapporto varia quasi linearmente di un ordine di grandezza (figura 3). Oltre a questo valore invece, si ha un $I_{aS}/I_S < 0.05$ e diventa difficile distinguere il segnale anti-Stokes dal rumore di fondo. Per misurare temperature più alte, attorno a 600 K, si possono usare picchi a Raman shift tra 10 – 1300 cm^{-1} .

La sensibilità della risposta [K^{-1}] (eq.ne 2) nell'intervallo di temperature considerato è la derivata prima dell'equazione (1) in funzione della temperatura T:

$$\frac{\partial \left(\frac{I_{aS}}{I_S}(T) \right)}{\partial(T)} = \left| - \left(\frac{\nu_0 + \nu_m}{\nu_0 - \nu_m} \right)^3 \frac{h\nu_m}{k_B T^2} e^{-\frac{h\nu_m}{k_B T}} \right|$$

Si noti che la sensibilità del termometro diminuisce all'aumentare della temperatura, fatto previsto teoricamente (figura 2) e già osservato sperimentalmente^{11,16}. La scelta di usare una sorgente laser a emissione di λ_0 tra 400 – 800 nm, è teoricamente ininfluenza sulla sensibilità poiché i rapporti I_{aS}/I_S aumentano, all'aumentare della lunghezza d'onda eccitatrice, con lo stesso andamento¹⁵. Questa modalità di termometria è stata sperimentata efficacemente su una polvere commerciale di nanoparticelle di anatasio¹¹, a lunghezze di eccitazione di $\lambda_0 = 488.0$ nm, 514.5 nm, 568.2 nm e 647.1 nm. Il picco $E_g(1)$ a 143 cm^{-1} dell'anatasio ha Raman shift ideale al quale il rapporto I_{aS}/I_S varia quasi linearmente con la temperatura entro il range fisiologico.

2.4.2 Nanoparticelle di anatasio come materiale Raman attivo

Il biossido di titanio, in particolare il polimorfo anatasio, possiede tutte le caratteristiche che identificano un buon materiale usabile in nanotermometria Raman: ha una grande sezione d'urto di scattering Raman, picchi intensi e ben distinguibili a bassi Raman shift, come $E_g(1)$, adatti a sondare la finestra biologica (par. 2.4.1) e bassa assorbanza alle lunghezze d'onda di eccitazione nel visibile e NIR, fatto che limita il riscaldamento del campione dovuto alla sorgente laser. Lo schema in figura 4 rappresenta i movimenti atomici nei modi vibrazionali Raman attivi:

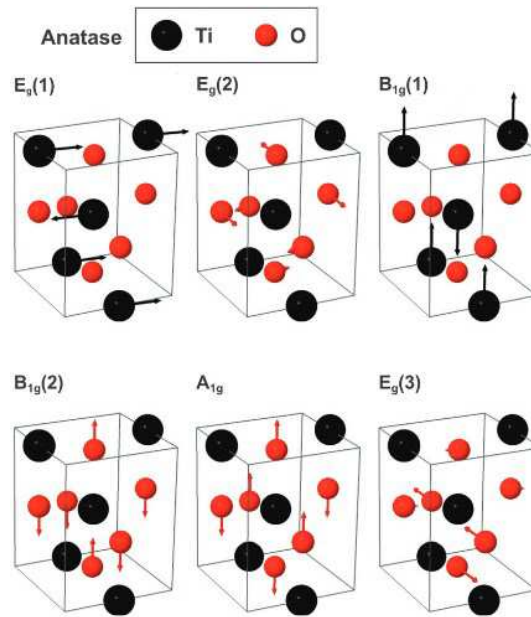


Figura 4: Schema dei modi vibrazionali Raman attivi dell'anatase. La lunghezza delle frecce rappresenta l'ampiezza della vibrazione dell'atomo nel relativo moto vibrazionale. Modificato, dall'articolo in rif. 17

La cella unitaria dell'anatase contiene due unità di TiO_2 con 6 atomi, che danno 18 modi vibrazionali, dei quali 15 fononi ottici e 3 acustici. Tra i 15 modi ottici classificati al Γ point della zona di Brillouin, solo sei sono Raman attivi e secondo la letteratura sono i modi $E_g(1)$ a 143 cm^{-1} , $E_g(2)$ a 198 cm^{-1} , $B_{1g}(1)$ a 395 cm^{-1} , $B_{1g}(2)$ a 512 cm^{-1} , A_{1g} a 518 cm^{-1} ed $E_g(3)$ a 639 cm^{-1} . I valori di letteratura^{11,17,18} differiscono tra loro al massimo di pochi cm^{-1} . Si presenta in figura 5 uno spettro Raman sperimentale, acquisito analizzando una polvere commerciale di nanoparticelle di anatase:

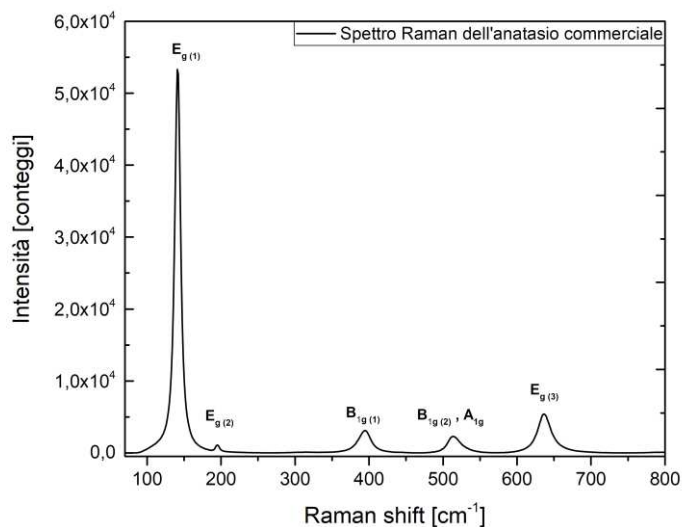


Figura 5: Spettro Raman sperimentale sul campione di NPs di anatase commerciale; 10 acquisizioni di 4 secondi, con laser di lunghezza d'onda 514.5 nm e con potenza sul campione di 0.08 mW .

2.5 Sintesi di nanoparticelle di titania

La sintesi di un nanomateriale costituito da ossido metallico, come TiO_2 , può essere fatta via metodi chimici mediante un approccio *bottom-up*. La sintesi *sol-gel* e quella solvotermale sono due esempi di sintesi, del tipo “*wet synthesis route*”, che permettono il controllo della forma, della dimensione, della struttura e della composizione delle NPs^{19,20}. In ambiente liquido o in sistemi colloidali, cambiando le proprietà del solvente quali la costante dielettrica o la viscosità, oppure usando leganti o molecole che indirizzano la crescita della struttura cristallina desiderata, si possono ottenere materiali cristallini microscopicamente omogenei, con un’alta versatilità per quanto concerne le dimensioni e la morfologia.

2.5.1 Definizione di nanomateriale

La definizione di nanomateriale è un tema discusso sia dal punto di vista scientifico, sia da quello regolamentatorio da enti nazionali e internazionali come BSI, FDA, Health Canada, dai comitati OECD 2008, SCENIHR 2007 e da normative come la ISO 2008. Per inglobare nei regolamenti europei la valutazione del rischio riguardante i nanomateriali, su richiesta della Commissione Europea, nel 2012 il comitato scientifico SCENIHR ha prodotto il documento “*Scientific Basis for the Definition of the Term “nanomaterial”*”²¹. Secondo il comitato, l’imposizione dei limiti nanodimensionali (1-100 nm) a una o più dimensioni esterne del materiale non è esaustiva per definirlo nanomateriale: la descrizione deve includere dimensione, distribuzione dimensionale, le metodologie usate per la misura (almeno due metodi standard validati e complementari). Inoltre, in presenza di strutture complesse, agglomerati e/o aggregati, multicomponenti, è necessario un ulteriore riferimento alle dimensioni della struttura interna del materiale. Al valore soglia inferiore, 1 nm, non è possibile discriminare tra molecole, *nanoclusters* e nanoparticelle. Inoltre, non c’è alcuna ragione scientifica per assegnare 100 nm come valore soglia superiore di: una nanofibra può avere diametro inferiore al nanometro e lunghezza superiore ai 100 nm. Misurare all’interno di tutta la nano-scala (1-999 nm) le dimensioni di un materiale permette di valutare, agli estremi di una distribuzione dimensionale, se esso si può definire nanomateriale, in quale percentuale e con quale incertezza.

Nel passaggio tra materiale macroscopico a materiale nanoparticellare, si esaltano le proprietà chimico-fisiche superficiali rispetto a quelle delle corrispondenti controparti *bulk*. Nanoparticelle e materiali nanostrutturati possono essere caratterizzati da una serie di caratteristiche chimico-fisiche rilevanti, come i cambiamenti nella struttura cristallina e nella morfologia in funzione della dimensione o della superficie specifica²². In questo lavoro preliminare sono state sintetizzate nanoparticelle di biossido di titanio, di dimensioni tali da classificarle nanomateriali. Per valutarne l'applicabilità come sonde in nanotermometria Raman in esperimenti *in vivo*, devono essere presi in considerazione i più recenti studi tossicologici.

2.5.2 Il processo di formazione dei cristalli: nucleazione e crescita

In molti casi i nanomateriali si presentano in forma cristallina. Il processo di cristallizzazione avviene, a una data temperatura e pressione, quando una soluzione contiene più soluto di quello che sarebbe concesso dall'equilibrio di solubilità; la forza trainante del processo è la differenza di potenziale chimico del soluto in soluzione sovrassatura rispetto a quello in condizioni di saturazione. Il soluto può essere prodotto da una reazione chimica, come avviene nel caso della precipitazione dell'ossido TiO_2 dall'idrolisi del tetraossido di titanio²³, il cui processo è rappresentato in figura 6.

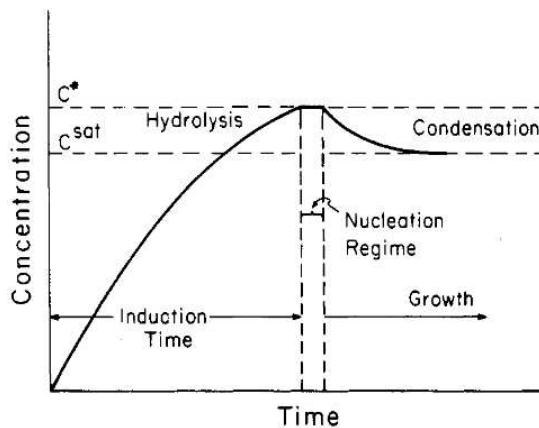


Figura 6: Andamento della concentrazione di specie nutriente $Ti(OH)_3(OEt)$ in funzione del tempo; nella fase iniziale si ha accumulo delle specie parzialmente idrolizzate. Raggiunta la sovrassaturazione $C^* > C^{sat}$, si ottiene una nucleazione efficace (regime di nucleazione). La crescita dei nuclei consuma la specie nutriente per l'idrolisi di un alcossido di titanio. Figura tratta dal riferimento bibliografico 24.

La prima fase di idrolisi causa una sovrassaturazione localizzata di specie idrolizzate. L'accumulo di specie che possono condensare è cineticamente limitato, perciò è il *rate determinig step* dell'intero processo. Una volta che tale concentrazione raggiunge la sovrassaturazione, il sistema entra in regime di nucleazione. Il primo evento di

nucleazione, in una cristallizzazione in soluzione, è quello rilevante nella determinazione della struttura cristallina e nella distribuzione dimensionale del materiale²⁴. La nucleazione omogenea di una fase solida all'interno di un solvente può essere discussa con la termodinamica classica: è un processo dinamico durante il quale, a causa di fluttuazioni locali di densità molecolare di fase nutriente, ad esempio prodotta da una reazione chimica, si formano embrioni cristallini approssimabili a sfere di raggio r , volume $\frac{4}{3}\pi r^3$ e superficie $4\pi r^2$. Solamente embrioni di raggio superiore a un valore critico r_c , che hanno requisiti energetici tali da superare la barriera di attivazione della nucleazione ΔG^* , causano una nucleazione efficace e quindi può avvenire l'accrescimento del nucleo formato.

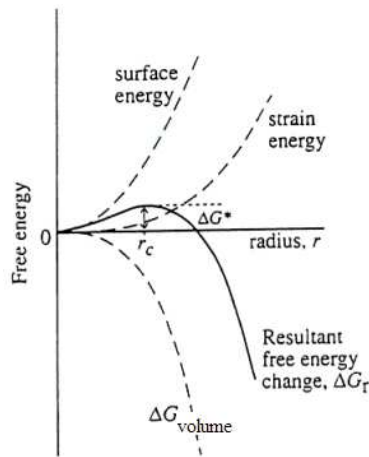


Figura 7: Rappresentazione della variazione di energia libera della nucleazione in funzione del raggio del nucleo sferico

Secondo la termodinamica, la nucleazione avviene spontaneamente quando associata ad una variazione dell'energia libera di Gibbs $\Delta G_r < 0$.

Considerando per semplicità i contributi di energia richiesti per la formazione di nuclei sferici di raggio r (come rappresentato in figura 7), risulta una ΔG_r totale data dalla somma tra l'energia per la creazione del volume ΔG_{volume} , quella per la creazione della superficie $\Delta G_{surface}$ e l'energia per vincere la resistenza meccanica dell'ambiente circostante,

ΔG_{strain} :

$$\Delta G_r = \Delta G_{volume} + \Delta G_{surface} + \Delta G_{strain} = \frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v + \varepsilon) + 4\pi r^2\gamma$$

con ΔG_{strain} nulla se la nucleazione avviene all'interno di una fase liquida, in cui le molecole di solvente hanno libero movimento attorno al nucleo cristallino e quindi l'energia libera di tensione meccanica ε è nulla. La variazione di energia libera di solidificazione per unità di volume, ΔG_v , può essere scomposta in un termine entalpico ΔH_v e in un termine entropico ΔS_v , dipendenti dalla temperatura. Alla temperatura T_m di solidificazione la differenza di entropia di solidificazione è

$$\Delta S_v(T_m) = \frac{\Delta H_v(T_m)}{T_m}$$

e, se per temperature vicine a T_m , ΔH_v e ΔS_v variano poco si ha:

$$\Delta G_v(T) \approx \Delta H_v(T_m) - T\Delta S_v(T_m) \approx \Delta H_v(T_m) \left[1 - \frac{T}{T_m}\right]$$

da cui si nota che $\Delta G_v(T)$ è negativo, poiché la nucleazione è un processo endotermico, e si annulla alla temperatura di solidificazione. Invece $\Delta G_{surface}$ è sempre positiva, poiché l'energia superficiale γ è positiva. L'energia superficiale γ è una grandezza influenzata dal numero di atomi superficiali sottocoordinati rispetto agli atomi bulk del cristallo. Essa nasce intrinsecamente con la superficie, ovvero il più evidente difetto di un cristallo reale: il cristallo in crescita tende ad ingrandirsi diminuendo il rapporto tra il numero di atomi superficiali rispetto al numero totale di atomi, assumendo una morfologia adatta a minimizzare l'energia superficiale.

Nella teoria classica, in regime di nucleazione, le specie idrolizzate soprassature condensano formando dei cluster ordinati di dimensioni subcritiche, che possono ingrandire formando nuclei cristallini. Sperimentalmente, le curve cinetiche di nucleazione raggiungono una saturazione e le velocità di nucleazione sono di ordini di grandezza minori di quelle predette, quindi la teoria classica è stata sostituita da altre teorie, tra le quali la più accreditata è la nucleazione a due step, che prevede la pre-nucleazione, nella soluzione, di un cluster metastabile e disordinato di "liquido denso" di centinaia di nanometri. Il cluster evolve successivamente riorganizzandosi in un nucleo cristallino solido, come mostrato in figura 8:

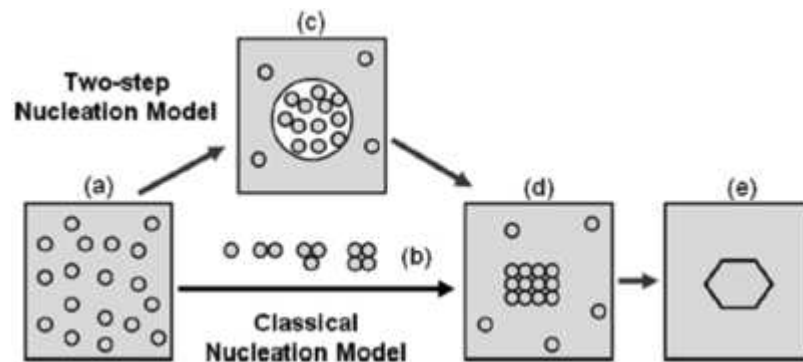


Figura 8: Modelli di nucleazione classico (a,b,d,e) e a due step (a,c,d,e). In presenza di soprassaturazione di specie (a), potrebbe avvenire l'aggregazione ordinata (b) per formare un embrione cristallino (d) che ingrandisce a formare il cristallita (e). Nel modello a due step avviene la pre-nucleazione di un cluster liquido denso (c), che evolve successivamente a (d).

2.5.3 Polimorfismo della titania

L'ossido di titanio esiste in natura in diverse forme polimorfiche; le principali sono rutilo, anatasio e brookite, riportate in figura 9, ma si possono trovare altre forme (tra le quali $\text{TiO}_2(\text{B})$ e srilankite) dotate di diverse strutture cristalline. La termodinamica domina la stabilità dei polimorfi, mentre la cinetica determina la possibilità che avvenga la trasformazione tra diversi polimorfi mediante riorganizzazione della posizione degli atomi all'interno della cella cristallina. I metodi di sintesi chimici, che prevedono una precipitazione cineticamente veloce, danno origine a materiali amorfi, che evolvono verso una delle forme polimorfiche attraverso processi di dissoluzione e ricristallizzazione, più lenti.

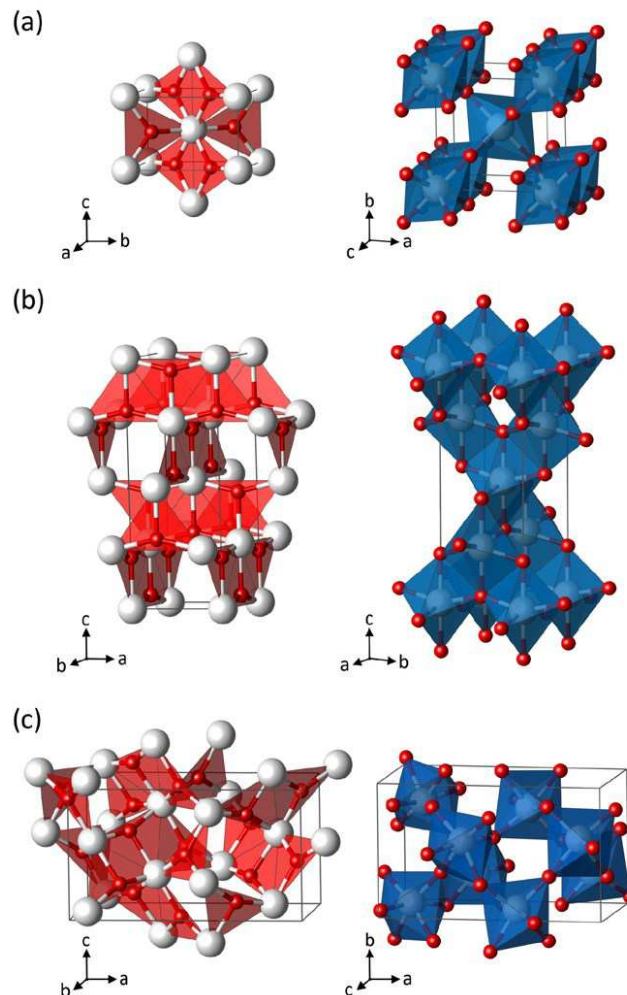


Figura 9: Rappresentazione dei tre principali polimorfi della titania (a) rutilo, (b) anatasio, (c) brookite secondo la duplice visione dei building-blocks (in rosso, a sinistra) e dei poliedri di coordinazione (in blu, a destra). Le sfere bianche rappresentano atomi di titanio e quelle rosse atomi di ossigeno. Rif. 25

La stabilità termodinamica dei polimorfi è significativamente influenzata dall'energia superficiale γ del polimorfo, dalla superficie esposta S e quindi dalle dimensioni del materiale, dalla sua morfologia e dall'ambiente nel quale si trova (anidro o acquoso). La stabilità della fase cristallina nella titania *bulk* diminuisce nell'ordine rutilo>brookite>anatasio. La fase stabile è il rutilo, le altre si definiscono fasi metastabili. Diversa è la situazione quando si considerano polimorfi nanoscopici dove l'area superficiale aumenta; esperimenti di calorimetria^{22,26,27} dimostrano che l'entalpia superficiale dei polimorfi rispetto a quella del rutilo *bulk*, sia nel caso di superfici anidre che idratate, aumenta all'aumentare dell'area superficiale dei polimorfi e che tale aumento è più veloce nell'ordine rutilo>brookite>anatasio (fig. 10). Indipendentemente dalla densità atomica superficiale, al diminuire dell'area esposta, il valore dell'energia superficiale diventa sempre più competitivo rispetto all'energia di polimorfismo, generando intersezioni nell'ordine di stabilità dei polimorfi. Il diagramma in figura 10 rappresenta la variazione di entalpia della trasformazione da polimorfo (anatasio, brookite o rutilo) monodimensionale a rutilo *bulk*, in funzione dell'area superficiale della nanoparticella.

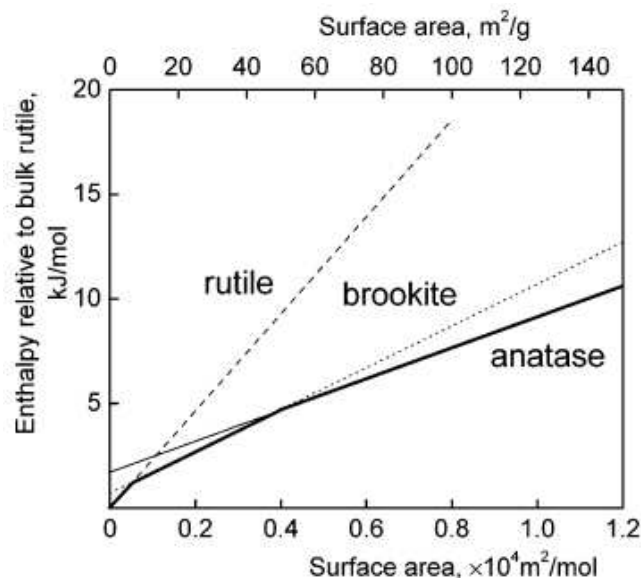


Figura 10: Entalpie dei polimorfi brookite e anatasio rispetto al rutilo *bulk*, più stabile, in funzione dell'area superficiale del materiale. I tratti in grassetto rappresentano le regioni di stabilità delle diverse fasi. Rif.26

La stabilità dell'anatasio inizia da valori di area superiore a $4000 \text{ m}^2/\text{mol}$ ($50 \text{ m}^2/\text{g}$)^{26,28}. I valori delle entalpie dei polimorfi derivati da calorimetria su cristalli reali, sintetizzati con metodi chimici in ambiente acquoso, sono generalmente più elevati di quelli calcolati su cristalli ideali, per la presenza dei difetti e delle diverse percentuali di

esposizione dei piani cristallini che portano a morfologie diverse delle nanostrutture. Inoltre, in campioni reali possono esserci stress che dipendono dal metodo di sintesi e dalla storia del campione. I solventi, il pH e in generale l'ambiente di reazione hanno effetto sulle superfici. All'aumentare delle dimensioni nanoparticellari l'effetto dei bordi e dei difetti superficiali decresce e il contributo dominante all'energia superficiale totale diventa quello delle superfici più stabili, con bassi indici di Miller²⁹. Ipotizzando nanoparticelle sferiche, è stato calcolato un diametro teorico critico sotto il quale la trasformazione da nanoparticella di anatasio a rutilo bulk non è termodinamicamente favorita: assumendo che lo stress superficiale eguagli l'energia libera superficiale, nanoparticelle di anatasio di diametro inferiore a 14 nm sarebbero termodinamicamente stabili a pressione atmosferica e nel *range* di 300–1000 K³⁰. Nelle sintesi in solvente acquoso, l'idrossilazione delle superfici incrementa il diametro critico (fino a 33 nm)³¹ e inoltre influenza in modo diverso ognuna delle superfici esposte³². Di conseguenza, ci si aspetta che le superfici a bassi indici di Miller, a minor energia superficiale, ottenute con sintesi idrotermale non siano così stabili una volta essiccate. Infatti, le energie superficiali sono fortemente influenzate da ciò che circonda la superficie, dal solvente in ambienti liquidi o dalle interfacce nei bordi di grano nel caso di un ossido policristallino: l'idratazione e le interfacce solido-solido abbassano l'energia superficiale²², modificano la stabilità dei polimorfi alla nanoscala e la dimensione critica per la trasformazione anatasio-rutilo²⁷ e infine modificano la morfologia delle nanostrutture, che si adatta sempre verso quella termodinamicamente più stabile. Il polimorfo con più alta energia superficiale lega più fortemente lo strato di acqua di idratazione; è anche possibile la dissociazione dell'acqua adsorbita, con formazione di gruppi ossidrilici. Lo strato di idratazione è impossibile da rimuovere completamente per riscaldamento, senza che avvenga l'aggregazione delle nanoparticelle, con rapida diminuzione dell'area superficiale specifica. Si verifica che durante la aggregazione aumentano i bordi di grano e viene stabilizzato il polimorfo rutilo.

Un modo comune, ma non sempre sostenibile, per far avvenire una trasformazione polimorfica di un materiale è sottoporlo a calcinazione. La stabilità dei polimorfi si modifica in funzione della temperatura. Durante il riscaldamento ad alte temperature aumenta però la densità del materiale, il grado di cristallinità e la grandezza dei grani cristallini. Ad esempio, trattando per 30 minuti un campione pressato di anatasio puro

a diverse temperature³³ si osserva la formazione di rutilo, che segue i cambiamenti riportati in figura 11:

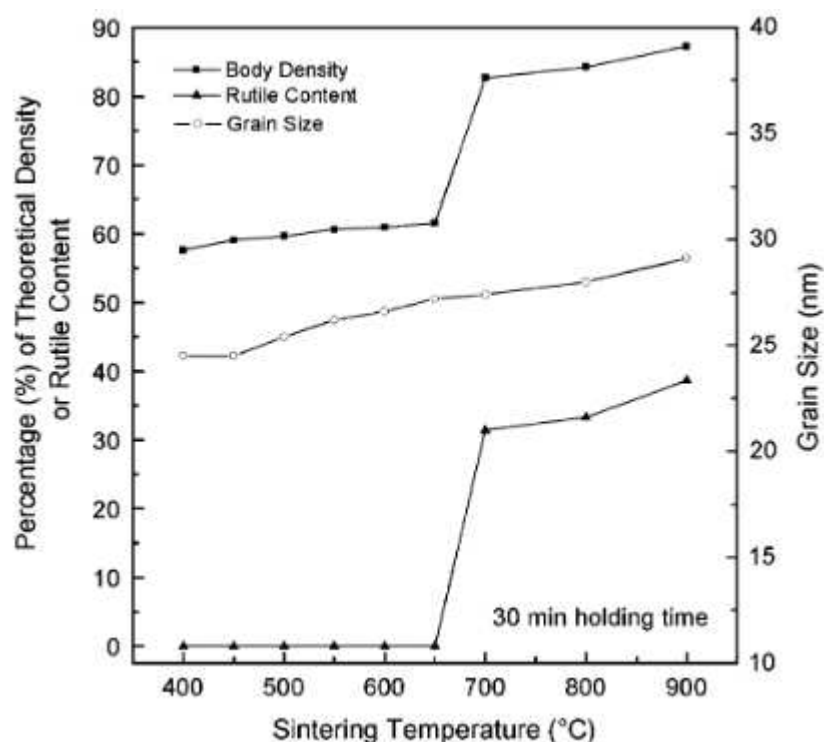


Figura 11: Cambiamenti nelle proprietà del materiale e trasformazione polimorfica in un campione di anatase puro, durante la calcinazione a diverse temperature. Rif.34

La sinterizzazione si attiva a 650 °C circa, temperatura alla quale si formano i *neck* con le interfacce solido-solido, che inducono la cristallizzazione del rutilo e il campione densifica. Per sintetizzare nanocristalli non aggregati è preferibile, se possibile, evitare sintesi che implicano la calcinazione.

Un' alternativa più sostenibile è la sintesi idrotermale, durante la quale si possono utilizzare temperature inferiori a 200 °C, ottenendo materiali cristallini.

2.5.4 Sintesi idrotermale

Una sintesi di tipo bottom-up, che permette di ottenere la nucleazione e l'accrescimento di materiali cristallini, con alta purezza e di dimensioni controllate, è la sintesi solvotermale. In linea con i criteri dell'Agenda 2030 sullo sviluppo sostenibile, l'applicazione delle condizioni solvo/idrotermali per ottenere materiali cristallini si configura come una alternativa sostenibile, a basso impatto economico ed ecologico, agli altri metodi chimici. Idrotermale è una "reazione chimica eterogenea in un mezzo acquoso che avviene a temperatura maggiore di quella ambiente,

normalmente oltre il punto di ebollizione del solvente, e a pressioni maggiori di 1 atm²⁴. In un recipiente chiuso, come un reattore a bomba, il riscaldamento della miscela di reazione a temperature basse (< 200 °C), induce un aumento di pressione (autogena) generata dal confinamento della fase vapore entro le pareti del recipiente. Il sistema liquido-vapore può equilibrarsi a pressione e temperatura diverse dalle condizioni standard, in una regione subcritica ($T_{cr}= 374.1$ °C, $p_{cr}= 22.06$ MPa) o supercritica. Le proprietà fisiche del solvente variano apprezzabilmente all'aumentare di pressione e temperatura. In figura 12 è rappresentata la variazione di viscosità, di prodotto ionico e di costante dielettrica dell'acqua, a 30 MPa, all'aumentare della temperatura³⁴: la costante dielettrica ϵ dell'acqua, alla data pressione, diminuisce all'aumentare della temperatura, il prodotto ionico K_W aumenta e la viscosità diminuisce all'aumentare di (p,T): l'acqua diventa, anche in condizioni subcritiche, un solvente molto meno polare rispetto a quando è in condizioni standard.

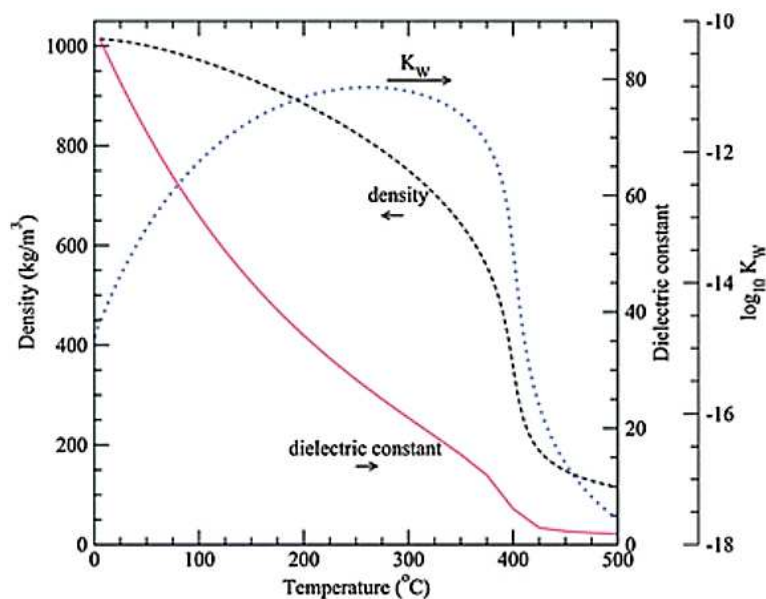


Figura 12: Densità, costante dielettrica e prodotto ionico dell'acqua a 30 MPa in funzione della temperatura. Rif.34

In condizioni idrotermali prima avviene la solubilizzazione dei reagenti nella fase liquida, poi le reazioni di idrolisi e di condensazione. I nuclei cristallini in crescita nel mezzo liquido, avendo scarsa solubilità raggiungono la sovrassaturazione; avviene la precipitazione e la crescita dei cristalliti. Più in generale, la sintesi solvotermale permette la formazione di ossidi impossibili da ottenere in condizioni normali, poiché si possono attivare processi di nucleazione e crescita che formano cristalli singoli o materiali poli-cristallini³⁵.

La sintesi solvo/idrotermale permette il controllo sulla struttura cristallina (fase polimorfa, grado di cristallinità), sulla morfologia (forma, dimensione) e della composizione, attraverso l'ottimizzazione della miscela di reagenti, della temperatura e durata del trattamento. Generalmente i prodotti sono caratterizzati da alta purezza e stretta distribuzione dimensionale delle nanoparticelle²⁴. Il processo solvotermale si può applicare anche successivamente, per trasformare materiali in altri con caratteristiche diverse, ma spesso diventa parte integrante della sintesi; è il caso, questo, del metodo di sintesi messo appunto in questa tesi, che combina un processo sol-gel con un trattamento idrotermale (par. 2.5.6).

2.5.5 Sintesi sol-gel della titania

Un tipico processo sol-gel procede a tappe, come mostrato in figura 13:

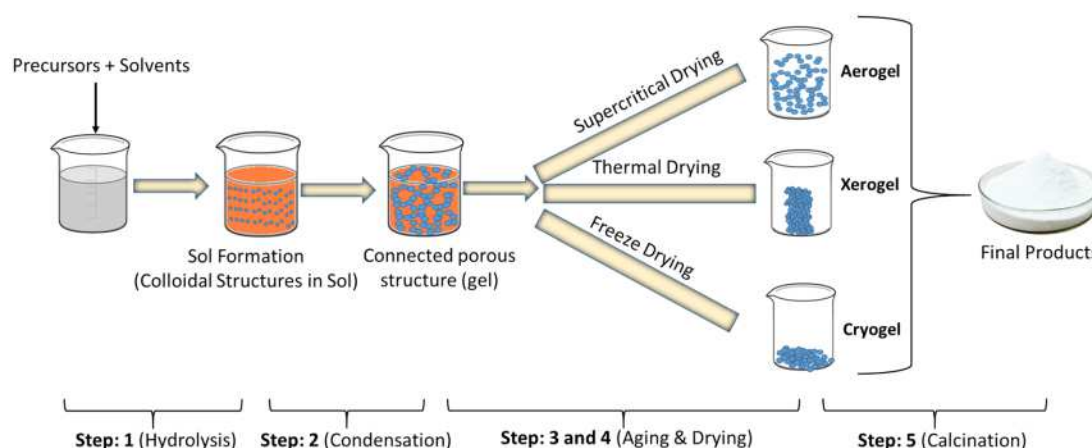
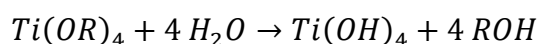


Figura 13: Rappresentazione delle tappe che costituiscono un generico processo sol-gel. Rif. 36

I gradi di libertà a disposizione del chimico che progetta la sintesi *sol-gel* di un ossido di titanio, riguardano la scelta del precursore dell'ossido metallico, del solvente, del catalizzatore ed infine la scelta dei parametri sperimentali come i rapporti molari tra i reagenti, la temperatura e il tempo di reazione.

Con riferimento allo schema generale valido per una sintesi sol-gel di un ossido nanoparticellare, in figura 13, si analizza la sintesi sol-gel di particelle di TiO_2 da precursori di tipo alcossido, come il tetraetossido di titanio (IV)²³:

L'idrolisi del precursore (step 1) in ambiente acquoso, oppure in miscele di acqua e solvente organico. La reazione è una sostituzione nucleofila (SN):



A pH neutro, l'attacco nucleofilo (fig. 14) di una molecola di acqua sul $Ti(OR)_4$ dà un intermedio pentacoordinato instabile³⁷. Attraverso un trasferimento protonico intramolecolare, un protone dell'acqua è trasferito sull'ossigeno dell'alcoossido, formando il gruppo uscente $-ROH$, la cui espulsione porta alla specie parzialmente idrolizzata:

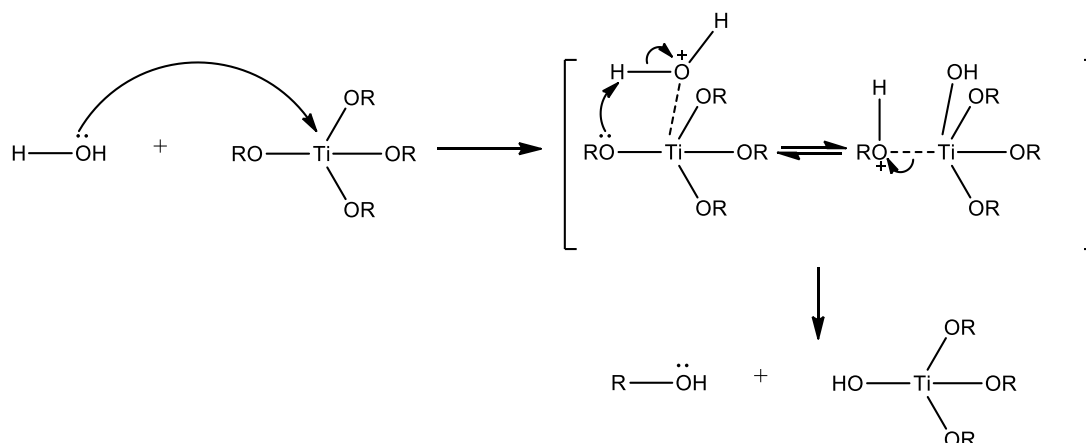
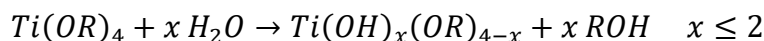
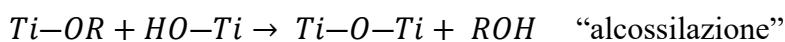
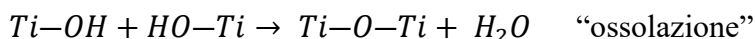
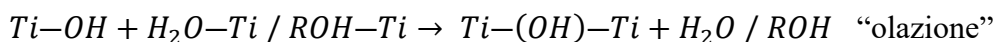


Figura 14: Meccanismo ipotizzato nell'idrolisi di un alcossido di titanio. Schema elaborato in proprio.

La condensazione (fig. 13, step 2) è la reazione attraverso la quale le specie parzialmente idrolizzate (monomeri, rappresentati per semplicità da $Ti-OH$), polimerizzano per formare prodotti a più alta massa molecolare. Attraverso meccanismi competitivi di sostituzione nucleofila con uscita di acqua o di alcol. Si forma una rete di legami tra i centri metallici uniti da ponte osso ($-O-$):

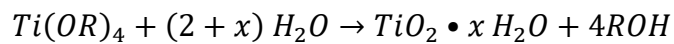
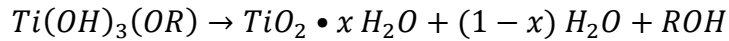
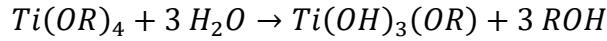


Se il processo avviene con formazione di ponti idrossido ($-OH-$), prende il nome di “olazione”³⁶, che può avvenire tra alcossidi che hanno espanso la coordinazione legando molecole di solvente; accade con eliminazione di una molecola di solvente (un ligando *aquo* o *alcosso*) da una unità di alcossido di titanio.



Il meccanismo dominante dipende dalle velocità relative di idrolisi, di condensazione e dal numero di ossidrili nella specie idrolizzata $Ti(OH)_x(OR)_{4-x}$ reagente²³. Il prodotto della condensazione dipende molto dal “rapporto di idrolisi” (rapporto tra le

moli di acqua e le moli di alcossido di titanio) che influisce sulla cinetica di idrolisi e di condensazione. Inoltre, dipende dalla natura del gruppo alcossido: ad esempio²³ nel caso di etossido o butossido, il quarto gruppo $-OR$ non è facilmente idrolizzato ma viene eliminato durante la condensazione:



L'equazione sopra riportata si applica per specie $Ti(OR)_4$ monomeriche e spiega la formazione di ossido idratato, dimostrata da analisi termogravimetriche. La nucleazione e l'accrescimento dei nuclei formano nanoparticelle solide amorphe o cristalline (NCs), con substrutture dense, porose oppure polimeriche. Si ottiene una fase dispersa solida in una fase disperdente liquida, cioè un *sol*. La stabilità della sospensione può essere conseguita impedendo, stericamente o elettrostaticamente, l'aggregazione delle NPs che lo compongono. Le strategie per limitare l'accrescimento delle NPs comprendono la loro modifica superficiale con chemisorbimento di molecole organiche cappanti, oppure la creazione di barriere elettrostatiche tramite regolazione del pH e della forza ionica della miscela solvente.

In assenza di stabilizzazione, la policondensazione causa, nel tempo, un incremento di viscosità della sospensione. Il *gel* si forma dalle interazioni attrattive tra le NPs disperse nel *sol* e consiste in una struttura porosa solida, tridimensionalmente continua, che trattiene a una fase liquida continua. La dimensione e il grado di reticolazione tra le particelle colloidali influenzano la struttura di tale network. Il grado di ramificazione è influenzato dal tipo di catalizzatore (se usato), dal precursore e dalla quantità d'acqua disponibile durante l'idrolisi. La trasformazione di un *sol* in un *gel* è termodinamicamente spontanea perché guidata da una minimizzazione dell'energia interfacciale del sistema. La stabilità del *gel* dipende dall'entità delle interazioni interparticellari: interazioni deboli come legami idrogeno e forze di van der Waals, causano una gelificazione reversibile, mentre legami covalenti formano *gel* irreversibili. Il *gel network* è in uno stato dinamico di continua evoluzione nel tempo; durante la sua "maturazione"(fig. 13, step 3) le catene con libertà di movimento, che

contengono funzionalità reattive, possono avvicinarsi e condensare in un processo di contrazione strutturale chiamato sineresi. Il risultato è la riduzione dell'interfaccia solido-liquido e la diminuzione di porosità del *wet-gel*. La rimozione del solvente (fig. 13, step 4) permette l'ottenimento del solido: a seconda che la rimozione si effettui in condizioni di bassa temperatura, alta temperatura o condizioni supercritiche si può ottenere rispettivamente un *criogel*, un *xerogel* oppure un *aerogel*. L'*aerogel* mantiene inalterata la struttura dell'impalcatura solida del gel: le condizioni supercritiche permettono di allontanare il solvente come fluido supercritico; non si formano forze capillari che portano al collasso della struttura solida, perciò l'*aerogel* mantiene grande area superficiale, alta porosità, ampio volume dei pori. Il riscaldamento del gel ad alta temperatura in condizioni subcritiche causa densificazione³⁸. L'evaporazione del solvente dà luogo a forze capillari che causano contrazioni di 5-10 volte il volume dei pori nel *wet-gel*: uno stress causa di collasso dell'impalcatura polimerica inorganica, con ottimento di un *xerogel* caratterizzato da una porosità minore e un'area superficiale minore rispetto all'*aerogel*³⁹. Un *criogel* si ottiene mediante congelamento del solvente all'interno dei pori, che permette di ottenere porosità intermedie tra quelle di un *aerogel* e di un *xerogel*^{36,39}.

