Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Deposizione di film metallici su supporto vetroso mediante l'ausilio di liquidi ionici

Relatore
Ch. Prof. Maurizio Selva

Correlatore
Dott.ssa Patrizia Canton

Laureanda
Giusti Alice
Matricola 823733

Anno Accademico
2013 / 2014

Indice

1 Introduzione ... 1

1.1 Thin films ... 1

1.1.1 Applicazioni dei *thin films* ... 1

1.2 Metodi di deposizione dei thin films ... 5

1.2.1 Physical Vapor Deposition (PVD) ... 5

1.2.1.1 Evaporazione termica o sotto vuoto ... 5

1.2.1.2 Sputtering ... 7

1.2.1.3 Deposizione assistita da fascio ionico (IBAD) ... 11

1.2.1.4 Deposizione ad arco ... 11

1.2.1.5 Molecular Beam Epitaxy (MBE) ... 12

1.2.2 Chemical vapor deposition CVD ... 13

1.2.2.1 Low-Pressure CVD (LPCVD) ... 15

1.2.2.2 Atmospheric-Pressure CVD (APCVD) ... 15

1.2.2.3 Plasma-Enhanced CVD (PECVD) ... 15

1.2.2.4 Metallorganic CVD (MOCVD) ... 15

1.2.2.5 Atomic layer deposition (ALD) ... 16

1.2.3 Tecniche elettrochimiche ... 18

1.2.3.1 Electroplating ... 18

1.3 Liquidi ionici ... 19

1.4 Scopo e sommario del lavoro ... 22

2 Risultati ... 26

2.1 Sintesi di liquidi ionici ... 26

2.2 Deposizione del film metallico ... 27

2.2.1 Le condizioni multifasiche ... 27

2.2.1.1 Il ruolo dell'acido 28

2.2.1.2 Ruolo della fase idrocarburica (isottano) 33

2.2.1.3 Effetto del tempo di reazione, della pressione di H_2 e della temperatura 34

2.2.1.4 Effetto del liquido ionico 36

2.2.1.5 Ruolo della fase acquosa 39

2.2.1.6 L'impiego di altri precursori metallici 39

2.3 Caratterizzazione dei film metallici 40

2.3.1 Analisi TEM 41

2.3.2 Analisi SEM 44

3 Discussione e conclusioni 49

4 Parte sperimentale 52

4.1 Materiali e strumentazione 52

4.1.1 Reagenti 52

4.1.2 Strumenti analitici 52

4.2 Sintesi di liquidi ionici 53

4.2.1 Reazione di scambio dell'anione 54

4.2.2 Caratterizzazione dei liquidi ionici 55

4.3 La deposizione di film metallici 55

4.3.1 La procedura *standard* di deposito 55

4.3.1.1 Varianti alla procedura standard di deposito 57

4.3.1.2 Analisi della soluzione acquosa e della fase di isottano 57

4.4 Caratterizzazione dei depositi metallici 58

5 Appendice 60

5.1 Spettri NMR di liquidi ionici 60

5.2 Spettri di massa 63

5.3 Selezione di immagini TEM e SEM di depositi metallici 64

6 Riferimenti 74

1 Introduzione

1.1 Thin films

Film sottile (*thin film*) è uno strato di materiale di spessore variabile da qualche nanometro a qualche micron. La preparazione di un film sottile consiste nella deposizione di uno strato di materiale target su una superficie, generalmente definita *substrato*, di natura differente rispetto al target. Le proprietà di un film dipendono dal modo in cui avviene la deposizione,[1] e da una serie di parametri tra loro correlati, quali la natura e la qualità del substrato, il grado di vuoto ed il flusso di gas nella camera di reazione (dove avviene la deposizione), la velocità di evaporazione/sputtering e la purezza del materiale da depositare.[2]

1.1.1 Applicazioni dei *thin films*

I *thin films* possiedono proprietà ottiche, magnetiche, e meccaniche che ne hanno permesso la diffusione in numerosissimi settori, che vanno da applicazioni relativamente semplici come la metallazione di prodotti di bigiotteria ed affini, a realizzazioni via, via più complesse, come il rivestimento di campioni per microscopia e di sistemi altamente sofisticati per microelettronica, biomedica ed altro.

La prima applicazione dei *thin films* è stata nella fabbricazione di specchi attraverso un processo chiamato "*silvering*", che consiste nel depositare uno strato sottile di metallo su un supporto vetroso per ottenere una superficie riflettente. La capacità riflettente (riflettività) dello specchio dipende largamente dal metallo impiegato (Figura 1.1). Storicamente veniva usato l'argento, che ha una riflettività del 95-99% anche nel lontano infrarosso, o l'oro che pure possiede un'ottima riflettività (98-99 %). Più economico invece, è l'alluminio che, sebbene meno riflettente (88-92%), è oggi il materiale maggiormente impiegato in questo settore. In tutti i casi, la riflettività dei metalli decresce significativamente a lunghezze d'onda inferiori, con perdite più marcate nel caso di Ag ed Au sotto i 550 nm. Negli specchi, i *thin films* dei diversi metalli sono depositati su vetro o lenti e costituiscono il più semplice esempio di rivestimento ottico, ovvero di copertura capace di modificare la riflessione o trasmissione della luca da parte del *substrato*.[3]

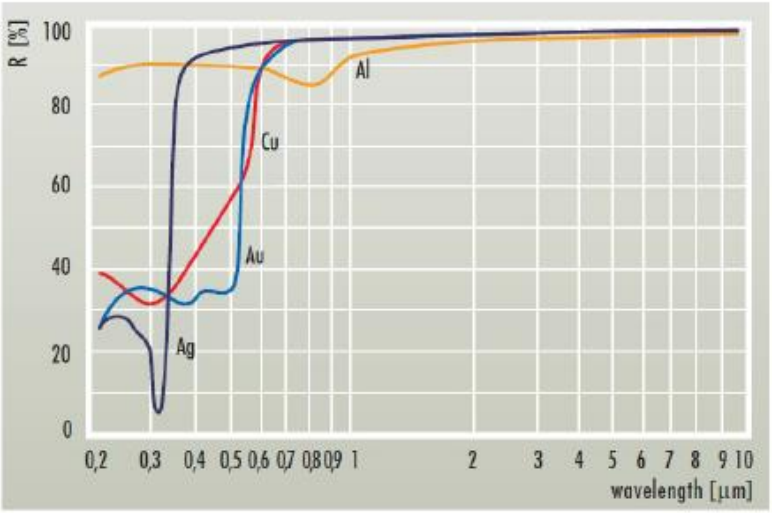


Figura 1.1 Riflettività di alcuni metalli per la produzione di specchi

Altre applicazioni molto comuni dei *thin films* sono nei rivestimenti antiriflesso (AR), la cui funzione è ridurre il fenomeno indesiderato di riflessione della luce da parte di lenti o altre superfici. In questo caso, il rivestimento è generalmente a base di ossidi metallici con prestazioni progressivamente migliori quando si depositano più strati aventi spessore e indici di rifrazione variabili. La Figura 1.2 mostra la differenza tra un vetro non rivestito (sopra) e un vetro con rivestimento AR (sotto).

Figura 1.2 Effetto del rivestimento antiriflesso

Un ulteriore esempio sono gli specchi semi riflettenti impiegati come “beamsplitters” anche nelle tecnologie lasers.[1-3] In tal caso, lo spessore e la densità del rivestimento metallico sono controllati in modo da modulare il livello di riflettività della superficie e permettere così che una parte della luce non venga assorbita dal rivestimento (e sia quindi, trasmessa), mentre la parte rimanente sia riflessa.

Rivestimenti ottici vengono anche impiegati per realizzare filtri interferenziali (o dicroici), ovvero dispositivi ottici che riflettono la luce solo in un ristretto range di lunghezze d'onda (Figura 1.3). Nei primi filtri di questo tipo, il dispositivo era costituito da due lastre piane e parallele di vetro, le cui facce interne venivano rese semiriflettenti da uno strato sottile e trasparente di argento, separate da uno strato d'aria od altro dielettrico. L'effetto di filtro era dovuto all'interferenza dei raggi riflessi tra le due lastre.

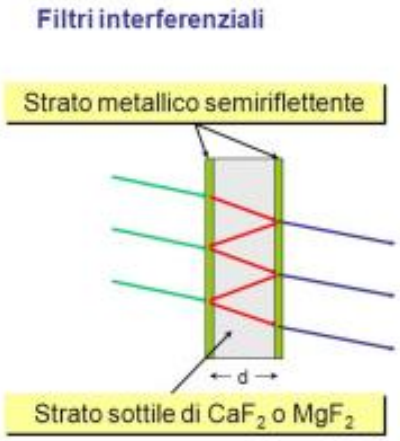


Figura 1.3 Funzionamento dei filtri interferenziali

I filtri più moderni sono invece costituiti da un insieme di strati sottili depositati su un supporto vetroso, dove si alternano strati ad indice di rifrazione più alto con altri ad indice di rifrazione più basso. L'interferenza si genera dalle riflessioni sulle superfici che separano gli strati ad indice diverso. Controllando lo spessore e il numero di strati, il filtro risulta progressivamente più selettivo. Rispetto ai filtri precedenti, nei dispositivi più recenti, la lamina d'aria è comunemente sostituita da sostanze trasparenti come la criolite, mentre l'argento è sostituito da alluminio. I filtri dicroici trovano applicazione in microscopia a fluorescenza o nei proiettori LCD.[4]

Anche l'industria chimica ha rivolto il proprio interesse ai *thin films*. Questi ultimi ad esempio, vengono impiegati nei circuiti integrati come barriere di diffusione per isolare chimicamente semiconduttori di interconnessioni metalliche morbide, mantenendo però un collegamento elettrico tra loro (Figura 1.4).[567]

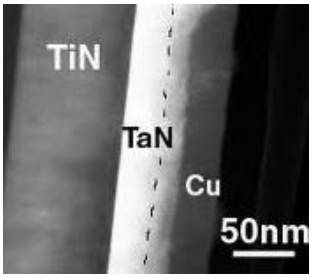


Figura 1.4 Barriera di diffusione

Nel circuito, la barriera di diffusione deve prevenire o ritardare l'interdiffusione tra il metallo placcato e il substrato. Poiché i materiali che forniscono una buona adesione al substrato non sono necessariamente buone barriere di diffusione, al fine di fornire un'adeguata interfaccia isolante, si possono impiegare due o più strati separati. Per queste applicazioni, si usano più spesso metalli quali alluminio, nichel, cromo, tantalio, afnio, niobio, zirconio, vanadio e tungsteno, ma anche ceramiche conduttive a base di nitruro di tantalio, ossido di indio, e nitruro di tungsteno.

I *thin films* metallici hanno recentemente acquisito grande attenzione anche in micro-elettronica. Nello specifico, le proprietà magnetiche di maggior interesse sono la magnetizzazione di saturazione (Ms), l'anisotropia (K), la costante di scambio (A) e la temperatura di Curie (T_c). Come i materiali in bulk, i *thin films* metallici possono esibire comportamento ferromagnetico, ferrimagnetico e antiferromagnetico, ma diversamente dai primi (bulk), nei film sottili è possibile controllare la struttura dell'interfaccia a livello atomico, grazie allo sviluppo di tecniche come lo sputtering (vedi più avanti), che permettono di regolare accuratamente lo spessore del deposito. In questo modo, si possono modulare tanto le proprietà elettroniche che magnetiche del film prodotto e quindi sfruttare fenomeni magnetici rilevanti quali l'exchange bias, l'exchange springs e l'anisotropia perpendicolare. Esempi tipici di film adatti a questo scopo sono costituiti da leghe di Fe, Co, e Ni, soprattutto $Ni_xFe_{(1-x)}$ e leghe di CoCrPt, che vengono ingegnerizzate in combinazioni multistrato ed applicate in *spintronica*, per la memorizzazione di dati in HDDs, MTj *(giunzioni ad effetto tunnel magnetico*), per MRAM, sensori magnetici e termici, accelerometri, attuatori, induttori e molto altro.[8] Molto interessanti nel settore della spintronica sono le cosiddette leghe di Heusler che esibiscono proprietà ferromagnetiche senza contenere alcun elemento ferromagnetico.[9,10]

Tra le svariate ulteriori applicazioni, vanno menzionati anche i *thin films* semiconduttori: sistemi a base di SnO_2 e TiO_2 trovano impiego come sensori di gas con eccellenti riproducibilità di misura e velocità di risposta,[11] mentre altri film semiconduttori di silicio drogato sono usati in contatti ohmici e barriere Schottky.[12]

1.2 Metodi di deposizione dei thin films

La deposizione di thin films avviene principalmente mediante tecnologie sotto vuoto a pressioni molto inferiori a quella atmosferica. Le tecniche più diffuse si possono suddividere in due principali famiglie. Quelle basate su fenomeni fisici ovvero la *physical vapor deposition* (PVD) dove il film è formato in fase gassosa direttamente dalla sorgente al substrato, e quelle basate su processi chimici, ovvero la *chemical vapor deposition* (CVD), dove il film è ottenuto per reazione chimica sulla superficie del substrato. I processi PVD si differenziano dai CVD per l'impiego di sorgenti (precursori) solide o fuse, per l'assenza di reazioni chimiche in fase gassosa alla superficie del substrato (ad eccezione del processo PVD reattivo),[13-14] e per il meccanismo fisico con cui gli atomi dalla sorgente passano in fase vapore.

Vanno inoltre citati anche metodi elettrochimici che consentono la deposizione di *thin films* da fase liquida. [15]

1.2.1 Physical Vapor Deposition (PVD)

Sono processi di deposizione atomica nei quali il materiale scelto per la preparazione del *thin film* è vaporizzato in forma di atomi o molecole da una sorgente solida o liquida. Le specie vaporizzate sono quindi trasportate sotto vuoto (attraverso un gas o plasma) verso il substrato (superficie di deposito), dove condensano. Le diverse tecniche PVD si distinguono in base al modo in cui avviene l'evaporazione del target. Nello specifico, sono descritti metodi di: i) evaporazione da sorgente fusa, meglio nota come evaporazione termica o sotto vuoto, dove si sfrutta l'effetto Joule; ii) evaporazione da sorgente solida, meglio nota come sputtering, e iii) evaporazione mediante arco elettrico.

1.2.1.1 Evaporazione termica o sotto vuoto

E' una tecnica che consente agli atomi o molecole della sorgente di raggiungere il substrato seguendo una traiettoria lineare priva, o quasi, di collisioni con molecole di gas residui. Proprio per ridurre al minimo la contaminazione del film da gas residui, la deposizione avviene in alto vuoto (10^{-7} Torr) o addirittura ultra alto vuoto (10^{-9} Torr). L'evaporazione si realizza sia mediante riscaldamento resistivo che con cannone elettronico (fascio di elettroni ad alta energia).

Nel primo caso di riscaldamento resistivo, il materiale da evaporare detto "carica di evaporazione" è sistemato in un crogiolo (in genere costituito da Mo, W, Ta, C o nitruro di boro, con *m.p*. da 2000 fino a 3800 °C) dove viene percorso da un'elevata corrente che lo riscalda per effetto

Joule sino a 1500-1800 °C. In tali condizioni, l'evaporazione della carica avviene sotto vuoto. Gli atomi liberati in fase gassosa si dirigono verso il substrato dove condensano. La tecnica consente deposizioni uniformi del film, ma alcuni limiti sono legati alla difficile applicabilità nei casi di cariche ad alta temperatura di fusione e/o costituite da leghe metalliche, per le quali non si controlla la stechiometria durante il deposito. Inoltre, la contaminazione del crogiolo è inevitabile e questo incide sulla qualità del film finito. [2-13]

Nel secondo caso (cannone elettronico), un fascio di elettroni viene emesso per effetto termoionico da un filamento incandescente di tungsteno (catodo) ed accelerato da una differenza di potenziale da 4 a 20 kV, che lo indirizza verso il materiale da vaporizzare (target, anodo). Nell'impatto, la conversione dell'energia cinetica in termica innalza la temperatura del target fino a superare il punto di fusione. L'efficacia e l'uniformità della deposizione del film viene garantita da più accorgimenti: i) la geometria della camera di vaporizzazione, che evita fenomeni di deposito del target sul cannone elettronico; ii) la traiettoria degli elettroni, che viene modificata secondo un tracciato curvo mediante un campo magnetico esterno; iii) il posizionamento del supporto (substrato), che viene contemporaneamente riscaldato, ruotato e mosso verticalmente, per regolare la distanza sorgente-supporto, ed aumentare l'adesione e la resistenza meccanica. Un esempio di apparato a cannone elettronico è riportato in Figura 1.5.

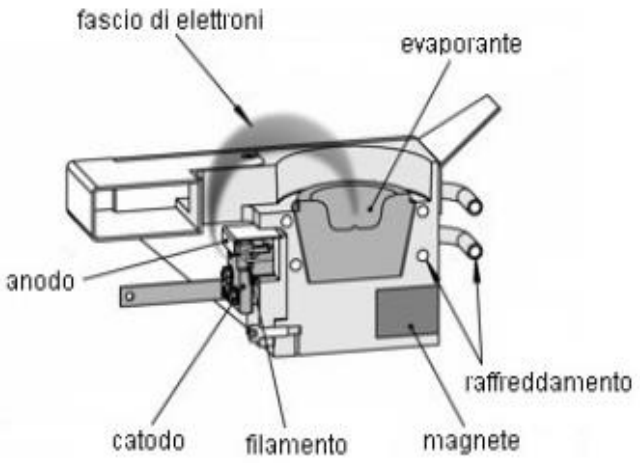


Figura 1.5 Apparato di evaporazione a cannone elettronico

L'evaporazione tramite fascio elettronico è una tecnica versatile ed efficiente, pressoché esente da fenomeni di contaminazione, che permette di ampliare la gamma di materiali da depositare grazie sia a temperature di evaporazione più elevate, come nel caso di refrattari ceramici, vetro e metalli, che alla combinazione di dielettrici con proprietà intermedie rispetto ai singoli componenti. Inoltre, sono pressoché assenti fenomeni di contaminazione. Per contro, limiti sono

l'alto costo, la degradazione del catodo nel tempo, e la difficoltà nel controllo della stechiometria durante la deposizione di leghe e altri composti. [16]

La Tabella 1.1 riassume il confronto tra i metodi per evaporazione termica e cannone elettronico.

