



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Scuola di
Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica
Curriculum Scienze Chimiche

Produzione di nanoparticelle di Rutenio tramite ablazione laser: applicazione alla sintesi di nanocompositi

Production of Ruthenium nanoparticles by laser ablation: application to the synthesis of nanocomposites

Relatore
Stefano Cicchi

Correlatore
Luisa Lascialfari

Candidato
Stefano Orazzini

Anno Accademico 2013/2014

Indice

1	Scopo.....	1
2	Introduzione.....	3
2.1	Ablazione Laser in Soluzione (PLAL)	3
2.1.1	Vantaggi e Svantaggi	3
2.1.2	Meccanismo	4
2.1.3	Effetto dei parametri di ablazione sulla composizione e sulla struttura delle NPs prodotte	6
2.2	Nanotubi di carbonio (CNTs)	11
2.2.1	Struttura	11
2.2.2	Proprietà ed applicazioni	12
2.2.3	Funzionalizzazione	14
2.3	Nanocompositi NMNPs/CNTs	16
2.3.1	Metodi di sintesi.....	16
2.3.2	Applicazioni	18
3	Descrizione del Lavoro	19
3.1	Indagine sulla soglia di ablazione del Ru e ricerca dei parametri ottimali di ablazione	19
3.2	Scelta del solvente nel quale condurre l'ablazione.....	21
3.2.1	Campione 1: RuNPs-H ₂ O milliQ, ns, 200 mJ, 20000 colpi	22
3.2.2	Campione 2: RuNPs – EtOH, ns, 120 mJ, 14000 colpi	26
3.2.3	Campione 3: RuNPs – EtOH, ns, 200 mJ, 14000 colpi	29
3.2.4	Campione 4: RuNPs – i-PrOH, ns, 120 mJ, 14000 colpi.....	33
3.2.5	Campione 5: RuNPs – i-PrOH, ns, 200 mJ, 14000 colpi.....	36
3.2.6	Campione 6: RuNPs – i-PrOH, ps, 20 mJ, $\lambda=532$ nm, ABS=0.7	39
3.2.7	Campione 7: RuNPs – i-PrOH, ps, 20 mJ, $\lambda=1064$ nm ABS=0.7	40
3.2.8	Confronto e conclusioni	43
3.2.9	Ulteriore caratterizzazione campione 5.....	46
3.3	Relazione ABS - concentrazione RuNPs i-PrOH 200 mJ.....	51
3.4	Applicazione delle RuNPs alla produzione di Nanocompositi o-MWCNTs/Linker/RuNPs	54
3.4.1	Nanoibridi o-MWCNTs/Linker.....	54

Indice

3.4.2	Nanocompositi o-MWCNTs/Linker/RuNPs.....	57
3.5	Applicazione alla fluorescenza della 2,2'-bipiridina.....	66
4	Conclusioni e Sviluppi Futuri.....	69
5	Parte Sperimentale.....	71
5.1	Acronimi.....	71
5.2	Reagenti e Strumenti.....	71
5.3	Messa a punto dello strumento Laser.....	74
5.4	Procedura generale PLAL.....	75
5.5	Ottenimento della funzione di fitting della distribuzione dimensionale....	77
5.6	Sintesi effettuate.....	78
5.6.1	Sintesi nanotubi di carbonio ossidati (o-MWCNTs).....	78
5.6.2	Sintesi nanoibridi o-MWCNTs/Linker.....	79
5.6.3	Sintesi nanocompositi o-MWCNTs/Linker/RuNPs.....	80
5.6.4	Sintesi 1-(4-bromobutil)pirene.....	81
5.6.5	Sintesi difenil-4-(piren-1-il)butossifosfina.....	82
5.6.6	Sintesi 4-(piren-1-il)butil etantioacetato.....	83
5.6.7	Sintesi del 4-(piren-1-il)butan-1-tiolo.....	84

1 Scopo

Scopo principale di questa tesi è stato la sintesi di nanoparticelle di rutenio ottenute per ablazione laser in soluzione (PLAL, acronimo di Pulsed Laser Ablation in Liquids) e la loro approfondita caratterizzazione. Il lavoro è motivato dalla scarsità di informazioni in letteratura riguardo al comportamento del Ru sottoposto a PLAL, e dall'interesse in ambito catalitico che questo metallo riveste.

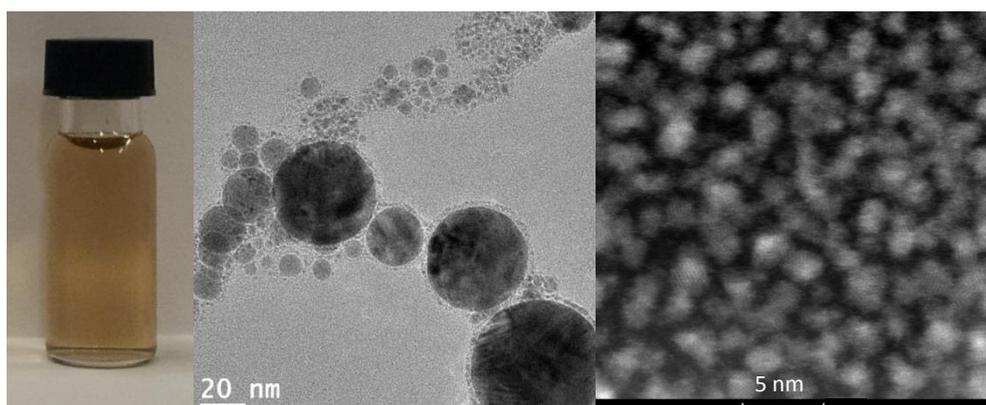


Figura 1.1: Dispersione colloidale di RuNPs e relative immagini TEM e STEM

Le nanoparticelle prodotte sono state utilizzate per funzionalizzare nanotubi di carbonio e ottenere materiali nanocompositi, sfruttando l'esperienza acquisita con nanoparticelle di altri metalli come Au e Pd.

I nanocompositi ottenuti sono costituiti da nanotubi di carbonio a parete multipla ossidati (o-MWCNTs), che vengono decorati con le nanoparticelle di Ru sfruttando l'interazione con le funzioni carbossiliche presenti sul nanotubo ossidato, oppure tramite un *linker*, che, ad una estremità, aderisce al nanotubo grazie ad interazioni di π -stacking ed all'altra presenta un gruppo funzionale che lega la nanoparticella di rutenio.

I *linker* utilizzati sono difenil-4-(piren-1-il)butossifosfina (PyBuOPPh₂) e 4-(piren-1-il)butan-1-tiolo (PyBuSH), mostrati in **Figura 1.2**; presentano entrambi una catena a 4 atomi di carbonio con un'estremità pirenica, responsabile delle interazioni di π -stacking con le pareti esterne degli o-MWCNTs, e differiscono per il gruppo funzionale all'altra estremità: uno presenta un gruppo tiolico e l'altro invece un fosfito.

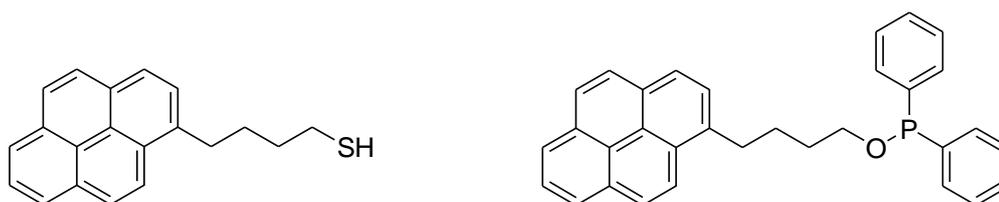


Figura 1.2: Linker utilizzati nella preparazione dei nanocompositi, PyBuSH (a sinistra) e PyBuOPPh₂ (a destra)

Scopo

La prima parte del lavoro è stata dedicata all'ottimizzazione del processo di produzione delle nanoparticelle, con particolare attenzione a distribuzione dimensionale e composizione delle particelle ed alla stabilità delle dispersioni colloidali ottenute, al fine di ottimizzare i parametri sperimentali (solvente più adatto nel quale condurre l'ablazione, energia erogata dal laser, durata del processo...) con l'obiettivo di ottenere particelle più piccole e più omogenee possibili.

Una seconda parte del lavoro è invece consistita nell'individuazione e nella sintesi dei *linker*, ricercando i gruppi funzionali opportuni per favorire l'interazione tra il *linker* e la nanoparticella di rutenio lasciando quanto più disponibile possibile la superficie della particella stessa, nell'ottica di un potenziale impiego in catalisi.

Il lavoro è proseguito quindi con la sintesi dei nanocompositi, dati dall'unione di nanotubi ossidati, *linker* e nanoparticelle di rutenio, mostrati in **Figura 1.3**. Durante la sintesi dei vari nanocompositi, sono state effettuate varie misure per determinare la quantità di *linker* (se previsto) e di nanoparticelle che si sono effettivamente depositati, concentrando pertanto l'attenzione su questi parametri quantitativi e incidenti a fini catalitici.

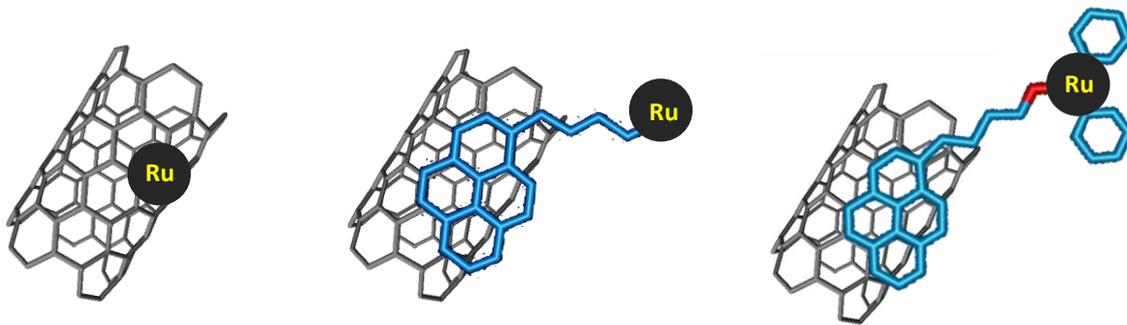


Figura 1.3: Nanocompositi ottenuti, da sinistra: o-MWCNTs/RuNPs, o-MWCNTs/PyBuSH/RuNPs e o-MWCNTs/PyBuOPPh₂/RuNPs

2 Introduzione

2.1 Ablazione Laser in Soluzione (PLAL)

La produzione di dispersioni colloidali tramite l'ablazione laser in soluzione (PLAL)¹ sta suscitando particolare interesse negli ultimi anni grazie alle sue particolari caratteristiche di versatilità, basso costo e facilità di esecuzione.

Questa tecnica permette di ottenere nanoparticelle (NPs) tramite la focalizzazione di impulsi laser su un target del materiale da ablatire immerso in un liquido puro o una soluzione.

2.1.1 Vantaggi e Svantaggi

I principali vantaggi di questa tecnica stanno nel fatto che l'ablazione può essere condotta su diversi tipi di materiali e nelle più svariate soluzioni, con minime variazioni dei parametri del processo (**Figura 2.1**).

H																	He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	*	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	**																	
			*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Tb		
			**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

Figura 2.1: In giallo i principali elementi presenti nei composti ottenuti via PLAL

¹ Z. Yan, D. B. Chrisey, *Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanosstructure generation*, J. Photochem. Photobiol. C, **2012**, 13(3), 204

La tecnica PLAL è compatibile con i 12 principi della *green chemistry*,² oltre ad essere una tecnica *low cost*. Infatti molte di queste sintesi non producono scarti e possono essere condotte senza l'utilizzo di altre sostanze chimiche se non il materiale che si intende ablatore, il che costituisce un notevole vantaggio per applicazioni in campo biomedico. La stabilità dei colloidi prodotti con questa tecnica è data dalla presenza di cariche sulla superficie delle nanoparticelle, che, per l'assenza di stabilizzanti o surfattanti, necessari invece nei comuni metodi di sintesi chimica per riduzione, vengono dette nude (*naked*).³ In più il processo può anche essere ottimizzato per ottenere in un solo step particelle ricoperte di molecole organiche.

Questo la rende uno dei metodi più veloci e puliti per ottenere nanomateriali con distribuzione dimensionale sotto i 100 nm, in quantità dell'ordine dei milligrammi.⁴

Ci sono però degli handicap, in quanto, nonostante sia nota la produzione su larga scala di queste NPs, questa non compete ancora con gli altri metodi, come per esempio le sintesi chimiche umide, che risultano migliori anche dal punto di vista del controllo di dimensioni e forma,² se non per poche eccezioni.

Data la variabilità delle condizioni sperimentali e considerato il fatto che questa tecnica, ancora in fase di sviluppo, non prevede delle procedure standard, risulta spesso difficile il confronto tra i risultati di studi condotti in gruppi di ricerca diversi. Nella tecnica PLAL la scelta di parametri adeguati è fondamentale per avere una buona resa del prodotto desiderato, è quindi necessario avere una immagine chiara di quali siano i processi chimico-fisici coinvolti nella fase di ablazione e di quale sia la connessione tra questi ed i parametri da scegliere. Si può capire come la difficoltà nel paragonare i risultati costituisca un ostacolo non indifferente nella comprensione di tale connessione ed è principalmente per questo motivo che ci sono ancora diversi punti non molto chiari a riguardo, che limitano le potenzialità di questa tecnica.

2.1.2 Meccanismo

Lavorando a fluenze (F), cioè quantità di energia per unità di superficie, molto elevate ($>10 \text{ J/cm}^2$), richieste per una veloce produzione di NPs, il processo di ablazione può essere visto come composto principalmente da 4 fasi: la prima fase consiste nell'assorbimento dell'impulso laser da parte del materiale del target, successivamente si ha il distacco del materiale ablatore che produce un pennacchio di plasma (*plasma plume*), il quale si espande, raffreddandosi, per poi collassare, con tempi di

² V. Amendola, P. Riello, S. Polizzi, S. Fiameni, C. Innocenti, C. Sangregorio, M. Meneghetti, *Magnetic iron oxide nanoparticles with tunable size and free surface obtained via a "green" approach based on laser irradiation in water*, J. Mater. Chem., **2011**, 21, 18665

³ S. Barcikowski, G. Compagnini, *Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids*, Phys. Chem. Chem. Phys., **2013**, 15, 3022. Dice che non servono precursori ed elenca tutti i vantaggi dell'NPs. Barcikowski di lavoro fa nanoparticelle...

⁴ C. L. Sajti, R. Sattari, B. N. Chichkov, S. Barcikowski, *Gram scale synthesis of pure ceramic nanoparticles by laser ablation in liquid*, J. Phys. Chem. C, **2010**, 114, 2421

Introduzione

qualche ns, con emissione di un'onda d'urto; infine viene prodotta una bolla di cavitazione, che contiene gas, vapori e NPs, che analogamente a quanto succede con il *plasma plume*, espande e collassa, in tempi dell'ordine di μs , restituendo una seconda onda d'urto. In base alla durata dell'impulso la produzione delle NPs può essere ottenuta a F molto basse ($<4 \text{ J/cm}^2$), in questo caso il materiale ablatato difficilmente assomiglia ad un plasma e le modificazioni sul target si scorgono appena.⁵

Durante l'impulso laser, o immediatamente dopo esso, il materiale ablatato è confinato in un piccolo volume dal liquido che lo circonda; in questa regione atomi neutri iniziano ad aggregare intorno ad uno ione, la cui forza attrattiva vince di gran lunga l'interazione di Van der Waals tra gli atomi. Si formano così dei germi, attorno ai quali prende parte una ulteriore aggregazione, che procede finché la distanza tra le particelle non diventa uguale al libero cammino medio nella soluzione.⁶

Durante queste fasi temperatura (T), pressione (P), concentrazione del materiale ablatato (C_M) e concentrazione delle specie in soluzione (C_S) variano sia nel tempo che nello spazio ed è la variazione di questi 4 parametri che governa l'intero processo conferendo la struttura finale alle NPs prodotte. Data la velocità e la simmetria emisferica dei fenomeni di ablazione, questi 4 parametri non sono uniformi nello spazio e nemmeno costanti nel tempo, il che rende estremamente complicata la comprensione puntuale del processo di ablazione.⁷

Le NPs ottenute hanno una distribuzione dimensionale Lognormale, che subisce variazioni solo nel caso in cui la radiazione laser modifichi nanoparticelle già formate, l'agglomerazione delle particelle infatti non influenza il tipo di distribuzione.⁸

⁵ M. Tiberi, A. Simonelli, G. Cristoforetti, P. Marsili, F. Giammanco, E. Giorgetti, *Effect of ps laser induced cavitation bubbles generated on Au targets in a nanoparticle production setup*, Appl. Phys. A, **2013**, 110(4), 857

⁶ E. Giorgetti, P. Marsili, M. Muniz-Miranda, C. Gellini, F. Giammanco, *Spectroscopic evidence of positive clusters in Ag colloids obtained by laser ablation in aqueous solutions*, Appl. Phys. A, **2014**, 117, 327

⁷ V. Amendola, M. Meneghetti, *What controls the composition and the structure of nanomaterials generate by laser ablation in liquid solution?*, Phts. Chem. Chem. Phys., **2013**, 15, 3027

⁸ L. Kiss, J. Söderlund, G. Niklasson, C. Granqvist, *New approach to the origin of lognormal size distribution of nanoparticles*, Nanotechnology, **1999**, 10, 25

Introduzione

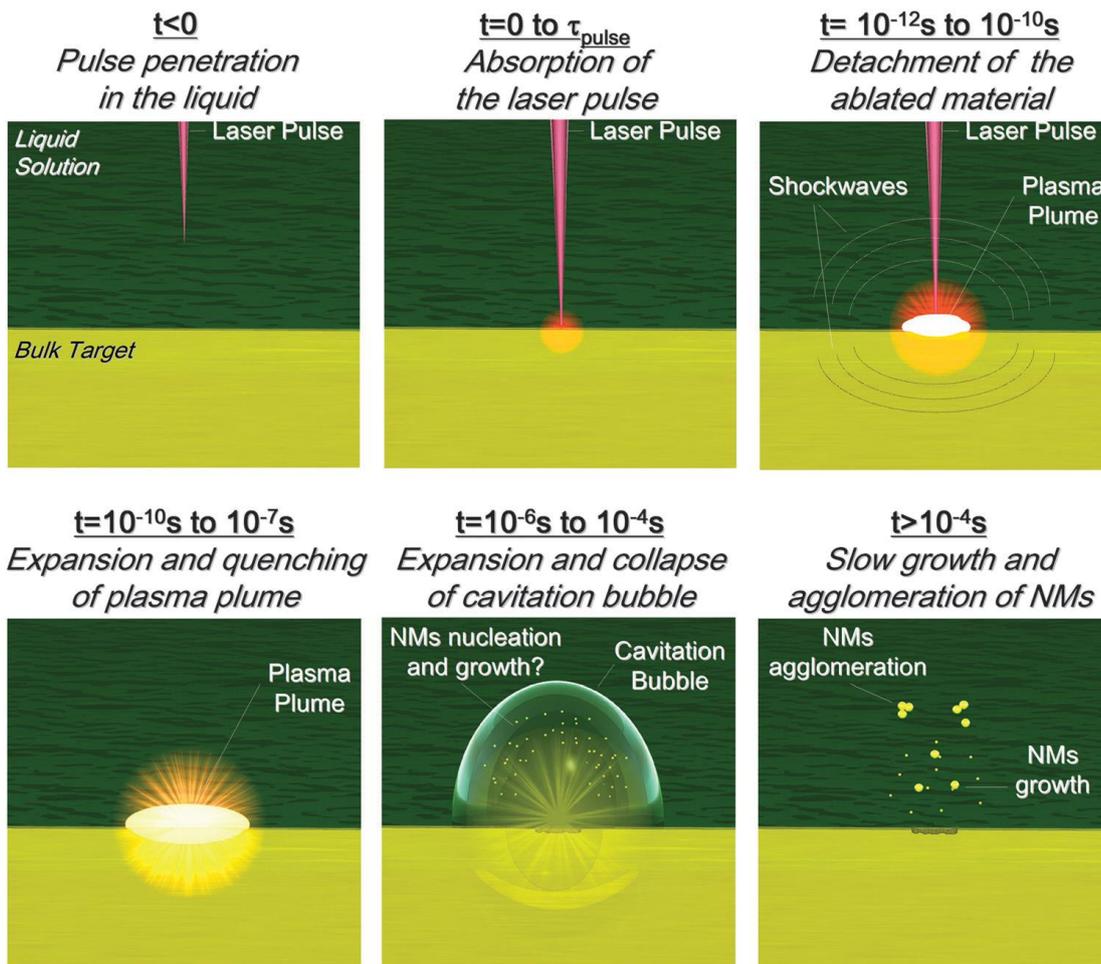


Figura 2.2: Successione temporale degli avvenimenti coinvolti nel processo di ablazione

2.1.3 Effetto dei parametri di ablazione sulla composizione e sulla struttura delle NPs prodotte

Dato che il processo di ablazione è composto da una complessa sequenza di fenomeni chimico-fisici, in genere ogni variazione su un parametro, sia questo fisico o del laser, ha una conseguenza sulla struttura o sulla composizione dei NPs ottenuti; chiaramente la scelta del materiale del target ha un'importanza fondamentale.

Parametri del laser

Durata dell'impulso

La durata dell'impulso ha una notevole influenza sulla distribuzione dimensionale, sulla struttura e sulla composizione delle NPs. Mantenendo la stessa fluensa e aumentando la durata dell'impulso la potenza diminuisce e si nota che i meccanismi termici di distacco sono favoriti a spese di quelli di assorbimento multifotone (fotoionizzazione).⁹

⁹ P. Lorazo, L. J. Lewis, M. Meunier, *Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation*, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., **2006**, 73, 134108

Introduzione

Con impulsi di fs il processo principale è la fotoionizzazione ed il cratere sul target lasciato dal raggio laser risulta con bordi ben definiti e combacia con lo spot del raggio stesso, indicando un riscaldamento ultraveloce localizzato.¹⁰

Se gli impulsi sono di qualche ps o maggiori invece processi termici e fotoionizzazione diretta coesistono ed il risultato è un cratere meno definito, questo perché il calore viene rilasciato all'esterno dello spot mentre il raggio laser (fonte di energia) è ancora presente.¹¹

Per impulsi di ns, μ s e ms l'ablazione termica è invece largamente prevalente ed il distacco avviene tramite vaporizzazione ed ebollizione.

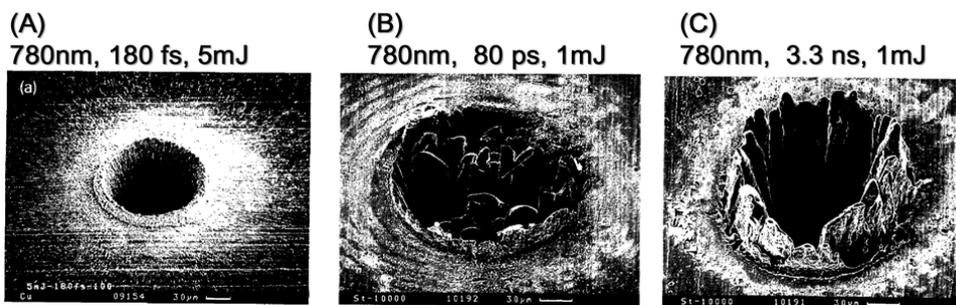


Figura 2.3: Struttura del cratere con impulsi della durata di fs (A), ps (B) ns (C)

Lunghezza d'onda dell'impulso

La lunghezza d'onda influisce prima di tutto sull'ablazione del materiale. Più è corta e più sono efficienti i fenomeni di ionizzazione e quindi di estrazione di materiale carico dal target. Troppo materiale carico significa forti repulsioni coulombiane ed alla fine particelle più piccole. In più ci sono gli effetti di assorbimento e conseguente *reshaping* delle particelle già formate che si trovano lungo il cammino del fascio laser.¹²

Operando nelle normali condizioni della PLAL si verifica sempre una sovrapposizione dell'impulso laser con le nanoparticelle (NPs) già formate ed è quindi preferibile utilizzare impulsi di λ che non venga assorbita dal materiale prodotto. Se le NPs assorbono la radiazione incidente queste sono sottoposte ad ulteriori modifiche durante la sintesi. Chiaramente il coefficiente di assorbimento dipende dalla lunghezza d'onda e per campioni solidi è generalmente maggiore quanto più ristretta è la λ .¹³ Tipici effetti di

¹⁰ L. V. Zhigilei, Z. Lin, D. S. Ivanov, *Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: Connections between melting, spallation, and phase explosion*, J. Phys. Chem. C, **2009**, 113, 11892

¹¹ C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling, B. Wellegehausen, *Effect of pulse to pulse interactions on ultrashort pulse laser drilling of steel with repetition rates up to 10 MHz*, Opt.Comm., **1996**, 129, 134

¹² F. Giammanco, E. Giorgetti, P. Marsili, A. Giusti, *Experimental and theoretical analysis of photofragmentation of Au nanoparticles by picosecond laser radiation*, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 3354

¹³ W. T. Nichols, T. Sasaki, N. Koshizaki, *Laser ablation of a platinum target in water. I. Ablation mechanisms*, J. Appl. Phys., **2006**, 100, 114911

questo fenomeno sono la diminuzione del diametro medio ed il generale allargamento della distribuzione dimensionale delle NPs prodotte.¹⁴

Energia dell'impulso

L'energia dell'impulso influisce principalmente sulla quantità di materiale ablato. Esiste un'energia al di sotto della quale non si ha ablazione, detta soglia di ablazione e al di sopra di questa la produttività aumenta; quando si aumenta troppo l'energia però il processo perde efficienza perché intervengono plasma shielding, eccesso di materiale carico, scattering del fascio all'interfaccia aria-liquido, fino ad arrivare a saturazione. Anche nella fase in cui la produttività è crescente, al variare dell'energia si può passare da un regime di ablazione ad un altro.

Area dello spot

Se l'area dello spot viene aumentata lasciando invariata la fluenza anche la produzione di NPs aumenta. In teoria una maggiore superficie dovrebbe corrispondere ad un minor gradiente di T, P e C_M con conseguente maggiore omogeneità del prodotto finale. In realtà sperimentalmente si notano distribuzioni più slargate (in perfetto contrasto con quanto appena detto) e diametri medi maggiori.¹⁵ Si pensa che questo sia dovuto ad una somma di effetti contrastanti in quanto la maggiore produzione di NPs (e quindi una maggiore concentrazione nel plasma plume) è accompagnata da una maggiore probabilità di aggregazione.⁷ Questo aspetto necessita comunque di una maggiore investigazione.

Frequenza di ripetizione

Una frequenza più alta implica, in linea di principio, una maggiore produzione di NPs. Finché è sufficientemente bassa da far sì che tra un impulso e l'altro il processo di formazione delle NPs sia completato (e questo dipende dal regime di lavoro) conviene aumentarlo perché così aumenta in proporzione la quantità del materiale ablato. Quando però diventa troppo alta i processi causati da più di un impulso interferiscono, l'efficienza può addirittura diminuire, e soprattutto si perde il controllo dei prodotti finali in termini di dimensione, distribuzione statistica, presenza di ossidi ecc. Anche in questo caso ci sono degli aspetti non ancora ben compresi.

¹⁴ T. Tsuji, K. Iryo, Y. Nishimura, M. Tsuji, *Preparation of metal colloids by laser ablation technique in solution: Effects of irradiation wavelength on the efficiency of colloid formation*, J. Photochem. Photobiol. A, **2001**, 145, 201

¹⁵ M. A. Sobhan, M. Ams, M. J. Withford, E. M. Goldys, *Ultrafast laser ablative generation of gold nanoparticles: the influence of pulse energy, repetition frequency and spot size*, J. Nanopart. Res., **2010**, 12, 2831

Numero di impulsi

All'aumentare del numero di impulsi aumenta anche la quantità di materiale ablato. Una maggiore concentrazione di NPs comporta però un maggiore scattering, quindi l'energia per impulso che raggiunge il target risulta via via più bassa, fino ad arrivare ad un valore di soglia oltre la quale la luce viene praticamente tutta scatterata e non si ha più ablazione.⁷

Parametri fisici

Soluti (stabilizzanti)

I soluti possono modificare le proprietà chimico fisiche della soluzione o possono interagire direttamente con le NPs prodotte.

L'interazione soluto-NPs è quella che ha maggiore rilevanza e l'effetto principale è quello di ottenere particelle più piccole rispetto all'ablazione nel solo solvente. Le interazioni più deboli sono di tipo fisico (caso delle NPs di Au con sodio dodecilsolfato (SDS)): il soluto forma uno strato intorno alla NPs limitando l'ulteriore crescita; interazioni più forti sono invece dovute a leganti, che formano dei veri e propri legami chimici con la superficie del metallo (per esempio NPs di Au ablate in soluzione di un tiolo), in questo caso l'interazione è irreversibile e l'effetto precedentemente descritto risulta amplificato; ad un livello massimo di interazione il soluto reagisce con le NPs e ne modifica quindi la composizione come accade per NPs di Au ablate in soluzione di NaCl: in questo caso sulla superficie risulta presente il Cl, che aumenta il potenziale ζ , e le NPs risultano quindi più piccole; infine esistono dei soluti *T-sensitive* che reagiscono solo ad alte temperature: la modifica in questo caso avviene solo sulla superficie delle NPs appena formate (che hanno una T più elevata).⁷

Anche l'interazione del soluto con il solvente ha delle conseguenze, infatti la presenza di specie in soluzione incide su viscosità, densità e tensione superficiale. Tuttavia questi effetti sono poco rilevanti in quanto si manifestano solo ad alte concentrazioni di soluto e difficilmente competono con quelli dovuti all'interazione soluto-NPs.⁷

La presenza di soluti non è strettamente necessaria e l'ablazione può essere condotta anche in assenza di questi stabilizzanti.

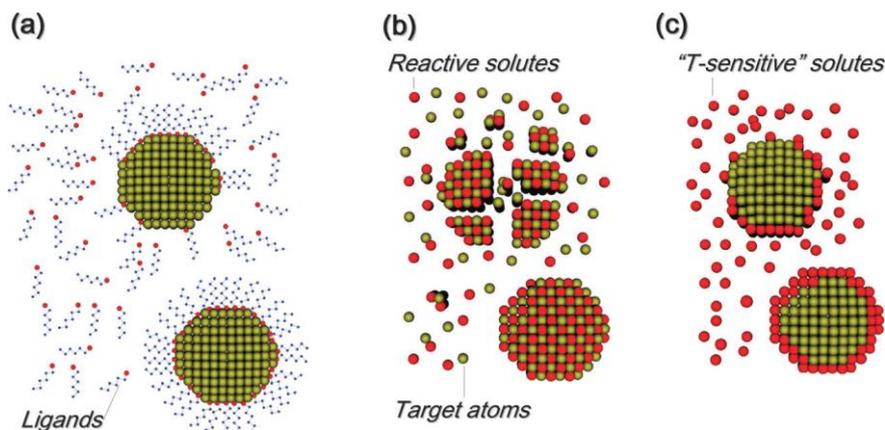


Figura 2.4: Confronto tra l'effetto di diversi tipi di soluti: leganti (a), soluti reattivi (b) e soluti *T-sensitive* (c)

Solventi

È importante precisare che anche solventi per HPLC (Chromasolv) contengono gas atmosferici, tra cui O_2 , e altri composti in tracce, in più la degradazione dei solventi nel tempo può portare a prodotti secondari, che costituiscono ulteriori impurezze. È necessario inoltre utilizzare solventi privi di particolato di modo che la radiazione incidente non venga scatterata e che le NPs non risultino contaminate.

Il solvente in cui si opera la PLAL ha un peso importante sulla composizione e sulla struttura finale delle NPs prodotte. Prendendo ad esempio le NPs di Au, queste costituiscono un colloide stabile per lungo tempo in H_2O , mentre in solventi organici dopo medio-lungo tempo si ha precipitazione. Una possibile ragione della stabilità in H_2O è stata identificata nella presenza di legami Au-O; mentre la minore stabilità in solventi organici può esser dovuta alla minor costante dielettrica rispetto all' H_2O , le NPs ottenute sono comunque cristalline (fatta eccezione per il $CHCl_3$, a causa della reattività tra Au e Cl) come quelle ottenute in H_2O e risultano mediamente più piccole, a causa della coordinazione da parte del solvente, che ne ostacola la crescita.⁷

Il nostro regime di lavoro è ottimale perché si lavora a fluenze e frequenza di ripetizione basse quanto basta ad escludere la formazione di bolle di cavitazione⁵ ed a far sì che quello che succede durante un impulso sia indipendente da quello che è successo con il precedente o succederà con il successivo.¹⁶ La bassa frequenza di ripetizione fa sì che l'energia sia dissipata e che le NPs formate si allontanino dal plasma plume prima dall'arrivo dell'impulso successivo; inoltre, dato che si lavora a 1064 nm, siamo in una regione di λ in cui non si ha assorbimento della radiazione incidente e le particelle formate che si trovano disperse nel solvente non subiscono modificazioni dovute ai successivi impulsi laser, ma scatterano solo parte della luce.

¹⁶ E. Giorgetti, P. Marsili, S. Cicchi, L. Lascialfari, M. Albiani, M. Severi, S. Caporali, M. Muniz-Miranda, A. Pistone, F. Giammanco, *Preparation of small size palladium nanoparticles by picosecond laser ablation and control of metal concentration in the colloid*, *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**, 442, 89

2.2 Nanotubi di carbonio (CNTs)

2.2.1 Struttura

I nanotubi di carbonio sono, come il fullerene, una delle forme allotropiche del carbonio; furono scoperti da Sumio Iijima nel 1991,¹⁷ che li descrive in una successiva *review* come *'dei filamenti di grafite estremamente sottili da essere considerati strutture quasi monodimensionali, [...], che hanno suscitato grande interesse in vari campi della ricerca di base e tecnologica'*. Morfologicamente possiamo quindi immaginarli come fogli di grafene chiusi a formare una struttura cilindrica cava; il corpo del nanotubo è costituito da atomi di carbonio legati covalentemente tra loro, ad ibridazione sp^2 , distribuiti a nido d'ape. Il reticolo esagonale può essere interrotto da elementi pentagonali, che originano una struttura di chiusura (concava, $+\pi/3$ *disclination*), in analogia con la struttura dei fullereni (Figura 2.6-2.7), o da elementi eptagonali che generano delle strutture deformate (sella, $-\pi/3$ *disclination*).¹⁸

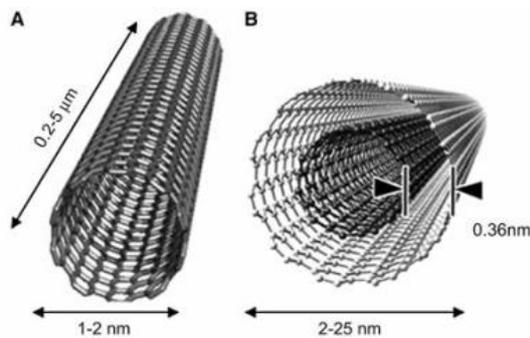


Figura 2.5: A sinistra, SWCNT; a destra, MWCNT



Figura 2.6: Fullerene

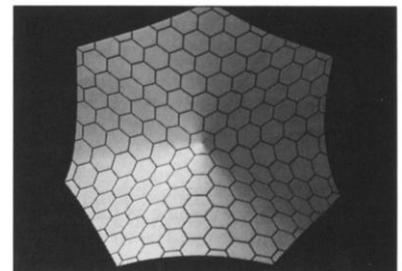
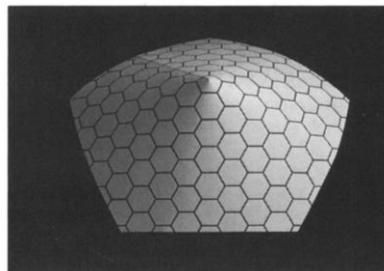


Figura 2.7: Elemento pentagonale, $+\pi/3$ *disclination* (a sinistra) ed elemento eptagonale, $-\pi/3$ *disclination* (a destra)

¹⁷ S. Iijima, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, **1991**, 354, 56

¹⁸ S. Iijima, *Carbon Nanotubes*, MRS Bulletin, **1994**, 19(11), 43

2.2.2 Proprietà ed applicazioni

I CNTs sono suddivisi in 2 tipologie: nanotubi a parete singola (SWCNTs, Single Walled Carbon Nanotubes), costituiti da un singolo foglio grafiteo avvolto su se stesso di circa 1 nm di diametro e nanotubi a parete multipla (MWCNTs, Multi Walled Carbon Nanotubes), formati da decine di fogli avvolti coassialmente l'uno sull'altro a formare tubi con diametro di qualche decina di nanometri spazati tra loro di circa 0,35 nm (**Figura 2.5**).