Il trattamento termico (figura 13, step 5), che consiste di solito in una calcinazione, determina la purezza, la fase cristallina e la densità del nanomateriale sintetizzato. I parametri fondamentali sono la temperatura e il tempo di trattamento. Incrementando la temperatura, in primo luogo avviene l'eliminazione di residui organici e acqua, in secondo luogo sono permesse le trasformazioni di fase e la crescita anisotropa dei nanocristalli. In letteratura sono riportate numerose sintesi sol-gel di titania che necessitano dello step di calcinazione ad alte temperature per ottenere materiali cristallini, ad esempio⁴⁰, oltre 500 °C per eliminare il residuo organico e oltre i 700 °C per attivare la transizione di fase da anatasio a rutilo. In questo studio, l'energia di attivazione della transizione di fase aumenta al diminuire della dimensione delle nanoparticelle. In letteratura sono riportate sintesi sol-gel di nanocristalli di struttura dimensione e forma controllate, nelle quali la calcinazione è assente ma si usano condizioni spinte come HCl a riflusso a 70 °C per ore⁴¹, oppure è sostituita con altri trattamenti: uso di ultrasuoni⁴², uso combinato di trattamenti solvo/idrotermali durante la sintesi, come in questo lavoro, oppure uso di condizioni idrotermali generate da riscaldamento con microonde^{43,44}.

2.5.6 Sintesi sol-gel combinata con il trattamento idrotermale

I metodi che sommano alla semplicità delle sintesi sol-gel, il controllo composizionale, dimensionale e morfologico delle nanoparticelle di ossido, garantito dalla sintesi solvotermale, sono particolarmente sostenibili quando si usano solventi acquosi, in quanto non è necessaria la calcinazione per ottenere l'ossido puro. Le criticità di questi metodi combinati riguardano sia fattori determinanti della sintesi sol-gel, sia fattori che riguardano il trattamento idrotermale, che sono:

1. Natura dell'alcolossido di titanio precursore: reattività, ingombro sterico ed effetto induttivo dei leganti;
2. pH (catalisi acida/basica e stabilizzazione delle superfici nanoparticellari);
3. Rapporto di idrolisi $r = mol_{H_2O} / mol_{Ti(OiPr)_4}$;
4. Ambiente di reazione: natura del solvente, forza ionica;
5. Temperatura e livello di riempimento della bomba idrotermale: determinano il valore della pressione autogena sviluppata nel recipiente, che regola le solubilità (in condizioni subcritiche aumentano le solubilità);
6. Concentrazioni dei reagenti: la diluizione influisce sulla crescita delle NPs.

1) Natura dell'alcolossido di titanio:

Gli alcolossidi dei metalli di transizione, come $Ti(OR)_4$, sono generalmente molto reattivi in soluzione acquosa: i gruppi alcolossidi elettronegativi sono donatori π , rendono il metallo elettrofilo e in grado di subire un attacco nucleofilo. La termodinamica della SN è regolata dalla forza del nucleofilo entrante e dall'elettrofilicità del centro metallico, dalla carica parziale e dalla stabilità del gruppo uscente ROH. La cinetica dell'idrolisi dipende dall'insaturazione della coordinazione (n° coordinazione – stato di ossidazione del metallo): una maggior insaturazione abbassa l'energia di attivazione dell'attacco nucleofilo. La cinetica dipende anche dalla facilità di trasferimento del protone al gruppo alcolossido: più il protone ha carattere acido, più bassa è l'energia di attivazione del trasferimento protonico. La velocità di idrolisi decresce all'aumentare della lunghezza della catena alchilica dei leganti alcolossidi, poiché decrescono le parziali cariche positive sull'atomo metallico per effetto induttivo elettrondonatore; in più, la carica parziale positiva sull'atomo di idrogeno decresce e il trasferimento protonico è rallentato. L'aumento di ingombro

sterico velocizza l'idrolisi: per la serie di isomeri di $Ti(OBu)_4$ la velocità cresce nell'ordine normale < secondario < terziario³⁷.

La condensazione è influenzata dalla natura della catena alchilica: a pH neutri o basici la lunghezza della catena R determina la formazione di precipitati di TiO_2 (con $R= Et, nPr, o iPr$) oppure di polimeri colloidali (con $R= nBu$) tanto meno estesi quanto più grandi sono i gruppi R .

Il tipo di gruppo alcossido influenza le caratteristiche finali delle polveri di ossido (la grandezza delle particelle, la morfologia, l'area superficiale e la fase cristallina). Ad esempio, il rapporto tra le fasi anatasio e rutilo nelle polveri calcinate di ossido di titanio, può essere variato cambiando la massa molecolare del precursore metallorganico³⁷.

La reattività degli alcossidi di titanio dipende anche dal loro grado di oligomerizzazione: gli alcossidi di titanio tendono ad espandere la coordinazione del centro metallico. L'elemento titanio ha configurazione elettronica $[Ar]4s^23d^2$. Nei polimorfi di titania, il titanio (IV) ha configurazione d^0 , le unità TiO_6 sono ottaedriche (n.c. = 6) e ogni ossigeno coordina 3 atomi di titanio ($TiO_{6/3}$).

Invece, in $Ti(OR)_4$, dove il centro metallico ha valenza (4), l'esacoordinazione del titanio può essere raggiunta mediante "espansione" della coordinazione con leganti nucleofili (basi di Lewis, donatori π), molecole di solvente elettrone-donatore, oppure con creazione di legami a ponte alcossido μ_2-OR o μ_3-OR in solventi non polari (oligomerizzazione).

La polarità del solvente influisce sul grado di oligomerizzazione: ad esempio⁴⁵, solventi apolari come benzene o cicloesano favoriscono la formazione di $[Ti(OEt)_4]_3$ con grado di oligomerizzazione medio all'equilibrio pari a 2,4. In solventi polari come EtOH, si forma la specie solvatata $Ti(OEt)_4 * EtOH$, stabile a basse temperature.

Il grado di oligomerizzazione diminuisce all'aumentare dell'ingombro sterico dei gruppi alcossido: in $Ti(O^iPr)_4$ che resta monomero, il centro metallico è tetraordinato, mentre in $Ti(O^nPr)_4, Ti(O^nBu)_4, Ti(OEt)_4$ è pentacoordinato³⁷.

I legami a ponte alcossido sono più stabili rispetto ai legami di solvatazione e riducono la velocità di idrolisi, non quella di condensazione. L'idrolisi di $Ti(OEt)_4$ in EtOH è

più lenta rispetto a quella del monomero $Ti(OiPr)_4$ in $iPrOH$, così si possono ottenere precipitati monodispersi di titania.

La reattività di un alcossido può essere modulata sostituendo alcuni gruppi $-OR$ con ligandi monodentati (ML), bidentati (BL) o tridentati (TL), meno idrolizzabili, che espandono la coordinazione del centro metallico e/o bloccano i siti di coordinazione del titanio: carbossilati (es. acetato), β -dichetonati, β -chetoesterati, amminoalcolati, ossimati, fosfonati e solfonati. Anche α -idrossiacidi (ac. glicolico, ac. lattico, ac. 2-idrossiisobutirrico) formano alcossidi di titanio modificati⁴⁶, mentre l'EDTA, usato come legante, permette di ottenere complessi di titanio solubili in acqua utili nella sintesi di materiali ceramici⁴⁷. I leganti bidentati (o tridentati) fungono da chelanti o si legano a ponte tra due centri metallici e sono introdotti in forma acida direttamente in situ nella miscela precursore, senza bisogno di isolare i complessi derivati⁴⁸⁻⁵⁰. Gli alcossidi modificati hanno proprietà diverse da quelle dell'alcossido iniziale:

- Minor reattività in idrolisi e condensazione per l'occupazione di siti di coordinazione: sostituendo un legante $-OR$ con uno $-BL$, si blocca un ulteriore sito di coordinazione per l'attacco del nucleofilo, durante le sostituzioni nucleofile. Ciò diminuisce anche il numero di legami possibili $Ti-O-Ti$ e quindi il grado di condensazione.
- Gruppi funzionali possono introdurre effetti induttivi, modificando la densità elettronica attorno al titanio: in catalisi acida, lo stato di transizione (o l'intermedio) della SN ha carica positiva e viene stabilizzato da un'alta densità elettronica; in catalisi basica avviene il contrario. Inoltre, può essere modificata la polarità del complesso e del gel risultante dalla condensazione.
- Un legante BL può direzionare stereochimicamente il sito di attacco del nucleofilo (ad esempio in *cis* o in *trans* rispetto a dove è coordinato)³⁹. Come rappresentato in figura 15, il legante acetato (BL), favorisce la condensazione "orientata" di monomeri a formare una unità ripetitiva di anatasio⁵¹. Infatti, la crescita di anatasio rispetto al rutilo dipende da quali spigoli e quali vertici delle unità ottaedriche vengono condivisi, come si vede in figura fff. L'acido acetico promuove la formazione dell'anatasio.

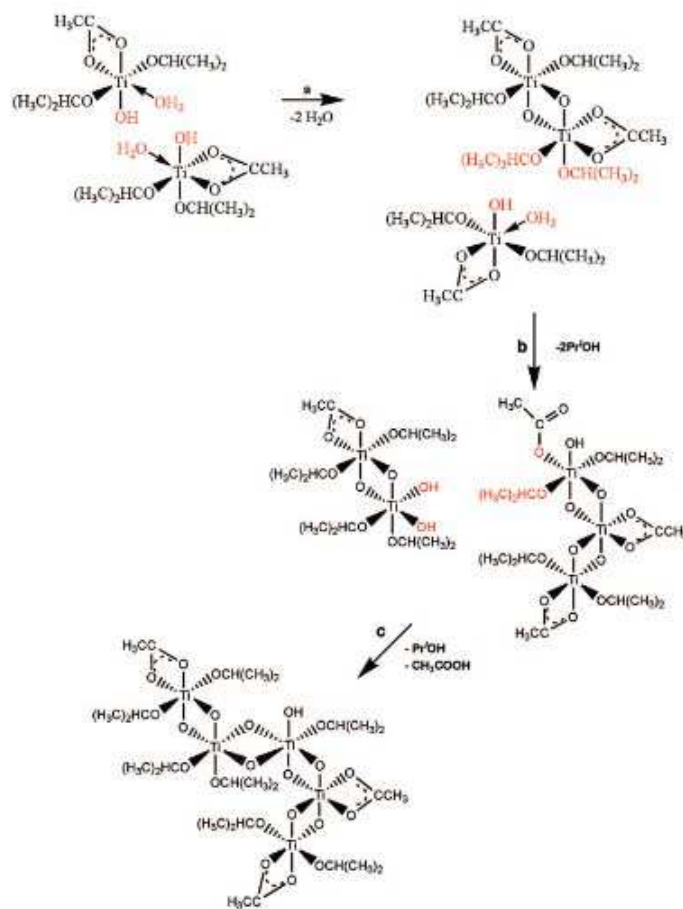


Figura 15: Polimerizzazione orientata da parte del legante bidentato acetato. L'aggiunta del monomero al dimero avviene con geometria "twisted chain". Il risultato è la formazione dell'unità ripetitiva dell'anatasio. Rif. 52

- Sottoposti a equilibri di coordinazione/decoordinazione, i leganti (compresi i BLs) durante la condensazione possono migrare e segregare alla superficie del cristallita, oppure possono competere con leganti aquo, idrossido, alcossido ed eventuali anioni di sali presenti in soluzione. Gli anioni in particolare si adsorbono in superficie modificando la reattività e la stabilità delle facce cristalline, con effetti sulla morfologia del nanocristallo.

La sostituzione di gruppi alcossido con polioli, in soluzione acquosa, è un modo efficace per rallentare l'idrolisi rendendola più graduale⁴⁷. Il glicole etilenico (EG) è stato usato per sintetizzare nanoparticelle colloidali sferiche di glicolati di titanio, con diametri uniformi tra 200 e 500 nm, poi convertibili in anatasio tramite calcinazione⁵². L'EG si coordina al Ti(IV) del titanio tetraisopossido rallentandone l'idrolisi in soluzione acquosa di NH₃⁵³. L'acetilacetone viene usato per stabilizzare degli

alcossidi, per la funzione chelante che ne rallenta l'idrolisi e la condensazione; nelle reazioni sol-gel incrementa il tempo di gelazione e favorisce la formazione di gel meno densi⁵⁴. Anche nelle sintesi idrotermali degli ossidi di titanio possono essere introdotte molecole che influenzano, assieme alle condizioni sperimentali scelte, la fase ottenibile e la morfologia delle particelle^{47,55}: si possono usare ad esempio acido lattico o glicolico, acido citrico, EDTA, ammoniaca e ammine.

2) pH, catalizzatori acidi, basici e peptizzanti:

La catalisi con acidi (organici e inorganici) o basi ha effetto sulla composizione della fase ottenuta, sulla reticolazione del gel e sulla cristallinità del materiale. In catalisi acida (fig. 16) la protonazione dei gruppi alcossido facilita il trasferimento protonico e la successiva rimozione di alcol:

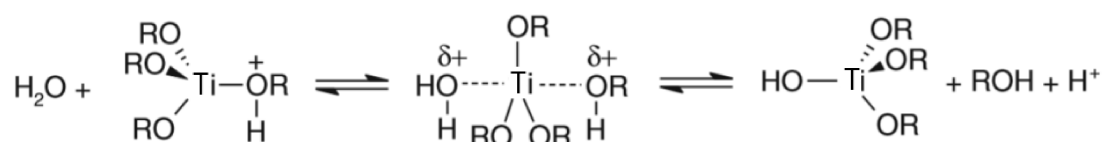


Figura 16: Idrolisi acido catalizzata di un alcossido di titanio.

L'uso di catalizzatori acidi permette di "separare" l'idrolisi (veloce) dalla condensazione (lenta), rendendo possibile un controllo sulla sintesi sol-gel. La catalisi acida favorisce la formazione di catene poco ramificate perché la protonazione dei gruppi -OR, più facile per gruppi meno acidi, avviene in posizione terminale lungo la catena³⁷. Questo si spiega analizzando la distribuzione di carica elettronica sul centro metallico, donata per effetto induttivo elettron donatore dai leganti: l'acidità (carica positiva) del centro metallico aumenta nell'ordine $a \ll b < c \ll d$, in figura 17:

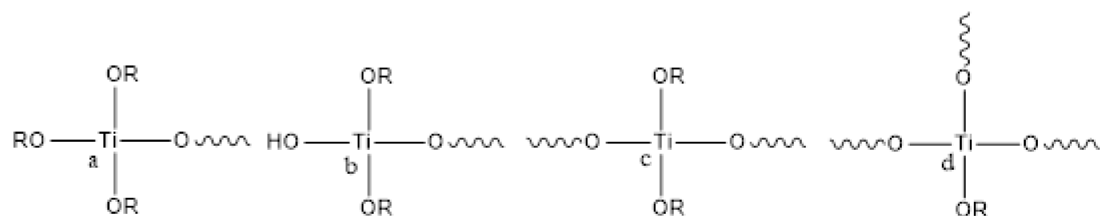


Figura 17: Schema che mostra il gruppo -OR in posizioni diverse, non equivalenti della catena polimerica.

Il gruppo -OR in posizione terminale della catena, nel caso (a) è più facilmente protonabile. Come si vede in figura 18, il pH influisce sull'equilibrio acido-base dei gruppi idrossi coordinati al centro metallico delle specie che condensano:

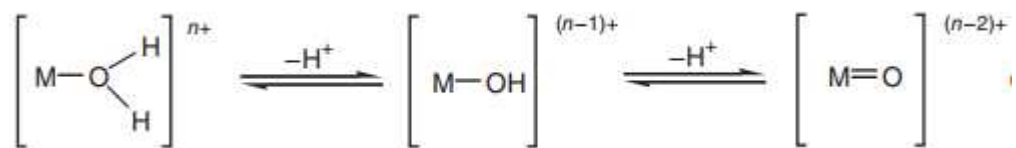


Figura 18: Equilibrio acido-base di protonazione dei gruppi idrossido legati al centro metallico.

A pH molto bassi la protonazione dei gruppi idrossido genera ligandi di tipo *aquo*, ottimi gruppi uscenti ma non nucleofili. Ciò inibisce la condensazione. È stato stabilito che gli acidi forti e le alte temperature promuovono la protonazione dei ponti Ti-O-Ti e attivano reazioni di ridissoluzione-precipitazione, che alla fine portano al rutilo. Al contrario, in condizioni debolmente acide e basse temperature, il solido precipita in piccole particelle di anatasio. Nelle sintesi sol-gel della titania, acidi inorganici come HNO₃ e HCl catalizzano l'idrolisi, ma introducono l'effetto dei relativi anioni sulla cristallinità, sul tipo di polimorfo ottenuto e sulla dimensione delle nanoparticelle. Il risultato è una miscela di amorfo, di brookite e di anatasio in percentuali variabili secondo l'acido usato e secondo l'eventuale successivo trattamento idrotermale. In particolare, si ipotizza che Cl⁻ inibisca la nucleazione e la crescita di NCs di titania durante la sintesi sol-gel⁵⁶.

L'uso di acidi organici come catalizzatori permette di sfruttare la loro funzione di leganti bidentati coordinati al centro metallico dell'alcoossido. La modifica di $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ con acido acetico è una strategia razionale per modificarne la reattività in acqua⁵⁷: l'acido acetico modifica il titanio tetraisopropossido (TTIP) in complessi $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_{4-x}(\text{OAc})_x$ con $x \leq 2$. L'effetto è quello di ridurre la disponibilità di gruppi isopropossido idrolizzabili e di "orientare" l'oligomerizzazione verso l'unità ripetitiva dell'anatasio⁵¹ (figura 15). Questa strategia permette la sintesi di anatasio puro, con dimensioni maggiori dei cristalliti se comparata all'uso di acidi inorganici. L'alcoossido per formare complessi alcosso-acetilati, più stabili all'idrolisi. L'acido acetico è stato usato in miscela con acqua e [bmim][BF₄] come cappante, nella sintesi solvotermale di nanocubi di anatasio, di dimensioni e di forma controllate⁵⁸.

Le reazioni possono essere catalizzate da basi come NaOH (figura 19) e NH₃. L'aggiunta nucleofila di OH⁻ diminuisce l'acidità dell'atomo di titanio, ostacolando l'idrolisi. NH₃ oltre che da base può ad alte concentrazioni coordinarsi al titanio elettrofilo agendo da nucleofilo, grazie al doppietto elettronico libero dell'azoto.

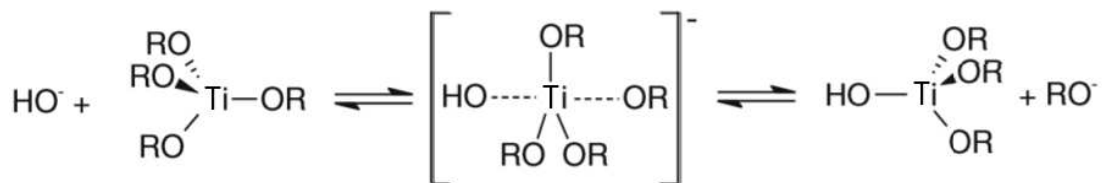


Figura 19: Idrolisi di un alcossido di titanio catalizzata da basi forti.

La condensazione è attivata attraverso la formazione di specie nucleofile $\text{Ti}-\text{O}^-$, dalla deprotonazione dei gruppi idrossido, che attaccano il centro metallico di un secondo alcossido. Con riferimento allo schema in fig. 17, l'ordine di reattività dei gruppi OR risulta $a < b < c \ll d$: è favorita la formazione di gel altamente ramificati, più condensati.

Tuttavia, a pH fortemente basici le ramificazioni possono essere rotte nuovamente per attacco di un OH^- . In figura 20 è rappresentato per un generico alcossido l'effetto del pH sulle velocità di reazione di idrolisi, di condensazione e l'effetto sulla struttura del gel. L'andamento è da intendersi solamente qualitativo.

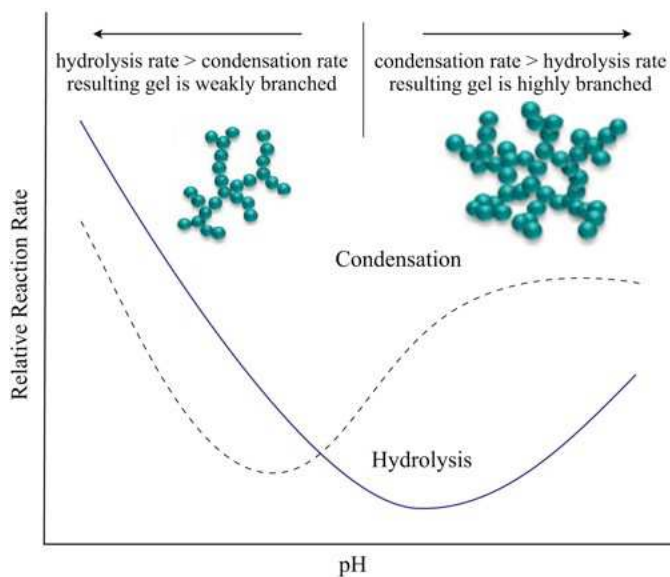


Figura 20: Andamento delle velocità relative di idrolisi e di condensazione in funzione del pH di reazione, per un generico alcossido. Modificato a partire dal rif.59

Non è opportuno considerare esclusivamente l'effetto del pH sul tipo di polimorfo, sulla percentuale di cristallinità e sulle dimensioni delle nanoparticelle, senza considerare il catalizzatore acido o basico usato per ottenerle: acidi o basi diversi possono influenzare le reazioni in diversi modi, portando a risultati contraddittori. Tuttavia, sperimentalmente si nota a pH bassi una maggior cristallinità: le sintesi sol-gel catalizzate da basi non sono facilmente controllabili perché le velocità di idrolisi e di condensazione sono entrambe veloci e producono amorfo. Il trattamento idrotermale

di nanoparticelle, successivo alla loro nucleazione, può essere fatto in un ampio range di pH: in condizioni acide, la solubilità della TiO₂ amorfa è maggiore e la crescita di materiali cristallini è favorita⁵⁶.

Il pH può influire indirettamente sulla morfologia delle nanoparticelle di anatasio, cresciute in condizioni idrotermali secondo due meccanismi sinergici: l'*Ostwald ripening* e la crescita orientata e cristallograficamente specifica di cristalli⁶⁰. Il secondo meccanismo è favorito dalla flocculazione che avviene a pH vicini al punto isoelettrico, il cui valore, stimato tra 5 e 7 per anatasio a temperatura ambiente⁶¹, diminuisce sensibilmente con l'aumento di temperatura e pressione in condizioni idrotermali. In queste condizioni quindi, pH acidi favorirebbero la crescita orientata. Tuttavia, è noto l'uso di acidi inorganici, organici (e anche di basi) come peptizzanti, aggiunti proprio per prevenire l'agglomerazione/flocculazione delle particelle, favorirne la dispersione e impedire l'aumento di viscosità della sospensione⁶². L'adsorbimento superficiale selettivo di molecole organiche, tra cui acidi organici come l'acido acetico o adipico, è in grado di bloccare questo meccanismo di crescita prevenendo il contatto tra le superfici.

Il pH condiziona anche i processi di dissoluzione-cristallizzazione, modificando la solubilità dei precipitati amorfi di titania, prodotti per rapida idrolisi e condensazione degli alcossidi. Generalmente una cristallizzazione rapida favorisce la nucleazione dei polimorfi metastabili, anatasio e brookite. Una cristallizzazione lenta favorisce la formazione del polimorfo stabile rutilo⁶¹. Con peptizzanti acidi inorganici si ottengono miscele di anatasio/brookite, a pH < 1 si induce la formazione anche di rutilo. L'uso di ammine e di acido nitrico favorisce la formazione di anatasio. Con gli acidi organici si ottiene prevalentemente anatasio, con acido acetico esclusivamente. Peptizzanti basici, meno comuni, includono NH₄OH e NaOH. A pH > 9 si ottiene generalmente anatasio. I materiali ottenibili con l'uso di peptizzanti nelle sintesi sol-gel possono arrivare all' 85-90% di cristallinità; accoppiando un trattamento di calcinazione o idrotermale si arriva al 100%⁶³.

3) Rapporto di idrolisi

Il principale parametro esterno regolabile è il rapporto molare di idrolisi:

$$r = \frac{\text{mol } (H_2O)}{\text{mol } (Ti(OR)_4)}$$

Il rapporto di idrolisi influenza fortemente la grandezza media e il peso delle macromolecole che si ottengono. Si possono ottenere polveri monodisperse di titania usando eccessi di acqua³⁷. Sulla base di un'analisi qualitativa, considerando un alcossido di titanio tetravalente, come il $Ti(O^iPr)_4$, è possibile distinguere tre domini di rapporto di idrolisi³⁷:

- $r < 1$: la specie parzialmente idrolizzata è $Ti(OR)_3(OH)$. La condensazione è possibile via alcossilazione, la cui funzionalità è limitata (< 1) e via alcololazione, con funzionalità pari a 3. L'acqua è il reagente limitante; in assenza di eccessi localizzati di essa, è impossibile la formazione di gel o precipitati. Si possono formare dei cluster molecolari di osso-alcossidi di titanio.
- $1 \leq r \leq 4$: i primi step dell'idrolisi, con $r \leq 2$, avvengono rapidamente. La alcossilazione è termodinamicamente favorita rispetto alla ossolazione perché il trasferimento di protone sull'ossigeno di OR è più facile e perché l'alcol *i*PrOH è un buon gruppo uscente. Si formano catene lineari di ossoalcossidi. Al procedere dell'idrolisi, la densità elettronica sul centro metallico aumenta, mentre quella sui rimanenti gruppi OR diminuisce. Il trasferimento del protone sull'ossigeno δ^+ diventa lo stadio lento della reazione di idrolisi, che difficilmente arriva a completezza anche con $r = 4$, e della alcossilazione. Il meccanismo di condensazione prevalente diventa l'olazione. In queste condizioni si possono formare polimeri con ponti OH. Durante l'invecchiamento del gel può avvenire la sineresi con espulsione di molecole di H_2O / ROH .
- $r > 4$: in eccesso di acqua l'idrolisi istantanea dell'alcossido di titanio è seguita da condensazione, probabilmente via olazione, con formazione di polimeri reticolati, gel particolati o precipitati di ossidi- idrossidi di titanio.

La scelta del precursore, del rapporto di idrolisi e il tipo di catalizzatore sono i più importanti parametri esterni nei processi sol-gel. Anche la concentrazione delle specie reagenti, la natura del solvente e la temperatura sono determinanti.

4) Solvente:

Nell'ambito di una sintesi "green" la scelta del solvente diventa determinante, e quello di gran lunga più usato è l'acqua. La polarità, il momento di dipolo, la viscosità e la

proticità/aproticità del solvente influenzano le velocità e i meccanismi di reazione. Solventi polari protici come l'acqua o gli alcoli, stabilizzano le specie parzialmente idrolizzate polari tramite ponti idrogeno³⁹. L'acqua, in condizioni normali, è un solvente con grande costante dielettrica ($\epsilon=80$), che favorisce la dissociazione di specie ioniche in soluzione; contemporaneamente è un legante nucleofilo σ -donatore che permette di espandere la coordinazione del centro metallico. Il tipo di solvente influisce sulla forma in cui si trova l'alcolossido precursore (monomeric o oligomeric). Per rendere più omogeneo l'ambiente di reazione si può utilizzare una miscela acqua-alcol; il precursore alcolossido di titanio è infatti stabilizzato in soluzione con il corrispondente alcol. L'uso di un alcol diverso può dar luogo a reazioni di interscambio di gruppi alcolossido, se questo porta a una diminuzione dell'ingombro sterico attorno al centro metallico; cambiano le velocità di idrolisi e condensazione, dipendenti dalla natura di OR.

I meccanismi di nucleazione e di crescita delle NPs necessitano di un mezzo che consenta la solubilizzazione e il trasferimento di materia. È chiaro che la solubilità e la viscosità del solvente influenzano questi fenomeni: in soluzione acquosa, la solubilità delle nanoparticelle è inversamente proporzionale al loro diametro, ed aumenta all'aumentare della temperatura.

L'introduzione in miscela di molecole organiche come catalizzatori, cappanti, peptizzanti, di anioni organici e inorganici per il controllo morfologico delle nanoparticelle, altera la composizione e le caratteristiche chimico fisiche della miscela solvente. Nella stabilizzazione di sospensioni colloidali e quindi nei metodi di sintesi di nanoparticelle in soluzione, una delle caratteristiche principali è la forza ionica, influenzata dalla presenza di elettroliti e ioni derivanti dalla dissociazione delle specie acido/base. La forza ionica aumenta con la concentrazione (c_j) e con la carica (z_j) degli ioni j-esimi in soluzione:

$$I = \frac{1}{2} \sum_j c_j z_j^2$$

Considerando solo interazioni elettrostatiche tra nanoparticelle in sospensione, la forza ionica influisce sull'estensione del doppio strato elettrico (EDL) che circonda le NPs, ovvero sulla cosiddetta lunghezza di Debye, k^{-1} , dove:

$$k = \sqrt{\frac{1000 N_a e^2 \sum_j c_j z_j^2}{\epsilon k_B T}}$$

La compressione del doppio strato elettrico coincide con una diminuzione della lunghezza di Debye: il volume alla quale sono contenute le cariche necessarie a controbilanciare la carica superficiale è più piccolo.

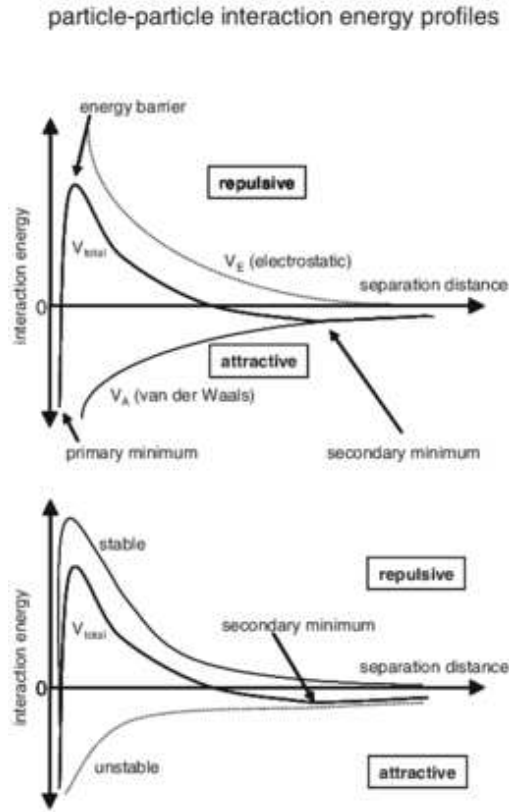


Figura 21: Energie potenziali in funzione della distanza interparticellare. In alto sono rappresentate le tre curve di energia potenziale attrattiva, repulsiva e risultante. In basso, la curva totale in caso di sospensione stabile, flocculazione e coagulazione. Immagine da rif.65

L'aggregazione reversibile (flocculazione) o irreversibile (coagulazione) delle NPs, può essere trattata con la teoria DLVO, analizzando l'andamento del potenziale totale, repulsivo più attrattivo ($V_R + V_A$) in funzione della distanza interparticellare, in figura 21:

$$V_R = \text{cost} \cdot R\zeta^2 e^{-kd} \quad [\text{mV}]$$

con ζ = potenziale Z, al piano di scivolamento del EDL [mV]

R è il raggio della sfera che rappresenta la nanoparticella

$$V_A = -\frac{A}{12\pi d^2} S \quad [\text{mV}]$$

con A = costante di Hamaker [J], proporzionale alle forze attrattive di Van der Waals.

S rappresenta la superficie della sfera.

Se la temperatura e la densità di carica superficiale restano costanti, con le dimensioni NPs costanti (se non avvengono reazioni), la stabilità del sol dipende dalla lunghezza di Debye, k^{-1} . Con l'aumento di forza ionica, il potenziale repulsivo V_R si abbassa, permettendo l'avvicinamento delle NPs alla distanza di flocculazione (minimo relativo) o di coagulazione (buca di potenziale).

5) Trattamento solvotermale

Il trattamento solvotermale applicato al processo di sintesi sol-gel degli ossidi di titanio permette di incrementare la cristallinità delle nanoparticelle e di accrescerle mediante *Ostwald ripening*. La sospensione acquosa risultante dall'idrolisi viene trattata in un

reattore chiuso, a temperature di solito comprese tra 170 – 240 °C, molto minori di quelle usate in una calcinazione. Per tempi di trattamento lunghi (alcuni giorni) può avvenire la trasformazione dei polimorfi metastabili in rutilo, termodinamicamente più stabile⁶³. Il trattamento idrotermale può essere usato anche singolarmente, per trasformare titania amorfa in anatasio: per reazione di $Ti(O^iPr)_4$ in acqua si ottiene un precipitato amorfo, che viene lavato e diluito per ottenere una sospensione 0,5 M di Ti(IV). Il trattamento idrotermale a 100 °C per 2 h, sotto agitazione, permette di ottenere singole NPs o piccoli aggregati di anatasio di 10-20 nm⁶⁴.

6) Concentrazioni, Diluizione:

Nelle sintesi sol-gel è il rapporto di idrolisi a determinare le concentrazioni relative di precursore e acqua; l'idrolisi e la condensazione sono meglio “separate”, hanno velocità molto diverse, quando si usano alti rapporti di idrolisi. Per effetto della diluizione, rallenta anche l'aggregazione delle nanoparticelle. La diluizione può essere ottenuta mediante l'aggiunta di alcol, che è comunque contenuto a basse concentrazioni (~3%) nella soluzione del alcossido di titanio, oppure può essere dovuta all'aggiunta di solventi organici, catalizzatori, peptizzanti e additivi per il controllo morfologico.

2.5.7 Controllo della morfologia delle nanoparticelle

In accordo con le osservazioni sperimentali su cristalli di anatasio naturale, i calcoli teorici⁶⁵ prevedono che la morfologia termodinamicamente favorita, con più bassa energia superficiale totale, in condizioni idratate, è quella a bipiramide tetragonale con le facce {101} predominanti rispetto alle {010} e {001}, indicata in figura 22 (c):

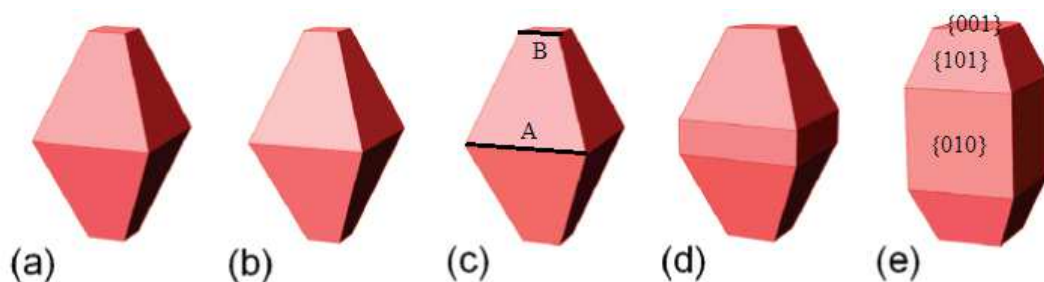


Figura 22: Morfologia predetta per l'anatasio con (a) superfici idrogenate, (b) adsorbati H-abbondanti, (c) superfici idratate, (d) adsorbati H-carenti, (e) superfici ossigenate. Immagine tratta dal rif.66
Il grado di troncamento è indicato dal rapporto tra le lunghezze laterali B/A

La forma di equilibrio di un cristallo di anatasio, in accordo con la costruzione di Wulff, predice che le uniche superfici esposte al vuoto sono le (101) e (001), con la più stabile (101) che rappresenta più del 94% della superficie cristallina⁶⁶.

Per misurare quantitativamente la percentuale di facce {001} esposte in anatasio cristallino, è stato proposto⁶⁷ di misurare il rapporto tra le intensità dei picchi Raman $E_g(1)$, causato principalmente dallo stretching simmetrico dei legami Ti-O-Ti, e A_{1g} corrispondente al bending antisimmetrico: il numero di vibrazioni di stretching simmetrico diminuisce, al contrario del bending, all'aumentare del grado di esposizione delle facce {001}^{68,69}. Ciò suggerirebbe di sintetizzare nanocristalli (NCs) di anatasio termodinamicamente stabili con un'alta percentuale di facce {101} esposte e con un basso grado di troncamento (fig.22), con lo scopo di incrementare il rapporto segnale/rumore esaltando l'intensità del picco Raman $E_g(1)$ usato in termometria Raman, rispetto al picco A_{1g} . Se il trasporto di massa verso la superficie in formazione è veloce, la crescita anisotropa del cristallo è "guidata" dal principio della minimizzazione dell'energia superficiale totale, ricordando che la stabilità termodinamica delle superfici dipende dalle condizioni di reazione⁶⁵. Tuttavia, per particelle precipitate rapidamente da soluzioni acquose sovrasature, la diffusione è cinematicamente limitante e la morfologia viene controllata dalle condizioni iniziali di precipitazione²².

Il controllo morfologico dei NCs si può ottenere usando molecole "cappanti" che, adsorbite selettivamente su una faccia cristallina, ne diminuiscono l'energia superficiale. La stabilizzazione termodinamica delle facce impedisce la loro aggregazione e ne favorisce l'esposizione. A tal proposito, l'acido fluoridrico e le molecole fluorurate favoriscono la crescita di nanocubi e nanofoglietti grazie all'adsorbimento di fluoruri sulle superfici ad alta energia {001}. Con l'uso sinergico di HF e isopropanolo stimola la crescita di NCs con il 64% di {001} esposte⁷⁰. In condizioni idrotermali, usando solo acqua deionizzata i nanofoglietti, crescono lungo la direzione [001] normale alle facce {001} esposte, risultando in cristalli singoli più grandi di forma bipiramidale troncata⁷¹.

Anche ammine primarie, secondarie e terziarie sono usate per ottenere un controllo morfologico delle nanoparticelle di titania. Quelle primarie come l'etilendiammina si adsorbono preferenzialmente sulle facce {101} dell'anatasio, che favoriscono la coordinazione di piccoli leganti bidentati^{47,55}.

Ammine secondarie, in particolare la dietanolammina (DEA), agiscono sul controllo morfologico per la sintesi di NCs di titania in forma di nanoellissoidi, nanorods, nanocubi e nanofoglietti con diversi rapporti di facce esposte ad alta energia e a bassa energia⁷². Sali di ammonio quaternario sono usati come peptizzanti e consentono il controllo morfologico di nanocristalli di anatasio durante la crescita idrotermale⁷³: gli idrossidi di tetrametilammonio (TMAOH), di tetraetilammonio (TEAOH) o di tetrabuttilammonio (TBAOH), favoriscono la crescita di nanocubi dimensionalmente uniformi, più piccoli all'aumentare della lunghezza della catena alchilica dell'idrossido. Inoltre, diminuisce il tempo necessario a formare la struttura cubica (12 h). L'idrossido di ammonio (NH₄OH) agisce come peptizzante, favorisce la dispersione delle nanoparticelle introducendo legami idrogeno sulla superficie idrossilata delle NPs⁷⁴, ma non induce la formazione di strutture ordinate o di dimensioni uniformi, neanche dopo 12 o 24 h di trattamento idrotermale.

Il glicole etilenico è in grado di coordinarsi attraverso un ossidrile agli ioni Ti⁴⁺ presenti sulle facce {001} dell'anatasio⁷⁵, allo stesso modo degli alcol primari, agendo da disperdente e favorendo la formazione di un sol stabile di anatasio omogeneamente disperso^{53,76}.

3. Parte Sperimentale

In questo capitolo sono descritti il metodo usato per sintetizzare le nanoparticelle di anatasio, i reagenti utilizzati e la caratterizzazione delle nanoparticelle ottenute. Infine, sono descritti il setup sperimentale usato nella nanotermometria e le caratteristiche risultanti del nanotermometro.

3.1 Metodo di sintesi combinata sol-gel e idrotermale

L'ampia variabilità di reagenti e condizioni di reazione adottabili per la sintesi di NCs di anatasio puri, ha richiesto la scelta di strategie di sintesi adottate con lo scopo di variare la morfologia e la dimensione delle particelle. Nel progettare le sintesi, sono stati presi in considerazione i seguenti punti chiave:

1. Limitare l'uso di solventi organici e il numero di reagenti, agenti cappanti, catalizzatori, regolatori di pH e forza ionica. Preferire sintesi in ambiente acquoso;
2. Evitare l'uso di reagenti pericolosi (quali HF) che possono formare sottoprodotti non voluti/pericolosi/difficili da rimuovere (es. $TiCl_4$ che idrolizza a dare HCl);
3. Evitare trattamenti termici di calcinazione, preferendo quelli a temperature basse ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$);
4. Ottenere cristalliti di polimorfo voluto (anatasio), con elevata purezza;
5. Ridurre al minimo il numero di passaggi intermedi (reazioni, separazioni, purificazioni), preferendo sintesi di tipo *one-pot*;

Dal punto di vista logico-procedurale, le strategie di sintesi previste seguono lo stesso protocollo sperimentale, riportato in figura 23:

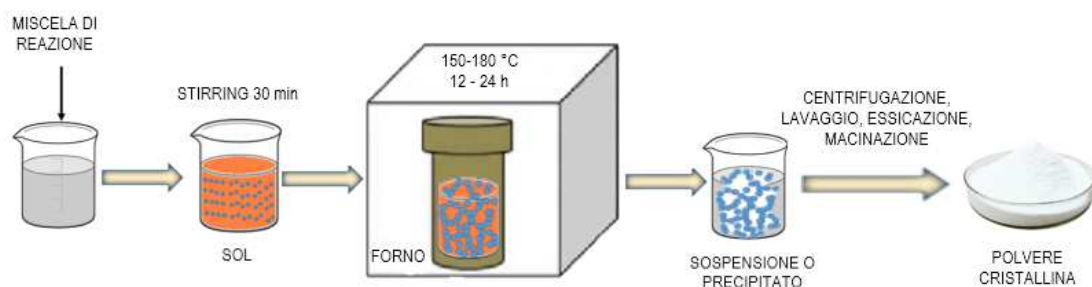


Figura 23: Schema del processo di sintesi sperimentale usato in questo lavoro

Il processo proposto schematicamente è la combinazione di una reazione sol-gel con un trattamento idrotermale in bomba a 150 - 180 °C per un massimo di 24 h.

I fattori determinanti di questo processo sono la scelta di:

1. Rapporto di idrolisi usato: $r = mol_{H_2O} / mol_{Ti(OiPr)_4}$;
2. pH (catalisi acida/basica e stabilizzazione delle superfici delle NPs);
3. Ambiente di reazione: tipo di solvente, forza ionica;
4. Concentrazioni assolute e relative dei reagenti;
5. Temperatura e grado di riempimento iniziale della bomba idrotermale, che ne determina la pressione autogena sviluppata: condizioni subcritiche regolano le solubilità;
6. Tempo totale del trattamento idrotermale.

Le strategie di sintesi adottate, riportate in tabella 1, si differenziano nella scelta delle seguenti condizioni di reazione: diversi pH, diverse composizioni della miscela di reazione, eventuale uso di agenti per il controllo morfologico del materiale.

Tabella 1: Strategie di sintesi in condizioni sperimentali diverse

Nome “in codice” della sintesi	“Glicole”	“Acida”	“Basica”
Solvente	Miscela di acqua ed etan-1,2-diolo	Soluzione acquosa di acido acetico	Soluzione acquosa di idrossido di ammonio
pH	basico	acido	basico, tamponato a pH 9.5
Peptizzante	TEAOH	Ac. acetico	NH ₄ OH
Riferimenti in letteratura	Rif. 53,76	Rif. 58	Rif. 77

In tutte le sintesi, l'alcoossido di titanio precursore è stato il titanio (IV) tetraisopropossido, con sigla “TTIP”, scelto per l'ampia letteratura a riguardo e la bassa tossicità. All'interno di una singola sintesi sono stati variati alcuni parametri

sperimentali quali il rapporto di idrolisi, il rapporto molare tra catalizzatore/peptizzante/co-solvente e il precursore TTIP. Per diminuire la variabilità delle condizioni di reazione, il livello di riempimento del *liner* per il trattamento idrotermale è stato mantenuto costante e uguale al 50 % del volume nominale. In principio, sono stati ottimizzati i parametri di temperatura e di tempo di trattamento idrotermale, mantenuti in seguito nelle tre sintesi. I risultati sono discussi nella sezione di “Analisi dati”.