Tabella 1.1 Confronto tra evaporazione termica e cannone elettronico

Deposizione	Materiale	Comuni evaporanti	Livello di impurezze	Velocità di deposizione	Temperatura	Costi
Evaporazione termica	metalli o materiali a basso punto di fusione	Au, Ag, Al, Cr, Sn, NaCl, AgCl,MgF_2	Alto	1-20 Å/s	~1800 °C	bassi
Cannone elettronico	metalli e dielettrici	Ni, Pt, Rh, Ti, Ta, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2	Basso	10-100 Å/s	~3000 °C	alti

1.2.1.2 Sputtering

La tecnica di sputtering prevede che il materiale da depositare (target) sia in forma solida. Esso viene bombardato da ioni, la cui sorgente può essere sia un plasma locale (diodo o magnetron sputtering) sia una sorgente ionica separata (ion beam sputtering). Gli ioni possono avere diverse energie (sino a ~1keV) e sono confinati ed accelerati da un campo elettrico.[2] Lo sputtering opera con diversi gradi di vuoto, che variano da $>10^{-5}$ Torr quando è usato un fascio di ioni, sino a pressioni minori di 5 mTorr quando si è in presenza di plasma. In tali condizioni, le particelle del sistema gassoso ionizzato incidono sulla superficie del target e distaccano da questa, atomi o molecole, con effetti che si possono riassumere come indicato in Figura 1.6. [13]

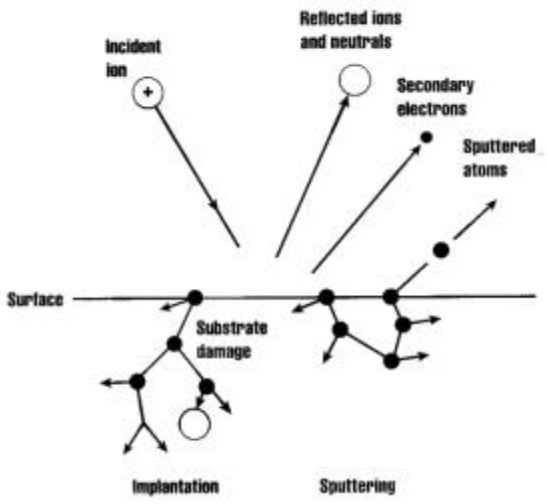


Figura 1.6 Fenomeni alla superficie del target

Le principali conseguenze dei fenomeni collisionali sulla superficie sono: i) l'espulsione di un atomo chiamato, in genere, ione secondario, e ii) l'impianto o la riflessione di uno ione incidente nella o dalla superficie. Questi due primi effetti possono originare specie neutre con notevole perdita in energia che, nel caso dell'impianto, possono addirittura danneggiare il substrato; iii) il riarrangiamento strutturale nei dintorni del punto di collisione; iv) l'espulsione di un elettrone secondario con emissioni di fotoni di varie frequenze (visibili, UV e X).

Nel corso dello sputtering, il target viene continuamente raffreddato per smaltire l'energia ceduta dagli ioni impattanti, mentre il substrato può essere riscaldato per migliorare la qualità del film. I gas tipicamente usati come "proiettili" sono Argon o Xenon, adatti in quanto inerti ed economici. [2]

In generale, le tre varianti note della tecnica di plasma-sputtering vengono distinte in base a come è fornita energia alle particelle incidenti. Si distinguono così lo sputtering DC, RF e magnetron (DC o RF). Nel primo caso del DC diodo, si applica un'intensa differenza di potenziale tra il catodo target e l'anodo (piastra porta substrati) in modo da generare una scarica a bagliore costituita da un denso plasma di ioni Ar^+ e di elettroni. Vicino al target invece, si origina una "dark zone", a bassa conducibilità, dove c'è una caduta di tensione che accelera gli elettroni lontano dal catodo e gli ioni verso il target, da cui estraggono gli atomi (Figura 1.7). La tecnica DC viene usata per depositare campioni di materiale conduttivo; sebbene sia un processo più lento e più costoso dell'evaporazione sotto vuoto, la tecnica DC ha il vantaggio di permettere aree di vaporizzazione ampie grazie all'estensione del plasma. [2]

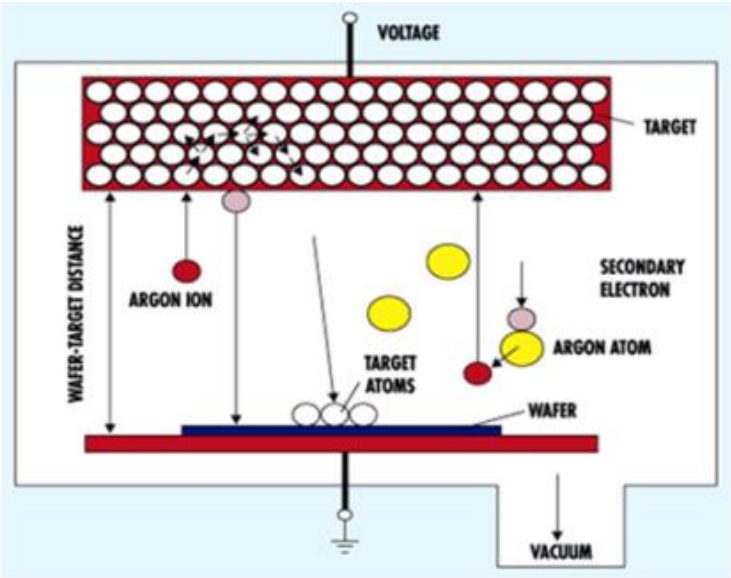


Figura 1.7 Apparato Sputtering DC

Nel secondo caso (RF), lo strumento di sputtering consente di accoppiare il target ad un plasma. Questo accorgimento costruttivo supera i limiti del sistema a DC e realizza tanto il deposito di materiali conduttori che di isolanti.

Nel terzo caso (*Magnetron sputtering*), si sfruttano due effetti: i) la generazione di un plasma denso vicino al catodo che, grazie alla bassa pressione (< 5mTorr), accelera gli ioni senza collisioni e senza o quasi, perdita di energia; ii) l'impiego di un campo magnetico permanente con linee di forza parallele alla superficie del target. Questo modifica le traiettorie degli elettroni secondari emessi dal target, rispetto agli elettroni all'interno del plasma. Nel complesso, si ottiene una diminuzione del riscaldamento del substrato ed un aumento sia dell'efficienza di ionizzazione che della velocità di deposizione. E' proprio l'elevata velocità di sputtering a costituire uno dei principali vantaggi del magnetron.

Un'altra modalità è lo sputtering con fascio ionico, in cui il target è eroso da un fascio di ioni prodotti e accelerati in un'opportuna sorgente. Il principale vantaggio è che l'energia e il flusso delle particelle vengono controllati indipendentemente.

Diversamente dall'evaporazione termica, le tecniche di sputtering consentono di avere depositi di uguale composizione chimica rispetto al bulk, anche quando vengono depositati leghe od altri composti (Figura 1.8).

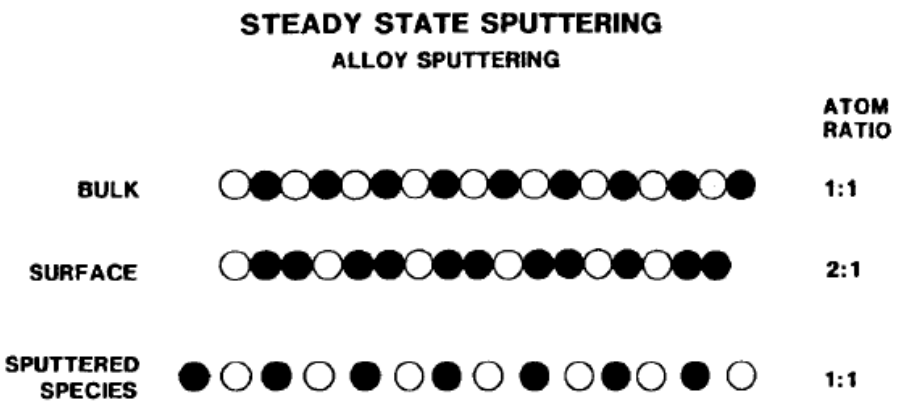


Figura 1.8 Sputtering di leghe

Ciò accade poiché il distacco dei vari atomi dal target avviene in modo indipendente, strato dopo strato. Un accorgimento importante, per questo fine, è anche l'impiego di appositi schermi che impediscono al materiale evaporato di composizione non stechiometrica, di arrivare al substrato. [2-12]

Una breve menzione va allo "sputter reattivo" (SR) che è una variante allo sputtering tradizionale. La tecnica SR si realizza miscelando il gas inerte, usato convenzionalmente, con un gas reattivo (O_2, N_2, NH_3, CH_4, H_2S). [17,18] In questo modo, è possibile innescare reazioni chimiche sul substrato e sul target, che permettono la deposizione di ossidi, quali ad es., Al_2O_3, In_2O_3, SnO_2, SiO_2 e Ta_2O_5, di nitruri, quali ad es., TaN, TiN, AlN, Si_3N_4, di carburi, quali, ad es., TiC, WC, e SiC, di solfuri, quali, ad es., CdS, CuS, ZnS, ecc.[19]

La

Tabella **1.2** riassume brevemente le principali differenze tra il metodo per evaporazione e quello di sputtering.[13]

Tabella 1.2 Confronto tra evaporazione e sputtering

EVAPORAZIONE	SPUTTERING
Generazione della fase vapore per evaporazione termica	Generazione della fase vapore per bombardamento ionico
Bassa energia cinetica degli atomi evaporati (circa 0,1 eV)	Alta energia cinetica degli atomi sputterati (circa 230 eV) Film più denso, migliore adesione
Velocità di evaporazione: bassa per sorgenti Joule alta per sorgenti a cannone elettronico	Velocità di sputtering: bassa per configurazioni tradizionali alta per configurazione magnetron
Scarso controllo della stechiometria, frazionamento delle leghe, dissociazione dei composti	Controllo della stechiometria del target
Inapplicabilità per alcuni materiali	Varietà di materiali
Purezza dei prodotti	Purezza dipendente dal materiale
Alto vuoto	Basso vuoto

1.2.1.3 Deposizione assistita da fascio ionico (IBAD)

La tecnica IBAD combina l'evaporazione mediante fascio elettronico o fascio ionico, con il bombardamento del film in crescita, da parte di ioni di un gas inerte (Ar) o reattivo (N_2, O_2, CH_4, miscelati ad Argon, nelle condizioni di *ion plating* reattivo) o provenienti dallo stesso materiale da depositare ("film ions").[20] Il bombardamento ha un duplice scopo: inizialmente, serve a garantire la pulitura del substrato mentre, con il procedere del deposito, svolge la funzione di modificare il processo di formazione del film e le sue proprietà.[21] Lo sviluppo di questa tecnica è finalizzato a migliorare l'adesione, la densità e la resistenza meccanica del deposito. Figura 1.9

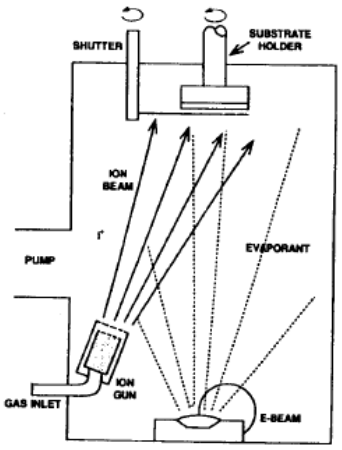


Figura 1.9 Apparato per deposizione assistita da fascio ionico

1.2.1.4 Deposizione ad arco

La tecnica impiega come sorgente del target un elettrodo che genera un gas o vapore del materiale da depositare, grazie all'innesco di un arco elettrico ad alta corrente e basso voltaggio.[22] Le quattro principali modalità di esercizio sono ad: i) arco in condizione di vuoto, ii) arco gassoso, iii) arco anodico e, iv) arco catodico. Queste si distinguono per alcune particolarità costruttive delle camere di deposizione e di lavoro delle stesse, quali la posizione e funzione relativa degli elettrodi impiegati, la densità di corrente e la pressione, impiegate. Per disporre di qualche dettaglio, viene illustrata la deposizione ad arco catodico che è una delle più diffuse (Figura 1.10). [17]

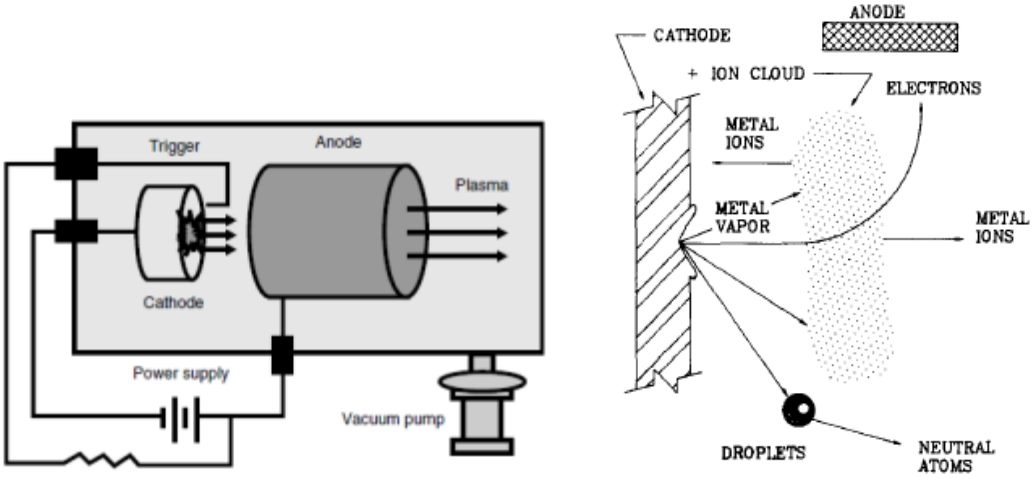


Figura 1.10 Rappresentazione schematica di un apparato di deposizione ad arco catodico (sinistra) e delle emissioni caratteristiche di un arco catodico (destra)

La tecnica prevede l'applicazione di una tensione tra 15 e 100 V, tra catodo ed anodo, e di una corrente di intensità variabile tra 300 e 400 A, per materiali refrattari, che si riduce a 50 A per target a più basso punto di fusione (come Cu o Ti). In tali condizioni, si genera un "catodo spot" che emette alla temperatura di 15.000 °C. Il catodo spot si esaurisce rapidamente durante l'uso, ma altrettanto velocemente si riaccende in una nuova area dell'elettrodo. La presenza di un campo elettromagnetico permette di muovere l'arco lungo la superficie del target per evitare che rimanendo eccessivamente in un solo punto, vengano espulse macroparticelle o goccioline.[2] Queste ultime possono essere minimizzate, sia diminuendo l'intensità di corrente, che aumentando la distanza sorgente-substrato.

Una variante alla deposizione ad arco catodico è la *arc cathodic plasma deposition* CAPD, ovvero la deposizione ad arco accoppiata al plasma.[22] Nella CAPD il materiale viene evaporato dal catodo per azione di un arco in condizioni di vuoto. Lo stesso arco genera un plasma che sostiene "catodi spot" (arc spots) il cui movimento è controllato dall'applicazione di un campo magnetico. Il materiale catodico può essere un metallo, un semiconduttore o un isolante.[23] In generale, le tecniche di deposizione ad arco, specialmente ad arco catodico e CAPD, consentono una buona qualità del film ed un'alta velocità di deposizione per metalli, leghe, e altri composti.

1.2.1.5 Molecular Beam Epitaxy (MBE)

L'epitassia da fasci molecolari è la più sofisticata delle tecniche PVD. Viene usata per formare film epitassiali di materiali semiconduttori, quali ad es. GaAs.[24] Per brevità, non è possibile descrivere le particolarità del metodo. La Tabella 1.3 riassume invece, alcune delle caratteristiche di esercizio

della tecnica e di struttura del film ottenuto, confrontandole con quelle di altri metodi di deposizione come la chemical vapor deposition standard (CVD) e la metallorganic CVD (MOCVD). Appare evidente che tra i pregi della MBE, vi è la possibilità di controllare lo spessore del deposito per ottenere film ultrasottili (5 Å). [25]

Tabella 1.3 Confronto CVD, MOCVD, MBE

	Velocità di deposizione (µm/min)	**Temperatura di deposizione (°C)**	**Controllo dello spessore (Å)**
CVD standard	Circa 0,1	750	250
MOCVD	Circa 0,1	750	25
MBE	Circa 0,01	550	5

1.2.2 Chemical vapor deposition CVD

La deposizione CVD avviene per reazione chimica tra un precursore volatile e il substrato, senza richiedere generatori elettrici. Il precursore solido o gassoso è introdotto nella camera di reazione tramite flusso (turbolento o laminare) di un gas carrier.[13] La decomposizione del gas avviene per riscaldamento mediante plasma, quindi il precursore viene adsorbito chimicamente e fisicamente e diffonde sul substrato, con cui reagisce formando un solido non volatile che si deposita atomo dopo atomo. Segue la rimozione di eventuali sottoprodotti di reazione. La struttura, la composizione e le proprietà del film finito sono influenzate largamente dal modo in cui avviene la deposizione. Inizialmente, la tecnica CVD veniva impiegata per depositare un rivestimento protettivo di tungsteno su filamenti di carbonio. Oggi invece, i principali impieghi riguardano la realizzazione di apparecchi elettronici, in particolare per la produzione di film epitassiali (singolo cristallo) nella tecnologia dei composti di silicio e semiconduttori.

I fenomeni che avvengono alla superficie del substrato sono illustrati in Figura 1.11.

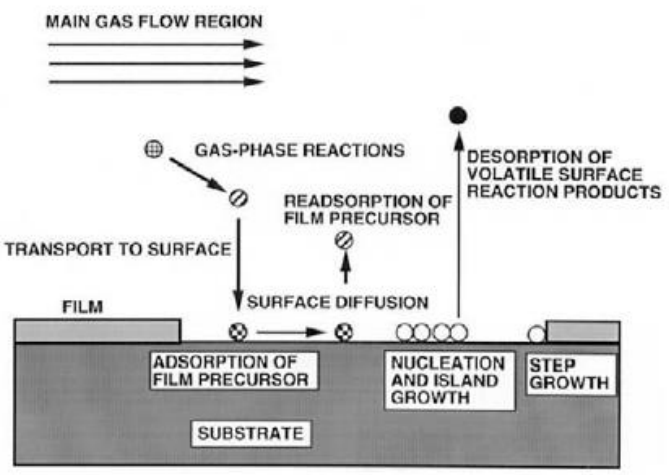


Figura 1.11 Fenomeni alla superficie del substrato

I due principali meccanismi di deposizione CVD sono: *i) la deposizione limitata dal trasporto di massa*, che si osserva quando la velocità di reazione supera la velocità di trasporto del gas. Questa modalità è tipica delle alte temperature e, proprio per questo, comporta che la velocità di crescita del film non sia influenzata dalla temperatura stessa. L'uniformità del film dipende invece, da come il reagente è trasportato dal flusso di gas carrier sul substrato; ii) la *deposizione limitata dalla velocità di reazione* che avviene quando la velocità di reazione è minore rispetto alla velocità di trasporto del gas. Ciò accade a basse temperature o in condizioni di alto vuoto. Diversamente dal primo meccanismo, in questo caso, la crescita del film è influenzata dall'uniformità ed omogeneità della temperatura nella camera di reazione.[26]

Come è intuibile, le reazioni chimiche alle quali è soggetto il precursore, dipendono dalle condizioni sperimentali impiegate, principalmente dalla temperatura e dalla natura del gas utilizzato.[12] In particolare, si assiste a processi di: 1) pirolisi del tipo AB(gas)$\rightarrow$A(solido) + B(gas) utilizzata per depositare Al, Ti, Pb, Mo, Fe, Ni, B, Zr, C, Si, Ge. Ad esempio: $SiH_{4(g)} \rightarrow Si_{(s)} + 2H_{2(g)}$; 2) riduzione del tipo AB(gas) + $H_2 \rightarrow$A(solido) + HB(gas), utilizzata per depositare Al, Ti, Sn, Ta, Nb, Cr, Mo, Fe, B, Si, Ge, SiO_2. Ad esempio: $WF_{6(g)} + 3H_{2(g)} \rightarrow W_{(s)} + 6HF_{(g)}$; 3) ossidazione del tipo AB(gas o solido) + $O_2 \rightarrow$AO(solido) + BO(gas), utilizzata per depositare Al_2O_3, TiO_2, Ta_2O_5, SnO_2, ZnO. Ad esempio: $SiH_{4(g)} + O_2 \rightarrow SiO_{2(s)} + 2H_{2(g)}$; 4) formazione di composti AB(gas o solido) + XY(gas o solido)$\rightarrow$AX(solido) + BY(gas), utilizzata per depositare: TiN, TaN, AlN, SiC, Al_2O_3, In_2O_3, SnO_2, SiO_2. Ad esempio: $BF_{3(g)} + NH_{3(g)} \rightarrow BN(s) + 3HF_{(g)}$.[27]

Le tecniche CVD sono classificate in base alla pressione applicata e alla natura dei precursori. Nello specifico, si distinguono alcune differenti modalità che verranno ora brevemente descritte.