I CNTs a parete singola, come anche quelli a parete multipla, hanno particolari proprietà elettroniche che dipendono dal diametro e dalla direzione secondo la quale vengono ripiegati su se stessi. I SWCNTs sono conduttori se hanno struttura *armchair*, mentre sono semiconduttori se di tipo *zig-zag* o *chiral* (**Figura 2.8-2.9**) con *band-gap* inversamente proporzionale al diametro; mentre i MWCNTs hanno quasi sempre proprietà metalliche. Questi aspetti rendono queste strutture tubulari particolarmente indicate nel campo dell'elettronica, trovando applicazione per esempio come LED o transistor.¹⁹

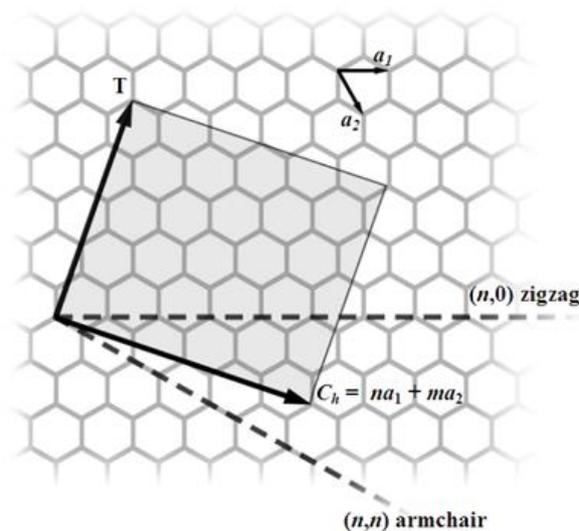


Figura 2.8: Possibili direzioni di ripiegamento del foglio di grafene

¹⁹ Michael J. O'Connell, *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006, Boca Raton, ISBN 9780849327483

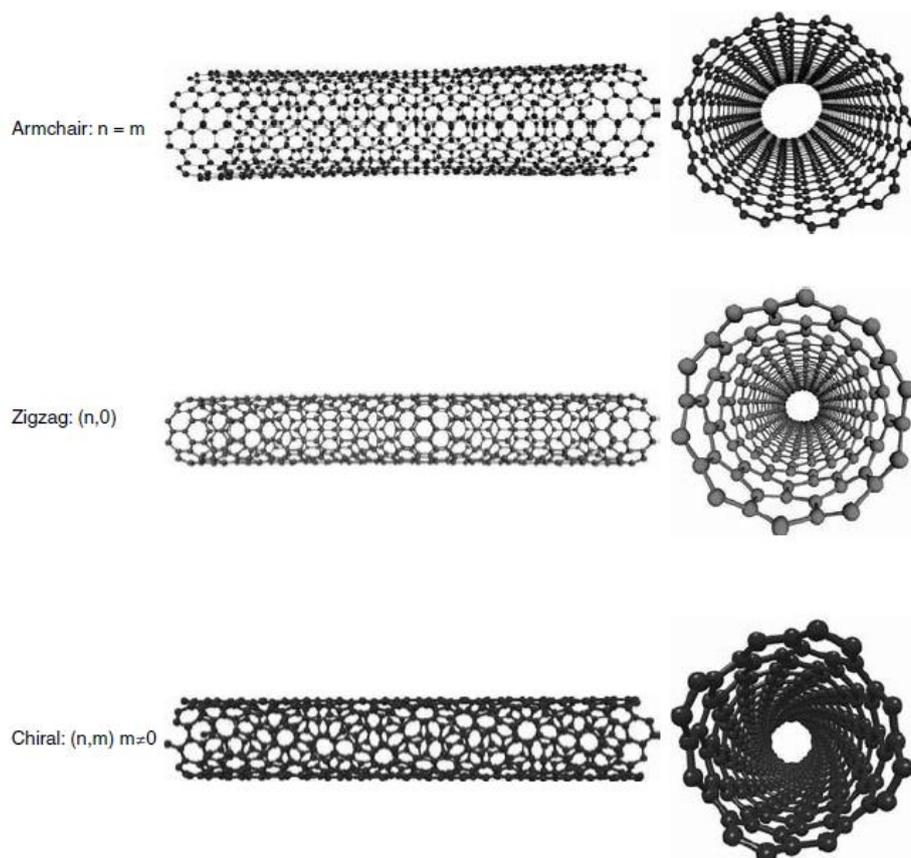


Figura 2.9: Morfologie del nanotubo derivanti dai vari tipi di ripiegamento

L'ibridazione sp^2 degli atomi di carbonio conferisce a questi sistemi un'elevata resistenza meccanica, hanno infatti un elevato modulo di Young (circa 5 volte quello dell'acciaio) e una formidabile resistenza alla trazione che diminuisce all'aumentare delle imperfezioni; è stato calcolato che un nanotubo ideale abbia una resistenza 100 volte superiore all'acciaio, conservando inoltre un'elevata flessibilità,²⁰ questo rende questi materiali degli ottimi componenti per la produzione di fibre ad alta resistenza in sostituzione alle normali fibre di carbonio.

I CNTs hanno trovato varie applicazioni anche in campo biomedico, dato che, grazie alla possibilità di essere funzionalizzati con gruppi idrofili, questi possono risultare più biocompatibili, data la maggiore solubilità in acqua e la ridotta citotossicità. Questo li rende quindi adatti ad essere usati come carriers di farmaci.²¹

²⁰ S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc, *Structural flexibility of carbon nanotubes*, J. Chem. Phys., **1996**, 104, 5

²¹ Pradeep Kumar, S.; Prathibha, D.; Gowri Shankar, N. L.; Parthibarajan, R.; Mastayagiri, L.; Shankar, M., *Pharmaceutical applications of carbon nanotube-mediated drug delivery systems*, IJPSN, **2012**, 5(2), 1685

Ci sono però alcuni aspetti che ne limitano l'utilizzo e ne condizionano la processabilità. Uno tra tutti è la tendenza che i CNTs hanno all'aggregazione a causa delle forti e ed estese interazioni di van der Waals tra le pareti, principalmente di π -stacking, che fanno sì che questi si presentino sotto forma di fasci (*bundle*) o funi, insolubili e difficilmente disperdibili in solventi. Inoltre, indipendentemente dal metodo utilizzato per la sintesi, i CNTs prodotti risultano impuri a causa della formazione di C amorfo e di residui di particelle di catalizzatore (residui di Fe). Per superare il problema dell'aggregazione sono stati sviluppati processi di purificazione/funzionalizzazione volti ad indebolire le interazioni laterali tra le pareti esterne dei nanotubi e aumentarne di conseguenza la disperdibilità. Per esempio il trattamento con miscela solfonitrica, oltre a eliminare le impurezze sopra citate, produce una parziale ossidazione della parete dei nanotubi, che risultano decorati con gruppi polari ossigenati (ad es. gruppi carbossilici) che riducono le interazioni deboli e favoriscono la disperdibilità in acqua e altri solventi organici.²²

2.2.3 Funzionalizzazione

Alternative al trattamento con miscela solfonitrica sono la funzionalizzazione covalente e non-covalente. La prima propone la modifica della coniugazione con l'inserzione di atomi di C ad ibridazione sp^3 . Sono noti molti metodi per questo tipo di funzionalizzazione (**Figura 2.10**), che avviene per lo più sui difetti,²³ ma presenta in ogni caso l'inconveniente che il grado di funzionalizzazione non è facilmente controllabile a priori.

²² Tesi Sperimentale di Laurea di Matteo Albiani, *Carbon Nanotubes and Pd Nanoparticles Nanohybrids: Synthesis and Catalytic Application*, Università di Firenze, AA **2012/2013**

²³ G. Ghini, L. Luconi, A. Rossin, C. Bianchini, G. Giambastiani, S. Cicchi, L. Lascialfari, A. Brandi, A. Giannasi, *Can Nitrones Functionalize Carbon Nanotubes?*, Chem. Comm., **2010**, 46, 252

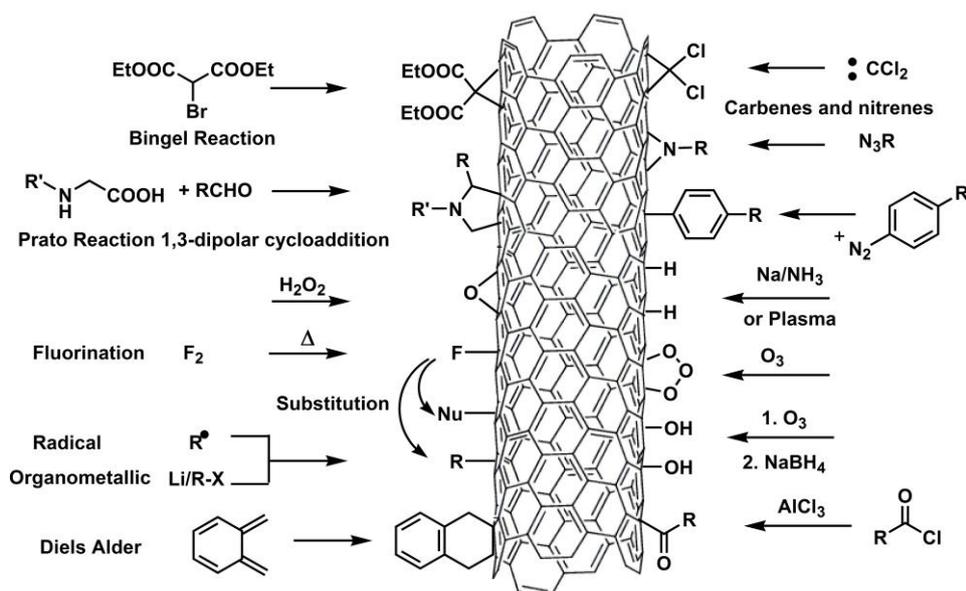


Figura 2.10: Possibili funzionalizzazioni covalenti²⁴

Anche per la seconda tipologia esistono più possibilità, ovvero: formazione di sali per reazione dei gruppi carbossilici, derivanti dal processo di ossidazione, con ammine, interazioni a ponte di idrogeno tra i gruppi carbossilici ed opportune molecole, interazioni con liquidi ionici, *wrapping* con polimeri, interazioni di π -stacking tra composti aromatici e le pareti dei nanotubi (**Figura 2.11**). Questi sistemi hanno alcuni importanti vantaggi: non devono avvenire reazioni chimiche, per cui il processo è generalmente più semplice e realizzabile con il solo mescolamento delle sostanze, in più c'è un maggiore controllo del grado di funzionalizzazione.²⁵

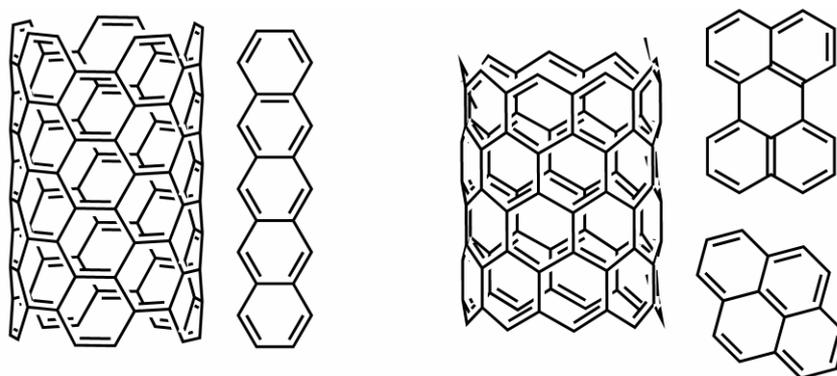


Figura 2.11: Possibili interazioni di π -stacking con la parete del nanotubo, struttura a *zig-zag* (a sinistra) e *armchair* (a destra)

²⁴ D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato, *Chemistry of carbon nanotubes*, Chem. Rev. **2006**, 106(3), 1105

²⁵ Tesi di Dottorato di Luisa Lascialfari, *Versatile synthesis and smart molecules: a bottom-up approach to soft materials*, **XXIV ciclo**, Tutore Prof. Andrea Caneschi, Co-tutore Dott. Stefano Cicchi, Coordinatore Prof. Cristiano Benelli

2.3 Nanocompositi NMNPs/CNTs

I nanocompositi NMNPs/CNTs costituiscono un nuovo materiale composito che integra con successo le proprietà uniche di due classi di materiali, cioè nanotubi di carbonio (CNTs) e nanoparticelle di metalli nobili (NMNPs, Noble Metal Nanoparticles), ed esibisce nuove caratteristiche grazie alla cooperazione tra questi due componenti.

2.3.1 Metodi di sintesi

Sono stati sviluppati numerosi metodi per la preparazione di questo tipo di compositi, ognuno dotato di diversa capacità nel controllo delle dimensioni e della decorazione superficiale dei CNTs.

Deposizione elettrochimica

La deposizione elettrochimica è una tecnica efficace nella deposizione di varie NPs metalliche, perché ha un effettivo controllo sulla nucleazione e crescita delle NPs. I nanocompositi vengono ottenuti tramite riduzione dei complessi dei metalli come $H[AuCl_4]$, $H_2[PtCl_4]$ e $(NH_4)_2[PdCl_4]$, con elettroni. I CNTs non reagiscono con i sali dei metalli ma, date le loro caratteristiche, si comportano come un filo conduttore molecolare, sul quale si ha la deposizione delle NPs. La dimensione e la deposizione possono essere controllate perché dipendono dalla concentrazione del sale e da vari parametri, tra cui il tempo di deposizione.

Il vantaggio principale di questa tecnica è che le NPs si formano velocemente e presentano un elevato grado di purezza, oltre ad avere una buona adesione sulla parete dei CNTs; tuttavia solitamente si ottengono NPs di grandi dimensioni (10-100 nm).²⁶

Deposizione chimica

Il metodo di deposizione chimica si basa su un processo di riduzione chimica, ovvero sul fatto che la presenza di una specie chimica con potenziale sufficientemente più basso di quello della specie metallica, ne causa la riduzione.

Esistono molti esempi. Uno dei lavori più rappresentativi è stato condotto da Dai e dal suo gruppo di Ricerca.²⁷ Loro proposero che avvenisse una reazione redox tra i CNTs e gli ioni metallici. NPs di Au e Pt si possono depositare spontaneamente su SWCNTs se questi vengono immersi in una soluzione dei rispettivi sali.

Rispetto alla deposizione elettrochimica presenta un notevole limite dovuto al fatto che, affinché avvenga una riduzione, lo ione metallico deve presentare un potenziale di riduzione maggiore rispetto a quello dei CNTs. Per superare questo limite è stata sviluppata la tecnica SEED (Substrate-Enhanced Electroless Deposition), che prevede che i CNTs siano supportati su un substrato metallico con un potenziale redox più basso

²⁶ B. Wu, Y. Kuang, X. Zhang, J. Chen, *Noble metal nanoparticles/carbon nanotubes nanohybrids: Synthesis and applications*, Nano Today, **2011**, 6, 75

²⁷ H. C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip, H. J. Dai, *Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls carbon nanotube*, J. Am. Chem. Soc., **2002**, 124, 9058

rispetto a quello dello ione metallico, in questo modo i CNTs non costituiscono più l'agente riducente, ma funzionano solo da catodo e da supporto per la deposizione del metallo ridotto.²⁸

Deposizione di NPs metalliche su CNTs funzionalizzati

È noto che CNTs senza modificazioni sulla parete non presentano sufficienti siti di legame capaci di fissare i precursori di ioni metallici o NPs. Al fine di introdurre più siti di legame solitamente si effettua una funzionalizzazione della parete dei CNTs. La funzionalizzazione può essere di tipo covalente o non covalente, come descritto nel paragrafo precedente (§2.2.3).

In generale la funzionalizzazione covalente aumenta il numero di siti di legame, evitando l'aggregazione delle NPs metalliche e incrementando la deposizione sui CNTs, ma presenta anche alcuni inconvenienti, in particolare si ha una deposizione non omogenea delle NPs e la modificazione della parete dei CNTs comporta un danno strutturale che in parte ne compromette la conducibilità.

La funzionalizzazione non covalente invece prevede l'utilizzo di *linker*, molecole organiche, che presentano una estremità aromatica, capace di dare interazioni di tipo π -stacking con la parete dei CNTs, ed un gruppo funzionale capace di fissare le NPs metalliche, tipici esempi sono derivati del pirene, della tionina e della trifenilfosfina.

Uno dei principali vantaggi dell'interazione di π -stacking è che dal punto di vista sperimentale la ragione è estremamente semplice, inoltre questo processo è strutturalmente non distruttivo e i CNTs conservano la conducibilità elettrica con la funzionalizzazione, diversamente da quanto succede per quella covalente. In più in questo caso è facile ottenere una deposizione uniforme di NPs di piccole dimensioni.²⁶

Metodi fisici

Metodi fisici come deposizione *sputtering*, deposizione per irradiazione con raggi ionici e elettronici e deposizione per evaporazione sono ampiamente usati. Questi metodi, infatti, permettono un eccellente controllo sulla dimensione, sulla forma, e sull'uniformità delle NPs.

La deposizione *sputtering* permette la deposizione di particelle di misura uniforme, determinata scegliendo il catodo di un metallo opportuno.²⁹

Il metodo di deposizione per irradiazione elettronica e ionica è caratterizzato da una omogenea riduzione che porta ad ottenere NPs piccole e omogenee in dimensioni.³⁰

La deposizione per evaporazione è vantaggiosa invece perché permette di controllare

²⁸ L. T. Qu, L. M. Dai, *Substrate-Enhanced Electroless Deposition of Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes*, J. Am. Chem. Soc., **2005**, 127, 10806

²⁹ N. Soin, S. S. Roy, L. Karlsson, J. A. McLaughlin, *Sputter deposition of highly dispersed platinum nanoparticles on carbon nanotube arrays for fuel cell electrode material*, Diamond Relat. Mater., **2010**, 19, 595.

³⁰ H. D. Wang, X. Q. Sun, Y. Ye, S. L. Qiu, *Radiation induced synthesis of Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes*, J. Power sources, **2006**, 161, 839

Introduzione

facilmente la dimensione e la quantità di NPs deposte sulla superficie dei CNTs, variando la temperatura di evaporazione ed il tempo di deposizione.³¹

Lo svantaggio principale è che queste tecniche richiedono apparecchiature speciali che sono molto costose.

2.3.2 Applicazioni

I nanocompositi NMNPs/CNTs hanno riscontrato notevole applicazione in vari campi, in particolare per quanto riguarda la catalisi eterogenea, le celle a combustibile ed i chemo/biosensori.

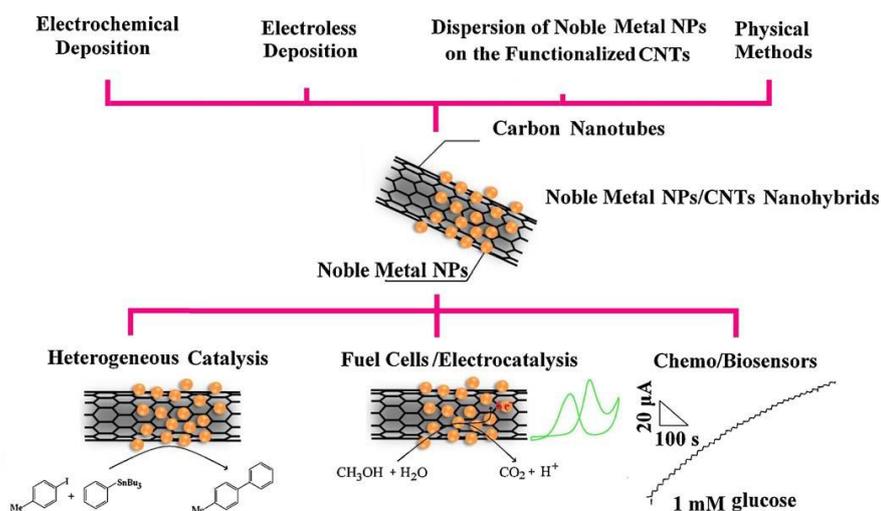


Figura 2.12: Schema riassuntivo delle tecniche di produzione e delle applicazioni dei nanocompositi NMNPs/CNTs

³¹ D. Gingery, P. Bühlmann, *Formation of gold nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes by thermal evaporation*, Carbon, **2008**, 46, 1966

3 Descrizione del Lavoro

Tutti gli studi di ablazione laser sono stati effettuati presso l'Istituto di Sistemi Complessi del CNR (Firenze), sotto la guida della Dott. Emilia Giorgetti e del Dott. Paolo Marsili (PlasmaTech, Pisa).

3.1 Indagine sulla soglia di ablazione del Ru e ricerca dei parametri ottimali di ablazione

La prima parte del lavoro ha riguardato l'individuazione dei parametri ottimali per l'ablazione. Il laser utilizzato è un Nd:YAG al ns a λ fissa di 1064 nm, operante con impulsi a 10Hz. È stato effettuato un test, analogo a quello effettuato con il target di Au (vedi Parte Sperimentale, §5.3) utilizzando il target di Ru in H₂O. Lo scopo era quello di avere un'idea di quali fossero i parametri di base per condurre l'ablazione al ns per quanto riguarda questo metallo, in particolare di quale fosse la tensione da applicare alle lampade di pompaggio, oltre ad osservare lo spettro di assorbimento online al fine di verificare la presenza o meno di un picco risonanza plasmonica ed individuare la λ alla quale controllare il processo di ablazione. Dall'osservazione dello spettro di assorbimento si nota che le RuNPs non presentano il picco di risonanza plasmonica nella regione UV/VIS; l'ablazione può essere comunque controllata monitorando l'ABS a 400 nm. Nello spettro online durante l'ablazione a 90 mJ si nota anche un picco a 960 nm. L'esperimento è stato condotto su un singolo campione di 2 mL aumentando durante il corso dell'ablazione l'energia fornita dall'impulso (variando la tensione di soglia) ed osservando l'andamento temporale dell'ABS a 400 nm e 960 nm (**Figura 3.1**).

In particolare non si nota produzione di nanoparticelle al di sotto di 70 mJ di energia, che rappresenta quindi la soglia di ablazione. Comparando i risultati con quanto ottenuto nel caso dell'oro si osserva che il rutenio è più resistente all'ablazione (**Tabella 1**).

Energia	Target Au	Target Ru
15 mJ	NO ABLAZIONE	-
30 mJ	SOGLIA DI ABLAZIONE	-
50 mJ	BUONA ABLAZIONE	NO ABLAZIONE
60 mJ	-	NO ABLAZIONE
70 mJ	-	SOGLIA ABLAZIONE
80 mJ	-	ABLAZIONE LENTA
90 mJ	-	BUONA ABLAZIONE

Tabella 1: Confronto tra ablazione del target di Au e di Ru in H₂O milliQ, in particolare si nota la differente soglia di ablazione

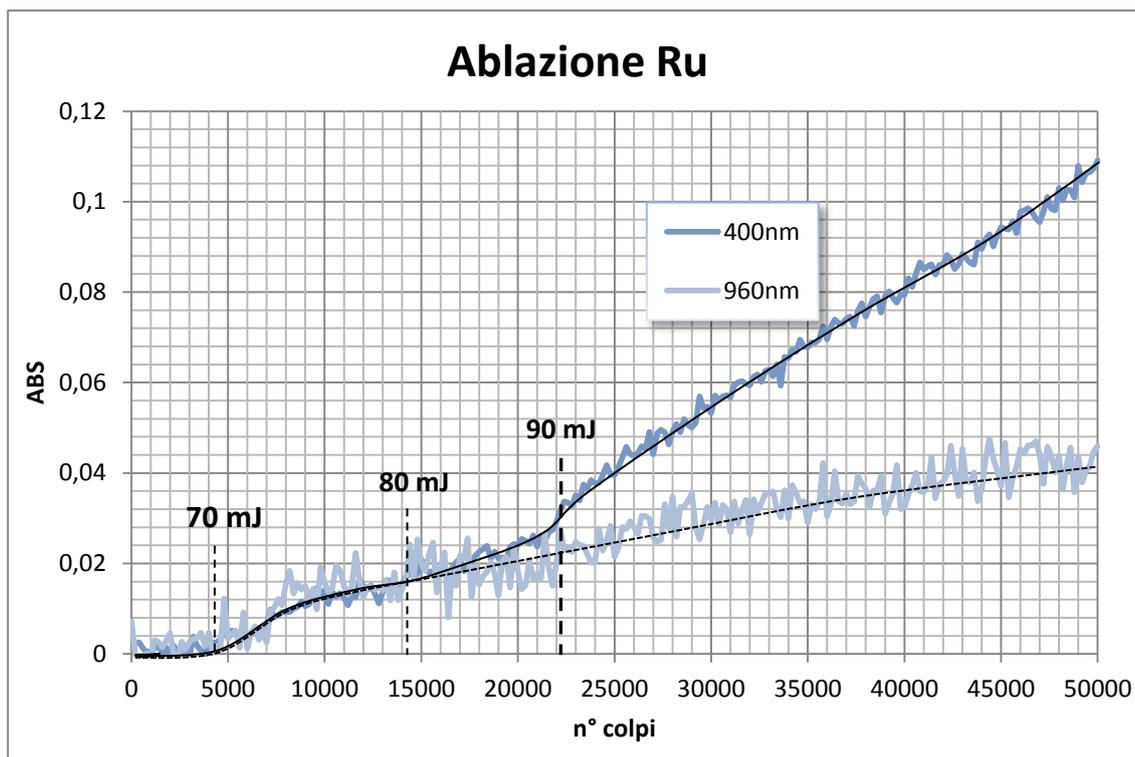


Figura 3.1: Grafico dell'andamento temporale dell'ABS alle 2 lunghezze d'onda in esame (400 nm e 960 nm) al variare dell'energia dell'impulso

Monitorando l'andamento dell'ABS a queste λ si nota che, mentre l'ABS a 400 nm aumenta sia all'aumentare del tempo che all'aumentare dell'energia (la curva aumenta pendenza in corrispondenza dell'aumento di tensione di soglia), l'ABS a 960 nm aumenta costantemente solo in funzione del tempo, lasciando di fatto intendere che non ci sia un legame con l'energia applicata e di conseguenza con la quantità di NPs prodotte.

Viene quindi misurato il potenziale ζ della dispersione di RuNPs in H₂O ottenuta e risulta -40 mV, che essendo in modulo maggiore di 30 mV suggerisce una buona stabilità della dispersione in H₂O.³²

Dato che l'ablazione risulta comunque abbastanza lenta, a causa dell'effetto di schermo via via maggiore che le nanoparticelle già prodotte hanno verso la radiazione incidente (§2.1.3), si sceglie di preparare i campioni utilizzando impulsi di energia di 120 mJ e 200 mJ per massimizzare la produttività.

³² M. R. Ivanov, H. R. Bednar, A. K. Haes, *Investigations of the mechanism of gold nanoparticle stability and surface functionalization in capillary electrophoresis*, ACS Nano, **2009**,3(2) , 386

3.2 Scelta del solvente nel quale condurre l'ablazione

Una volta individuata l'energia dell'impulso, è stata effettuata l'ablazione in 3 diversi solventi al fine di individuare quello nel quale l'ablazione dava particelle più piccole, più omogenee in dimensioni e più stabili nel tempo.

I solventi utilizzati sono stati acqua MilliQ, etanolo ed isopropanolo, utilizzando per ognuno le due energie indicate nel paragrafo precedente, senza aggiunta di stabilizzanti in soluzione (**Figura 3.2**). Per ogni solvente il target è stato ablato con 14000 impulsi laser di $\lambda=1064$ nm (fatta eccezione per il campione in H₂O milliQ che è stato ottenuto solo a 200 mJ e con 20000 impulsi). Sono state inoltre prodotte anche 2 dispersioni con uno strumento laser al picosecondo: una con λ fondamentale di 1064 nm ed una con λ della prima armonica di 532 nm, entrambe con energia di 20 mJ. La caratterizzazione avviene tramite analisi UV/VIS (online e offline), XPS e TEM delle dispersioni ottenute e successiva costruzione delle distribuzioni dimensionali.

Dalle immagini TEM vengono ricavate le distribuzioni dimensionali delle nanoparticelle: come si ricorda nell'introduzione, le distribuzioni vengono fittate con una funzione di densità di probabilità Lognormale (§2.1.2, nel nostro caso anche Bi-Lognormale) di equazione:

$$f(D) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Dove μ è il valore medio di $\ln(D)$, σ la sua deviazione standard e D è il diametro delle nanoparticelle. Le distribuzioni e le varie caratteristiche dimensionali vengono ricavate come specificato nella Parte Sperimentale (§5.5).

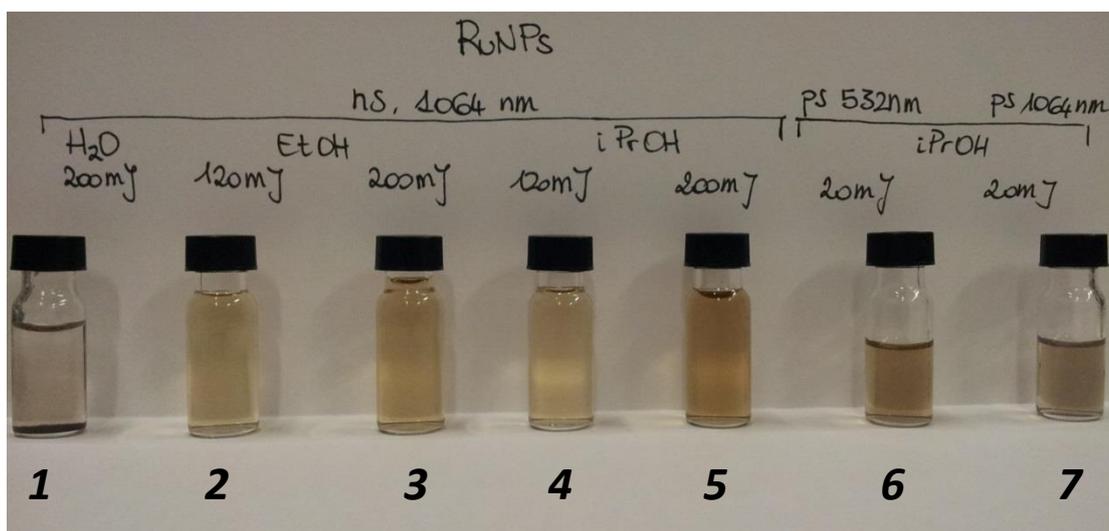


Figura 3.2: Insieme dei campioni preparati per PLAL

Descrizione del Lavoro

Nella seguente tabella vengono illustrati i campioni prodotti e le relative caratteristiche dimensionali.

Campione (τ_{pulse})	Solvente	Energia	D_{peak} (nm)	D_{mean} (nm)	$\sigma^- - \sigma^+$ (nm)
1 (ns)	H ₂ O milliQ	200 mJ	9.8	12.3	6.1 – 15.9
2 (ns)	EtOH	120 mJ	1.5	1.6	0.6 – 1.0
3 (ns)	EtOH	200 mJ	1.6	1.7	0.5 – 0.8
			2.8	3.6	1.7 – 4.7
4 (ns)	i-PrOH	120 mJ	1.6	1.6	0.4 – 0.5
5 (ns)	i-PrOH	200 mJ	1.1	1.2	0.4 – 0.6
6 (ps,532 nm)	i-PrOH	20 mJ	1.2	1.2	0.4 – 0.7
7 (ps,1064 nm)	i-PrOH	20 mJ	1.3	1.4	0.4 – 0.6
			4.6	6.0	2.9 – 8.3

Tabella 2: Caratteristiche dimensionali nelle RuNPs ottenute nei diversi campioni, dove compaiono doppi valori significa che la distribuzione è fittata con una funzione Bi-lognormale invece che Lognormale

3.2.1 Campione 1: RuNPs-H₂O milliQ, ns, 200 mJ, 20000 colpi



Figura 3.3: RuNPs ablate in H₂O milliQ, ns, 20 mJ, 20000 colpi

La dispersione è di colore giallo sporco ma già dopo un giorno risulta praticamente trasparente e si nota un evidente strato di precipitato sul fondo della vial, indice del fatto che le NPs tendono ad aggregarsi (**Figura 3.3**).

Dallo spettro di assorbimento UV/VIS online si nota come questo presenti un “pedistallo” molto alto (che a 2000 colpi arriva ad ABS≈0.4), di fatto lo spettro delle RuNPs si sviluppa sopra un segnale di fondo: l’assorbimento delle NPs rimane praticamente invariato già dopo pochi colpi, mentre il segnale di fondo continua ad aumentare (**Figura 3.4-3.5**).

Questo andamento viene evidenziato dalla variazione dell’ABS in funzione del numero di colpi: si vede come, pur monitorando a due λ diverse, dove si hanno coefficienti di assorbimento diversi, già dopo pochi colpi l’aumento di ABS inizi ad essere uguale e le due curve diventino parallele. Questo può indicare che le NPs iniziano a precipitare già durante l’ablazione, infatti l’assorbimento di fondo, dovuto al particolato formato, aumenta all’aumentare del materiale ablato e quindi del numero di colpi (**Figura 3.6**).

Si nota anche un particolare picco a 960 nm (dove viene monitorata l’ablazione), che si pronuncia solo nelle primissime fasi dell’ablazione per poi cominciare a salire con il resto dello spettro.