3.1.1 Reagenti, strumentazione e modalità operative usati nelle sintesi

L’elenco dei reagenti utilizzati durante le sintesi è compreso nella tabella 2, a seguito:

Tabella 2: Elenco dei reagenti usati nelle sintesi.

Nome	Formula condensata	Produttore CAS	MM [g/mol]	Densità a 20 °C [g/ml]	Concentrazione (%)
Tetraisopropil ortotitanato	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Merck 546-68-9	284.22	0.96	97 wt in isopropanolo
Etan-1,2-diolo	HOCH ₂ CH ₂ OH	Sigma-Aldrich 107-21-1	62.07	1.113	≥ 99
Tetraetilammonio idrossido	(C ₂ H ₅) ₄ N(OH)	Sigma-Aldrich 201-073-3	147.26	1.023	35 wt in acqua
Acido acetico	CH ₃ COOH	Acros 64-19-7	60.04	1.049	glaciale
Idrossido di ammonio	NH ₄ OH	Sigma-Aldrich 1336-647-6	35.05	0.900	28 wt in acqua
Cloruro di ammonio	NH ₄ Cl	Aldrich	53.49	sale	≥ 99.5
Solfato di ammonio	(NH ₄) ₂ SO ₄	Baker 7783-20-2	132.14	sale	≥ 99

Gli alcossidi di titanio non modificati, sono in generale molto reattivi riguardo l'idrolisi. Il TTIP, la cui struttura è riportata in fig. 24, si trova in soluzione al 97% in isopropanolo e reagisce all'umidità dell'aria; è opportuno maneggiarlo in atmosfera di gas inerte, usando una linea di Schlenk, pulita alternando cicli di gas inerte $Ar(g)$ a cicli di vuoto. Il prelievo del precursore viene effettuato sotto flusso del gas inerte,

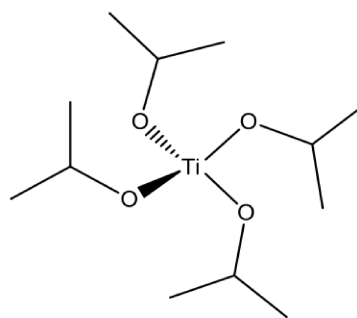


Figura 24: Struttura del TTIP, monomero in solventi apolari

mentre l'aggiunta alla miscela di reazione avviene direttamente nel recipiente (*liner*) di teflon (in fig. 25), idoneo al trattamento idrotermale. Dopo 30-40 minuti di agitazione magnetica a media velocità, a temperatura ambiente, il recipiente viene chiuso con un tappo di teflon e trasferito all'interno di una bomba idrotermale di acciaio inossidabile, posta all'interno di un forno termostato. Per trattamenti fino alla temperatura di 150 °C è stata usata la bomba Parr (Model 4745 General Purpose Acid Digestion Vessel, tenuta fino a 483 bar) con *liner* di capacità nominale 23 mL; per trattamenti fino a 180 °C, è stata usata una bomba più grande che ospita *liner* di volume 50 mL. Le bombe Parr sono in numero maggiore rispetto alle più grandi, quindi hanno permesso più sintesi contemporaneamente, con il vantaggio di ridurre la variabilità inter-giorno. La sintesi tipica porta alla formazione di precipitato bianco, che viene isolato mediante centrifugazione e sottoposto a due lavaggi con acqua deionizzata e uno finale con etanolo, intervallati da centrifugazione a 12000 rpm per 5 minuti. Al fine di ottenere una polvere nanocristallina, il precipitato viene fatto essiccare in un essiccatore a gel di silice, posto sotto vuoto per una notte. Infine, il solido è finemente tritato con mortaio e pestello in agata, per ottenere una polvere omogenea (figura 24) di massa tipica dell'ordine di 100 mg, in funzione della quantità di alcossido usato.



Figura 25: A sinistra è rappresentato il reattore a bomba con il liner in teflon [Parr Instrument Company], a destra la polvere di NPs di titania finemente tritata con mortaio e pestello.

Durante il trattamento idrotermale, la fase liquida si espande al crescere della temperatura, causando un innalzamento dell'interfaccia liquido-vapore e un aumento autogeno di pressione, non direttamente misurabile, dentro le pareti del recipiente chiuso di teflon. Il livello di riempimento iniziale del recipiente è scelto tenendo conto di diversi fattori: i volumi dei reagenti vengono considerati additivi, essendo trascurabili gli effetti di volume per le quantità utilizzate; deve essere evitata la fuoriuscita del liquido, assicurando la tenuta della coppia *liner*-tappo, alle condizioni di pressione e temperatura operative. In via precauzionale è stato scelto, in tutte le sintesi, un volume di riempimento pari al 50% del volume nominale del recipiente, per motivi di sicurezza, in modo da evitare il superamento del limite massimo di pressione tollerato dal reattore.

L'aggiunta di solvente e reagenti è stata fatta direttamente dentro al recipiente, e il mescolamento è stato garantito attraverso un'ancoretta magnetica. In ordine cronologico, l'ultimo reagente aggiunto è stato il precursore TTIP. L'aggiunta è stata veloce per evitare la perdita di reagente che, in presenza dell'umidità dell'aria idrolizza sulle pareti della pipetta. L'aggiunta rapida inoltre crea una situazione di soprassaturazione istantanea che favorirebbe la formazione di un numero alto di piccoli nuclei cristallini.

3.1.2 Sintesi “Glicole”

La sintesi utilizza una miscela acqua/glicole etilenico di composizione variabile e il tetraetilammonio idrossido (TEAOH) come base peptizzante. Le quantità relative di diolo e di peptizzante sono espresse in funzione delle moli di TTIP. Il rapporto molare (moli etilenglicole / moli TTIP) = 60 è stato tenuto costante in tutte le reazioni di questa serie, per garantire la stessa stabilizzazione e dispersione alle NPs sintetizzate.

La composizione della miscela reagente è stata variata, secondo le quantità in tabella 3, incrementando il rapporto di idrolisi e variando la quantità di base peptizzante TEOH. Inoltre, sono stati variati temperatura e tempo del trattamento idrotermale, per verificarne l'effetto sul risultato finale.

Tabella 3: Elenco delle sintesi con glicole e delle relative condizioni di reazione.

#	<i>r</i>	mol TEAOH/mol TTIP	T (°C)	Tempo (h)	NOTE
TP12	min *	0,22	180	24	*H ₂ O contenuta in soluzione di TEAOH 35%; gel non separabile
TP13	min *	0,22	150	24	
TP10	7	0,22	180	24	gel non separabile
TP11	7	0,22	150	24	gel non separabile
TP14	7**	0,22	150	24	**Titanio (IV) butossido; gel non separabile
TP15	7	0,22	150	24	glicole dietilenico
TP18	7	0,42	180	24	gel non separabile
TP19	7	0,105	180	24	gel non separabile
TP23.1	68,5	4,5	150	24	Polvere cristallina
TP16	75	0,22	180	24	Polvere cristallina
TP16.2	75	0,22	180	12	Polvere cristallina
TP17	75	4,5	180	24	Polvere cristallina
TP23.2	75	4,5	150	24	Polvere cristallina
TP23.3	100	4,5	150	24	Polvere cristallina
TP23.4	125	4,5	150	24	Polvere cristallina
TP6	150	4,5	180	24	Sintesi uguali in giorni diversi
TP7	150	4,5	180	24	
TP7_n2	150	4,5	180	24	
TP7.2	150	4,5	180	5	Polvere cristallina
TP7.3	150	4,5	180	12	Polvere cristallina
TP8	150	4,5	150	24	Sintesi uguali in giorni diversi
TP9	150	4,5	150	24	
TP23.5	150	4,5	150	24	
TP26.3	150	4,5	150	24	
TP7_L	150	4,5	130	24	no precipitazione
TP8_L	150	4,5	130	24	no precipitazione
TP10_L	150	0,22	130	24	no precipitazione
TP23.6	175	4,5	150	24	Polvere cristallina
TP26.4	346	4,5	150	24	Polvere cristallina
TP26.5	708	4,5	150	24	Polvere cristallina
TP26.6	1431	4,5	150	24	Polvere cristallina

Come riportato nelle note in tabella 3, in alcuni casi si sono verificati inconvenienti che hanno inficiato la riuscita delle sintesi:

- 1) A basse temperature di trattamento (130 °C) non è stato possibile ottenere un precipitato separabile con la centrifugazione, indicato con “no precipitazione”;

- 2) La formazione di un gel (fig. 26) persistente al trattamento idrotermale, che si verifica con basse quantità di peptizzante ($< 4,5$ mol / mol TTIP), ha reso impossibile l'ottenimento delle nanoparticelle, indicato "gel non separabile".

Tentativi di precipitazione in acqua o acetone sono stati inefficaci nel risolvere il primo problema. Per risolvere il secondo inconveniente, il prodotto della reazione è stato trasferito in un becher (fig. 26, immagine 2) e riscaldato su piastra a 150 °C per permettere l'evaporazione del glicole etilenico (punto di infiammabilità in recipienti chiusi: 111 °C a 1.013 hPa). Con un successivo riscaldamento in muffola a 200 °C è stato ottenuto un solido, sporco di residuo organico, macinabile con mortaio e pestello. Tuttavia, questa procedura di recupero oltre a complicare il processo di sintesi, non ha permesso di ottenere materiale cristallino.

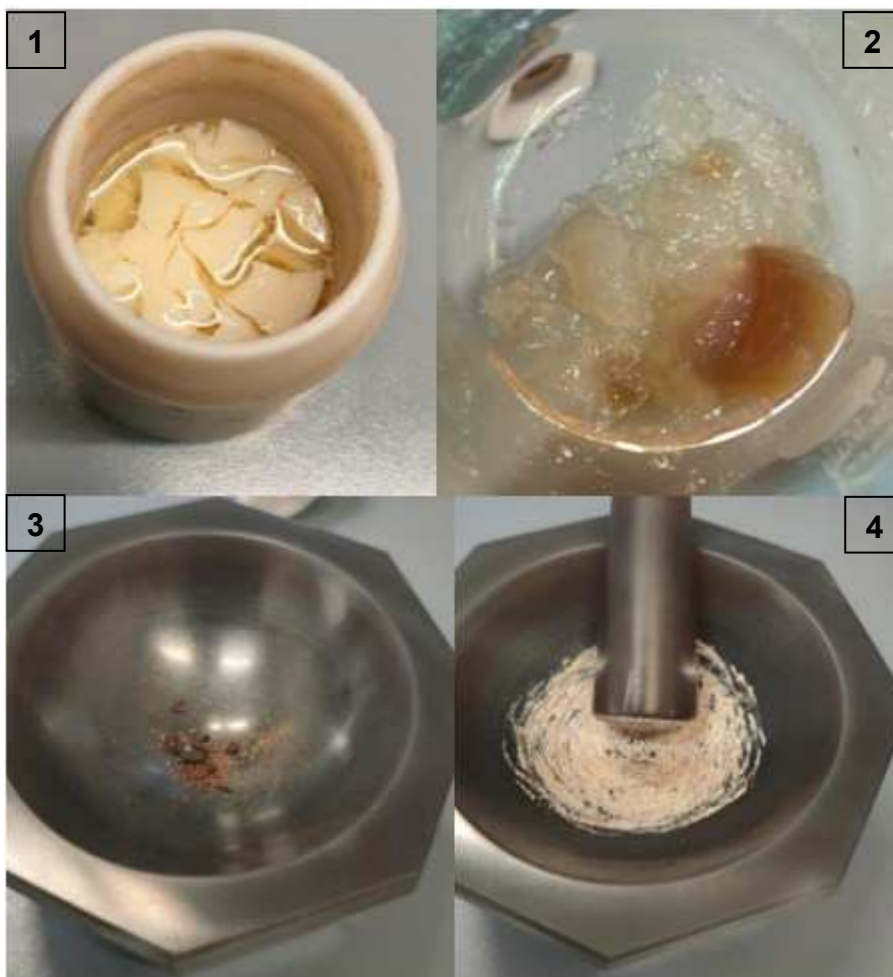


Figura 26: 1) Campione TP13 gelificato durante il trattamento idrotermale.
2) evaporazione del glicole. 3) risultato dopo l'essiccazione in muffola.
4) macinazione del materiale secco.

3.1.3 Sintesi “Acida”

La sintesi “Acida” è stata ispirata da un lavoro di letteratura⁵⁸ nel quale sono stati sintetizzati nanocubi di anatasio usando acido acetico e un liquido ionico fluorurato, aggiunto per incrementare l’esposizione di facce {001}. L’articolo indica dei valori di rapporti molari tra i reagenti (compresi i peptizzanti) che sono stati variati per controllare finemente il rapporto di aspetto (asse minore/asse maggiore) delle NPs.

Nel mio lavoro, come spiegato nel paragrafo 2.5.7, si vuole ottenere un controllo sulla dimensione e morfologia, cercando di limitare l’esposizione di facce {001}. Quindi, ho deciso di riprodurre alcune sintesi dell’articolo di riferimento, con gli stessi rapporti molari tra TTIP:H₂O:HAc, senza usare il liquido ionico fluorurato e con un trattamento solvotermale per 24 h a temperatura di 150 °C anziché 200 °C. Poi, sono stati variati il rapporto di idrolisi r e il numero di moli di acido acetico aggiunte in relazione alle moli di TTIP.

Le reazioni possono essere suddivise in due gruppi: nel primo di essi, rappresentato in tabella 4, il valore del rapporto tra le moli di acido e le moli di TTIP è pari a 210, come era riportato nell’articolo di riferimento, il rapporto di idrolisi (r) è in ordine crescente.

Tabella 4: elenco di sintesi acide effettuate con rapporto molare HAc/TTIP = 210

#	r
TP22.1	1,66
TP22.11	3,32
TP22.2	4,15
TP22.3	16,6
TP22.4	41,5

Per l’altro insieme di sintesi, riportato in tabella 5, lo stesso rapporto è stato portato al valore di 105: si è scelto di dimezzare la quantità di acido acetico e di incrementare il rapporto di idrolisi in un *range* più ampio e confrontabile con altre sintesi. Questa scelta, inoltre, rende più basso il consumo di acido acetico e di conseguenza rende la sintesi più sostenibile. Da notare è comunque il largo eccesso di HAc rispetto al TTIP.

Tabella 5: elenco di sintesi acide effettuate con rapporto molare HAc/TTIP = 105

#	<i>r</i>	#	<i>r</i>
TP22.8	1,66	TP22.5	41,5
TP22.10	3,32	TP25.3	75
TP25.1	3,32	TP25.4	125
TP27.1	3,74	TP25.5	150
TP22.7	4,15	TP25.6	225
TP27.2	10,38	TP25.7	346
TP25.2	16,6	TP25.8	708
TP22.9	16,6	TP25.9	1431

3.1.4 Sintesi “Basica”

Queste sintesi, ispirate all’articolo in letteratura⁷⁷, sono state condotte a pH 9.5 ottenuto con un tampone ammoniacale la cui composizione è descritta in tabella 6; il sale di ammonio quaternario usato per creare la soluzione tampone è stato variato per verificare se l’anione del sale d’ammonio avesse effetto sull’ottenimento delle NPs, sul polimorfo ottenuto e sulla morfologia. Il tampone n° 2 è più concentrato rispetto al tampone n°1, ma entrambi sono stati creati con il sale cloruro di ammonio. Il trattamento idrotermale è stato eseguito per 24 ore a 150 °C.

Tabella 6: composizione dei tamponi ammoniacali a pH 9.5 usati nella sintesi

Tampone	Sale di ammonio	Massa del sale [g]	Volume soluzione ammoniacale %28 wt [mL]	Volume totale [mL]
1	NH ₄ Cl	17,7895	37,105	250,0
2	NH ₄ Cl	3,7961	25,0	25,0
3	(NH ₄) ₂ SO ₄	4,2166	7,421	50,0

I campioni della sintesi basica sono elencati in ordine crescente di rapporto di idrolisi in tabella 7. Per i campioni TP26.7, TP26.8 e TP26.9, caratterizzati da un valore di *r* più basso rispetto ai campioni della serie TP21, è stato necessario l’impiego di un tampone (n°2) più concentrato, a minor contenuto di acqua.

Tabella 7: elenco di sintesi basiche effettuate a pH 9.5 (tampone con NH_4Cl)

#	<i>r</i>	mol NH_3 /mol TTIP	mol NH_4Cl /mol TTIP
TP26.7	16,6	6,8	3,9
TP26.8	41,5	17,1	9,8
TP26.9	75,0	30,9	17,8
TP21.1	128,7	5,4	3,1
TP21.2	164,9	6,9	4,0
TP21.3	225,2	9,4	5,4
TP21.4	345,9	14,4	8,3
TP21.5	707,9	29,5	17,0
TP21.6	1431,8	59,7	34,4

In tabella 8 sono evidenziati i campioni sintetizzati per verificare l'effetto dell'anione Cl^- o SO_4^{2-} sul risultato finale. È stata condotta un'ulteriore prova (campione TP25T) in ambiente basico non tamponato, utilizzando il peptizzante TEAOH per basificare ed evitare l'aggregazione delle nanoparticelle ottenute.

Tabella 8: sintesi in ambiente basico variazione di tampone o con TEAOH

#	<i>r</i>	NOTE
TP25C	225,2	Tampone $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$
TP25S	225,2	Tampone $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
TP25T	225,2	No tampone; TEAOH

Considerando che la sintesi TP25T ha portato alla formazione di rutilo, sono state fatte ulteriori sintesi (campioni TP25T1 e TP25T2, in tabella 9) diminuendo il rapporto di idrolisi per verificare quale polimorfo fosse prodotto.

Inoltre, è stato sintetizzato il campione TP20, in una soluzione acquosa di ammoniaca secondo il rapporto di idrolisi ricavato dall'articolo di riferimento⁷⁷, in assenza di sali di ammonio e in ambiente non tamponato. Per questa prova la temperatura di 180 °C è scelta perché si avvicina di più a quella dell'articolo.

Tabella 9: ulteriori sintesi basiche in ambiente non tamponato

#	<i>r</i>	T (°C)	NOTE
TP20	21728,4	180	rif. ⁷⁷ ; non c'è tampone, solo NH ₃
TP25T	225,2	150	No tampone; TEAOH
TP25T1	225,2	150	No tampone; TEAOH
TP25T2	150	150	No tampone; TEAOH

3.2 Caratterizzazione dei materiali ottenuti

I nanomateriali sintetizzati sono stati caratterizzati attraverso tecniche strutturali (XRD), microscopiche per lo studio della morfologia (SEM) e spettroscopiche (spettroscopia Raman). In questo capitolo sono spiegate dal punto di vista procedurale.

3.2.1 Tecniche di caratterizzazione e setup strumentali

Diffrazione ai raggi X: Lo strumento Bruker D8 Advance (Dipartimento di Scienze Chimiche) è stato configurato con una potenza operativa di 40 kV / 40 mA in modalità di misura Bragg-Brentano. La sorgente di radiazione X è una lamina di rame che emette una lunghezza d'onda selezionata di $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$. L'esperimento avviene mediante rotazione del portacampione. Il range di acquisizione è stato impostato tra $2\theta = (20^\circ - 80^\circ)$, con intervalli di $0,026^\circ$ e tempo di acquisizione di 0,3 s per step. La fenditura del detector è stata impostata a $2,832^\circ$. Per acquisizioni più risolte, a discapito di un aumentato tempo di acquisizione del diffrattogramma, è stato aumentato il tempo di acquisizione a 0,8 s per step e aperta la fenditura del fascio primario a $0,5^\circ$ e quella del fascio secondario a $2,34^\circ$. Il campione in polvere viene depositato sul dischetto portacampione di polimetilmetacrilato (PMMA) e pressato entro l'apposito spazio. Per quantità molto piccole di polvere (qualche mg), è stato usato un portacampione "zero background" in silicio, alloggiato all'interno di un dischetto di acciaio. Il software di elaborazione del segnale è *Bruker Diffrac EVA*. L'identificazione della fase cristallografica viene eseguita con la procedura *search and*

match applicata sul pattern XRD. L'integrazione del picco corrispondente al piano (101), quando presente, più intenso dell'anatasio, permette di ricavare il diametro medio del cristallita con il metodo di Scherrer (si veda l'appendice XRD), in modo automatico. L'elaborazione dei pattern può essere fatta manualmente con il software *Origin*.

Microscopia elettronica a scansione (SEM): Le immagini SEM dei campioni sono state acquisite presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Padova. Il setup strumentale consiste nel microscopio elettronico Zeiss Sigma HD, equipaggiato con sorgente "Schottky FEG source", un detector per elettroni di *backscattering* e due detector per elettroni secondari "InLens" e "Everhart Thornley". Il microscopio è accoppiato ad un detector EDX (Oxford Instruments, x-act PentaFET Precision) lavorante in modalità dispersiva dell'energia, per effettuare microanalisi X-ray. Le misure spettroscopiche e topografiche sono state acquisite a 5 oppure a 20 kV. I parametri di acquisizione si trovano allegati alle immagini SEM: l'*electron high tension* (EHT) esprime il voltaggio di accelerazione degli elettroni; la *working distance* (WD) esprime la distanza tra la lente elettronica finale e il campione; (Mag) esprime la magnificazione e (Signal A) identifica il tipo di detector selezionato.

La preparazione del campione consiste nel prelevare una punta di spatola di polvere, finemente macinata, sospenderla in acqua deionizzata, aiutandosi con un bagno a ultrasuoni, termostato a 30 °C, per 30 min. La sospensione va depositata mediante *drop casting* su una lamina di silicio pulita, in quantità adeguata a coprire la superficie, circa 3x3 mm. Nessun coating con materiale conduttivo è stato applicato per non alterare la morfologia superficiale delle NPs.

Spettroscopia Raman: La caratterizzazione delle polveri sintetizzate è stata fatta al micro-Raman presente nei laboratori didattici al DiSC, Università di Padova. La preparazione dei campioni è minima. Una punta di spatola di polvere finemente macinata è stata pressata a 4 bar, per 5 minuti, su pastiglie di KBr: in questo modo la pastiglia agisce da supporto portacampione, trasparente al raggio laser, sulla cui superficie è distribuito uno strato omogeneo e sottile di campione. Le pastiglie sono state analizzate mediante la tecnica micro-Raman, in modalità *back-scattering*: il fascio laser incidente e diffuso passano attraverso la stessa lente del microscopio ottico, e sono antiparalleli. Lo schema in figura 27 rappresenta i componenti dell'apparecchiatura micro-Raman:

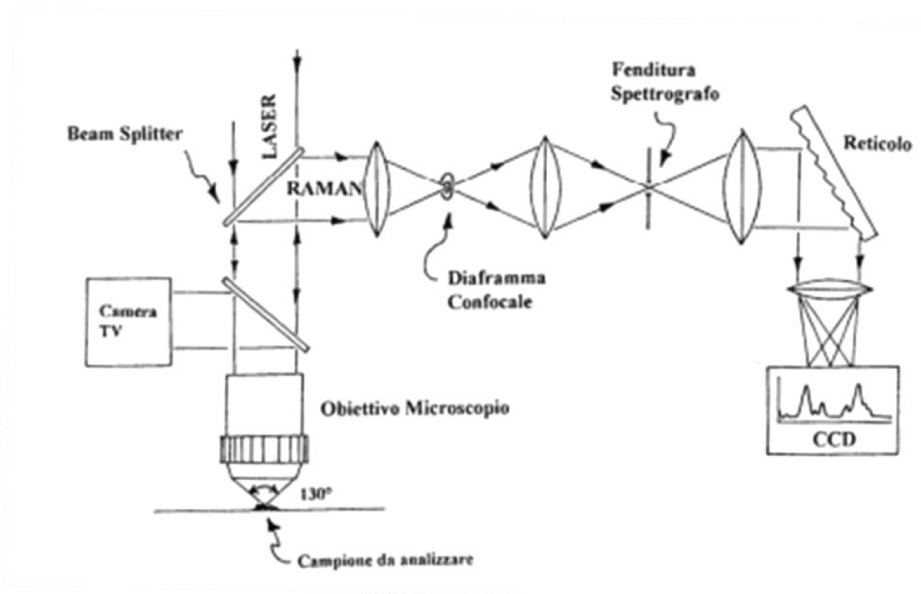


Figura 26: Rappresentazione dell'apparecchiatura micro-Raman. Immagine tratta da appunti in rif.93.

La sorgente della radiazione eccitatrice è un laser a gas ionizzato di argon (Spectra Physics Stabilite 2017-AR), che per emissione stimolata di ioni Ar^+ prodotti per scarica elettrica, emette fuori dalla cavità le seguenti lunghezze d'onda, alle potenze nominali riportate nella tabella in figura 28:

λ (nm)	Model 2017-AR
Multiline (W)	
333.6–363.8	0.100
457.9–514.5	6.0
Single Line (W)	
514.5	2.00
501.7	0.30
496.5	0.60
488.0	1.50
476.5	0.45
472.7	0.17
465.8	0.12
457.9	0.20
454.5	0.10

Figura 27: Output fornito dalla sorgente laser. Immagine dal manuale del laser

Facendo spettroscopia Raman su un campione di TiO_2 puro, in condizioni di non risonanza, a lunghezze d'onda di 514.5 nm o di 488.0 nm non dovrebbe verificarsi fluorescenza. Il set-up strumentale è equipaggiato con un filtro passa banda selettivo per la lunghezza d'onda di 514.5 nm. La radiazione laser viene sdoppiata attraverso un *beamsplitter* e inviata verso un microscopio ottico (Olympus). Tutto l'apparato ottico, compreso il microscopio, attenua la potenza del fascio laser; è stato verificato

sperimentalmente che, in condizioni ottimali di allineamento dell'apparato ottico, la potenza del fascio focalizzato sul campione è uguale a:

$$P_{spot} = 0.8 P_{laser} 10^{-O.D.} \text{ [mW]}$$

dove P_{laser} è la potenza della radiazione laser (~100 mW), non attenuata, in ingresso al microscopio ottico. La componente di attenuazione ($10^{-O.D.}$) è impostabile dall'utente: un sistema di filtri di attenuazione è selezionabile attraverso una ruota motorizzata comandata da pulsantiera. I filtri *optical density* "O.D." 0.3, 1.0, 1.3, 2.0, 2.3, 3.0, 3.3 consentono di modulare l'intensità che entra nel microscopio ottico. La normalizzazione dell'intensità degli spettri Raman per la potenza focalizzata sul campione consente di confrontare l'intensità Raman di misure effettuate in giorni diversi, con differente potenza in uscita dal laser. Questa approssimazione è valida per potenze P_{spot} inferiori al mW, che non inducono variazioni nella temperatura locale del campione¹¹.

Al microscopio ottico è collegata una videocamera, utile per la messa a fuoco manuale del campione, spostando lo stativo mobile del microscopio nelle direzioni (x,y,z) attraverso viti macrometriche. La messa a fuoco fine è stata fatta attraverso un joystick che controlla i movimenti micrometrici dello stativo nelle tre direzioni. Sistema con un sistema motorizzato. Gli obiettivi selezionabili hanno magnificazione 4x, 10x, 20x e 50x e la messa a fuoco avviene seguendo l'ordine crescente di magnificazione, con la telecamera accesa e il fascio laser alla massima attenuazione. La profondità di campo dipende anche dall'apertura numerica (NA) dell'obiettivo selezionato. È stato determinato che l'altezza del cilindro focale per l'obiettivo 20x, alla lunghezza d'onda di 514.5 nm è pari a 10-40 μm .

Il cono di radiazione diffusa dal campione irraggiato viene intercettato dallo stesso obiettivo e inviato attraverso un sistema di lenti, specchi e *beamsplitter* ad uno spettrografo dotato di una fenditura d'entrata (dalla quale dipende la risoluzione spettrale). La radiazione che passa, intercettata da uno specchio sferico, viene inviata al reticolo di diffrazione, che focalizza le diverse componenti sul rivelatore. Prima della fenditura di entrata è stato posizionato un filtro *edge* per impedire alla radiazione Rayleigh di entrare nello spettrografo e di accecare il rivelatore. Il filtro taglia anche tutta la radiazione anti-Stokes. L'apertura della fenditura d'entrata dello spettrografo determina quanta radiazione diffusa può arrivare al reticolo e poi al rivelatore, dove

determina l'intensità del segnale. L'apertura selezionata, di 110 μm , è un compromesso che permette di ottimizzare il rapporto segnale/rumore (da cui dipende la sensibilità) e di avere una risoluzione spettrale di 1.5-2 cm^{-1} , con densità del reticolo di 1800 righe/mm, senza sacrificare troppo la finestra di acquisizione.

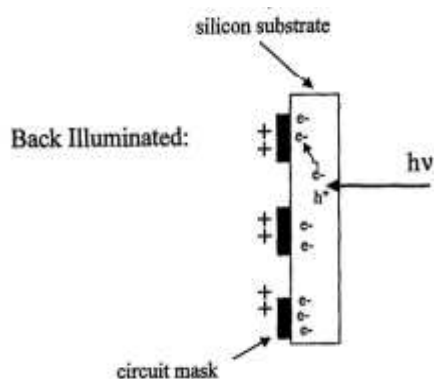


Figura 28: Schema di una CCD retroilluminata. h^+ rappresenta la vacanza elettronica, e^- rappresenta l'elettrone. Rif.93

Il rivelatore è una lamina CCD “*charge-coupled device*”, rappresentata in figura 28, costituita da una griglia di fotodiodi di silicio di 1024x128 pixel. Lo spettro che viene scomposto dal reticolo arriva simultaneamente ai 1024 canali, ognuno dei quali cattura fotoni di lunghezza d'onda diversa. Il numero massimo di fotoni conteggiati per lunghezza d'onda è 65000, oltre tale limite di saturazione oltre la risposta non è più lineare e la CCD camera si può danneggiare.

La resa quantica, numero di elettroni generati per fotone incidente, è alta in un range di lunghezze d'onda da 200 a 1000 nm. Quindi il rivelatore CCD funziona molto bene se si lavora a 514.5 nm, permettendo di acquisire l'intero spettro in pochi minuti. La CCD viene raffreddata costantemente a $-130\text{ }^\circ\text{C}$ con azoto liquido; a questa temperatura gli urti termici non sono abbastanza efficaci da generare rumore elettrico. Ottenere un buon compromesso tra rapporto segnale/rumore (S/N) alto e alta risoluzione spettrale, è essenziale per poter distinguere bande Raman deboli molto vicine a picchi intensi. Prima di ogni misura si deve far allineare il centro del reticolo al centro della CCD: si imposta lo spettrometro a 700-750 cm^{-1} , in modo da catturare la finestra spettrale da 100 a 1360 cm^{-1} . Inoltre, prima di ogni misura si calibra lo spettrografo usando un campione di silicio monocristallino, le cui bande caratteristiche Raman attive del primo e secondo ordine cadono rispettivamente a 520 cm^{-1} e a 940 cm^{-1} . La tecnica μ -Raman permette l'acquisizione della luce diffusa da punti prestabiliti distanti n micron dall'origine (1° punto acquisito), consentendo una valutazione della omogeneità dello stesso nelle direzioni (x,y). La dimensione del campione, pressato al centro della pastiglia di KBr, è di alcuni mm. Lo spot del laser sul campione (figura 29) è stato focalizzato lungo una direzione campionando a intervalli regolari di 10 μm una distanza di 100 μm . Entro tale distanza si può ragionevolmente ritenere che lo spessore di campione rimanga costante. Al punto di

fuoco ottimale (distanza z) dello spot sul campione, corrisponde il più alto rapporto S/N negli spettri Raman. Alla messa a fuoco “visiva” dello spot del laser, segue l’acquisizione in *real-time*, con 1 s di acquisizione, dello spettro Raman, a telecamera oscurata, in tutti i punti di campionamento.

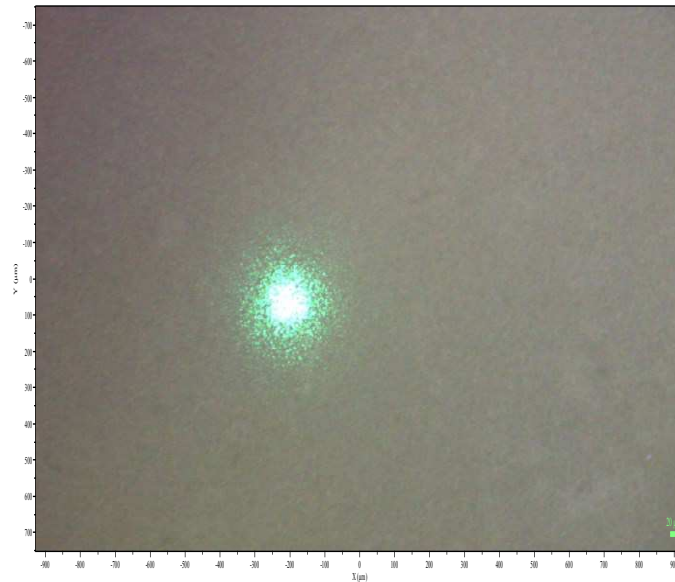


Figura 29: Immagine presa dalla telecamera, il laser è stato focalizzato sul campione. Al centro del punto "spot" di focalizzazione c'è la massima intensità di diffusione della luce.

L’acquisizione *real time*, necessaria prima di ogni misurazione, permette di scegliere la corretta attenuazione del fascio incidente (filtro O.D.), di regolare in modo ottimale la distanza focale z , il tempo di acquisizione di uno spettro e il numero di acquisizioni dello spettro (cioè l’esposizione per ogni “fotografia” e il numero di “fotografie” da mediare). Il numero di fotoni conteggiati dalla CCD aumenta linearmente con il tempo di acquisizione, fino al limite di saturazione. Il software dello spettrografo, LabSpec, registra lo spettro Raman di ogni acquisizione e lo media per il numero di acquisizioni; ciò permette di attenuare il rumore di fondo del segnale, ma è *time consuming* perché incrementa il tempo di acquisizione per ogni punto. È affidabile rispetto ai metodi di *smoothing* o *boxcar* poiché non crea artefatti e conserva la forma originaria dei picchi.

Procedura di calibrazione dello spettrometro Raman: La calibrazione dello spettrometro è stata controllata prima dell’inizio di ogni sessione di misura. Come standard di riferimento è stato usato il Si monocristallino di una scheda elettronica (fig. 30), poiché per tali componenti è richiesta un’alta qualità costruttiva per sopportare elevati stress termici.

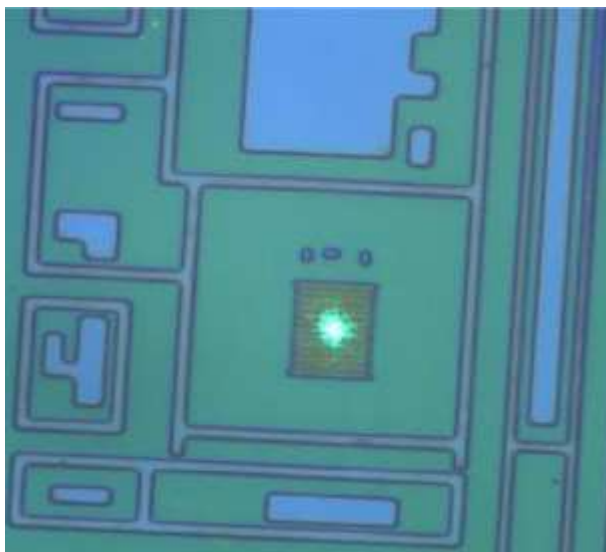


Figura 30: Fascio laser focalizzato su una porzione di silicio monocristallino, usato come riferimento.

Lo spettro Raman del Si (fig. 31) è stato acquisito con l'obiettivo di magnificazione 20x, filtro O.D. 1, fenditura d'entrata dello spettrometro aperta a 110 μm , con un reticolo di 1800 righe/mm, avente il centro posizionato a 750 cm^{-1} e con 10 acquisizioni di 10 s ciascuna.

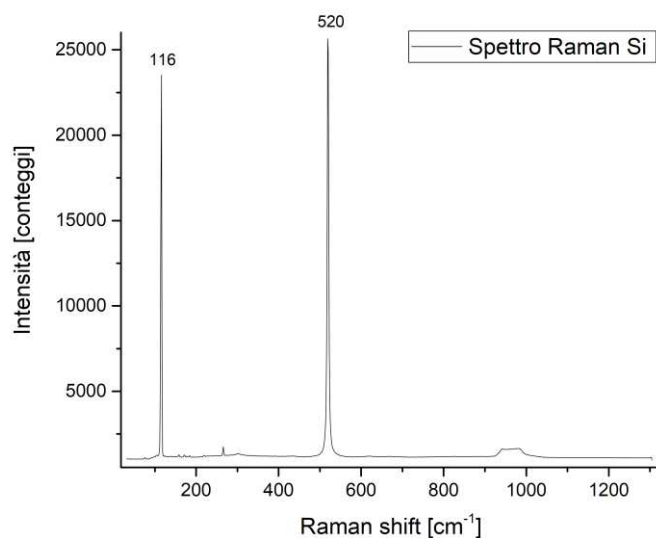


Figura 31: Spettro Raman del silicio, acquisito a $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$, con potenza laser 100 mW, reticolo di 1800 righe/mm, attenuazione O.D. 1, obiettivo 20x

Il picco di riferimento è quello di Raman shift 520 cm^{-1} , una banda stretta più intensa dovuta alla risonanza del modo longitudinale ottico (LO) dei fononi del 1° ordine⁷⁸. Gli altri picchi di bassa intensità sono attribuibili a presenza di SiO_2 . Bande più larghe e molto meno intense tra 910-1030 cm^{-1} sono segnali del 2° ordine⁷⁹.

La banda stretta e molto intensa a 116 cm^{-1} corrisponde alla *plasma line* dovuta all'emissione degli ioni Ar^+ alla lunghezza d'onda di 514.5 nm della sorgente laser. La sua frequenza è indipendente dallo stress nel silicio cristallino; quindi, il corrispondente valore di *Raman shift* dipende solo dalle variazioni strumentali (del laser, della temperatura della stanza e di quella del detector, ecc.) ed è anch'essa usabile per calibrare lo spettrometro⁸⁰. È stato scelto di verificare, all'inizio di ogni sessione di misure Raman, che la posizione del picco più intenso del Si cada al valore di riferimento 520 cm^{-1} : scostamenti di lieve entità, entro 3 cm^{-1} , sono stati considerati accettabili. In queste condizioni la *plasma line* si trova al valore di riferimento di $116 + x\text{ cm}^{-1}$: eventuali scostamenti (x) dal valore di riferimento (116 cm^{-1}) sono stati successivamente sottratti da ogni spettro Raman acquisito durante la sessione di misure.

Spettroscopia Raman per la nanotermometria: L'acquisizione degli spettri Raman, per la nanotermometria, è stata effettuata nei laboratori di ricerca del DiSC, utilizzando la tecnica micro-Raman e lavorando in geometria *backscattering*. La r.e.m., emessa da un laser a gas Ar^+/Kr^+ (Coherent Innova 70), è stata filtrata per selezionare la lunghezza d'onda $\lambda_0 = 514.5\text{ nm}$ ed inviata attraverso un beam-splitter ad un microscopio ottico (Olympus 40) con obiettivi selezionabili a magnificazione 20x, 50x o 100x. La radiazione retro-diffusa dal campione, raccolta dalle lenti del microscopio è inviata tramite il beam-splitter ad una fenditura esterna (*slit* S1) ed entra in un sistema sottrattivo a triplo spettrografo (due premonocromatori più un singolo spettrografo), schematizzato nelle figure 32 e 33:

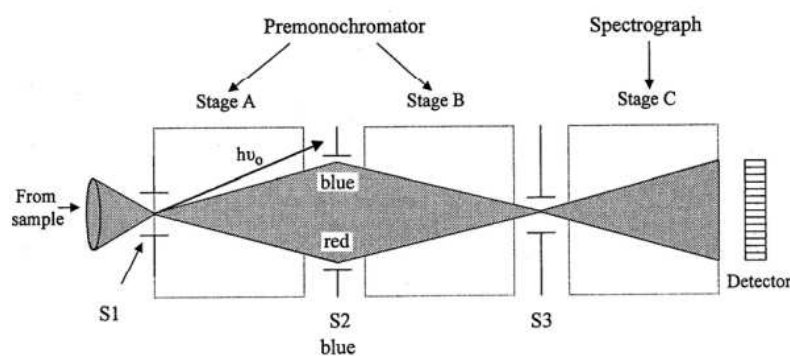


Figura 32: Illustrazioni di un triplo spettrografo, consistente in un doppio reticolo monocromatore dispersivo (stage A,B), che precede un singolo spettrografo (stage C). S1, S2, S3 sono le fenditure (slits) esterna e interne. Immagine da rif.93

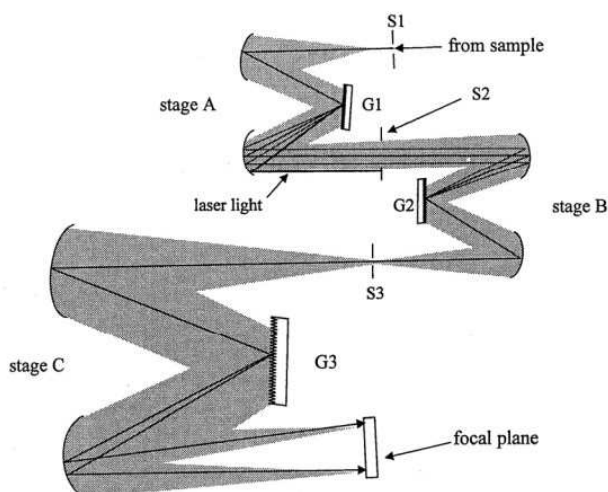


Figura 33: Percorso della luce all'interno dello spettrografo: dispersa allo stage A è ricombinata dopo il passaggio attraverso S2, ma la radiazione laser è bloccata. Il reticolo di diffrazione G3 seleziona ed invia le lunghezze d'onda alla CCD. Immagine da rif.93

Il segnale Raman è infine raccolto da una CCD raffreddata a $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ad azoto liquido. L'acquisizione degli spettri è stata ottenuta con l'obiettivo 20x con apertura numerica 0.4, usando le seguenti impostazioni: potenza del laser a $\lambda_0 = 514.5\text{ nm}$ sul campione: $\sim 1\text{ mW}$; apertura della fenditura S2: $3000\text{ }\mu\text{m}$; posizione centro del reticolo pre-monocromatore Stokes/anti-Stokes: $200/-160\text{ cm}^{-1}$; posizione centro del reticolo spettrografo Stokes/anti-Stokes: $612/-652\text{ cm}^{-1}$; tempo di acquisizione 1 s per 5 acquisizioni consecutive dello spettro Raman.

La posizione dei reticoli è stata calibrata registrando lo spettro Raman del silicio e le frequenze degli spettri sono state corrette per le frequenze del cicloesano, che è utilizzato in letteratura come standard per via dei numerosi picchi disponibili in un ampio range di frequenze^{79,81,82}.

Lo spettro Raman del cicloesano, riportato in figura 34, è stato acquisito a temperatura ambiente tra 250 e 1320 cm^{-1} . Il picco stretto e intenso a 802 cm^{-1} corrisponde al modo vibrazionale di stretching simmetrico (A_{1g}) del C-C (ν_5). Un ulteriore picco intenso a 1029 cm^{-1} (ν_{22}) è associato a questo stretching simmetrico (E_g). A 384 cm^{-1} (ν_6) (A_{1g}) e a 426 cm^{-1} (ν_{24}) (E_g) corrispondono rispettivamente le vibrazioni di bending del C-C e torsione del C-C. Il picco a 1158 cm^{-1} è dovuto al bending del CH_2 , in particolare vibrazione di rocking del CH_2 (A_{1g}). Infine, a 1267 cm^{-1} (ν_{21}) il picco corrispondente al twisting (E_g) del CH_2 .