1.2.2.1 Low-Pressure CVD (LPCVD)

Il processo avviene a temperature comprese tra 600 e 900 °C e a pressione ridotta di circa 0.1-1 Torr. In tali condizioni, i reagenti possiedono un'elevata diffusività, ragion per cui, la deposizione è limitata dalla velocità di reazione, ovvero risulta indipendente sia dal trasporto di massa determinato dal flusso di gas che dall'orientazione del substrato. Si ottiene un deposito uniforme ed omogeneo che viene sfruttato, ad esempio, per l'applicazione di film epitassiali di Ge e Si. Questa modalità operativa consente un'elevata purezza del film, in quanto eventuali contaminanti (come H_2 e O_2 residui) vengono pompati fuori dal sistema, come pure la possibilità di impiego di una varietà di precursori, ma soffre di una relativamente bassa velocità di deposizione. [27-28]

1.2.2.2 Atmospheric-Pressure CVD (APCVD)

La deposizione APCVD avviene in assenza di vuoto con elevati flussi di gas che riducono la diffusività dei reagenti. In tali condizioni, la deposizione è limitata dal trasporto di massa e, per questo, richiede in genere temperature superiori ai 1.000°C. I costi operativi sono comunque piuttosto contenuti in quanto non sono necessari sistemi di pompaggio. [27]

1.2.2.3 Plasma-Enhanced CVD (PECVD)

Il sistema prevede la decomposizione dei precursori, del tipo tetraetossisilano (TEOS), in plasma di O_2 o O_2 e Ar, per la deposizione di SiO_2, ad opera di un plasma che viene generato applicando un voltaggio a RF tra due elettrodi (in analogia a quanto accade nello sputtering). In tal modo, viene trasferita energia ai reagenti, che si trasformano producendo ioni e radicali in grado di combinarsi chimicamente con il substrato. Benché la tecnica offra il vantaggio di lavorare a temperature modeste (< 400 °C), rispetto ad altri metodi CVD, è limitata dal fatto che non permette un adeguato controllo delle specie presenti nel reattore, come pure dell'instaurarsi di indesiderati fenomeni di sputtering.[13]

1.2.2.4 Metallorganic CVD (MOCVD)

La MOCVD permette la deposizione di metalli di transizione e non, impiegando come precursori metallorganici derivati alchilati, acetilacetonati, e carbonili, che vengono decomposti mediante riscaldamento per via induttiva o mediante pirolisi a 550-750 °C.[27] La reazione avviene in ambiente gassoso a moderata pressione. Esempi tipici di questa modalità, sono la deposizione di silicio attraverso la riduzione del cloruro di silicio $SiCl_{4(g)} + 2H_{2(g)} \rightarrow Si_{(s)} + 4HCl_{(g)}$ o la decomposizione del silano $SiH_4 \rightarrow Si + 2H_2$ che avvengono rispettivamente intorno a 1200 °C e a 650 °C. I due processi,

entrambi piuttosto diffusi, consentono buone produzioni di film, sebbene il primo sia limitato dalla co-produzione molto indesiderata di HCl (corrosivo e pericoloso), mentre il secondo può comportare il rischio di formazione di film policristallino. [27]

La Figura 1.12 mostra un apparato MOCVD.

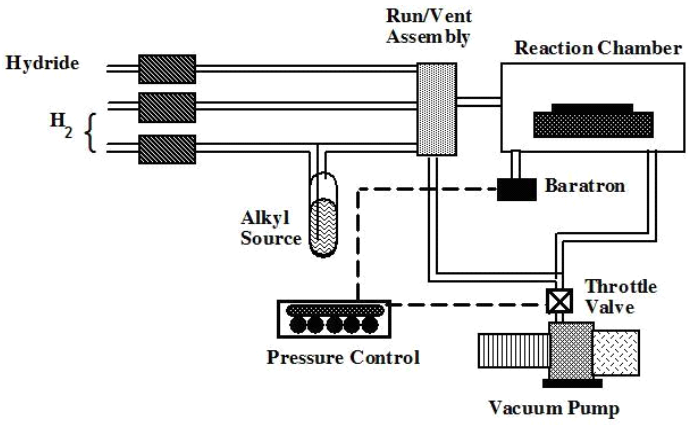


Figura 1.12 Apparato MOCVD

1.2.2.5 Atomic layer deposition (ALD)

Il processo ALD permette la deposizione di diversi precursori, strato dopo strato. Come illustrato schematicamente nella Figura 1.13, un primo precursore (1, in verde a sinistra) è introdotto nella camera di reazione e adsorbito sulla superficie del substrato (in alto). Segue una fase di *purging* con un gas inerte che trasporta e rimuove l'eccesso di precursore 1. Ultimata questa procedura, un secondo precursore (2, in giallo/rosso a destra) viene introdotto nella camera di reazione dove reagisce con il precursore 1 creando un altro strato sulla superficie (in basso). Segue la reintroduzione del precursore 1 e la ripetizione dell'intera sequenza *n* volte. I precursori chimici sono composti volatili e termicamente stabili, in fase gas, liquida o solida. Si impiegano più frequentemente metallo-alogenuri, metallo-alchili e metallo-alcossidi. [29]

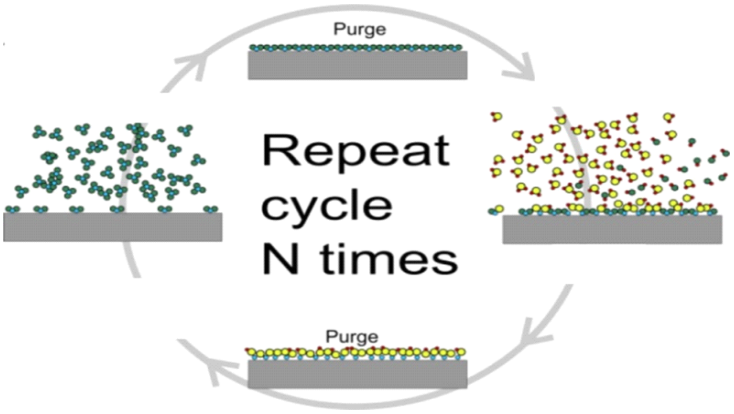


Figura 1.13 ALD

I principali vantaggi dell'ALD sono il minimo effetto di nucleazione tra i precursori (essendo questi pulsati in camera di reazione in tempi separati) e l'accurato controllo dello spessore e uniformità del film deposto. Per migliorare la velocità di deposizione per ciclo di crescita del film,[30] è stata ideata una variante della ALD convenzionale, nota come "*plasma-ALD*" che grazie ad un plasma, favorisce il deposito rimuovendo i sottoprodotti e abbassando la temperatura di esercizio.[29]

La Tabella 1.4 confronta le principali caratteristiche delle metodologie fisiche e chimiche più diffuse per la deposizione in fase gas di film sottili.

Tabella 1.4 Confronto tra evaporazione termica, cannone elettronico, sputtering, PECVD, LPCVD

	Materiale	**Uniformità**	**Livello di Impurezza**	**Densità del film**	**Velocità di deposizione**	**Temperatura del substrato**	**Costi**
Evaporazione termica	metalli o materiali a basso punto di fusione	bassa	Alto	bassa	1-20 A/s	50-100 °C	molto bassi
Cannone elettronico	metalli e dielettrici	bassa	Basso	bassa	10-100 A/s	50-100 °C	alti
Sputtering	metalli e dielettrici	molto buona	Basso	buona	metalli 100 A/s dielettrici 1-10 A/s	200 °C	alti
PECVD	dielettrici	buona	molto basso	buona	10-100 A/s	200-300 °C	molto alti
LPCVD	dielettrici	molto buona	molto basso	ottima	10-100 A/s	600-1200 °C	molto alti

1.2.3 Tecniche elettrochimiche

Le tecniche elettrochimiche di deposizione di film sottili consentono di operare in fase liquida. Tra le principali modalità operative, l'electroplating, di cui segue una breve descrizione, è la più diffusa.

1.2.3.1 Electroplating

L'*electroplating* impiega una cella elettrolitica, nella quale, il materiale da depositare solitamente costituisce l'anodo o, in qualche caso, si trova in soluzione. L'applicazione di una differenza di potenziale tra i due elettrodi in soluzione, produce l'ossidazione anodica e la corrispondente scarica catodica permette il deposito del film. In genere, vengono elettrodepositati elementi singoli come Cr, Ni, Zn, Sn, In, Ag, Cd, Au, Pb e Rh, ma anche alcune leghe quali Cu-Zn, Cu-Sn, Pb-Sn, Au-Co, Sn-Ni, Ni-Fe, Ni-P e Co-P.[31]

La tecnica prevede l'impiego di additivi complessanti come cianuri inorganici (KCN e NaCN) per favorire l'ossidazione anodica e la conducibilità della soluzione elettrolitica.[32] Per ovviare alla tossicità di questi composti e permettere il deposito di metalli refrattari, sono stati sviluppati metodi alternativi in soluzioni non acquose.[33] In questo ambito è recente l'uso di *liquidi ionici* (LI), come medium. La versatilità dei LI e le virtualmente infinite combinazioni anione-catione possibili per questi composti, permettono infatti alcune singolari proprietà, come: i) finestre di potenziale elettrochimico molto ampie, che sono essenziali per alcuni metalli come Al, Mg, Ta, con potenziale di Nernst nettamente inferiore a quello dell'acqua (non elettro-depositabili da soluzioni acquose); ii) un ampio range di solubilità e miscibilità, con possibilità di modulare le caratteristiche idrofile/idrofobe; iii) un'alta solubilità di precursori metallici, altrimenti non solubili in acqua; iv) tensione di vapore trascurabile e conduttività maggiore rispetto ai solventi non acquosi.[34,35] Liquidi ionici comunemente impiegati in elettrodeposizione sono i sali di imidazolio e, tra questi, molto diffuso è il [Bmim][PF6] (Butilmetilimidazolioesafluorofosfato).[35]

La tecnica di *electroplating* fa anche uso di "*deep eutectic solvents"* (DES), che sono miscele eutettiche bicomponenti costituite da un alogenuro d'ammonio quaternario ed un sale metallico inorganico, oppure un composto organico protico quale un'ammide o un'alcol. Rispetto ai liquidi ionici semplici, i DES sono più economici, pur presentando qualche limitazione legata sia alla stabilità termica che elettrochimica.[35] Un DES comunemente impiegato è l'*"Ethaline"* ovvero una miscela di cloruro di colina (Figura 1.14), ed etilen glicole (EG), o, in alternativa, glicerolo, propilen glicole o urea. L'*ethaline* è un composto facile da preparare, stabile all'aria e all'acqua ed economico.[36-37]

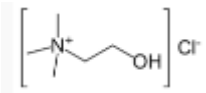


Figura 1.14 Cloruro di colina

E' interessante notare come l'electroplating con liquidi ionici sia stato ingegnerizzato in maniera piuttosto sofisticata, al punto che, grazie all'azione combinata di un liquido ionico e di ultrasuoni, sia stata possibile l'elettrodeposizione di nanoparticelle (NPs) di una lega bimetallica PtRu (1:1) su un substrato quale un *multi-wall nano tube* (MWNT). La superficie MWNT-LI/film ottenuta è risultata uniforme grazie alla viscosità del liquido ionico che disperde bene le NPs assicurandone al contempo, con l'agitazione ad ultrasuoni, una distribuzione dimensionale ristretta. [38]

Fra le altre tecniche elettrochimiche di deposizione in fase liquida, va menzionato anche il sistema *electroless* (EL) che è costituito da un elettrodo, non alimentato elettricamente, dove avviene la riduzione ed il deposito del film, per mezzo di un agente riducente presente nella soluzione, dove lo stesso elettrodo è immerso. Il metodo EL è molto semplice e flessibile e consente la deposizione di vari metalli, tra i quali Ni, Cu, Au, Pd, Pt, Ag, Co, e leghe Ni-Fe.[20] Per contro, lo smaltimento degli scarti da EL è relativamente costoso.

1.3 Liquidi ionici

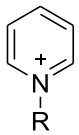
Il contenuto del precedente paragrafo sulle tecniche elettrochimiche di deposizione, ha anticipato il ruolo che i liquidi ionici (LI) già rivestono nella preparazione di film sottili. Come verrà chiarito più avanti, l'uso di alcuni liquidi ionici è stato determinante anche per i risultati conseguiti in questo lavoro di Tesi, nella deposizione di film metallici su supporti vetrosi. Appare quindi opportuna una breve rassegna sulle caratteristiche e sulle principali proprietà di tali composti (LI) per comprenderne meglio l'impiego ed il comportamento descritti nei successivi capitoli.

I liquidi ionici sono sali organici tradizionalmente definiti tali a patto di avere un punto di fusione inferiore ai 100 °C.[39] A temperatura ambiente o in prossimità di questa, i LI si trovano quindi allo stato fuso. Il primo composto riportato con queste caratteristiche è stato il nitrato di etilammonio ($[EtNH_3][NO_3]$), la cui scoperta risale al 1914 da parte di Paul Walden. [40,41] Tuttavia, è solo quasi alla fine del secolo scorso (anni '90), che i LI ridestano la curiosità del mondo scientifico. Da allora, la letteratura su questi composti è cresciuta esponenzialmente con la descrizione non solo di un'enorme quantità di diversi LI, ma anche di una varietà di applicazioni come solventi, catalizzatori, mezzi per batterie e supercondensatori,[42] e materiali innovativi.[43] Si può affermare che

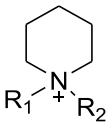
il numero di combinazioni anione/catione che possono originare un LI è virtualmente infinito;[44] tuttavia, la comunità scientifica accademica ed industriale concorda oggi sul fatto che siano solo poche centinaia i LI di interesse speculativo e commerciale. La Figura 1.15 riporta i più comuni cationi e anioni impiegati per la sintesi dei LI:[41] tra i primi (cationi) compaiono diffusamente l'imidazolio, il piridinio, il piperidinio, l'ammonio ed il fosfonio quaternario, sostituiti con diversi gruppi sia alchilici che arilici; tra i secondi (anioni), si incontrano frequentemente PF_6^-, NTf_2^-, BF_4^-, CH_3COO^-, OTf^-, Cl^-, ma anche molti altri. La scelta così diversificata di cationi e anioni determina la versatilità dei LI, le cui proprietà possono addirittura essere modulate in funzione del tipo di applicazione per la quale essi sono destinati. Ad esempio, cambiando la combinazione anione/catione, è possibile variare l'idro/lipofilicità, il potere solvente, la densità, la viscosità, la stabilità, la reattività ecc. I termini "tailor-made ionic liquids" e/o "designer solvents", in voga da tempo per i LI, riassumono molto bene questo comportamento.[45,46].

Cationi

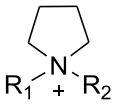
1-alchil-3-metil imidazolio



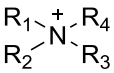
N-alchil-piridinio



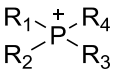
N-alchil-N-metil-piperidinio



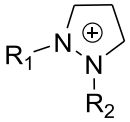
N-alchil-N-metil-pirrolidinio



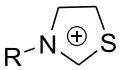
tetralchilammonio



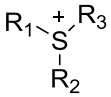
tetralchilfosfonio



1,2-dialchilpirazolio



N-alchil tiazolio



trialchil-sulfonio

Anioni immiscibili in acqua **miscibili in acqua**

$[PF_6]^-$; $[NTf_2]^-$; $[BR_1R_2R_3R_4]^-$ $[BF_4]^-$; $[OTf]^-$; $[N(CN)_2]^-$ $[CH_3COO]^-$; $[CF_3COO]^-$; $[NO_3]^-$; Br^-; Cl^-; I^-

Figura 1.15 Cationi e anioni impiegati nella sintesi di LI

Lo studio intensivo degli ultimi 15-20 anni ha evidenziato alcune importanti correlazioni struttura/proprietà per i LI. Tra queste, l'asimmetria e la dimensione del catione, come pure la capacità di anione e catione di fungere da datori o accettori di legami idrogeno influenzano direttamente il punto di fusione dei LI.[47,48,49]Analogamente, le dimensioni di sostituenti alchilici presenti nei sali di onio, influenzano densità e viscosità, determinando una diminuzione della prima (densità) e, rispettivamente, un aumento della seconda (viscosità), con il crescere della lunghezza

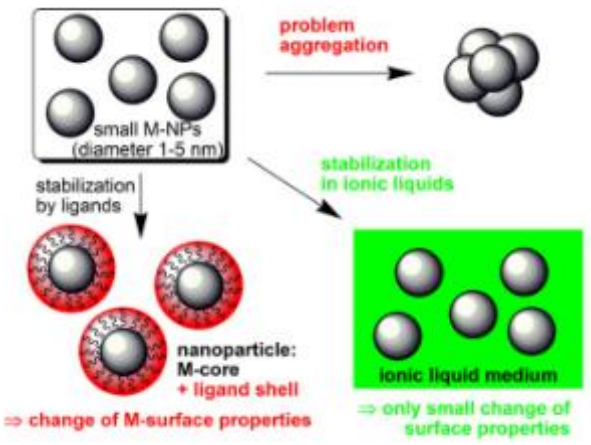
delle catene alchiliche dei sostituenti stessi.[50] Una medesima correlazione è stata riportata per la lipofilicità dei LI, che migliora con le dimensioni e voluminosità dei sostituenti alchilici.[51] La forte interazione ionica catione/anione giustifica inoltre la tensione di vapore trascurabile dei LI: questo aspetto, combinato alla loro elevata polarità, ha molto contribuito alla diffusione di tali composti come solventi, al punto che ad essi è stata attribuita l'etichetta di "green solvents" proprio perché sono facilmente confinabili durante l'impiego e la loro dispersione negli ambienti di lavoro risulta molto limitata.[52] I LI tuttavia, presentano usualmente un profilo tossicologico tutt'altro che favorevole: la loro tossicità è questione ancora molto discussa.[37]

Un'altra proprietà direttamente correlata alla struttura è il comportamento acido-base:[45] alcune tipologie di LI come ad esempio, i sali di oniocloroalluminato esibiscono forte acidità di Lewis [53], altri invece come sali di fosfonio scambiati con gruppi solfonici mostrano acidità di Bronsted [54], altri infine come sali di ammonio e fosfonio metilcarbonato e bicarbonato sono basici.[55] Queste caratteristiche così distinte sono state ampiamente sfruttate nell'implementazione di un varietà di protocolli sintetici che impiegano LI come organocatalizzatori.[56,57] Un settore correlato riguarda l'uso dei LI in catalisi multifasica:[58] in tal caso, le proprietà "catalyst-phylic" dei LI consentono l'adsorbimento di catalizzatori metallici eterogenei (ad es., Pd, Pt, Ru supportati su C, ma anche Raney-Ni) come pure la formazione e stabilizzazione di nano-particelle metalliche (M-NPs) a partire da precursori salini di Rh, Ru, Pd, ecc. Questi arrangiamenti permettono una perfetta segregazione nella fase di LI dei sistemi catalitici eterogenei ed in forma di NPs, con la conseguenza di facilitare l'isolamento dei prodotti di reazione ed il riciclo degli stessi catalizzatori.[59] (Figura 1.16)

Figura 1.16 Sistema multifasico: isottano/LI/acqua, a inizio (sinistra) e a fine (destra) reazione

La letteratura fornisce numerosi esempi di sali di onio come mezzi per favorire la formazione di M-NPs cataliticamente attive,[60-61] ma quali siano i fenomeni alla base di tali evidenze è ancora materia di discussione.[62] L'ipotesi più accreditata assume che i LI agiscano in virtù della loro proprietà originando un network supramolecolare in grado di formare gusci protettivi che

stabilizzano le NPs con un duplice effetto, elettrostatico e sterico, chiamato "*electrosteric effect*" (Schema 1.1).