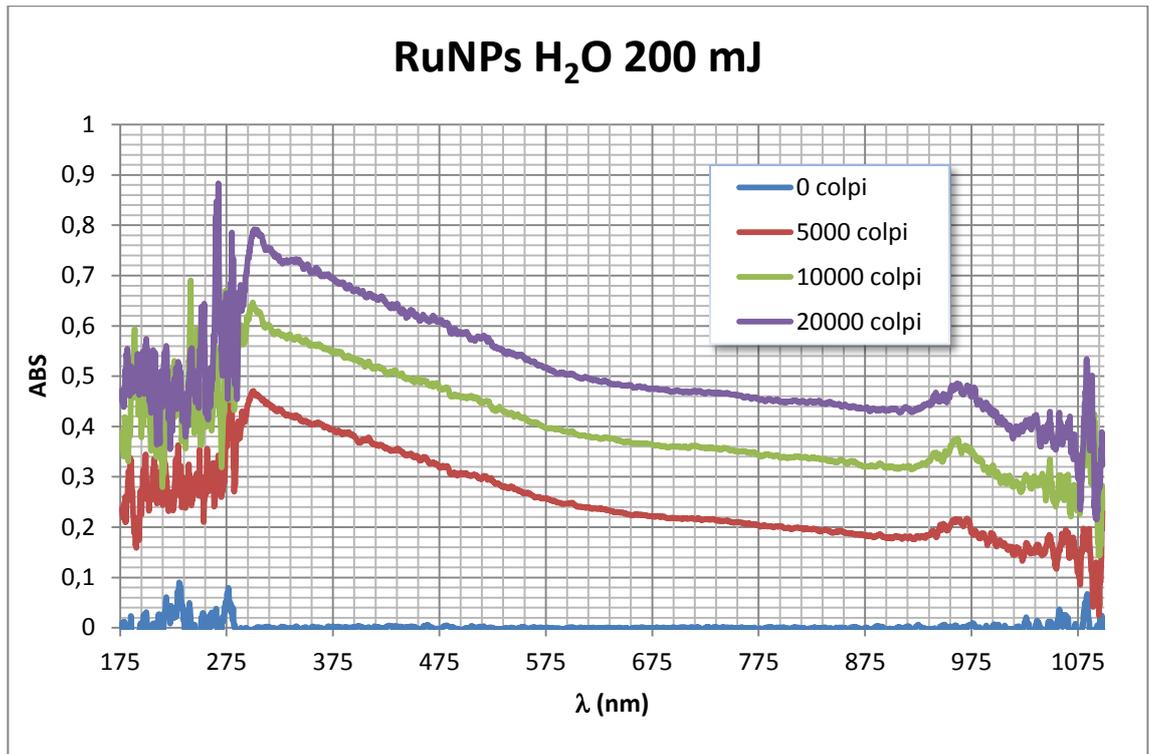


Figura 3.4: Spettro di assorbimento UV/VIS online del campione 1 al variare del numero di colpi

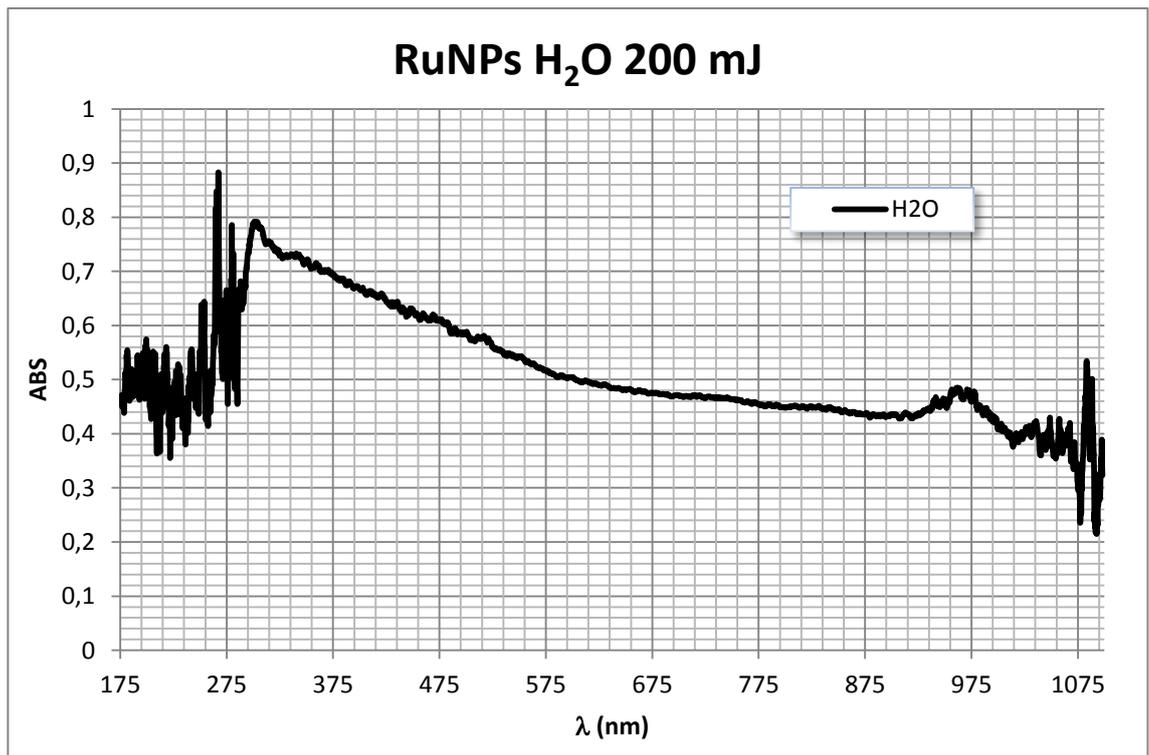


Figura 3.5: Spettro di assorbimento UV/VIS del campione 1

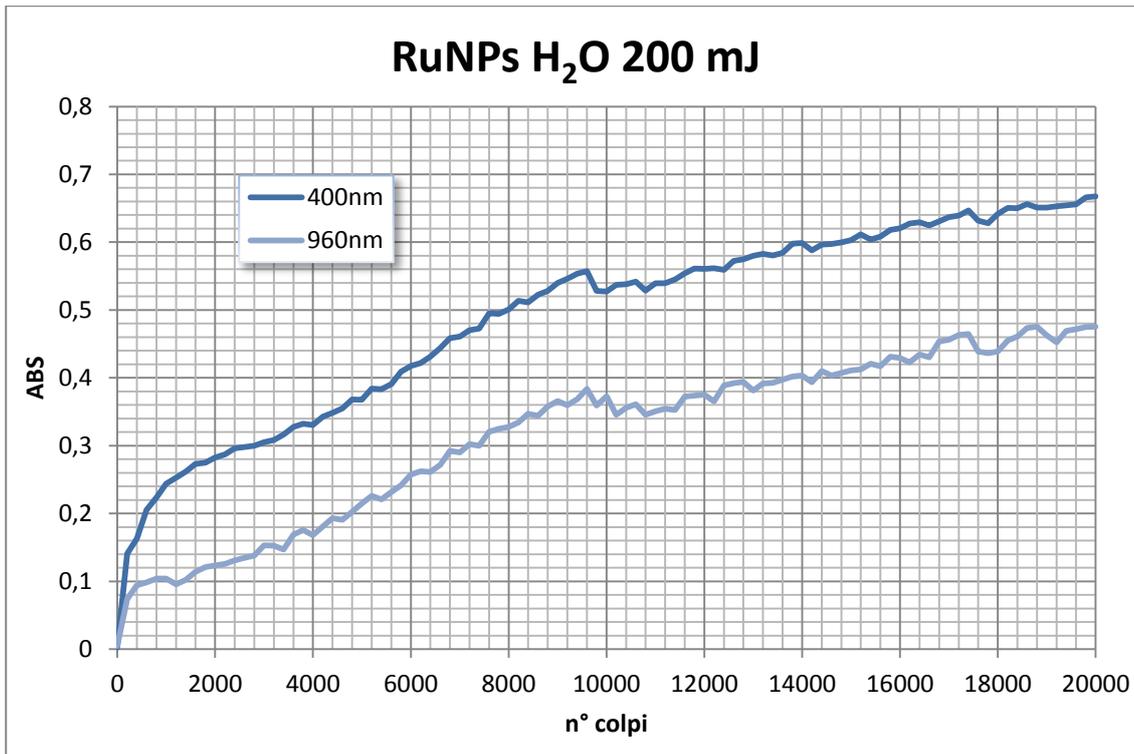


Figura 3.6: Grafico dell'andamento temporale dell'ABS alle 2 lunghezze d'onda (400 nm e 960 nm) nel campione 1

Come si può ben notare dalle immagini TEM (**Figura 3.7**), le nanoparticelle prodotte sono aggregate all'interno di una strana matrice, hanno dimensioni molto diverse tra di loro e sono per lo più di grandi dimensioni. Non si notano particelle isolate.

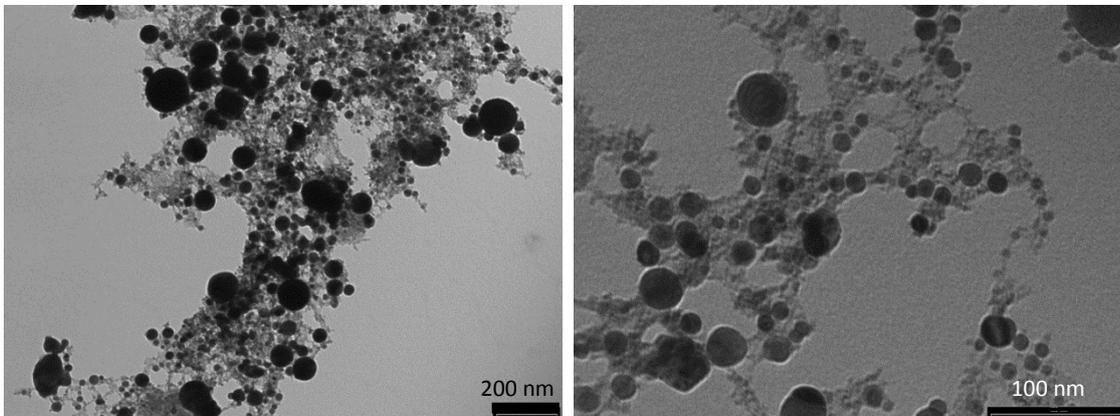


Figura 3.7: Immagini TEM del campione 1

Descrizione del Lavoro

La funzione di fitting (**Figura 3.8**) evidenzia una distribuzione statistica slargata ($\sigma^- = 6.06$ nm, $\sigma^+ = 15.9$ nm) e spostata verso destra, che conferma la disomogeneità del campione e comunque l'elevata dimensione delle NPs. Il diametro di picco è di 9.78 nm e quello medio di 12.35 nm.

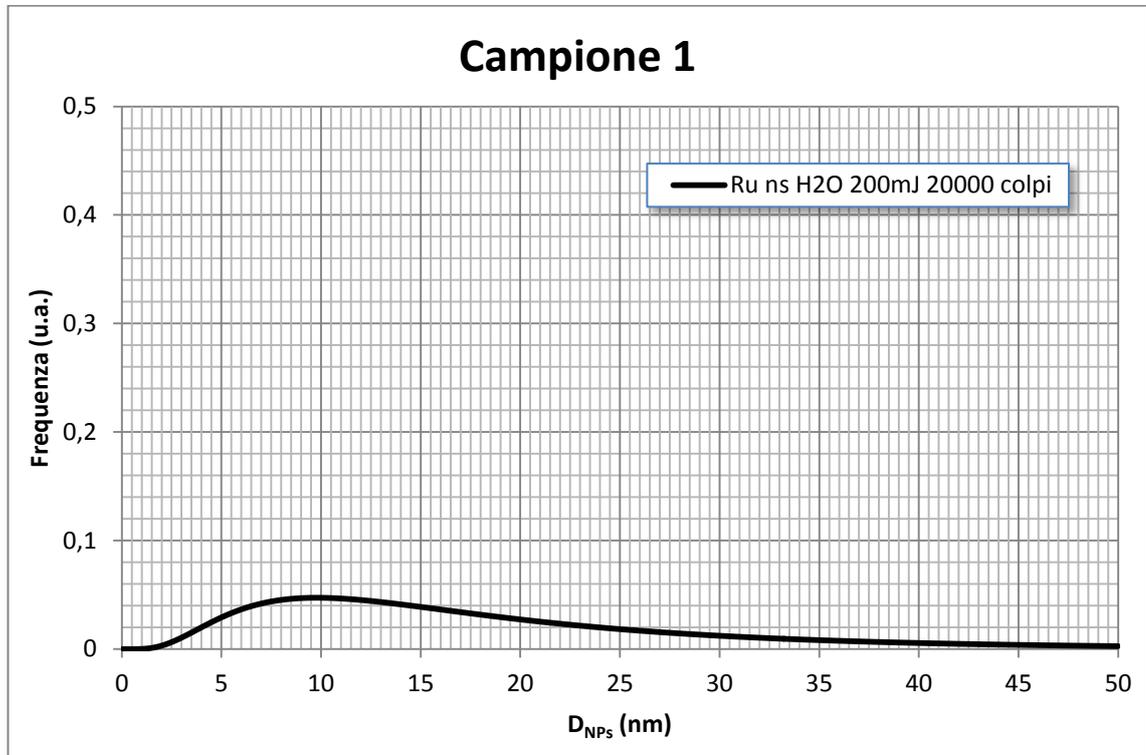


Figura 3.8: Distribuzione dimensionale del campione 1

3.2.2 Campione 2: RuNPs – EtOH, ns, 120 mJ, 14000 colpi



La dispersione risulta di colore giallo pallido (**Figura 3.9**).

Dallo spettro di assorbimento UV/VIS online si nota come in questo caso la forma sia molto più pronunciata rispetto al campione in H₂O e come il “pedistallo” risulti più basso e costante nel tempo ad ABS≈0.1 (**Figura 3.10**).

Questo andamento è confermato anche dalla variazione dell’ABS nel tempo: si può notare come le due curve divergano all’aumentare del numero dei colpi (**Figura 3.12**).

Figura 3.9: RuNPs ablate in EtOH, ns, 120 mJ, 14000 colpi

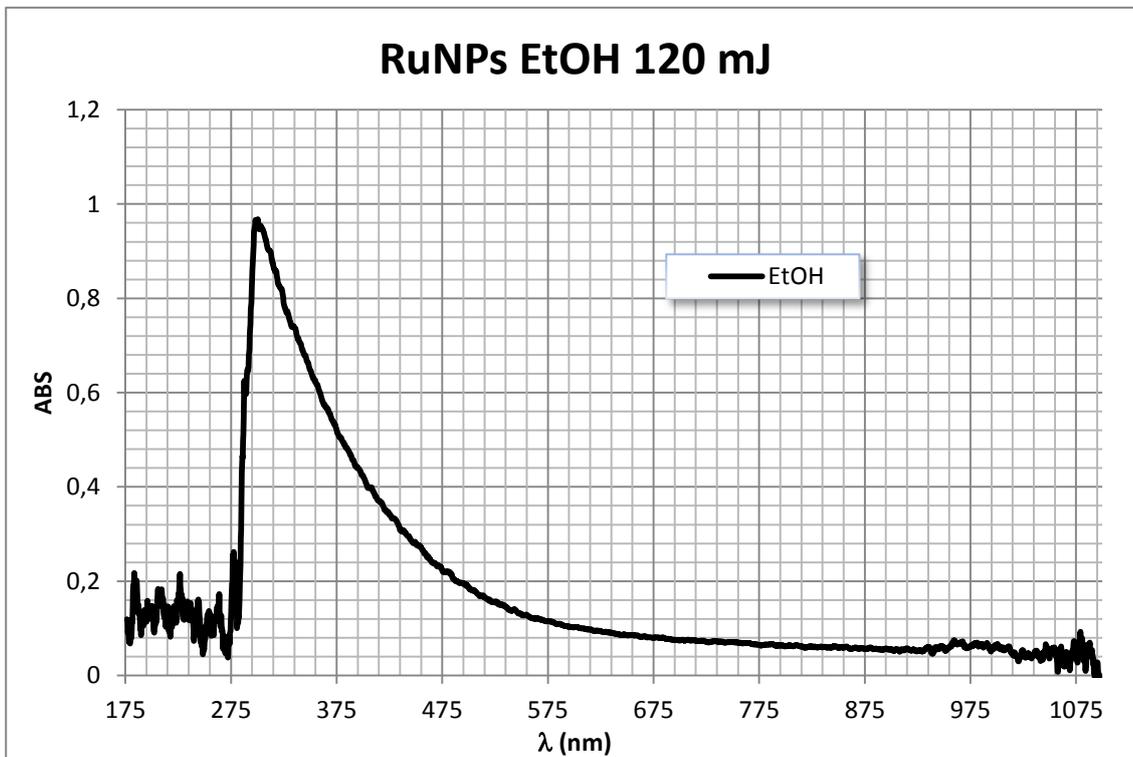


Figura 3.10: Spettro di assorbimento UV/VIS del campione 2

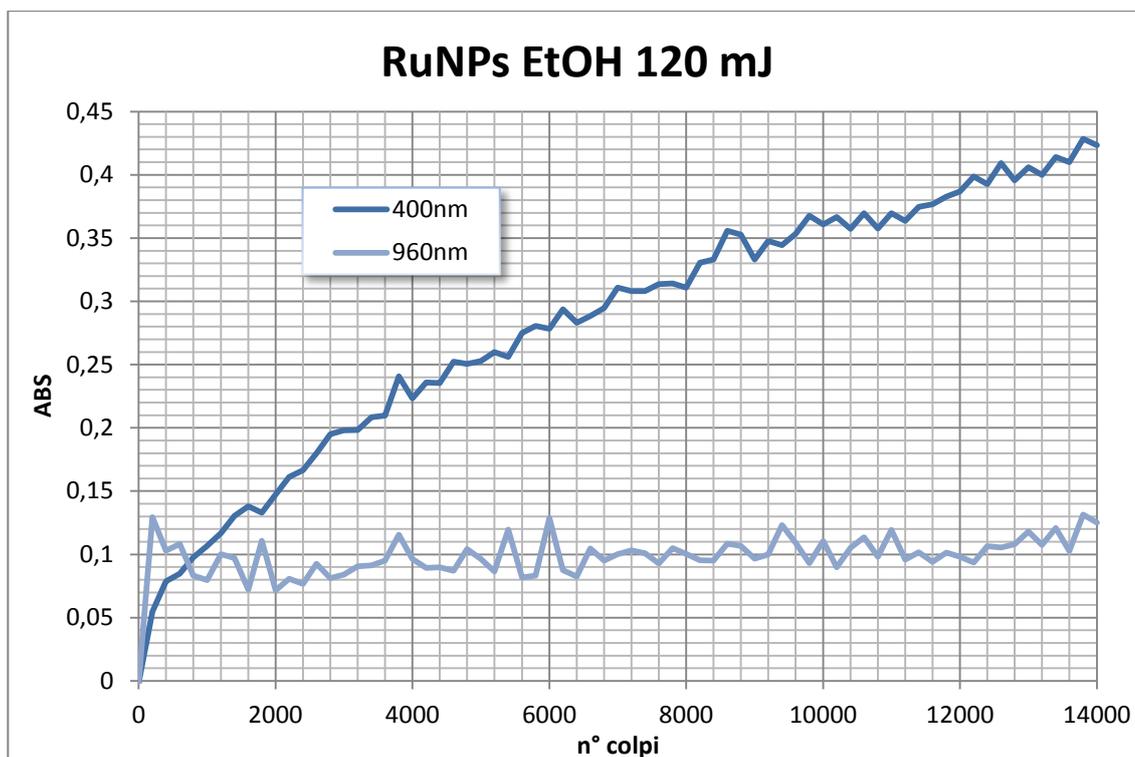


Figura 3.11: Grafico dell'andamento temporale dell'ABS alle 2 lunghezze d'onda (400 nm e 960 nm) nel campione 2

Dalle immagini TEM (**Figura 3.12**) si evince che, le particelle risultano mediamente più piccole ed omogenee rispetto al caso precedente. Si continuano ad osservare dei cluster di nanoparticelle più grandi aggregate, ma in questo caso queste hanno dimensioni più simili tra loro ed all'interno di esse se ne trovano altre di dimensioni più piccole; non si nota la strana matrice descritta precedentemente. Si notano, a differenza del caso precedente, anche delle nanoparticelle isolate, tutte di piccole dimensioni.

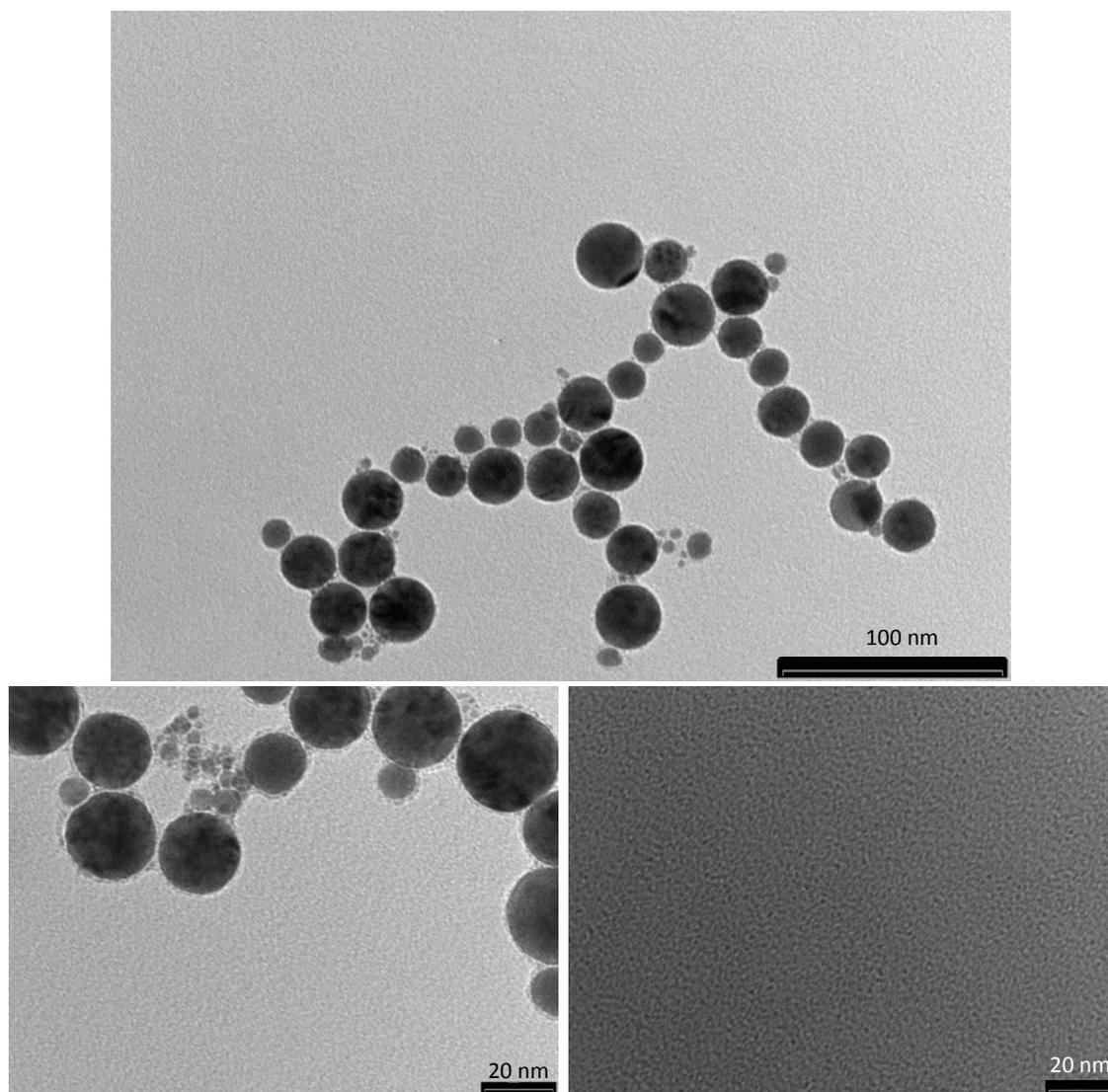


Figura 3.12: Immagini TEM del campione 2

Descrizione del Lavoro

Il fitting della distribuzione (**Figura 3.13**) dà quindi una funzione molto più stretta della precedente ($\sigma^- = 0.61$ nm, $\sigma^+ = 1.03$ nm) con un diametro di picco di 1.51 nm ed un diametro medio di 1.62 nm.

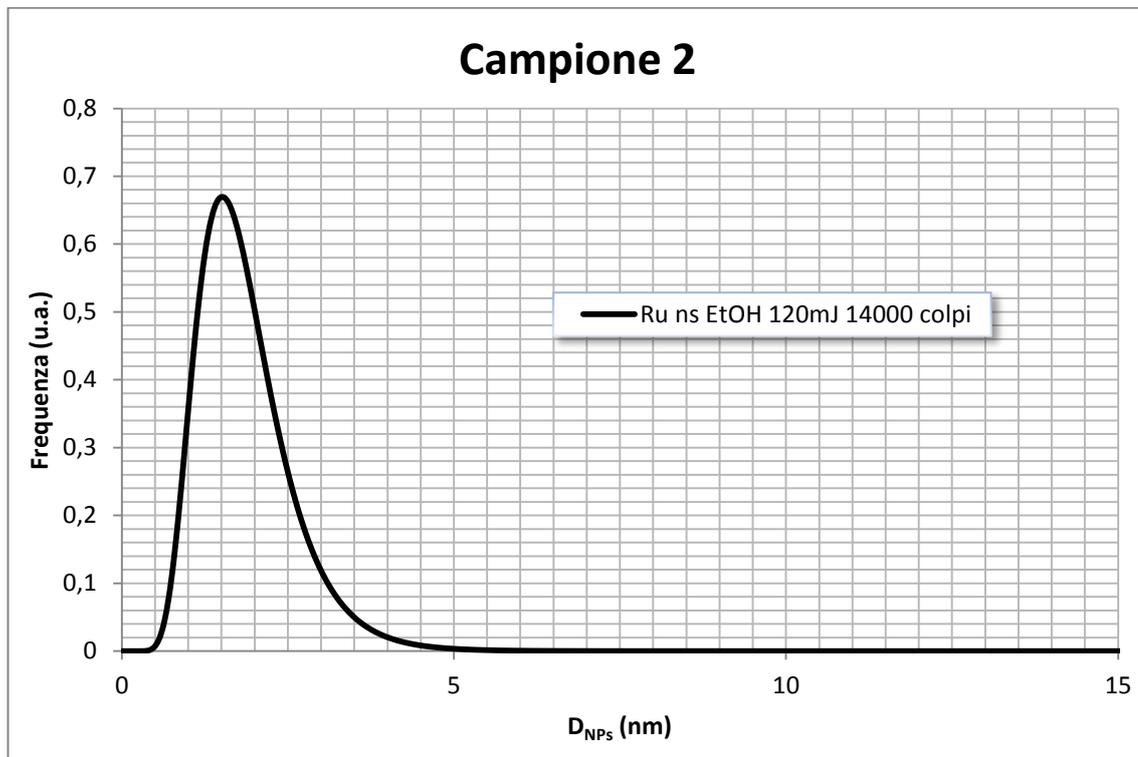


Figura 3.13: : Distribuzione dimensionale del campione 2

3.2.3 Campione 3: RuNPs – EtOH, ns, 200 mJ, 14000 colpi



Figura 3.14: RuNPs ablate in EtOH, ns, 200 mJ, 14000 colpi

La dispersione appare ancora gialla ma di colore più intenso rispetto al campione 2 ablatato a 120 mJ, indice di una probabile maggiore quantità di nanoparticelle (**Figura 3.14**).

Si ha uno spettro di assorbimento UV/VIS più accentuato rispetto al campione precedente data la maggiore concentrazione di NPs. Le caratteristiche sono le stesse del campione a 120 mJ: costante e scarso segnale di fondo (**Figura 3.15-3.16**).

Si può vedere come l'evoluzione dello spettro di assorbimento sia completamente diversa dal campione in H₂O (**Figura 3.17**).

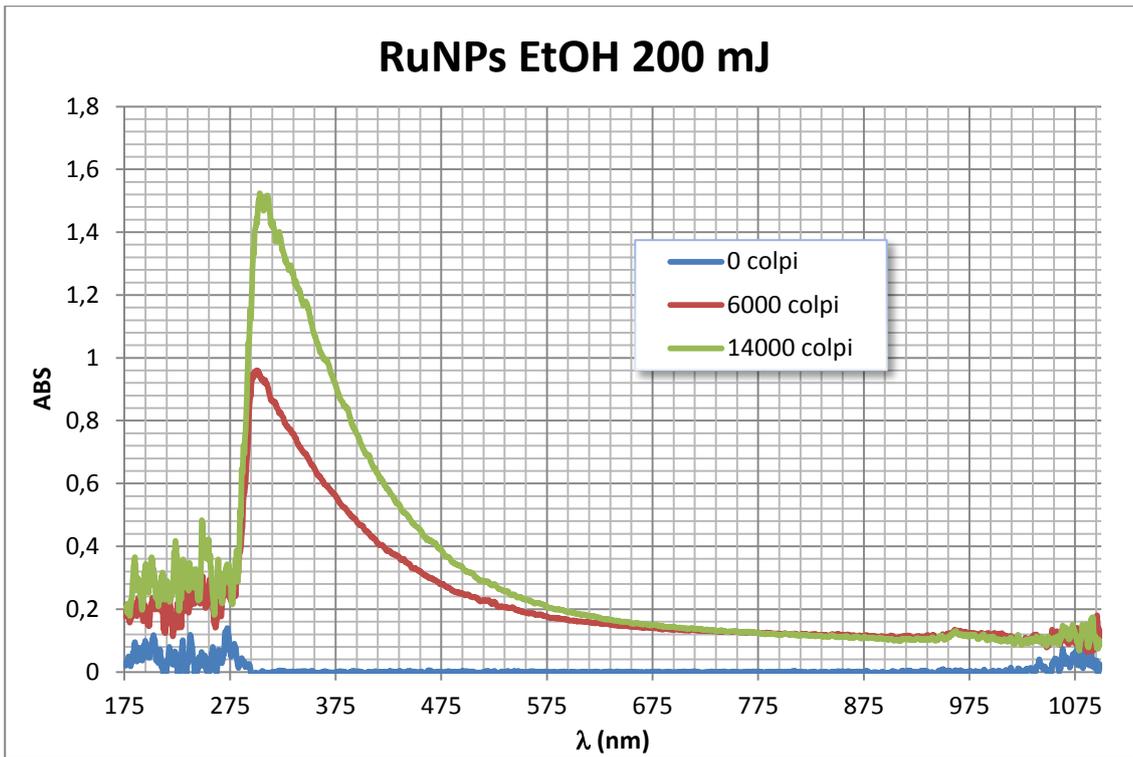


Figura 3.15: Spettro di assorbimento UV/VIS online del campione 3 al variare del numero di colpi

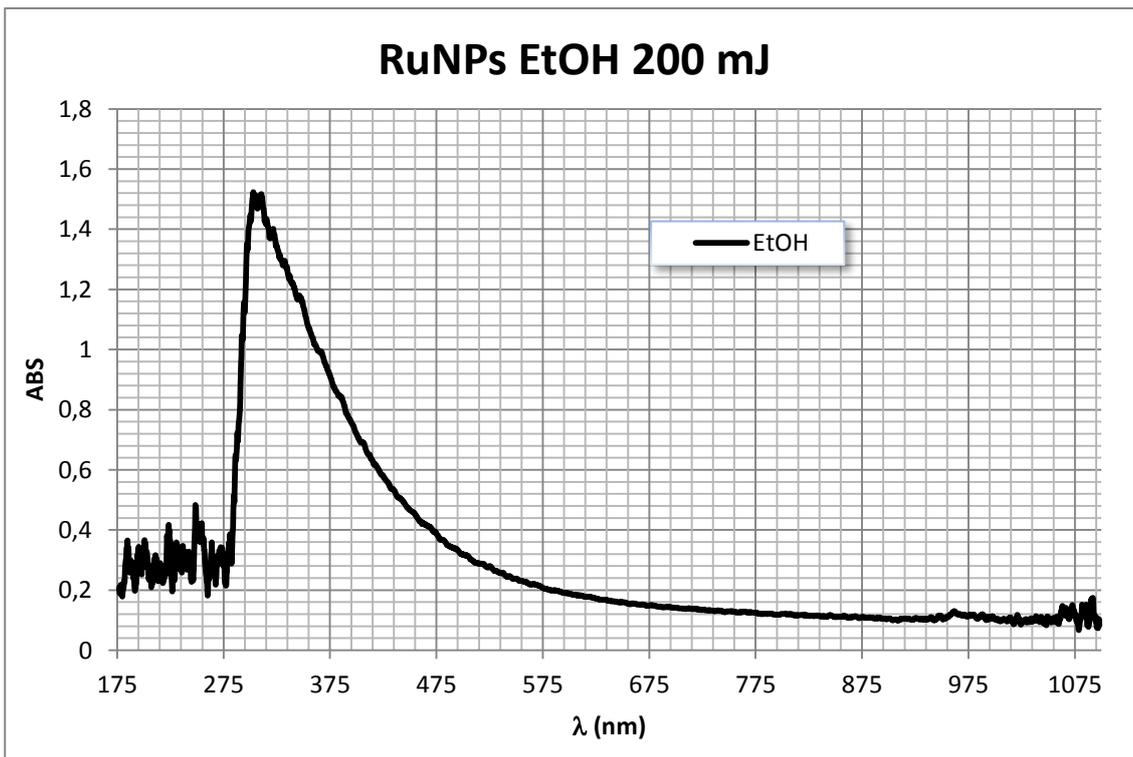


Figura 3.16: Spettro di assorbimento UV/VIS del campione 3

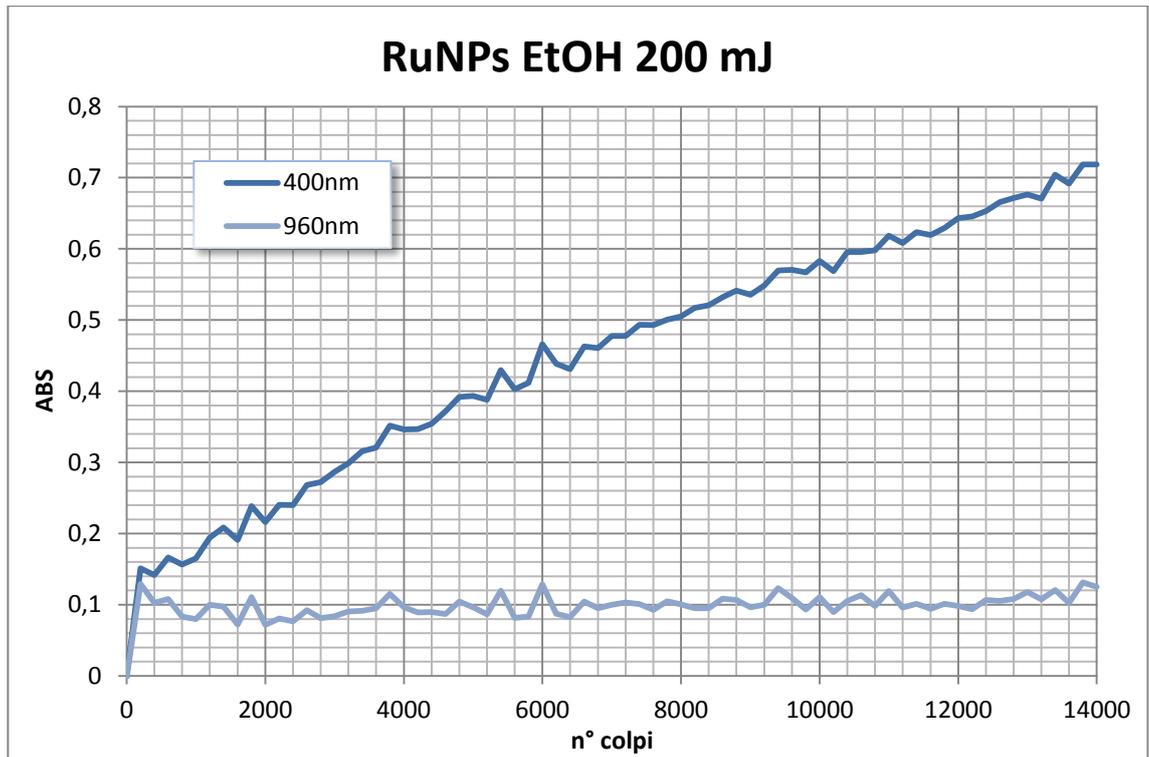


Figura 3.17: Grafico dell'andamento temporale dell'ABS alle 2 lunghezze d'onda (400 nm e 960 nm) nel campione 3

L'analisi TEM (Figura 3.18) evidenzia una morfologia simile alla precedente con aggregati di NPs grandi e particelle più piccole che vi si trovano all'interno o in parte anche isolate.

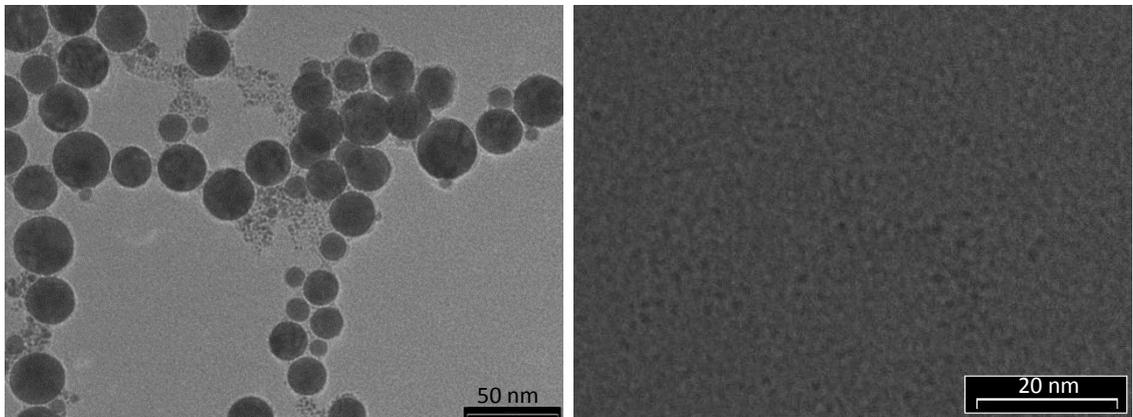


Figura 3.18: Immagini TEM del campione 3

Descrizione del Lavoro

In questo caso la distribuzione fitta una funzione Bi-lognormale (**Figura 3.19**), dove la Lognormale principale cade nella stessa regione di D_{NPs} della funzione di fitting del campione 2. Il campione statistico è quindi composto da 2 popolazioni e risulta meno omogeneo rispetto al precedente.