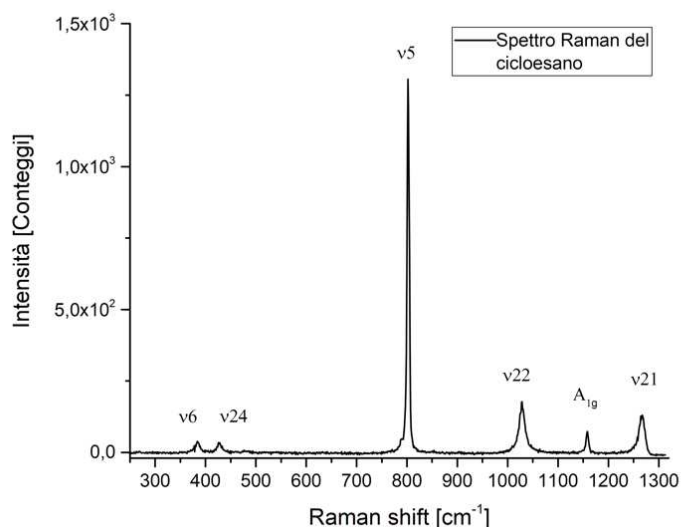


Figura 34: Spettro Raman Stokes del cicloesano a $\lambda_0 = 514.5 \text{ nm}$, con potenza 1 mW , $1 \text{ s} \times 10$ acquisizioni

Apparecchiatura per la termostatazione dei campioni in nanotermometria

Il campione in polvere pressata su pastiglia di KBr è stato inserito nella cella termostata di un dispositivo programmabile di controllo della temperatura (Linkam THMS600/720, in figura 35) costituito da una resistenza elettrica come elemento riscaldante e un flusso di azoto liquido, raffreddante. La radiazione incidente e quella diffusa passano attraverso una finestra trasparente attraverso cui si accede al campione; l'intera cella, chiusa, è stata saturata di $\text{N}_2(\text{g})$ inerte per allontanare l'aria umida (procedura di spurgo), e poi termalizzata per 15 minuti in modo da raggiungere e stabilizzare la temperatura impostata. La temperatura così ottenuta, con un'incertezza di 0.1 K , è stata considerata come riferimento per definire la curva di risposta del nanotermometro.

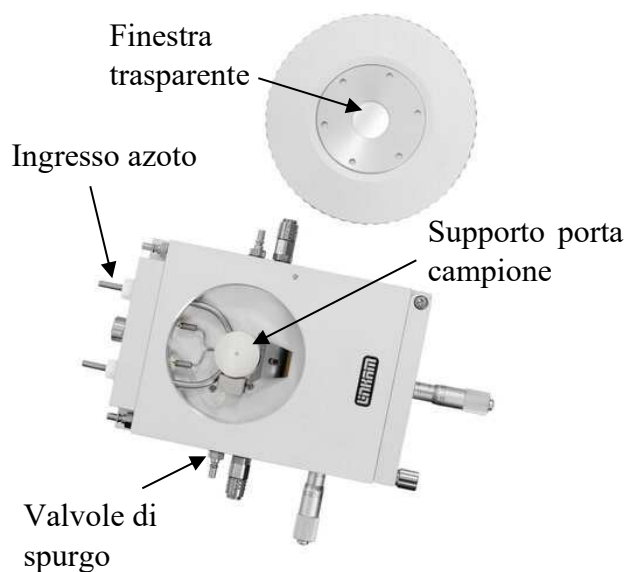


Figura 35: Linkam THMS600. In altro è presente il coperchio avvitabile con al centro la finestra per l'illuminazione del campione; sotto è rappresentata la struttura al cui interno è presente la camera termostatica con la resistenza elettrica ed i condotti dell'azoto. Immagine disponibile dal sito internet del produttore

A titolo esemplificativo si riporta la caratterizzazione completa del campione TP22.10.

3.2.2 Analisi strutturale

La diffrazione ai raggi X del campione in polvere TP22.10 è stata effettuata con un metodo di acquisizione più lungo: 0,8 s per step tra $2\theta = (20^\circ - 80^\circ)$, con intervalli di $0,026^\circ$. Il risultante pattern di diffrazione, e quello corretto con il fondo sottratto si trovano in figura 36:

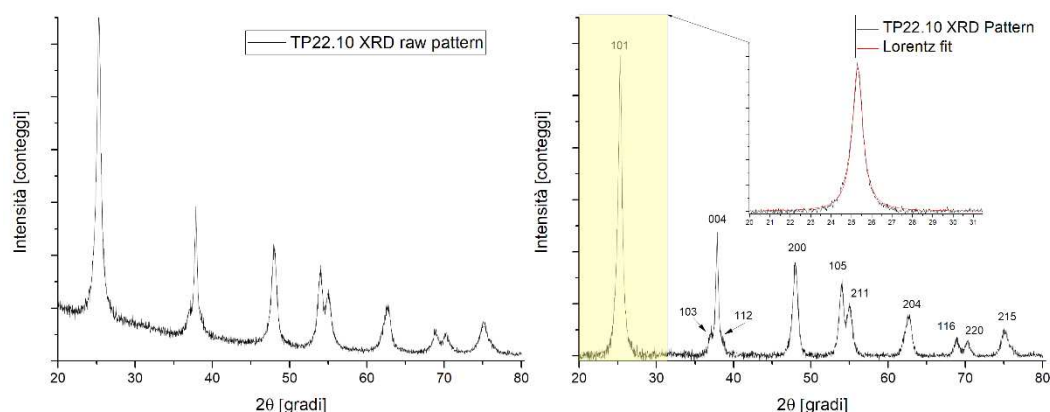


Figura 36: Diffattogramma non elaborato di TP22.10 (a sinistra) e diffattogramma dopo la sottrazione del fondo con incluso il fitting lorentziano del picco più intenso (a destra).

Il pattern XRD è tipico della fase polimorfa anatasio dell'ossido di titanio (figura 37), cristallino, come si può verificare confrontando il pattern con quello dell'anatasio P25.

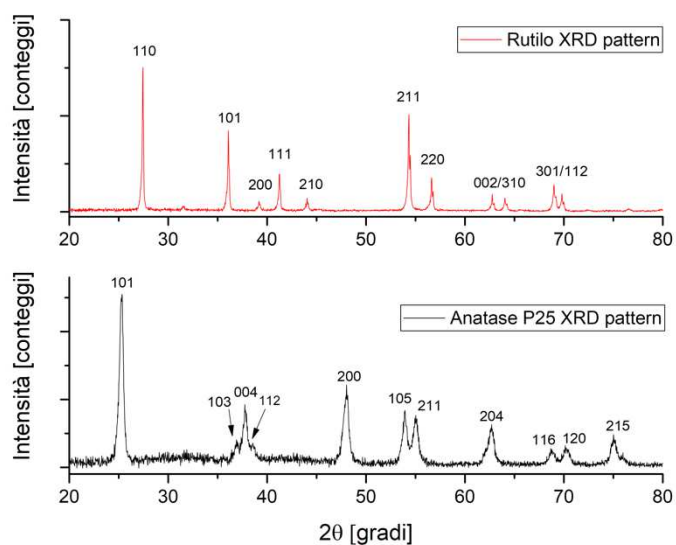


Figura 37: Diffattogramma sperimentale di un campione di rutilo (in rosso) e di anatasio P25 (in nero).

I riflessi sono stati attribuiti ai corrispondenti piani cristallini, indicati dalla terna di indici di Miller. Il più intenso riflesso (101) è stato deconvoluto con una funzione lorentziana per determinare la FWHM. Questa informazione è stata usata per stimare le dimensioni dei domini cristallini che danno diffusione coerente, mediante l'equazione di Scherrer (descritta in Appendice B).

I risultati del fit e il diametro stimato (τ) sono riassunti di seguito:

Posizione centro del riflesso [°]	FWHM β [°]	Diametro (eq.ne Scherrer) τ [nm]
25.299 ± 0.006	0.627 ± 0.016	13

Il diametro stimato con l'equazione di Scherrer, si riferisce alla dimensione limite inferiore di un dominio sferico di diffusione coerente, all'interno del cristallita. Esso può essere considerato il limite inferiore della dimensione di una NP cristallina. Infatti, l'ampiezza a metà altezza del riflesso, β , oltre che dalla dimensione del dominio cristallino, si deve alla presenza di difetti estrinseci o intrinseci del reticolo cristallino reale e infine, dal contributo strumentale sempre diverso da zero. La stima dimensionale è mediata sul volume del cristallita: contano di più i cristalliti più grandi.

3.2.3 Analisi morfologica

Per studiare la dimensione e morfologia delle nanoparticelle che costituiscono il campione, una piccola quantità di esso è stato analizzato al SEM, che ha limite risolutivo inferiore al nm, molto più basso di quello di una microscopia ottica. Ad esempio, il campione TP22.10, in sospensione acquosa, è stato depositato mediante *drop casting* su una lamina di silicio, usata come portacampione. La lamina è stata inserita in una camera da alto vuoto, dove la pressione raggiunge i $4 \cdot 10^{-6}$ mbar. L'esperimento è stato avviato bombardando con un fascio collimato di elettroni, accelerati con una tensione di 20 kV, la superficie del campione (vedi Appendice C). Quindi, le lenti elettroniche raccolgono il fascio di elettroni secondari (SE), provenienti dalla superficie delle NPs. Ciò che è stato ottenuto è una immagine topografica del campione, bidimensionale, che permette di capire la morfologia del campione e di stimare le dimensioni nanoparticellari.

Immagini SEM del campione TP22.10 si trovano in figura 38:

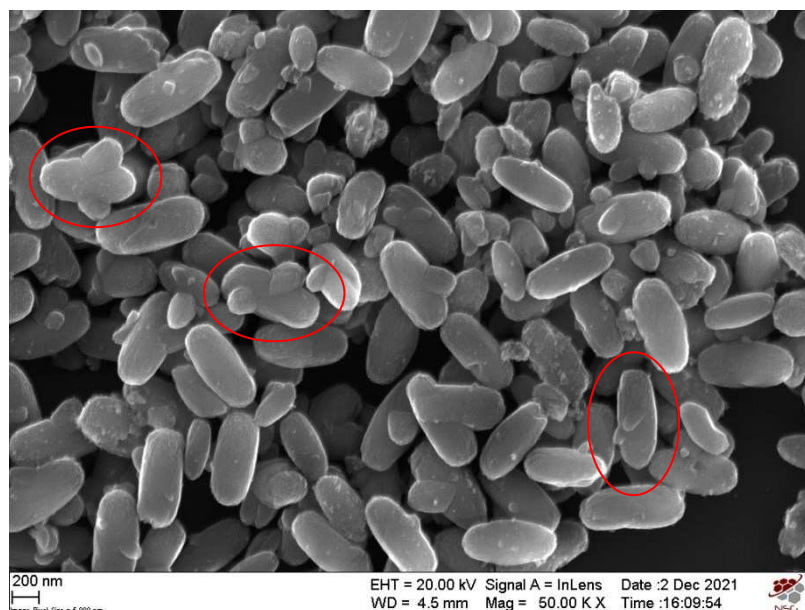


Figura 38: Immagine SEM del campione TP22.10

Le nanoparticelle di forma allungata e affusolata sono il risultato di meccanismi di crescita durante il trattamento idrotermale. Si suppone che le NPs più grandi, abbiano inglobato le più piccole (zone cerchiare in rosso). L'immagine in figura 39 mostra una singola nanoparticella a cui è attribuibile la morfologia di *nanorod* o *nanoelissoide*.

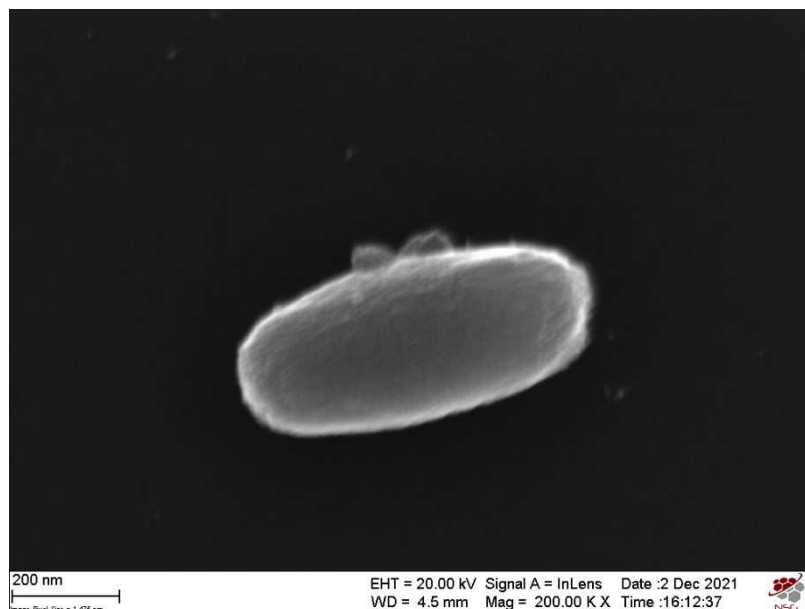


Figura 39: Ingrandimento su una singola nanoparticella di TP22.10

La stima della distribuzione dimensionale delle ellissoidi è stata fatta misurandone graficamente, con il software *ImageJ*, l'asse maggiore, minore e il loro rapporto d'aspetto (asse maggiore diviso asse minore). Le distribuzioni sono presentate negli istogrammi in figura 40: per il campione TP22.10 le nanoparticelle hanno un asse maggiore compreso tra 350 e 850 nm, con un picco di frequenza 715 nm. L'asse minore tra 175 e 400, con un picco di frequenza 340 nm. Il rapporto di aspetto tra asse maggiore e minore varia tra 1.8 e 2.6, con un 2.1 e 2.3 come rapporti più frequenti.

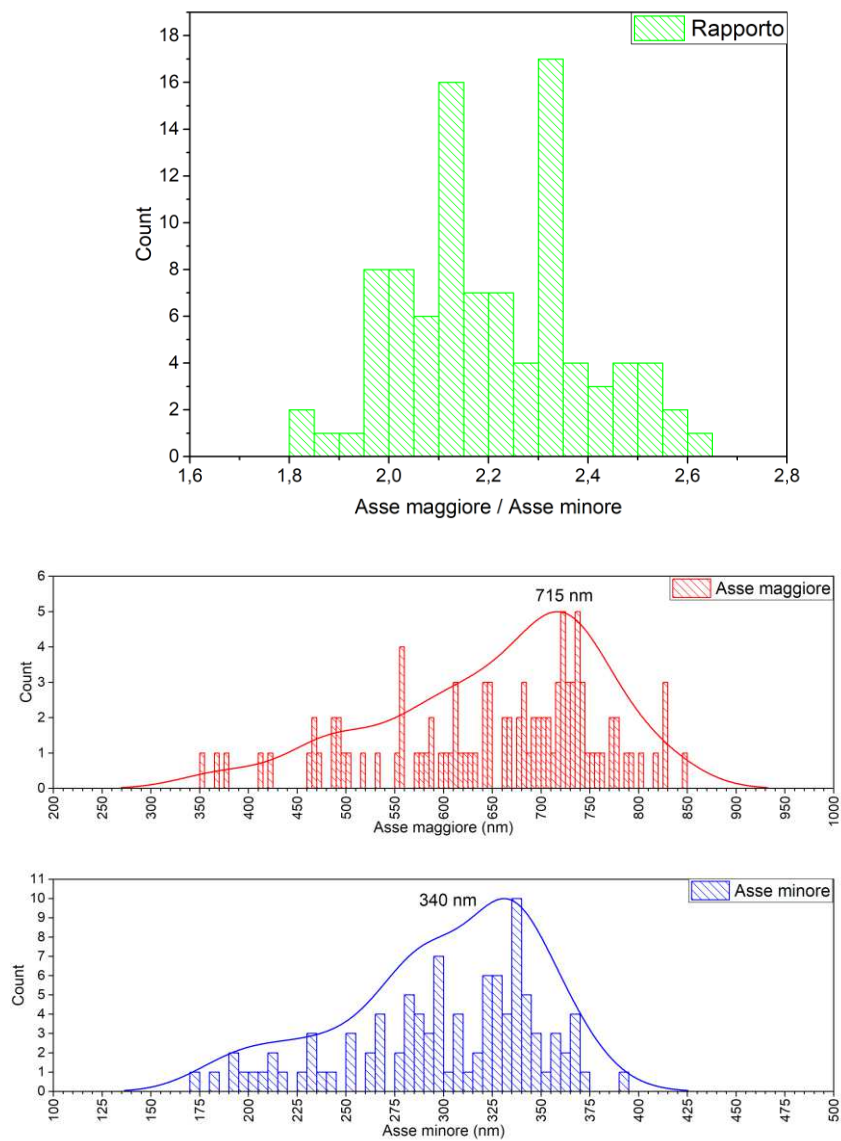


Figura 40: Istogrammi di distribuzione dimensionale degli assi delle NPs di TP22.10 e del rapporto tra gli assi

3.2.4 Spettroscopia Raman

L'acquisizione degli spettri Raman a $\lambda_0 = 514.5$ nm del campione TP22.10 è stata fatta mediante 10 accumuli di 10 s di acquisizione (10 a x 10 s), con potenza del laser sul campione 0.08 mW, apertura della fenditura di ingresso dello spettrometro di 110 μm . La posizione del centro del reticolo 750 cm^{-1} permette l'acquisizione di una finestra di Raman shift tra 100 e 1300 cm^{-1} . Per valutare l'omogeneità del campione, sono stati acquisiti spettri (in figura 41) in 11 posizioni diverse:

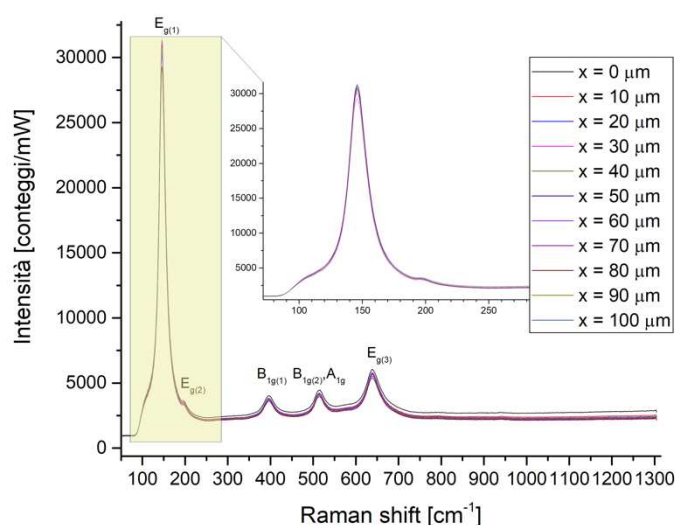


Figura 41: Spettri Raman di TP22.10 acquisiti in diverse posizioni del campione in un range di spostamento del punto di fuoco del laser tra 0 e 100 micron. Come si vede il segnale è omogeneo in tutte le direzioni. Il fondo non ancora sottratto ha intensità costante nel range $70\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

Si riportano in tabella 10 i valori sperimentali delle posizioni centrali dei picchi, corrispondenti ai modi normali Raman attivi, e la loro assegnazione secondo la letteratura (vedi paragrafo 2.4.2):

Tabella 10: tabella di assegnazione dei picchi Raman dello spettro di TP22.10

Raman shift sperimentale [cm^{-1}]	Raman shift letteratura [cm^{-1}]	Modo attribuito
146.6	143	$E_g(1)$
197.6	198	$E_g(2)$
397.8	395	$B_{1g}(1)$
513.8	512 + 518	$B_{1g}(2) + A_{1g}$
639.1	639	$E_g(3)$

Nello spettro Raman, in ordinata è espressa l'intensità normalizzata per la potenza del fascio incidente focalizzato sul campione. Senza sottrazione del fondo, si nota chiaramente il taglio di intensità a Raman shift $< 100 \text{ cm}^{-1}$, operato dal filtro edge.

Ogni spettro ottenuto per una singola posizione è stato elaborato nel seguente modo:

- Sottrazione del fondo tramite tracciamento di una *baseline*;
- *Fitting* del picco $E_g(1)$ con la funzione Lorentziana (eq.ne 3):

$$y_c = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}$$

dove $(x_c; y_c)$ sono le coordinate del centro del picco, y_0 è il valore dell'offset, pari a zero quando il fondo viene sottratto, A area del picco, w è l'ampiezza del picco a metà altezza (FWHM);

Per ogni punto campionato sono stati valutati i valori medi e le deviazioni standard dei seguenti parametri: intensità ($y_c - y_0$), area (A), posizione del centro del picco in Raman shift (x_c), ampiezza a mezza altezza (FWHM). La procedura è stata semi-automatizzata usando Matlab (fig. 42):

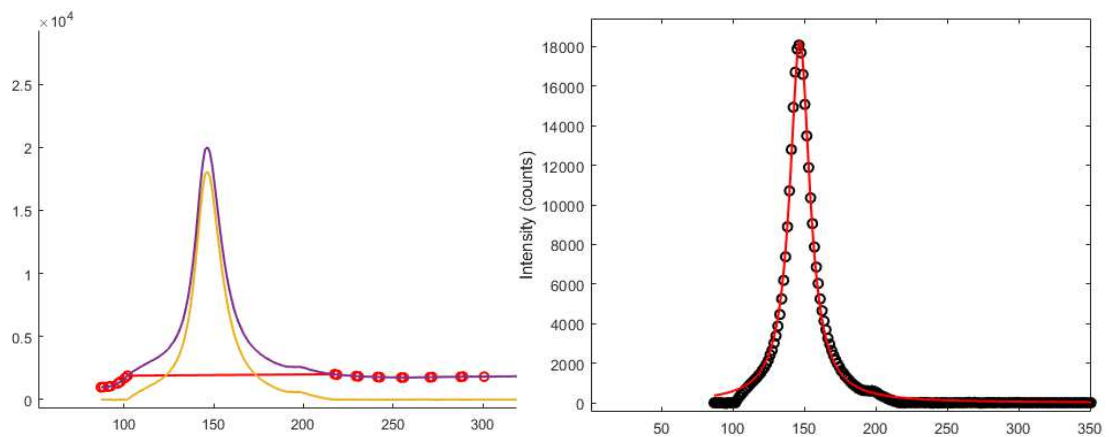


Figura 42: a sinistra, in viola uno spettro sperimentale, non sottratto, in rosso la baseline, in giallo lo spettro sottratto. A destra, fit dei dati mediante funzione lorentziana (eq.ne 3).

I valori medi del centro dei picchi $E_g(1)$, \bar{x}_c , sono stati corretti in base allo scostamento della *plasma line* del Si rispetto al valore di riferimento (116 cm^{-1}) assunto quando lo spettrometro è calibrato.

3.3 Nanotermometria Raman

Per la determinazione della temperatura locale si è scelto di acquisire spettri Raman Stokes (S) e anti-Stokes (aS) del modo $E_g(1)$ dell'anatasio, calcolandone il rapporto tra le intensità. Le acquisizioni sono state fatte nell'intervallo di temperature tra 293.2 e 323.2 K, con incrementi di 5.0 K, intervallati da 15 minuti di termalizzazione. Sono stati acquisiti sequenzialmente il ramo aS e il ramo S spostando i reticoli dello spettrografo triplo.

Il grafico a sinistra in figura 43, rappresenta le coppie S - aS del picco $E_g(1)$ in funzione della temperatura del campione (TP9). Ogni picco è stato fittato con una funzione lorentziana (eq.ne 3), per determinarne l'area (A) e l'altezza ($y_c - y_0$); quest'ultima corrisponde all'intensità (I) del segnale Raman [conteggi], cioè [n° fotoni s^{-1}]. Dalla coppia di acquisizioni aS - S è stato ricavato il segnale $Q(T)$, rapporto tra le intensità dei picchi (I_{aS}/I_S), ad ogni temperatura. L'acquisizione delle coppie aS - S è stata ripetuta tre volte per ottenere un segnale medio $\bar{Q}(T)$, la sua l'incertezza assoluta $\Delta Q(T)$, data dalla semidispersione massima dei valori (rispettivamente i punti e le barre di errore nel grafico a destra, in figura 43):

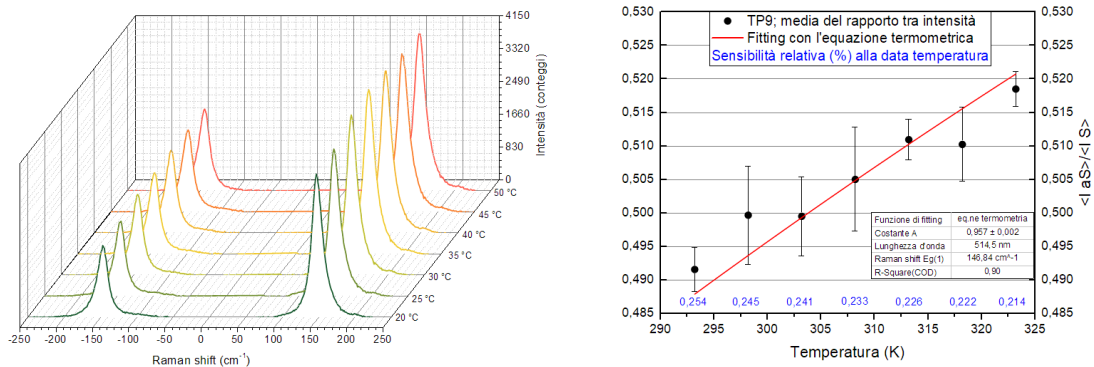


Figura 43: Esempio di termometria effettuata sul campione TP9. A sinistra, spettri Raman Stokes e anti-Stokes acquisiti a $\lambda_0 = 514,5$ nm; potenza sul campione 1 mW; 1 s x 5 accumuli. A destra, costruzione della curva di calibrazione, attraverso il raccordo dei dati con l'equazione termometrica.

L'equazione 1 della termometria è stata usata per fittare i dati e tracciare la curva di risposta I_{aS}/I_S in funzione della temperatura del campione, che ha un andamento quasi lineare in questo intervallo. I parametri inseriti nell'equazione sono:

ν_0 , frequenza del laser a 514.5 nm ($\nu_0 = c/\lambda_0 = 5.83 \cdot 10^{14}$ [s^{-1}]);

ν_m , frequenza del modo vibrazionale $E_g(1)$ a 25 °C (per TP9 $\tilde{\nu}_{E_g(1)} = 146.84$ cm^{-1} e

$\nu_m = c \cdot \tilde{\nu}_{E_g(1)} = 4.40 \cdot 10^{12}$ [s^{-1}]), dove c , velocità della luce, è espressa in [$cm s^{-1}$].

La costante strumentale è stata considerata come parametro libero del *fitting* e determinata attraverso iterazioni di calcolo, con il software *Origin*; è stata assunta indipendente dalla temperatura, perché gli esperimenti di termometria sono eseguiti in condizioni termostatiche. Determinare il suo valore e confrontarlo con quello di riferimento, ottenuto in precedenza dal gruppo di ricerca¹¹, è importante per poter confrontare le prestazioni, in nanotermometria, dei materiali sintetizzati in questa tesi rispetto al materiale commerciale. La figura 40 riporta sia il valore della costante A, sia le sensibilità relative in percentuale (vedi capitolo 2). In accordo con quanto osservato in letteratura^{11,16}, le sensibilità relative diminuiscono all'aumentare della temperatura. La risoluzione termica (incertezza assoluta nella determinazione della temperatura), nonché la precisione percentuale variano in funzione della temperatura di calibrazione.

4. Discussione dei dati

4.1 Risultati delle sintesi dei nanomateriali

L'analisi strutturale dei materiali, fatta attraverso la caratterizzazione XRD, ha permesso di identificarne la struttura cristallina e capire quale polimorfo della titania è stato ottenuto, di verificarne la cristallinità e di stimare le dimensioni minime dei cristalliti. La spettroscopia Raman ha fornito informazioni sulle proprietà ottiche, utili all'identificazione del polimorfo, e sull'omogeneità dei materiali sintetizzati.

Effettuando più serie di sintesi è stato studiato l'impatto della variazione dei parametri di reazione, per ogni tipo di sintesi, sulle caratteristiche composizionali e ottiche delle nanoparticelle.

Il parametro temperatura del trattamento idrotermale è stato ottimizzato durante le sintesi "con glicole" (par. 3.1.2), reazione di TTIP con una miscela di acqua, glicole etilenico e TEAOH in rapporto 150:60:4.5 (vedi tabella 3): a 130 °C non è stato possibile separare un precipitato attraverso centrifugazione (TP7_L / TP8_L), nemmeno abbassando il contenuto di peptizzante (TP10_L). A 150 °C (TP9) sono state ottenute NPs di anatasio, di morfologie diverse, in maggioranza di forma ellissoidale (a sinistra, in fig. 44).

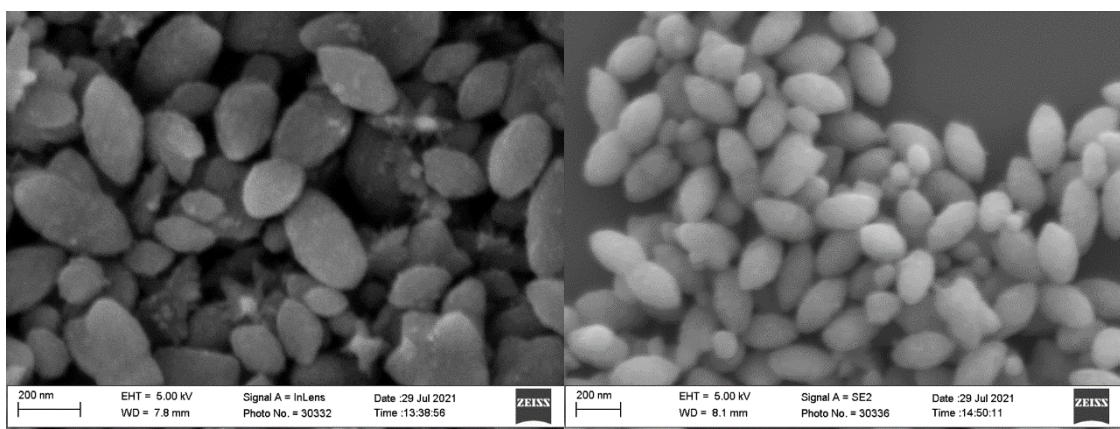


Figura 44: Immagini SEM dei campioni TP9 (a sinistra) e TP7 (a destra)

La sintesi è stata riprodotta anche in bombe idrotermali da 50 mL (TP7), con un volume di riempimento del *liner* di 25 mL, incrementando la temperatura a 180 °C: in questo caso sono state ottenute "nanoellissoidi" di forma più omogenea (a destra, in fig.44), ma la distribuzione dimensionale è ugualmente ampia.

Come riportato nella tabella 11, tra i due campioni, la differenza in termini di intensità del picco Raman $E_g(1)$ e di dimensione del cristallita, stimata con l'eq.ne di Scherrer

dall'ampiezza riflesso (101) del diffrattogramma XRD, è trascurabile, tale da non giustificare l'uso di temperature più elevate di 150 °C durante il trattamento idrotermale.

Tabella 11: confronto tra le sintesi analoghe a temperature diverse

#	Temperatura solvotermale [°C]	Intensità E _g (1) Raman [conteggi]	Peak center E _g (1) Raman [cm ⁻¹]	FWHM E _g (1) Raman [cm ⁻¹]	XRD Scherrer [nm]
TP7_L	130	-	-	-	-
TP9	150	14329	146,84	17,51	42
TP7	180	20195	145,86	15,39	46

L'effetto della durata del trattamento idrotermale è stato valutato incrementandone il tempo per una stessa sintesi acido catalizzata (serie di sintesi "V" in tabella 12). Il TTIP è stato fatto reagire con una soluzione acquosa di acido acetico. Il rapporto molare TTIP:H₂O:HAc pari a 1:3.32:105 è il risultato dell'ottimizzazione della sintesi acida, per 24h e 150 °C di trattamento idrotermale.

Tabella 12: Dati Raman e XRD ottenuti per la serie di sintesi "V"

#	Tempo solvotermale [h]	Note	Intensità E _g (1) Raman [conteggi]	Peak center E _g (1) Raman [cm ⁻¹]	FWHM E _g (1) Raman [cm ⁻¹]	XRD Scherrer [nm]
V1	3	Fase incognita	/	/	/	/
V2	5	Fase incognita	/	/	/	/
V3	8	Fase incognita	/	/	/	/
V4	15	Anatasio	31740	147,60	18,19	17
V5	24	Anatasio	30937	148,28	19,20	21

N.B. Per questa serie di sintesi, l'acquisizione degli spettri Raman è stata fatta a 514.5 nm, con una potenza del laser sul campione di 0.2 mW, mediante 10 accumuli, ciascuno di 5 s. Gli spettri sono stati acquisiti in diverse posizioni del campione.

Si riporta in figura 45 lo spettro Raman del campione V4, in posizione $x = 250 \mu\text{m}$, a cui sono state assegnate le bande di Raman tipiche dell'anatasio.

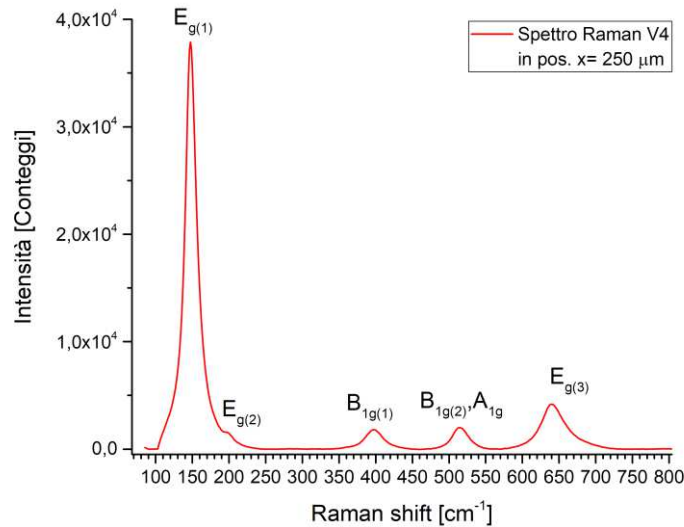


Figura 45: Spettro Raman del campione V4, identifica l'anatasio

Invece, nello spettro del campione V1, esteso tra Raman shift 100 e 4000 cm^{-1} , in figura 46, non è stata riconosciuta alcuna banda tipica dell'anatasio, del rutilo, della brookite o di altre fasi di TiO_2 .

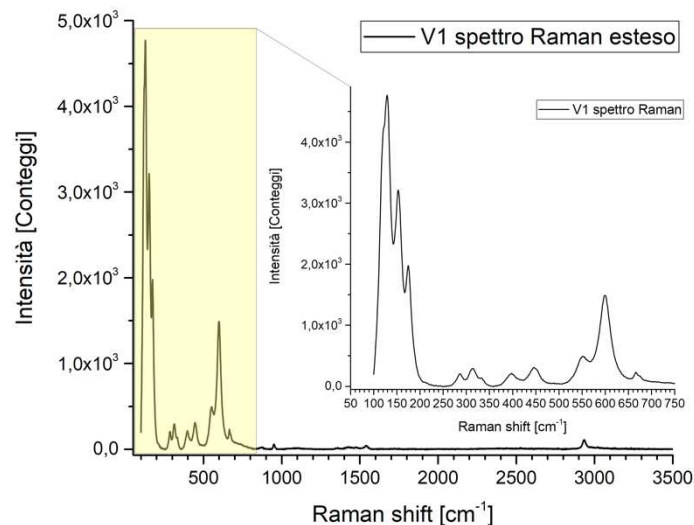


Figura 46: Spettro Raman esteso del campione V1

Anche confrontando i pattern di diffrazione XRD di V1 e V4, in figura 47, si riconoscono i riflessi dei piani cristallini dell'anatasio solo in V4.

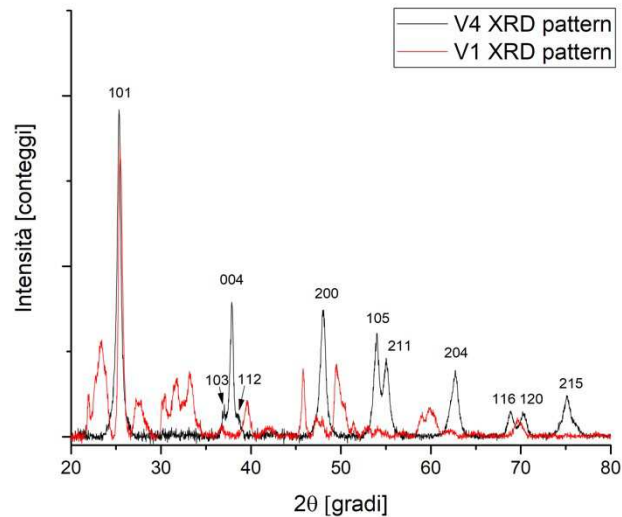


Figura 47: Diffratogrammi sovrapposti dei campioni V1 e V4

I risultati di queste caratterizzazioni dimostrano che nella sintesi acida, nanoparticelle di anatasio sono state ottenute dopo un tempo di trattamento idrotermale di almeno 15 ore e che, prolungando il tempo fino a 24 ore, non si verifica una variazione apprezzabile di intensità del segnale Raman né di diametro dei cristalliti.

Per confrontare i risultati delle tre diverse strategie di sintesi è stato deciso di fissare temperatura e tempo di trattamento solvotermale a 150 °C e 24 ore.

Nei paragrafi a seguire sono riportati e discussi i risultati delle caratterizzazioni Raman, XRD e SEM suddivise per ogni tipo di sintesi: “Glicole” nel paragrafo 4.1.1, “Acida” nel paragrafo 4.1.2 e “Basica” nel paragrafo 4.1.3.

4.1.1 Risultati della sintesi “Glicole”

Nella sintesi “Glicole” i rapporti molari ottimali di TTIP:H₂O:1,2-etandiololo:TEAOH sono stati fissati a 1:*r*:60:4.5, dove il rapporto di idrolisi *r* è stato incrementato a partire da un valore minimo di 68.5, corrispondente all’acqua presente nella soluzione di TEOH 35%. I dati Raman e XRD sono riassunti in *tabella 13*:

#	<i>r</i>	Intensità corretta* E _g (1) Raman	Posizione centro E _g (1) Raman	FWHM E _g (1) Raman	Diametro cristalliti (Scherrer)	NOTE
		[conteggi/mW]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	[nm]	
TP23.1	68,5				amorfo	amorfo
TP23.2	75				amorfo	amorfo
TP23.3	100	17505	145,29	17,73	49	anatasio cristallino
TP23.4	125	140435	146,01	17,02	48	
TP8	150	127773	146,75	16,94	29	
TP9	150	180926	146,84	17,51	37	
TP23.5	150	128597	145,26	16,15	38	
TP26.3	150	134703	147,47	17,23	24	
TP23.6	175	122315	145,47	16,53	26	
TP26.4	346	112191	145,67	14,70	A+R	anatasio+rutilo
TP26.5	708				R	rutilo
TP26.6	1431				R	rutilo+fase inc

*intensità corretta = intensità sperimentale/*P*_{spot} (potenza del laser sul campione)

I campioni TP23.1 e TP23.2 sono costituiti da materiale prevalentemente amorfo, come si nota dal pattern XRD, in figura 48. Per confronto è stato riportato nel grafico il pattern XRD di un campione di anatasio commerciale “P25”, con diametro dei cristalliti di 17 nm, calcolato con l’equazione di Scherrer.

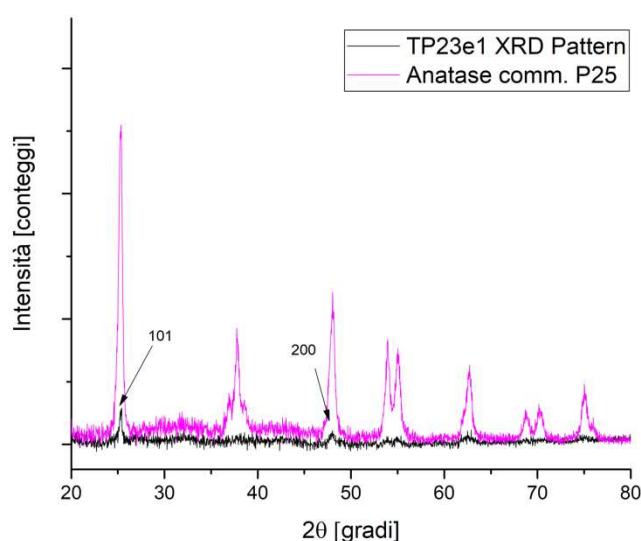


Figura 48: Diffrattogramma del campione TP23.1 e dell’anatasio commerciale

Osservando gli spettri Raman dei due campioni, acquisiti a 514.5 nm, con potenza laser 0.8 mW, (10 a x 10s), si nota la co-presenza di picchi attribuibili all'anatasio e al rutilo (inseriti per confronto in figura 49); entrambi presentano il picco a 147.3 cm^{-1} , attribuibile ad anatasio, ma in TP23.2 è di intensità maggiore rispetto a TP23.1, indice di una percentuale maggiore di polimorfo. In entrambi sono visibili deboli segnali attribuibili al rutilo oltre a segnali di impurezze presenti nei campioni.

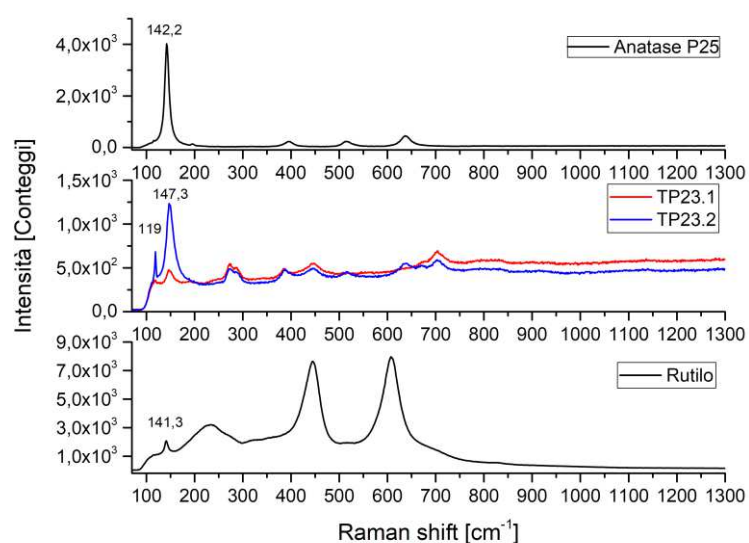


Figura 49: Confronto tra spettri Raman sperimentali di un campione di anatasio (in alto), di rutilo (in basso) e quelli dei campioni TP23.1 e TP23.2 (al centro).

Nell'intervallo di rapporto di idrolisi tra $100 < r < 175$, è stato ottenuto anatasio come unica fase. Aumentando ulteriormente r si osserva la formazione di una miscela anatasio/rutilo (TP26.4), solo rutilo (TP26.5) e rutilo in miscela con un'altra fase incognita (TP26.6). Dall'analisi dei pattern XRD, graficati in figura 50, è rivelato che TP26.4 è una miscela di anatasio e rutilo, TP26.5 è unicamente anatasio, mentre TP26.6 è una miscela di rutilo e un'altra fase non riconosciuta.