Schema 1.1 Stabilizzazione di M-NPs mediante leganti o in LI

A prescindere dal meccanismo che ne consente la formazione, la sintesi di nanoparticelle avviene comunque *in situ* per decomposizione di sali o complessi metallici, in particolare complessi carbonilici di metalli di transizione, $M_{x(}CO)_{y,}$ oppure per riduzione chimica, foto-o elettro-chimica.[63-64]

L'argomento della presente Tesi ha preso spunto proprio dalla generazione di NPs metalliche mediata da LI in un sistema multifasico acquoso/organico.

1.4 Scopo e sommario del lavoro

Il gruppo di ricerca, con il quale questa Tesi è stata sviluppata, si occupa da molti anni di progettazione ed implementazione di sintesi organiche a basso impatto ambientale. Tra i diversi temi trattati, vi è anche la conversione di derivati da biomassa in prodotti ad alto valore aggiunto, mediante trasformazioni chimiche catalitiche. È in questo contesto che il gruppo ha recentemente investigato l'idrogenazione multifasica dell'acido levulinico (AL), uno dei *green platform chemicals* derivante dalla cellulosa, per ottenere il corrispondente γ-valerolattone (GVL).[65] La reazione è stata condotta in un sistema trifasico con caratteristiche analoghe a quelle descritte nel precedente paragrafo, ed in particolare costituito da due solventi immiscibili (acqua e un solvente organico) ed una terza fase di liquido ionico (un sale d'ammonio o fosfonio) nella quale è stato confinato un catalizzatore metallico eterogeneo o alternativamente, un sale dello stesso metallo cataliticamente attivo (Figura 1.17).

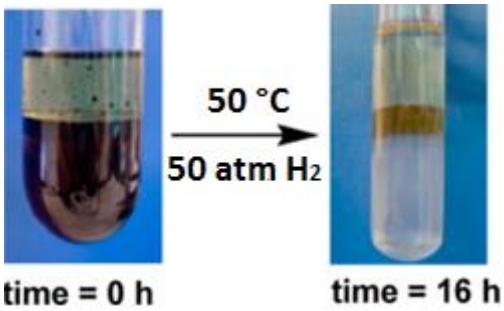


Figura 1.17 Idrogenazione di AL a GVL in sistema multifasico. Ad inizio reazione (sinistra), il precursore ($RuCl_3$) del metallo cataliticamente attivo è solubilizzato nella fase acquosa confinata in basso. A fine reazione (destra), il catalizzatore è presente in forma di nanoparticelle di Ru segregate nella fase di liquido ionico intermedia tra il solvente idrocarburico in alto e l'acqua in basso.

Lo screening dei diversi parametri di reazione ha permesso di ottimizzare le condizioni operative in termini di pressione di H_2, temperature e tempi, natura del LI e del catalizzatore impiegati. Nel corso di questo lavoro, un'osservazione che ha suscitato notevole curiosità è scaturita dal fatto che, la presenza combinata di $RuCl_3$, come precursore metallico, e di il trimetilottilammonio bistriflimide ($[N_{8881}][NTf_2]$) come LI, non solo permetteva di formare NPs di Ru nella fase di LI, ma successivamente di depositare il metallo in forma di specchio, sulla superficie interna del reattore di vetro, impiegato nei test catalitici. Questo deposito riflettente, tuttavia, si otteneva esclusivamente dopo aver sottoposto il reattore stesso ad un'accurata pulizia con acqua regia.

A questo ultimo risultato si è ispirato il presente lavoro di Tesi, che si è focalizzato all'approfondimento delle condizioni per l'ottenimento del film metallico (specchio) e alla sua caratterizzazione. La ricerca si è articolata in due fasi. Nella prima, si è investigata l'ottimizzazione delle condizioni di deposito, esaminando: i) l'influenza del pH e della natura dell'acido presente in fase acquosa. Oltre all'acido levulinico, sono stati impiegati altri composti sia organici che inorganici come l'acido acetico, formico, piruvico, laurico, adipico e cloridrico; ii) il ruolo del solvente organico usando come modello l'isottano (per ragioni che saranno chiarite più avanti) e il ruolo della fase acquosa; iii) l'effetto del tempo di reazione, della pressione di H_2 e della temperatura di reazione sull'entità del deposito metallico ottenuto; iv) la natura del LI, impiegando oltre al summenzionato sale d'ammonio ($[N_{8881}][NTf_2]$), anche il corrispondente sale di fosfonio ($[P_{8881}][NTf_2]$), ed il trimetilottilammonio cloruro ($[N_{8881}][Cl]$); v) l'eventuale deposito di altri metalli. Oltre al $RuCl_3$, è stato provato l'ammonio perrenato (NH_4ReO_4), sali di Pd come $PdCl_2$ e $Pd(OAc)_2$, e $HAuCl_4$. Nella seconda fase dello studio, si è proceduto alla caratterizzazione del deposito mediante analisi TEM e SEM e all'interpretazione delle caratteristiche del film metallico in funzione delle condizioni di preparazione.

Nel complesso, dall'analisi della prima fase di studio, sono emersi i seguenti aspetti. A parità di rapporto molare e di pH della fase acquosa, solo gli acidi organici sono efficaci per la formazione di specchi metallici. Tra questi, l'acido acetico ha dato esito positivo analogo al levulinico, mentre con il formico, lo specchio ottenuto è risultato qualitativamente inferiore per omogeneità e riflettività. Gli acido piruvico, laurico ed adipico hanno dato esiti incerti o negativi. Il solvente organico (isottano) non sembra avere un ruolo chiave: sia che si operi in un sistema rigorosamente trifasico (con isottano) oppure in un sistema bifasico costituito solo da acqua e LI (senza isottano), si è assistito alla formazione di uno specchio con caratteristiche simili. Invece, la presenza della fase acquosa si è rivelata condizione necessaria alla deposizione del metallo. E' plausibile che l'acqua agisca da solvente del precursore metallico e ne agevoli la riduzione.

Eseguendo test a differenti temperature e pressioni, si è inoltre dimostrato che il deposito si ottiene in condizioni ottimali operando a 150 °C e 6 atm di H_2. La diminuzione, anche moderata della temperatura (a 125-130 °C) comporta un esito negativo degli esperimenti, mentre invece, la pressione di H_2, può essere ampiamente modulata da 6 a 25 atm senza produrre apprezzabili variazioni. A 150 °C e 6 atm, esiste un tempo di soglia all'incirca di 4 ore, al di sotto del quale non si osserva adeguata adesione del film al supporto vetroso.

Si è inoltre notato che entrambi i sali d' ammonio e fosfonio scambiati con anione bistriflimide, rispondono allo stesso modo dando esito positivo alla generazione dello specchio. Diversamente, il sale cloruro ($[N_{8881}][Cl]$) non risulta efficace. Infine, tra i vari metalli, solo il Ru ha permesso di ottenere il corrispondente film, mentre non sono state osservate tracce di specchi a partire da precursori di Pd o Au. È opportuno ribadire che tutti i risultati positivi ottenuti, sono condizionati dalla pulizia del reattore con acqua regia: senza questa preliminare trattamento non è possibile osservare lo specchio metallico. Nella seconda fase di studio, la caratterizzazione TEM/SEM condotta ha invece evidenziato che una volta ottenuto lo specchio metallico, esso presenta caratteristiche simili a prescindere dalle condizioni sperimentali che ne hanno portato alla formazione. Si tratta infatti, di un deposito di nanoparticelle metalliche di Ru (struttura esagonale), le cui dimensioni variano tra ~2 e ~4 nm. L'unica eccezione è il test in acido formico, dove le dimensioni medie delle NPs di Ru sono state decisamente maggiori (13.1 nm). In tutti i casi, le NPs di Ru metallico risultano distribuite in clusters inglobati dal liquido ionico. Ciò consente non solo di stabilizzare le NPs, ma di ridurne le asperità superficiali al di sotto del micron in modo da renderle riflettenti.

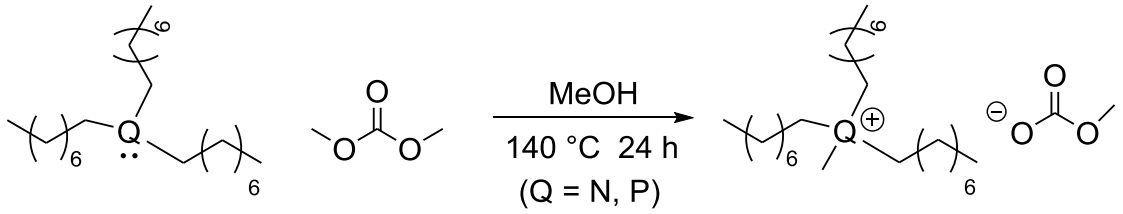
In conclusione, pur con i limiti evidenziati e le studio ancora preliminare delle numerose variabili del processo di deposito, la procedura studiata offre un nuovo metodo chimico semplice ed

economico per la deposizione di film metallici riflettenti, per ora esclusivamente a base di Ru, su vetro.

2 Risultati

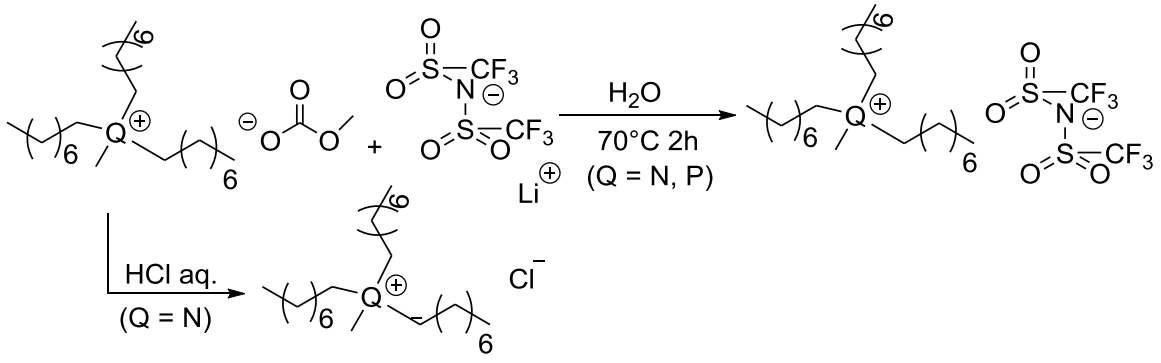
2.1 Sintesi di liquidi ionici

Sintesi di triottilmetilammonio bistriflimide, triottilmetilammonio cloruro e triottilmetilfosfonio bistriflimide. La prima attività sperimentale del lavoro di Tesi è stata dedicata alla sintesi del triottilmetilammonio bistriflimide (**LI1**: $[N_{8881}][NTf_2]$), del *triottilmetilammonio cloruro* (**LI2**: $[N_{8881}][Cl]$), e del triottilmetilfosfonio bistriflimide (**LI3:** $[P_{8881}][NTf_2]$). Questi liquidi ionici sono stati scelti sulla base di precedenti esperienze del nostro gruppo di ricerca, che avevano evidenziato la capacità di questi composti di generare sistemi multifasici e, al contempo, di stabilizzare nanoparticelle metalliche (vedi scopo e sommario). La preparazione di **LI1**, **LI2** e **LI3** è stata effettuata adattando una procedura a due step recentemente riportata.[55] Nel primo passaggio è stata eseguita una reazione di metilazione di un'ammina o di una fosfina usando un agente alchilante non tossico come il dimetilcarbonato (DMC).[66,67,68] Tipicamente, una miscela di triottilammina (o triottilfosfina) e DMC [rapporto molare DMC: ammina (fosfina)= 6.36] è stata fatta reagire a 140 °C in autoclave, in presenza di MeOH come co-solvente (ulteriori dettagli sono descritti nella parte sperimentale). (Schema 2.1)



Schema 2.1 Sintesi triottilmetilammonio/fosfonio metilcarbonato

Il prodotto di questa reazione è stato il corrispondente sale di onio metilcarbonato, rispettivamente il triottilmetilammonio metilcarbonato (**LI4:** $[N_{8881}][MeOCO_2]$) oppure il triottilmetilfosfonio metilcarbonato (**LI5:** $[P_{8881}][MeOCO_2]$). Entrambi i composti **LI4** e **LI5** sono stati isolati con resa quantitativa. Nel secondo passaggio è stata invece eseguita una metatesi inorganica, cioè una reazione di scambio anionico tra **LI4** (o **LI5**) e litio bistriflimide ($Li[NTf_2]$) a 70 °C per 2 ore, ed ancora tra **LI4** e HCl acq. a 50 °C per 1 ora. (Schema 2.2, per ulteriori dettagli, si veda la parte sperimentale)



Schema 2.2 Sintesi triottilmetilammonio/fosfonio bistriflimide e triottilmetilammonio cloruro

Lo scambio anionico ha consentito di ottenere i liquidi ionici desiderati **LI1** o **LI2** con resa quantitativa**.** Tutti i prodotti, sia del primo che del secondo passaggio, sono stati caratterizzati mediante NMR. Gli spettri sono riportati in appendice.

2.2 Deposizione del film metallico

2.2.1 Le condizioni multifasiche

Lo studio della deposizione di film metallici condotto in questo lavoro, si è basato su osservazioni sperimentali, già descritte nella sezione introduttiva, relative all'idrogenazione multifasica dell'acido levulinico.[69] Allo scopo di confermare il fenomeno di deposizione metallica precedentemente notato, alcuni test iniziali sono stati condotti riprendendo le condizioni di reazione impiegate in origine. In particolare, un reattore di vetro (vetro borosilicato Pyrex) del volume di 24 mL è stato lavato a caldo con acqua regia e, dopo essere stato accuratamente sciacquato ed asciugato, è stato caricato con una soluzione acquosa (4.4 mL) di acido levulinico (AL, 1.78 M) e $RuCl_3$ (0.021 M), triottilmetilammonio bistriflimide ($[N_{8881}][NTf_2]$) come liquido ionico (rapporto molare LI/Ru = 7.92), ed isottano (4.4 mL) come mezzo organico. In questo modo si è osservato un sistema trifasico, le cui parti superiore ed inferiore erano rispettivamente costituite dall'isottano e dalla soluzione acquosa, perfettamente intercalate dalla fase di liquido ionico, che risultava insolubile tanto nell'idrocarburo che in acqua. Il reattore è stato quindi alloggiato in un autoclave successivamente pressurizzata a 35 atm con H_2 e riscaldata a 150 °C. In tali condizioni, la miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione magnetica per 16 ore. Al termine dell'esperimento, si è potuto convalidare le precedenti osservazioni, notando la deposizione di una superficie omogenea di lucentezza metallica e ben riflettente (uno specchio simile a quello ottenuto con la reazione di

Tollens), adesa al fondo del reattore. Le analisi TEM hanno confermato che il deposito era costituito da un *film sottile* di Ru metallico. Lo stesso esperimento, ripetuto senza il lavaggio preliminare del reattore con acqua regia, ha invece dato esito negativo: in tal caso, non si è formato nessuno specchio; diversamente, il metallo ridotto si è presentato in forma di sospensione (*Ru-black*) segregata nella fase di liquido ionico.

2.2.1.1 Il ruolo dell'acido

Lo studio è quindi iniziato con l'obiettivo di approfondire il ruolo dei principali componenti del sistema multifasico nella generazione del deposito metallico. Si è dapprima considerata la natura dell'acido presente in fase acquosa. I primi esperimenti sono stati condotti sostituendo l'acido levulinico (pKa 4.6, a 20 °C) con l'acido acetico che possiede all'incirca lo stesso pKa (4.76, a 20 °C), ma è strutturalmente più semplice ed economico. In condizioni analoghe a quelle sopra descritte, è stata fatta reagire una miscela costituita da una soluzione acquosa (4.4 mL) di acido acetico (AcOH, 1.78 M) e $RuCl_3$ (0.021 M), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru =7.92), ed isottano (4.4 mL) come mezzo organico. Sono stati eseguiti 5 test successivi a 50 atm di H_2 e 150 °C, ciascuno della durata di 16 h, sotto costante agitazione magnetica, impiegando reattori di vetro da 20 mL sia a fondo tondo che piatto, preventivamente trattati con acqua regia (per ulteriori dettagli sulle condizioni sperimentali e la geometria dei reattori, si rimanda alla parte sperimentale). Tutte le prove in presenza di acido acetico hanno dato esito positivo. Le foto di Figura 2.1. riportano due esempi riferiti a due reattori cilindrici, rispettivamente a fondo piatto e fondo tondo.

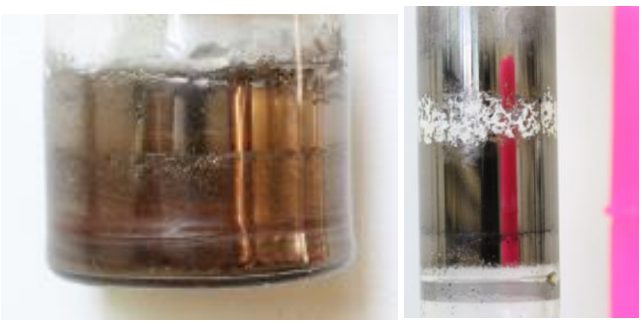


Figura 2.1 Specchi depositati su due reattori di differente geometria, a fondo piatto (sinistra) e a fondo tondo (destra). Condizioni: 150 °C, 50 atm, 16 h, (AcOH, 1.78 M) e $RuCl_3$ (0.021 M), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru = 7.92), ed isottano (4.4 mL)

Dal riscontro sperimentale, pur qualitativo, basato sull'osservazione visuale degli specchi ottenuti, è stato possibile stabilire che l'adesione del deposito metallico alla superficie dei reattori avviene in maniera apparentemente identica nel caso che si impieghi acido levulinico oppure acido

acetico. Inoltre, nelle condizioni adottate, il fenomeno di deposizione metallica è ben riproducibile. Per semplicità di esposizione, verranno di seguito indicate come “condizioni standard” quelle scelte per la formazione dei depositi illustrati in Figura 2.1.

Su questa base, sebbene non fossero ancora disponibili dati sulla caratterizzazione del film metallico, si è deciso di continuare l’indagine esplorando il comportamento del sistema multifasico secondo due direzioni: i) variando la concentrazione dell’acido acetico in fase acquosa, e ii) eseguendo test in assenza di acido oppure diversificandone la natura, operando con una serie di altri acidi organici e di HCl, scelto come modello per gli acidi inorganici.