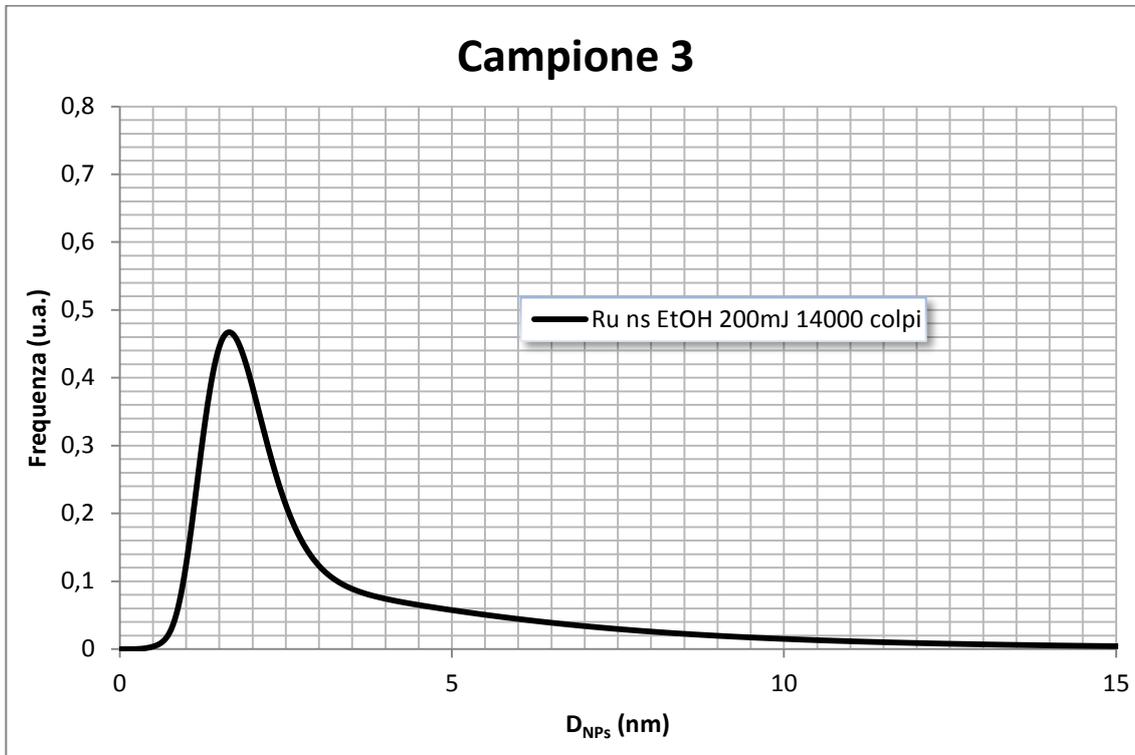


Figura 3.19: Distribuzione dimensionale del campione 3

La funzione è composta da 2 Lognormali: la principale risulta più stretta ($\sigma^- = 0.54$ nm, $\sigma^+ = 0.82$ nm) con diametro di picco di 1.62 nm e diametro medio di 1.69, l'altra invece risulta molto più slargata ($\sigma^- = 1.75$ nm, $\sigma^+ = 4.66$ nm), ha diametro di picco di 2.80 nm e diametro medio di 3.56 nm (deconvoluzione in **Figura 3.20**).

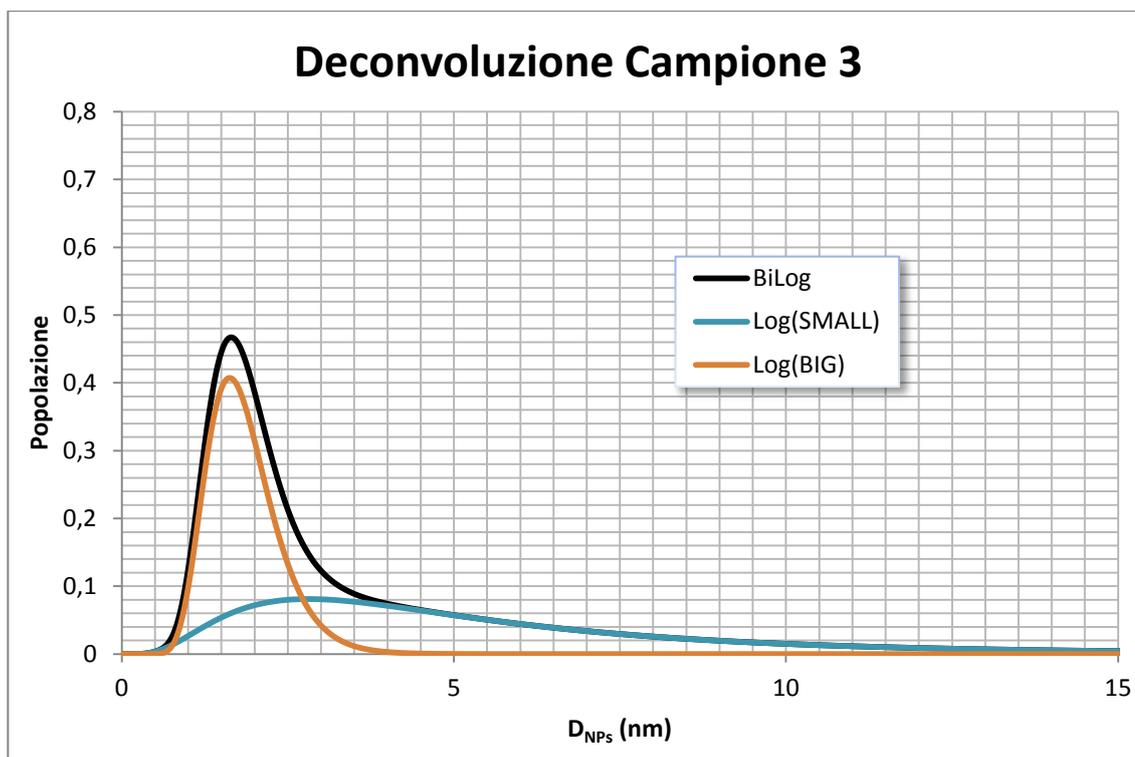


Figura 3.20: Deconvoluzione Bi-lognormal campione 3

3.2.4 Campione 4: RuNPs – i-PrOH, ns, 120 mJ, 14000 colpi



Figura 3.21: RuNPs ablate in i-PrOH, ns, 120 mJ, 14000 colpi

Il colloide risulta giallo pallido (Figura 3.21), di colore simile al campione 2.

Lo spettro risulta praticamente coincidente con l'analogo in EtOH (Figura 3.22). L'assorbimento aspecifico anche in questo caso è molto più basso rispetto al campione 1 e costante nel tempo ad $ABS \approx 0.1$ (Figura 3.23).

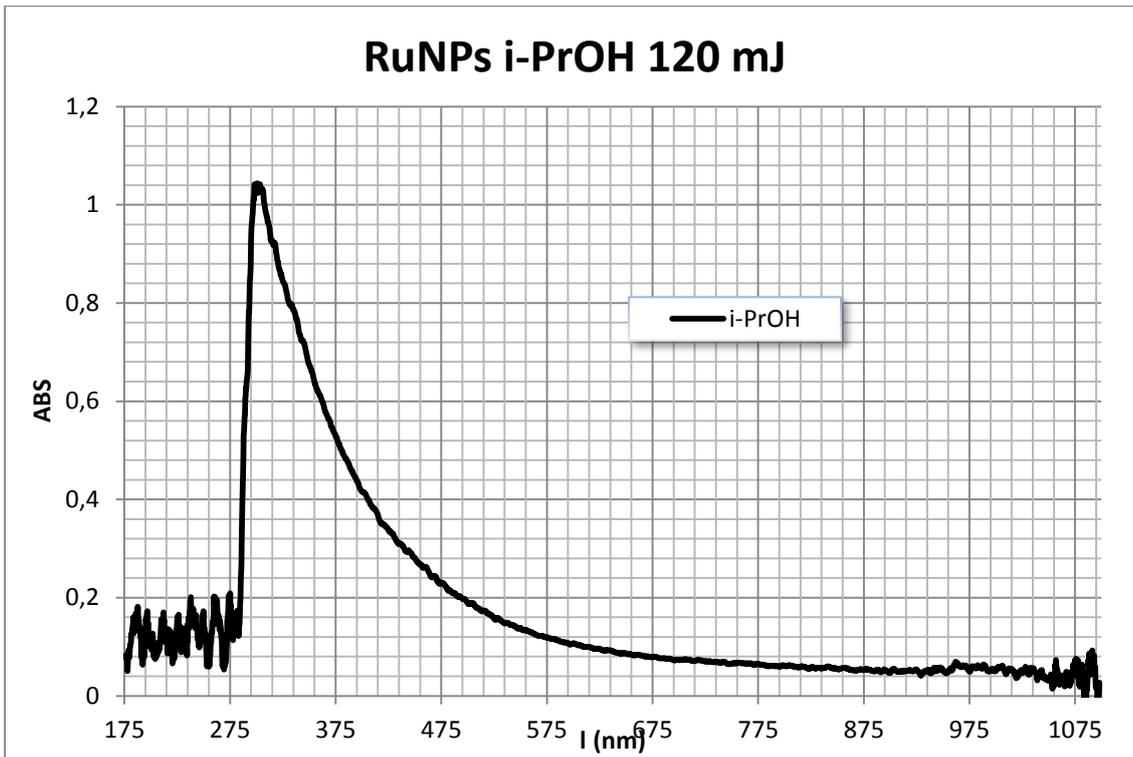


Figura 3.22: Spettro di assorbimento UV/VIS del campione 4

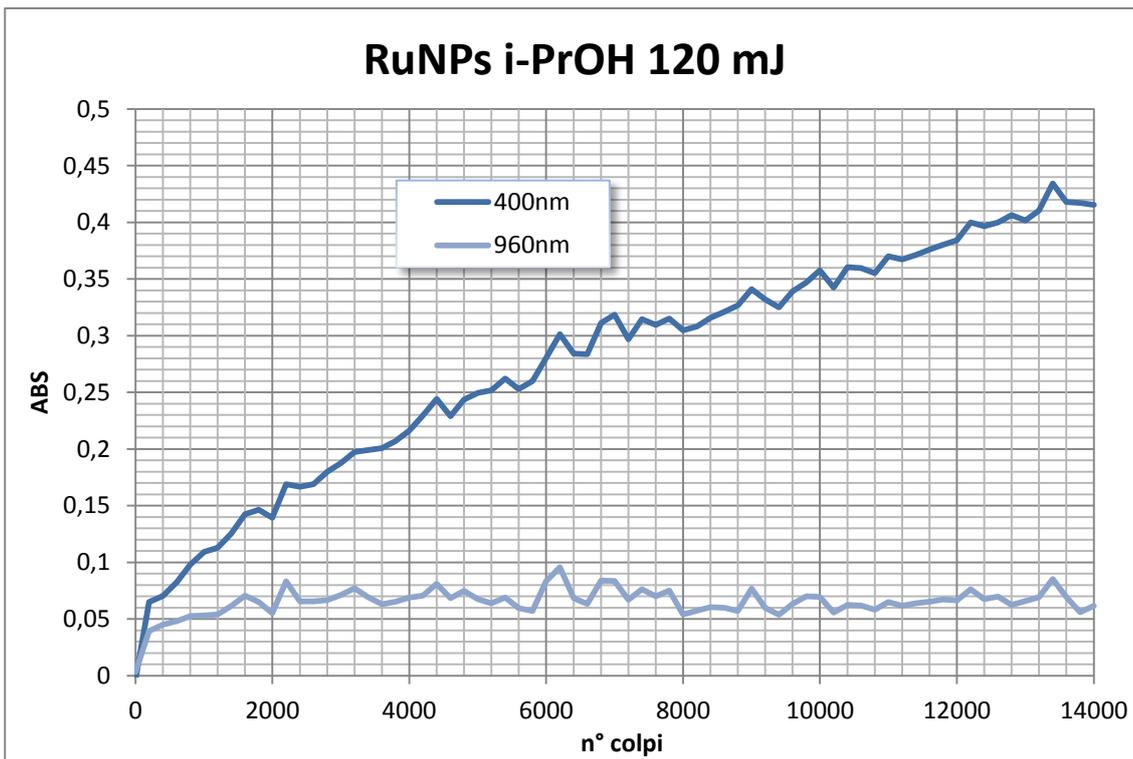


Figura 3.23: Grafico dell'andamento temporale dell'ABS alle 2 lunghezze d'onda (400 nm e 960 nm) nel campione 4

Descrizione del Lavoro

Le immagini TEM (**Figura 3.24**) indicano che anche in i-PrOH si formano gli stessi aggregati di NPs più grandi, si notano però anche nanoparticelle isolate di piccole dimensioni, mentre nel campione ablato in EtOH alla stessa energia non risultavano.

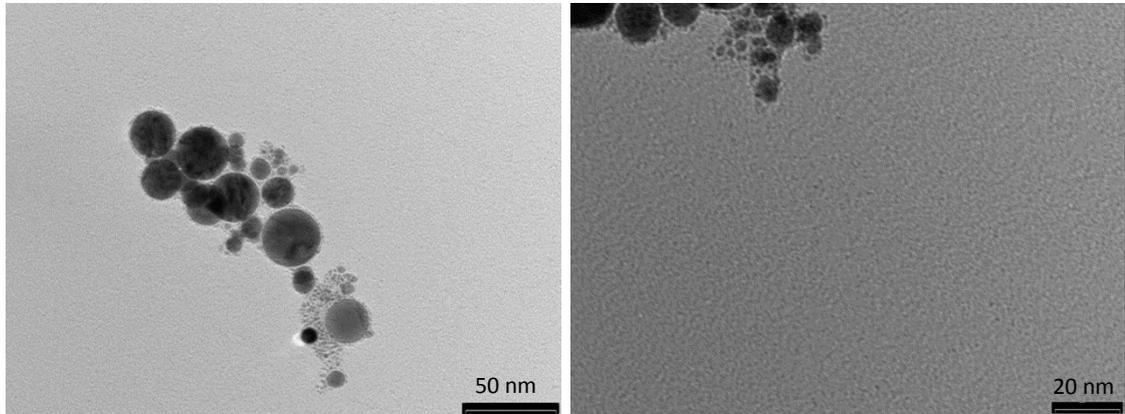


Figura 3.24: Immagini TEM del campione 4

Dal fitting (**Figura 3.25**) si ottiene una distribuzione Lognormale più stretta rispetto alle precedenti ($\sigma^- = 0.39$ nm, $\sigma^+ = 0.53$ nm), sintomo di una dispersione più omogenea, infatti il diametro di picco è di 1.56 nm e non discosta molto da quello medio, che misura 1.59 nm.

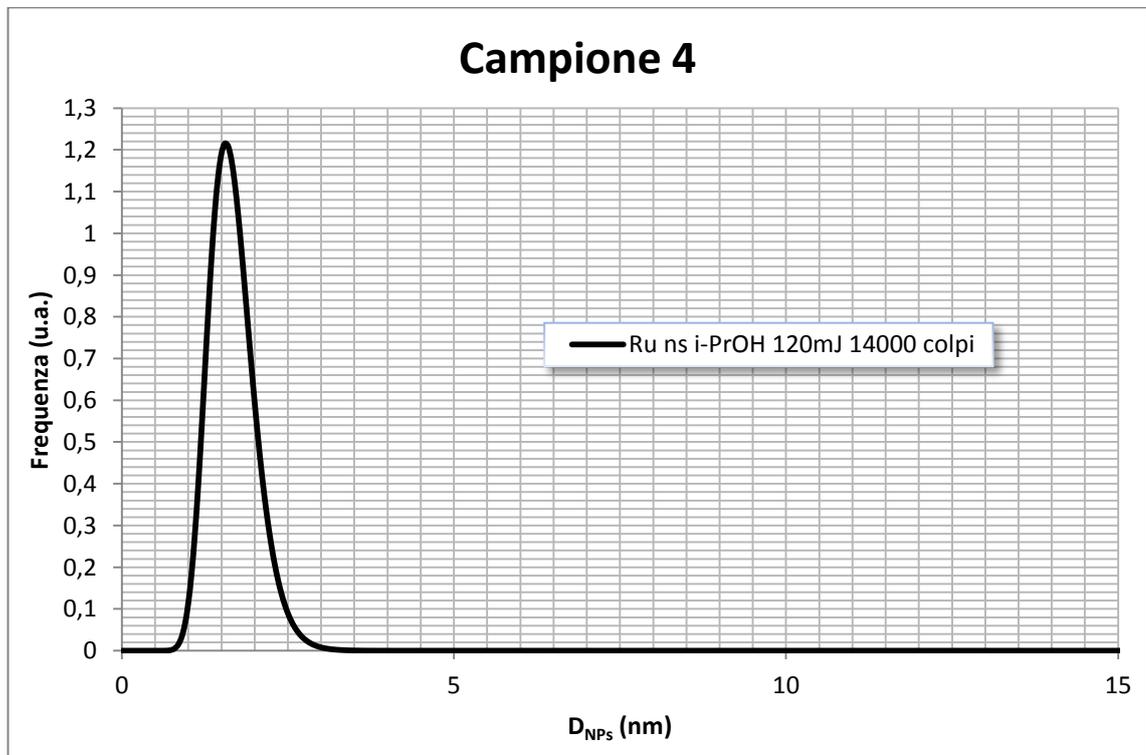


Figura 3.25: Distribuzione dimensionale del campione 4

3.2.5 Campione 5: RuNPs – i-PrOH, ns, 200 mJ, 14000 colpi



La dispersione ha una colorazione gialla molto più intensa rispetto alle precedenti (**Figura 3.26**).

Anche in questo caso all'aumentare dell'energia lo spettro aumenta di intensità per la maggior produzione di NPs e mantiene le stesse caratteristiche del campione a 120 mJ: costante e scarso assorbimento specifico (**Figura 3.27-3.28**).

Anche in questo caso l'evoluzione dello spettro nel tempo è diversa rispetto al campione 1 e analoga ai campioni in EtOH (**Figura 3.29**).

Figura 3.26: RuNPs ablate in i.PrOH, ns, 200 mJ, 14000 colpi

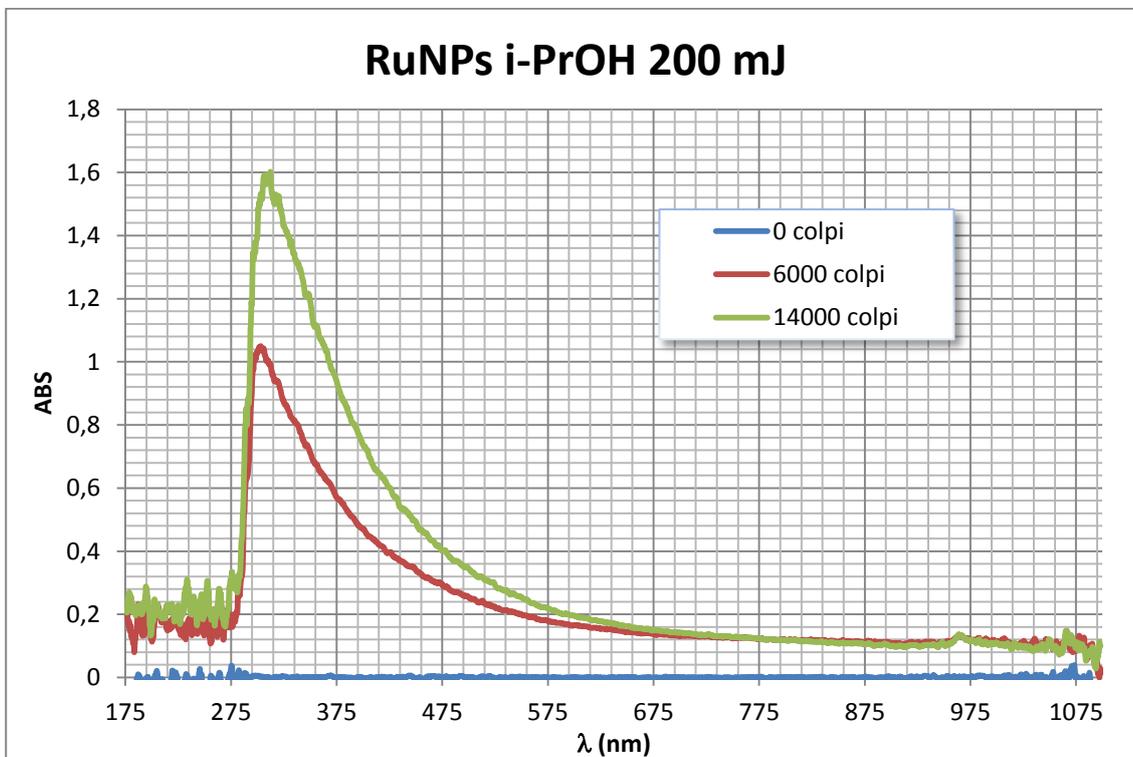


Figura 3.27: Spettro di assorbimento UV/VIS online del campione 5 al variare del numero di colpi

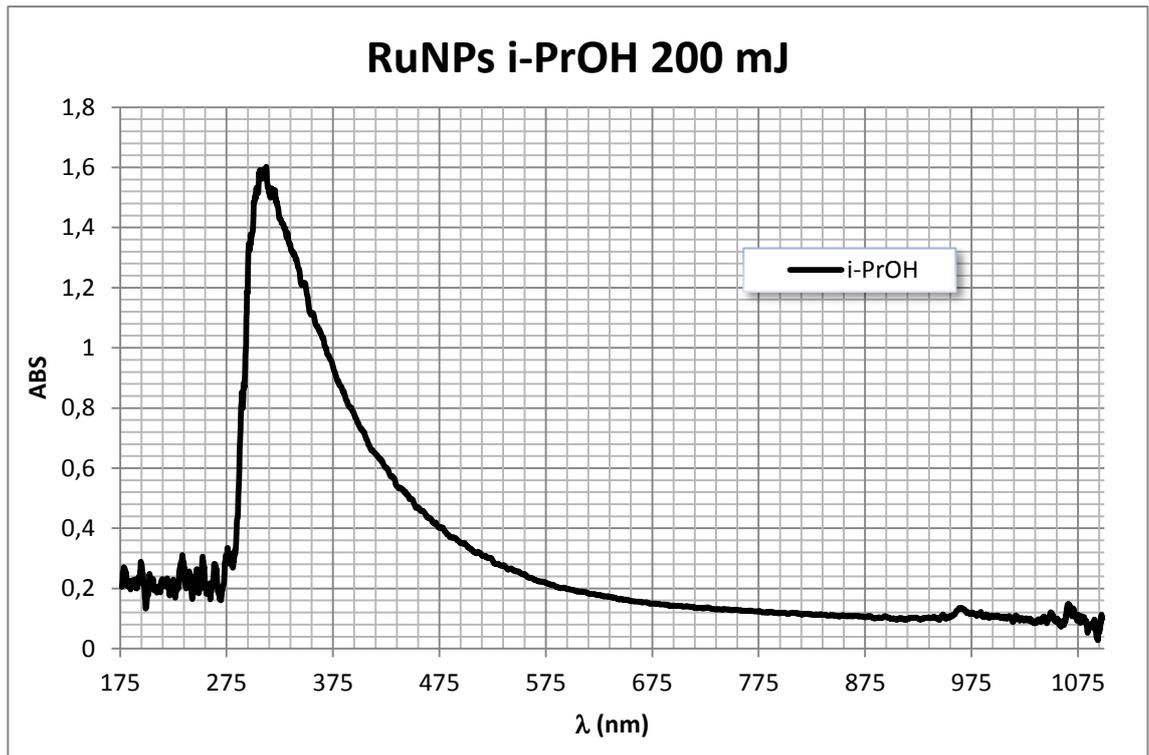


Figura 3.28: Spettro di assorbimento UV/VIS del campione 5

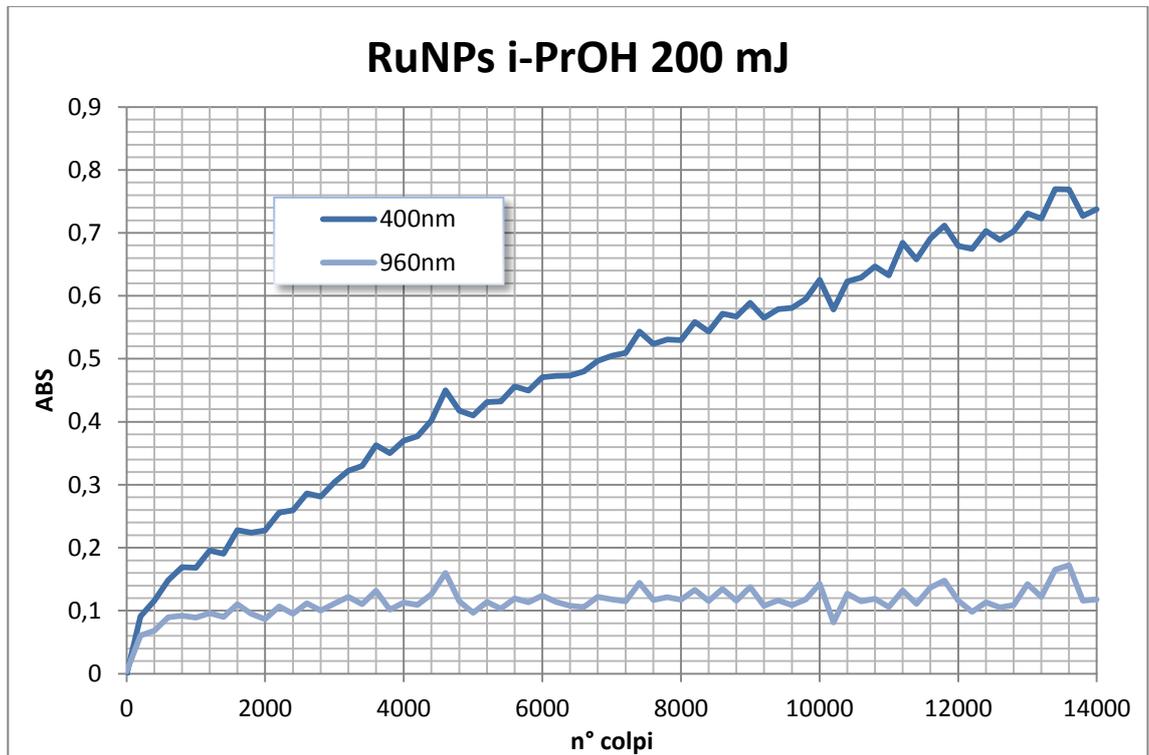


Figura 3.29: Grafico dell'andamento temporale dell'ABS alle 2 lunghezze d'onda (400 nm e 960 nm) nel campione 5

Descrizione del Lavoro

L'analisi delle immagini TEM (**Figura 3.30**) si nota un maggior numero di NPs isolate, malgrado siano ancora abbastanza frequenti aggregazioni di nanoparticelle di grandi dimensioni.

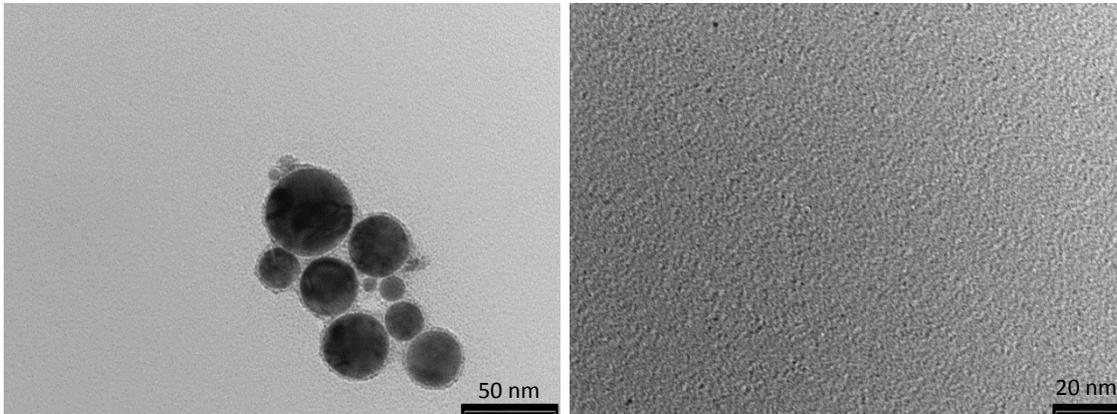


Figura 3.30: Immagini TEM del campione 5

L'analisi indica una distribuzione dimensionale stretta ($\sigma^- = 0.41$ nm, $\sigma^+ = 0.65$ nm), come la precedente con un diametro di picco spostato verso valori leggermente più bassi (**Figura 3.31**), quasi ad indicare una ancor minore tendenza all'aggregazione. La Lognormale ha diametro di picco di 1.13 nm e diametro medio di 1.19 nm.

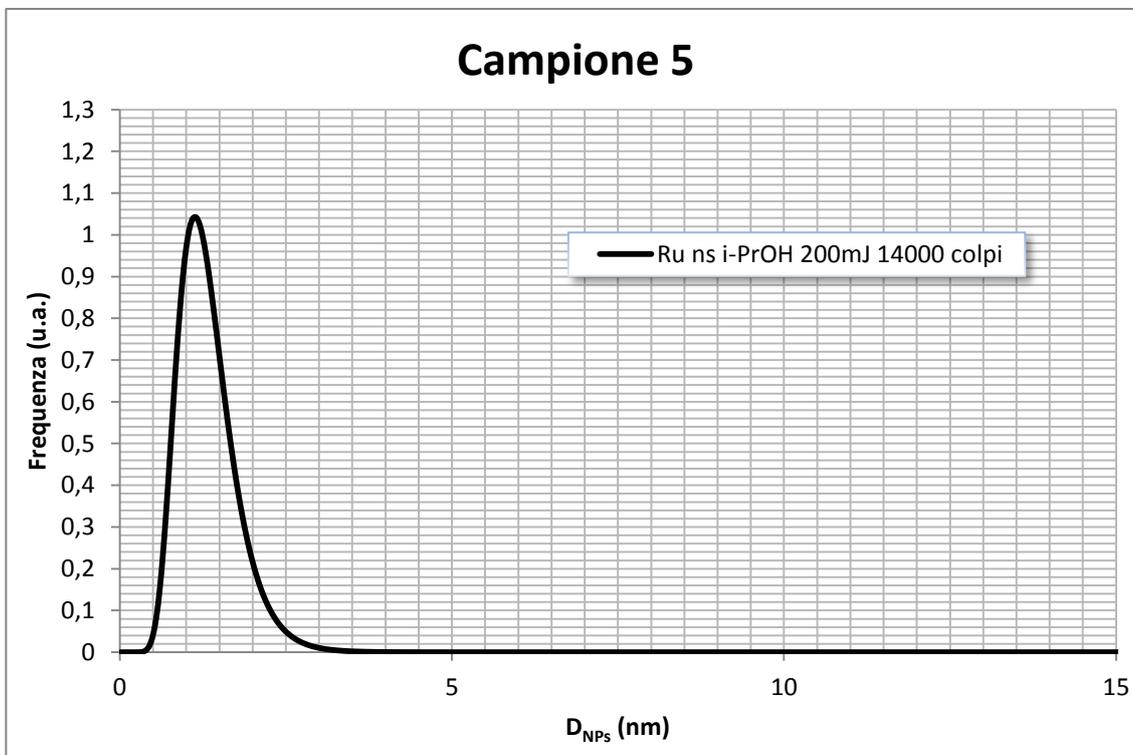


Figura 3.31: Distribuzione dimensionale del campione 5

3.2.6 Campione 6: RuNPs – i-PrOH, ps, 20 mJ, $\lambda=532$ nm, ABS=0.7



La dispersione risulta di colorazione gialla più intensa e con sfumature tendenti al grigio (**Figura 3.32**).

Dall'analisi delle immagini TEM (**Figura 3.33**) si notano aggregati di nanoparticelle simili a quelli in EtOH, ma che coinvolgono un numero maggiore di nanoparticelle. Si rilevano anche nanoparticelle isolate, ma in quantità minore rispetto al campione 5.

Figura 3.32: RuNPs ablate in i.PrOH, ps, 20 mJ, 532 nm, ABS=0.7

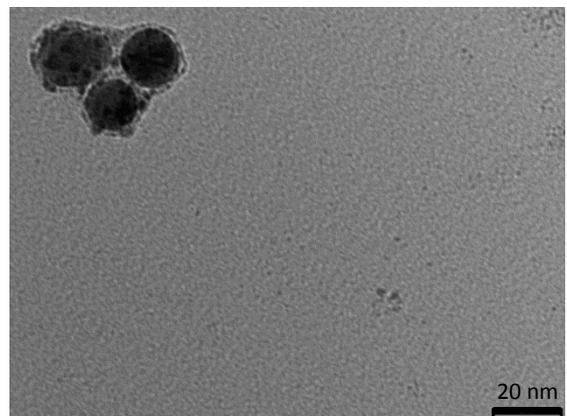
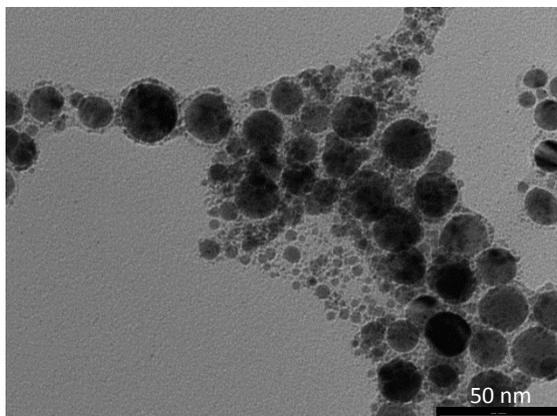
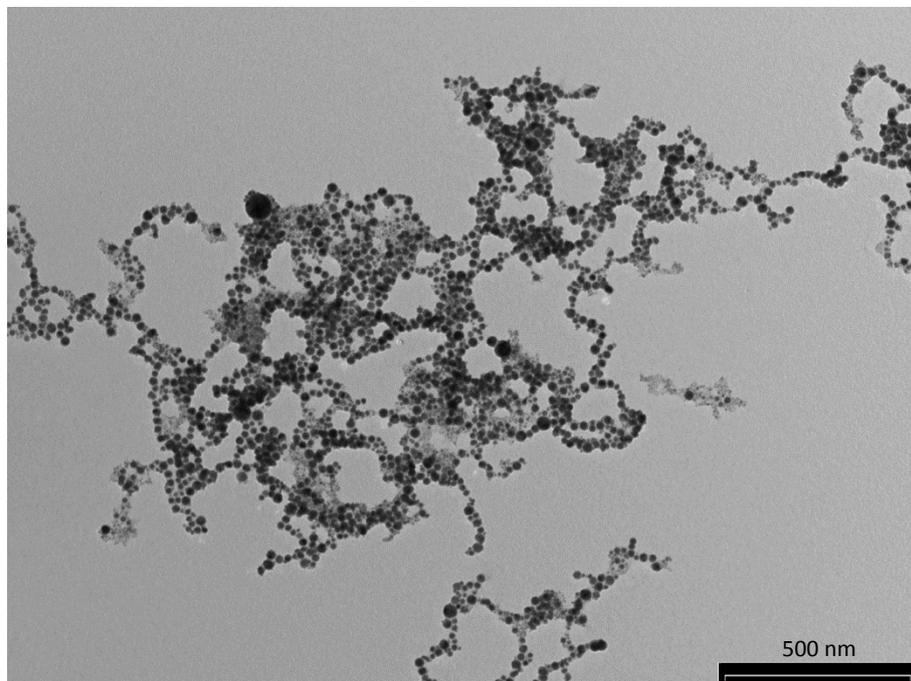


Figura 3.33: Immagini TEM del campione 6

Descrizione del Lavoro

La funzione di fitting (**Figura 3.34**) ricalca quasi perfettamente quella del campione precedente: è molto stretta ($\sigma^- = 0.42$ nm, $\sigma^+ = 0.66$ nm), ha diametro di picco di 1.15 nm e diametro medio di 1.21 nm.