La spettroscopia Raman effettuata sul campione TP26.4 ha richiesto di incrementare la potenza del laser sul campione da 0.2 a 0.4 mW, diminuendo il filtro di attenuazione, per incrementare i segnali. Gli spettri Raman dei tre campioni TP26.4, TP26.5 e TP26.6 sono riportati in figura 51.

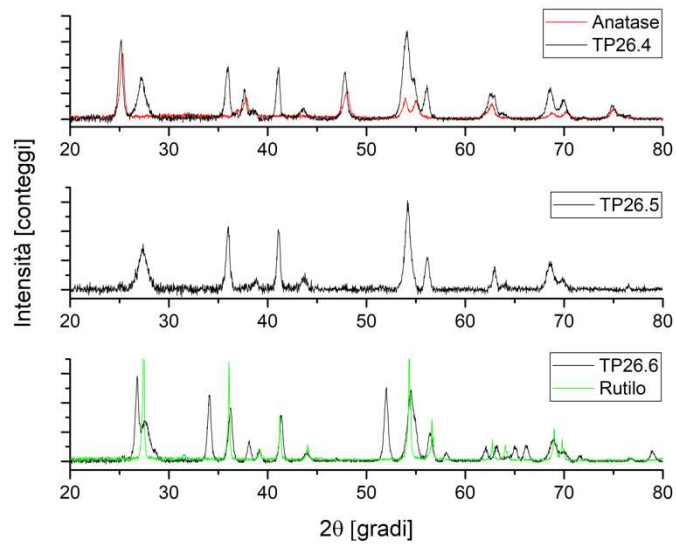


Figura 50: Diffrattogrammi XRD dei tre campioni dove sono riportati per confronto anche l'anatasio (in rosso) ed il rutilo (in verde).

Nello spettro Raman di TP26.4, in figura 51, si riconoscono le bande riferibili all'anatasio, sovrapposte alle bande E_g e A_{1g} caratteristiche del rutilo. Si suppone che il picco $E_g(1)$ dell'anatasio (145.6 cm^{-1}) sia sovrapposto a quello B_{1g} del rutilo (143 cm^{-1}) e che quindi risulti allargato. Gli spettri Raman di TP26.5 e TP26.6 mostrano entrambi le bande del rutilo, anche se con intensità diverse.

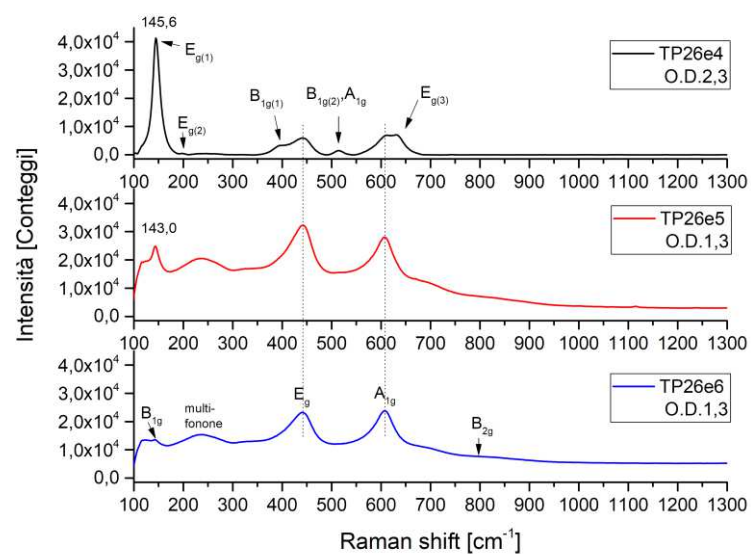


Figura 51: spettri Raman dei campioni TP26.4, TP26.5 e TP26.6

Sulla base delle caratterizzazioni fatte sui campioni (tabella 13) sono stati tracciati dei diagrammi di correlazione tra le proprietà (figura 52): diametro del cristallita, posizione, intensità, ampiezza a metà altezza del picco Raman $E_g(1)$ dell'anatasio e il rapporto di idrolisi (r) usato.

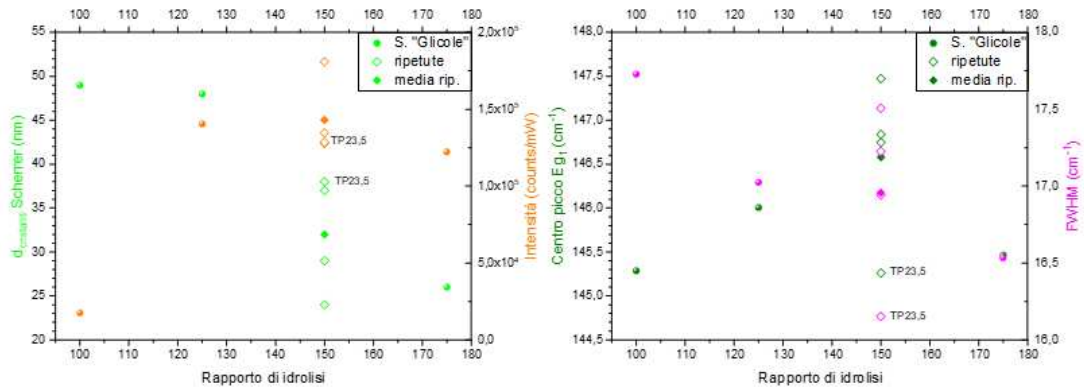


Figura 52: Diagrammi che correlano il diametro dei cristalliti, l'intensità, la posizione e l'ampiezza del picco Raman $E_g(1)$, con il rapporto di idrolisi usato nella sintesi con glicole dell'anatasio.

Il diagramma a sinistra in figura 52 mostra che le dimensioni stimate dei cristalliti non sono correlabili all'intensità del picco Raman $E_g(1)$: i campioni presentano intensità elevate, con l'eccezione del campione sintetizzato con $r = 100$. Al crescere del rapporto di idrolisi, l'ampiezza a mezza altezza (FWHM) del picco $E_g(1)$ diminuisce e la posizione del centro del picco si sposta a Raman shift superiori. In letteratura⁸³ è stato osservato che tali andamenti si verificano al diminuire delle dimensioni delle nanoparticelle. Osservando i risultati delle caratterizzazioni all'XRD della serie di sintesi TP23.x, elencate in tabella 13, effettuate in parallelo nello stesso giorno, con valori crescenti di r , si nota che fino a $r = 75$ il materiale risultante è amorfo, mentre nell'intervallo $100 < r < 175$, all'aumentare di r le dimensioni stimate del diametro dei cristalliti di anatase diminuiscono di circa il 50%, da cristalliti grandi 49 nm (TP23.3, $r = 100$) a cristalliti di 26 nm (TP23.6, $r = 175$).

Le sintesi con $r = 150$, riprodotte in giorni diversi, hanno formato anatase con dimensioni dei cristalliti variabili tra 24 nm e 38 nm.

Le immagini SEM più significative per i campioni delle sintesi con glicole sono mostrate nella "tabella SEM glicole" assieme alle distribuzioni dimensionali delle lunghezze dell'asse maggiore e dell'asse minore delle NPs. Le distribuzioni sono solo

indicative dell'ordine di grandezza delle NPs, soprattutto quando esse sono aggregate, perché è difficile assegnarne delle lunghezze.

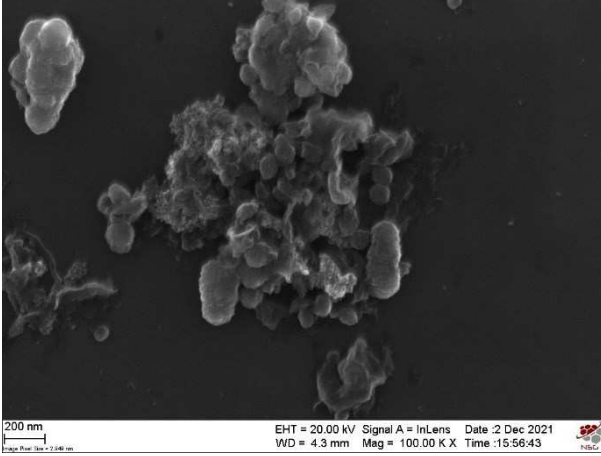
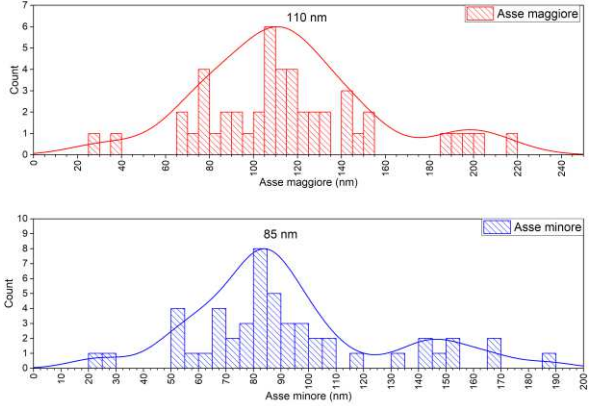
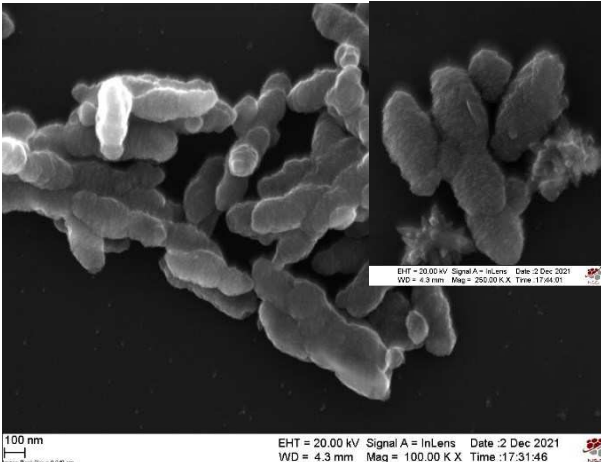
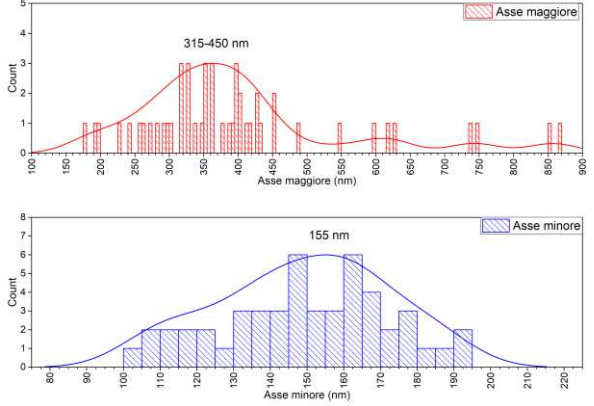
A $r=100$ (TP23.3) il materiale è organizzato in aggregati micrometrici, fuori dai quali si possono individuare nanoparticelle di morfologia varia, con una distribuzione dimensionale che si estende tra 20 e 200 nm per l'asse maggiore (con 110 nm la lunghezza più frequente) e tra 20 e 190 nm per l'asse minore (85 nm più frequente).

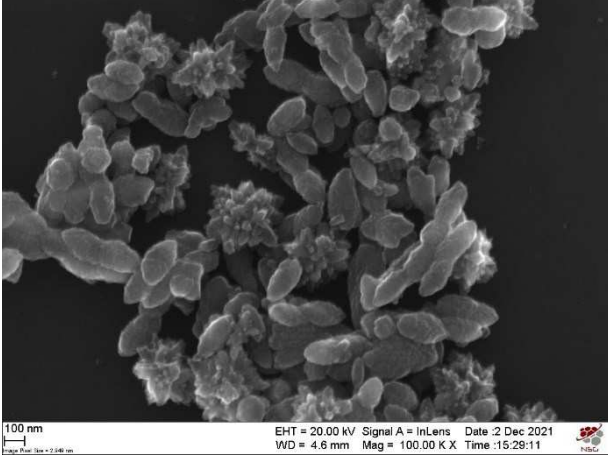
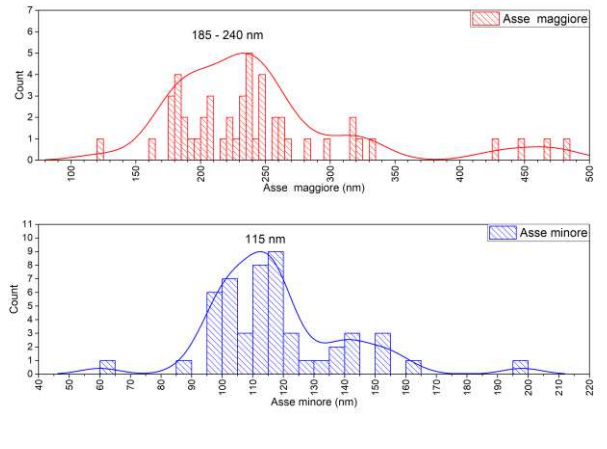
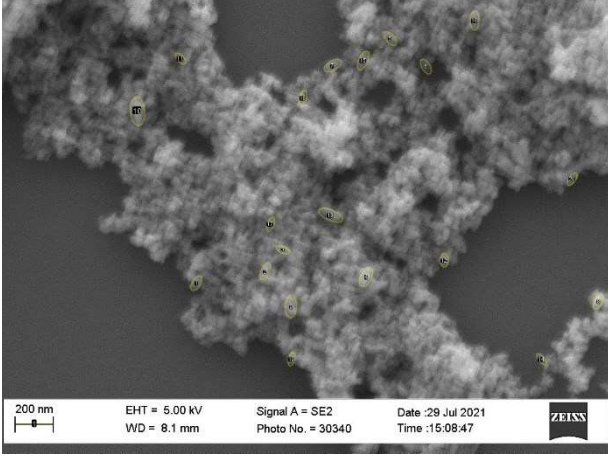
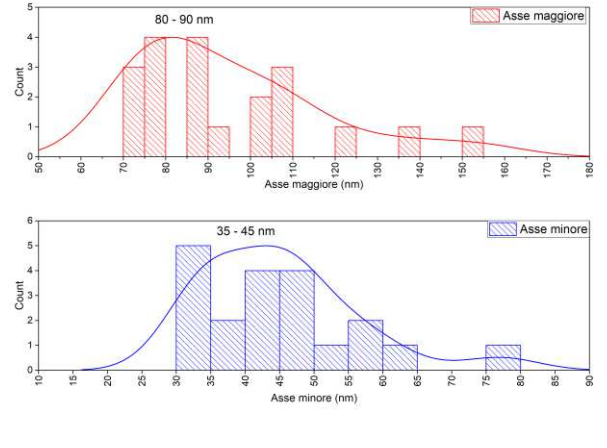
A $r=125$ (TP23.4) si ottengono nanostrutture di forma allungata, connesse tra loro, per cui è difficile assegnare una dimensione all'asse; quindi, si ottiene una ampia distribuzione dimensionale, con valori più frequenti tra 315 e 450 nm (asse magg.) e 150-170 nm (asse minore); è visibile qualche nanoparticella a forma di "stella", non conteggiata nella distribuzione dimensionale.

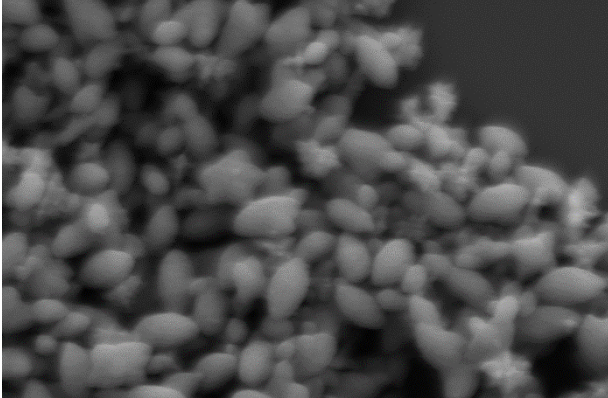
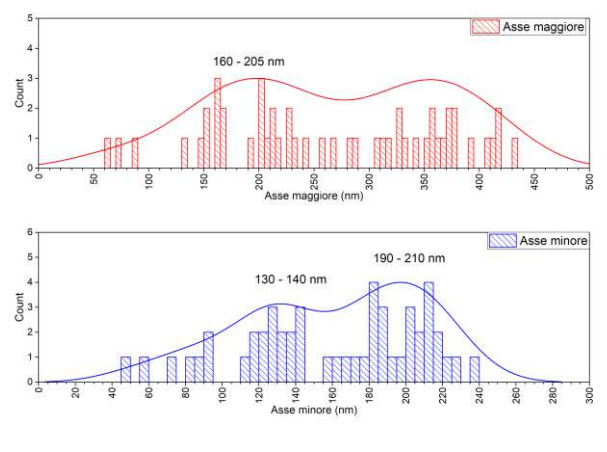
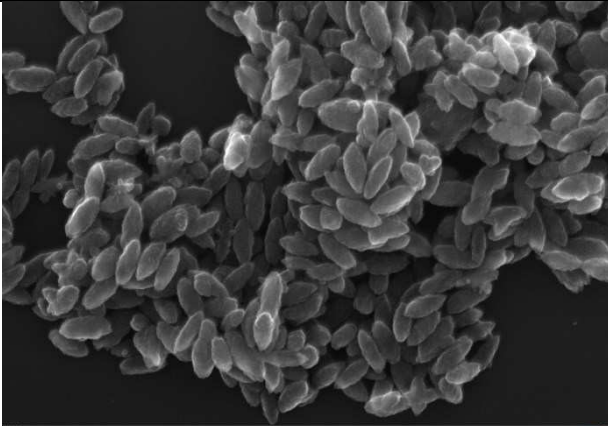
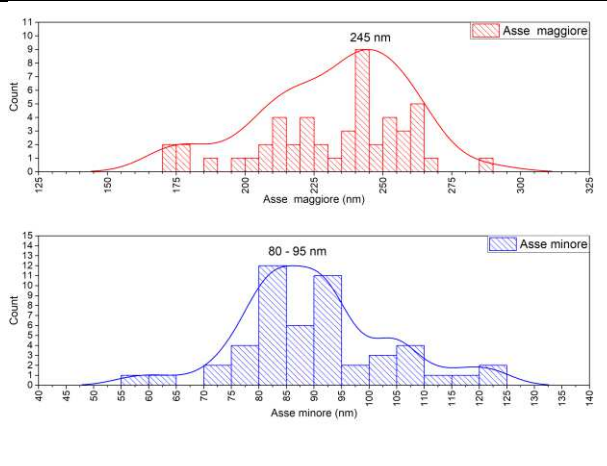
A $r=150$ (TP23.5, fatta nello stesso giorno di quella con $r=125$) le nanostrutture sono più piccole, meno allungate (le dimensioni più frequenti degli assi stanno in intervalli rispettivamente di 185-240 nm e 95-120 nm) e meno interconnesse. Il numero di nanoparticelle a "stella" è più elevato. Tuttavia, sintesi ripetute in giorni diversi, hanno dato morfologie diverse: mentre TP8 presenta nanoparticelle più piccole (le più frequenti tra 70 e 100 nm di lunghezza e 30-60 nm di larghezza) e aggregate in strutture di dimensioni micrometriche, TP9 presenta nanoparticelle ellissoidali di ampia distribuzione dimensionale, miste a strutture a "stelle".

A $r=175$ (TP23.6) si distinguono nanoparticelle di forma affusolata "a chicco di riso", di dimensioni più omogenee. La distribuzione dimensionale è caratterizzata da valori più frequenti di 245 nm per l'asse maggiore e di 80-95 nm per l'asse minore.

Come si intuisce confrontando le immagini SEM con i dati Raman, nonostante la non perfetta riproducibilità di questa sintesi, i segnali Raman più intensi sono stati ottenuti quando le nanoparticelle sono di morfologia omogenea (TP23.6, TP9), quando sono state ottenute particelle allungate di forma ellissoidale o particelle che sembrano fuse insieme a formare bastoncini (TP23.4). È lecito pensare che, a parità di volume focale, nanoparticelle più simili tra loro agiscano da più efficaci centri di diffusione della r.e.m., rispetto a nanoparticelle di morfologia eterogenea.

“Tabella SEM glicole”	Rapporto di idrolisi	Immagine SEM	Distribuzione dimensionale assi
TP23.3	100		
TP23.4	125		

<p>TP23.5</p>	<p>150</p>		
<p>TP8</p>	<p>150</p>		

<p>TP9</p>	<p>150</p>	 <p>200 nm EHT = 5.00 kV Signal A = SE2 Date :29 Jul 2021 WD = 7.8 mm Photo No. = 30329 Time :13:27:12 ZEISS</p>	 <p>Asse maggiore (nm) peak: 160 - 205 nm</p> <p>Asse minore (nm) peaks: 130 - 140 nm, 190 - 210 nm</p>
<p>TP23.6</p>	<p>175</p>	 <p>200 nm EHT = 20.00 kV Signal A = InLens Date :2 Dec 2021 WD = 4.2 mm Mag = 100.00 K X Time :15:46:14 HUBER</p>	 <p>Asse maggiore (nm) peak: 245 nm</p> <p>Asse minore (nm) peak: 80 - 95 nm</p>

4.1.2 Risultati della sintesi “Acida”

La sintesi “acida” è stata suddivisa nelle due serie riportate nelle tabelle 4 e 5 nella sezione sperimentale (paragrafo 3.1.3).

Nella serie di sintesi con rapporti molari TTIP:H₂O:HAc = 1:*r*:105, è stato deciso di dimezzare le moli di acido acetico, per ottenere una sintesi più *green* e diluire meno i reagenti acqua e TTIP. I risultati delle caratterizzazioni Raman e XRD sono riportati in tabella 14.

Tabella 14: risultati di sintesi con rapporti molari TTIP:H₂O:HAc = 1:*r*:105

#	<i>r</i>	Intensità corretta* E _g (1) Raman	Posizione centro E _g (1) Raman	FWHM E _g (1) Raman	Diametro cristalliti (Scherrer)	NOTE
		[conteggi/mW]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	[nm]	
TP22.8	1,66	200197	146,61	16,86	13	
TP22.10	3,32	325368	146,97	16,61	13	Stesso <i>r</i>
TP25.1	3,32	207889	147,24	16,57	34	
TP27.1	3,74	296225	147,43	17,65	13	+ amorfo
TP22.7	4,15	76463	147,27	16,55	23	+ amorfo
TP27.2	10,38	32664	146,49	16,02	24	+ amorfo
TP25.2	16,6	27052	145,64	14,01	17	Stesso <i>r</i>
TP22.9	16,6	32215	144,83	15,14	13	
TP22.5	41,5	31184	144,90	13,67	12	
TP25.3	75	32055	144,67	13,35	13	
TP25.4	125	31860	144,76	13,05	14	
TP25.5	150	26131	145,05	13,33	14	
TP25.6	225	25571	144,77	13,90	12	+ amorfo
TP25.7	346	21954	144,73	13,17	14	+ amorfo
TP25.8	708	23733	145,06	13,95	12	+ amorfo
TP25.9	1431	16170	145,40	15,64	13	

*intensità corretta = intensità sperimentale/*P*_{spot}

Le misure Raman sono state effettuate con gli stessi parametri sperimentali definiti nella sezione sperimentale (par. 3.2.4), tranne che per i campioni TP27.1 e TP27.2, dove per compensare una minore potenza del laser (59 mW) è stato selezionato un filtro di attenuazione minore (O.D. 2.7) per ottenere una potenza sul campione di 0,09 mW

La serie di sintesi con rapporti molari TTIP:H₂O:HAc = 1:*r*:210 è stata usata per verificare la formazione di anatasio anche in assenza del liquido ionico fluorurato [bmim][BF₄], usato nell'articolo di riferimento della sintesi acida⁵⁸. I risultati delle caratterizzazioni Raman e XRD sono riportati in tabella 15:

Tabella 15: risultati di sintesi con rapporti molari TTIP:H₂O:HAc = 1:*r*:210

#	<i>r</i>	Intensità corretta* E _g (1) Raman	Posizione centro E _g (1) Raman	FWHM E _g (1) Raman	Diametro cristalliti (Scherrer)	NOTE
		[conteggi/mW]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	[nm]	
TP22.1	1,66	170873	147,18	16,43	18	+ amorfo
TP22.11	3,32	90213	147,06	16,62	11	+ amorfo
TP22.2	4,15	277190	147,31	16,45	14	
TP22.3	16,6	24952	146,91	16,11	24	
TP22.4	41,5	35135	145,27	13,68	13	+ amorfo

I pattern di diffrazione dei campioni confermano tutti l'ottenimento di anatasio; in presenza di rumore attribuibile allo scattering della componente amorfa, anche dopo la sottrazione del fondo che si innalza a bassi angoli 2θ (esempio a destra, in figura 53), è stata riportata la dicitura “+ amorfo”.

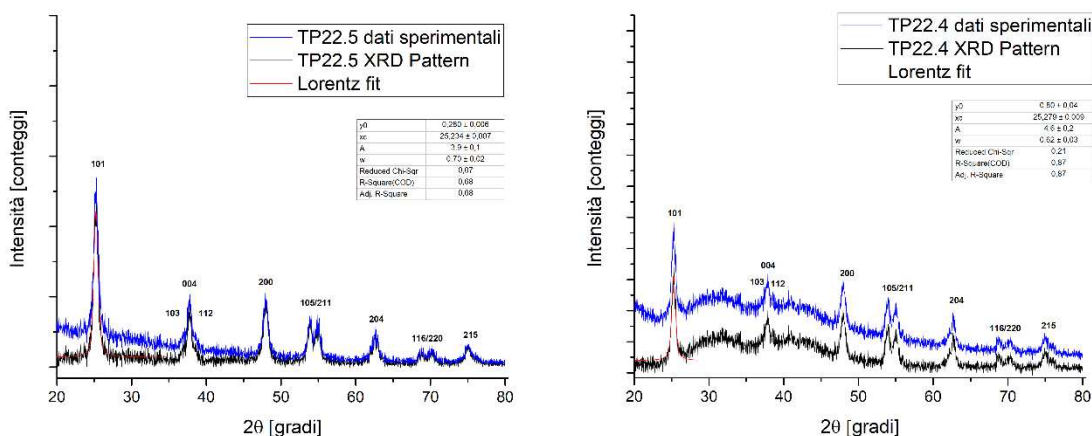


Figura 53: Diffratogrammi di TP22.5 e TP22.4, prima e dopo la sottrazione del fondo

Nell'immagine in figura 54 sono stati tracciati dei diagrammi di correlazione tra le proprietà: diametro del cristallita, posizione, intensità, ampiezza a metà altezza del picco Raman E_g(1) dell'anatasio e il rapporto di idrolisi (*r*) usato.

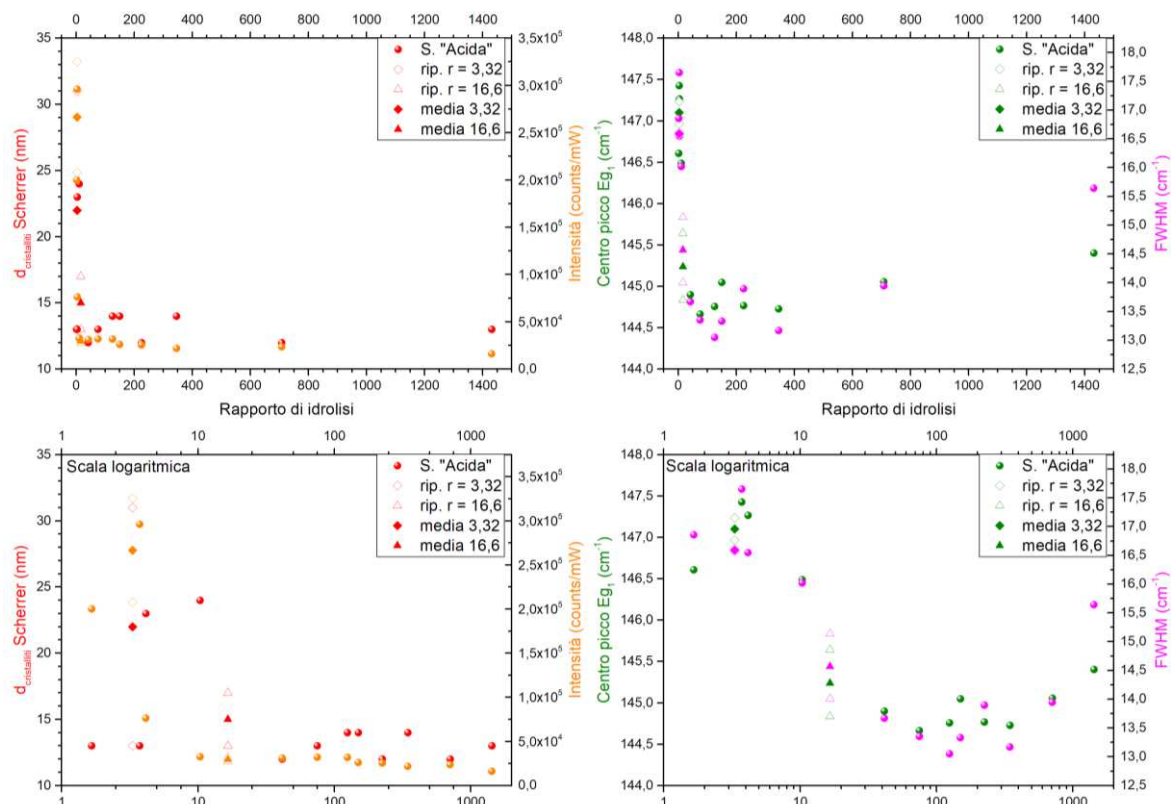
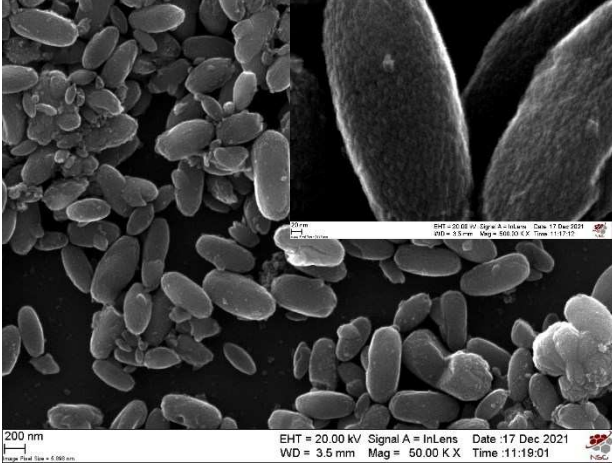
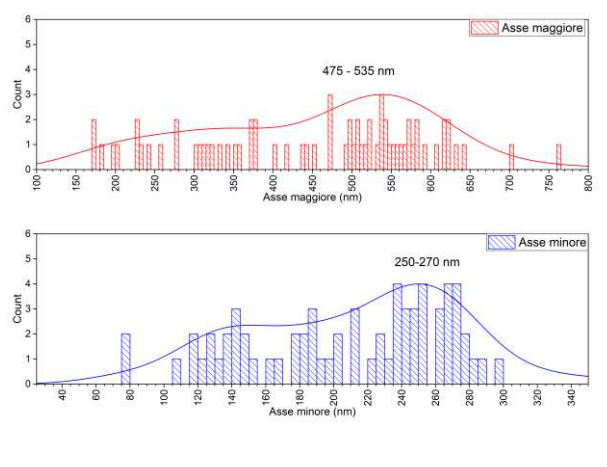
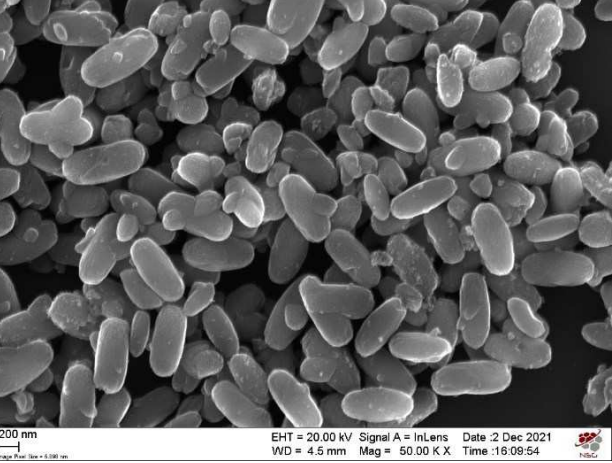
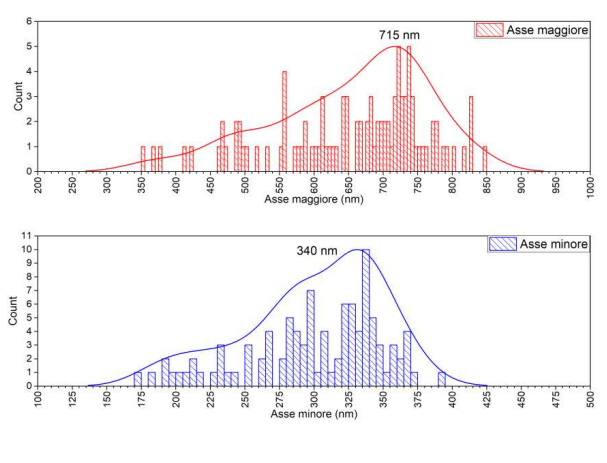
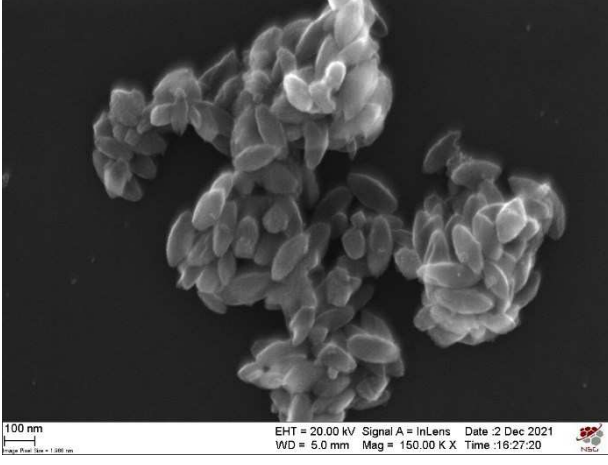
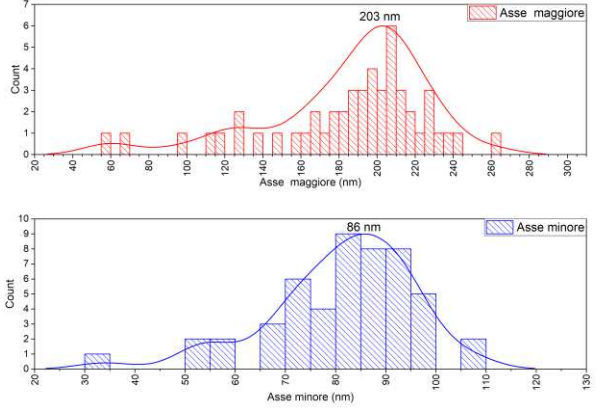
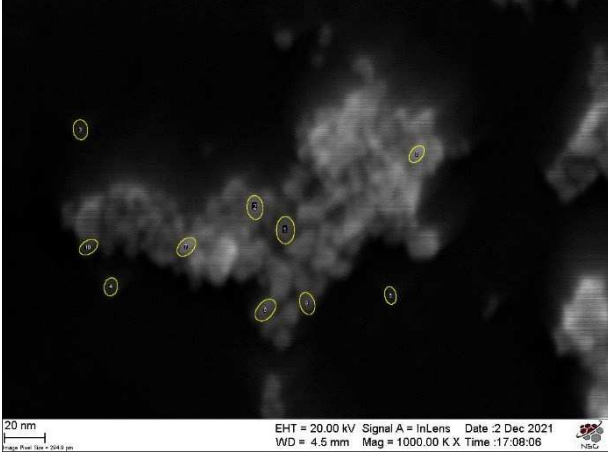
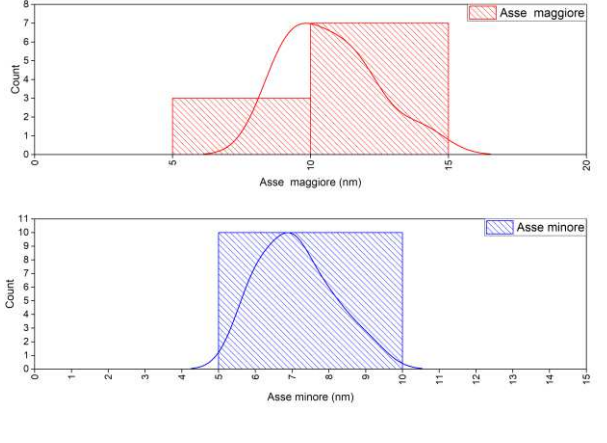
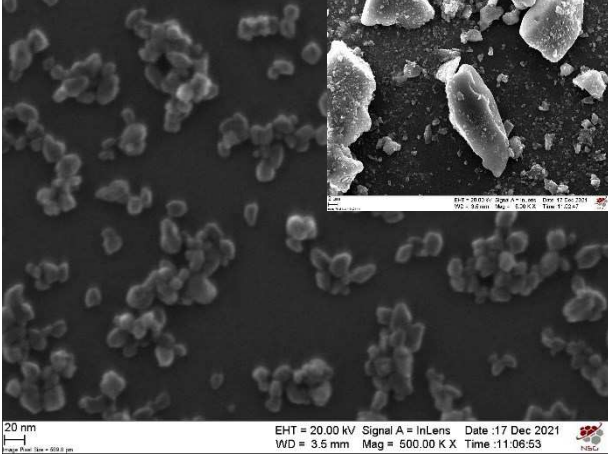
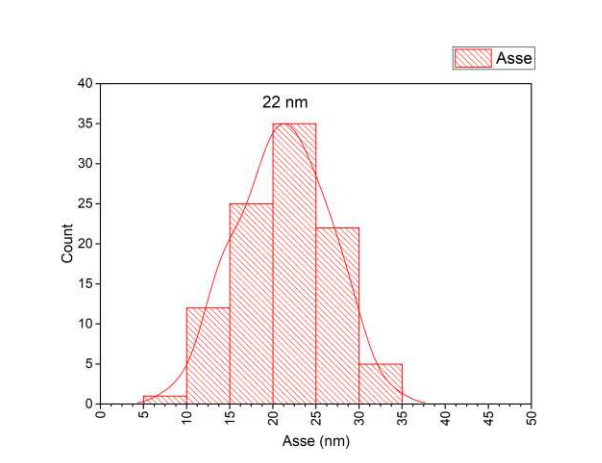
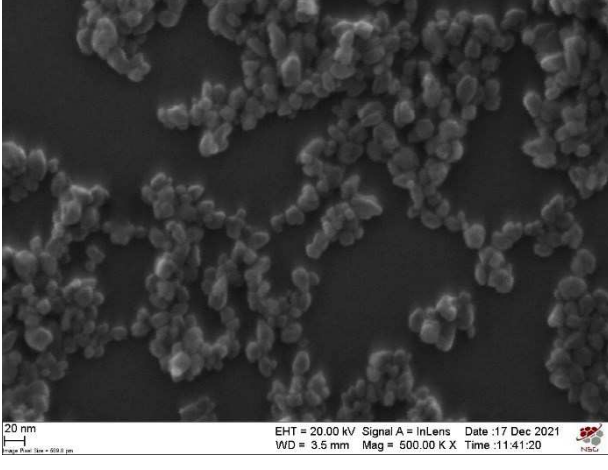
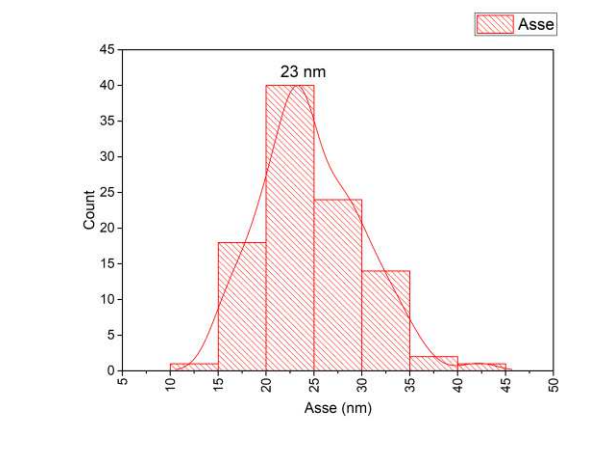


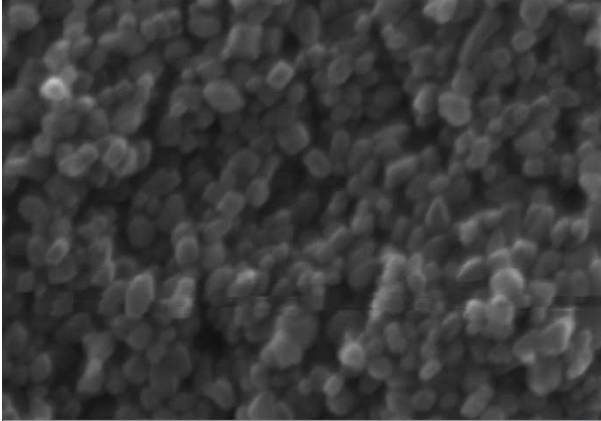
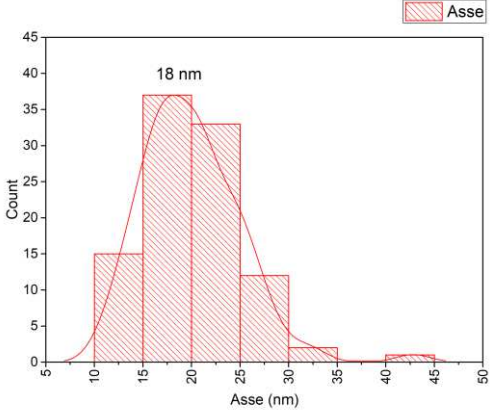
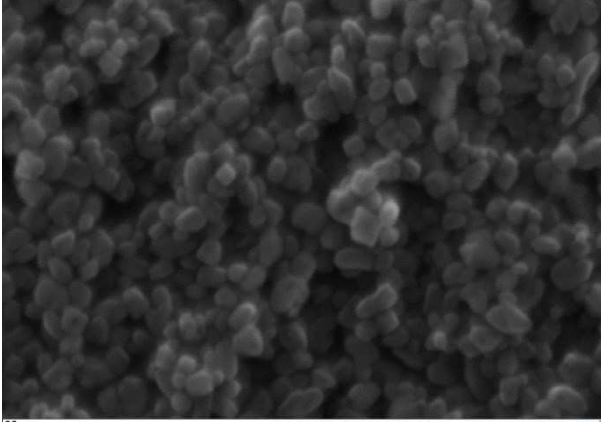
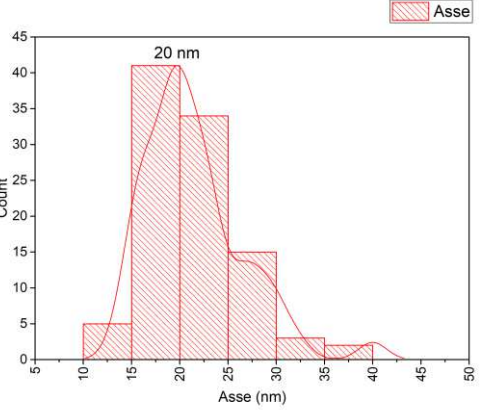
Figura 54: Diagrammi di correlazione per i campioni della sintesi acida con $TTIP:H_2O:HAc = 1:r:105$, che correlano il diametro dei cristalliti, l'intensità, la posizione e l'ampiezza del picco Raman $E_g(1)$, con il rapporto di idrolisi. I simboli vuoti rappresentano i dati dei campioni delle sintesi ripetute. La media di questi dati è rappresentata dal simbolo pieno. Nei grafici in basso l'ascissa è in scala logaritmica, per facilitare la lettura dei dati a bassi rapporti di idrolisi.