La modifica della quantità di acido acetico non ha significativamente alterato il risultato finale. Variando la concentrazione dell’acido da 0.44 M a 0.89 M, 3.56 M, ed infine 7.12 M, con un aumento complessivo di ben un fattore 16, si è sempre ottenuto esito positivo confermando la formazione di uno specchio metallico che all’esame visivo (qualitativo) è apparso indistinguibile in tutti i casi.

Nelle condizioni standard di reazione, gli esperimenti condotti senza l’introduzione di acido, oppure sostituendo l’acido acetico con HCl [in concentrazione tale da garantire lo stesso pH (2.74) delle soluzioni acquose 1.78 M di acido acetico usate nelle prove precedenti], hanno dato invece esito negativo. In entrambi i casi, il precursore metallico ($RuCl_3$) si è ridotto, ma è rimasto confinato nella fase di liquido ionico senza formare alcun deposito visibile sulle pareti del reattore (Figura 2.2).

Figura 2.2 Esperimenti condotti in condizioni standard: (a) senza acido organico (sinistra); (b) con HCl (soluzione acquosa pH 2.74; destra)

Gli altri acidi organici impiegati in sostituzione dell’acetico sono stati rispettivamente, l’acido formico (HCO_2H), l’acido piruvico [$HOC(O)CO_2H$], l’acido adipico [$HO(O)C(CH_2)_4CO_2H$], e l’acido laurico [$CH_3(CH_2)_{11}CO_2H$]. Questi acidi sono stati selezionati per peso molecolare crescente, in modo da poterne variare la ripartizione tra la soluzione acquosa, il liquido ionico e l’isottano presenti nel sistema multifasico, ma anche secondo un criterio di struttura/proprietà per disporre di una doppia funzionalità acida e carbonilica come nei casi dell’acido levulinico e piruvico, o di un duplice gruppo carbossilico come per l’acido adipico. Ciascuno degli acidi è stato usato nelle condizioni standard di

Figura 2.1 {150 °C, 50 atm, 16 h, acqua (4.4 mL), $RuCl_3$ (0.097 mmol), $[N_{8881}][NTf_2]$ in rapporto molare LI/Ru =7.92, ed isottano (4.4 mL)}, in quantità equimolare (7.875 mmol) all'acido acetico o levulinico precedentemente impiegati. Per capire meglio il comportamento dei diversi sistemi multifasici studiati, è conveniente illustrare i risultati ottenuti caso per caso.

Acido formico. Come è noto, l'acido formico, pur strutturalmente molto simile all'acido acetico, è più forte di quest'ultimo: a 20 °C, i rispettivi valori di pKa sono 3.77 e 4.76. Si è tuttavia ritenuto che questa caratteristica non dovesse eccessivamente influenzare gli esperimenti in oggetto. Infatti, la formazione del deposito metallico si era mostrata sostanzialmente insensibile alla concentrazione di acido acetico (vedi sopra). I risultati di tre successivi esperimenti condotti con acido formico, sono stati però contrastanti: due prove hanno prodotto un deposito metallico disomogeneo, relativamente poco esteso e poco riflettente (Figura 2.3), mentre la terza ha dato addirittura esito negativo. In tutti i casi, una parte (tutto, in un esperimento) del metallo ridotto appariva confinata in sospensione nel liquido ionico, situazione quest'ultima mai osservata nelle prove con acido acetico o levulinico.

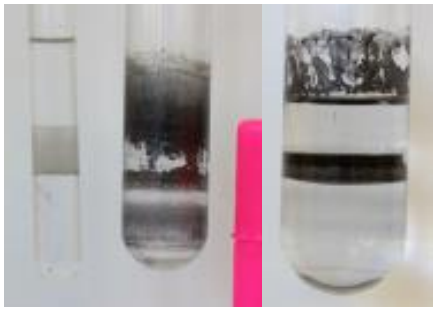


Figura 2.3 Prove ad esito incerto con acido formico

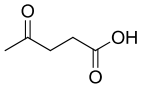
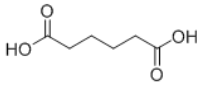
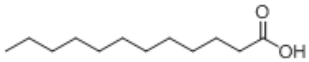
Acido piruvico. Nelle condizioni standard, l'impiego dell'acido piruvico (pKa=2.4) ha permesso l'adesione del metallo alla superficie del reattore originando uno strato più omogeneo ed esteso rispetto a quanto notato con l'acido formico. Tuttavia, dall'ispezione visuale del sistema, è emerso che lo strato adeso non risultava riflettente (Figura 2.4), e che, come per l'acido formico, una parte del metallo era rimasta segregata in sospensione nel liquido ionico.

Figura 2.4 Prova con acido piruvico: strato metallico adeso non riflettente

Acidi adipico e laurico. Nel confronto con i precedenti acidi, l'acido adipico risulta relativamente meno solubile in acqua (2.4 g/100 mL) e di acidità (pK_{a1}=4.4) paragonabile al levulinico, mentre l'acido laurico è sostanzialmente insolubile in acqua (4.8 mg/L a 25 °C), ma ben solubile in solventi idrocarburici. L'esito dei test condotti con gli acidi adipico e laurico è stato inequivocabilmente negativo: in entrambi i casi, il metallo ridotto è apparso sospeso nella fase di LI.

La Tabella 2.1 riassume l'effetto dei vari acidi organici investigati. Nel complesso, l'analisi eseguita ha dimostrato che lo specchio metallico si deposita a condizione che siano soddisfatti alcuni specifici requisiti. La soluzione acquosa del sistema multifasico deve essere acida, ma non è tanto il controllo del pH, quanto la natura dell'acido impiegato, a essere determinante. Solo con acido levulinico e acetico si ottengono depositi metallici che all'esame visivo, sono omogenei e ben riflettenti. Queste caratteristiche non si modificano variando la concentrazione dell'acido (almeno per l'acido acetico). Nei casi degli acidi formico e piruvico, entrambi ben idrosolubili, i risultati sono incerti in quanto i depositi metallici non appaiono uniformemente adesi alla superficie vetrosa oppure sono opachi. Infine, gli acidi adipico e laurico sono del tutto inefficaci. Da notare che questi due ultimi composti sono moderatamente solubili (adipico) o del tutto insolubili (laurico) in acqua: nelle condizioni di reazione, è quindi plausibile che il primo (adipico) sia ripartito nelle diverse fasi presenti (acqua/LI/isottano), mentre il secondo (laurico) si trovi preferenzialmente in isottano.

Tabella 2.1. Effetto di vari acidi organici sul deposito metallico in condizioni multifasiche

Riga	Acido organico	pKa (20 °C)	Solubilità in acqua	Deposito metallico[a]
1	Acido formico	3.77	in tutti i rapporti	Sì/No
2	Acido acetico	4.76	in tutti i rapporti	Sì (ottimo)
3	Acido piruvico	2.50	in tutti i rapporti	Si (non riflettente)
4	Acido levulinico 	4.6	In tutti i rapporti	Sì (ottimo)
5	Acido adipico 	4.43	2.4 g/100 mL (25 °C)	No
6	Acido laurico 	5.3	Insolubile in acqua ~ 5 mg/L (20 °C) Solubile in isottano	No

[a] Notato mediante ispezione visuale del reattore a fine esperimento.

Un ulteriore aspetto esaminato ha riguardato la modifica chimica dell'acido impiegato durante la formazione del deposito. Come descritto nella sezione introduttiva, l'acido levulinico subisce una riduzione quantitativa a γ-valerolattone nelle condizioni multifasiche investigate. Allo scopo di capire se un'analoga riduzione occorresse anche per gli altri acidi selezionati, sono state analizzate mediante GC-MS sia le fasi acquose, che quelle idrocarburiche raccolte al termine delle prove condotte con acido acetico e con acido laurico (per i dettagli, si rimanda alla parte sperimentale). Questa indagine non ha mai permesso di apprezzare la presenza dei corrispondenti prodotti di riduzione, vale a dire l'etanolo o il dodecanolo rispettivamente per l'acido acetico e l'acido laurico. In quest'ultimo caso (acido laurico), sono state determinate tracce di metil laurato (~1%, spettro di massa riportato in appendice, Figura 5.6) plausibilmente derivante da una reazione secondaria dell'acido laurico con il metiltriottilammonio bistriflimide.

L'ovvia conclusione è che l'idrogenazione dell'acido organico non è un processo decisivo per la formazione del deposito metallico.

Per questioni di tempo, non è stato possibile eseguire verifiche sulla resa del deposito metallico intesa come rapporto tra le quantità di metallo adesa alla superficie vetrosa e quella complessivamente impiegata. Questo dato sarà valutato nel prossimo futuro, attraverso analisi di assorbimento atomico o ICP della fase acquosa/LI recuperate al temine del processo di deposito, per determinare se e quanto metallo (Ru) è presente in soluzione. Per ora, si desidera rammentare che test analoghi (ICP) condotti dal nostro gruppo di ricerca al termine dell'idrogenazione multifasica dell'acido levulinico, hanno sempre dato esito negativo, indicando che la specie cataliticamente attiva non dà fenomeni di *leaching* in acqua, ma rimane completamente segregata nella fase di LI.[69]

2.2.1.2 Ruolo della fase idrocarburica (isottano)

Come accennato nella sezione introduttiva, l'impiego di isottano nei sistemi multifasici investigati agevola il confinamento del Ru metallico sia supportato che in forma di nanoparticelle, nella fase di liquido ionico. Al fine di comprendere se questo fenomeno (di confinamento) potesse contribuire anche all'ottenimento dello specchio metallico, è stato progettato un set di esperimenti in presenza ed in assenza di isottano. Per disporre di un confronto più ampio, le prove sono state condotte nelle condizioni standard, introducendo o rimuovendo di volta in volta, la fase di isottano e variando anche l'acido organico, impiegando rispettivamente gli acidi acetico, piruvico, levulinico, laurico ed adipico. Va notato che, in assenza del mezzo idrocarburico, l'originale sistema trifasico osservato nei precedenti esperimenti, si semplificava divenendo bifasico.

L'esito dei test è riassunto in Tabella 2.2

Tabella 2.2. Effetto della presenza di isottano nella formazione del deposito metallico [a]

Riga	Presenza di isottano	Acido organico	Deposito metallico[b]
1	NO	Acetico	**SI'**
2	SI'	Acetico	**SI'**
3	NO	Piruvico	**SI' (non riflettente)**
4	SI'	Piruvico	**SI' (non riflettente)**
5	NO	Levulinico	**SI'**
6	SI'	Levulinico	**SI'**
7	NO	Adipico	**NO**
8	SI'	Adipico	**NO**
9	NO	Laurico	**NO**
10	SI'	Laurico	**NO**

[a] Prove sperimentali eseguite in condizioni standard: 150 °C, 50 atm, 16 h, (acido, 7.875 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru = 7.92), ed isottano (4.4 mL) quando presente. [b] Notato mediante ispezione visuale del reattore a fine esperimento

I risultati hanno lasciato pochi dubbi sul fatto che la formazione del deposito metallico sia indipendente dalla fase idrocarburica. Gli esperimenti hanno sostanzialmente replicato l'andamento riportato al precedente paragrafo (Tabella 2.1): a prescindere dalla presenza di isottano, lo specchio desiderato è stato ottenuto con gli acidi acetico e levulinico (righe 1-2 e 5-6 e Figura 2.5), mentre gli altri acidi hanno confermato performance poco soddisfacenti (nel caso acido piruvico, una parte del metallo rimane confinato in sospensione nel LI, mentre una parte si deposita sulla superficie vetrosa, ma senza generare un film riflettente; righe 3-4), o addirittura, non hanno permesso alcun deposito (acidi adipico e laurico, righe 7-10).

Figura 2.5 Specchio metallico depositato in assenza di isottano, con l'impiego di acido acetico (condizioni di riga 1, Tabella 2.2)

2.2.1.3 Effetto del tempo di reazione, della pressione di H_2 e della temperatura di reazione

Lo studio del fenomeno di deposizione metallica è stato continuato esplorando l'effetto di tre altri importanti parametri di reazione: il tempo, la pressione di H_2 e la temperatura. Va notato che a questo stadio dell'indagine ancora non si disponeva di dati sulla caratterizzazione dei film metallici ottenuti. Per questa ragione, sebbene l'uso di isottano non sembrasse avere alcun effetto (Tabella 2.2), si è preferito proseguire eseguendo prove sperimentali tanto in presenza che in assenza della fase idrocarburica. Rispetto alle condizioni standard (con acido acetico), sono stati ridotti il tempo di reazione da 16 a 4 ed infine a 2 ore, la pressione di H_2 da 50 a 25, 15 e 6 atm e la temperatura da 150, 125 e 100 °C. I risultati sono riassunti in Tabella 2.3

A 50 atm, né la diminuzione del tempo di reazione da 16 a 4 ore, né l'assenza di isottano hanno portato ad apprezzabili differenze nel deposito metallico: l'esito è stato comunque positivo (righe 2-3). Un'ulteriore riduzione del tempo di reazione a 2 ore non ha però consentito la formazione dello specchio (riga 1). Tutte le prove successive sono state quindi condotte per un tempo di almeno 4 ore. In tali condizioni, è stato possibile dimostrare che un calo, anche notevole (di circa un fattore 10), della pressione di H_2 non va ad inficiare la deposizione. A 6 atm, dopo 16 ore,

senza isottano, è stato possibile ottenere un film metallico uniforme e ben riflettente (riga 10 e Figura 2.6).

Lo studio sull'effetto della temperatura è stato eseguito operando a bassa pressione di H_2 e per tempi variabili da 4 a 16 ore. Test condotti rispettivamente a 125 °C e 5 atm , e a 100 °C e 4.5 atm, hanno dato tutti esito negativo anche per tempi prolungati (righe 13-15). Questo risultato è stato corroborato da un ulteriore esperimento a pressione atmosferica (non in autoclave). In tal caso, il reattore contenente la miscela multifasica reagente (nella stessa composizione di riga 1, Tabella 2.2), è stato collegato ad una vescica in lattice (di circa 2 L) riempita con H_2, e quindi riscaldato in bagno ad olio. La temperatura di reazione è stata mantenuta a 100 °C compatibilmente con l'impiego della soluzione acquosa (per ulteriori dettagli, si rimanda alla parte sperimentale). In tali condizioni, anche dopo tempi molto lunghi (24 h), non è stato possibile osservare alcun deposito metallico.

Tabella 2.3. Effetto del tempo di reazione, della pressione di H_2 e della temperatura di reazione [a]

Riga	Presenza di isottano	Pressione (atm)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Deposito metallico[b]
1	SI'	50	2	150	**NO**
2	SI'	50	4	150	**SI'**
3	NO	50	4	150	**SI'**
4	SI'	25	16	150	**SI'**
5	SI'	25	4	150	**SI'**
6	NO	25	4	150	**SI'**
7	SI'	15	16	150	**SI'**
8	SI'	15	4	150	**SI'**
9	NO	15	4	150	**SI'**
10	SI'	6	16	150	**SI'**
11	SI'	6	4	150	**SI'**
12	NO	6	4	150	**SI'**
13	Si'	5	16	125	**NO**
14	SI'	5	4	125	**NO**
15	SI'	4.5	16	100	**NO**

[a] Condizioni: soluzione acquosa di AcOH (1.78 M) e $RuCl_3$ (0.021 M), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru = 7.92), ed isottano (4.4 mL) quando presente. [b] Notato mediante ispezione visiva del reattore a fine esperimento

Figura 2.6. Deposito metallico ottenuto a 150 °C, 6 atm e dopo 16 ore (senza isottano)

L'esame degli effetti del tempo di reazione, della pressione di H_2 e della temperatura, ha permesso di stabilire dei valori di soglia per questi parametri. Nel complesso, si può affermare che il fenomeno di deposizione mediato dal sistema multifasico, si verifica a condizione di operare a pressione e temperatura rispettivamente di almeno 6 atm e 150 °C e per un tempo di almeno 4 ore. Se questi requisiti sono soddisfatti, si assiste alla formazione di un film metallico che all'esame visivo di fine esperimento, è ben riflettente e sempre omogeneamente adeso alla superficie del reattore.

2.2.1.4 Effetto del liquido ionico

Il primo test per esaminare l'influenza del liquido ionico sulla deposizione metallica studiata, è stato quello di eseguire una prova in assenza del liquido ionico stesso. L'esperimento è stato condotto nelle condizioni standard, operando però con un sistema bifasico acquoso/isottano senza il sale d'ammonio, $[N_{8881}][NTf_2]$. Dopo 16 ore a 150 °C, è stata notata la presenza di una polvere nera [plausibilmente dovuta alla riduzione Ru(III)→Ru(0)] precipitata nella fase acquosa e parzialmente adesa al fondo del reattore, ma nessuna evidenza della formazione di uno specchio metallico. (Figura 2.7).

Figura 2.7. Prova eseguita nelle seguenti condizioni: 150 °C, 50 atm, 16 h, soluzione acquosa di AcOH (1.78 M) e $RuCl_3$ (0.021 M) ed isottano (4.4 mL), senza liquido ionico.

Questo risultato ha confermato, senza ambiguità, la necessità del liquido ionico per garantire la deposizione del film metallico. In linea con i molti esempi di letteratura, è più che plausibile che il

liquido ionico agisca facilitando sia la formazione, sia la stabilizzazione di nanoparticelle metalliche che, nel caso di studio, derivano dalla riduzione del precursore $RuCl_3$. L'ipotesi è che questo processo iniziale inneschi poi la generazione e l'adesione del film al supporto vetroso. Questo aspetto sarà ripreso più avanti nella sezione dedicata alla caratterizzazione degli specchi ottenuti.

Il ruolo del liquido ionico è stato quindi investigato sostituendo il $[N_{8881}][NTf_2]$ (**LI1**), alternativamente con due sali simili: il primo è stato il triottilmetilammonio cloruro (**LI2**: $[N_{8881}][Cl]$) ottenuto modificando l'originale anione bistriflimide con cloruro, il secondo è stato il triottilmetilfosfonio bistriflimide (**LI3**: $[P_{8881}][NTf_2]$) ottenuto modificando l'originale catione ammonio con il corrispondente fosfonio (la sintesi di **LI2** e **LI3** è stata descritta all'inizio della sezione risultati). Nonostante la vastità di sali di onio (e non solo), potenzialmente idonei alla realizzazione di sistemi multifasici, per questioni di tempo non è stato possibile estendere l'analisi ad altri liquidi ionici. Ricordiamo che, in linea generale, la presenza dell'anione NTf_2^- tende a diminuire la viscosità e aumentare la stabilità termica dei LI,[62] mentre invece con anioni di dimensioni minori, come il cloruro, la viscosità cresce per effetto di interazioni coulombiane anione/catione più forti.[44] Inoltre, a parità di sostituenti, cationi fosfonio originano liquidi ionici più stabili termicamente e relativamente meno densi (per effetto sterico) degli analoghi ammonio.[70]

$[N_{8881}][Cl]$ (LI2). Questo liquido ionico costituisce con acqua e isottano un sistema multifasico stabile.[64] Il composto **LI2** è stato impiegato in 3 prove successive condotte in condizioni standard [150 °C, 50 atm, 16 h, soluzione acquosa (4.4 mL) di AcOH (1.78 M) e $RuCl_3$(0.021 M), **LI2** (rapporto molare LI/Ru =7.92), ed isottano (4.4 mL)], ed in altre 3 prove condotte in condizioni identiche ma senza isottano. A differenza del corrispondente sale bistriflimide (**LI1**), i test con **LI2** hanno fornito risultati contradditori: i) in condizioni standard, due dei tre esperimenti sono stati negativi, mentre il terzo ha dato esito incerto, vale a dire che è stato osservato un deposito, ma non omogeneamente distribuito e non riflettente; ii) in assenza di isottano (sistema bifasico), due prove hanno invece dato esito positivo originando uno specchio metallico che all'esame visivo, era identico a quelli osservati con **LI1** (Figura 2.8), ma il terzo test è stato negativo. Considerata questa relativa non riproducibilità degli esperimenti, il comportamento di **LI2** non è stato ulteriormente approfondito.