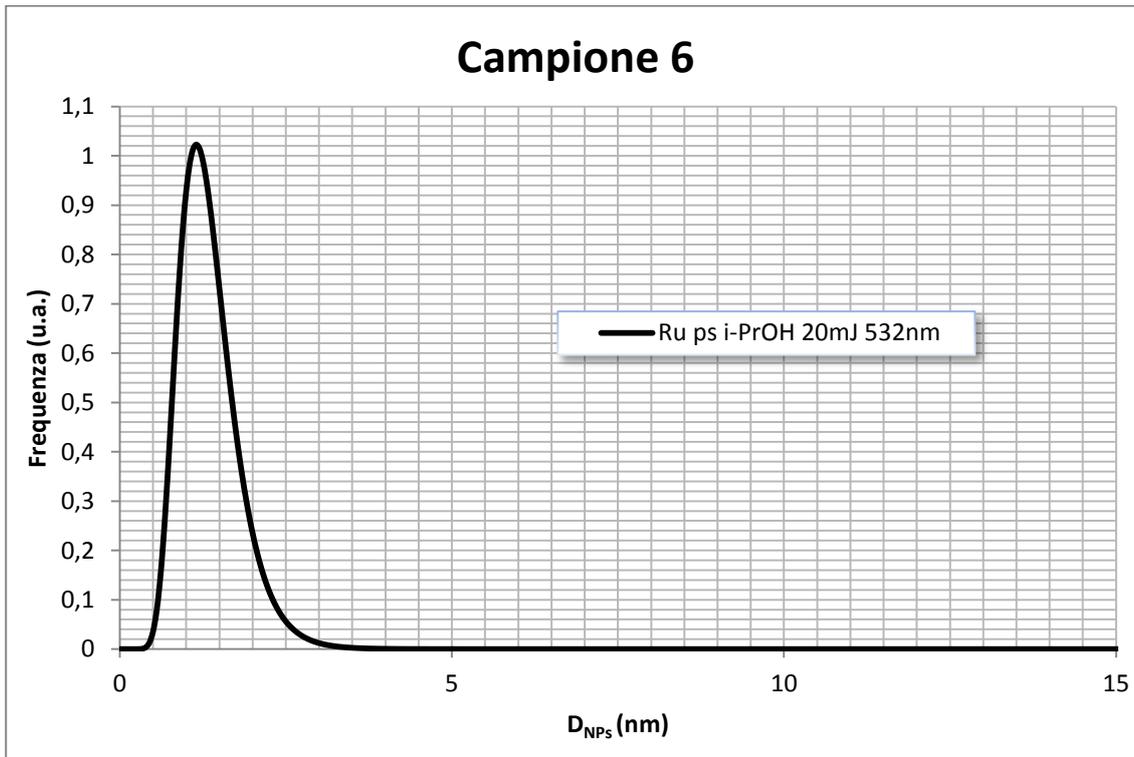


Figura 3.34: Distribuzione dimensionale del campione 6

3.2.7 Campione 7: RuNPs – i-PrOH, ps, 20 mJ, $\lambda = 1064$ nm ABS=0.7



Il colloide è di colore giallo tenue, più tendente al grigio rispetto al campione precedente (**Figura 3.35**).

Dalle immagini TEM (**Figura 3.36**) si notano, come per il campione ablato a 532 nm, notevoli aggregati di nanoparticelle di dimensioni più grandi e particelle di piccole dimensioni isolate.

Figura 3.35: RuNPs ablate
in i-PrOH, ps, 20 mJ,
1064 nm, ABS=0.7

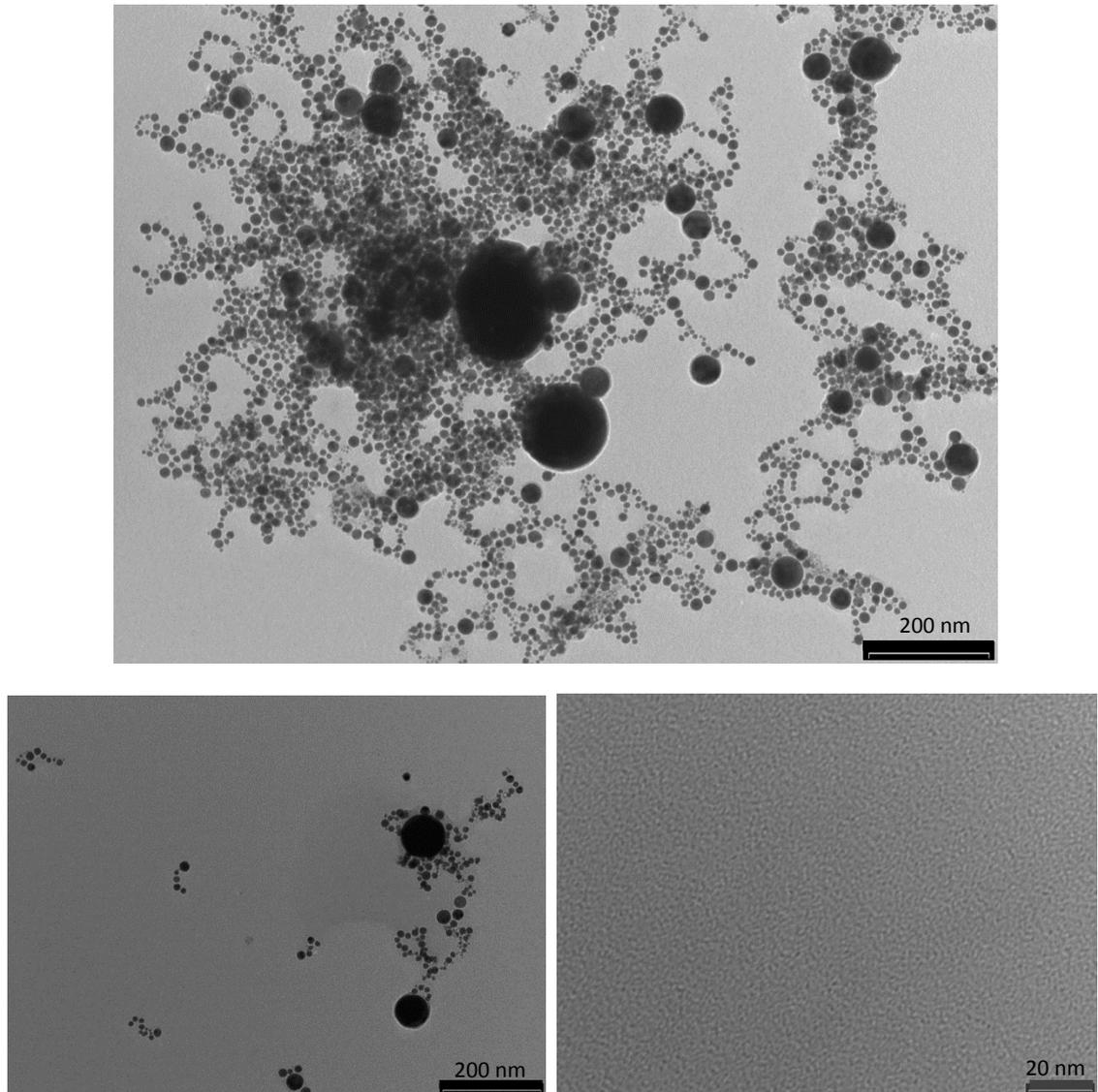


Figura 3.36: Immagini TEM del campione 7

Descrizione del Lavoro

La distribuzione anche in questo caso risulta fittata da una funzione Bi-lognormale (**Figura 3.37**), dove la Lognormale principale cade nella stessa regione di D_{NPs} del campione precedente, con un diametro di picco leggermente superiore.

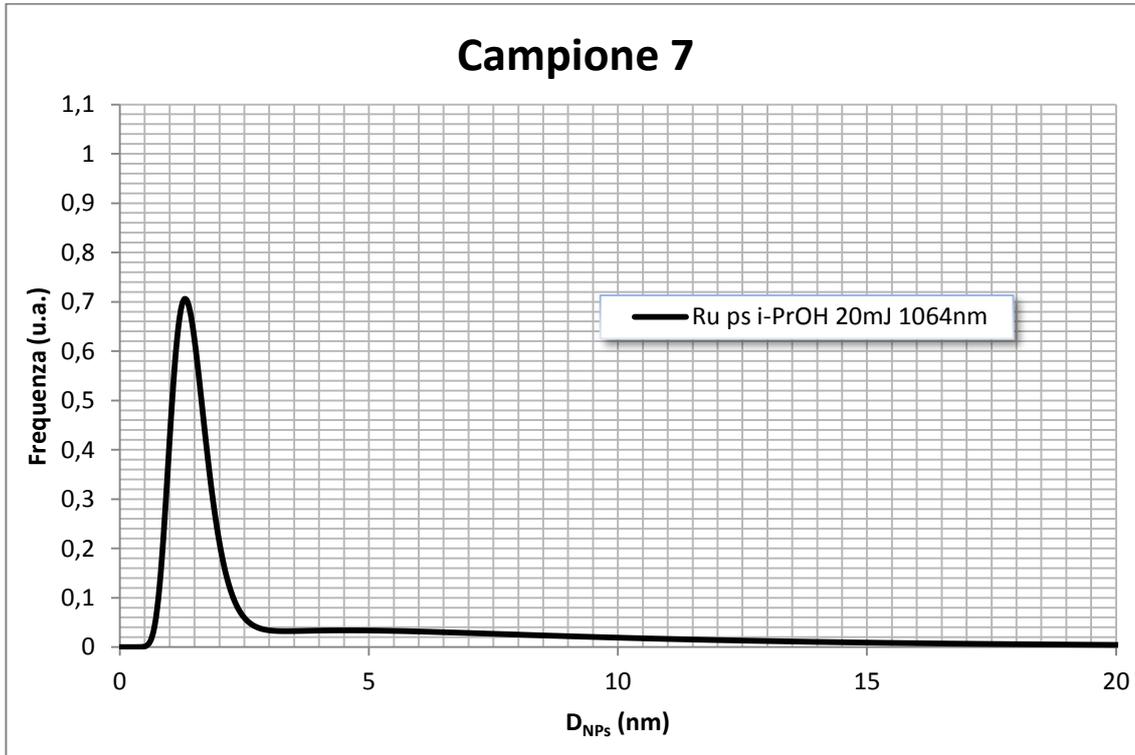


Figura 3.37: Distribuzione dimensionale del campione 7

La funzione è composta da 2 Lognormali: la principale risulta più stretta ($\sigma^- = 0.41$ nm, $\sigma^+ = 0.59$ nm) con diametro di picco di 1.31 nm e diametro medio di 1.36, l'altra invece risulta molto più slargata ($\sigma^- = 2.94$ nm, $\sigma^+ = 8.32$ nm), ha diametro di picco di 4.56 nm e diametro medio di 5.96 nm.

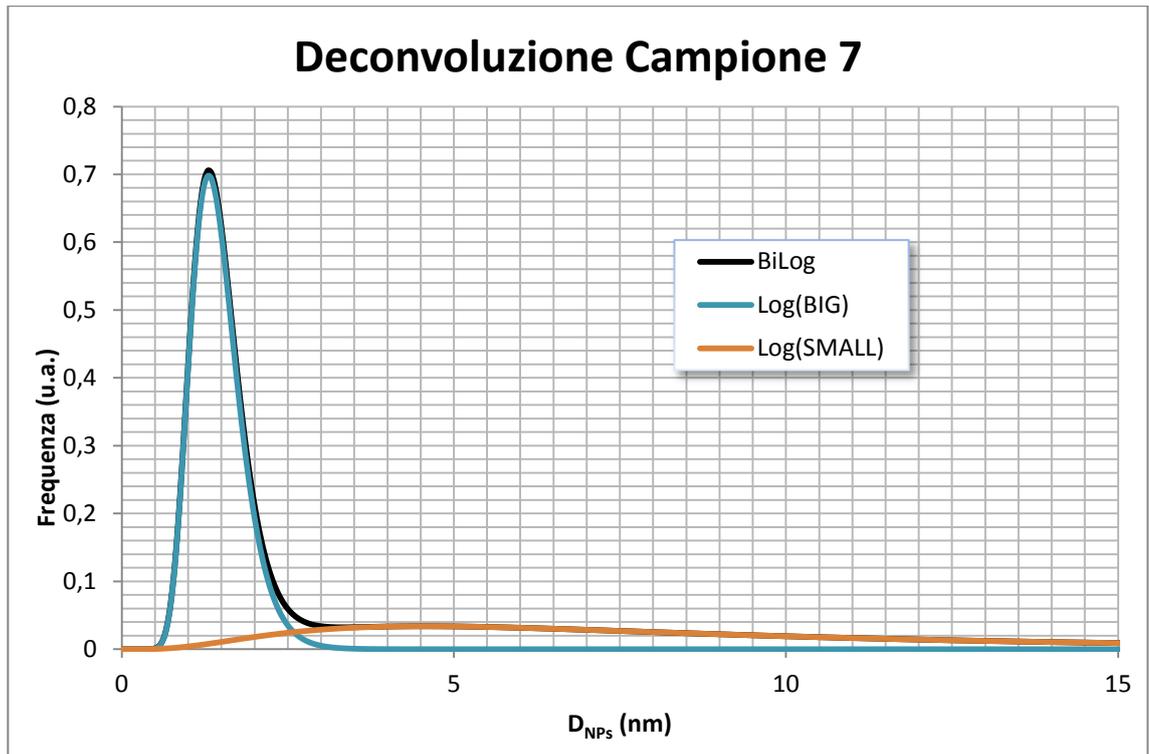


Figura 3.38: Deconvoluzione Bi-lognormal campione 7

3.2.8 Confronto e conclusioni

Nel grafico sottostante vengono illustrati insieme gli spettri di assorbimento UV/VIS online nei tre diversi solventi usati.

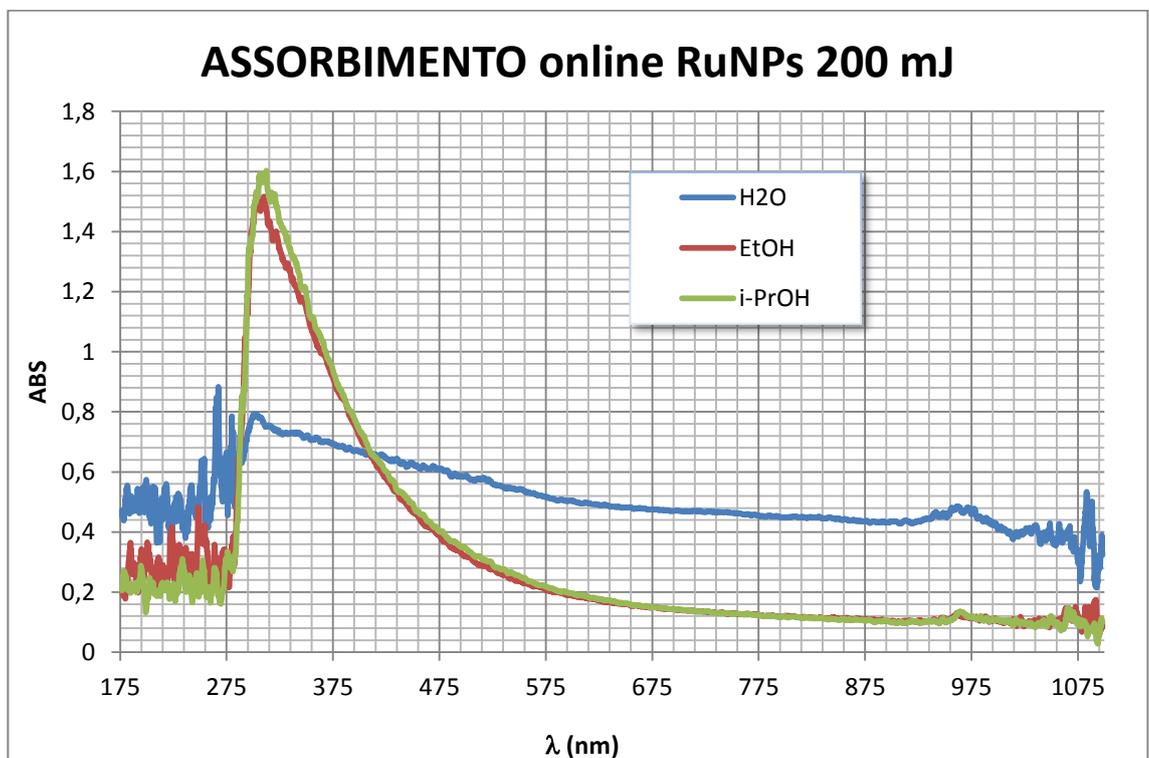


Figura 3.39: Confronto tra gli spettri di assorbimento UV/VIS online nei diversi solventi

Descrizione del Lavoro

Il confronto diretto evidenzia quanto lo spettro di assorbimento risulti più strutturato nel caso dei EtOH e i-PrOH rispetto a quello in H₂O e come in questo caso l'assorbimento aspecifico sia più marcato. Si può notare come il picco a 960 nm, di cui si parlava (§3.2.1), nei campioni preparati in i-PrOH ed EtOH sia praticamente inesistente, mentre risulti evidente nel caso dell'H₂O. Si può quindi concludere che questo picco sia specifico solo per l'ablazione in H₂O e può essere messo in relazione ad una interazione che si viene a formare tra una qualche specie in soluzione ed il solvente.

Qui sotto viene mostrato un grafico riassuntivo della distribuzione dimensionale di tutte le dispersioni analizzate.

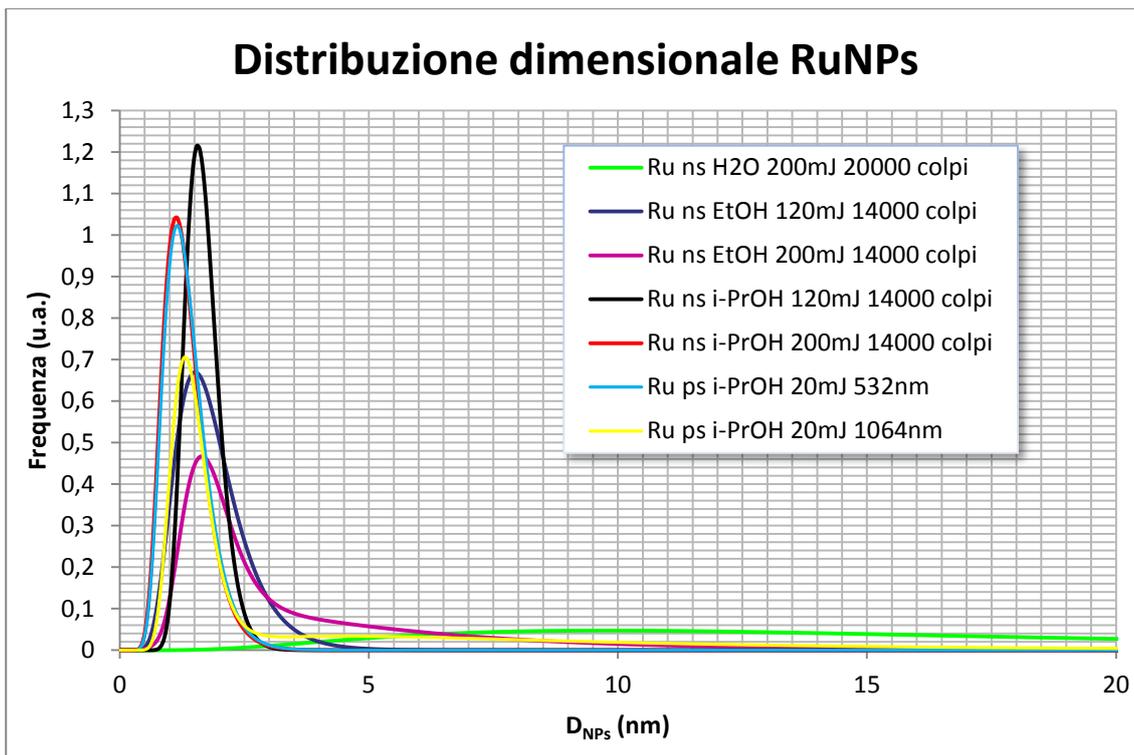


Figura 3.40: Confronto tra le distribuzioni dimensionali dei vari campioni

Si può notare come la dispersione in H₂O abbia una distribuzione estremamente slargata rispetto agli altri colloidii; inoltre si nota come l'ablazione in i-PrOH conduca a NPs generalmente più piccole rispetto a quella in EtOH.

Va sottolineato il fatto che in tutti i campioni le particelle di grandi dimensioni costituiscono comunque gran parte del materiale ablato ma essendo in numero minore hanno un peso statistico molto più basso rispetto a quelle piccole e praticamente non influiscono sulla distribuzione dimensionale.

Descrizione del Lavoro

Viene qui posto il confronto tra gli spettri di assorbimento UV/VIS offline registrati il giorno stesso e nei giorni successivi l'ablazione nei diversi solventi.

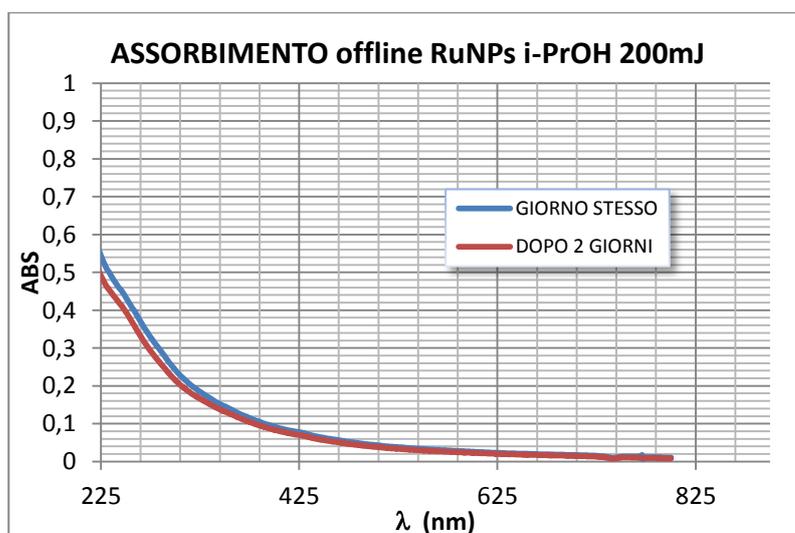
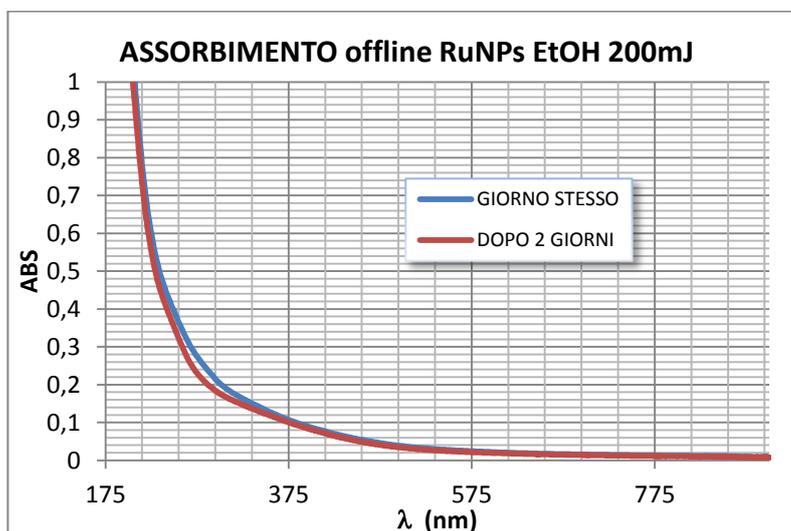
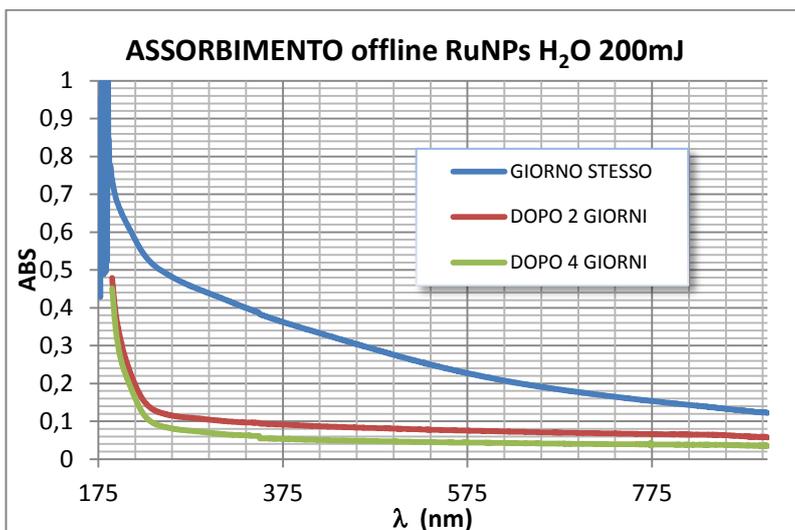


Figura 3.41: Variazione dello spettro di assorbimento UV/VIS offline con il trascorrere del tempo nei vari solventi

Descrizione del Lavoro

Si può osservare come l'ABS del campione ablato in H₂O cali drasticamente già dopo 2 giorni, mentre l'ABS dei campioni in EtOH e i-PrOH rimanga praticamente invariata al trascorre del tempo, a dimostrazione del fatto che in H₂O il colloide non è stabile, mentre lo è in EtOH e i-PrOH.

Dati i risultati si nota che le particelle più piccole e omogenee sono quelle ottenute nei campioni 5 e 6, quest'ultimo però presenta una maggiore tendenza all'aggregazione, per cui alla fine la scelta del campione da utilizzare per proseguire il lavoro è ricaduta sul campione 5 (quello in i-PrOH, ablando con laser al ns ad energia di 200 mJ).

3.2.9 Ulteriore caratterizzazione campione 5

È stata concentrata l'attenzione sul campione in i-PrOH a 200 mJ ed è seguita una caratterizzazione più approfondita.

Segue la deconvoluzione dello spettro XPS registrato dal Dott. Stefano Caporali (Dip. Di Chimica, Università di Firenze).

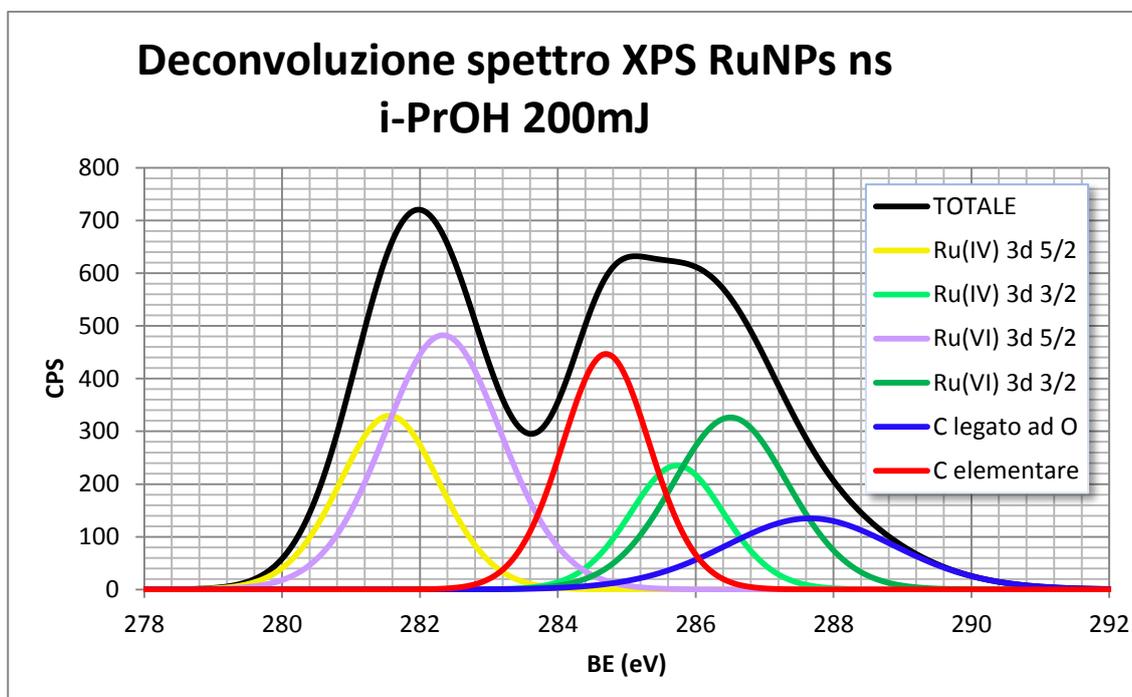


Figura 3.42: Deconvoluzione dello spettro XPS del campione 5 nelle varie componenti

Si osservano due picchi che possono essere deconvolti con 4 componenti per il Ru (due doppietti 3d_{5/2} e 3d_{3/2}) relativi al Ru(IV) e Ru(VI) entrambi come ossidi/idrossidi in base al valore di Binding Energy (BE) (la componente di Ru(VI) risulta preponderante) e due componenti per il C (un singoletto 1s), una di carbonio elementare (284.8 eV) ed una più piccola e larga (probabilmente risultato di parecchie specie differenti ma non separabili) attribuibile a C legato con ossigeno a vario titolo (carbonati, chetoni aldeidi, ecc). Non si nota la componente del Ru(0). Nel nostro caso la componente di C elementare è

Descrizione del Lavoro

piuttosto elevata e non è attribuibile completamente alla contaminazione atmosferica,³³ si può concludere che le NPs presentano una componente carboniosa.

La presenza di carbonio è confermata dallo spettro Raman (**Figura 3.43**), registrato dal Dott. Muniz-Miranda Maurizio (Dip. Di Chimica, Università di Firenze) della dispersione delle RuNPs.

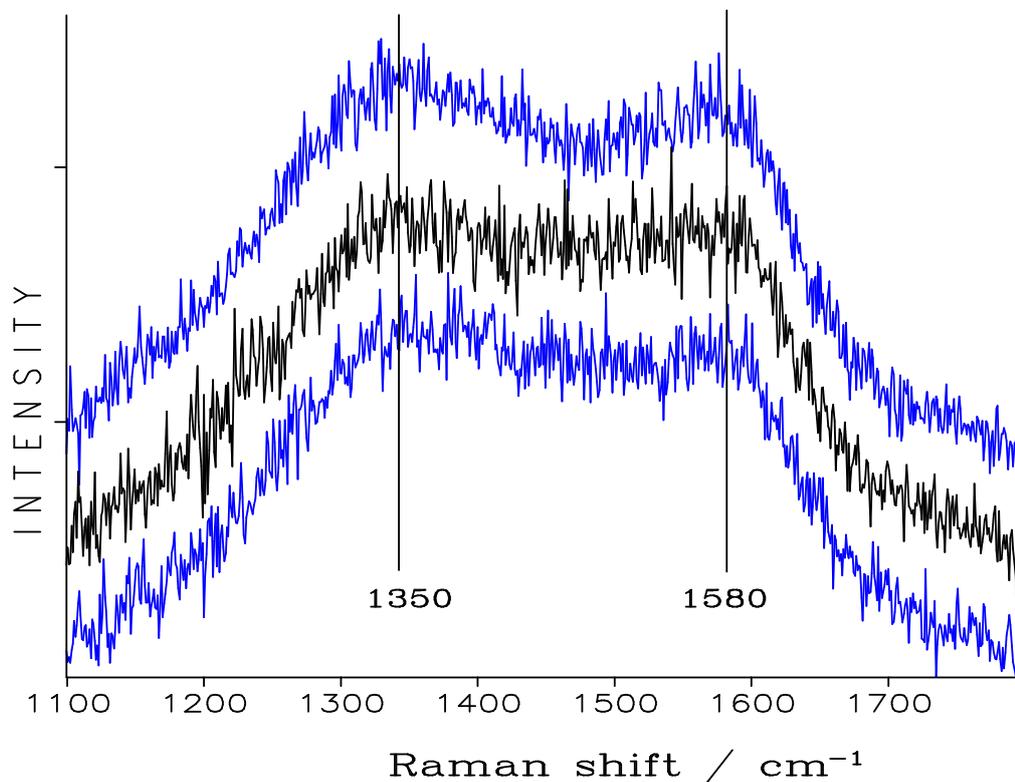


Figura 3.43: Spettro Raman del campione 5

Le misure Raman sono state effettuate in punti diversi del campione colloidale depositato, ma esse sempre mostrano la presenza di due bande a circa 1350 e 1580 cm^{-1} , attribuibili alle bande D e G, rispettivamente, del carbone grafítico e amorfo (**Figura 3.43**). Gli spettri, comunque, presentano un elevato livello di rumore di fondo, segno che il carbone amorfo è sì presente, ma in quantità assai ridotta.

³³ Il C è sempre presente in campioni che sono stati esposti all'aria, e quindi può anche non essere rappresentativo del campione in oggetto ma della sola contaminazione atmosferica.

Descrizione del Lavoro

Si possono osservare le immagini HR-TEM e STEM, acquisite dal Dott. Francis Leonard Deepak presso l'International Iberian Nanotechnology Laboratory, Braga, Portogallo. In particolare si può fare attenzione alla trasformata di Fourier di queste immagini (**Figura 3.44-3.45**).

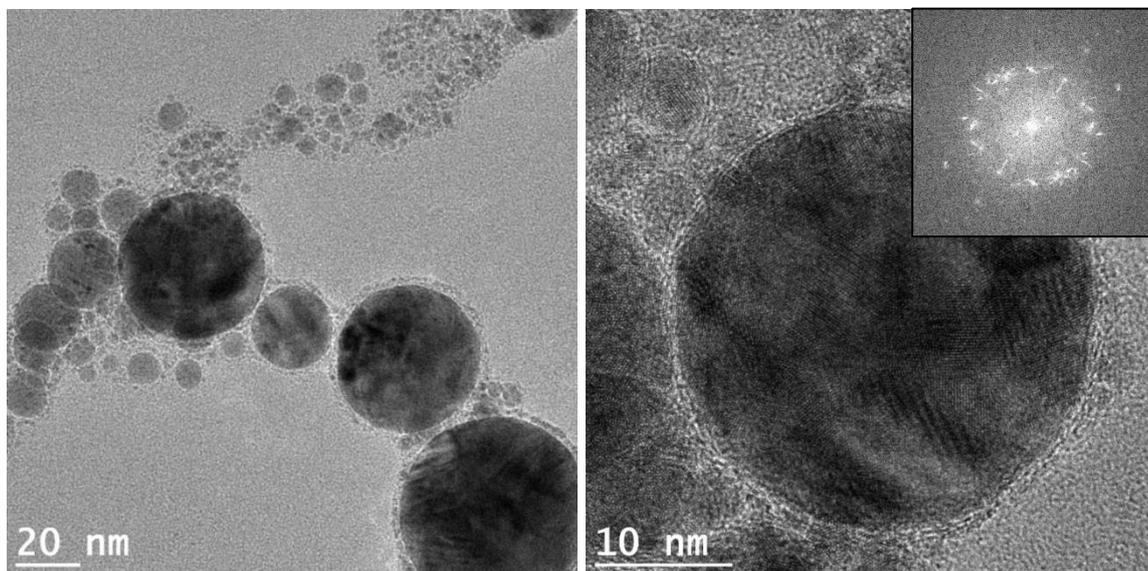


Figura 3.44: Immagini HR-TEM delle nanoparticelle del campione 5, nel riquadro piccolo la trasformata di Fourier dell'immagine di destra

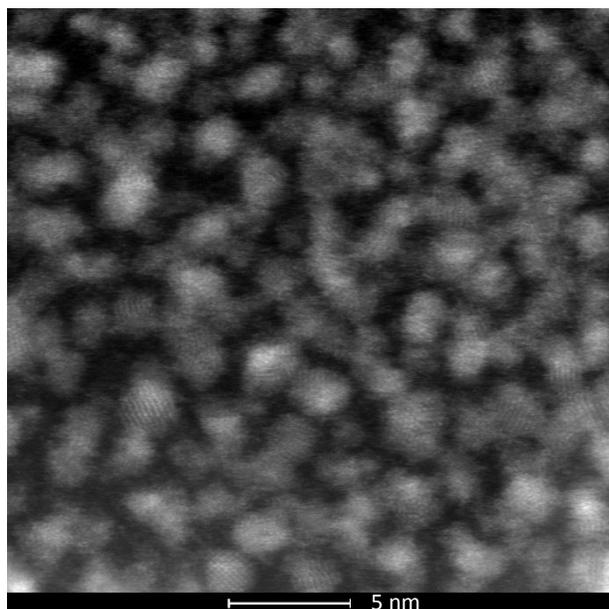


Figura 3.45: RuNPs osservate tramite misura STEM con risoluzione atomica

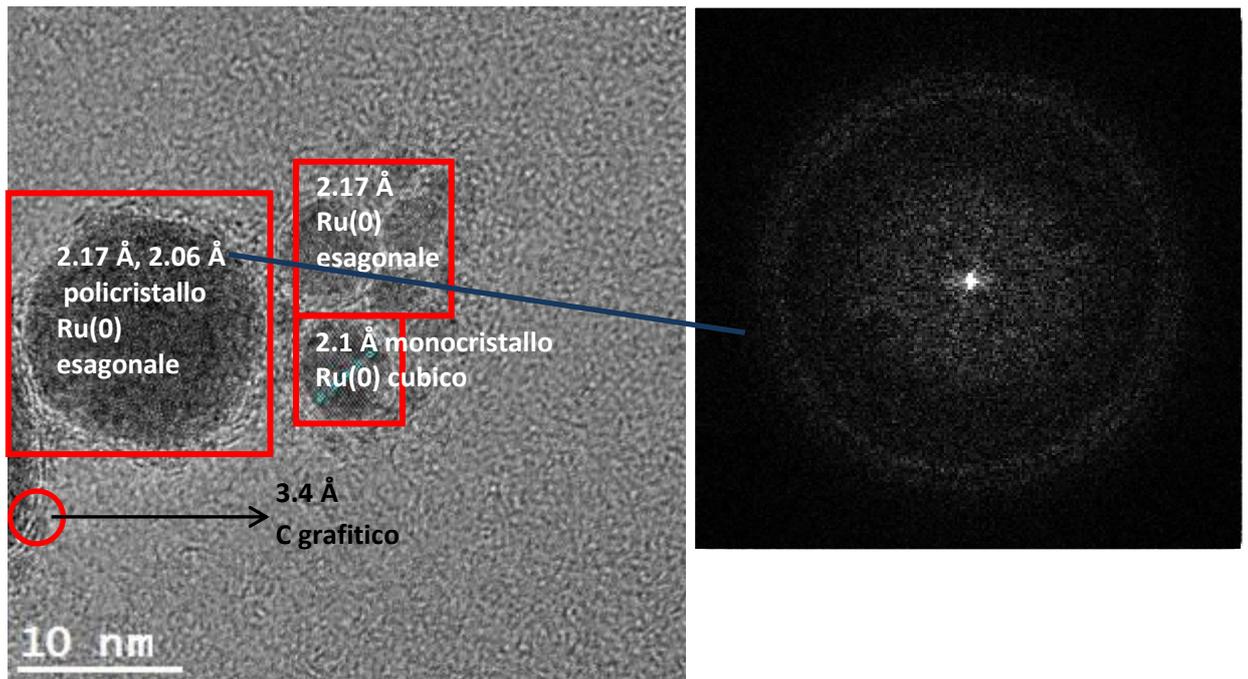


Figura 3.46: Immagine HR-TEM di un cluster di nanoparticelle, a destra la trasformata di Fourier del riquadro indicato

Un'analisi accurata delle trasformate di Fourier (**Figura 3.46**) permette infatti di individuare i passi reticolari e di conseguenza le specie di Ru che compongono le NPs. Risulta che per quanto riguarda le particelle più grandi, queste hanno per gran parte struttura policristallina (circonferenza ben definita nella trasformata di Fourier), mentre si osservano nanoparticelle di piccola dimensione con struttura monocristallina. I valori dei passi reticolari fanno pensare ad un'elevata quantità di Ru(0), si riscontra anche un passo reticolare di 3.4 Å sul confine delle NPs, che coincide con la separazione interplanare del grafene.