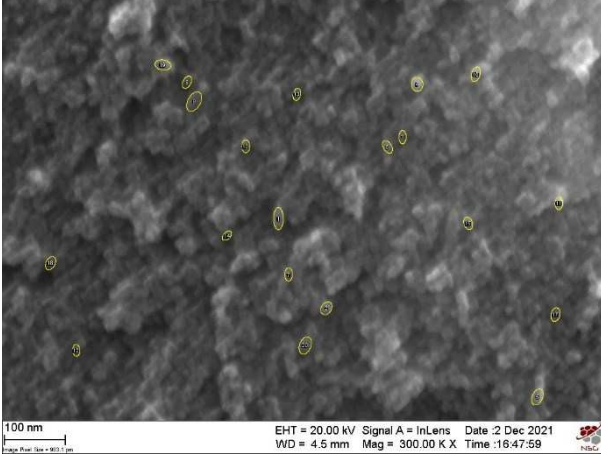
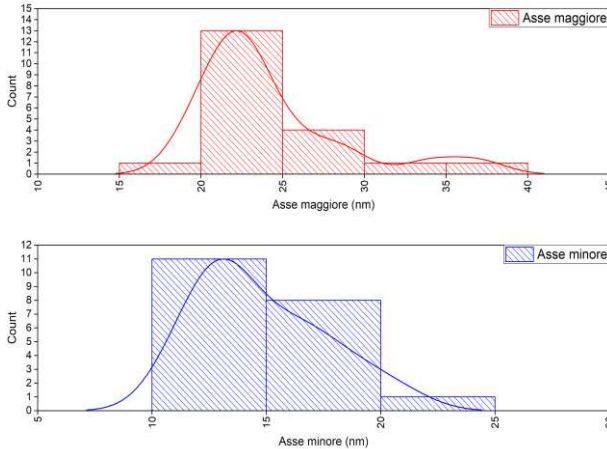
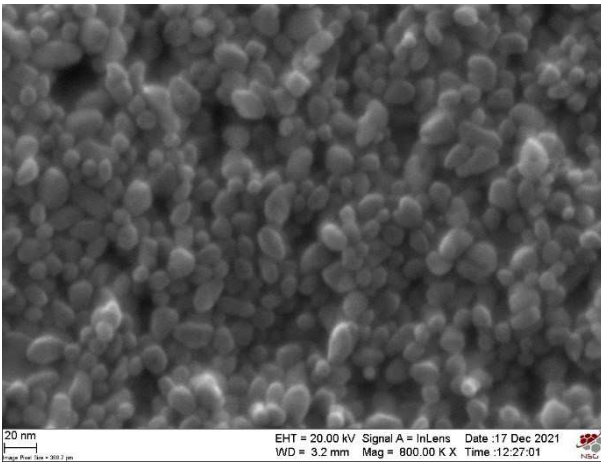
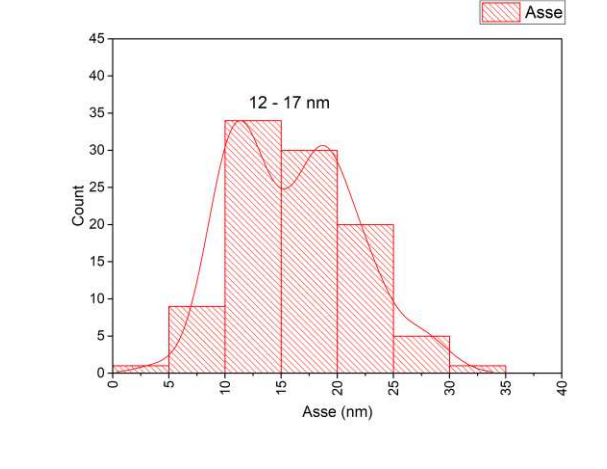
Le sintesi $r = 3.32$ e con $r = 16.6$ sono state ripetute in giorni diversi, due volte usando rapporti molari dei reagenti $TTIP:H_2O:HAc = 1:r:105$ e una volta usando rapporti molari $TTIP:H_2O:HAc = 1:r:210$; come riportato in tabelle 14 e 15, i diametri stimati dei cristalliti appaiono indipendenti dalla quantità di acido acetico usata durante la sintesi. Inoltre, sintesi uguali, ripetute in giorni diversi, generano anatasio con proprietà diverse; ciò indica una scarsa riproducibilità. Per sintesi fatte con le stesse quantità di acido, nello stesso giorno, (serie TP22.x) la dimensione dei cristalliti sembra non essere modulabile aumentando r . Sia lo *shift* che l'ampiezza del picco Raman $E_g(1)$ suggeriscono un decremento della dimensione dei cristalliti al diminuire di r , con la minima a $r = 3.74$; tuttavia, entrambe queste proprietà possono essere influenzate anche dalla presenza di difetti strutturali nel materiale, che potrebbero alterare i risultati. La modulabilità delle intensità del picco $E_g(1)$ si ha per bassi valori di r , fino a 3.74, dove state ottenute le intensità più elevate. Mediamente sono stati ottenuti cristalliti tra 10–25 nm, più piccoli rispetto a quelli ottenuti con la sintesi "Glicole". Sono riportate in "Tabella SEM acida" le immagini SEM più significative:

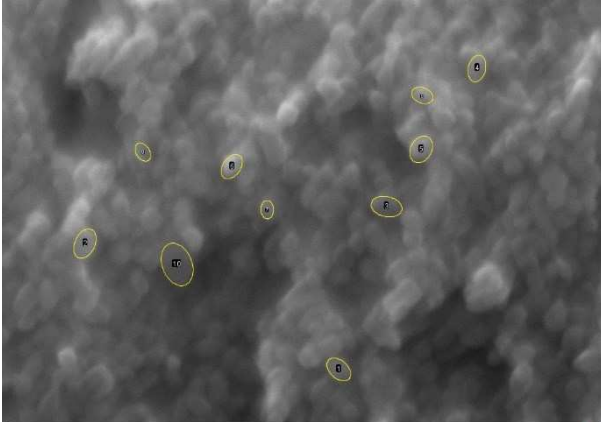
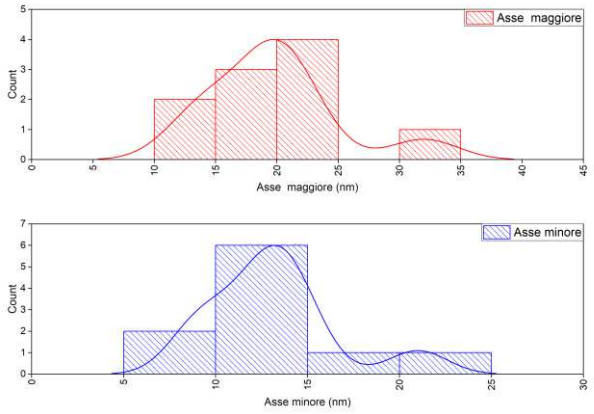
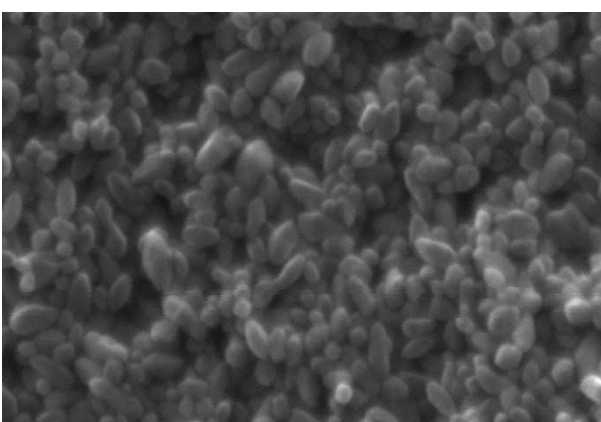
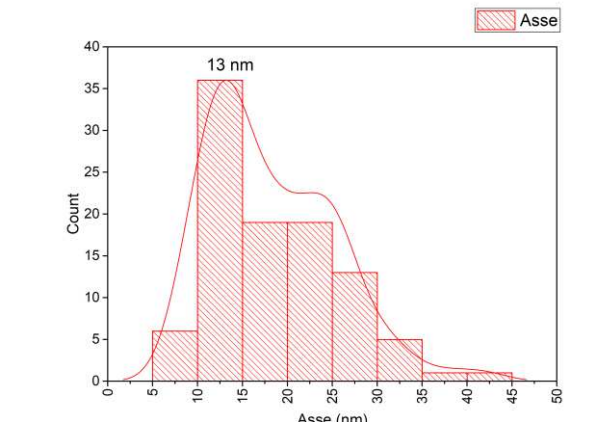
“Tabella SEM acida”	Rapporto di idrolisi	Immagine SEM	Distribuzione dimensionale assi
TP22.8	1.66		
TP22.10	3.32		

<p>TP22.7</p>	<p>4.15</p>		
<p>TP25.2</p>	<p>16.6</p>		

<p>TP22.5</p>	<p>41.5</p>		 <table border="1"> <caption>Particle Size Distribution Data for TP22.5 (41.5%)</caption> <thead> <tr> <th>Asse (nm)</th> <th>Count</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>5</td><td>0</td></tr> <tr><td>10</td><td>1</td></tr> <tr><td>15</td><td>12</td></tr> <tr><td>20</td><td>25</td></tr> <tr><td>22</td><td>35</td></tr> <tr><td>25</td><td>22</td></tr> <tr><td>30</td><td>5</td></tr> <tr><td>35</td><td>1</td></tr> <tr><td>40</td><td>0</td></tr> <tr><td>45</td><td>0</td></tr> <tr><td>50</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	Asse (nm)	Count	5	0	10	1	15	12	20	25	22	35	25	22	30	5	35	1	40	0	45	0	50	0
Asse (nm)	Count																										
5	0																										
10	1																										
15	12																										
20	25																										
22	35																										
25	22																										
30	5																										
35	1																										
40	0																										
45	0																										
50	0																										
<p>TP25.3</p>	<p>75</p>		 <table border="1"> <caption>Particle Size Distribution Data for TP25.3 (75%)</caption> <thead> <tr> <th>Asse (nm)</th> <th>Count</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>5</td><td>0</td></tr> <tr><td>10</td><td>1</td></tr> <tr><td>15</td><td>18</td></tr> <tr><td>20</td><td>40</td></tr> <tr><td>23</td><td>40</td></tr> <tr><td>25</td><td>24</td></tr> <tr><td>30</td><td>14</td></tr> <tr><td>35</td><td>2</td></tr> <tr><td>40</td><td>1</td></tr> <tr><td>45</td><td>1</td></tr> <tr><td>50</td><td>0</td></tr> </tbody> </table>	Asse (nm)	Count	5	0	10	1	15	18	20	40	23	40	25	24	30	14	35	2	40	1	45	1	50	0
Asse (nm)	Count																										
5	0																										
10	1																										
15	18																										
20	40																										
23	40																										
25	24																										
30	14																										
35	2																										
40	1																										
45	1																										
50	0																										

TP25.4	125	 <p>20 nm EHT = 20.00 kV Signal A = InLens Date :17 Dec 2021 WD = 3.6 mm Mag = 800.00 K X Time :11:55:35</p>	 <p>Asse</p> <p>18 nm</p>
TP25.5	150	 <p>20 nm EHT = 20.00 kV Signal A = InLens Date :17 Dec 2021 WD = 3.6 mm Mag = 800.00 K X Time :12:06:02</p>	 <p>Asse</p> <p>20 nm</p>

<p>TP25.6</p>	<p>225</p>		
<p>TP25.7</p>	<p>346</p>		

<p>TP25.8</p>	<p>708</p>	 <p>20 nm EHT = 20.00 kV Signal A = InLens Date :2 Dec 2021 WD = 4.3 mm Mag = 700.00 K X Time :17:29:51</p>	 <p>Asse maggiore (nm)</p> <p>Asse minore (nm)</p>
<p>TP25.9</p>	<p>1431</p>	 <p>20 nm EHT = 20.00 kV Signal A = InLens Date :17 Dec 2021 WD = 3.2 mm Mag = 800.00 K X Time :12:44:22</p>	 <p>Asse (nm)</p> <p>13 nm</p>

Nel caso di bassi rapporti di idrolisi (TP22.8 e TP22.10), si ottengono risultati simili, in termini di forma e dimensioni, a quelle della sintesi “con glicole”, costituite da strutture accresciute inglobando probabilmente particelle più piccole. Si vedano ad esempio le immagini SEM delle nanoparticelle di TP22.8, che hanno distribuzioni dimensionali molto ampie e che sulla superficie (ingrandimento dell’immagine di TP22.8) presentano rugosità di circa 20 nm, dimensione compatibile con quella dei cristalliti. Inoltre, in TP22.10 si notano strutture con ramificazioni laterali costituite da nanoparticelle fuse tra loro, e aggregati micrometrici (non mostrati in figura).

Per $r = 4.15$ (TP22.7), le NPs assumono un aspetto più sfaccettato ed hanno una distribuzione dimensionale più stretta e spostata a valori inferiori, con l’asse maggiore tra 100 e 250 nm (valore più frequente 200 nm) e l’asse minore tra 50 e 110 nm (più frequente 85 nm).

Per $r = 16,6$ (TP25.2) sono stati ottenuti aggregati micrometrici ed alcuni cluster di nanoparticelle isolate di forma allungata e dimensioni attorno ai 10-15 nm.

All’aumentare del rapporto di idrolisi, per $r > 16,6$ le immagini SEM mostrano la presenza di agglomerati micrometrici, assieme a nanoparticelle più disperse di forma sfaccettata e dimensioni compatibili con quelle stimate con l’analisi dei pattern XRD. Ad esempio, l’immagine del campione TP22.5, con un *inset* che rappresenta l’aggregato micrometrico, mostra nanoparticelle ben disperse, sfaccettate, di dimensione media 22 nm, compatibile con il suo limite inferiore, 12 nm, stimato con il metodo di Scherrer dal pattern XRD del campione.

Il controllo morfologico del materiale, nel caso della sintesi “acida”, sembra in funzione del rapporto di idrolisi, ovvero dalla composizione della soluzione reagente come visibile in figura 55:

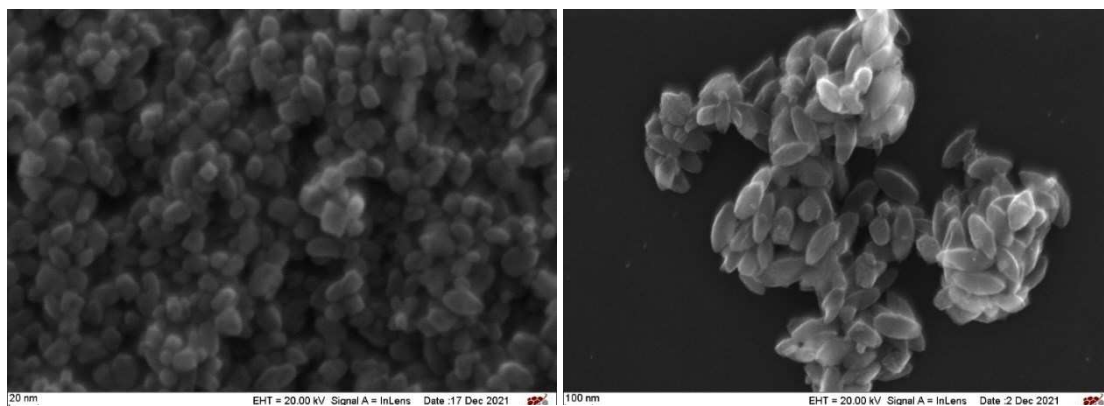


Figura 55: A sinistra TP25.5, bassa diluizione ($r=150$); a destra TP22.7, alta diluizione ($r = 4,15$).

A grandi diluizioni ($r \leq 4,15$) è favorita la formazione di nanoparticelle grandi; si ipotizza una nucleazione lenta, di pochi nuclei che accrescono con dimensioni diverse e inglobano altri nuclei, durante il trattamento idrotermale (vedi quanto detto di TP22.10, nel paragrafo 3.2.3). A diluizioni piccole (per es. $r=150$, TP25.5) si ottiene probabilmente una nucleazione veloce di numerosi nuclei, con distribuzione dimensionale stretta, seguita da un lento accrescimento durante la fase idrotermale; si ottengono morfologie sfaccettate. Aumentando ulteriormente il rapporto di idrolisi, si ottengono nanoparticelle di dimensione inferiore a 20 nm, più aggregate; si notano anche aggregati di dimensione micrometrica.

La dispersione delle NPs che si verifica nei materiali sintetizzati con basso r , viene favorita da solventi acidi: tracce di acido acetico, ancora presenti dopo la fase di centrifugazione e purificazione, potrebbero acidificare la sospensione acquosa di NPs preparata per la deposizione *drop casting* sul silicio, in fase di preparazione del campione per l'analisi SEM. Al contrario nelle sintesi con r maggiori, nelle quali il solvente acido è più diluito in acqua, tracce di acido sarebbero rimosse completamente durante la purificazione del materiale e non si avrebbe più l'effetto anti-aggregante.

La riproducibilità della sintesi "acida" è stata testata ripetendo le sintesi con rapporto di idrolisi r uguale a 3.32, perché mostrano il picco $E_g(1)$ più intenso della serie; il metodo è stato pensato sia per verificare la variabilità delle sintesi in giorni diversi, sia usando bombe idrotermali diverse nello stesso momento. I risultati delle caratterizzazioni Raman e XRD sono riportati in tabella 16.

Tabella 16: risultati della caratterizzazione XRD e Raman delle sintesi ripetute

#	Intensità $E_g(1)$ Raman	Posizione centro $E_g(1)$ Raman	FWHM $E_g(1)$ Raman	Diametro cristalliti (Scherrer)	NOTE
	[conteggi]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[nm]	
TP22.10	16535	146,97	16,61	13	GIORNO 1
TP25.1	17146	147,24	16,57	34	GIORNO 2
R1	8593	147,10	18,27	36	GIORNO 3
R2	10826	148,66	20,73	38	GIORNO 3
R3	11699	148,66	20,63	47	GIORNO 3
R4	10102	148,00	19,27	36	GIORNO 3
R5	13328	146,85	17,81	50	GIORNO 3
R6	8615	146,33	17,51	52	GIORNO 3

La caratterizzazione XRD, in figura 56, dimostra che le sintesi effettuate con le stesse condizioni, in giorni diversi e con bombe idrotermali diverse, portano alla formazione di anatasio.

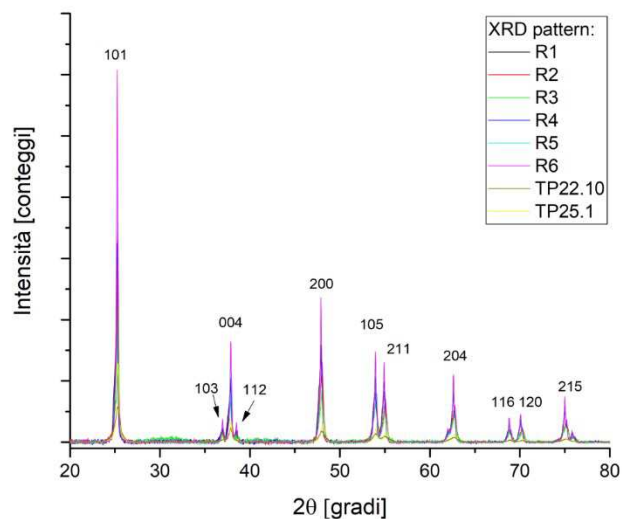


Figura 56: Diffratogrammi della serie di studio della ripetibilità

Per quanto riguarda le proprietà del segnale Raman, la loro variabilità sembra essere casuale e slegata dal giorno in cui è stata effettuata la sintesi.

La variabilità del diametro dei cristalliti della stessa sintesi fatta in giorni differenti è più alta della variabilità di sintesi ripetute in parallelo, al giorno 3. Tuttavia, il valore del diametro dei cristalliti, stimato con la formula di Scherrer, non ha significato reale, ma si riferisce alle dimensioni minime di un cristallita ideale sferico. Tale valore dipende dalla grandezza dei domini di diffusione coerente della radiazione X, e non tanto dal numero di tali domini. Quindi i cristalliti grandi contano di più di quelli piccoli nell'attribuzione del valore del diametro.

Si ipotizza che piccole variazioni di pressione autogena all'interno dei recipienti di teflon, causate da capacità diverse del recipiente o tenuta imperfetta del tappo, nonché errori di volume della micropipetta usata nel prelievo del TTIP, abbiano un effetto sensibile sulla crescita delle nanoparticelle durante la fase solvotermale.

4.1.3 Risultati della sintesi “Basica”

I campioni della sintesi “basica” (tabella 7, par. 3.1.4) sono stati caratterizzati al Raman e all’XRD ed hanno prodotto i risultati riportati in tabella 17.

Tabella 17: risultati delle sintesi basiche a pH 9.5 (tamponi con sale NH_4Cl)

#	r	Intensità corretta* $E_g(1)$ Raman	Posizione centro $E_g(1)$ Raman	FWHM $E_g(1)$ Raman	Diametro cristalliti (Scherrer)	NOTE
		[conteggi/mW]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[nm]	
TP26.7	16,6	61832	143,53	12,40	22	+ tr. brookite
TP26.8	41,5	55131	143,83	12,97	17	+ tr. brookite
TP26.9	75,0	80032	143,66	12,75	20	+ tr. brookite
TP21.1	128,7	26289	143,74	13,04	21	+ tr. brookite
TP21.2	164,9	30588	143,29	12,71	19	+ tr. brookite
TP21.3	225,3	38969	143,89	12,97	21	+ tr. brookite
TP21.4	345,9	36875	143,22	13,31	19	+ tr. brookite
TP21.5	707,9	33422	143,12	12,69	18	+ tr. brookite
TP21.6	1431,8	30091	143,26	13,51	18	+ amorfo

I pattern XRD, in figura 57, rivelano anche la presenza del segnale corrispondente al piano cristallino (121) a 30.8° corrispondente alla brookite⁸⁴; tuttavia in rapporto all’anatasio la quantità è trascurabile (0.04 – 0.07 %). Il pattern XRD di TP21.6 mostra la presenza di amorfo.

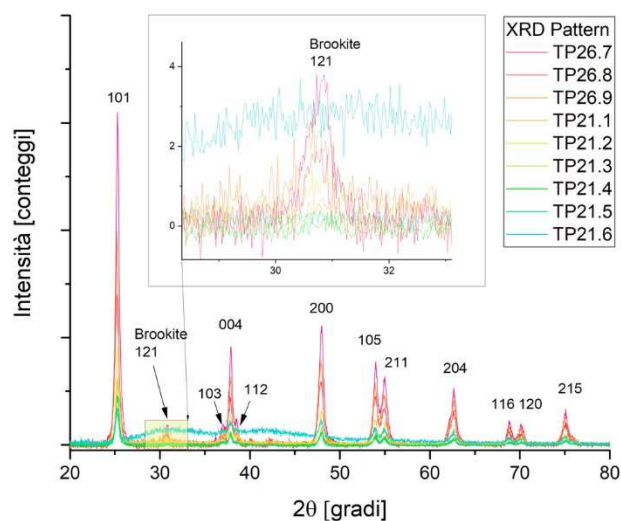


Figura 57: Diffratogrammi XRD dei campioni della sintesi “basica” con tampone NH_3/NH_4Cl

La presenza di brookite è confermata dallo spettro Raman, come mostrato ad esempio in figura 58, per il campione TP26.7, che presenta alcune delle bande caratteristiche⁸⁵ dei fononi A_{1g} a 246 e 323 cm^{-1} . La brookite ha modi Raman attivi a 127, 152, 194, 246, 324, 412, 545 e 640 cm^{-1} ; il più intenso a 152 cm^{-1} si sovrappone alla banda $E_g(1)$ dell'anatasio contribuendo all'allargamento del picco, quindi si ritiene che i dati FWHM della sintesi "basica" siano effetti da questo errore, in un modo non quantificabile.

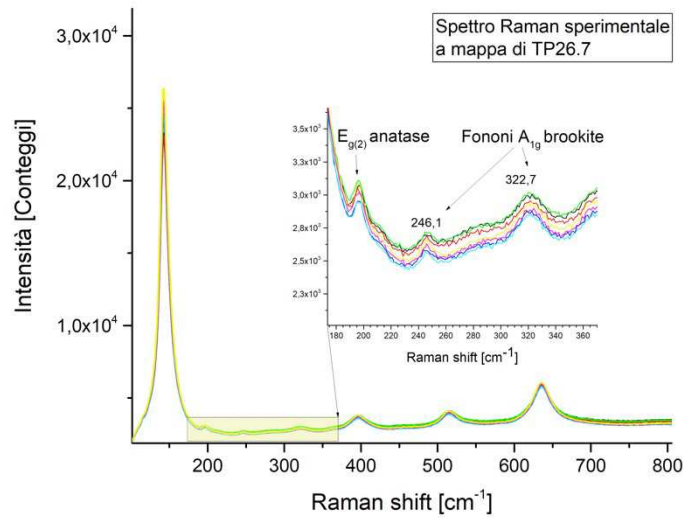


Figura 58: Spettro Raman sperimentale di TP26.7 con ingrandimento per mostrare i segnali della brookite

La presenza di tracce di brookite non influenza l'intensità del picco Raman $E_g(1)$ dell'anatasio, per cui non costituisce un problema ai fini della termometria.

I diagrammi di correlazione per la sintesi basica si trovano in figura 59

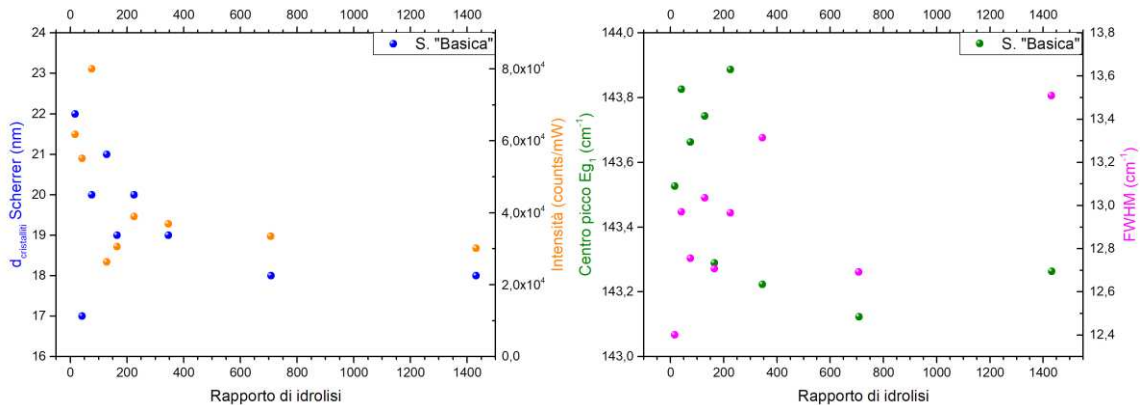


Figura 59: Diagrammi di correlazione per i campioni della sintesi basica, che correlano il diametro dei cristalliti, l'intensità, la posizione e l'ampiezza del picco Raman $E_g(1)$, con il rapporto di idrolisi.

In tutto l'intervallo di rapporti di idrolisi, la sintesi basica è quella che porta a risultati più costanti: la stima dimensionale dei cristalliti si attesta sempre attorno ai 20 nm. Per questa sintesi, le proprietà del segnale Raman variano poco al variare di r : la variazione massima della posizione del picco Eg(1) e della sua FWHM è rispettivamente di 0.6 cm^{-1} e 1.1 cm^{-1} . Le intensità del segnale sono mediamente inferiori, ma confrontabili, con quelle ottenute dalle altre sintesi; come si vede dai diagrammi in figura 60, i valori di intensità variano poco sia in funzione al diametro dei cristalliti, sia in tutto l'intervallo di variazione del rapporto di idrolisi.

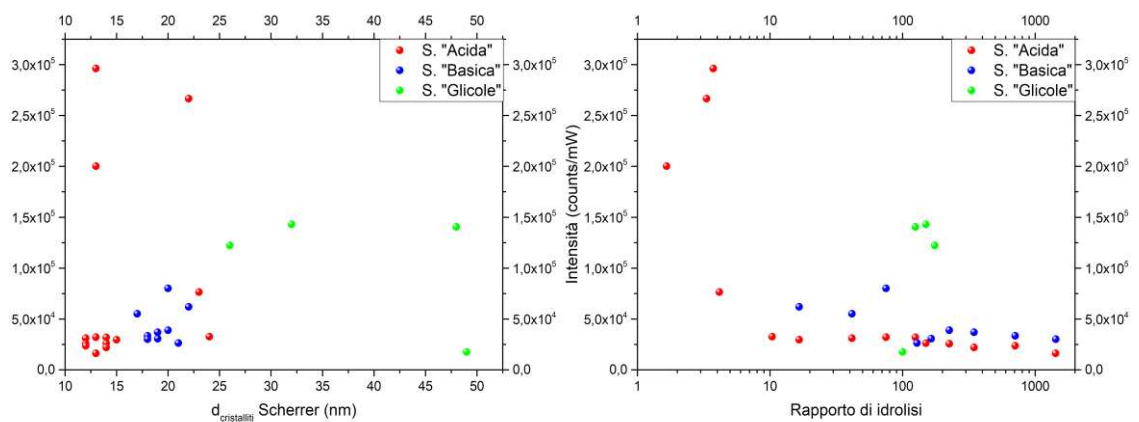
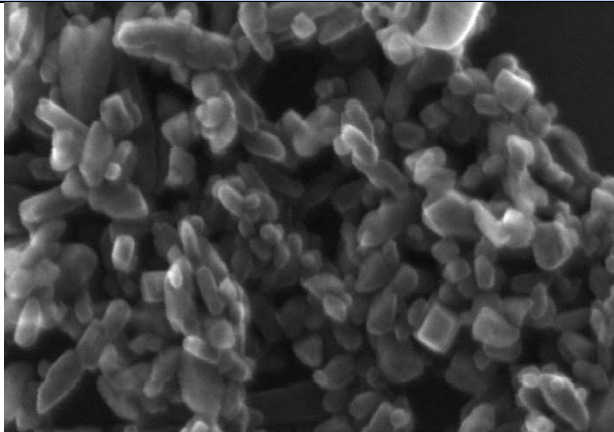
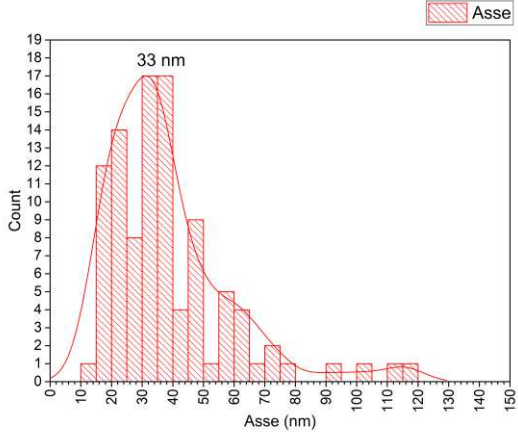
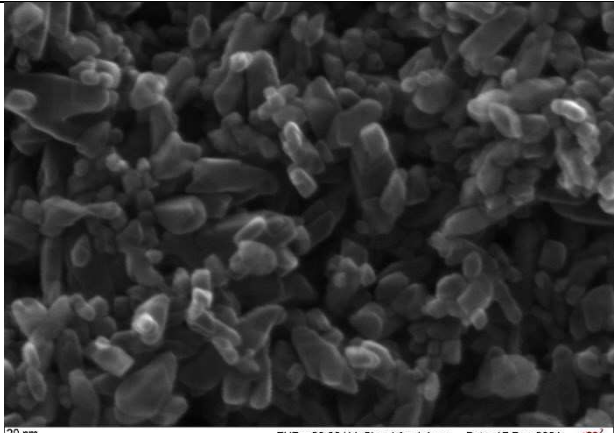
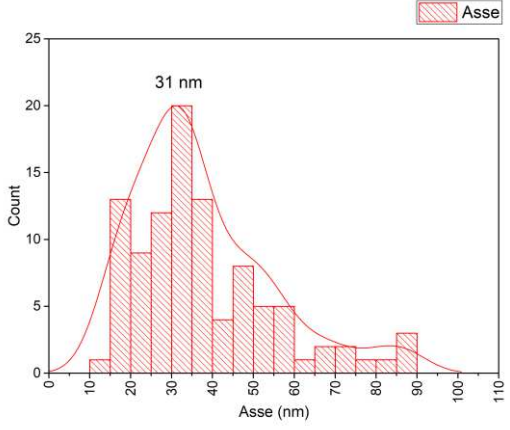
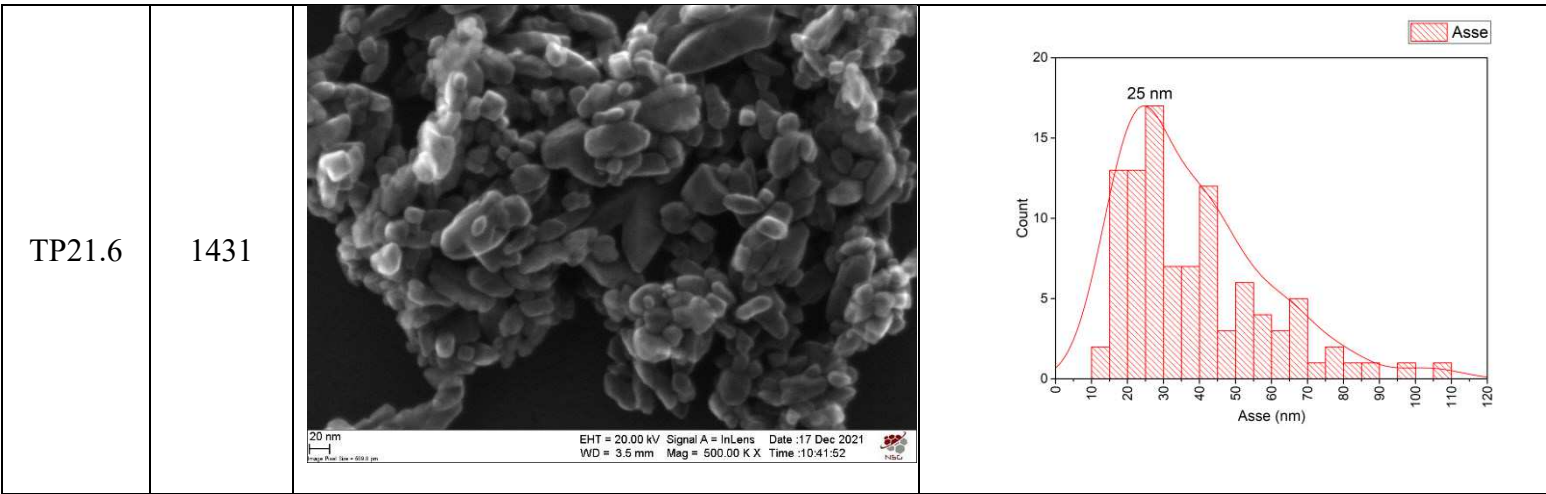


Figura 60: Diagrammi che correlano l'intensità del picco Raman con il diametro dei cristalliti e con il rapporto di idrolisi.

Le immagini SEM di tre campioni rappresentativi del materiale ottenuto con la sintesi basica, mostrano aggregati di nanoparticelle di forma sfaccettata e con una distribuzione dimensionale stretta centrata attorno a valori di 25 – 30 nm. La sintesi risente poco della variazione di rapporto di idrolisi.

“Tabella SEM basica”	Rapporto di idrolisi	Immagine SEM	Distribuzione dimensionale assi
TP21.1	129		
TP21.4	346		



Le caratterizzazioni dei campioni sintetizzati secondo quanto riportato nelle tabelle 8 e 9 (par. 3.1.4) sono rappresentate in *tabella 18*:

#	r	Intensità corretta* $E_g(1)$ Raman	Posizione centro $E_g(1)$ Raman	FWHM $E_g(1)$ Raman	Diametro cristalliti (Scherrer)	NOTE
		[conteggi/mW]	[cm^{-1}]	[cm^{-1}]	[nm]	
TP25C	225,2	46361	143,89	12,97	23	+ brookite
TP25S	225,2	32761	143,07	11,9	19	+ brookite
TP25T	225,2	1083587	143,78	12,46	50	anatasio + rutilo
TP25T1	225,2	257741	142,28	10,79	rutilo	anatasio + brookite + rutilo
TP25T2	150	903950	142,21	9,02	56	anatasio
TP20	21728,4	38647	142,73	10,07	23	anatasio

La variazione del sale di ammonio con anione Cl^- o SO_4^{2-} (campioni TP25C/TP25S), usato per produrre la soluzione tampone a pH 9.5, non altera il pattern XRD, del tutto simile a quello del campione TP21.3 con lo stesso rapporto di idrolisi.

L'assenza di soluzione tampone, con l'uso della base peptizzante TEAOH per ottenere pH 9.5 (campioni TP25T e TP25T1), produce una miscela di anatasio e rutilo. Infine, a r minore si ottiene solo anatasio (TP25T2), come si osserva dai pattern di diffrazione in figura 61:

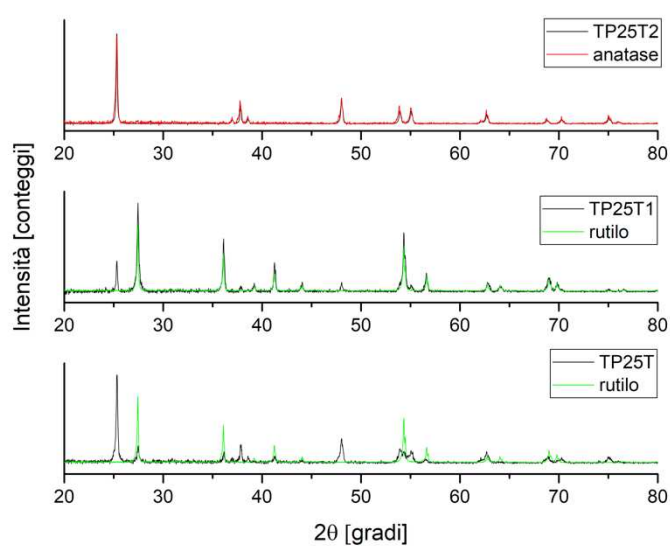


Figura 61: Diffratogrammi XRD delle sintesi TP25T, TP25T1 e TP25T2

Lo spettro Raman sperimentale di TP25T (figura 62) rivela inoltre le bande della brookite, mentre nella sintesi replica TP25T1 (figura 63) sono probabilmente coperte dalle bande del rutilo:

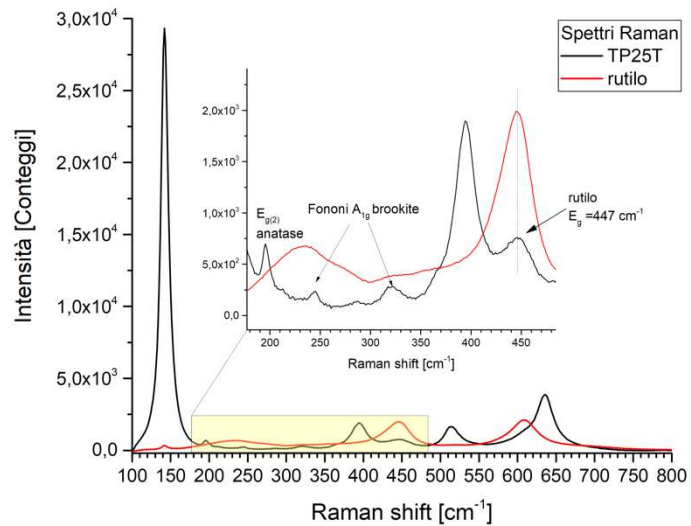


Figura 62: Spettro Raman sperimentale del campione TP25T; nell'ingrandimento si vedono picchi attribuibili all'anatase, al rutile e alla brookite

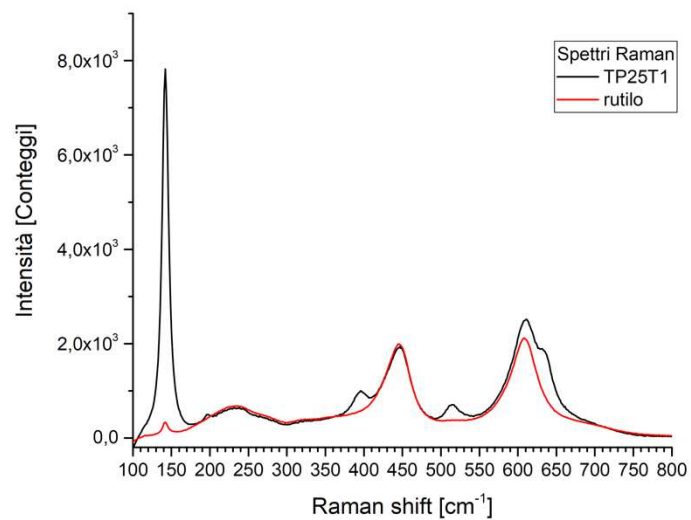


Figura 63: Spettro Raman sperimentale del campione TP25T; nell'ingrandimento si vedono picchi attribuibili all'anatase e al rutile

Infine, il campione TP20, sintetizzato in una soluzione acquosa di ammoniaca, in assenza di sali di ammonio e in ambiente non tamponato ha portato alla formazione di anatase.

4.2 Risultati della nanotermometria

La caratterizzazione Raman dei materiali, a temperatura ambiente, ha permesso di scegliere, per ogni sintesi effettuata, il o i campioni con il segnale del picco $E_g(1)$ più intenso e più omogeneo, da utilizzare in nanotermometria: TP9 per la sintesi “Glicole”, TP22.10 e TP25.1 per la sintesi “Acida”, TP21.3 e TP26.9 per la sintesi “Basica”. I dati relativi a questi materiali, testati in termometria, sono presentati in tabella 19.

Tabella 19: dati relativi alla calibrazione dei nanotermometri

#	Intensità \pm SD a 25°C	Temperatura termostato	$\langle I_{as}/I_s \rangle$	Sensibilità rel. %
	[conteggi]	[K]		[K ⁻¹]
TP9	180926 \pm 4591	293,2	0,492 \pm 0,003	0,254
		298,2	0,500 \pm 0,007	0,245
		303,2	0,500 \pm 0,006	0,240
		308,2	0,505 \pm 0,008	0,233
		313,2	0,511 \pm 0,003	0,226
		318,2	0,510 \pm 0,006	0,222
		323,2	0,519 \pm 0,003	0,214
TP21.3	38969 \pm 982	293,2	0,503 \pm 0,005	0,247
		298,2	0,500 \pm 0,002	0,243
		303,2	0,507 \pm 0,003	0,235
		308,2	0,511 \pm 0,002	0,228
		313,2	0,517 \pm 0,003	0,221
		318,2	0,523 \pm 0,003	0,214
		323,2	0,527 \pm 0,003	0,208
TP22.10	325368 \pm 8132	293,2	0,49 \pm 0,02	0,254
		298,2	0,482 \pm 0,004	0,254
		303,2	0,493 \pm 0,004	0,243
		308,2	0,496 \pm 0,001	0,237
		313,2	0,504 \pm 0,003	0,228
		318,2	0,508 \pm 0,001	0,222
		323,2	0,514 \pm 0,001	0,216
TP25.1	207889 \pm 5233	293,2	0,49 \pm 0,01	0,255
		298,2	0,491 \pm 0,003	0,249
		303,2	0,502 \pm 0,003	0,239
		308,2	0,503 \pm 0,006	0,234
		313,2	0,510 \pm 0,003	0,226
		318,2	0,511 \pm 0,001	0,221
		323,2	0,526 \pm 0,004	0,210
TP26.9	80032 \pm 9881	298,2	0,508 \pm 0,003	0,239
		303,2	0,514 \pm 0,003	0,231
		308,2	0,522 \pm 0,002	0,223
		313,2	0,526 \pm 0,001	0,217
		318,2	0,532 \pm 0,003	0,210
		323,2	0,540 \pm 0,002	0,203

Per ogni materiale selezionato, è riportata l'intensità del picco $E_g(1)$ Stokes alla temperatura di 25 °C, mediata su 10 posizioni del campione, normalizzata per la potenza del laser sul punto di focalizzazione. La deviazione standard di tale valore (SD) fornisce un'idea dell'omogeneità del segnale Raman del campione. Nelle ultime tre colonne in tabella 19, sono riportati i dati riguardanti la calibrazione dei termometri:

- la temperatura del materiale, che corrisponde a quella del termostato;
- il segnale $Q(T)$ legato alla temperatura locale del materiale, corrispondente al valore medio $\langle I_{aS}/I_S \rangle$ dei rapporti tra le intensità del picco $E_g(1)$ nei rami anti-Stokes e Stokes (3 + 3 spettri acquisiti alla data temperatura), con la sua semi-dispersione massima $\Delta Q(T)$;
- la sensibilità relativa, s_R , calcolata alla data temperatura.