Figura 2.8. Deposizione metallica osservata con $[N_{8881}][Cl]$. Condizioni: [150 °C, 50 atm, 16 h, soluzione acquosa (4.4 mL) di AcOH (1.78 M) e $RuCl_3$ (0.021 M), **LI2** (rapporto molare **LI2**/Ru = 7.92)]

$[P_{8881}][NTf_2]$ (LI3). Come i precedenti liquidi ionici, anche **LI3** ha consentito di ottenere sia sistemi trifasici (acqua/LI/isottano) che bifasici (acqua/LI) stabili. **LI3** è stato impiegato in 6 differenti test che, a parità di condizioni, hanno fornito risultati analoghi a quelli ottenuti con il corrispondente sale d'ammonio (**LI1**). La Tabella 2.4 riassume le condizioni e l'esito della sperimentazione condotta.

Tabella 2.4. Prove condotte con $[P_{8881}][NTf_2]$ **(LI3)**[a]

Riga	Presenza di isottano	Pressione (atm)	Tempo (h)	Deposito metallico[c]
1	SI'	50	16	**SI'**
2	NO	50	16	**SI'**
3	SI'	50	4	**SI'**
4[b]	SI'	50	16	**SI'**
5	SI'	25	4	**SI'**
6	NO	6	16	**SI'**

[a] I test sono stati eseguiti nelle seguenti condizioni: 150 °C, soluzione acquosa (4.4 mL) di AcOH (1.78 M) e $RuCl_3$ (0.021 M), **LI3** (rapporto molare **LI3**/Ru= 7.92), ed isottano (4.4 mL) quando presente. [b] Riga 4: la concentrazione di acido acetico è stata ridotta a ¼ rispetto agli altri test (da 1.78 a 0.44 M). [c] Notato mediante ispezione visuale del reattore a fine esperimento

In presenza di **LI3**, l'esito degli esperimenti è stato sempre positivo: si è cioè assistito alla formazione di un film metallico, riflettente e ben adeso alla superficie vetrosa del reattore, sia operando in condizioni standard (riga 1: 150 °C, 50 atm, 16 ore) che in assenza di isottano (riga 2), che riducendo il tempo di reazione o la pressione di H_2 rispettivamente sino a 4 ore e 6 atm (righe 3 e 5-6), che, infine, diminuendo la concentrazione di acido acetico ad ¼ di quella impiegata in condizioni standard (da 1.78 M a 0.44 M; riga 4). In sostanza, i test condotti hanno dimostrato che la procedura di deposizione metallica investigata può essere estesa anche a differenti liquidi ionici, ma va ribadita la preliminarietà dei risultati ottenuti. Molti aspetti andranno in prospettiva investigati ed approfonditi. Tra questi, sarà importante non solo impiegare altri liquidi ionici in sistemi multifasici analoghi a quelli sinora studiati, ma anche progettare metodi di deposito alternativi con liquidi ionici

idrosolubili per esaminare l'eventuale stabilizzazione di nanoparticelle metalliche (e la conseguente formazione di specchi) in una fase acquosa solvente per il LI.

2.2.1.5 Ruolo della fase acquosa

L'idrogenazione multifasica dell'acido levulinico a γ-valerolattone prevede l'impiego di una soluzione acquosa, che costituisce il solvente dove avviene la reazione e dal quale si recupera il prodotto.[69] Il mezzo acquoso potrebbe tuttavia essere superfluo quando lo scopo non è più seguire il processo di riduzione, ma invece, generare un film metallico riflettente. Su questa base, sono stati eseguiti altri esperimenti semplificando ulteriormente il sistema investigato, vale a dire, operando in presenza di soli tre componenti: l'acido organico (acetico), il precursore metallico, ed il liquido ionico, quest'ultimo con funzione di mezzo solvente per i primi due, ma anche di stabilizzante per le nanoparticelle metalliche originate nel corso della reazione.[71] Due test identici sono stati condotti in autoclave facendo reagire una miscela di liquido ionico (**LI1**, 2.55 mL), acido acetico (7.88 mmol) e $RuCl_3$ (0.097 mmol) a 150 °C e 47 atm per 16 h. Entrambe le prove hanno dato esito negativo, confermando che anche la fase acquosa è un costituente essenziale del sistema multifasico per l'ottenimento di specchi metallici di Ru. E' plausibile che l'acqua sia un solvente più adatto del LI per il $RuCl_3$, favorendone l'iniziale processo di riduzione a metallo.

2.2.1.6 L'impiego di altri precursori metallici

In questo lavoro di Tesi, un'ultima indagine è stata focalizzata all'uso di precursori diversi da $RuCl_3$, per capire se il fenomeno di deposizione a specchio potesse essere esteso ad altre specie metalliche. La scelta dei precursori da sperimentare è stata basata principalmente su dati di letteratura, riguardanti la generazione di nanoparticelle metalliche (M-NPs) stabilizzate da liquidi ionici.[39,40,41,42,72] Questo criterio ha portato ad identificare Pd, Au e Re come possibili metalli, per i quali sono stati impiegati derivati commerciali facilmente reperibili, come $PdCl_2$, $Pd(OAc)_2$, $HAuCl_4$ e NH_4ReO_4. I test sono stati eseguiti nelle condizioni standard [150 °C, 50 atm, 16 ore, soluzione acquosa di AcOH (1.78 M), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/M= 7.92; M= Pd, Au, Re), ed isottano (4.4 mL)]. I diversi precursori sono stati usati tutti in quantità equimolari rispetto al $RuCl_3$, pari cioè a (0.097 mmol) ciascuno. Benché $Pd(OAc)_2$ e $HAuCl_4$ fossero scarsamente o per nulla idrosolubili, nelle condizioni multifasiche impiegate, essi si sono ripartiti (solubilizzandosi pressoché completamente) nelle fasi di LI ed isottano.

In nessuno dei casi esaminati è stata osservata la formazione di film metallici a specchio. Al termine dei test condotti con specie di Pd e Au, è stato possibile distinguere le tre fasi

acquosa/LI/isottano con parte del metallo sospeso nel LI e parte sul fondo del reattore (Figura 2.9 sinistra e centro). Mentre, la prova eseguita con ammonio perrenato ha portato ad un deposito nero polverulento disomogeneo e non riflettente, e facilmente rimovibile meccanicamente dalla superficie vetrosa del reattore (Figura 2.9, destra).

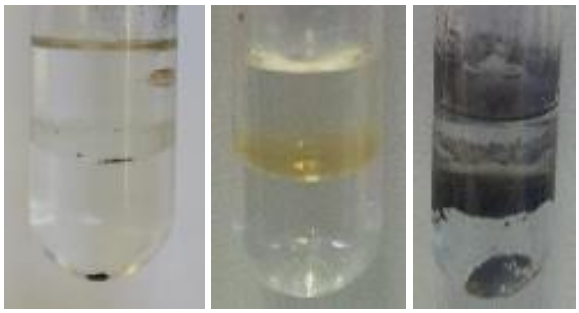


Figura 2.9 Aspetto del reattore al termine degli esperimenti condotti a partire da $PdCl_2$ (sinistra), $HAuCl_4$ (centro), NH_4ReO_4 (destra). Condizioni: 150 °C, 50 atm, 16 ore, soluzione acquosa (4.4 mL) di AcOH (1.78 M); $PdCl_2$ oppure $HAuCl_4$ oppure NH_4ReO_4 (0.097 mmol); **LI1** (rapporto molare **LI1**/Metallo = 7.92); isottano (4.4 mL)

Al momento, non sono chiare le ragioni del comportamento osservato. La letteratura è ricca di esempi di NPs sia di Pd che di Au originate in condizioni riducenti, in differenti LI. Nello specifico, il nostro gruppo di ricerca ha riportato che nanoparticelle da Pd, Rh e Ru si possono generare anche in condizioni multifasiche (acqua/LI/isottano).[64] L'insuccesso dei test di Figura 2.9 sembra quindi difficilmente imputabile all'incapacità di formare tali specie (NPs) per i 3 metalli esaminati. D'altro canto, è anche poco plausibile ipotizzare che il motivo sia la diversa morfologia cristallina dei metalli: se è vero che Pd e Au possiedono una struttura cristallina (cubica a facce centrate) diversa da quella del Ru (esagonale), è altrettanto vero che Ru e Re cristallizzano allo stesso modo. L'approfondimento di questi aspetti sarà oggetto di future indagini.

2.3 Caratterizzazione dei film metallici

Nella seconda parte del lavoro di Tesi, i depositi metallici ottenuti in condizioni multifasiche, sono stati caratterizzati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM). Per questioni di tempo e di impegno della strumentazione richiesta, non potendo analizzare tutti i campioni preparati, ne sono stati selezionati alcuni (13) ritenuti più significativi, ovvero quelli che, all'esame visivo, mostravano depositi ben adesi e riflettenti, ma anche altri che, sebbene meno omogenei, potevano plausibilmente fornire informazioni sull'effetto dei differenti acidi e/o delle condizioni di reazione impiegati. La Tabella 2.5 riporta i depositi scelti e le relative condizioni di preparazione. Si noti che ciascuno dei 13 campioni investigati si distingue dagli altri per almeno una

delle variabili considerate durante la sintesi, ovvero il tipo e/o la concentrazione dell'acido organico, il tipo di liquido ionico, la presenza/assenza di isottano, il tempo e la pressione di H_2 impiegati.

Tabella 2.5. Depositi metallici selezionati per le analisi TEM e SEM

Riga	Sigla deposito	Condizioni di preparazione				Aspetto visivo deposito	Analisi	
		P/T/t (atm/°C/h)	Acido[a]	Isottano	LI		TEM	SEM
1	**A**	50/150/16	AcOH	SI'	LI1	Ottimale	SI'	SI'
2	**B**	50/150/16	AL	SI'	LI1	Ottimale	SI'	SI'
3	**C**	50/150/16	AF	SI'	LI1	Poco adeso e disomogeneo	SI'	SI'
4	**D**	50/150/16	AP	SI'	LI1	Poco adeso e disomogeneo	NO	SI'
5	**E**	50/150/16	AcOH	NO	LI1	Ottimale	SI'	SI'
6	**F**	50/150/4	AcOH	NO	LI1	Ottimale	SI'	SI'
7	**G**	50/150/16	¼ AcOH	SI'	LI1	Ottimale	SI'	SI'
8	**H**	50/150/16	AcOH	SI'	LI3	Ottimale	SI'	SI'
9	**I**	50/150/16	AcOH	NO	LI3	Ottimale	SI'	SI'
10	**L**	50/150/4	AcOH	SI'	LI3	Ottimale	NO	SI'
11	**M**	50/150/16	¼ AcOH	SI'	LI3	Ottimale	SI'	SI'
12	**N**	6/150/16	AcOH	NO	LI3	Ottimale	SI'	SI'
13	**O**	25/150/4	AcOH	SI'	LI3	Ottimale	SI'	SI'

[a] AcOH: acetico; AL: levulinico; AF: formico; AP: piruvico; righe 1,2,3,4,5,6,8,9,10,12,13: concentrazione acido 1.78 M; righe 7,11: concentrazione acido 0.44 M. **LI1**: $[N_{8881}][NTf_2]$; **LI3**: $[P_{8881}][NTf_2]$

2.3.1 Analisi TEM

La preparativa dei campioni per le analisi TEM è consistita nel rimuovere meccanicamente con un bisturi una piccola porzione di film metallico dalla superficie vetrosa del reattore, quindi disperderlo in acetone e disporlo sull'apposita griglia TEM (per ulteriori dettagli si veda il capitolo parte sperimentale).

Le analisi TEM hanno dimostrato che, nel caso di specchi visivamente omogenei e riflettenti (campioni A, E, F, G, H, I, L, M, N, O), indipendentemente dalle condizioni adottate, la natura e le caratteristiche del deposito sono simili, ovvero si tratta di Ru metallico di geometria esagonale (hcp). La natura e la struttura cristallina delle nanoparticelle è stata identificata e verificata tramite diffrazione elettronica (Selected Area Electron Diffraction, SAED) e alta risoluzione (High Resolution Electron Microscopy, HREM). A titolo d'esempio, vengono riportate le immagini SAED di tre campioni preparati con **LI1**, e differenti acidi organici. L'uniformità degli anelli di diffrazione, nel primo e nel secondo caso, rispettivamente acido levulinico e acido acetico, fa ipotizzare la presenza

di particelle di Ru di piccole dimensioni, diversamente dal caso dell'acido formico i cui anelli di diffrazione sono caratterizzati da spot presenti all'interno degli anelli stessi. (Figura 2.10).

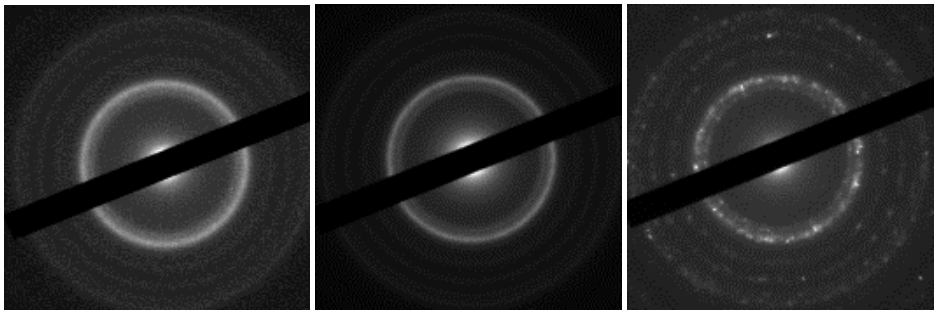


Figura 2.10. Immagini SAED di campione B (sinistra); campione A (centro); campione C (destra)

Il calcolo della distribuzione dimensionale (Figura 2.11) conferma le dimensioni nanometriche delle particelle di Ru e nello specifico: nel caso del deposito ottenuto con acido levulinico (campione B), la dimensione media è pari a 1.7 nm; mentre nel caso del campione ottenuto con acido formico (campione C), la dimensione media è pari a 13.1 nm.

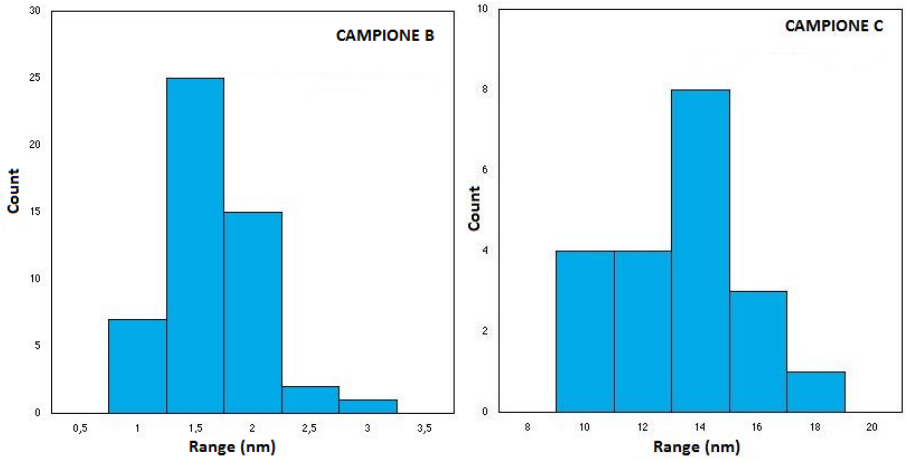


Figura 2.11. Distribuzione dimensionale di Ru-NPs relative al campione B, sinistra e campione C, destra

Inoltre, nelle immagini TEM riportate in appendice, si notano chiaramente le maggiori dimensioni delle particelle di Ru, relative al campione C, rispetto agli altri campioni (Figura 5.11).

La Tabella 2.6 riporta il diametro medio delle nanoparticelle misurato per ognuno dei campioni investigati.

Tabella 2.6 Diametro medio delle Ru-NPs

Campione	Diametro medio (nm)
C	13.1
H	4.3
I	3.8
N	3.7
A	3.3
G	3.2
E	3.2
O	2.8
F	2,4
M	2.1
B	1.7

Appare evidente che in presenza di acido acetico, a prescindere dalla concentrazione dell'acido e dal tipo di liquido ionico (cfr. campioni A e G, A e H, G e M), dall'introduzione o meno di isottano (cfr campioni A e E, H e I), dal tempo e dalla pressione di H_2 impiegati (cfr. campioni A e F, H e L, H e N-O), le nanoparticelle metalliche presentano un range dimensionale molto ristretto, variabile da 2.1 a 4.3 nm (rispettivamente per i campioni M e H). Ciò confermerebbe quanto già si era dedotto dall'esame macroscopico dei vari depositi studiati, ovvero il fatto che la formazione degli specchi in acido acetico è relativamente insensibile alle condizioni sperimentali. In altre parole, se l'esito visivo dell'esperimento è positivo (deposito riflettente e ben adeso), allora il sistema ottenuto è comunque costituito da nanoparticelle metalliche molto omogenee per dimensioni. Una simile conclusione si traccia anche dall'analisi del campione (B), preparato da acido levulinico, per il quale il diametro medio delle NPs di Ru (1.7 nm) non si discosta significativamente da quanto osservato in acido acetico.

Un'altra importante similitudine rilevata dalle analisi TEM dei campioni risultati macroscopicamente uniformi (specchi ben adesi), ha riguardato la disposizione nello spazio e la morfologia delle nanoparticelle costituenti: in tutti i casi, queste (NPs) si sistemano in file relativamente ordinate, l'una di seguito all'altra, per originare strutture filamentose. A titolo di esempio, la Figura 2.12 riporta il caso dei depositi B, I e M.

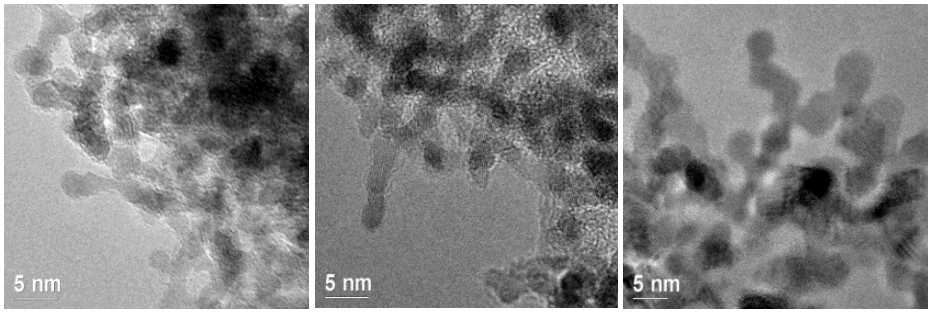


Figura 2.12. Filamenti di Ru-NPs nei campioni B (sinistra), M (centro), e I (destra)

Diverso invece è il risultato in presenza di acido formico (campione C): il deposito che, dall'ispezione visuale, appare poco adeso e disomogeneo (riga 3, Tabella 2.5), mostra particelle con diametro (13.1 nm) da oltre 3 e sino a 6 volte superiore alle precedenti. Sebbene i dati a disposizione siano ancora preliminari (purtroppo, per difficoltà strumentali non è stato possibile acquisire la misura per il campione D ottenuto da acido piruvico, riga 4, Tabella 2.5), un'ipotesi per il difetto di adesione e riflettività del campione C potrebbe essere dovuto alle maggiori dimensioni delle particelle metalliche. Non è comunque chiaro al momento, se e come, questo fenomeno possa essere associato all'impiego di acido formico.