Descrizione del Lavoro

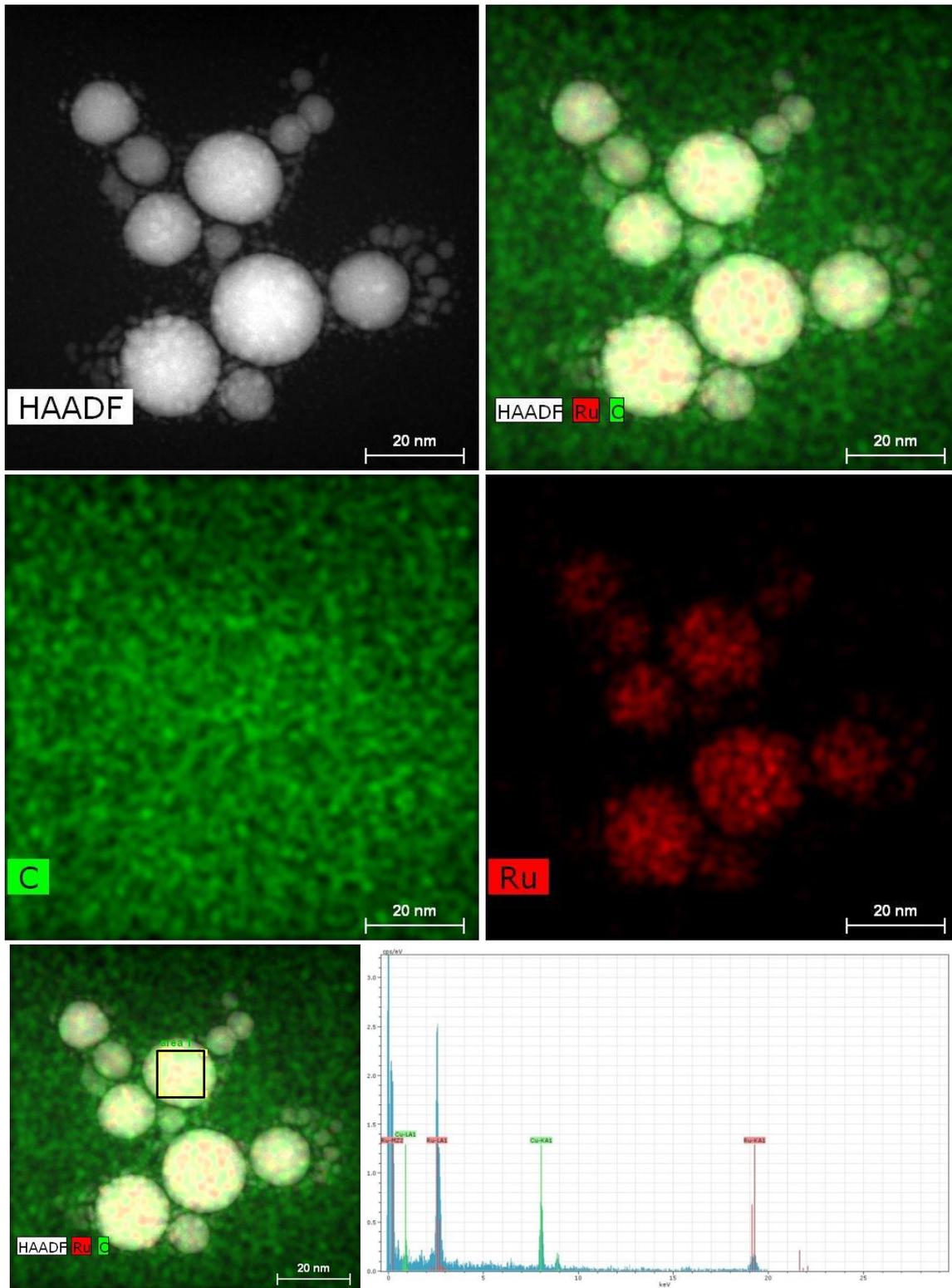


Figura 3.47: Immagini STEM-EDS di un cluster di nanoparticelle, lo spettro a raggi X si riferisce al riquadro indicato nella figura adiacente

L'analisi STEM-EDS fornisce invece la composizione del campione in esame (il C evidenziato nell'immagine, data l'omogeneità, è principalmente quello di cui è composto il retino e solo in minima parte si trova sulle NPs) specificata dallo spettro a raggi X (Figura 3.47).

Si conclude quindi che la superficie delle nanoparticelle è composta per la quasi totalità da ossidi e idrossidi di Ru(IV) e Ru(VI) e da una parte di C grafítico, come evidenziato dallo spettro XPS, mentre dai passi reticolari ottenuti dalle trasformate di Fourier delle immagini si evince che le nanoparticelle presentano struttura prevalentemente policristallina e sono composte per lo più da Ru(0) e che l'ossido superficiale evidenziato dall'analisi XPS è presente in struttura amorfa (quindi il corrispondente passo reticolare non risulta sulla trasformata). Le particelle inoltre presentano uno *shell* di C grafítico, come già riscontrato in altre casi di particelle prodotte per PLAL.³⁴

3.3 Relazione ABS - concentrazione RuNPs i-PrOH 200 mJ

Una volta scelte le condizioni di ablazione sono stati preparati 6 campioni a concentrazione diversa di RuNPs (fermando l'ablazione ad ABS online diverse) mostrati in **Figura 3.48**. Per ogni campione è stato registrato lo spettro di assorbimento UV/VIS ed è stato determinato il tenore di essi tramite misura ICP-AES. Lo scopo è quello di osservare se anche il Ru, come già verificato per quanto riguarda il Pd, presenta una relazione lineare tra l'ABS e la concentrazione di NPs.

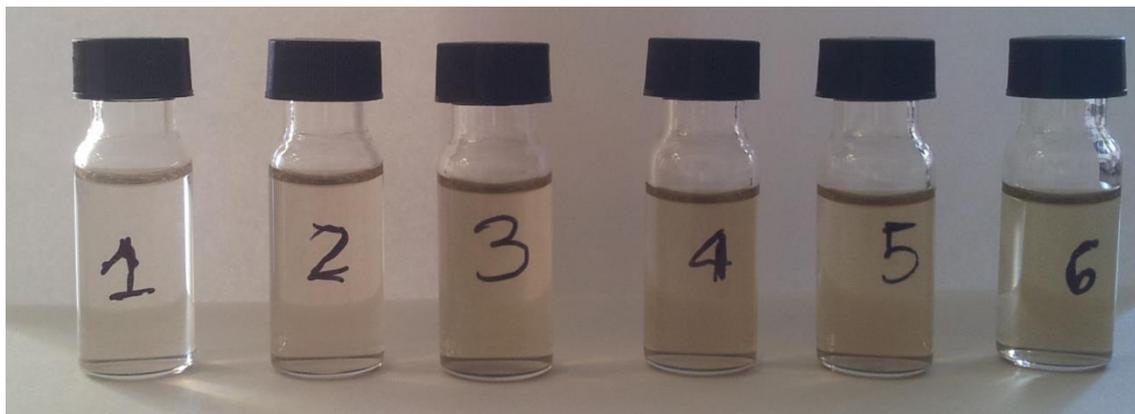


Figura 3.48: Serie di dispersioni di RuNPs utilizzata per l'ottenimento della retta di taratura

³⁴ V. Amendola, G. A. Rizzi, S. Polizzi, M. Meneghetti, *Synthesis of Gold Nanoparticles by Laser Ablation in Toluene: Quenching and Recovery of the Surface Plasmon Absorption*, J. Phys. Chem. Lett., **2005**, 109, 23125

Descrizione del Lavoro

Vengono di seguito riportati gli spettri di assorbimento delle varie dispersioni (**Figura 3.49**) e la relazione tra ABS (a 3 diverse λ) e quantità di NPs (**Figura 3.50**).

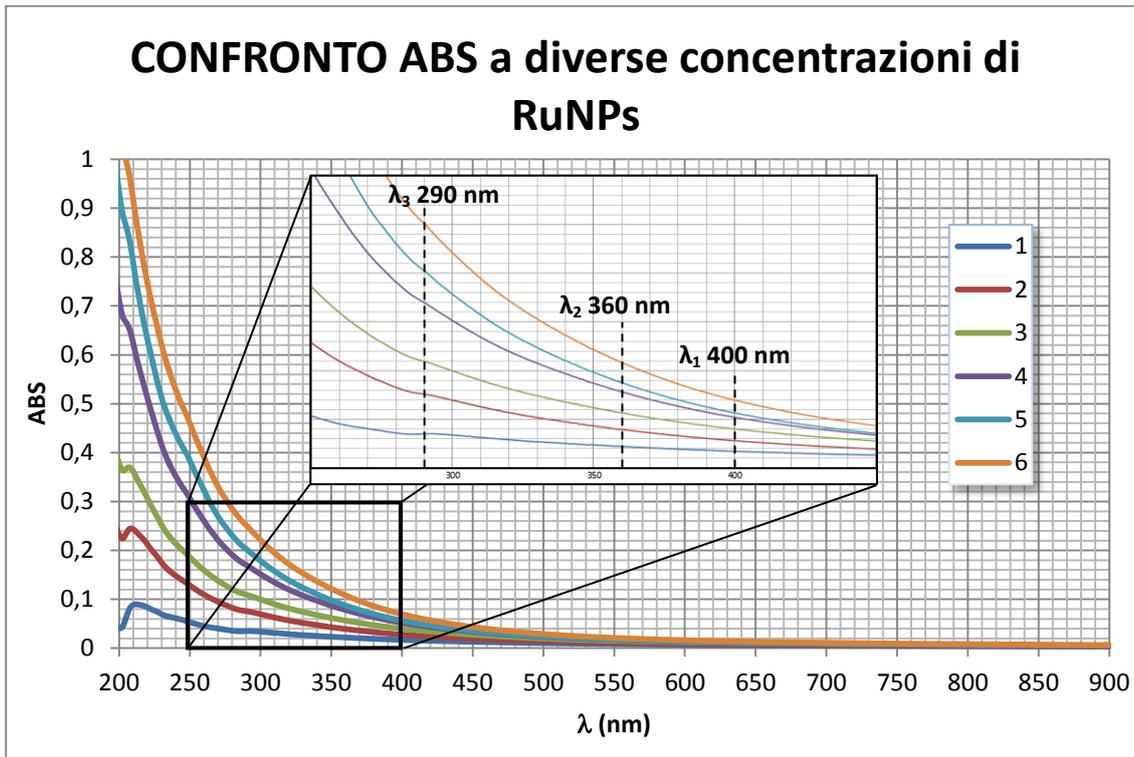


Figura 3.49: Confronto tra gli spettri di assorbimento dei vari campioni della serie (a diversa concentrazione), sono indicate le 3 lunghezze d'onda alle quali viene misurata l'assorbanza per la costruzione delle rette di taratura

Descrizione del Lavoro

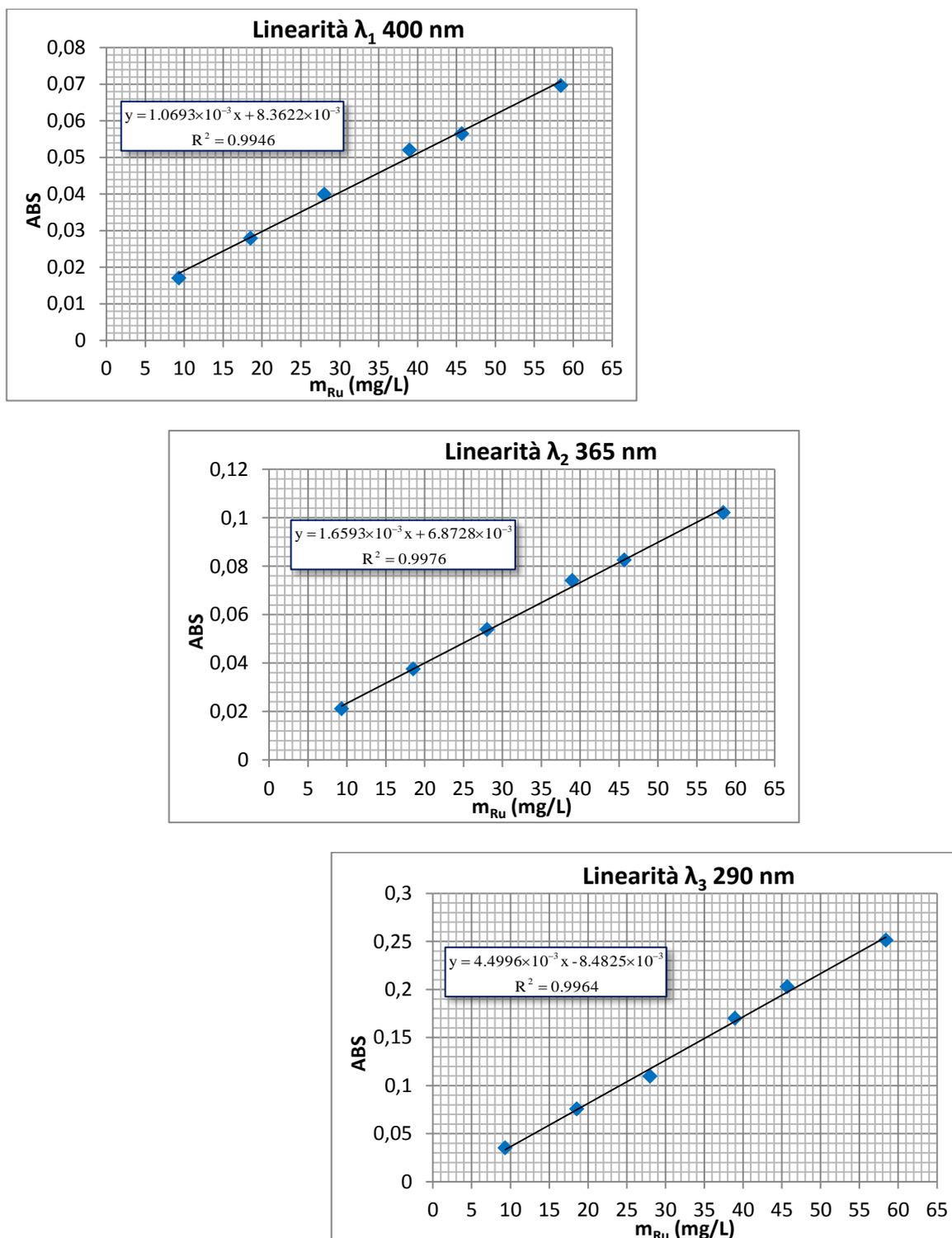
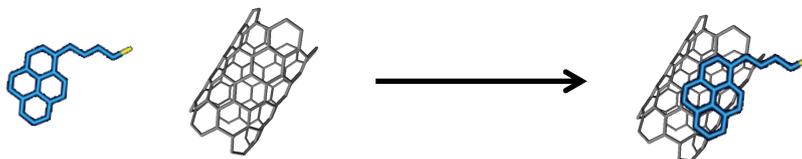


Figura 3.50: Rette di taratura alle 3 lunghezze d'onda indicate

Come si può ben vedere dai grafici anche il Ru, come il Pd, presenta una buona linearità a tutte le lunghezze d'onda esaminate. Questo costituisce un notevole vantaggio dal punto di vista sperimentale, perché una volta ottenuta la retta di taratura si può ricavare la concentrazione di Ru con una semplice analisi spettroscopica di assorbimento UV/VIS, senza dover necessariamente effettuare misure ICP-AES.

3.4 Applicazione delle RuNPs alla produzione di Nanocompositi o-MWCNTs/Linker/RuNPs

3.4.1 Nanoibridi o-MWCNTs/Linker



I *linker* sono molecole composte da una catena a 4 atomi di carbonio che ad una estremità presenta una unità pirenica, mentre all'altra un gruppo legante per le RuNPs. Nel caso specifico sono stati utilizzati due *linker*: uno che presenta un gruppo tiolico (4-(piren-1-il)butantiolo, PyBuSH) ed uno che presenta un fosfinito (difenil-4-(piren-1-il)butossifosfina, PyBuOPPh₂) (Figura 3.51).

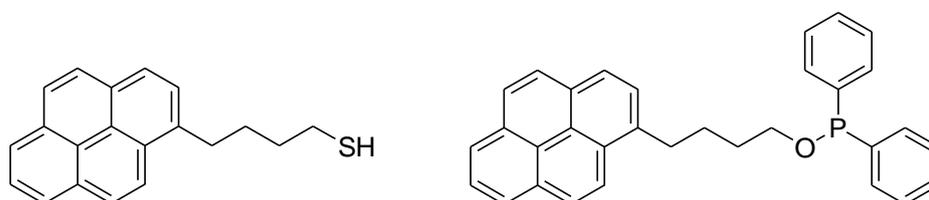


Figura 3.51: Linker utilizzati per la sintesi dei nanoibridi, PyBuSH (a sinistra), PyBuOPPh₂ (a destra)

I *linker* aderiscono alle pareti del nanotubo ossidato grazie ad interazioni non covalenti di tipo π -stacking tra l'estremità pirenica e la superficie esterna del nanotubo, come già ricordato nell'introduzione (§2.2) questo metodo è più semplice e offre una maggiore possibilità di controllo del grado di funzionalizzazione.

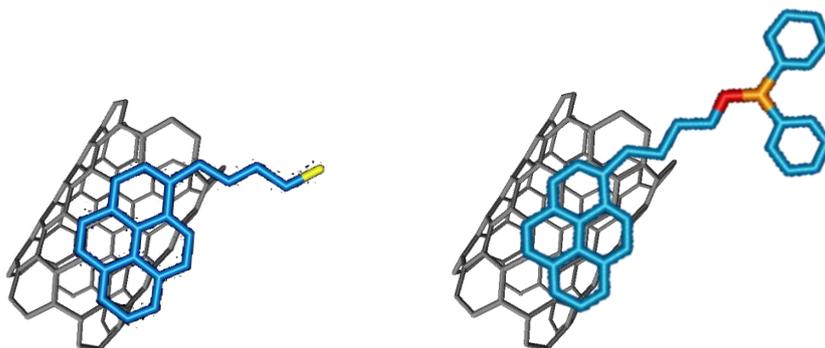


Figura 3.52: Nanoibridi: a sinistra o-MWCNTs/PyBuSH, a destra o-MWCNTs/PyBuOPPh₂

Descrizione del Lavoro

Si disperdono gli o-MWCNTs in una soluzione a titolo noto di *linker*, la dispersione dei nanoibridi (**Figura 3.52**) ottenuta viene quindi filtrata su membrana e vengono raccolte le acque madri di filtrazione, come descritto nella Parte Sperimentale (§5.6.2). L'analisi degli spettri di assorbimento UV/VIS delle soluzioni di partenza e delle acque madri di filtrazione restituisce la quantità di *linker* aderito alle pareti dei nanotubi. Si legge la differenza di assorbanza sui massimi di assorbimento dei segnali del pirene e la variazione percentuale di ABS coinciderà con la percentuale di *linker* legato.

Vengono di seguito mostrati gli spettri di assorbimento UV/VIS e nelle tabelle vengono presentati i risultati dell'analisi nel caso dei due *linker*.

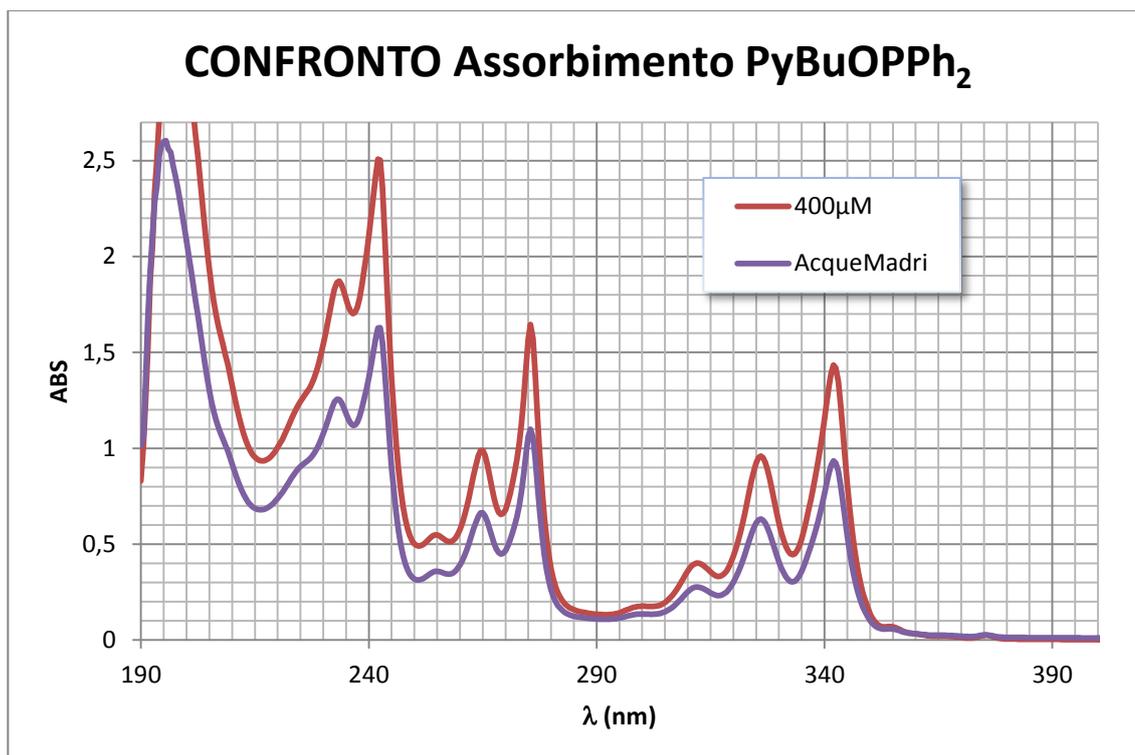


Figura 3.53: Spettro di assorbimento UV/VIS della soluzione di partenza di PyBuOPPh₂ e delle acque madri

<i>PyBuOPPh₂</i>				
λ(nm)	ABS 400μM	ABS Acque Madri	ΔABS (%)	ΔABS MEDIO (%)
242.5	2.503	1.1628	35.0	34.3
275.5	1.645	1.100	33.1	
342.0	1.433	0.934	34.8	

Tabella 3: Variazione di ABS sui massimi di assorbimento dei segnali del PyBuOPPh₂

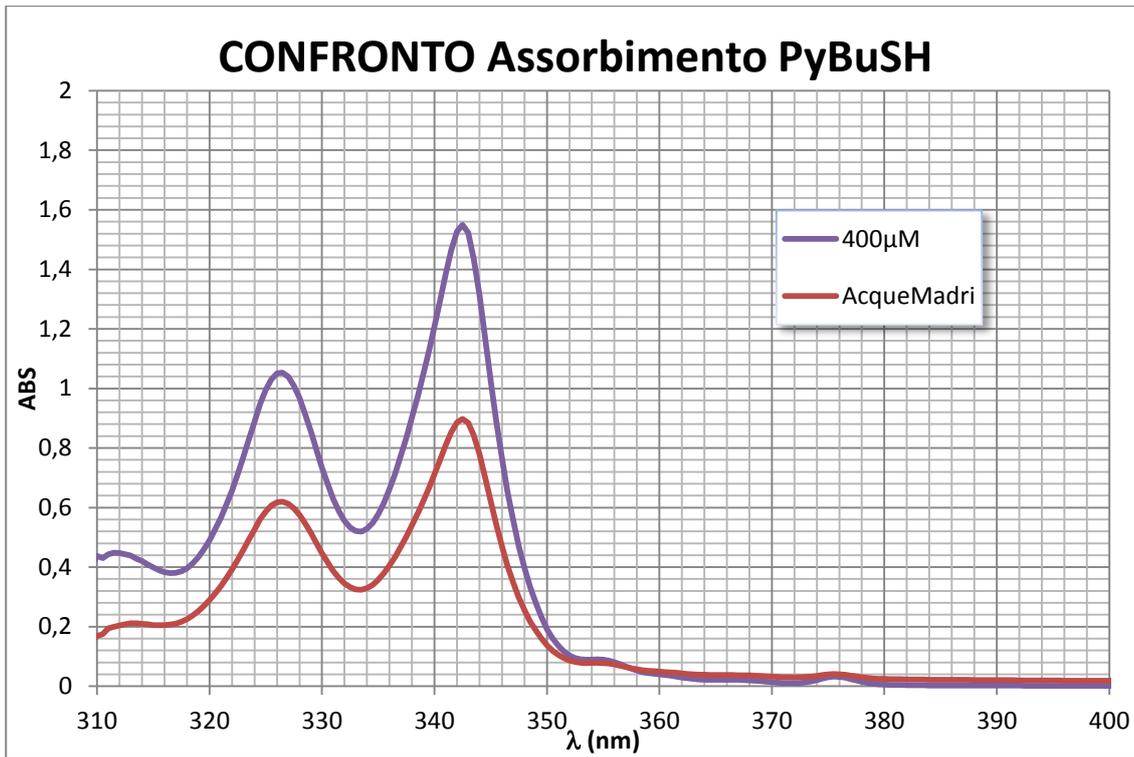


Figura 3.54: Spettro di assorbimento UV/VIS della soluzione di partenza di PyBuSH e delle acque madri

PyBuSH

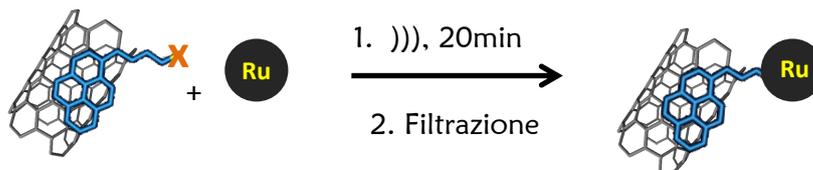
λ (nm)	ABS 400 μ M	ABS Acque Madri	Δ ABS (%)	Δ ABS MEDIO (%)
326.5	1.053	0.620	41.1	41.6
342.5	1.550	0.898	42.1	

Tabella 4: Variazione di ABS sui massimi di assorbimento del PyBuSH

Nanoibrido	Linker	Solvente	o-MWCNTs aggiunti	Linker aggiunto	Linker depositato
NH-P	PyBuOPPh ₂	i-PrOH dist	10.0 mg	1.84 mg	0.63 mg
NH-S	PyBuSH	Acetone	10.0 mg	1.16 mg	0.48 mg

Tabella 5: Quantità di linker aderito sugli o-MWCNTs per i 2 nanoibridi sintetizzati

3.4.2 Nanocompositi o-MWCNTs/Linker/RuNPs



Le nanoparticelle di rutenio aderiscono ai nanoibridi grazie all'interazione con il gruppo funzionale all'altra estremità del *linker*. La ricerca in letteratura dei leganti ha suggerito che le RuNPs possano dare buona interazione con gruppi tiolici e fosfine³⁵ (da cui deriva la scelta dei due *linker* in esame), ma anche con gruppi carbossilici,³⁶ per questo parallelamente ai test effettuati sui nanoibridi, è stata effettuata una prova anche senza *linker*, lasciando quindi interagire le RuNPs direttamente con i gruppi carbossilici presenti sulle pareti dei nanotubi in seguito al processo di ossidazione.

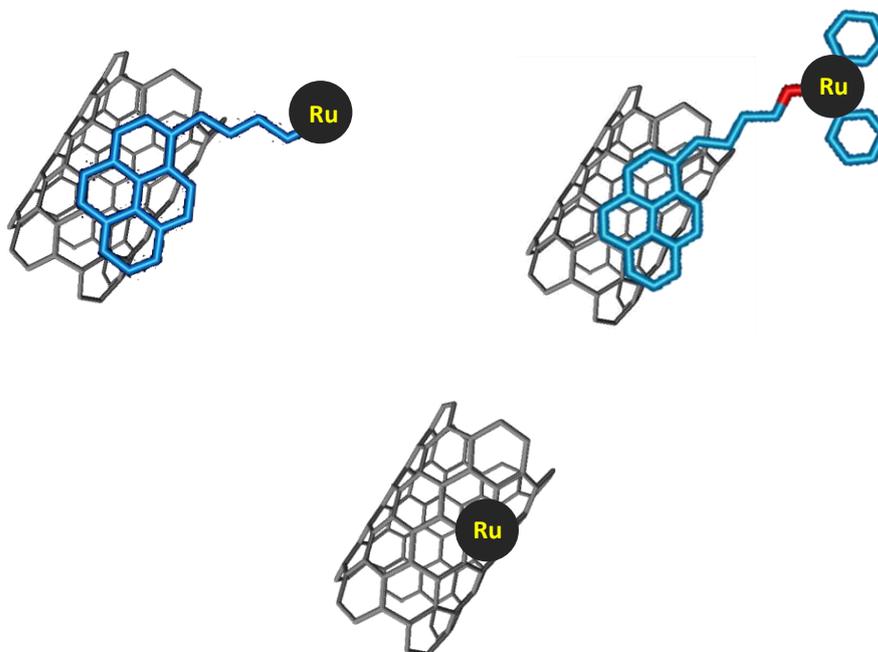


Figura 3.55: Nanocompositi sintetizzati, in ordine da sinistra: o-MWCNTs/PyBuSH/RuNPs, o-MWCNTs/PyBuOPPh₂/RuNPs e o-MWCNTs/RuNPs

³⁵ P. Lara, K. Philippot, B. Chaudret, *Organometallic Ruthenium Nanoparticles: A Comparative Study of the Influence of the Stabilizer on their Characteristics and Reactivity*, ChemCatChem, **2013**, 5, 28

³⁶ Y. Guo, L. Chen, Y. Song, P. Hu, S. Chen, *Ruthenium Nanoparticles Stabilized by the Self-Assembly of Acetylene, Carboxylate, and Thiol Derivatives*, Sci. Adv. Mater., **2014**, 6(5), 1060

Descrizione del Lavoro

Si disperdono i nanoibridi o gli o-MWCNTs in una dispersione colloidale di RuNPs; la dispersione dei nanocompositi (**Figura 3.55**) ottenuta viene poi filtrata su membrana e vengono raccolte le acque madri di filtrazione, come descritto nella Parte Sperimentale (§5.6.3). La quantità di RuNPs aggiunte e depositate viene determinata tramite misura diretta ICP-AES, effettuate da Mirko Severi (Dip. di Chimica, Università di Firenze) sulla dispersione di partenza e sui nanocompositi ottenuti (**Tabella 6**).

Nanocomposito	Linker	o-MWCNTs aggiunti	RuNPs aggiunte	RuNPs depositate	Tenore RuNPs
NC-P	PyBuOPPh ₂	10.0 mg	632.8 µg	62.5 µg	6.25 µg/mg
NC-S	PyBuSH	10.0 mg	632.8 µg	109.0 µg	10.9 µg/mg
NC-NO Linker	-	10.0 mg	632.8 µg	90.0 µg	9.00 µg/mg

Tabella 6: Quantità di RuNPs aderite sui NH per i vari nanocompositi sintetizzati

Al fine di verificare la possibilità di determinare la quantità di NPs depositate per via spettrofotometrica, vengono confrontati i risultati ottenuti per misura diretta ICP-AES con quelli calcolati tramite gli spettri di assorbimento.

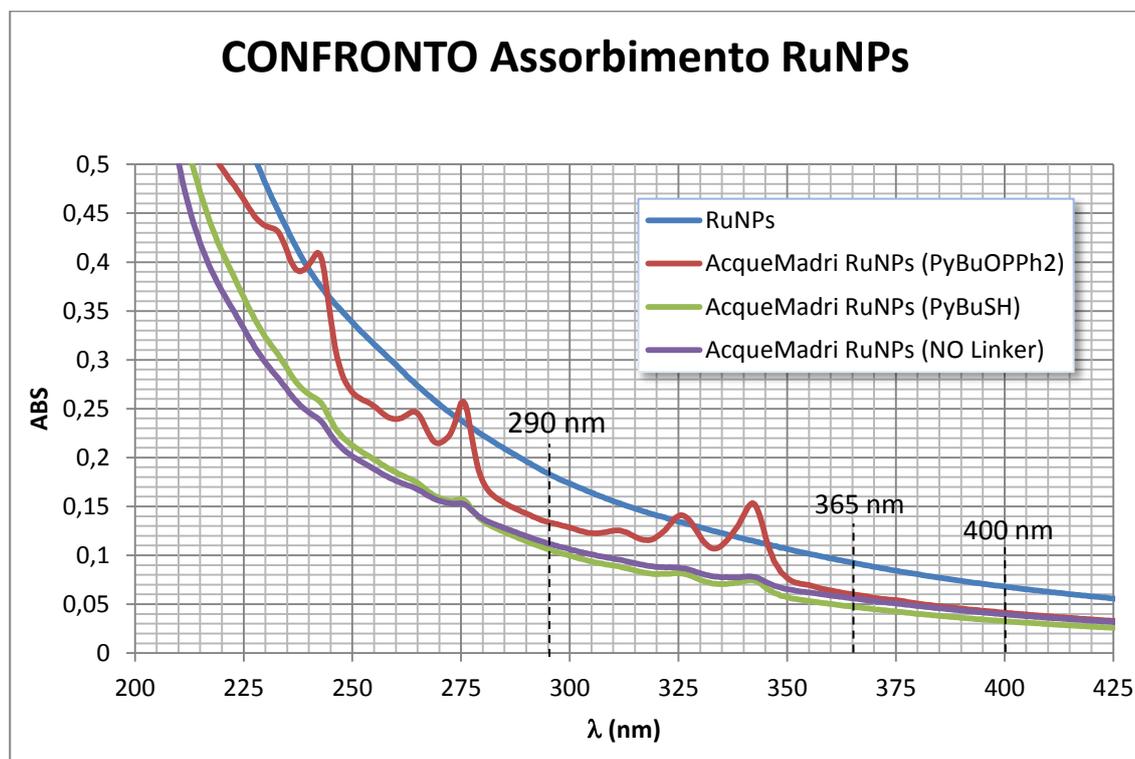


Figura 3.56: Spettri di assorbimento UV/VIS della dispersione RuNPs iniziale e delle acque madri dei 3 NC, sono indicate le lunghezze d'onda alle quali viene letta l'ABS per la determinazione della quantità di Ru

Le acque madri presentano sovrapposti allo spettro delle NPs i segnali caratteristici del pirene (che non dovrebbero essere presenti), probabilmente questo effetto è dovuto al fatto che parte del linker delle precedenti filtrazioni dei nanoibridi rimane nel setto poroso e viene trascinato nelle acque madri. I segnali sono più intensi nel caso del PyBuOPPh₂ e questo fa pensare che in questo caso una parte del linker aderito si stacchi durante la sonicazione (**Figura 3.56**).