Nel grafico in figura 64 sono riportati, per ogni materiale testato, i valori di $\Delta Q(T)$ (semi-dispersione massima) sulla determinazione di $\langle I_{aS}/I_S \rangle$, segnale legato alla temperatura locale del materiale, rispetto alla temperatura impostata al termostato.

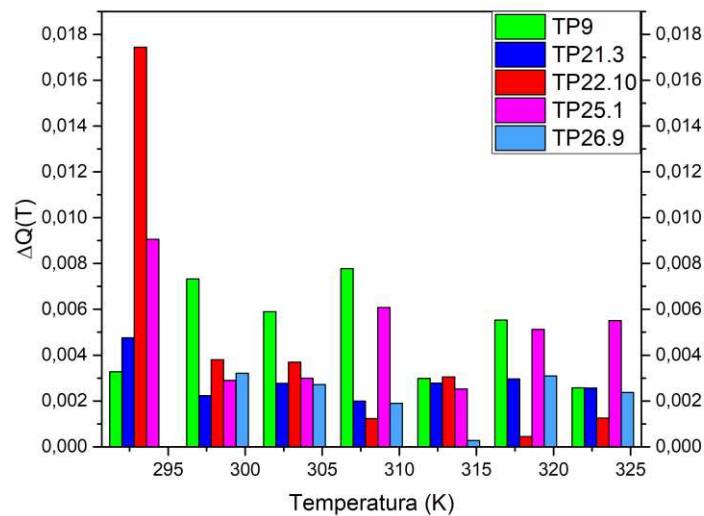


Figura 64: diagramma di confronto tra i diversi materiali, degli errori sulla determinazione di $\langle I_{aS}/I_S \rangle$, riportati nella penultima colonna in tabella 19, in funzione della temperatura impostata al termostato.

Alla temperatura di 293.2 K, l'errore ampio nella determinazione del segnale del nanotermometro è dovuto all'imperfetto mantenimento della temperatura impostata al termostato: per raggiungere tale temperatura, è richiesto un flusso di vapori di azoto liquido alla camera del termostato. Purtroppo, si verificava una perdita di azoto dal capillare che permette di raffreddare la cella e di controllarne finemente la temperatura;

quindi, tra una misura Raman e l'altra la temperatura incrementava di 0,1 K rispetto a quella impostata.

Come si vede dall'altezza delle barre nell'istogramma, questo inconveniente si è verificato soprattutto per i materiali TP22.10, TP25.1 e TP26.9 (di cui non è stato riportato il valore perché fuori scala). Nell'intervallo di temperature 298.2 – 323.2 K l'errore ricade sulla terza cifra decimale; per i materiali sintetizzati con la sintesi "Basica" è più piccolo ($\pm 0,003$) rispetto ai materiali sintetizzati con la sintesi "Acida" ($\pm 0,004$) e a quello sintetizzato con la sintesi "Glicole" ($\pm 0,008$).

Indipendentemente dal tipo di sintesi usata per produrre l'anatasio e dall'intensità del segnale Raman a 25 °C, si nota come in tutti i casi è stato possibile ottenere la relazione quasi-lineare (descritta dall'eq.ne 1) tra la temperatura di calibrazione e il rapporto di intensità aS/S , con un errore che ricade sulla 3^a cifra decimale di quest'ultimo, come riportato in tabella 19. La rappresentazione grafica delle curve di risposta dei nanotermometri testati, ottenute fittando i dati sperimentali con l'eq.ne 1, si trova in figura 65.

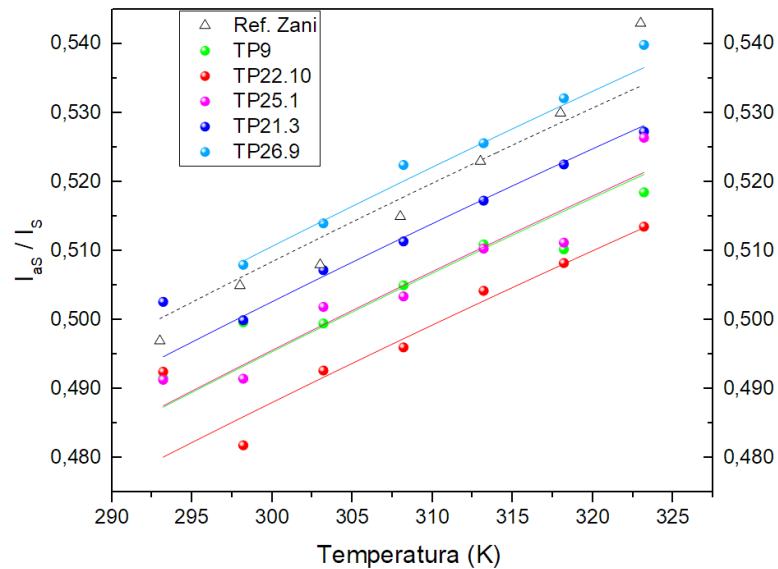


Figura 65: Curve di risposta dei nanotermometri Raman. Si confrontino i materiali sintetizzati con quello commerciale. Le barre di errore sono state omesse per semplificare la visione del grafico; gli errori sono comunque riportati nella penultima colonna in tabella 19 e sono rappresentati negli istogrammi in figura 64.

Alla temperatura di calibrazione più bassa, 293.2 K, alla quale la sensibilità risulta più alta, aumenta la dispersione dei dati. Il grafico in figura 65 mostra che le curve di

risposta dei materiali testati seguono lo stesso andamento crescente con la temperatura e che tale andamento è simile in tutti i casi.

La procedura di calibrazione dei nanotermometri, spiegata nel paragrafo 3.3, ha permesso di ottenere il valore delle costanti di calibrazione A , che sono riportati in tabella 20 assieme ad altre caratteristiche del materiale.

Tabella 20: confronto tra le caratteristiche dei nanotermometri

#	Raman shift $E_g(1)$ a 25 °C [cm^{-1}]	Costante strumentale A	R^2 fit	Dimensioni cristallita (Scherrer) [nm]	Dimensioni delle nanoparticelle [nm]
Titania comm ¹¹	143	$0,961 \pm 0,006$	0,95	56	~ 200
TP9	146,84	$0,957 \pm 0,002$	0,90	42	L:50-450 S:40-240
TP22.10	146,97	$0,9438 \pm 0,0005$	0,98	13	L:350-850 S:175-375
TP25.1	147,24	$0,960 \pm 0,002$	0,93	34	
TP21.3	143,89	$0,959 \pm 0,001$	0,96	21	Nanocubi ~ 30 nm
TP26.9	143,66	$0,9730 \pm 0,0004$	0,96	20	

I valori della costante strumentale (A) sono confrontabili con quello determinato per l'anatasio commerciale, nell'articolo di riferimento¹¹; la costante è stata calcolata usando il valore di Raman shift di $E_g(1)$ a 25 °C e sembra essere indipendente dalla dimensione delle nanoparticelle o da quella stimata dei cristalliti. Escludendo la temperatura di 293.2 K, tutti i materiali testati funzionano bene nell'intervallo di temperature 298.2 – 323.2 K e, ai fini della termometria Raman, hanno performance comparabili con l'anatasio commerciale. I valori di $Q(T)$ del riferimento sono stati riportati in figura 65 (triangoli aperti). Si conferma con questo lavoro che utilizzando la potenza del laser di 1 mW, a cui non si verifica auto riscaldamento del campione, per il modo $E_g(1)$ a Raman shift vicino a 143 cm^{-1} la costante di calibrazione assume

valori vicini al valore di riferimento. L'incertezza termica (paragrafo 2.2), mediata nell'intervallo di temperatura 298.2 – 323.2 K, è pari a 2 K per i termometri da sintesi “Basica” e per il TP22.10 (sintesi “Acida”); pari a 3 K per TP25.1 (sintesi “Acida”); pari a 4 K per TP9 (sintesi “Glicole”).

Per i diversi nanotermometri sintetizzati, è stato calcolato l'errore relativo percentuale nella determinazione della temperatura, dato dalla formula:

$$err \% = \frac{|T_{misurata} - T_{reale}|}{T_{reale}} \cdot 100$$

Dove $T_{misurata}$ è quella ricavata dal segnale del nanotermometro mentre T_{reale} è quella data dal termostato alle diverse temperature di calibrazione.

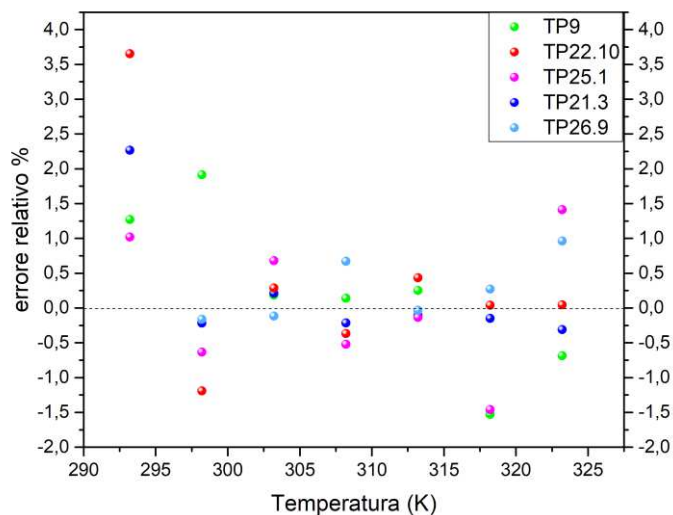


Figura 65: diagramma di confronto tra i diversi materiali, degli errori relativi percentuali dei nanotermometri, in funzione della temperatura impostata al termostato. La linea guida tratteggiata identifica un errore nullo.

L'analisi dell'errore relativo in funzione della temperatura (in figura 66) conferma che nell'intervallo 298.2 – 323.2 K, i termometri da sintesi “Basica” TP21.3 e TP26.9, assieme a TP22.10 (sintesi “Acida”), hanno maggiore precisione nella rivelazione della temperatura locale.

6. Conclusioni

Il Progetto di tesi è consistito nella sintesi di nanoparticelle di anatasio di dimensioni modulabili nell'intervallo tra le decine e le centinaia di nanometri, da utilizzare come materiali Raman attivi per la determinazione della temperatura locale. Il controllo sulla dimensione, sulla morfologia e sulle proprietà ottiche è stato ottenuto attraverso sintesi di tipo *bottom-up*. È stato adottato un metodo *green*, sostenibile sia dal punto di vista energetico sia dal punto di vista della tossicità e pericolosità dei reagenti e dei sottoprodotti. Il precursore della titania, scelto seguendo questi criteri, è stato il titanio tetraisopropossido, reagente molto reattivo rispetto all'idrolisi e poco tossico. I materiali sono stati sintetizzati mediante un processo sol-gel combinato con un trattamento idrotermale, seguendo tre diverse sintesi alternative: utilizzando come solvente una miscela di glicole etilenico e acqua, con il tetraetilammonio idrossido come peptizzante; oppure, utilizzando una soluzione acquosa di acido acetico, che funziona da catalizzatore; in alternativa, utilizzando una soluzione ammoniacale a pH 9.5 tamponato. Per promuovere la sintesi del polimorfo anatasio, sono stati testati inizialmente i parametri sperimentali come il tempo, la temperatura e il livello di riempimento del reattore durante il trattamento idrotermale; questi sono stati successivamente mantenuti costanti in tutte e tre le sintesi, mentre sono stati a questo punto variati i reagenti e i rapporti di idrolisi. È stato osservato in particolare che il valore del rapporto di idrolisi, r , influenza le caratteristiche strutturali, quali la dimensione e la morfologia delle nanoparticelle di ossido di titanio ottenute e anche quelle ottiche, in particolare l'intensità del segnale Raman. È stato individuato un ampio intervallo di valori di r entro il quale confrontare queste caratteristiche. È stato verificato che la sintesi "Glicole" produce nanoparticelle di anatasio, come unico polimorfo, in un intervallo di r più ristretto, e con bassa riproducibilità delle caratteristiche ottiche e morfologiche. La sintesi "Acida" consente di ottenere anatasio in tutto l'intervallo di r sondato, in alcuni casi insieme a una componente amorfa, evidenziata dai pattern XRD. Le proprietà ottiche Raman dell'anatasio, per questa sintesi, sono più modulabili nella regione a bassi valori di r . In particolare le intensità del segnale Raman corrispondente al modo vibrazionale $E_g(1)$ dell'anatasio, sono risultate le più elevate rispetto a quelle dei materiali sintetizzati con le sintesi "Glicole" e "Basica". La sintesi "Basica" è quella che risente meno della scelta del rapporto di

idrolisi. Infatti, in tutto l'intervallo di variazione di r , sia le proprietà del segnale Raman, sia la dimensione stimata dei cristalliti, cambiano poco. Le intensità del segnale Raman $E_g(1)$ sono inferiori, ma confrontabili, a quelle ottenute dalle altre sintesi. A pH 9.5, mantenuto costante durante la sintesi attraverso un tampone ammoniacale con cloruro di ammonio, si nota la formazione di una percentuale trascurabile di brookite, oltre all'anatasio; questo suggerisce che durante il trattamento idrotermale avvenga la transizione da brookite ad anatasio, come è stato descritto in letteratura. Ai fini della termometria, la presenza di brookite è comunque ininfluenza. Caratterizzando i materiali attraverso la microscopia elettronica a scansione, si osserva che con la sintesi "Glicole" si ottengono nanoparticelle di forma ellissoidale, con una vasta distribuzione dimensionale; con la sintesi "Acida", la morfologia e dimensione sono maggiormente modulabili regolando il rapporto di idrolisi; con la sintesi "Basica", all'interno del range di variabilità del rapporto di idrolisi, si sono ottenuti nanostrutture di morfologia sfaccettata e di dimensione costante.

La dimensione media dei cristalliti è stata stimata tramite la formula di Scherrer, a partire dall'allargamento del riflesso (101) nel pattern di diffrazione XRD dell'anatasio; da questa stima dimensionale si vede che i materiali sintetizzati con la sintesi "Basica" sono costituiti da cristalliti più piccoli, intorno ai 20 nm. Questa dimensione rispecchia ciò che si osserva dalle immagini SEM: per questa sintesi la scelta del rapporto di idrolisi sembra influire poco sulle dimensioni e sulla morfologia nanoparticellare, perciò è una sintesi più ripetibile. La sintesi "Glicole" fornisce anatasio con cristalliti di dimensione stimata più elevata. La sintesi acida sembra fornire un controllo sulla morfologia delle nanoparticelle, ma non sulle dimensioni dei cristalliti. La caratterizzazione delle proprietà ottiche attraverso la spettroscopia Raman ha reso possibile individuare, all'interno di una determinata sintesi, i materiali con miglior rapporto segnale/rumore del picco $E_g(1)$ caratteristico dell'anatasio. Tale segnale subisce variazioni nel Raman shift e nell'ampiezza a metà altezza, che secondo la letteratura sono riconducibili alle dimensioni dei cristalliti e alla presenza di difetti reticolari di tipo composizionale o derivanti da stress meccanici o termici. Una possibilità per poter fare nanotermometria è quella di monitorare la variazione di Raman shift e ampiezza a metà altezza con la temperatura, cioè verificare la variazione del reticolo cristallino del materiale in risposta all'effetto di stress termici sulla struttura. Tuttavia, l'uso del setup strumentale con triplo spettrografo (disponibile per

il gruppo di ricerca) ha permesso di registrare i rami Stokes e anti-Stokes dello spettro Raman, rendendo più agevole effettuare la nanotermometria Raman attraverso la misura del rapporto di intensità aS/S di un picco in funzione della temperatura: è stato possibile calibrare il termometro Raman a diverse temperature termostate tra 293.2 e 323.2 K, per ottenere la costante di calibrazione, che permette di individuare temperature incognite. A questo scopo, sono stati testati i materiali con più alta intensità del picco Raman per tutte e tre le sintesi. La costante di calibrazione calcolata a 514.5 nm è in tutti i casi confrontabile con quella determinata per una polvere di anatasio commerciale descritta in letteratura. Le prestazioni del nanotermometro sono quindi confrontabili, come mostrato sia dall'andamento del segnale in funzione della temperatura che dal valore dell'errore relativo ottenuto nella determinazione della temperatura, alle diverse temperature di calibrazione. Le prestazioni migliori, in termini di minor errore, sono state ottenute con le nanoparticelle sintetizzate tramite la sintesi "Basica". Allo scopo di utilizzare queste nanostrutture in sistemi biologici, ad esempio all'interno di cellule, è preferibile una distribuzione dimensionale stretta e centrata a dimensioni sotto i 25 nm. Il nanomateriale che meglio soddisfa questi requisiti è stato sintetizzato mediante la sintesi basica, la quale è risultata essere anche la più riproducibile, risentendo di meno della variazione delle condizioni di reazione. Il naturale proseguimento di questo lavoro provvederà a studiare le performance in nanotermometria delle nanoparticelle sintetizzate, non sotto forma di polvere pressata su pastiglie di KBr, ma direttamente in sospensione acquosa. Le prove preliminari mostrano in tal senso risultati incoraggianti: il segnale Raman della sospensione colloidale è abbastanza elevato da poter essere registrato anche a potenza attenuata. A tal proposito sarà importante garantire la dispersione delle nanoparticelle, attraverso barriera elettrostatica (pH dipendente): sotto questo aspetto, le nanoparticelle sintetizzate a pH acido o basico sono risultate meno aggregate, quindi maggiormente disperdibili. Un altro metodo consiste nella stabilizzazione sterica funzionalizzando le superfici nanoparticellari con endioli, in particolare il catecolo^{86,87}. In conclusione, buone prospettive, in futuro, si riservano all'uso di queste nanoparticelle nello studio *in vitro* e/o *in vivo* della temperatura locale all'interno di tessuti viventi, per studiare il metabolismo cellulare, con una buona risoluzione termica e un'ottima risoluzione spaziale.

Appendice A: Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica ottica che misura la lunghezza d'onda e l'intensità della radiazione elettromagnetica diffusa anelasticamente da un campione, costituito da molecole o da cristalli. La radiazione incidente può avere frequenza ν_0 nel campo dell'UV (lavorando in condizioni di risonanza con stati elettronici eccitati), del visibile o del vicino IR. Solitamente si utilizza una sorgente monocromatica laser, nel caso del mio lavoro un laser verde di lunghezza d'onda 514,5 nm. Le informazioni sugli stati vibrazionali o rotazionali delle molecole si ricavano grazie all'effetto Raman, dal cognome del fisico indiano che nel 1930 notò con i suoi occhi (il rivelatore) la diffusione anelastica della luce del sole (la sorgente). Lo *scattering* (diffusione) viene comunemente classificato in elastico "di Rayleigh" se non c'è variazione di energia tra radiazione incidente e diffusa, o anelastico se l'energia della radiazione diffusa è più alta di quella incidente (*scattering* anti-Stokes) o più bassa (*scattering* Stokes) come visibile in figura 67:

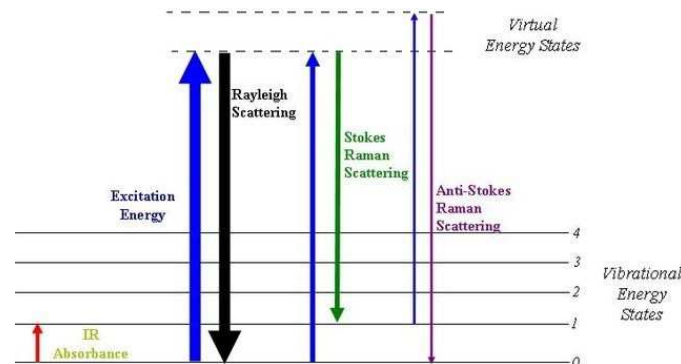


Figura 66: Diagramma rappresentativo dei diversi fenomeni di scattering. Immagine tratta da appunti personali.

La radiazione incidente di energia $E = h\nu_0$ (freccia ascendente blu, spessa) eccita lo stato vibrazionale fondamentale della molecola ad uno stato virtuale (livelli tratteggiati), che ha energia intermedia tra quella dello stato elettronico fondamentale e quella del primo stato elettronico eccitato. Nell'evento Rayleigh la diseccitazione ripristina lo stato iniziale, infatti $\Delta E = h\nu_0 - h\nu_R = 0$ e si può considerare Raman shift "zero"; nell'evento Stokes la diseccitazione avviene al livello vibrazionale eccitato di energia E_1 e la radiazione diffusa ha energia $h\nu_0 - h\nu_m$ (*redshift*), dove $h\nu_m$ corrisponde alla freccia rossa in figura. Nell'evento anti-Stokes avviene una transizione a partire dal primo livello vibrazionale eccitato dello stato elettronico

fondamentale e la diseccitazione porta al livello fondamentale E_0 , quindi, la radiazione diffusa ha energia $h\nu_0 + h\nu_m$ (*blueshift*).

I parametri che si misurano sono le frequenze della radiazione diffusa anelasticamente e la sua intensità, che viene riportata in funzione del Raman shift $\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_m$ [cm^{-1}], dove $\tilde{\nu}_0$ è il numero d'onda della radiazione incidente e $\tilde{\nu}_m$ quello della radiazione diffusa. Nel vuoto, il numero d'onda (onde/cm) è reciproco della lunghezza d'onda. Il Raman shift identifica specifici modi vibrazionali Raman attivi di molecole o di cristalli (fononi). Quando la diffusione avviene da parte di materiali cristallini, si considerano i fononi, vibrazioni collettive degli atomi del reticolo cristallino: sono “onde” sistematiche e ripetitive, sequenze di movimenti sincronizzati atomici, longitudinali, trasversali o combinati rispetto alla direzione della propagazione dell’“onda”.

Se si considera la diffusione da parte di una molecola, lo stato virtuale eccitato si genera perché la radiazione incidente di frequenza $\omega_0 = 2\pi\nu_0$ perturba la distribuzione della densità elettronica attorno ai nuclei della molecola, che reagisce alla perturbazione sviluppando un momento di dipolo indotto $\vec{\mu}_{ind}(t)$ oscillante nel tempo, proporzionale alla sua polarizzabilità $\alpha(\omega)$.

$\vec{\mu}_{ind}(t)$ oscilla a frequenze vicine a quella del campo elettrico della radiazione incidente $\vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$, e diventa sorgente della radiazione diffusa:

$$\vec{\mu}_{ind}(t) = \alpha(\omega) \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$$

Il campo elettrico e il momento di dipolo indotto sono vettori, quindi l'orientazione della molecola rispetto al campo elettrico influenza la polarizzabilità, che è un tensore 3x3 e dipende dalla posizione di elettroni e nuclei.

La polarizzabilità fluttua nel tempo a causa delle vibrazioni molecolari, che spostano i nuclei dalle posizioni di equilibrio ($x=0$). La dipendenza di ogni componente del tensore da ogni coordinata normale di vibrazione $Q_m(t) = Q_{m,0} \cos(\omega_m t)$, oscillante alla frequenza del modo vibrazionale m , è espressa dall'espansione in serie di Taylor:

$$\alpha(Q_m) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m}\right)_0 \cdot Q_m(t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q_m^2}\right)_0 \cdot Q_m^2(t) + \dots$$

Troncando lo sviluppo della serie al secondo termine, è esplicito che la polarizzabilità varia nel tempo, se la sua derivata prima rispetto alla coordinata $Q_m(t)$, calcolata attorno alla posizione di equilibrio $x=0$, non è nulla.

$$\alpha(t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m} \right)_0 \cdot Q_{m,0} \cos(\omega_m t)$$

α_0 corrisponde alla polarizzabilità a nuclei “fermi” sulle posizioni di equilibrio.

Allora si ha:

$$\vec{\mu}_{ind}(t) = \alpha(t) \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m} \right)_0 \cdot Q_{m,0} \cos(\omega_m t) \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t)$$

Usando la relazione trigonometrica $\cos(\alpha) \cdot \cos(\beta) = \frac{1}{2} \cos(\alpha - \beta) + \frac{1}{2} \cos(\alpha + \beta)$ si ricava:

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{ind}(t) = \alpha_0 \cdot \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m} \right)_0 \cdot Q_{m,0} \cdot \\ \cdot \vec{E}_0 [\cos((\omega_0 - \omega_m)t) + \cos((\omega_0 + \omega_m)t)] \end{aligned}$$

Cioè, il momento di dipolo indotto oscilla alla frequenza della luce incidente (ω_0) e a quelle della radiazione Stokes ($\omega_0 - \omega_m$) e anti-Stokes ($\omega_0 + \omega_m$), legate alle vibrazioni Raman attive dei modi normali della molecola. Qualsiasi molecola ha una polarizzabilità α_0 e quindi diffonde la luce in modo elastico, ma solo quando la polarizzabilità varia seguito della vibrazione lungo una coordinata normale Q_m , $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m} \right)_0 \neq 0$, avviene diffusione anelastica.

I modi vibrazionali Raman attivi sono quelli total-simmetrici, come nell'esempio semplice dello stretching simmetrico della molecola CO_2 . Nei cristalli, i fononi dipendono dalla simmetria della cella cristallina.

Risulta, dalla meccanica classica, che dal modulo quadro della polarizzabilità dipende la sezione d'urto di diffusione Raman differenziale, che indica la probabilità della diffusione Raman:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} = \text{cost } \omega_0^4 |\alpha(\omega)|^2$$

La quale, integrata in tutto l'angolo solido $\Omega = 4\pi$ dà la sezione d'urto Raman σ , che ha le dimensioni di un'area [cm²].

In meccanica quantistica la polarizzabilità è espressa in prossimità di una transizione elettronica dallo stato fondamentale g allo stato eccitato e , dall'operatore:

$$\hat{\alpha}(\omega) \propto |\langle e | \hat{\mu} | g \rangle|^2$$

Da cui deriva che la sezione d'urto Raman è

$$\sigma \propto |\hat{\alpha}(\omega)|^2 \propto |\langle e | \hat{\mu} | g \rangle|^4$$

La potenza irradiata dallo scattering dipende dalla sezione d'urto e dall'irradianza del laser sul campione: $P(\omega) = \sigma I_0(\omega)$ [W]

L'intensità dello scattering Raman è direttamente proporzionale all'intensità della radiazione sorgente, dipende da λ^4 , dalla concentrazione (o dal numero) di centri di diffusione e dalle proprietà diffusive del campione (ad es. polarizzabilità, simmetria, distribuzione di popolazione tra i livelli vibrazionali ad una data temperatura).

Mentre l'intensità Rayleigh è proporzionale a: $\alpha_0^2 \omega_0^4$

quella Stokes dipende da: $\frac{1}{4} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m} \right)_0^2 \cdot Q_{m,0}^2 (\omega_0 - \omega_m)^4$

e quella anti-Stokes da: $\frac{1}{4} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q_m} \right)_0^2 \cdot Q_{m,0}^2 (\omega_0 + \omega_m)^4$

La popolazione n effettiva del fonone segue la distribuzione di Bose-Einstein¹³

$$n = \frac{1}{e^{\frac{h\nu_m}{k_B T}} - 1}$$

che dipende dall'energia del fonone ($h\nu_m$) e dall'energia termica ($k_B T$). A temperatura ambiente $k_B T \approx 200$ cm⁻¹, quindi per fononi con energie più grandi di tale valore, si ha $n \ll 1$ ed è prevalentemente popolato lo stato fondamentale.

L'evento anti-Stokes ha intensità proporzionale alla popolazione del fonone esistente $I_{aS} \propto n$, mentre quello Stokes è proporzionale a $I_S \propto n + 1$, la popolazione del fonone esistente più il fotone diffuso¹³. Il rapporto tra le intensità delle diffusioni è quindi:

$$\frac{I_{aS}}{I_S} = C \frac{n}{n+1} = C e^{-\frac{h\nu_m}{k_B T}}$$

dove C dipende dalle proprietà ottiche del materiale e dal setup strumentale^{12,13,88}.

Analoghe considerazioni si possono fare sulla base del rapporto tra le popolazioni all'equilibrio degli stati vibrazionali fondamentale e primo eccitato, di uno *scatterer*. La popolazione N_i dello stato vibrazionale i -esimo, di un oscillatore con livelli di energia quantizzati $E_i = h \nu_i$ è tanto minore, quanto più alto è il livello di energia. Considerando un sistema all'equilibrio termico, costituito da un numero grande (N) di atomi, che popolano due stati con $E_1 > E_0$, la distribuzione della popolazione negli stati dipende dalla differenza di energia tra i due livelli vibrazionali (ΔE_{1-0}) e dalla temperatura (T):

$$\frac{N_0}{N_1} = \frac{g_0 e^{-\frac{E_0}{k_B T}}}{g_1 e^{-\frac{E_1}{k_B T}}} = e^{-\frac{\Delta E_{1-0}}{k_B T}} = e^{-\frac{h\nu_m}{k_B T}}$$

dove si è assunto che non vi sia degenerazione, $g_0 = g_1 = 1$.

La transizione anti-Stokes origina dal fonone nel livello vibrazionale 1° eccitato ed ha probabilità di avvenimento proporzionale alla popolazione N_1 . Per tale motivo, il rapporto tra le intensità di scattering anti-Stokes e Stokes diminuisce all'incrementare del Raman shift del fonone considerato, mentre aumenta all'aumentare della temperatura. Queste relazioni sono sfruttate nella termometria Raman, spiegata nel paragrafo 2.4.1.

Appendice B: Diffrazione dei raggi X

La diffrazione a raggi X è una tecnica non distruttiva, usata per la caratterizzazione quantitativa e qualitativa delle fasi cristalline che sono presenti nei campioni solidi e nelle polveri. Il fascio incidente (*beam in*) è costituito da raggi X poiché le loro lunghezze d'onda sono dello stesso ordine di grandezza delle distanze interatomiche e, penetrando in profondità grazie al loro basso coefficiente di assorbimento, generano fenomeni di diffrazione che forniscono informazioni riguardanti la natura e le posizioni degli atomi nel cristallo.⁸⁹ Quando un atomo viene raggiunto dai raggi X, gli elettroni in esso presenti cominciano a oscillare con la stessa frequenza della radiazione elettromagnetica incidente, diventando a loro volta sorgenti di onde elettromagnetiche sferiche con stessa lunghezza d'onda dei raggi X incidenti, che interferiscono in maniera costruttiva e distruttiva dando luogo alla diffrazione.

Il principio di funzionamento di un diffrattometro a raggi X si basa sulla legge di Bragg, che descrive la diffrazione come una riflessione speculare selettiva di radiazione monocromatica: si suppone che le onde incidenti siano riflesse specularmente da piani atomici paralleli presenti nel cristallo, dove ciascun piano riflette soltanto una piccola frazione della radiazione. Nella riflessione speculare, l'angolo di incidenza e l'angolo di riflessione coincidono. I fasci diffratti sono una conseguenza dell'interferenza costruttiva tra le riflessioni dai piani paralleli atomici, e danno origine a un pattern di diffrazione caratteristico della fase cristallina del campione. Si consideri la figura 68:

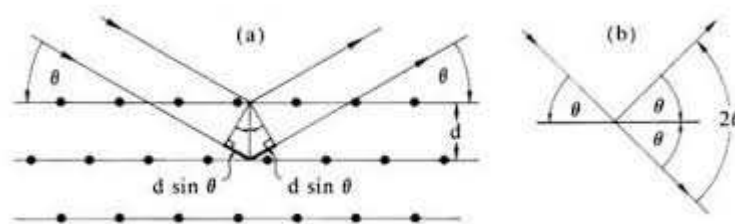


Figura 67: Rappresentazione della diffrazione da parte degli atomi di un reticolo cristallino (a); relazione geometrica tra gli angoli (b). Immagine presa da appunti in rif.90

Due raggi X monocromatici, aventi una lunghezza d'onda λ , incidono su piani reticolari equivalenti e adiacenti, parzialmente riflettenti, separati da una distanza d , formando un angolo θ con essi. I raggi riflessi interferiscono in modo costruttivo solo

se la differenza di cammino tra i raggi riflessi dai due piani, pari a $2d\sin\theta$, è pari ad un multiplo intero di λ (legge di Bragg):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

dove d_{hkl} è la distanza interplanare della famiglia di piani reticolari definita dagli indici di Miller (hkl), λ è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, θ è l'angolo di riflessione (che coincide con l'angolo di incidenza) e n è un numero intero positivo.

La legge di Bragg è una conseguenza della periodicità del reticolo. Variando l'angolo di incidenza, essa è soddisfatta per differenti distanze d nei materiali policristallini. Verranno dunque generati raggi diffratti dalla serie di piani con distanze interplanari d (hkl) delle (n) fasi del sistema investigato secondo le condizioni geometriche dettate dalla legge di Bragg ed imposte dalle condizioni strumentali (lunghezza d'onda usata).⁸⁹ Si considerino due centri diffusori separati da un vettore \mathbf{d} . Se un'onda piana investe i due centri, si generano due onde sferiche che interferiscono tra loro.

Siano \mathbf{k} e \mathbf{k}' i vettori d'onda della radiazione incidente (di lunghezza d'onda λ) e della radiazione diffusa (avente λ'), rispettivamente. Il vettore d'onda indica la direzione di propagazione dell'onda e ha, per definizione, una parte reale con un modulo inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda; i moduli sono uguali perché la diffusione è elastica ($\lambda = \lambda'$).⁹⁰

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{e} \qquad \mathbf{k}' = \frac{2\pi}{\lambda'} \mathbf{e}'$$

Nelle equazioni sopra riportate \mathbf{e} ed \mathbf{e}' sono i versori di \mathbf{k} e \mathbf{k}' .

Dalla legge di Bragg, tenendo presente che l'angolo di incidenza e l'angolo della radiazione riflessa coincidono, si può scrivere:

$$d \sin \theta + d \sin \theta' = \mathbf{d} * (\mathbf{e} - \mathbf{e}')$$

Si osserva diffrazione quando viene soddisfatta la condizione di interferenza costruttiva:

$$\mathbf{d} * (\mathbf{e} - \mathbf{e}') = m\lambda$$

dove m è un numero intero. Moltiplicando ambi i membri per $2\pi/\lambda$ si ricava:

$$\mathbf{d} * (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m$$

Considerando come centri di diffusione X gli atomi di un reticolo cristallino, definito dal gruppo di vettori

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

La condizione su \mathbf{k}' per avere interferenza costruttiva diventa:

$$\mathbf{R} * (\mathbf{k} - \mathbf{k}') = \mathbf{R} * \mathbf{K} = 2\pi m$$

Un' onda piana (espressa come $e^{i\mathbf{k}*\mathbf{r}}$ secondo la notazione di Eulero) che si propaga all'interno del reticolo cristallino definito dai vettori \mathbf{R} , non avrà sempre la stessa periodicità del reticolo. Solo per certi valori di \mathbf{k} (indicati con \mathbf{K}) ci potrà essere coincidenza di periodicità. L'insieme di tutti i vettori d'onda \mathbf{K} che hanno la stessa periodicità del reticolo, costituisce il reticolo reciproco.

La condizione di periodicità è

$$e^{i\mathbf{K}*(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}*\mathbf{r}}$$

Essa implica che $e^{i\mathbf{K}*\mathbf{R}}$ sia pari a 1, che si verifica se:

$$\mathbf{K} * \mathbf{R} = 2\pi m$$

Definendo i vettori \mathbf{K} come:

$$\mathbf{K} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

$\mathbf{K}*\mathbf{R} = 2\pi m$ può essere riscritta come:

$$\mathbf{K}*\mathbf{R} = 2\pi (mh + nk + pl) = 2\pi (\text{numero intero}),$$

dove h, k e l sono numeri interi.

Quindi, similmente a \mathbf{R} che definisce il reticolo reale, rappresentato dalla notazione vettoriale

$$\mathbf{R} = m\mathbf{a} + n\mathbf{b} + p\mathbf{c}$$

con $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ versori e m, n e p numeri interi, \mathbf{K} è la definizione matematica del reticolo "reciproco" (un'entità puramente matematica) definito dai versori $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ che soddisfano le seguenti condizioni:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 2\pi$$

Questo significa che \mathbf{a}^* è perpendicolare a \mathbf{b} e \mathbf{c} , \mathbf{b}^* è perpendicolare ad \mathbf{a} e \mathbf{c} , \mathbf{c}^* è ortogonale ad \mathbf{a} e \mathbf{b} . Queste condizioni sono sufficienti a definire i moduli dei tre vettori fondamentali del reticolo reciproco \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* e \mathbf{c}^* ; infatti, sapendo che il prodotto vettoriale tra due vettori dà come risultato un terzo vettore perpendicolare al piano formato da essi, si può scrivere:

$$\mathbf{a}^* = \text{cost} (\mathbf{b} \times \mathbf{c})$$

Ma essendo $\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 2\pi$ e $(\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot \mathbf{a} = V$ (dove V è il volume di cella), allora:

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = \text{cost} (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \cdot \mathbf{a} = \text{cost} V = 2\pi$$

Si ha quindi che la costante cost è pari a $2\pi/V$. Allora i vettori reciproci sono completamente definiti nel modo seguente:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi(\mathbf{b} \times \mathbf{c})}{V} \quad \mathbf{b}^* = \frac{2\pi(\mathbf{a} \times \mathbf{c})}{V} \quad \mathbf{c}^* = \frac{2\pi(\mathbf{a} \times \mathbf{b})}{V}$$

Si noti che V^* è pari a $1/V$ ed è definito come $\mathbf{a}^* \cdot (\mathbf{b}^* \times \mathbf{c}^*)$.

Un qualsiasi punto appartenente al reticolo reciproco viene dato dall'espressione

$$\mathbf{r}^* = \mathbf{d}_{hkl}^* = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*$$

Dove h , k ed l sono numeri interi e definiscono le terne di indici di Miller (hkl), che nello spazio diretto (reale) sono associate ad una famiglia di piani paralleli, nello spazio reciproco indicano le componenti del vettore \mathbf{d}_{hkl}^* normale ai piani (hkl).

$$d_{hkl}^* = K/d_{hkl}$$

Dove K è una costante arbitraria e d_{hkl} è la distanza interplanare della famiglia di piani definita dalla terna (hkl).

Il pattern XRD di un cristallo fornisce l'intensità della radiazione diffusa dai piani cristallini, in funzione dell'angolo 2θ , l'angolo compreso tra le direzioni dei fasci in ingresso e in uscita dal campione. Dalla posizione angolare dei riflessi si ricava la microstruttura (definita dai piani cristallini), che è caratteristica di una fase cristallina (ad esempio di un polimorfo). L'intensità del riflesso contribuisce a definire struttura e abbondanza relativa delle fasi. Il profilo del segnale permette di capire la cristallinità,

lo stato tensionale della struttura, dovuta alla presenza di difetti strutturali, e infine permette di stimare la dimensione dei cristalliti.

La stima delle dimensioni dei domini cristallini che danno diffusione coerente, all'interno di un grano di dimensioni minori o uguali a quelle delle nanoparticelle, è calcolabile mediante l'equazione di Scherrer:

$$\tau = \frac{K\lambda_{Cu}}{\beta\cos\theta}$$

Con $\lambda_{Cu} = 1.5406$ nm lunghezza d'onda di emissione X dal catodo di rame, e $K = 0.90$ fattore di forma adimensionale. La lettera β rappresenta l'allargamento (ampiezza a mezza altezza) del riflesso (101) nel pattern di diffrazione dell'anatasio, che si trova ad angolo di $2\theta = 25,3^\circ$.

Il diametro stimato con l'equazione di Scherrer, si riferisce alla dimensione limite inferiore di un dominio sferico di diffusione coerente, all'interno del cristallita. Esso può essere considerato il limite inferiore della dimensione di una NP cristallina. Infatti, l'ampiezza a metà altezza del riflesso, β , oltre che dalla dimensione del dominio cristallino, si deve alla presenza di difetti estrinseci o intrinseci del reticolo cristallino reale e infine, dal contributo strumentale sempre diverso da zero. La stima dimensionale è mediata sul volume del cristallita: contano di più i cristalliti più grandi.

Scherrer formulò la sua equazione per condizioni ideali, in cui considerò che raggi X paralleli, infinitamente vicini, e monocromatici venivano diffratti da polveri monodisperse formate da cristalliti isotropi con domini coerenti e uniformi. Con queste assunzioni, l'allargamento dei riflessi XRD nel diffrattogramma dipende dalla dimensione media dei cristalliti e da contributi strumentali, mentre effetti di *strain* intrinseci del campione sono ignorati⁹¹. Per queste considerazioni il diametro di Scherrer, non ha significato reale, ma si riferisce alle dimensioni minime di un cristallita ideale sferico. Tale valore dipende dalla grandezza dei domini di diffusione coerente della radiazione X, e non tanto dal numero di tali domini. Quindi i cristalliti grandi contano di più di quelli piccoli nell'attribuzione del valore del diametro. È assumibile in modo cautelativo solo come una stima dell'ordine di grandezza dei cristalliti e non permette di distinguere tra diametri molto simili tra loro. Il limite superiore teorico è dato dal diametro nanoparticellare, assumendo la nanoparticella come un nanocristallo, ma sperimentalmente può essere considerato di 40 – 50 nm.

Appendice C: Microscopia elettronica a scansione

La microscopia elettronica a scansione è molto utilizzata per la caratterizzazione dei campioni, e questo trova spiegazione nella semplice interpretazione delle immagini che si ottengono. Tra i vantaggi del SEM si distinguono la buona risoluzione spaziale e l'assenza di difficili procedure di preparazione dei campioni.⁹²

Questa tecnica consente una mappatura topografica della superficie del campione; come sonda utilizza un fascio di elettroni primari (PE), riportato in figura 69, che colpisce la superficie da analizzare generando diverse risposte⁹²:

- Diseccitazione radiativa con emissione di fotoni nel range dei raggi X;
- Emissione di elettroni secondari (SE), espulsi come conseguenza di collisioni anelastiche con elettroni del fascio primario; i SE hanno un'energia inferiore ai 50 eV e fuoriescono soltanto dagli strati più esterni del materiale sotto studio (< 10 nm);
- Retrodiffusione di elettroni (provenienti dal fascio primario) per interazioni elastiche con il campione;
- Emissione di elettroni Auger.