2.3.2 Analisi SEM

Le analisi SEM dei campioni riportati in Tabella 2.5 sono state eseguite appoggiando su un apposito portacampioni (stub), un frammento di vetro sul quale era avvenuto il deposito metallico (per ulteriori dettagli, si rimanda alla parte sperimentale). A differenza delle analisi TEM, la tecnica SEM, ha consentito l'analisi di aree discrete del deposito metallico. E' stato così possibile confrontare anche parti di uno stesso specchio che all'esame macroscopico (visivo) presentavano caratteristiche moderatamente diverse. Questa situazione era stata, ad esempio, riscontrata per i campioni I, L, O, che mostravano uno specchio ben riflettente nella parte superiore del reattore di deposito, ed una relativamente meno riflettente nella parte inferiore dello stesso reattore (Figura 2.13).

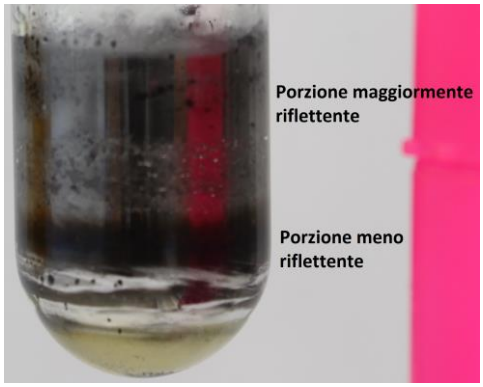


Figura 2.13 Differente aspetto del deposito metallico nel campione I

Nell'analisi che segue, sono state paragonate alcune delle immagini SEM più significative acquisite per campioni la cui preparazione si è differenziata per la natura e/o la concentrazione dell'acido ed il tipo di liquido ionico impiegati. La Figura 2.14 illustra il caso dei depositi C, G, e H.

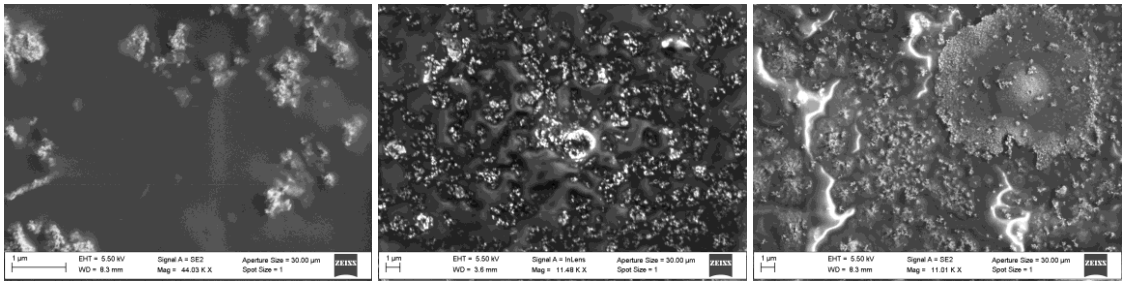


Figura 2.14 Immagini SEM dei campioni C (sinistra), G (centro), e H (destra)

Come per l'analisi TEM, la tecnica SEM non ha evidenziato sostanziali differenze tra un campione e l'altro, ma ha consentito di precisare il ruolo del liquido ionico nel deposito ottenuto. Le immagini SEM hanno mostrato infatti, che il LI (sia **LI1** che **LI3**) ha funzione di matrice: in altre parole, lo specchio appare costituito da clusters di nanoparticelle di rutenio (Ru-NPs prodotte *in situ* per riduzione del precursore $RuCl_3$) stabilizzate per parziale o totale immersione in uno strato di supporto composto dal liquido ionico. La presenza sia del LI che del Ru è stata confermata mediante microanalisi realizzata con sonda EDS. Nel complesso, il fenomeno di inclusione, osservato, è coerente con i numerosi esempi di letteratura (alcuni già citati nel paragrafo 1.3) relativi alla sintesi di NPs in LI.[63-64]

Come ulteriore esempio, la Figura 2.15 descrive i campioni A, B ed E. In questo caso, pur distinguendo inequivocabilmente la matrice costituita dal liquido ionico, è altrettanto evidente come le nanoparticelle metalliche siano ben più visibili sulla superficie del supporto organico, cioè siano meno inglobate rispetto alla situazione precedente di Figura 2.14.

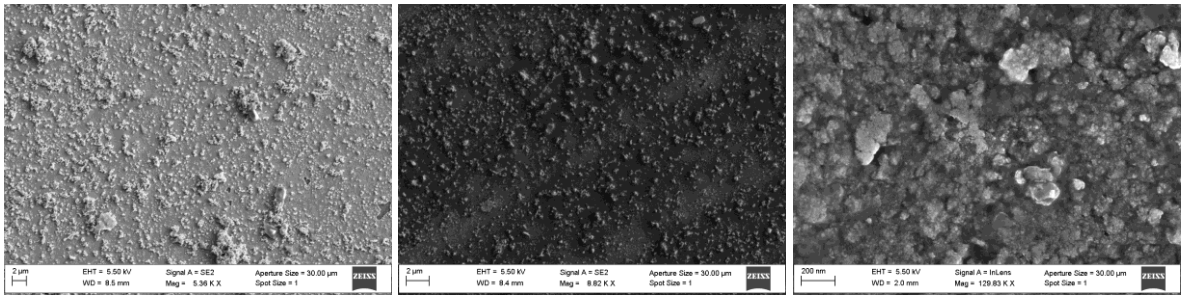


Figura 2.15. Immagini SEM dei campioni A (sinistra), B (centro), E (destra). Sono in evidenza le nanoparticelle di Ru sulla superficie del LI di supporto.

La Figura 2.16 illustra invece, il caso dei summezionati campioni I, L ed O, riportando per ciascuno di essi, il confronto tra due aree del deposito metallico che appaiono macroscopicamente distinte per le loro proprietà riflettenti (vedi più sopra, Figura 2.13). Le corrispondenti analisi SEM-FEG hanno evidenziato che la porzione di specchio più riflettente (in figura sulla sinistra) presenta una migliore dispersione e un inglobamento molto accentuato delle Ru-NPs nella matrice di liquido ionico, diversamente da quanto accade per la porzione meno riflettente (in figura sulla destra), dove le Ru-NPs appaiono maggiormente disposte in superficie.

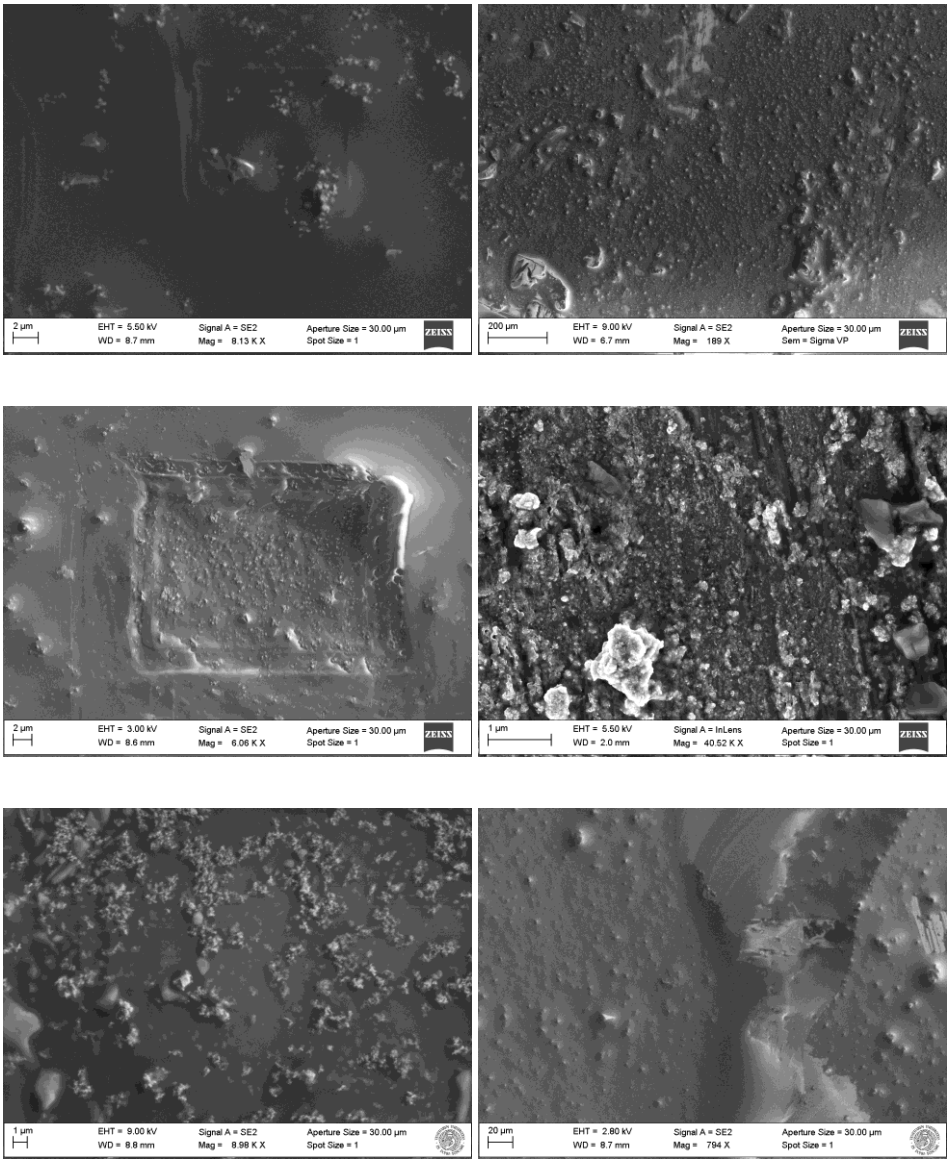


Figura 2.16. Immagini SEM dei campioni I (alto), L (centro), ed O (basso). In tutti i casi, l'immagine dell'area più riflettente del deposito è riportata a sinistra, mentre quella meno riflettente è a destra

Infine, è interessante notare come durante l'esecuzione delle analisi SEM, il fascio elettronico incidente sui campioni possa indurre un significativo deterioramento della matrice di liquido ionico. Questo fenomeno, osservato sia per **LI1** che **LI3**, appare ben evidente nella Figura 2.17 nella quale alcune sezioni mostrano fori di colore scuro in corrispondenza del danneggiamento subito dal supporto organico.

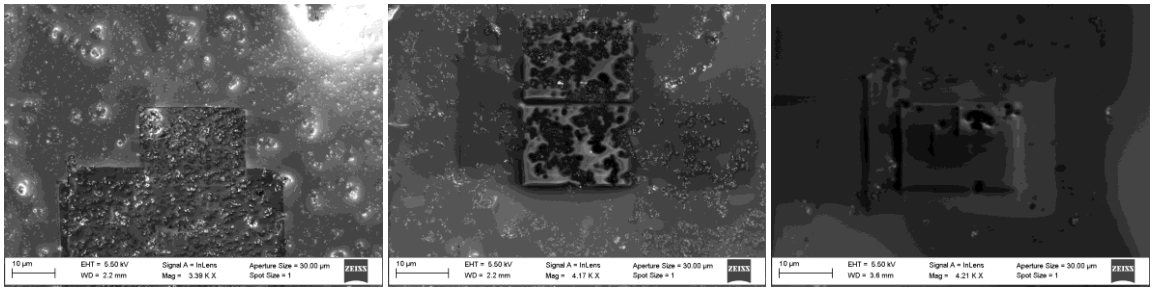


Figura 2.17 Deterioramento della matrice di LI nei campioni C (sinistra), H (centro), e N (destra) durante l'analisi SEM.

3 Discussione e conclusioni

Il presente lavoro di Tesi descrive una procedura, mai precedentemente riportata, per il deposito di film metallici di Ru su un supporto vetroso. L'indagine sperimentale ha consentito una prima ottimizzazione delle variabili di processo quali pressione di H_2, tempo e temperatura, evidenziando che una buona deposizione avviene preferibilmente a 150 °C e 6 atm, con tempi non inferiori alle 4 ore. Sono stati inoltre identificati due requisiti critici che devono essere soddisfatti per permettere il deposito. Oltre all'ovvio impiego di un precursore del metallo, sono necessari: i) il pretrattamento chimico del supporto vetroso. In altre parole, il lavaggio del reattore di deposito con una soluzione di acqua regia a caldo; ii) la presenza simultanea di un liquido ionico (preferibilmente della classe dei sali di fosfonio), di un acido organico (preferibilmente l'acido acetico o levulinico), e di una fase acquosa.

Una prima osservazione riguarda l'effetto del trattamento con acqua regia. E' noto che la distribuzione di gruppi –OH tra bulk e superficie di materiali inorganici, quali silici amorfe e vetri porosi, dipende dal metodo di preparazione degli stessi, ma anche dal trattamento al quale questi solidi sono sottoposti.[73] Nel caso in esame, è plausibile che oltre alla rimozione di eventuali contaminanti organici ed inorganici dal reattore vetroso, lo stress ossidativo indotto dal trattamento con acqua regia favorisca la formazione di gruppi silanolo (≡Si-OH) sulla superficie del vetro[74] e produca di conseguenza, una sostanziale alterazione delle proprietà della superficie stessa,[75] attivandola all'adsorbimento di liquidi ionici.

Si può quindi formulare un'ipotesi per la formazione degli specchi di Ru, considerando due principali fasi (i-ii) nel corso degli esperimenti di deposito: i) inizialmente, una maggiore esposizione di funzionalità ossidriliche del vetro alla sospensione multifasica reagente faciliterebbe una sorta di graffaggio del liquido ionico alla superficie del reattore, attraverso interazioni non covalenti, di tipo acido-base o legami ad H tra i gruppi silanolo e anione e catione del sale organico. Un approccio plausibile dei liquidi ionici **LI1** e **LI3** alla superficie vetrosa del reattore è mostrato in Figura 3.1.

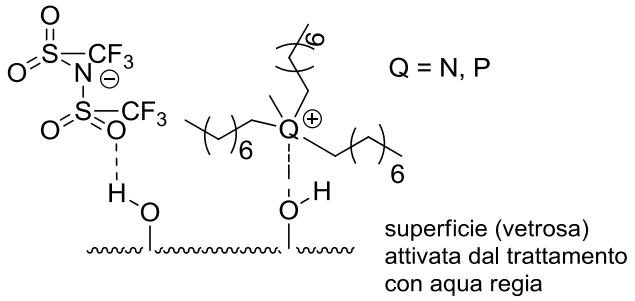


Figura 3.1 Rappresentazione pittorica di plausibili interazioni non covalenti tra i sali d'ammonio e fosfonio bistriflimide (**LI1** e **LI3**) ed i gruppi silanolo della superficie vetrosa del reattore

Interazioni non covalenti tra liquidi ionici e varie tipologie di supporti, sono state descritte per il caso silici, ma anche per C attivato e in forma di nanotubi.[76,77] ii) In condizioni riducenti, il precursore metallico origina Ru(0), che viene successivamente stabilizzato in forma di nanoparticelle all'interno del liquido ionico. Questo fenomeno di stabilizzazione è ampiamente documentato in letteratura (vedi "*electrosteric effect*" descritto nel capitolo introduttivo [63]), ma nel caso di studio, la differenza è che il sale organico è immobilizzato sul vetro. Ciò comporta alcune conseguenze che trovano riscontro nelle immagini TEM e SEM acquisiste per i diversi depositi. Gli ensemble liquido/Ru-NPs mostrano infatti, non solo strutture ordinate di tipo filamentoso (Figura 2.12), ma ancor più peculiare, la presenza di clusters di nanoparticelle metalliche sommerse in una matrice di liquido ionico, laddove maggiore è l'immersione, migliori sono le proprietà riflettenti del deposito (Figura 2.14, Figura 2.16). È quindi plausibile che il sale organico giochi un duplice ruolo sulle NPs: da un lato, attenuando le naturali asperità della superficie metallica delle stesse NPs, via, via che si formano e, dall'altro, grazie all'adsorbimento sul vetro, diminuendone la mobilità. Entrambi questi aspetti offrono una spiegazione alle capacità del film metallico di riflettere la luce fungendo da specchio.

In questo contesto, il compito dell'acido organico rimane oscuro. Secondo alcuni Autori, l'interazione di acidi grassi come l'acido oleico, con nanoparticelle di Co e Au, favorirebbe la formazione di un guscio protettivo stabilizzante in grado di impedire la coalescenza delle stesse nanoparticelle. [78,79] Tuttavia, acidi carbossilici quali l'adipico ed il laurico hanno dato sempre esito negativo nei test di deposizione studiati. Gli acidi acetico e levulinico funzionano bene ma, sebbene la loro presenza sia indispensabile, non contano la loro concentrazione o il pH della fase acquosa (e quindi, l'eventuale preservazione dei gruppi silanolo superficiali). Né vi è evidenza di qualche relazione diretta, effetto/struttura legata ad esempio, alle proprietà coordinanti e/o solvatanti degli acidi stessi nei confronti del precursore metallico o del liquido ionico. Restano inoltre da

approfondire le ragioni delle variazioni dimensionali misurate per le nanoparticelle di Ru, il cui diametro passa da 2-4 nm in presenza degli acidi acetico e levulinico, ad oltre 13 nm con acido formico (paragrafo 2.3.1).

Una condizione importante per il successo del deposito sembra invece essere la solubilità dell' acido, in acqua. Questo aspetto si collega al ruolo della fase acquosa, essa stessa necessaria per ottenere gli specchi metallici. È verosimile che l'acqua agisca come solvente sia per l'acido che per il precursore metallico agevolandone il processo di riduzione.

Diversamente dall'acqua, la presenza della fase idrocarburica non influenza la formazione del deposito, vale a dire che, affinché il LI svolga la propria funzione nel processo di deposito, non è indispensabile che esso sia confinato tra due fasi (acquosa e di isottano) mutuamente immiscibili. Questa osservazione è confermata dalle analisi TEM e SEM che non mostrano alcuna differenza strutturale e/o morfologica tra i depositi preparati in condizioni trifasiche e quelli ottenuti in condizioni bifasiche.

Un commento finale riguarda l'impiego di precursori di altri metalli, quali $PdCl_2$, $Pd(OAc)_2$, $HAuCl_4$ e NH_4ReO_4. Come già accennato nella sezione risultati, nelle condizioni multifasiche studiate, non è mai stato possibile osservare la deposizione di film di Pd, Au, o Re sulla superficie del reattore. Questo comportamento, che non trova al momento spiegazione, nemmeno in base alla struttura cristallina dei metalli esaminati, rappresenta un limite all'estensione sintetica della procedura, che sarà oggetto di future indagini.

In conclusione, lo studio ha evidenziato un metodo semplice ed economico per ottenere specchi di Ru metallico, ancorati a comune vetro borosilicato. La tecnica è complessivamente ben riproducibile, ma sono ancora molti gli aspetti di approfondimento, a partire da questioni pratiche sulla scelta del supporto vetroso e la forma del reattore di deposito, fino ad altre legate alla comprensione del ruolo dei diversi componenti del sistema multifasico e del meccanismo di deposito. In prospettiva, saranno inoltre necessarie accurate misure spettrofotometriche delle proprietà riflettenti dei film metallici in modo da poterne sfruttare l'eventuale potenziale per applicazioni pratiche.