Descrizione del Lavoro

Si legge l'assorbanza a 400 nm, 365 nm e a 290 nm, si ricavano le concentrazioni delle acque madri con le rispettive rette di taratura, si confronta il valore con quella ottenuta per la dispersione di RuNPs originale e dalla differenza si calcola la quantità di particelle legate (**Tabella 1**).

λ		RuNPs	A. Madri P	A. Madri S	A. Madri NO Linker	P	S	NO Linker
400 nm	Massa Ru (μg)	780.8	431.2	318.6	410.3	349.6	462.2	370.5
365 nm		721.6	449.9	341.9	414.5	271.7	379.7	307.1
290 nm		636.5	470.1	382.6	398.8	166.5	253.9	237.7
Risultati ICP-AES		632.8	442.4	366.8	305.2	62.7	109.0	90.2

Tabella 7: Quantità di Ru aderito nei nano composti: confronto tra i risultati spettrofotometrici e quelli di misura diretta ICP-AES

Il risultato spettrofotometrico a 290 nm risulta compatibile con le misure ICP-AES per la dispersione di partenza e in parte anche per le Acque Madri: in questo caso c'è una sovrastima, notevole nel caso del campione NO Linker, probabilmente dovuta al fatto che parte degli o-MWCNTs (massimo di ABS intorno a 290 nm) sono finiti nelle acque madri nella fase di filtrazione. Non si riscontra invece accordo tra i risultati per quanto riguarda il Ru rimasto sui nanocompositi. Questo fa pensare che la misura spettrofotometrica risulti affidabile se si intende determinare la quantità di RuNPs in dispersione, ma non può essere applicata nel nostro caso perché parte delle RuNPs viene persa nel processo (probabilmente nella fase di filtrazione).

È necessario quindi migliorare il processo di filtrazione di modo da non avere perdita di RuNPs e poter ricavare anche in questo caso la quantità di NPs legate tramite misura spettrofotometrica.

Descrizione del Lavoro

Seguono le immagini TEM, HR-TEM e STEM-EDS acquisite sui nanocompositi, insieme ai rispettivi spettri a raggi X. Le immagini HR-TEM e STEM-EDS sono state acquisite dal Dott. Francis Leonard Deepak presso l'International Iberian Nanotechnology Laboratory, Braga, Portogallo.

NC-NO Linker *o-MWCNTs/RuNPs*

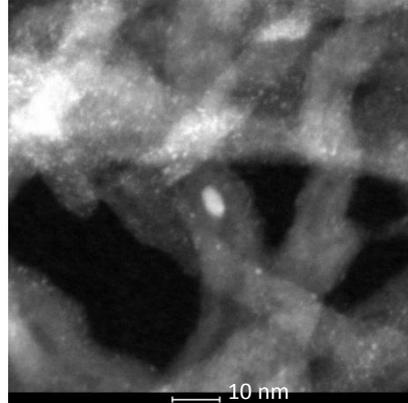
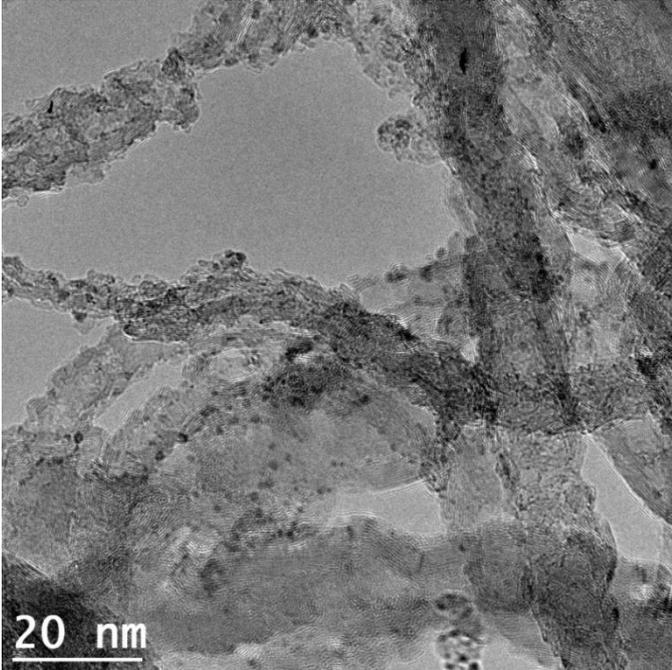


Figura 3.57: Immagini HR-TEM e STEM di NC-NO Linker

Dall'immagine HR-TEM e STEM (**Figura 3.57**) si nota come, anche senza *linker*, si ha una buona decorazione dei nanotubi da parte delle RuNPs.

Descrizione del Lavoro

Le immagini STEM-EDS e lo spettro a raggi X (**Figura 3.58**) confermano la presenza di Ru. Il Fe che viene individuato è un residuo del catalizzatore utilizzato nella sintesi dei nanotubi.

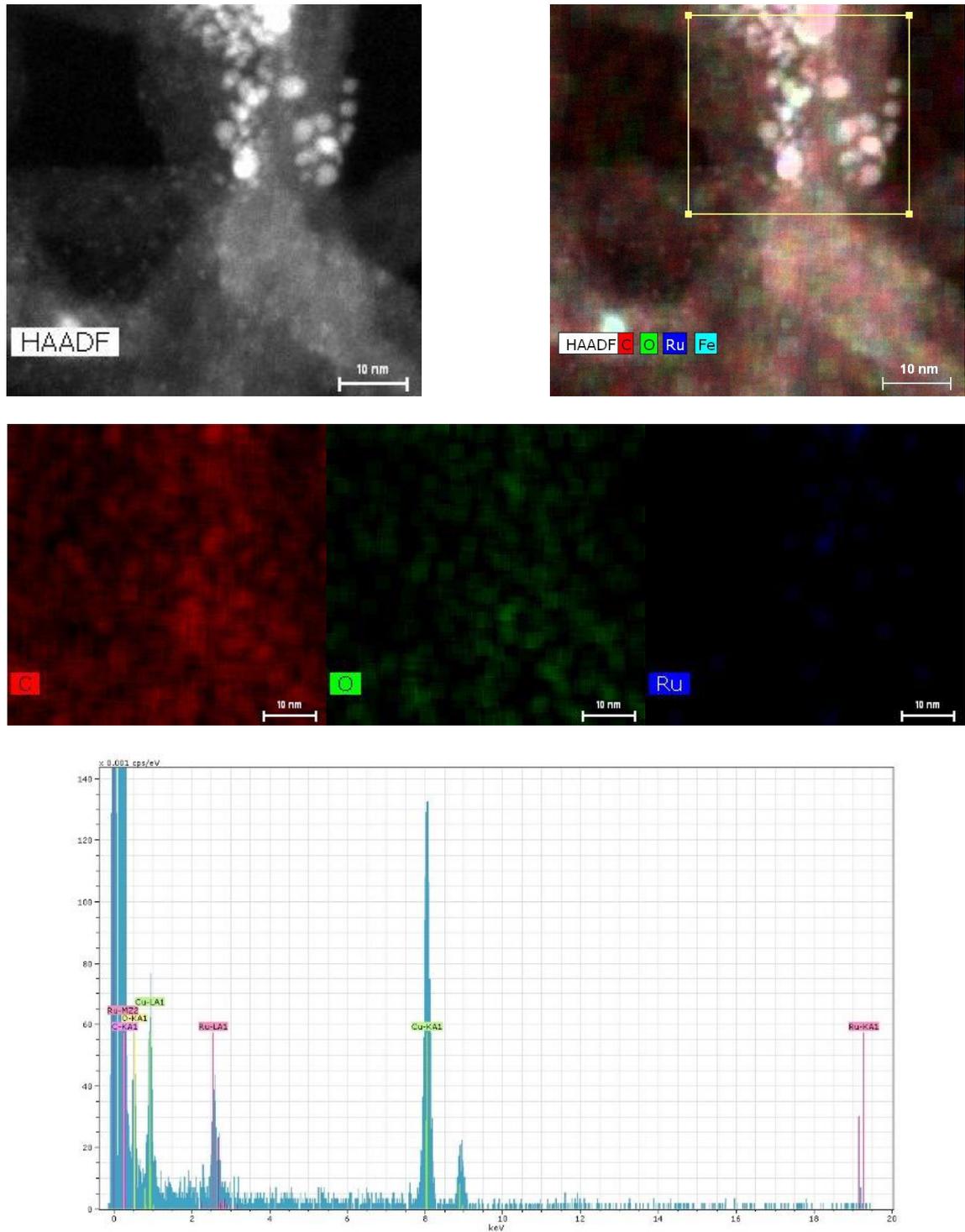


Figura 3.58: Immagini STEM-EDS del nanocomposito NC-NOLinker e rispettivo spettro a raggi X

NC-S oMWCNTs/PyBuSH/RuNPs

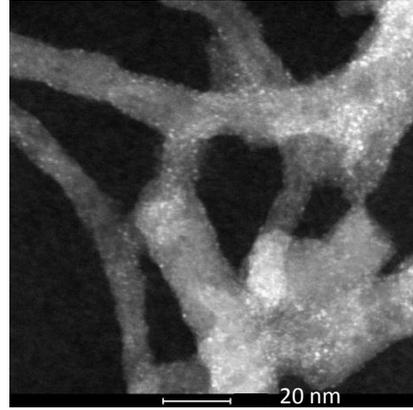
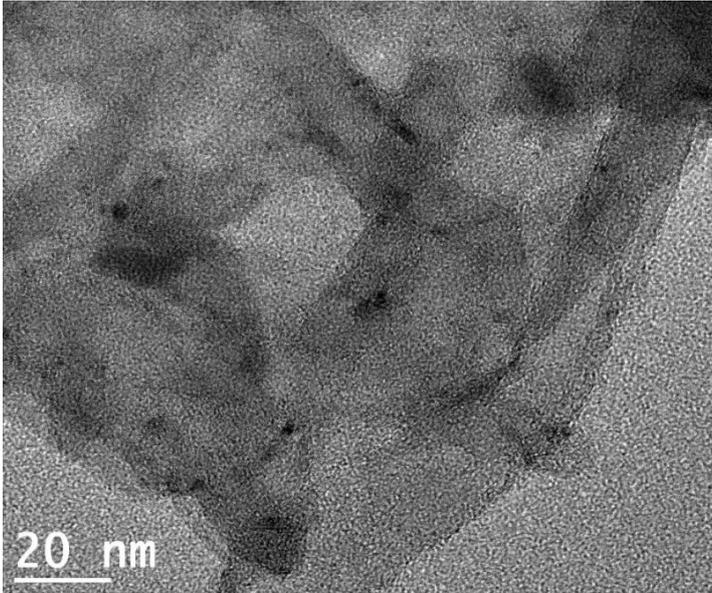


Figura 3.59: Immagini HR-TEM e STEM di NC-S

Anche in questo caso si notano le NPs aderite, in quantità simili rispetto al caso precedente (**Figura 3.59**).

Descrizione del Lavoro

L'analisi STEM-EDS (**Figura 3.60**) anche in questo caso conferma la presenza di Ru.

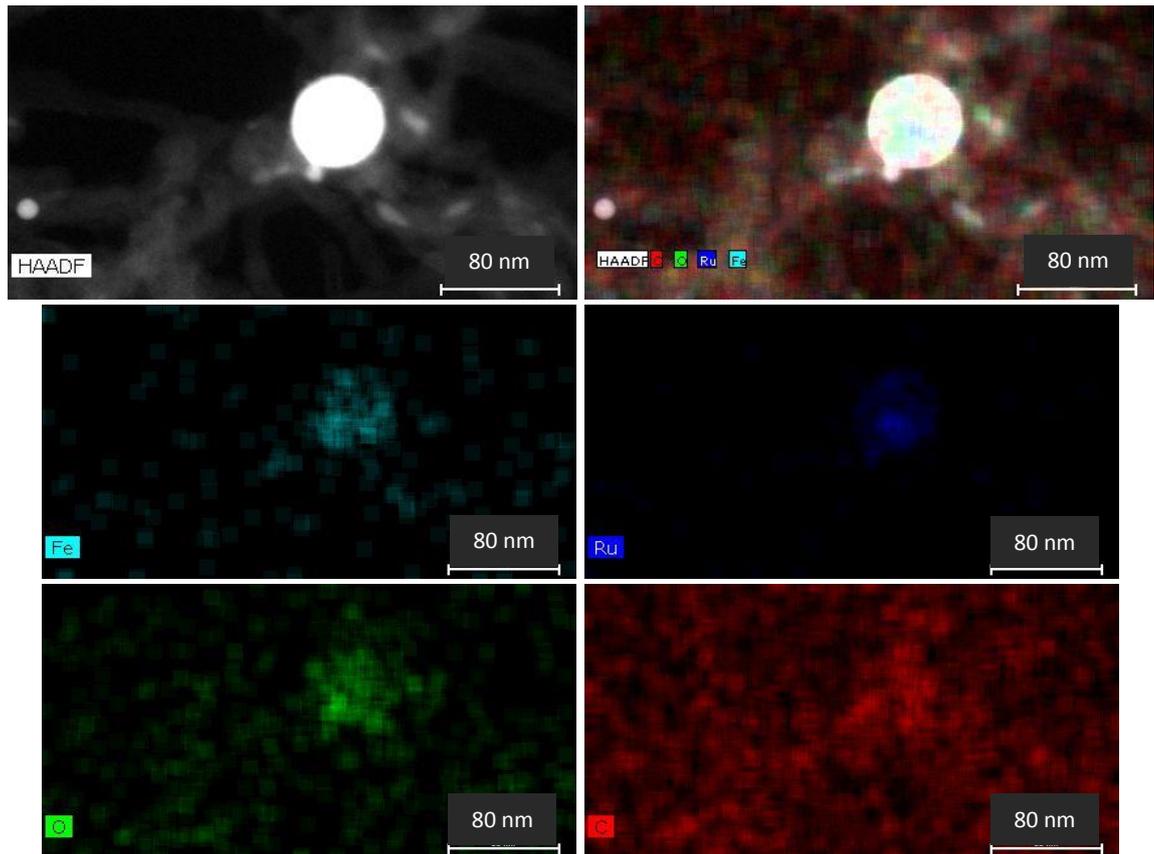


Figura 3.60: Immagini STEM-EDS del nanocomposito NC-S e rispettivo spettro a raggi X

NC-P o-MWCNTs/PyBuOPPh₂/RuNPs

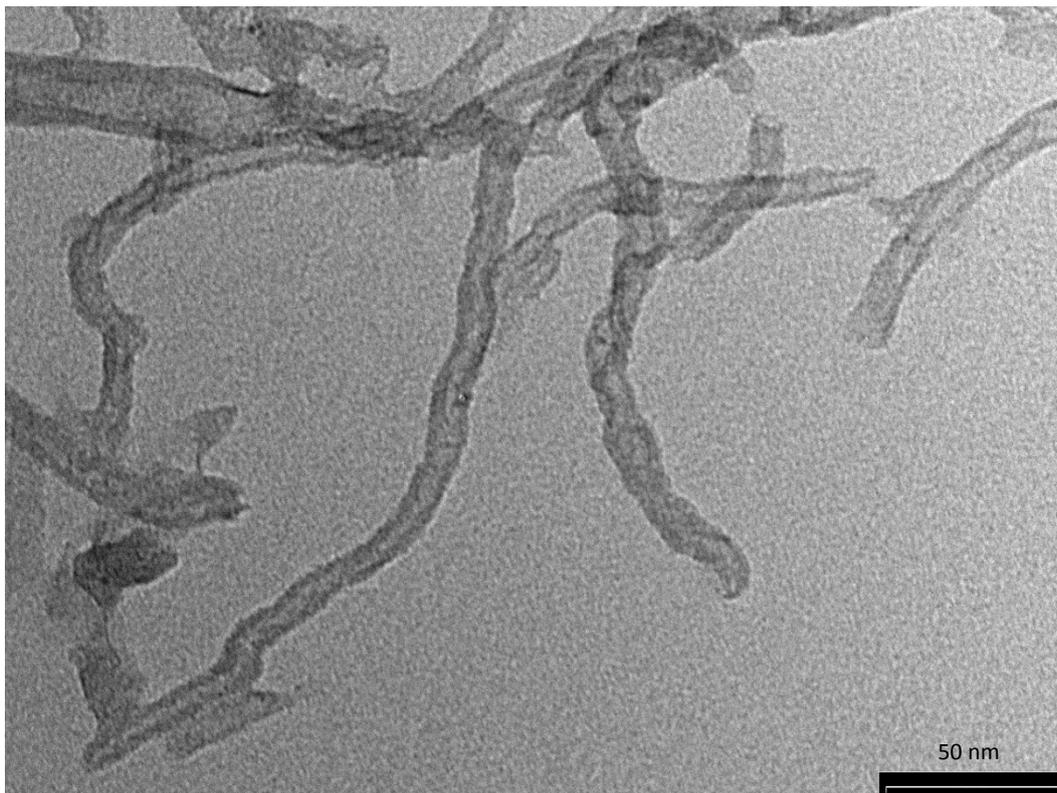
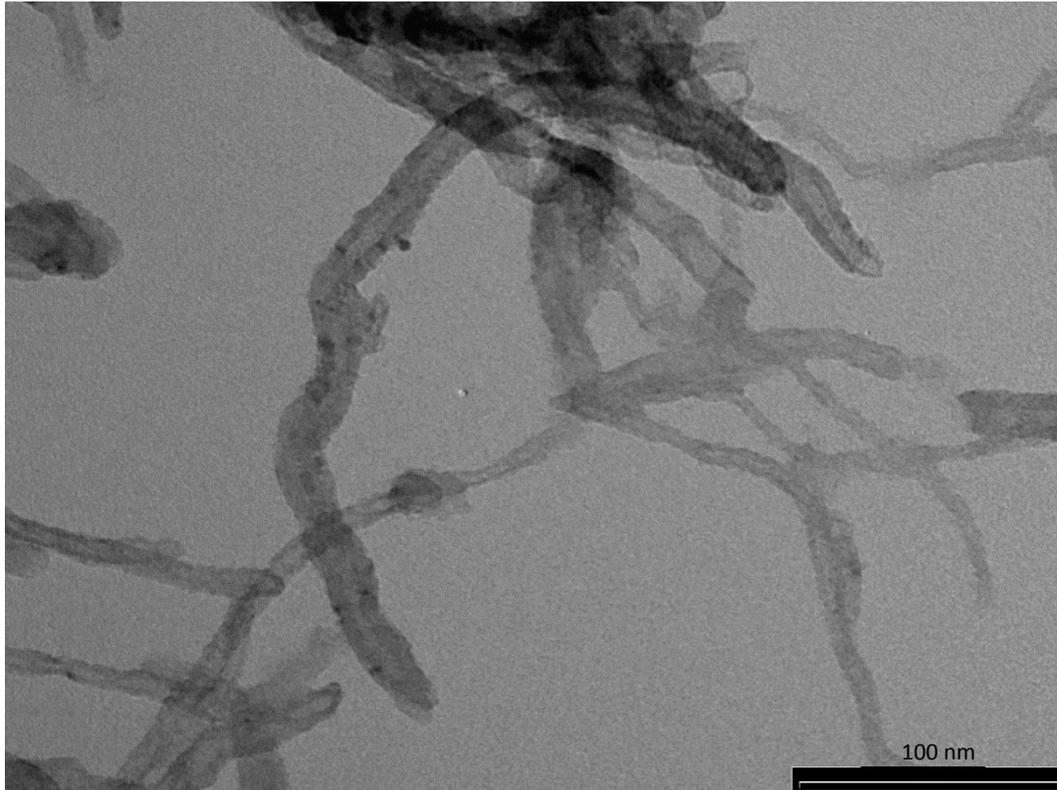


Figura 3.61: Immagini TEM del nanocomposito NC-P

In questo campione si nota una minore decorazione, a conferma di quanto risulta dallo spettro di assorbimento UV/VIS (**Figura 3.62**).

Descrizione del Lavoro

Si conclude che la presenza del *linker* non è fondamentale in quanto le NPs effettivamente aderiscono in buona parte anche sul nanotubo “nudo” e la presenza del *linker* tiolico dà solo un piccolo incremento di decorazione, come confermato dalle misure ICP-AES. Il nanocomposito con il fosfinito risulta essere il meno efficace

3.5 Applicazione alla fluorescenza della 2,2'-bipiridina

La formazione di complessi fluorescenti della 2,2'-bipiridina con il Ru(II) è ormai nota in letteratura da tempo.³⁷ In questo lavoro di tesi è stato approfondito questo aspetto provando a vedere se le NPs di Ru danno dei complessi simili con la bipiridina e confrontando l'eventuale fluorescenza con quella del Ru(II)bipy₃.

Le nanoparticelle di Ru vengono preparate per ablazione in soluzione acquosa 10⁻⁴ M di 2,2'-bipiridina. Durante l'ablazione si nota subito come il soluto agisca da stabilizzante e come questo effetto porti ad un drastico cambiamento della forma dello spettro di assorbimento, che in questo caso presenta meno le caratteristiche di quello in H₂O ed assomiglia a quello delle dispersioni in i-PrOH ed EtOH (**Figura 3.62**).

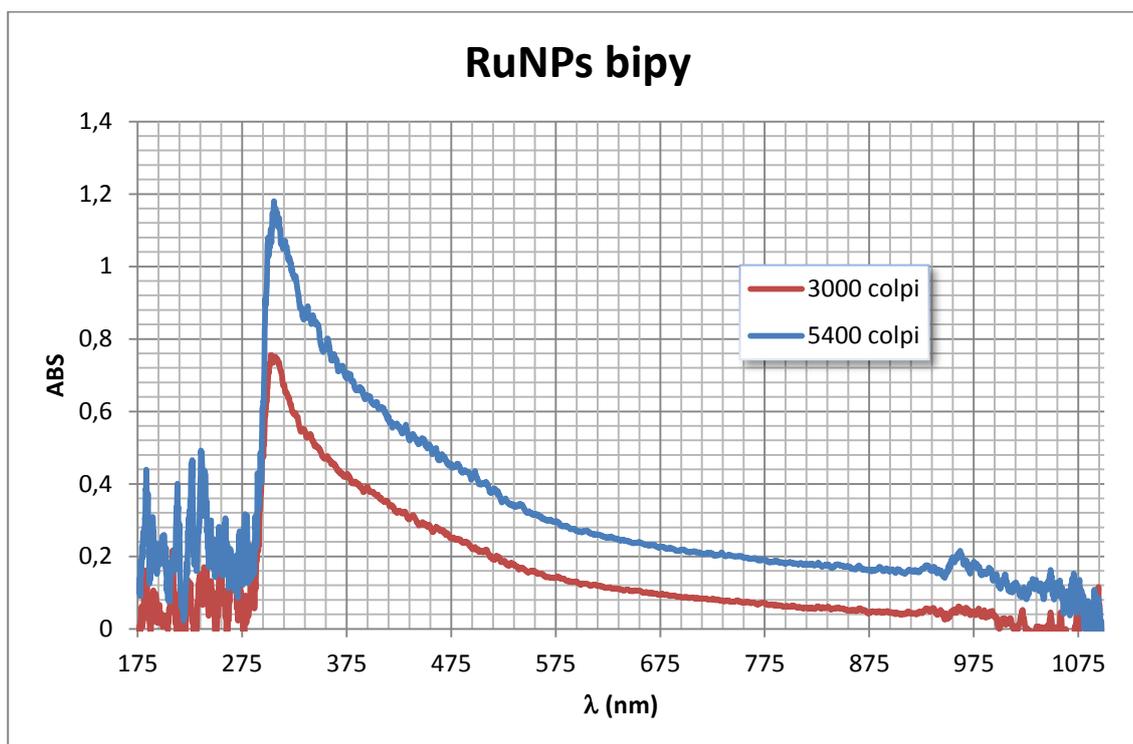


Figura 3.62: Spettro di assorbimento UV/VIS online delle RuNPs ottenute per ablazione in soluzione 10⁻⁴M di 2,2'-bipiridina al variare del numero dei colpi

Le misure di fluorescenza (**Figura 3.63**) effettuate sul colloide di rutenio ablato in 2,2'-bipiridina mostrano (per eccitazione a 460 nm) una banda di fluorescenza tra 600 e 700 nm (max intorno a 640 nm), simile a quella del complesso di Ru(II). Anche lo spettro di eccitazione mostra una banda tra 400 e 500 nm (max a 460 nm), simile alla banda di assorbimento del complesso di Ru(II). Ciò porta a dire che le nanoparticelle sono fluorescenti per la presenza di un complesso superficiale del tutto simile al composto di coordinazione Ru(II)bipy₃.

³⁷J. P. Paris, W. W. Brandt, *Charge transfer luminescence of a ruthenium(II) chelate*, J. Am. Chem. Soc., **1959**, 81(18), 5001–5002

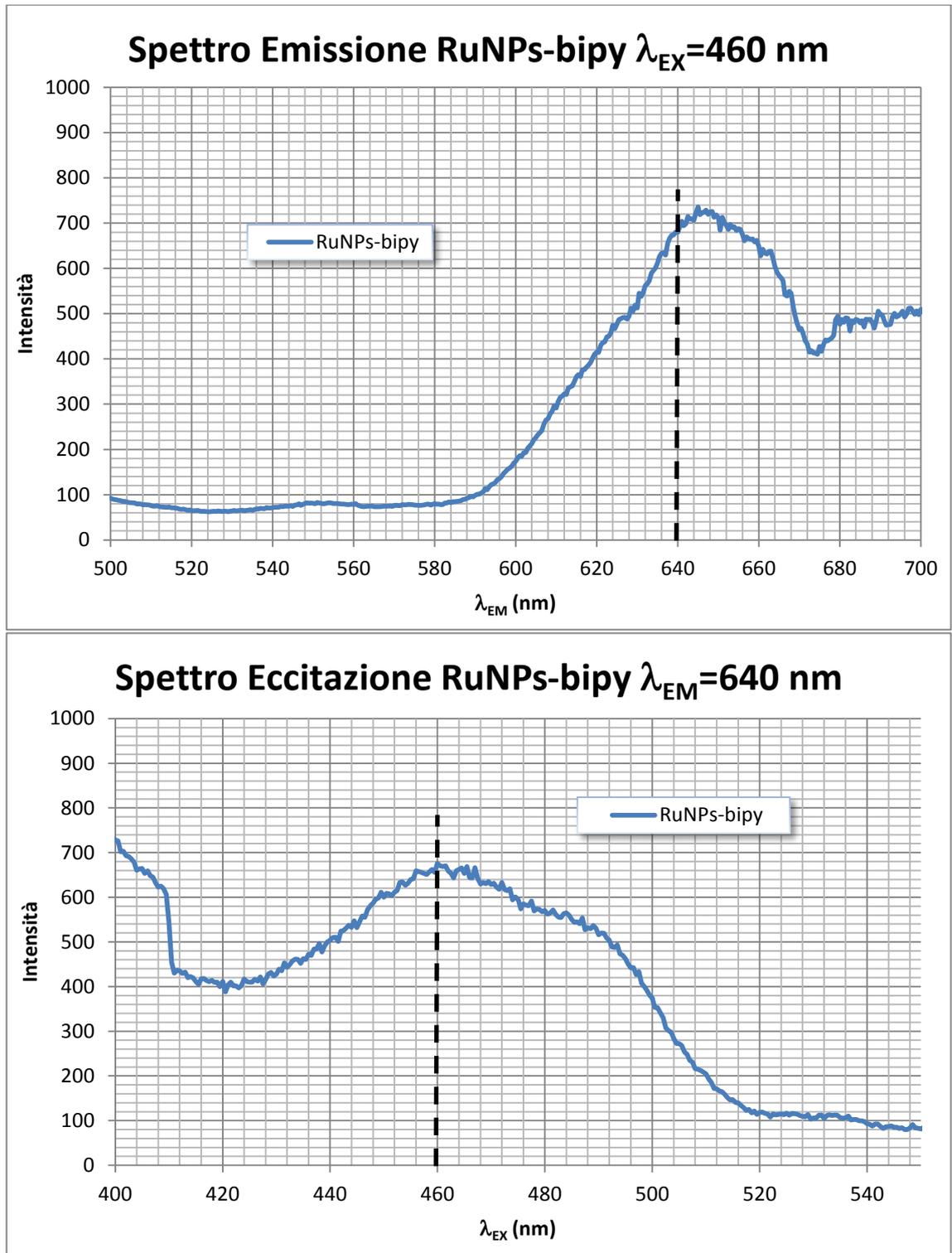


Figura 3.63: Spettri di emissione e di eccitazione delle RuNPs ottenute in 2-2'-bipiridina, son indicate massimi di emissione ed eccitazione del complesso Ru(II)bipy₃

4 Conclusioni e Sviluppi Futuri

Conclusioni

- ❖ Sono state ottimizzate le condizioni della PLAL, in particolare per quanto riguarda l'energia per impulso e la durata dell'ablazione in modo tale da avere una buona produzione di nanoparticelle in tempi ragionevoli.
- ❖ Si sono ottenute dispersioni colloidali di nanoparticelle di rutenio per ablazione laser in vari solventi e sono state ben caratterizzate dal punto di vista della dimensione e della composizione delle nanoparticelle ottenute.
- ❖ La dispersione che presenta particelle più piccole ed omogenee risulta essere quella in i-PrOH ablata a 200 mJ di energia, tuttavia questo campione presenta, oltre al Ru nei suoi vari stati di ossidazione, anche una parte di C grafítico, che costituisce uno *shell* intorno alle NPs; in più la superficie delle NPs risulta priva di Ru(0).
- ❖ La misura della concentrazione di NPs può essere effettuata tramite analisi spettrofotometrica UV/VIS, ricavando la concentrazione con una retta di taratura. Questo costituisce un notevole vantaggio perché permette di svincolarsi dalla misura diretta ICP- AES, che diventa necessaria solo nella fase di calibrazione. Tuttavia questo metodo non può essere applicato al calcolo della quantità di RuNPs aderite sui nanocompositi per il quale risulta ancora indispensabile la misura ICP-AES.
- ❖ Le RuNPs possono essere utilizzate per la preparazione di nanocompositi con o-MWCNTs, che presentano un buon grado di funzionalizzazione anche in assenza di *linker*, per semplice dispersione di questi in un colloide di RuNPs ottenuto per PLAL.
- ❖ Le RuNPs danno dei composti fluorescenti con 2,2'-bipiridina del tutto simili al noto complesso fluorescente Ru(II)bipy₃.

Sviluppi Futuri

- ❖ Ottimizzare ulteriormente i parametri di ablazione di modo da evitare la formazione dello *shell* di C grafítico intorno alle RuNPs ed avere più superficie attiva possibile.
- ❖ In letteratura è ben noto l'utilizzo di Ru, sia come complessi che come nanoparticelle, in processi catalitici. Il Ru trova uso in processi di idrogenazione, ma anche nelle reazioni di formazione di legami C-C. L'elevata area superficiale che caratterizza, in genere, i nanocompositi fornisce loro elevata reattività. È quindi ovvia la futura estensione di questi sistemi ad applicazioni di catalisi.

5 Parte Sperimentale

5.1 Acronimi

MWCNTs	Nanotubi di carbonio a parete multipla
o-MWCNTs	Nanotubi di carbonio a parete multipla ossidati
RuNPs	Nanoparticelle di Rutenio
PyBuOH	4-(piren-1-il)butan-1-olo
PyBuOPPh ₂	difenil-4-(piren-1-il)butossifosfina
PyBuSH	4-(piren-1-il)butan-1-tiolo
NH	Nanoibrido, si riferisce al complesso o-MWCNTs/Linker
NC	Nanocomposito, si riferisce al complesso o-MWCNTs/Linker/RuNPs
THF	tetraidrofurano
TEA	triethylammina
4-DMAP	4-(dimetilammino)piridina
NBS	N-bromosuccinimide
PPh ₃	trifenilfosfina
i-PrOH	2-propanolo
EtOH	etanolo
H2OmQ	acqua deionizzata milliQ
Ph ₂ PCI	clorodifenilfosfina

5.2 Reagenti e Strumenti

I **reagenti** di cui non è stata specificata la sintesi sono commercialmente disponibili (Sigma-Aldrich, Fluka).

I **MWCNTs** sono forniti dalla Sigma-Aldrich ed hanno un tenore di carbonio superiore al 95%.

Gli Rf sono riferiti a **lastre per TLC** in gel di silice supportata su alluminio fornite dalla Sigma-Aldrich di spessore 0.25 mm.

Per **separazione cromatografica su colonna flash** è stata usato gel di silice Silica Gel 60 40-63 micron granulometry della Sigma Aldrich.

La **centrifuga** utilizzata è una Universal 320 della Hettich Zentrifugen.

Il **sonicatore** utilizzato è un USC200T della VWR Ultrasonic Cleaner con potenza di 60W.

I **solventi anidri** sono stati anidrificati con il sistema Pure Solv della Innovative Technology.

Parte Sperimentale

I **solventi** nei quali è stata condotta l'ablazione sono stati: acqua deionizzata MilliQ, acetone (Chromasolv distribuito dalla Sigma-Aldrich, senza ulteriore trattamento), isopropanolo (Chromasolv distribuito dalla Sigma-Aldrich, ulteriormente distillato prima dell'utilizzo).

Gli **spettri NMR** sono stati acquisiti a temperatura ambiente con una strumentazione Varian Gemini con una risonanza del nucleo ^1H di 200 MHz ed è stato utilizzato CDCl_3 come solvente.

I valori di chemical shift sono espressi in $\delta(\text{ppm})$ con riferimento al tetrametilsilano (TMS).

La notazione s, d, t, dd, pt, m, bs è riferita alla molteplicità del segnale e indica rispettivamente: singoletto, doppietto, tripletto, doppietto di doppietto, pseudotripletto, multipletto, segnale allargato (broad signal).

Gli **spettri UV/VIS** sono stati registrati con uno spettrofotometro Varian Cary 4000 monoraggio utilizzando cuvette in quarzo da 1 mm di cammino ottico.

Gli **spettri Raman** sono stati misurati usando un apparato Renishaw RM2000 microRaman, equipaggiato con un diodo laser emettente 785 nm. L'irradiazione del campione è stata compiuta utilizzando un obiettivo microscopico 50x della Leica Microscope DMLM. Il segnale Raman di backscattering è stato filtrato tramite un doppio sistema di filtri olografici Notch e rivelato da un CCD raffreddato ad aria. Tutti gli spettri sono stati calibrati rispetto ad un wafer di silicio a 520cm^{-1} .

Gli **spettri di fluorescenza** sono stati registrati con lo spettrofluorimetro LS55 della Perkin-Elmer equipaggiato con una sorgente Xe pulsata ad alta energia.

Per la determinazione della concentrazione di Ru sono state effettuate tramite **Spettroscopia di Emissione Atomica in Plasma Accoppiato Induttivamente** ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) con uno strumento Varian 720-ES: prima di ogni analisi 50 μL di ogni campione sono stati diluiti a 5 mL con una soluzione acquosa 0.1% in HNO_3 suprapuro ottenuto per distillazione ed è stato aggiunto Ge come standard interno con concentrazione di 0.5ppm. Gli standard per la calibrazione sono stati preparati per diluizioni gravimetriche seriali di una soluzione commerciale di Ru a concentrazione di 1000 mg/L. Le quantità di Ru sono espresse come la media dei risultati di 6 lunghezze d'onda tra cui le più importanti sono 240.272 nm, 245.554 nm, 267.876 nm; per il Ge è stata usata la lunghezza d'onda 209.426 nm. Le condizioni operative sono state ottimizzate per ottenere la massima intensità del segnale; inoltre tra un campione e l'altro è stato fatto un lavaggio con soluzione al 2% v/v di HNO_3 . Ogni analisi è stata replicata tre volte.