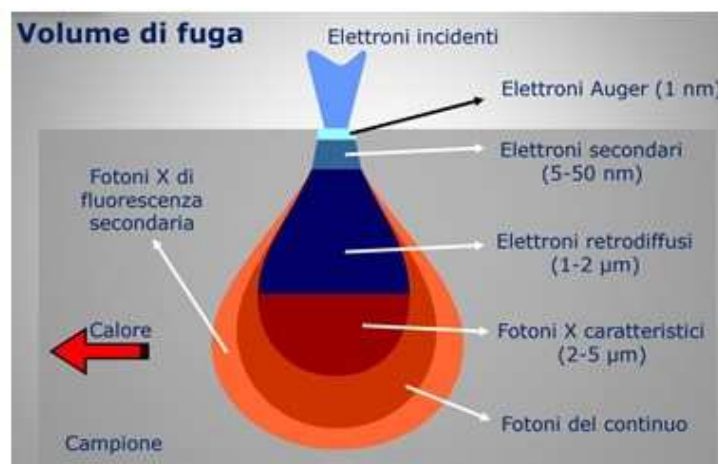


Figura 68: Tipi di emissione elettronica o fotonica da parte del campione, irradiato dal fascio elettronico. Immagine tratta da appunti di lezione in rif.90

I segnali multipli in uscita dal campione possono essere rilevati da numerosi *detector* contemporaneamente; i risultati forniti dallo *scanning* possono poi essere visualizzati singolarmente o combinati tra di loro. Questa caratteristica del SEM consente di ottenere svariate informazioni mediante l'impiego di diversi modi di *imaging*. Per

garantire dei buoni risultati, le analisi devono essere condotte in regime di alto vuoto; la presenza di gas ostacolerebbe l'arrivo degli elettroni secondari o retrodiffusi ai rivelatori.⁹²

Le immagini SEM riportate nel presente lavoro di tesi sono state raccolte operando ad una pressione di $4 \cdot 10^{-6}$ mbar. La strumentazione è dotata da due pompe: una rotativa, che consente di raggiungere un basso livello di vuoto, e una turbomolecolare, che viene accesa soltanto quando la pressione nella camera entra in regime di vuoto e consente di raggiungere la pressione di alto vuoto. Nello strumento utilizzato, gli elettroni primari del fascio incidente vengono emessi per effetto termoionico da un catodo di tungsteno. Gli stessi vengono accelerati verso un controlettrodo e acquisiscono diverse energie in funzione del potenziale applicato. Per le specifiche dello strumento si rimanda al paragrafo 3.2.1.

Bibliografía

- (1) Hartmann, M. Minimal Length Scales for the Existence of Local Temperature. *Contemporary Physics* **2006**, *47*(2), 89–102.
<https://doi.org/10.1080/00107510600581136>.
- (2) Nelson, P. G. Statistical Mechanical Interpretation of Temperature. *Foundations of Chemistry* **2019**, *21* (3), 325–331.
<https://doi.org/10.1007/s10698-019-09337-4>.
- (3) Gemmer, J.; Michel, M.; Mahler, G. Observability of Extensive Variables. In *Quantum Thermodynamics*; Lecture Notes in Physics; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2009**; Vol. 784, pp 275–289.
https://doi.org/10.1007/978-3-540-70510-9_24.
- (4) Kliesch, M.; Gogolin, C.; Kastoryano, M. J.; Riera, A.; Eisert, J. Locality of Temperature. *Phys. Rev. X* **2014**, *4* (3), 031019.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevX.4.031019>.
- (5) Hartmann, M.; Mahler, G.; Hess, O. Existence of Temperature on the Nanoscale. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93* (8), 080402.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.080402>.
- (6) Hartmann, M. J. Chapter 2. Minimal Length Scales for the Existence of Local Temperature. In *Nanoscience & Nanotechnology Series*; Carlos, L. D., Palacio, F., Eds.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, **2015**; pp 23–38.
<https://doi.org/10.1039/9781782622031-00023>.
- (7) Brites, C. D. S.; Lima, P. P.; Silva, N. J. O.; Millán, A.; Amaral, V. S.; Palacio, F.; Carlos, L. D. Thermometry at the Nanoscale. *Nanoscale* **2012**, *4* (16), 4799–4829.
<https://doi.org/10.1039/C2NR30663H>.
- (8) Baffou, G.; Rigneault, H.; Marguet, D.; Jullien, L. A Critique of Methods for Temperature Imaging in Single Cells. *Nat Methods* **2014**, *11* (9), 899–901.
<https://doi.org/10.1038/nmeth.3073>.
- (9) Quintanilla, M.; Liz-Marzán, L. M. Guiding Rules for Selecting a Nanothermometer. *Nano Today* **2018**, *19*, 126–145.
<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.012>.
- (10) Kim, K.; Jeong, W.; Lee, W.; Reddy, P. Ultra-High Vacuum Scanning Thermal Microscopy for Nanometer Resolution Quantitative Thermometry. *ACS Nano* **2012**, *6* (5), 4248–4257. <https://doi.org/10.1021/nn300774n>.
- (11) Zani, V.; Pedron, D.; Pilot, R.; Signorini, R. Contactless Temperature Sensing at the Microscale Based on Titanium Dioxide Raman Thermometry. *Biosensors* **2021**, *11* (4). <https://doi.org/10.3390/bios11040102>.

- (12) Sandell, S.; Chávez-Ángel, E.; El Sachat, A.; He, J.; Sotomayor Torres, C. M.; Maire, J. Thermoreflectance Techniques and Raman Thermometry for Thermal Property Characterization of Nanostructures. *Journal of Applied Physics* **2020**, *128* (13), 131101. <https://doi.org/10.1063/5.0020239>.
- (13) Beechem, T. E.; Serrano, J. E. Raman Thermometry of Microdevices: Choosing a Method to Minimize Error. *Spectroscopy* **2011**, *26* (11), 36–44.
- (14) Beechem, T.; Yates, L.; Graham, S. Invited Review Article: Error and Uncertainty in Raman Thermal Conductivity Measurements. *Review of Scientific Instruments* **2015**, *86* (4), 041101. <https://doi.org/10.1063/1.4918623>.
- (15) Tuschel, D. Raman Thermometry: Understanding the Mathematics to Better Design Raman Measurements. *Spectroscopy* **2019**, *34*, 8–13.
- (16) LaPlant, F.; Laurence, G.; Ben-Amotz, D. Theoretical and Experimental Uncertainty in Temperature Measurement of Materials by Raman Spectroscopy. *Appl Spectrosc* **1996**, *50* (8), 1034–1038. <https://doi.org/10.1366/0003702963905321>.
- (17) Frank, O.; Zikalova, M.; Laskova, B.; Kürti, J.; Koltai, J.; Kavan, L. Raman Spectra of Titanium Dioxide (Anatase, Rutile) with Identified Oxygen Isotopes (16, 17, 18). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (42), 14567. <https://doi.org/10.1039/c2cp42763j>.
- (18) Ohsaka, T.; Izumi, F.; Fujiki, Y. Raman Spectrum of Anatase, TiO₂. *Journal of Raman Spectroscopy* **1978**, *7* (6), 321–324. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250070606>.
- (19) Rahman, I. A.; Padavettan, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites—A Review. *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2012/132424>.
- (20) Catauro, M.; Tranquillo, E.; Dal Poggetto, G.; Pasquali, M.; Dell’Era, A.; Vecchio Cipriotti, S. Influence of the Heat Treatment on the Particles Size and on the Crystalline Phase of TiO₂ Synthesized by the Sol-Gel Method. *Materials* **2018**, *11* (12). <https://doi.org/10.3390/ma11122364>.
- (21) European Commission; Directorate-General for Health and Consumers. *Scientific Basis for the Definition of the Term “Nanomaterial”*; European Commission, **2012**. <https://doi.org/10.2772/39703>.
- (22) Navrotsky, A. Nanoscale Effects on Thermodynamics and Phase Equilibria in Oxide Systems. *ChemPhysChem* **2011**, *12* (12), 2207–2215. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100129>.
- (23) Barringer, E. A.; Bowen, H. K. High-Purity, Monodisperse TiO₂ Powders by Hydrolysis of Titanium Tetraethoxide. 1. Synthesis and Physical Properties. *Langmuir* **1985**, *1* (4), 414–420. <https://doi.org/10.1021/la00064a005>.

- (24) Diodati, S.; Dolcet, P.; Casarin, M.; Gross, S. Pursuing the Crystallization of Mono- and Polymetallic Nanosized Crystalline Inorganic Compounds by Low-Temperature Wet-Chemistry and Colloidal Routes. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (20), 11449–11502. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00275>.
- (25) Landmann, M.; Rauls, E.; Schmidt, W. G. The Electronic Structure and Optical Response of Rutile, Anatase and Brookite TiO₂. *Journal of physics. Condensed matter: an Institute of Physics journal* **2012**, *24* 19, 195503.
- (26) Levchenko, A. A.; Li, G.; Boerio-Goates, J.; Woodfield, B. F.; Navrotsky, A. TiO₂ Stability Landscape: Polymorphism, Surface Energy, and Bound Water Energetics. *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (26), 6324–6332. <https://doi.org/10.1021/cm061183c>.
- (27) Castro, R. H. R.; Wang, B. The Hidden Effect of Interface Energies in the Polymorphic Stability of Nanocrystalline Titanium Dioxide: The Hidden Effect of Interface Energies. *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94* (3), 918–924. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04164.x>.
- (28) Gribb, A. A.; Banfield, J. F. Particle Size Effects on Transformation Kinetics and Phase Stability in Nanocrystalline TiO₂. *American Mineralogist* **1997**, *82* (7–8), 717–728. <https://doi.org/10.2138/am-1997-7-809>.
- (29) Hummer, D. R.; Kubicki, J. D.; Kent, P. R. C.; Post, J. E.; Heaney, P. J. Origin of Nanoscale Phase Stability Reversals in Titanium Oxide Polymorphs. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (11), 4240–4245. <https://doi.org/10.1021/jp811332w>.
- (30) Zhang, H.; F. Banfield, J. Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8* (9), 2073–2076. <https://doi.org/10.1039/A802619J>.
- (31) Barnard, A. S.; Xu, H. An Environmentally Sensitive Phase Map of Titania Nanocrystals. *ACS Nano* **2008**, *2* (11), 2237–2242. <https://doi.org/10.1021/nn800446w>.
- (32) Barnard, A. S.; Zapol, P.; Curtiss, L. A. Modeling the Morphology and Phase Stability of TiO₂ Nanocrystals in Water. *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1* (1), 107–116. <https://doi.org/10.1021/ct0499635>.
- (33) Mazaheri, M.; Razavi Hesabi, Z.; Sadrnezhad, S. K. Two-Step Sintering of Titania Nanoceramics Assisted by Anatase-to-Rutile Phase Transformation. *Scripta Materialia* **2008**, *59* (2), 139–142. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.02.041>.
- (34) Einarsrud, M.-A.; Grande, T. 1D Oxide Nanostructures from Chemical Solutions. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (7), 2187–2199. <https://doi.org/10.1039/C3CS60219B>.
- (35) Byrappa, K.; Yoshimura, M. *Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing*; Noyes Publications: Norwich, N.Y, **2001**.

- (36) Parashar, M.; Shukla, V. K.; Singh, R. Metal Oxides Nanoparticles via Sol–Gel Method: A Review on Synthesis, Characterization and Applications. *J Mater Sci: Mater Electron* **2020**, *31* (5), 3729–3749. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-02994-8>.
- (37) Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. *Progress in Solid State Chemistry* **1988**, *18* (4), 259–341. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(88\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0079-6786(88)90005-2).
- (38) Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chem. Rev.* **1990**, *90* (1), 33–72. <https://doi.org/10.1021/cr00099a003>.
- (39) Schubert, U. Chemistry and Fundamentals of the Sol–Gel Process. In *The Sol-Gel Handbook*; John Wiley & Sons, Ltd, **2015**; pp 1–28. <https://doi.org/10.1002/9783527670819.ch01>.
- (40) Perego, C.; Revel, R.; Durupthy, O.; Cassaignon, S.; Jolivet, J.-P. Thermal Stability of TiO₂-Anatase: Impact of Nanoparticles Morphology on Kinetic Phase Transformation. *Solid State Sciences* **2010**, *12*, 989–995. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.07.021>.
- (41) Antonello, A.; Brusatin, G.; Guglielmi, M.; Bello, V.; Mattei, G.; Zacco, G.; Martucci, A. Nanocomposites of Titania and Hybrid Matrix with High Refractive Index. *J Nanopart Res* **2011**, *13* (4), 1697–1708. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9923-4>.
- (42) Lee, H. U.; Lee, S. C.; Seo, J. H.; Hong, W. G.; Kim, H.; Yun, H. J.; Kim, H. J.; Lee, J. Room Temperature Synthesis of Nanoporous Anatase and Anatase/Brookite TiO₂ Photocatalysts with High Photocatalytic Performance. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *223*, 209–215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.099>.
- (43) Chen, Z.; Luo, S.; Chen, X.; Zhou, Z.; Li, W. Crystal-Controlled Synthesis of Nanophase Titania by Microwave Hydrothermal Method; Chen, X., Ed.; **2011**; Vol. 317–319, pp 410–+. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.317-319.410>.
- (44) Carlucci, C.; Xu, H.; Scremin, B.; Giannini, C.; Sibillano, T.; Carlino, E.; Videtta, V.; Gigli, G.; Ciccarella, G. Controllable One-Pot Synthesis of Anatase TiO₂ Nanorods with the Microwave-Solvothermal Method. *SCIENCE OF ADVANCED MATERIALS* **2014**, *6* (8), 1668–1675. <https://doi.org/10.1166/sam.2014.1928>.
- (45) Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C. *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*; Acad. Press: San Diego, Calif., **2001**.
- (46) Schubert, U.; Bendova, M.; Czakler, M.; Maurer, C.; Visinescu, C. The Structural Chemistry of Titanium Alkoxide Derivatives with OH-Substituted Bidentate Ligands. *Monatsh Chem* **2020**, *151* (11), 1697–1703. <https://doi.org/10.1007/s00706-020-02698-z>.
- (47) KOBAYASHI, M. Synthesis and Development of Titania with Controlled Structures. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2016**, *124* (9), 863–869. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16117>.

- (48) Schubert, U. 7.10 - Sol–Gel Processing of Metal Compounds. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*; McCleverty, J. A., Meyer, T. J., Eds.; Pergamon: Oxford, **2003**; pp 629–656. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043748-6/06213-7>.
- (49) Schubert, U. Chemical Modification of Titanium Alkoxides for Sol–Gel Processing. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (35–36), 3701–3715. <https://doi.org/10.1039/B504269K>.
- (50) Schubert, U. Organically Modified Transition Metal Alkoxides: Chemical Problems and Structural Issues on the Way to Materials Syntheses. *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40* (9), 730–737. <https://doi.org/10.1021/ar600036x>.
- (51) Parra, R.; Góes, M. S.; Castro, M. S.; Longo, E.; Bueno, P. R.; Varela, J. A. Reaction Pathway to the Synthesis of Anatase via the Chemical Modification of Titanium Isopropoxide with Acetic Acid. *Chemistry of Materials* **2008**, *20* (1), 143–150. <https://doi.org/10.1021/cm702286e>.
- (52) Jiang, X.; Herricks, T.; Xia, Y. Monodispersed Spherical Colloids of Titania: Synthesis, Characterization, and Crystallization. *Advanced Materials* **2003**, *15* (14), 1205–1209. <https://doi.org/10.1002/adma.200305105>.
- (53) Uekawa, N.; Endo, N.; Ishii, K.; Kojima, T.; Kakegawa, K. Characterization of Titanium Oxide Nanoparticles Obtained by Hydrolysis Reaction of Ethylene Glycol Solution of Alkoxide. *Journal of Nanotechnology* **2012**, *2012*, 102361. <https://doi.org/10.1155/2012/102361>.
- (54) Ponton, A.; Barboux-Doeuff, S.; Sanchez, C. Physico-Chemical Control of Sol–Gel Transition of Titanium Alkoxide-Based Materials Studied by Rheology. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2005**, *351* (1), 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.243>.
- (55) KOBAYASHI, M.; PETRYKIN, V.; KAKIHANA, M.; TOMITA, K. Morphology Control of Rutile Nanoparticles in a Hydrothermal Synthesis from Water-Soluble Titanium Complex Aqueous Solution. *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2007**, *115* (1348), 835–839. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.115.835>.
- (56) Isley, S. L.; Penn, R. L. Relative Brookite and Anatase Content in Sol–Gel-Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (31), 15134–15139. <https://doi.org/10.1021/jp061417f>.
- (57) Cozzoli, P. D.; Kornowski, A.; Weller, H. Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO₂ Nanorods. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (47), 14539–14548. <https://doi.org/10.1021/ja036505h>.
- (58) Zhao, X.; Jin, W.; Cai, J.; Ye, J.; Li, Z.; Ma, Y.; Xie, J.; Qi, L. Shape- and Size-Controlled Synthesis of Uniform Anatase TiO₂ Nanocuboids Enclosed by Active 100 and 001 Facets. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21* (18), 3554–3563. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100629>.

- (59) Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J. *Preparation of Solid Catalysts*; **2010**, Wiley VCH, ISBN: 978-3-527-62068-5
- (60) Penn, R. L.; Banfield, J. F. Morphology Development and Crystal Growth in Nanocrystalline Aggregates under Hydrothermal Conditions: Insights from Titania. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1999**, *63* (10), 1549–1557. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00037-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00037-X).
- (61) Bischoff, B. L.; Anderson, M. A. Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂). *Chemistry of Materials* **1995**, *7* (10), 1772–1778. <https://doi.org/10.1021/cm00058a004>.
- (62) *Encyclopedic Dictionary of Polymers*; Gooch, J. W., Ed.; Springer New York: New York, NY, **2011**. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8>.
- (63) Mahy, J. G.; Lejeune, L.; Haynes, T.; Lambert, S. D.; Marcilli, R. H. M.; Fustin, C.-A.; Hermans, S. Eco-Friendly Colloidal Aqueous Sol-Gel Process for TiO₂ Synthesis: The Peptization Method to Obtain Crystalline and Photoactive Materials at Low Temperature. *Catalysts* **2021**, *11* (7), 768. <https://doi.org/10.3390/catal11070768>.
- (64) Beusen, J.; Van Bael, M. K.; Van den Rul, H.; D’Haen, J.; Mullens, J. Preparation of a Porous Nanocrystalline TiO₂ Layer by Deposition of Hydrothermally Synthesized Nanoparticles. *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, *27* (16), 4529–4535. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.206>.
- (65) Barnard, A. S.; Curtiss, L. A. Prediction of TiO₂ Nanoparticle Phase and Shape Transitions Controlled by Surface Chemistry. *Nano Letters* **2005**, *5* (7), 1261–1266. <https://doi.org/10.1021/nl050355m>.
- (66) Lazzeri, M.; Vittadini, A.; Selloni, A. Structure and Energetics of Stoichiometric TiO₂ Anatase Surfaces. *Phys. Rev. B* **2001**, *63* (15), 155409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.155409>.
- (67) Tian, F.; Zhang, Y.; Zhang, J.; Pan, C. Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (13), 7515–7519. <https://doi.org/10.1021/jp301256h>.
- (68) Yan, J.; Wu, G.; Guan, N.; Li, L.; Li, Z.; Cao, X. Understanding the Effect of Surface/Bulk Defects on the Photocatalytic Activity of TiO₂: Anatase versus Rutile. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (26), 10978–10988. <https://doi.org/10.1039/C3CP50927C>.
- (69) Jiang, X.; Zhang, Y.; Jiang, J.; Rong, Y.; Wang, Y.; Wu, Y.; Pan, C. Characterization of Oxygen Vacancy Associates within Hydrogenated TiO₂: A Positron Annihilation Study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (42), 22619–22624. <https://doi.org/10.1021/jp307573c>.
- (70) Yang, S.; Huang, N.; Jin, Y. M.; Zhang, H. Q.; Su, Y. H.; Yang, H. G. Crystal Shape Engineering of Anatase TiO₂ and Its Biomedical Applications. *CrystEngComm* **2015**, *17* (35), 6617–6631. <https://doi.org/10.1039/C5CE00804B>.

- (71) Yang, X. H.; Li, Z.; Sun, C.; Yang, H. G.; Li, C. Hydrothermal Stability of 001 Faceted Anatase TiO₂. *Chemistry of Materials* **2011**, *23* (15), 3486–3494. <https://doi.org/10.1021/cm2008768>.
- (72) Roy, N.; Park, Y.; Sohn, Y.; Leung, K. T.; Pradhan, D. Green Synthesis of Anatase TiO₂ Nanocrystals with Diverse Shapes and Their Exposed Facets-Dependent Photoredox Activity. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6* (19), 16498–16507. <https://doi.org/10.1021/am504084p>.
- (73) Lan, Z.; Wu, J.; Lin, J.; Huang, M. Controllable Hydrothermal Synthesis of Nanocrystal TiO₂ Particles and Their Use in Dye-Sensitized Solar Cells. *Sci. China Chem.* **2012**, *55* (7), 1308–1313. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4638-2>.
- (74) Lekphet, W.; Ho, S.-Y.; Su, C.; Sireesha, P.; Kathirvel, S.; Lin, Y.-F.; Li, W.-R. Effect of Ammonium Salts on the Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Nanocubes for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, *18* (2), 967–975. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.14183>.
- (75) Diebold, U. The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports* **2003**, *48* (5), 53–229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- (76) Uekawa, N.; Suzuki, M.; Ohmiya, T.; Mori, F.; Wu, Y. J.; Kakegawa, K. Synthesis of Rutile and Anatase TiO₂ Nanoparticles from Ti-Peroxy Compound Aqueous Solution with Polyols. *Journal of Materials Research* **2003**, *18* (4), 797–803. <https://doi.org/10.1557/JMR.2003.0110>.
- (77) Cho, C. H.; Han, M. H.; Kim, D. H.; Kim, D. K. Morphology Evolution of Anatase TiO₂ Nanocrystals under a Hydrothermal Condition (PH=9.5) and Their Ultra-High Photo-Catalytic Activity. *Materials Chemistry and Physics* **2005**, *92* (1), 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.12.036>.
- (78) Periasamy, S.; Venkidusamy, S.; Venkatesan, R.; Mayandi, J.; Pearce, J.; Selj, J. H.; Veerabahu, R. Micro-Raman Scattering of Nanoscale Silicon in Amorphous and Porous Silicon. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2017**, *231* (9), 1585–1598. <https://doi.org/doi:10.1515/zpch-2016-0961>.
- (79) Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Ltd, **2006**. <https://doi.org/10.1002/0470027320.s4104>.
- (80) Craig, N. C.; Levin, I. W. Calibrating Raman Spectrometers with Plasma Lines from the Argon Ion Laser. *Appl. Spectrosc.* **1979**, *33* (5), 475–476. <https://doi.org/10.1366/0003702794925237>.
- (81) Ramsay, A.; Sutherland, G. B. B. M. The Vibration Spectrum and Molecular Configuration of Cyclohexane. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1947**, *190* (1021), 245–256. <https://doi.org/10.1098/rspa.1947.0074>.
- (82) Shimanouchi, T. *Tables of Molecular Vibrational Frequencies. Consolidated Volume I*; National Bureau of Standards, **1972**.

- (83) Georgescu, D.; Baia, L.; Ersen, O.; Baia, M.; Simon, S. Experimental Assessment of the Phonon Confinement in TiO₂ Anatase Nanocrystallites by Raman Spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **2012**, *43* (7), 876–883. <https://doi.org/10.1002/jrs.3103>.
- (84) Zhang, H.; Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (15), 3481–3487. <https://doi.org/10.1021/jp000499j>.
- (85) Iliev, M. N.; Hadjiev, V. G.; Litvinchuk, A. P. Raman and Infrared Spectra of Brookite (TiO₂): Experiment and Theory. *Vibrational Spectroscopy* **2013**, *64*, 148–152. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.08.003>.
- (86) Kurepa, J.; Nakabayashi, R.; Paunesku, T.; Suzuki, M.; Saito, K.; Woloschak, G. E.; Smalle, J. A. Direct Isolation of Flavonoids from Plants Using Ultra-small Anatase TiO₂ Nanoparticles. *Plant J* **2014**, *77* (3), 443–453. <https://doi.org/10.1111/tpj.12361>.
- (87) Finkelstein-Shapiro, D.; Davidowski, S. K.; Lee, P. B.; Guo, C.; Holland, G. P.; Rajh, T.; Gray, K. A.; Yarger, J. L.; Calatayud, M. Direct Evidence of Chelated Geometry of Catechol on TiO₂ by a Combined Solid-State NMR and DFT Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (41), 23625–23630. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08041>.
- (88) Parra-Murillo, C. A.; Santos, M. F.; Monken, C. H.; Jorio, A. Stokes--Anti-Stokes Correlation in the Inelastic Scattering of Light by Matter and Generalization of the Bose-Einstein Population Function. *Phys. Rev. B* **2016**, *93* (12), 125141. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.125141>.
- (89) Kittel, C.; Bonetti, E.; Bottani, C.; Ciccacci, F. *Introduzione alla fisica dello stato solido*; C.E.A.: Milano, **2008**.
- (90) Granozzi, G. Dispense di lezione di Chimica Inorganica dei Materiali, **2020**.
- (91) Canchanya-Huaman, Y.; Mayta-Armas, A. F.; Pomalaya-Velasco, J.; Bendezú-Roca, Y.; Guerra, J. A.; Ramos-Guivar, J. A. Strain and Grain Size Determination of CeO₂ and TiO₂ Nanoparticles: Comparing Integral Breadth Methods versus Rietveld, μ -Raman, and TEM. *Nanomaterials* **2021**, *11* (9), 2311. <https://doi.org/10.3390/nano11092311>.
- (92) Amelinckx, S. *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*; VCH: Weinheim, **1997**.
- (93) Pedron, D. Dispense di Lezione di Spettroscopie Applicate, **2019**.

Ringraziamenti

Ringrazio in primo luogo la Professoressa Raffaella Signorini per avermi seguito con pazienza e dedizione durante l'intero lavoro di tesi, in particolare modo durante le caratterizzazioni Raman e in fase di scrittura dell'elaborato finale. Le sono immensamente grato per avere corretto i numerosi errori e per avermi aiutato a strutturare la tesi. Esprimo altrettanta riconoscenza alla Professoressa Silvia Gross, che mi ha messo a disposizione il laboratorio, i reagenti e le apparecchiature per la sintesi della titania. La ringrazio anche per avermi corretto la parte sperimentale di sintesi. Ringrazio il Professor Danilo Pedron, per aver messo a disposizione la sua strumentazione didattica per la spettroscopia Raman. Inoltre, lo ringrazio per la passione trasmessa durante le lezioni di Spettroscopie Applicate. Ringrazio in particolare il Professor Davide Barreca per aver revisionato il mio lavoro, dandomi preziosi consigli per l'interpretazione dei dati sperimentali. Ringrazio le persone del gruppo di ricerca "LSNP" e di "AK Colloidi", in particolar modo le dottorande Veronica Zani e Marina Franca, che mi hanno seguito e controllato durante l'internato di tesi; colgo l'occasione per augurarvi una proficua carriera accademica.

Mando un ringraziamento speciale alla mia famiglia, per tutti i sacrifici fatti e per il fatto di esserci sempre, durante gioie e dolori, e a Florencia perché oltre ad essere fonte di ispirazione personale per la sua dedizione al lavoro e allo sport, mi sopporta quotidianamente e mi spinge sempre verso nuove esperienze.

Ringrazio i datori di lavoro, che mi hanno dato la possibilità economica per tornare a studiare, i colleghi di lavoro e universitari, gli amici e anche le persone che non ci sono più, con cui ho condiviso esperienze.

Ringrazio pubblicamente il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova, per il finanziamento al progetto P-DiSC#10BIRD2019-UNIPD, che ha permesso lo svolgimento del mio lavoro di tesi e finanziato la pubblicazione dell'articolo in allegato a questa tesi, dal titolo "Anatase Nanoparticles for Raman Nanothermometry", che sarà presentato al congresso "Proceedings of the 8th World Congress on Recent Advances in Nanotechnology (RAN'23)" di Lisbona, nei giorni 23 – 25 marzo 2023.

Anatase Nanoparticles for Raman Nanothermometry

Thomas Pretto¹, Marina Franca¹, Veronica Zani^{1,2}, Silvia Gross¹, Danilo Pedron^{1,2}, Roberto Pilot^{1,2},
Raffaella Signorini^{1,2}

¹Department of Chemical Science
Via Marzolo 1, I-35123 Padova, Italy

thomas.pretto@studenti.unipd.it, marina.franca@phd.unipd.it, veronica.zani@phd.unipd.it,
silvia.gross@unipd.it, daniло.pedron@unipd.it, roberto.pilot@unipd.it, raffaella.signorini@unipd.it

²Consorzio INSTM,
Via G. Giusti 9, I-50121 Firenze, Italy

Abstract - The determination of the local temperature is an interesting and intriguing topic in the nanotechnology and nanomedicine world, in terms of tuning the best noninvasive measurement protocol and identification of the more versatile and performing material. In this paper, the Raman technique and titania NPs have been exploited for the realization of a new optical nanothermometer. Biocompatible titania NPs have been properly synthesized, following a combination of sol-gel and solvothermal green synthesis approaches, with the aim of obtaining samples of pure anatase, characterized by crystallite dimensions defined and good control over the final morphology and dispersibility. Powder XRD measurements and room temperature Raman measurements confirmed that the synthesized samples are single-phase anatase. The SEM images clearly showed the nanometric dimension of NPs. Stokes and anti-Stokes Raman measurements, collected with the excitation laser at 514.5 nm (CW Ar/Kr ion laser), substantiate the possibility of evaluating the local temperature, which has been tested in the range of 298 - 313 K, a range of interest for biological applications. The power of the laser has been carefully chosen in order to avoid eventual heating due to the laser irradiation. The data show that TiO₂ NPs possess a high sensitivity and low uncertainty in the range of a few degrees as Raman nanothermometer material.

Keywords: Temperature, Nanothermometer, Raman, Non-contact technique, Anatase, Nanoparticles, Green synthesis

1. Introduction

Temperature (T) is considered one of the most fundamental parameters: temperature sensors are widely used in daily life and are expected to reach a market of \$6 billion by 2023 [1]. The development of nanotechnology and nanomedicine [2,3] has brought about the need to monitor temperature on the nanoscale in contactless mode (nanothermometry) and therefore has stimulated the development of new methodologies, tools, and materials to achieve this goal, with the final focus of attaining high temperature sensitivity, minimum thermal uncertainty, and higher spatial resolution.

In this field, Raman spectroscopy is emerging as an interesting optical noncontact tool for temperature measurements [4]. Its main advantages include the ease of sample preparation, the wide range of detectable temperatures, and the large availability of materials that possess a Raman spectrum [5]. Moreover, it is characterized by a high spatial resolution, in the order of the diffraction limit of the laser probe[6].

Titanium dioxide perfectly fits all the requirements for a good thermometer material; it possesses a large Raman diffusion cross section, a high-intensity peak at low values of Raman shift, it is well defined and distinguishable from others, and it has low absorbance in a wide wavelength range. Moreover, it has also interesting chemical characteristics, such as high chemical stability and non-toxicity. Furthermore, commercial TiO₂ NPs have already been shown to have a good property as Raman active nanothermometers in the visible range [7,8].

In the literature, numerous sol-gel syntheses of titania have been reported, however they often require a calcination step, at temperatures above 500°C. Some articles report sol-gel methods combined with the use of ultrasound treatments [9], or the use of reflux conditions with at 70°C [10], while others adopt and solvo/hydrothermal treatments, taking advantage of mild reaction conditions [11], to control the size and shape of nanoparticles. Sol-gel and solvothermal syntheses allow control

of the shape, size, structure, and composition control of NPs by tailoring parameters, such as temperature, reaction time, amount, and ratio of reactants, additives, and ligands.

In this work, titanium dioxide, as anatase polymorph, NPs have been properly synthesized following a combination of sol-gel and solvothermal synthetic approaches, to obtain samples of pure anatase, with defined crystallite dimensions. The synthesis process of anatase nanoparticles has been optimized and fine-tuned, in compliance with sustainability criteria from a green perspective. TiO₂ NPs have been characterized by SEM, XRD and Raman techniques. In particular, their nanothermometer properties have been evaluated in the visible region, at 514.5 nm, by anti-Stokes and Stokes Raman measurements collected in the 298 - 313 K range.

2. Materials and Methods

Titanium [IV] tetra-isopropoxide (Ti(OiPr)₄, 97% by weight in isopropanol, Merck 546-68-9), was dissolved in water and ethylene glycol (99% pure, Carlo Erba) and tetraethylammonium hydroxide (TEAOH, 35% by weight in water, Sigma-Aldrich), using the following optimized molar ratios: mol(H₂O)/mol(Ti(OⁱPr)₄)=150 and mol(TEAOH)/mol(Ti(OⁱPr)₄)=4.5. After 30-40 minutes of magnetic stirring, at room temperature, the solution is transferred to a Parr stainless steel hydrothermal bomb (Model 4745 General Purpose Acid Digestion Vessel, 23 mL volume, limit temperature of use 150°C, held up to 483 bar), which is then heated at 150°C for 24 h. The synthesis leads to the formation of a white precipitate which is isolated by centrifugation and washed with deionized water and ethanol. To obtain a nanocrystalline powder, the precipitate was dried in a silica gel dryer and placed under vacuum for one night.

SEM was performed with a Zeiss Sigma HD microscope, equipped with a Schottky FEG source, one detector for backscattered electrons and two detectors for secondary electrons (InLens and Everhart Thornley). The topographic measurements were performed at 20 kV. X-ray diffractometry (XRD) was used to analyse the crystal structure and crystallite size NPs. The diffractograms of the samples were acquired with a Bruker D8 Advance diffractometer, using a CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radiation source. The range was $2\theta = 20^\circ\text{-}80^\circ$, with a scan step of $0.026^\circ 2\theta$, and 0.3 s acquisition per step. The crystallographic phase identification was performed using a Search & Match procedure, using Bruker Diffrac EVA software.

Two Raman setups were used to collect Raman spectra: 1) Micro-Raman equipped with an Ar⁺ laser @ 514.5 nm (Spectra Physics, Stabilite 2017), output power 1W. The back-scattered Raman signal, separated from the Rayleigh scattering by an edge filter, was analysed with a 320 mm focal length imaging spectrograph and a liquid nitrogen cooled CCD camera. 2) Micro-Raman setup equipped with an Ar⁺/Kr⁺ gas laser (Coherent, Innova 70), providing the line at 514.5 nm. The laser beam was coupled to a microscope (Olympus BX 40) and focused on the sample by 100x, 50x, or 20x objectives (Olympus SLMPL). Raman scattering was coupled into the slit of a three-stage subtractive spectrograph made up of a double monochromator (Jobin Yvon, DHR 320), working as a tunable filter rejecting elastic scattering, and a spectrograph (Jobin Yvon, HR 640). The Raman signal was detected by a liquid nitrogen cooled CCD. The Raman instruments were interfaced with a temperature control stage (Linkam, THMS600/720), used to control the sample temperature, in the range of 77-600 K. The sample was uniformly heated/cooled to reach the desired temperature, with a rate of 2 K/minute and a thermalization time of at least 15 minutes. Once the thermalization process was done, consecutive Stokes and anti-Stokes measurements were conducted, repeated to obtain a consistent set of data, to calculate the local temperature of the sample. Usually, for temperature measurements, a power intensity of 1 mW was used to avoid laser-induced heating.

3. Results and Discussion

The morphology of NPs is observable from SEM image, reported in Figure 1.1: ellipsoidal NPs with dimensions in the range 140-350 nm are clearly evidenced. The X-ray diffraction pattern of the sample, reported in Figure 1.2, demonstrates the crystalline nature of the anatase phase. From the Lorentzian deconvolution of the (101) peak (Red line of Figure 1.2), through the Scherrer equation, an effective crystalline size $D_{\text{eff}}=42 \text{ nm}$ has been evaluated. The Stokes Raman spectra,

recorded at room temperature, using a laser at 514.5 nm, with an input power of 1 mW, have been acquired in 10 different positions of the sample.

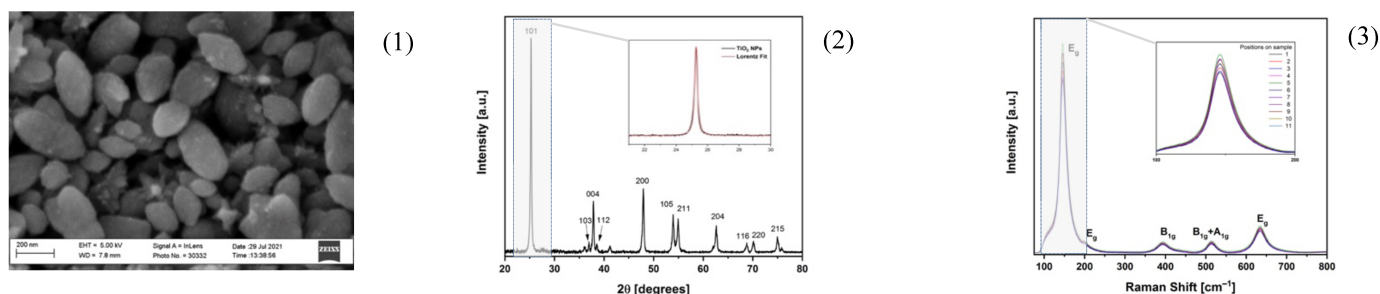


Fig. 1: SEM image (1), XRD pattern, with zoom in on 101 peak (2), and Raman spectra collected at 514.5 nm, at room T, in different positions of TiO₂ NPs, with zoom in on mode E_g (3).

The spectra, reported in figure 1 (3), clearly show an intense peak centred at 145.5 cm⁻¹ and four peaks at 199, 392, 514 and 634 cm⁻¹ with lower intensity. These signals, characteristic of the anatase phase, possess a high and uniform intensity in all regions of the sample.

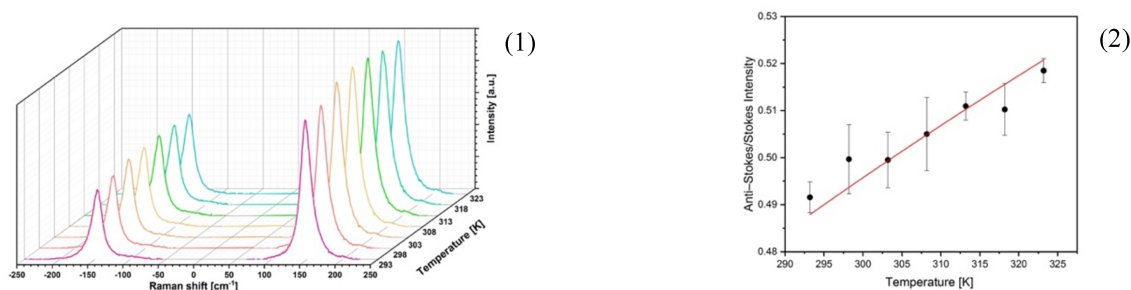


Fig. 2: Stokes and anti-Stokes spectra of the 145.5 cm⁻¹ E_g mode, as a function of temperature, from 283 to 323 K, with a step of increase of 5 K (1) and anti-Stokes/Stokes intensity ratios of the 145.5 cm⁻¹ E_g anatase mode (black dots) as a function of temperature, with the corresponding fitting curve, red line (2).

Table 1: Stokes and anti-Stokes intensities of the TiO₂ E_g peak and anti-Stokes/Stokes ratios for the temperature range 283 to 323 K.

T [K]	Anti-Stokes Intensity	Stokes Intensity	Anti-Stokes/Stokes Ratio
293	1797	3655	0.492±0.003
298	1881	3765	0.500±0.007
303	2038	4080	0.500±0.006
308	2102	4163	0.505±0.008
313	2098	4105	0.511±0.003
318	2076	4069	0.510±0.006
323	2087	4025	0.519±0.003

The anti-Stokes and Stokes Raman spectra of anatase have been collected in the temperature range of 283-323 K, by excitation at 514.5 nm, using an input power of 1 mW, and are reported in Figure 2.1.

All anti-Stokes and Stokes Raman spectra have been analysed with Matlab, using a Lorentz fitting, to obtain the Raman spectrum parameters, such as the intensity of the peak, reported in Table 1. The determination of intensity allows to determine the anti-Stokes/Stokes intensity ratio, also reported in Table 1 and Figure 2.2, which is the experimental parameter proportional to the temperature [11]. From the linear fitting of ratios, the experimental constant of 0.942 ± 0.002 has been found; the determination of this constant is a key point to correlate the Raman signal to the temperature. This value agrees with the value obtained, at the same excitation wavelength, with commercial TiO₂ NPs [7], where a high sensitivity and an uncertainty of few degrees have been demonstrated, and confirms the possibility of using Anatase NPs as a nanothermometer.

4. Conclusion

The outcome of the Raman measurements on titanium dioxide NPs, properly synthesized following the combination of sol-gel and solvothermal synthesis approaches is very encouraging. It substantiates the possibility of evaluating the local temperature, in the biological range of 298 - 313 K, in the visible region. Data confirm that TiO₂ NPs are good Raman nanothermometers, possessing high sensitivity and low uncertainty in the range of few degrees

Acknowledgements

This research was funded by the Department of Chemical Science of the University of Padova, project P-DiSC#10BIRD2019-UNIPD.

References

- [1] C.D.S. Brites, S. Balabhadra and L.D. Carlos, "Lanthanide-Based Thermometers: At the Cutting-Edge of Luminescence Thermometry", *Adv. Optical Mat.*, 7, 1801239, 2019.
- [2] D. Jaque and F. Vetrone, "Luminescence nanothermometry", *Nanoscale*, 4, 4301-4326, 2012.
- [3] C.D.S. Brites, P. P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, "Thermometry at the nanoscale" *Nanoscale* 4(16), 4799-4829, 2012.
- [4] M. Quintanilla and L.M. Liz-Marzan, "Guiding Rules for Selecting a Nanothermometer," *Nano Today*, 19, 126–145, 2018.
- [5] R.L. McCreery, Raman Spectroscopy for Chemical Analysis; Wiley -Interscience, John Wiley and Sons, Ed. J.D.Winefordner, Hoboken, NJ, USA, 2000.
- [6] J.R. Serrano, L.M. Phinney, S.P. Kearney, "Micro-Raman Evaluation of Polycrystalline Silicon MEMS Devices," *Surf. Eng. Manuf. Appl.* 2006, doi:10.1557/PROC-0890-Y08-37.
- [7] V. Zani, D. Pedron, R. Pilot, R. Signorini, "Contactless Temperature Sensing at the Microscale Based on Titanium Dioxide Raman Thermometry," *Biosensors*, 11,102, 2021.
- [8] J. J. Gallardo, J.Navas, D. Zorrilla, R.Alcantara, D. Valor, C. Fernandez-Lorenzo, J. Martín-Calleja. "Micro-Raman Spectroscopy for the Determination of Local Temperature Increases in TiO₂ Thin Films due to the Effect of Radiation," *Applied Spectroscopy*, 1–9, 2015.
- [8] H.U. Lee, S.C. Lee, J.H. Seo, W.G. Hong, H. Kim, H.J. Yun, H.J Kim, J. Lee, "Room temperature synthesis of nanoporous anatase and anatase/brookite TiO₂ photocatalysts with high photocatalytic performance," *Chem. Eng. J.*, 223, 209 21, 2013.
- [9] A. Antonello, G. Brusatin, M. Guglielmi, V. Bello, G. Mattei, G Zacco, A. Martucci, "Nanocomposites of titania and hybrid matrix with high refractive index", *J. Nanopart. Res.*, 13, 1697-1708, 2011.
- [10] N. Uekawa, N. Endo, K. Ishii, T.Kojima, K.Kakegawa, "Characterization of Titanium Oxide Nanoparticles Obtained by Hydrolysis Reaction of Ethylene Glycol Solution of Alkoxide," *J. of Nanotechnology*, 102361-8, 2012.
- [11] B.J Kip, R.J. Meier, "Determination of the Local Temperature at a Sample during Raman Experiments Using Stokes and Anti-Stokes Raman Bands," *Appl. Spectrosc.*, 44, 707–711, 1990.