Le misure di **Spettroscopia Fotoelettronica a raggi X** (XPS) sono state effettuate in un sistema ultra alto vuoto (UHV, 10⁻⁹ mbar) equipaggiato con un analizzatore di energia elettronica emisferico utilizzando una fonte di raggi X Mg K_α non monocromatica

Parte Sperimentale

(1253.6 eV; l'anodo opera a 10 kV e 10 mA). Gli spettri sono registrati in modalità "constant-pass-energy" ($E_{pas}=44$ eV). La risoluzione dell'energia è stata di 1.3 eV. Le binding energy sono state calibrate sulla base del primo picco del C alifatico a 284.8 eV. I campioni per le misure XPS sono stati preparati per drop casting della dispersione del colloide su una lastrina di vetro e lasciandolo asciugare a temperatura ambiente. Prima delle scansioni elementari, è stata effettuata una scansione di sondaggio al fine di rilevare tutti gli elementi presenti. Gli spettri sono stati sottoposti a deconvoluzione usando il programma XPS Peak 4.1 con un funzione data da un mix di Gaussiane di Lorentz e con sottrazione di fondo Shirley.

Le **analisi al Microscopio in Trasmissione Elettronica (TEM)** sono state effettuate con uno strumento Philips CM12, 120 kV e le immagini sono state acquisite con una videocamera CCD Gatan 791. Le analisi al Microscopio in Trasmissione Elettronica ad Alta Risoluzione (HR-TEM) e quelle a scansione (STEM) sono state effettuate con un microscopio Titan ChemiSTEM 80-200kV con correzione della sonda Cs equipaggiato con un sistema Super-X EDS. Le immagini TEM a debole ingrandimento e quelle ad alta risoluzione sono state acquisite con una camera GATAN ULTRASCAN 1000 P controllata con un software Digital Micrograph integrato nell'interfaccia del microscopio. Le immagini STEM sono state acquisite con un detector HAADF (High Angle Annular Dark Field). L'allineamento del microscopio è stato eseguito con il software DCOR correttore della sonda Cs. Gli spettri EDS sono stati acquisiti con in sistema Super-X EDS. I campioni da analizzare sono stati ottenuti per *drop casting* di una piccola quantità di colloide su retini di rame (300 Mesh) ricoperti in carbonio distribuiti dalla Ted Pella Inc.

La **determinazione del potenziale ζ** dei colloidi in acqua è stato misurato con uno Zetasizer Nano ZS90 della Malvern Instruments.

La **PLAL** è stata condotta con un laser Spectron SL 402 Nd:YAG. L'impulso laser ha λ fissa di 1064 nm con durata di 17 ns, con potenza massima di circa 300 mJ per impulso. Il raggio laser è focalizzato con una lente biconvessa con focale di 15 cm ed è focalizzato su uno spot di 1.5 mm. Il target è rutenio commercializzato dalla Good Fellow ed ha dimensioni di (10x10x1) mm con purezza del 99.9%; viene posizionato sul fondo di una cuvetta in plastica monouso (PMMA) e sopra vengono introdotti 2 mL di liquido.

Il processo di ablazione è monitorato tramite acquisizione online di spettri UV/VIS con spettrofotometro Avantes con spettrometro AvaSpec 3648 e lampada combinata deuterio-alogena AvaLight DH-S-BAL. Il fascio di analisi viene inviato nella cuvetta e da essa raccolto tramite due fibre ottiche di quarzo Avantes; il raggio ottico, di circa 4 mm di diametro, è perpendicolare al raggio laser e attraversa la cuvetta lateralmente circa 0.5 cm al di sopra del fondo.

5.3 Messa a punto dello strumento Laser

In occasione di questo lavoro di tesi è stato recuperato e messo a punto uno strumento laser al nanosecondo.

I segnali di sincronizzazione laser-spettrometro provengono da un generatore di impulsi autocostruito che fornisce due impulsi TTL (il primo per il laser ed il secondo per lo spettrometro) con frequenza di ripetizione di 10 Hz e ritardo relativo di 24 ms (regolabile). Poiché il livello del segnale richiesto dal Laser è in realtà di 15 V, il segnale TTL del generatore di impulsi è stato quindi innalzato a questa tensione. Successivamente alla fase di assemblaggio è stata eseguita un'operazione di taratura dello strumento al fine di individuare la relazione tra la tensione applicata alle lampade di pompaggio, ed energia dell'impulso laser generato.

Per effettuare la calibrazione è stato posizionato al posto della cuvetta, in modo che intercettasse l'intero raggio laser, un misuratore di energia, collegato in output ad un oscilloscopio. L'energia trasportata dalla radiazione viene convertita in energia elettrica e produce un segnale sull'oscilloscopio, che fornisce un segnale in corrente proporzionale all'energia fornita. Si legge la tensione di picco in uscita sulla cresta del segnale e si converte quindi nell'energia corrispondente tramite il fattore di proporzionalità di 0.7 mJ/mV, caratteristico del misuratore di energia, variando man mano la tensione di alimentazione delle lampade. Si ottiene un insieme di punti che vengono fittati linearmente (**Figura 5.1**).

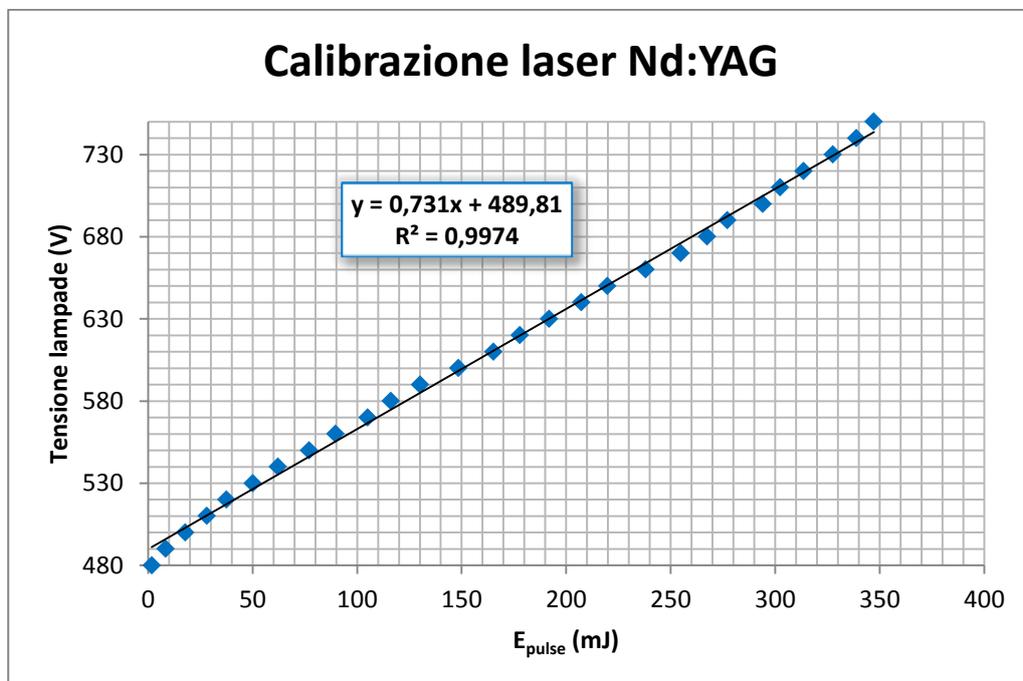


Figura 5.1: Curva di calibrazione tra la tensione applicata alle lampade e l'energia erogata per impulso

È seguito quindi un test con target di Au (target + 2 mL di H₂OmQ), l'ablazione viene controllata monitorando il valore di ABS alla lunghezza d'onda di risonanza plasmonica (520 nm).

Con 15 mJ di energia non si registra ablazione, segnale del fatto che siamo ancora sotto la soglia di ablazione; con 30 mJ si ha solo una leggera ablazione; con una energia di 50 mJ si ha invece una buona ablazione e nello spettro online risulta evidente il caratteristico picco del plasmone.

Viene quindi misurato il potenziale ζ delle nanoparticelle ottenute che, con un valore di -40 mV, risulta compatibile con i risultati già ottenuti in precedenza (al picosecondo), oltre ad indicare la formazione di un colloide stabile.

Dai risultati ottenuti da questo test si nota che lo strumento al nanosecondo risulta più lento nel processo di ablazione rispetto al corrispettivo al picosecondo, questo è probabilmente dovuto al fatto che l'energia viene rilasciata in un lasso di tempo maggiore, si ha quindi una minore intensità e l'ablazione risulta meno efficace.

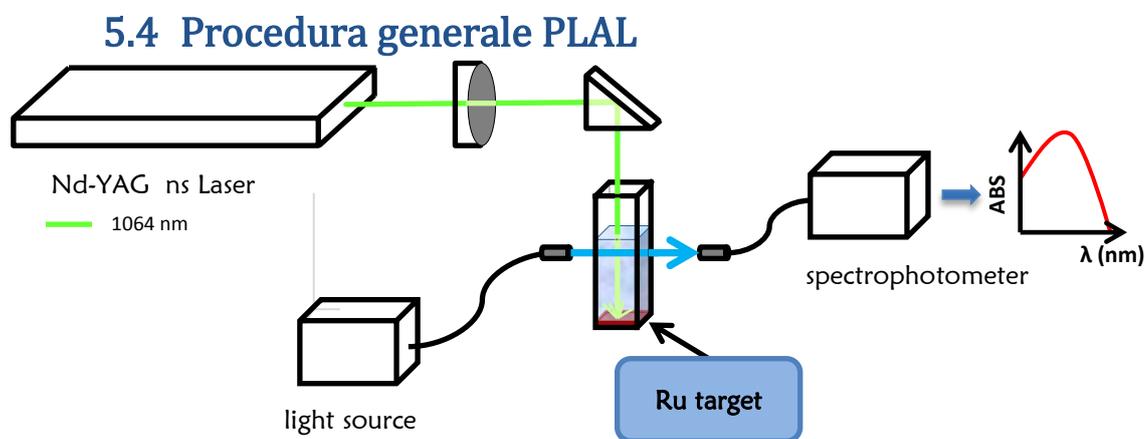


Figura 5.2: Schema di funzionamento della procedura PLAL

Tutti i campioni ottenuti tramite processo PLAL sono stati preparati nel seguente modo.

Il target di Ru necessita di essere ripulito a causa dello strato di ossido superficiale che si forma all'aria, in particolare nel punto in cui colpisce il raggio laser, dove il metallo annerisce, per questo ogni giorno prima della prima analisi il target viene trattato come segue:

- viene grattato con le pinzette per togliere lo strato 'nero' lasciato dal laser durante le ablazioni precedenti
- (viene lavato con Acqua Regia, non sempre)
- viene sonicato in i-PrOH (o in H₂OmQ) per 10'
- viene lavato bene con H₂OmQ
- viene lavato con il solvente utilizzato, con il quale si avvinca anche la cuvetta in plastica, presa nuova ogni volta.

Parte Sperimentale

A questo punto il target viene inserito nella cuvetta e vengono introdotti 2 mL del solvente. Si procede quindi all'ablazione.

La formazione del colloide viene monitorata tramite il programma apposito che permette di visualizzare ogni 200 impulsi lo spettro di assorbimento online e mostra l'andamento nel tempo dell'ABS per la/le lunghezze d'onda scelta/e (Figura 5.3). All'inizio l'ablazione procede abbastanza velocemente, poi man mano che si formano le nanoparticelle aumenta sempre più lentamente, a causa dello scattering provocato dalle particelle in dispersione che riducono l'energia in arrivo sul target. Arrivati ad un certo numero di colpi o ad una ABS prestabilita l'ablazione termina e la dispersione viene raccolta in un portacampione.

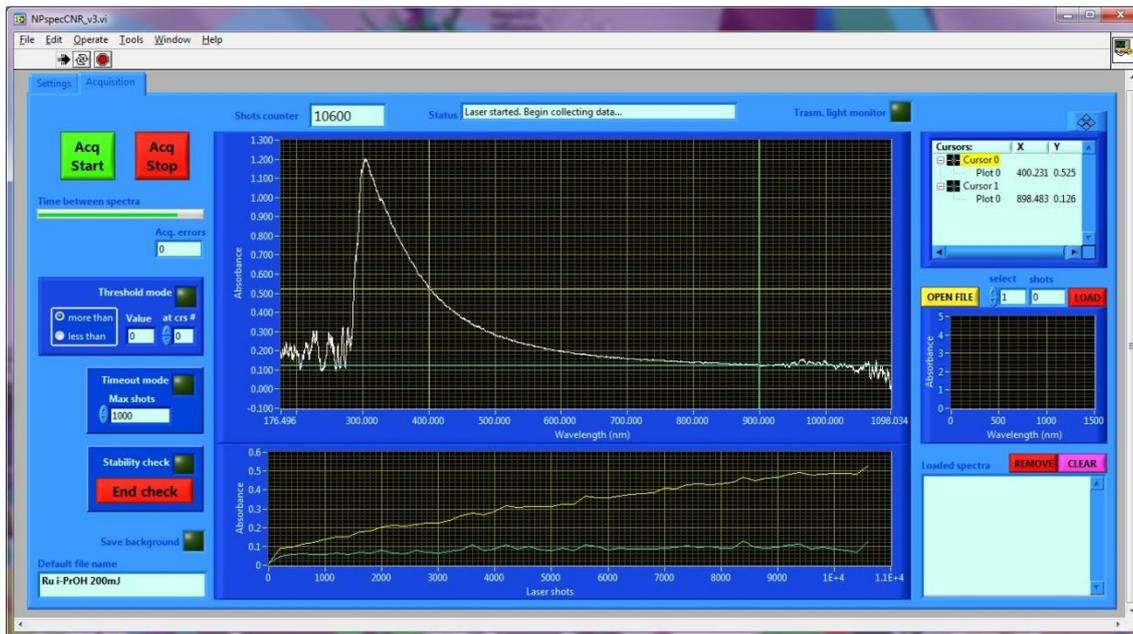


Figura 5.3: Interfaccia del software che permette di monitorare il processo di ablazione

5.5 Ottenimento della funzione di fitting della distribuzione dimensionale

Per ogni dispersione da analizzare vengono scelte le immagini TEM più significative e tramite un programma apposito viene misurato il diametro particella per particella fino ad avere un campione di 800-1200 misure. Il programma fornisce in tempo reale la funzione Lognormale (o Bi-lognormale) di fitting delle distribuzione dimensionale di formula:

$$f(D) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(\ln D - \mu)^2}{2\sigma^2}}$$

dove μ è il valore medio di $\ln(D)$, σ la sua deviazione standard e D è il diametro delle nanoparticelle.

Vengono dati anche i vari parametri relativi tra cui σ^2 , σ^- , σ^+ e il diametro di picco (D_{peak}). μ non è fornito e per il suo calcolo si ricorre alla relazione tra questo valore e la moda della distribuzione Lognormale, cioè D_{peak} , dato dal programma:

$$D_{peak} = e^{\mu - \sigma^2}$$

e cioè:

$$\mu = \ln D_{peak} + \sigma^2$$

Il diametro medio (D_{mean}) rappresenta il valore di aspettazione del diametro e si calcola come:

$$D_{mean} = \int_0^{\infty} Df(D)dD$$

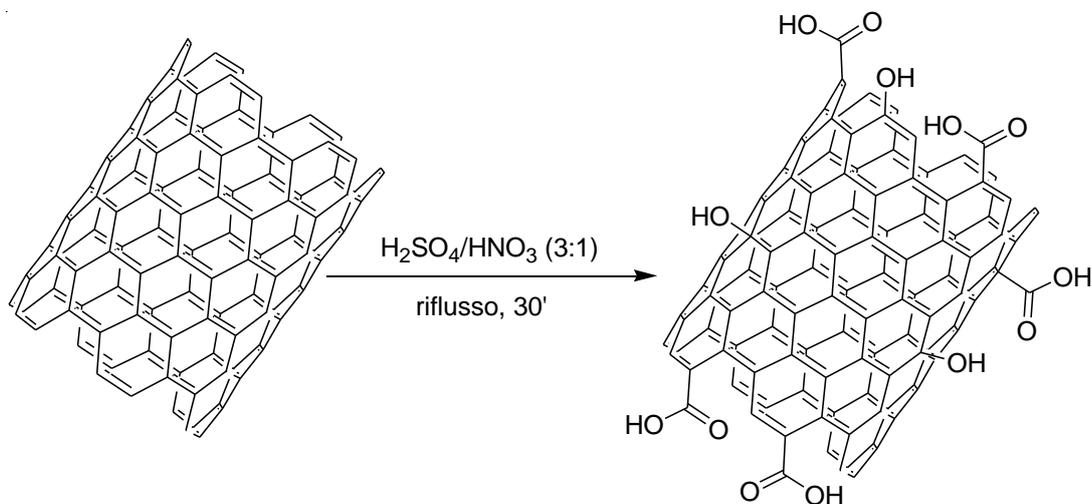
e risulta:

$$D_{mean} = e^{\mu + \frac{\sigma^2}{2}}$$

D_{peak} e D_{mean} danno informazioni sulla dimensione delle NPs, mentre σ^- e σ^+ forniscono indicazioni sulla omogeneità della dispersione.

5.6 Sintesi effettuate

5.6.1 Sintesi nanotubi di carbonio ossidati (o-MWCNTs)³⁸



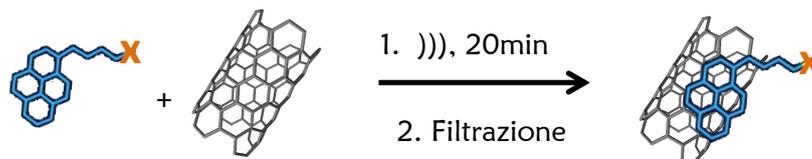
Si pesa 1 g di MWCNTs e si trasferisce in un pallone da 100 mL ad un collo, vengono aggiunti 40 mL di miscela solfonitrica (10 mL di HNO₃ 65% + 30 mL di H₂SO₄ 96%), si ottiene una dispersione nera. Si mette la miscela a riflusso per 30' sotto agitazione magnetica in corrente di N₂, immergendo il pallone in un bagno ad olio precedentemente scaldato intorno ai 100°C).

Passati i 30' la reazione viene spenta versando la miscela in 200 mL di acqua e ghiaccio in un becher, posto a sua volta in bagno di ghiaccio.

Si filtra su filtri in PTFE (ps:0,2µm, idrofilici). Il residuo ottenuto viene disperso nuovamente per sonicazione e filtrato di nuovo con le varie soluzioni nel seguente ordine: H₂O, NaOH 0.01 M, H₂O, HCl 0.01 M, H₂O. Il filtrato viene quindi seccato alla pompa a vuoto e si tritura con la spatola.

³⁸ Tesi Sperimentale di Laurea di Andrea Serafini, *Decoration of carbon nanotubes with metal nanoparticles by laser ablation*, Università di Firenze, AA 2011/2012

5.6.2 Sintesi nanoibridi o-MWCNTs/Linker



1- Si preparano 2 soluzioni 400 μM dei *linker* PyBuSH e PyBuOPPh₂ preparate per diluizione di soluzioni più concentrate rispettivamente in acetone e i-PrOH distillato.

2- Si registrano gli spettri UV/VIS di queste soluzioni.

3- Vengono presi 2 portacampioni di dimensioni opportune, ed in ognuno di questi vengono pesati 10.0 mg di o-MWCNTs. Si aggiunge quindi la soluzione 400 μM (10mL) di PyBuOPPh₂ (portacampione **P**) e di PyBuSH (portacampione **S**). Si sonica per 20/25', ottenendo delle dispersioni nere.

4- Le dispersioni ottenute vengono filtrate su membrana in PTFE (d:25 mm, ps:0.2 μm), sciacquando il portacampione con poco solvente. Le acque madri vengono recuperate e riportate a volume di 10 mL.

5- Si esegue un secondo spettro UV/VIS sulle acque madri, che confrontato con quelle delle soluzioni di partenza darà un'indicazione della quantità di *linker* che ha aderito sulle pareti degli o-MWCNTs.

6- I nanoibridi (NH) o-MWCNTs/Linker raccolti sulle membrane in PTFE vengono quindi ritrasferiti nei portacampioni originari, seccati in essiccatore sottovuoto per 1 notte. I nanoibridi vengono quindi rimossi dalla membrana in PTFE con una spatolina e pesati.

PyBuOPPh₂

$\lambda(\text{nm})$	ABS 400 μM	ABS Acque Madri	$\Delta\text{ABS} (\%)$	$\Delta\text{ABS MEDIO} (\%)$
242.5	2.503	1.1628	35.0	34.3
275.5	1.645	1.100	33.1	
342.0	1.433	0.934	34.8	

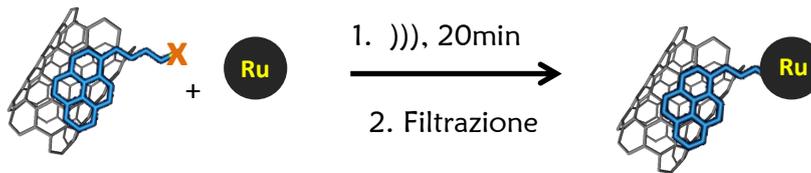
PyBuSH

$\lambda(\text{nm})$	ABS 400 μM	ABS Acque Madri	$\Delta\text{ABS} (\%)$	$\Delta\text{ABS MEDIO} (\%)$
326.5	1.053	0.620	41.1	41.6
342.5	1.550	0.898	42.1	

Nanoibrido	Linker	Solvente	o-MWCNTs aggiunti	Linker aggiunto	Linker depositato
NH-P	PyBuOPPh ₂	i-PrOH dist	10.0 mg	1.84 mg	0.63 mg
NH-S	PyBuSH	Acetone	10.0 mg	1.16 mg	0.48 mg

Tabella 8: Variazione di ABS nei 2 nanoibridi e rispettive quantità di *linker* depositato

5.6.3 Sintesi nanocompositi o-MWCNTs/Linker/RuNPs



1- Si preparano circa 50 mL di una dispersione di RuNPs in i-PrOH dist. ottenuta mettendo insieme più campioni da circa 2 mL l'uno, ottenuti per ablazione fino ad ABS online @400nm di circa 0.6.

2- Si registra lo spettro UV/VIS della dispersione, avendo così uno spettro medio di tutti i campioni di RuNPs preparati, di modo da utilizzare un campione omogeneo di RuNPs per la preparazione di tutti i nanocompositi di uno stesso "lotto".

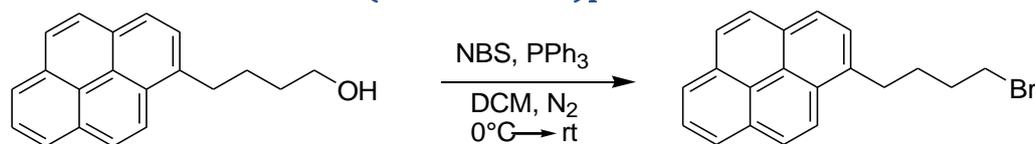
3- Ai nanoibridi precedentemente ottenuti o agli o-MWCNTs (sempre 10.0 mg) vengono aggiunti 14 mL della dispersione di RuNPs. I 3 portacampioni (**P**, **S** e **NO Linker**) vengono sonicati per 20/25', ottenendo delle dispersioni nere. Si procede come per la sintesi dei nanoibridi.

4- Le 3 dispersioni vengono filtrate su membrana in PTFE (d:25 mm, ps:0.2 μm), sciacquando con poco solvente. Le acque madri vengono recuperate e riportate ai rispettivi volumi iniziali di dispersione aggiunta.

5- Vengono quindi registrati gli spettri UV/VIS delle acque madri di filtrazione, che verranno confrontati con quello della dispersione di partenza per determinare la quantità di RuNPs che ha aderito.

6- I nanocompositi (NC) vengono trattenuti sulle membrane in PTFE, che vengono ritrasferite nei portacampioni iniziali (**P**, **S** e **NO Linker**), seccate in essiccatore sottovuoto per 1 notte ed il giorno successivo vengono rimossi i nanocompositi. I nanocompositi ottenuti vengono ritrasferiti nei portacampioni **P (NC-P)**, **S (NC-S)**, **NO Linker (NC-NO Linker)** e ripesati.

5.6.4 Sintesi 1-(4-bromobutil)pirene³⁹



In pallone a 2 colli da 100 mL si aggiungono, mantenendo in atmosfera di N₂, 36 mL di DCM anidro e 1.435 g (5.46 mmol, 3.0 eq) di PPh₃. A completa dissoluzione del PPh₃ si aggiungono 500 mg (1.82 mmol, 1.0 eq) di PyBuOH. Si pone il tutto in bagno di ghiaccio per 15 min e poi si aggiungono 972 mg (5.46 mmol, 3.0 eq) di NBS. La soluzione diventa color ambra e la si lascia tornare a temperatura ambiente. L'agitazione in corrente di N₂ viene mantenuta per 1 notte.

Il giorno successivo la soluzione risulta molto più scura del giorno precedente; viene eseguito un controllo su lastrina TLC, usando come eluente DCM, da cui risulta che nel grezzo di reazione non c'è traccia di reagente.

Si effettuano 2 estrazioni con NaHCO₃ saturo (2x50 mL), si lava con brine, si anidifica su Na₂SO₄ anidro e si filtra su cotone. Durante l'estrazione si formano delle emulsioni verdastre che si separano difficilmente (si consiglia di aggiungere NaCl solido).

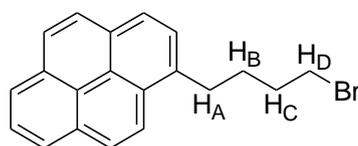
La soluzione viene concentrata a rotavapor e si forma un solido scuro dall'aspetto oleoso.

Si esegue lo spettro NMR del grezzo, che conferma l'assenza del PyBuOH (non ci sono i segnali tipici a 3.7ppm) e dagli integrali risulta che è ancora presente NBS.

Si effettua quindi una purificazione su colonna flash eluendo in isocratica con DCM. L'andamento della colonna viene monitorato tramite TLC (viene usato DCM come eluente ed il prodotto viene rilevato come una macchia con R_f di 0.94 fluorescente se irraggiata a 254 nm).

Le frazioni contenenti il prodotto vengono concentrate e il prodotto appare come un solido bianco. Si ottiene una resa del 98% (604.4 mg).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)=δ 8.30-7.85 (m, 9H, H pirene); 3.51-3.35 (m, 4H, H_A+H_D); 2.07-2.00 (m, 4H, H_B+H_C).

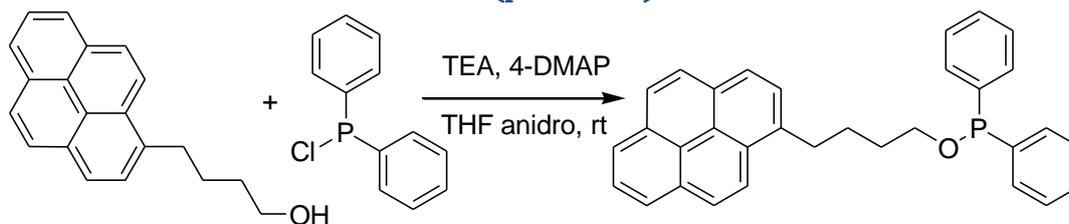


Formula bruta: C₂₀H₁₇Br

Peso molecolare: 337.25 g/mol

³⁹ O. Kaczmarec, N. Brodersen, A. Bunge, L. Löser, D. Huster, A. Herrmann, A. Arbusova, J. Liebscher, Eur. J. Organ. Chem., **2008**, 1917

5.6.5 Sintesi difenil-4-(piren-1-il)butossifosfina



Tutta la vetreria viene anidrificata ed i reagenti PyBuOH e 4-DMAP vengono seccati in essiccatore sotto vuoto. Sia AcOEt che DCM vengono messi su K₂CO₃/Na₂SO₄ per togliere eventuale acqua e acidità. Il THF anidro prelevato dal Pure Solv viene prima distillato su LiAlH₄ e poi trasferito su setacci molecolari attivati da 3Å per 1 h.

PyBuOH (516 mg, 1.83 mmol, 1.0 eq) viene posto in pallone a 2 colli da 100 mL, mantenuto sotto corrente di N₂, e si solubilizza in THF, spinto nel pallone con una leggera pressione di N₂, fino ad ottenere una soluzione 0.16M in PyBuOH, poi si aggiungono 68 mg di 4-DMAP (0.56 mmol, 0.3 eq) e 0.29 mL di TEA anidra (2.07 mmol, 1.1 eq). A questo punto vengono aggiunti goccia a goccia in circa 2', 0.36 mL di Ph₂PCl (1.97 mmol, 1.05 eq): le ultime gocce sviluppano del fumo e si forma subito molto precipitato bianco che rimane in sospensione.⁴⁰

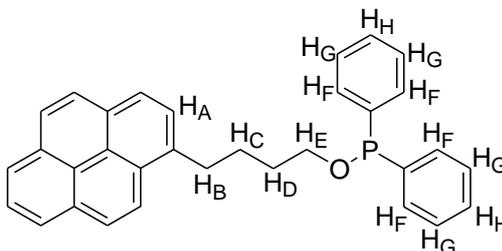


Viene effettuata una TLC di controllo (viene usato DCM come eluente ed il prodotto viene rilevato come una macchia con R_f di 0.84 fluorescente se irraggiata a 254 nm) dopo 2 h e 30', che indica che buona parte del PyBuOH non ha reagito. Si aggiungono quindi altri 73 μL di Ph₂PCl (0.395 mmol, 0.2 eq) e 0.1 mL di TEA (0.75 mmol, 0.4 eq). Dopo circa 1h e 30' da quest'ultima aggiunta si trasferisce la dispersione in un pallone e si concentra al rotavapor: si ottiene un solido oleoso bianco/giallo (2.001 g). Il solido viene ridisperso in una miscela Esano/AcOEt 1:1 e si filtra il tutto spingendo con N₂ su Al₂O₃ (neutral Brockman I) posizionata sopra uno strato di celite. Si raccoglie il filtrato in pallone, si concentra al rotavapor e si secca alla pompa. Il prodotto ottenuto si presenta come un solido bianco. Si ottiene una resa del 73% (1.146 g).

⁴⁰ Al fine di mantenere il più possibile l'atmosfera di N₂ il prelievo della fosfina viene effettuato collegando un imbuto al tubo dell'N₂ e tenendolo rovesciato appena sopra l'apertura del contenitore (Figura a lato)

Parte Sperimentale

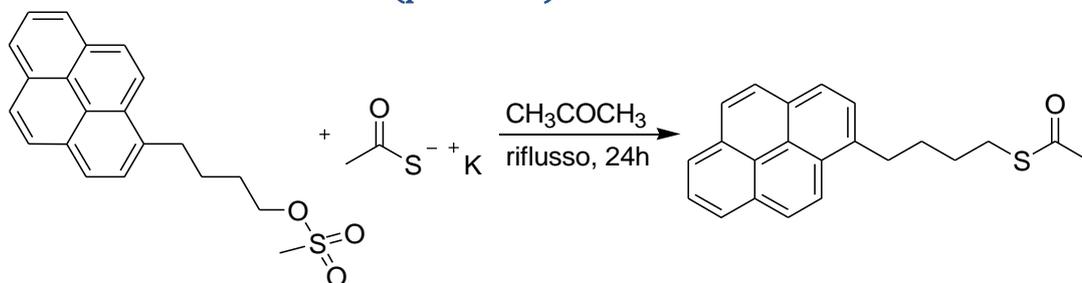
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) = δ 8.25-7.97 (m, 8H, H piren), 7.82 (d, 1H, H_A), 7.51-7.47 (m, 4H, H_G), 7.35-7.31 (m, 6H, H_F+H_H), 3.95 (dt, 2H, H_E , $^3J_{\text{H-P}}=9.2\text{Hz}$, $^3J_{\text{H-H}}=6.2\text{Hz}$), 3.35 (t, 2H, H_B , $^3J_{\text{H-H}}=7.4\text{Hz}$), 2.00-1.86 (m, 4H, HD+HC) ppm.



Formula bruta: $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{OP}$

Peso molecolare: 458.53 g/mol

5.6.6 Sintesi 4-(piren-1-il)butil etantioacetato



Ad una soluzione del mesilato del 1-pirenbutanolo (1.20 g, 3.40 mmol, 1.0 eq) in 70 mL di acetone distilla, viene aggiunto tioacetato di potassio (594 mg, 5.11 mmol, 1.5 eq) in un pallone da 250 mL. Si equipaggia il pallone con refrigerante a bolle ed il tutto viene portato a riflusso sotto agitazione magnetica e sotto flusso di N_2 . La miscela viene tenuta a riflusso (60°C) in bagno ad olio per 24 h. La reazione viene controllata tramite TLC eluendo con una miscela DCM/EtP (2:1). Il prodotto presenta una macchia con R_f di 0.78 fluorescente se irraggiata a 254 nm. Si osserva una macchia ad R_f di 0.47 probabilmente dovuta al residuo del prodotto di partenza.

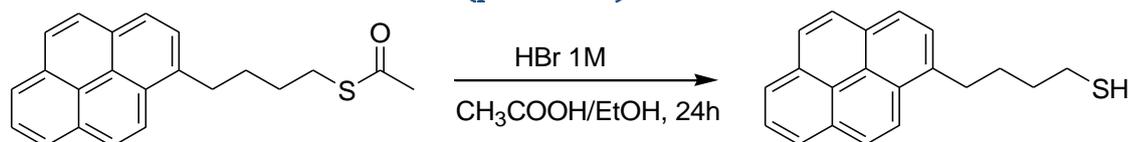
Terminata la reazione la miscela viene filtrata su un imbuto büchner ed il filtrato viene concentrato al rotavapor. Il solido viene ripreso con 40 mL di DCM e si lava con acqua fredda in imbuto separatore (3x40 mL). La fase organica viene concentrata di nuovo al rotavapor ed alla pompa a vuoto. Si ottiene una resa del 95%.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) = δ 1.81-1.76 (m, 2H), 1.99-1.93 (m, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.95 (t, 2H, $^3J = 7.5\text{ Hz}$), 3.35 (t, 2H, $^3J=7.5\text{ Hz}$), 7.85 (d, 1H, $J = 7.8\text{ Hz}$), 8.20-8.25 (m, 8H) ppm.

Formula bruta: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{SO}$

Peso molecolare: 332.57 g/mol

5.6.7 Sintesi del 4-(piren-1-il)butan-1-tiolo



In un pallone da 20 mL si pone il tioestere (200 mg, 0.6 mmol, 1.0 eq). Il solido viene sospeso in una soluzione di HBr 1M in acido acetico glaciale/EtOH (preparata aggiungendo 0.6 mL di una soluzione di HBr 35% in acido acetico a 3 mL di EtOH) si equipaggia il pallone con il refrigerante a bolle e si lascia a riflusso per 24 h. La reazione viene monitorata tramite TLC eluendo con EtP/DCM (1:2). Il tiolo si presenta come una macchia con R_f di 0.95 fluorescente se irraggiata a 254 nm. Si presenta anche una macchia con R_f di 0.78 probabilmente dovuta al residuo del prodotto di partenza.

Al termine della reazione il solvente viene allontanato al rotavapor e si riprende con 10 mL di DCM. Si effettuano 3 lavaggi della fase organica con acqua, si anidifica con Na₂SO₄ anidro, si concentra al rotavapor e si secca alla pompa a vuoto. Si ottiene un solido giallo chiaro, che viene purificato tramite colonna cromatografica flash utilizzando come eluente DCM/EtP (2:1); il prodotto viene raccolto nelle prime 4 frazioni e concentrato a rotavapor e poi alla pompa a vuoto. Si ottiene una resa dell'87%.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃)=δ 1.85–1.77 (m, 2H), 2.08–1.99 (m, 2H), 2.64 (t, 2H, ³J=7.5 Hz), 2.7 (s, 1H), 3.41 (t, 2H, ³J=7.5 Hz), 7.90 (d, 2H, J=7.5 Hz), 8.06–8.03 (m, 2H), 8.21–8.13 (m, 3H), 8.31 (d, 2H, J=9 Hz) ppm.

Formula bruta: C₂₀H₁₈S

Peso molecolare: 290.53 g/mol