4 Parte sperimentale

4.1 Materiali e strumentazione

4.1.1 Reagenti

Tutti i reagenti e i solventi sono stati di grado ACS e sono stati impiegati senza ulteriore purificazione. Per i test di deposizione, i diversi acidi organici (formico, acetico, levulinico, laurico, adipico e piruvico) ed inorganici (HCl acq. 37%) ed i solventi 2,2,4, trimetilpentano (isottano) e diclorometano, impiegati, sono stati forniti da Sigma Aldrich. I precursori metallici $RuCl_3$ e $HAuCl_4$ sono stati forniti da Strem chemicals, $PdCl_2$ da Fluka, $Pd(AcO)_2$ e NH_4ReO_4 da Sigma Aldrich. L'H_2 di grado R è stato fornito da SIAD. Per la sintesi dei liquidi ionici, la tri-*n*-ottilfosfina (TOP) e la tri-*n*-ottilammina (TOA) sono state fornite rispettivamente da Strem Chemicals e da Fluka, mentre il dimetilcarbonato (DMC) ed il $LiNTf_2$ sono stati forniti da Sigma Aldrich. In tutti gli esperimenti è stata usata acqua deionizzata di tipo milli-Q.

4.1.2 Strumenti analitici

Gli spettri ^1H NMR sono stati acquisiti con spettrometro VARIAN UNITY 400 MHz, utilizzando tetrametilsilano (TMS) come riferimento interno e cloroformio deuterato ($CDCl_3$) come solvente. Gli spettri di massa sono stati acquisiti mediante gas cromatografo GC-MS Agilent Technologies (GC System 7890 A; VL MSD 5975 C con Triple-Axis Detector) con colonna Agilent (HM-5MS 5% Phenyl Methyl Silox).

I film metallici ottenuti sono stati caratterizzati mediante microscopio a trasmissione elettronica (TEM) e microscopio a scansione (SEM). Le analisi sono state eseguite con la supervisione della Dott.ssa Patrizia Canton. Le immagini TEM ad alta risoluzione (riportate in appendice) sono state ottenute usando uno strumento JEM 3010 (operante a 300 kV e con risoluzione punto punto di 0.17 nm) della JEOL, equipaggiato una sorgente termoionica di LaB_6 accoppiato ad uno spettrometro a raggi X Energy Dispersive Spectrometer (EDS) Oxford. Le analisi SEM sono state effettuate con un microscopio con sorgente ad emissione di campione Zeiss-Sigma VP (FEG-SEM, con risoluzione massima pari a 3 nm) accoppiato con uno spettrometro a raggi X EDS Bruker.

4.2 Sintesi di liquidi ionici

La sintesi dei liquidi ionici utilizzati in questo lavoro di Tesi, **LI1** ([N_{8881}] [NTf_2]), **LI2** ([N_{8881}] [Cl])**, ed LI3** ([P_{8881}] [NTf_2]), è stata eseguita tramite una procedura a due steps precedentemente riportata dal nostro gruppo di ricerca:[55] (1) nel primo passaggio è stata effettuata la reazione tra dimetilcarbonato ($MeOCO_2Me$, DMC) e triottilammina oppure triottilfosfina per formare i corrispondenti sali di ammonio metilcarbonato o fosfonio metilcarbonato (vedi Schema 2.1, sezione risultati); (2) nel secondo passaggio è stata effettuata la reazione di scambio (metatesi) dei sali metilcarbonato con litio bistriflimide ($LiNTf_2$) oppure con HCl acquoso a dare i corrispondenti triottilmetilammonio bistriflimide (**LI1**), triottilmetilfosfonio bistriflimide (**LI3**), e triottilmetilammonio cloruro (**LI2**).

I liquidi ionici triottilmetilammonio e triottilmetilfosfonio- metilcarbonato (**LI4***:* [N_{8881}][CH_3OCO_2] e **LI5:** [P_{8881}][CH_3OCO_2]) sono stati sintetizzati come segue: un'autoclave in acciaio inox di volume pari a 144 mL, munita di manometro e termocoppia, è stata caricata con triottilammina (24.5 mL, 19.8 g, 0.056 mol) o triottilfosfina (25.0 mL, 20.8 g, 0.056 mol), dimetilcarbonato (30.0 mL, 32.1 g, 356 mmol) e metanolo come co-solvente (30 mL). Sono stati ripetuti tre cicli di *freeze–pump–thaw* allo scopo di degasare completamente la miscela di reazione e rimuovere l'aria. Il volume vuoto è stato quindi riempito di azoto. La miscela in autoclave è stata fatta reagire per 24 ore a 140 °C, sotto agitazione magnetica. Il reattore è stato quindi raffreddato a temperature ambiente e degasato. Il metanolo e il DMC residuo sono stati rimossi mediante evaporatore rotante a 40 °C. I prodotti desiderati **LI4** e **LI5** sono stati isolati con rese pressoché quantitative (99-100%), pari rispettivamente a 20.0 e 27.5 g. Una piccola quantità (<1 equiv) di metanolo può tuttavia rimanere incorporata nei composti finali, nonostante prolungato trattamento in alto vuoto.

Figura 4.1 Autoclave per la sintesi di LI4/LI5

4.2.1 Reazione di scambio dell'anione

Sintesi di triottilmetilammonio bistriflimide (**LI1**) *e triottilmetilfosfonio bistriflimide* (**LI3**). In un pallone da 250 mL, il triottilmetilammonio (o fosfonio) metilcarbonato (8.12 mmol: **LI4**, 3.86 g; **LI5**, 4.0 g) è stato dissolto in acqua (70 mL). Una soluzione acquosa di $LiNTf_2$ (2.33 g, 8.13 mmol in 50 mL) è stata quindi aggiunta mediante imbuto gocciolatore. La miscela è stata fatta reagire, sotto agitazione magnetica, per 2 ore a 70 °C. Il precipitato bianco, ottenuto a fine reazione, è stato estratto con tre aliquote da 100 mL di diclorometano (CH_2Cl_2) per ottenere **LI1** (5.34 g) o **LI3** (5.47) entrambi con resa quantitativa. I prodotti sono stati isolati come liquidi di colore giallo chiaro e sono stati caratterizzati mediante spettroscopia ^{1}H NMR (i relativi spettri sono riportati in appendice). **LI1** e **LI3** sono stati usati senza ulteriori purificazioni.

Sintesi di triottilmetilammonio cloruro (**LI2**). In un pallone da 100 mL contenente triottilmetilammonio metilcarbonato (17 mmol: **LI4**, 7.8 g) è stata aggiunta, mediante imbuto gocciolatore, una soluzione acquosa di HCl (0.6 g, 17 mmoli in 10 mL). La miscela è stata fatta reagire, sotto agitazione magnetica, per 1 ora a 50 °C. La fase acquosa è stata rimossa mediante evaporatore rotante e prolungato trattamento in alto vuoto. Il prodotto è stato isolato come liquido di colore giallo chiaro ed è stato caratterizzato mediante spettroscopia ^{1}H NMR (lo spettro è riportato in appendice). **LI2** è stato usato senza ulteriori purificazioni.

4.2.2 Caratterizzazione dei liquidi ionici

Tri-n-ottilmetilammonio metilcarbonato $[(C_8H_{17})_3NCH_3]^+[CH_3OCOO]^-$($[N_{8881}][CH_3OCOO]$) **LI4** ^{1}H NMR (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$ ^{1}H) δ (ppm): 3.55-3.50 (s, 3H), 3.42-3.46 (s, 3H), 3.48-3.31 (m, 6H), 3.24 (s, 3H), 1.63 (p, *J* = 8.1, 7.3 Hz, 6H), 1.38-1.19 (m, 30H), 0.87 (t, *J* = 6.8 Hz, 9H).

Tri-n-ottilmetilammonio bistriflimide $[(C_8H_{17})_3NCH_3]^+[NTf_2]^-$($[N_{8881}][NTf_2]$) **LI1** ^{1}H NMR (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$ ^{1}H) δ (ppm): 3.23-3.14 (m, 6H), 3.02 (s, 3H), 1.71-1.56 (m, 6H), 1.42-1.22 (m, 30H), 0.92-0.84 (m, 9H).

Tri-n-ottilmetilammonio cloruro $[(C_8H_{17})_3NCH_3]^+Cl^-$($[N_{8881}]Cl$) **LI2** ^{1}H NMR (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$ ^{1}H) δ (ppm): 3.59-3.37 (m, 6H), 3.33 (d, *J* = 14.2 Hz, 3H), 1.84-1.55 (m, 6H), 1.56-1.14 (m, 30H), 1.04-0.79 (m, 9H).

Tri-n-ottilmetilfosfonio metilcarbonato $[(C_8H_{17})_3PCH_3]^+[CH_3OCOO]^-$($[P_{8881}][CH_3OCOO]$) **LI5** ^{1}H NMR (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$ ^{1}H) δ (ppm): 3.51 (s, 3H), 3.43 (s, 3H), 2.42-2.27 (m, 6H), 2.02 (d, *J* = 13.6 Hz, 3H), 1.47 (td, *J* = 14.6, 13.8, 8.1 Hz, 6H), 1.36-1.18 (m, 30H), 0.94-0.81 (m, 9H).

Tri-n-ottilmetilfosfonio bistriflimide $[(C_8H_{17})_3PCH_3]^+[NTf_2]^-$($[P_{8881}][NTf_2]$) **LI2** ^{1}H NMR (400 MHz, 25 °C, $CDCl_3$ ^{1}H) δ (ppm): 2.12 (ddt, *J* = 13.0, 9.6, 6.1 Hz, 6H), 1.78 (d, *J* = 13.2 Hz, 3H), 1.47 (dt, *J* = 13.5, 7.0 Hz, 6H), 1.37-1.23 (m, 30H), 0.88 (t, *J* = 6.4 Hz, 9H).

4.3 La deposizione di film metallici

4.3.1 La procedura *standard* di deposito

Caratteristiche e trattamento preliminare dei reattori in vetro. I reattori in vetro impiegati nel presente lavoro di Tesi sono stati preparati presso la soffieria del centro interdipartimentale per le discipline sperimentali (CIS). Essi sono stati realizzati in forma cilindrica, di comune vetro borosilicato (Pyrex), e dimensionati (h=10 mm, L=1.5 mm; volume: 25 mL) in modo che si potessero inserire nel corpo dell'autoclave più sotto descritta. Ogni reattore, prima dell'utilizzo, è stato trattato con acqua regia [miscela di HNO_3 e HCl 1:3, (24 mL)], a 60 °C per una notte. Questa operazione di lavaggio si è dimostrata condizione necessaria a garantire la formazione del deposito metallico.

Autoclave per gli esperimenti di deposizione. I test sono stati condotti sotto pressione di H_2. A questo scopo è stata utilizzata un'autoclave incamiciata in acciaio inossidabile, di volume interno pari a 144 mL (D=35 mm; L=15 cm), equipaggiata con un manometro ed una termocoppia per il

controllo di pressione e temperatura, e due valvole a spillo usate (modello Whitey Swagelok SS-42GF2) per l'immissione di H_2 e lo spurgo del reattore rispettivamente ad inizio e a fine esperimento. All'interno dell'autoclave è stato alloggiato il reattore di vetro descritto al procedente paragrafo, nel quale viene introdotta la miscela di reazione. Prima dei test, il reattore è stato chiuso con un tappo forato e mantenuto in posizione coassiale all'autoclave, con un anello in teflon. L'autoclave è stata scaldata alla temperatura desiderata mediante circolazione di olio siliconico nella camicia esterna con un bagno termostatico HAAKE S3. L'agitazione della miscela reagente è stata realizzata magneticamente poggiando l'autoclave su una piastra magnetica come illustra la foto di Figura 4.2

Figura 4.2 Autoclave per gli esperimenti di deposito

Condizioni standard per la formazione del deposito. Nel reattore sopra descritto, sono stati introdotti nel seguente ordine: i) $RuCl_3$ (20 mg, 0.097 mmol) solubilizzato in H_2O (4.4 mL), ii) $[N_{8881}][NTf_2]$ (0.85 mg, 1.36 mmol), iii) acido acetico (0.45 mL, 7.88 mmol), e iv) isottano (4.4 mL). Il reattore è stato inserito nell'autoclave di Figura 4.2 che è stata chiusa, pressurizzata a 35 atm di H_2 e scaldata a 150 °C. Una volta raggiunta la temperatura di reazione, la pressione di esercizio è risultata di 50 atm. La miscela di reazione è stata mantenuta sotto agitazione magnetica per 16 ore. Al termine, l'autoclave è stata raffreddata a temperatura ambiente e degasata. Il contenuto del reattore è stato versato in una provetta da 10 mL per poter, sia osservare meglio l'eventuale formazione dello specchio metallico, che apprezzare le tre fasi (isottano/LI/acqua) residue dopo l'esperimento.

I paragrafi successivi descrivono varianti delle condizioni standard studiate al fine di indagare diversi effetti dei parametri di reazione sull'ottenimento dello specchio metallico.

4.3.1.1 *Varianti alla procedura standard di deposito*

La procedura descritta per le condizioni standard è stata modificata come segue:

i) variando la concentrazione di acido acetico da 0.44 M, a 0.89 M, 3.56 M e 7.12 M, pari rispettivamente all'introduzione di 0.11, 0.22, 0.9 e 1.8 mL di acido (paragrafo 2.2.1.1 della sezione risultati);

ii) variando la struttura dell'acido, in particolare sostituendo l'acido acetico con gli acidi levulinico (0.81 mL), formico (0.30 mL), laurico (1.58 g), adipico (1.15 g) e acido piruvico (0.55 mL). Tutti gli acidi sono stati impiegati nella stessa quantità molare (7.88 mmoli) usata per l'acido acetico nelle condizioni standard (Tabella 2.1 della sezione risultati). Gli acidi adipico e piruvico sono stati usati anche in quantità ridotta pari ad ¼ (1.97 mmoli) rispetto a quella standard, e corrispondente rispettivamente a 0.28 g per l'acido adipico e 0.13 mL per l'acido piruvico;

iii) eliminando sia la fase idrocarburica (isottano) (vedi paragrafo 2.2.1.2 e Tabella 2.2 della sezione risultati) che simultaneamente le fasi idrocarburica ed acquosa (paragrafo 2.2.1.5 della sezione risultati);

iv) variando la struttura del liquido ionico, in particolare sostituendo **LI1** ($[N_{8881}][NTf_2]$) con **LI2** ($[N_{8881}][Cl]$) o con **LI3** ($[P_{8881}][NTf_2]$). Tutti i LI sono stati impiegati nella stessa quantità molare (1.36 mmoli) pari a 0.53 e 0.87 g rispettivamente per **LI2** e **LI3** (paragrafo 2.2.1.4 della sezione risultati);

v) variando il precursore metallico, sostituendo $RuCl_3$ con $PdCl_2$ (13 mg), oppure $Pd(OAc)_2$ (17 mg), oppure $HAuCl_4$ (26 mg) o, infine, NH_4ReO_4 (20 mg). Tutti i precursori sono stati impiegati nella stessa quantità molare (0.097 mmoli) (paragrafo 2.2.1.6 della sezione risultati).

vi) modificando il tempo di reazione da 16 a 4 ore, e al contempo, riducendo la pressione di H_2 da 50 a 25, 15, e 6 atm, e/o la temperatura di reazione da 150 a 100 °C. (paragrafo 2.2.1.3 della sezione risultati). E' inoltre stata condotta una prova a pressione atmosferica e a 100°C, collegando il reattore contenente la miscela multifasica di reazione ad una vescica in lattice (di circa 2 L) riempita di H_2;

vii) combinando le varianti i) e iii), oppure ii) e iii), oppure iii) e iv), oppure ancora iii) e vi).

4.3.1.2 *Analisi della soluzione acquosa e della fase di isottano*

Al termine degli esperimenti condotti in autoclave, in condizioni standard, la fase acquosa (circa 4 mL) presente nel reattore, è stata prelevata, estratta con diclorometano (3 x 10 mL), e

successivamente filtrata su pipetta Pasteur contenente SiO_2 (~0.2 g), per eliminare eventuali tracce di liquido ionico. Il filtrato è stato raccolto in una provetta, diluito in circa altri 10 mL di diclorometano, ed infine analizzato mediante GC-MS.

La stessa procedura è stata impiegata anche al termine della reazione condotta in presenza di acido laurico (riga 6, Tabella 2.1). In tal caso, oltre alla soluzione acquosa, si è provveduto ad analizzare via GC-MS anche la fase di isottano dopo diluizione 1:10 (v/v) con diclorometano.

4.4 Caratterizzazione dei depositi metallici

I film metallici sono stati caratterizzati mediante microscopio elettronico a trasmissione (TEM) e microscopio elettronico a scansione (SEM) (vedi anche paragrafo 4.1.2). I campioni per le analisi TEM sono stati preparati asportando, con un bisturi, meccanicamente dalla superficie di vetro del reattore, una piccola porzione di deposito metallico solido. Questo è stato poi disperso in acetone (0.3 mL) e trasferito su apposita griglia per l'analisi TEM costituita da un reticolo di carbonio da 200 mesh, supportato su dischetto di rame. Il campione è stato quindi inserito nello strumento. L'analisi è stata condotta indirizzando il fascio elettronico su zone non troppo spesse del campione, in modo da poter fare HREM (High Resolution Electron Microscopy).

Le analisi SEM sono state invece eseguite adagiando su un apposito portacampione (stub), un frammento (di circa 3 x 3 mm) del reattore in vetro, sul quale era stato ottenuto il deposito metallico. Una volta inserito il campione nello strumento, caso per caso, è stata selezionata la tensione ottimale al fine di avere la miglior risoluzione possibile senza impiegare eccessiva energia. Il liquido ionico, infatti, sottoposto all'azione del fascio elettronico, subisce un fenomeno di caricamento che provoca la distorsione delle immagini con conseguente difficoltà di acquisizione (Figura 4.3).

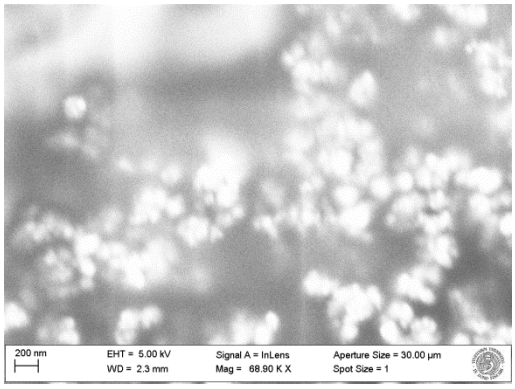


Figura 4.3 Effetto del caricamento del LI nel campione O

In appendice sono state riportate le seguenti informazioni:

i) Spettri ^{1}H NMR dei liquidi ionici **LI1**, **LI2** e **LI3** preparati ed impiegati in questo lavoro di Tesi.

ii) Spettri GC-MS delle fasi acquosa e di isottano analizzate al termine degli esperimenti di deposito.

iii) Una selezione delle immagini TEM e SEM per i depositi metallici più significativi ottenuti in questo lavoro di Tesi. Date le notevoli dimensioni dei file immagine, sono stati riportati solo 13 esempi relative ai casi più significativi e alle acquisizioni migliori.

5 Appendice

5.1 Spettri NMR di liquidi ionici

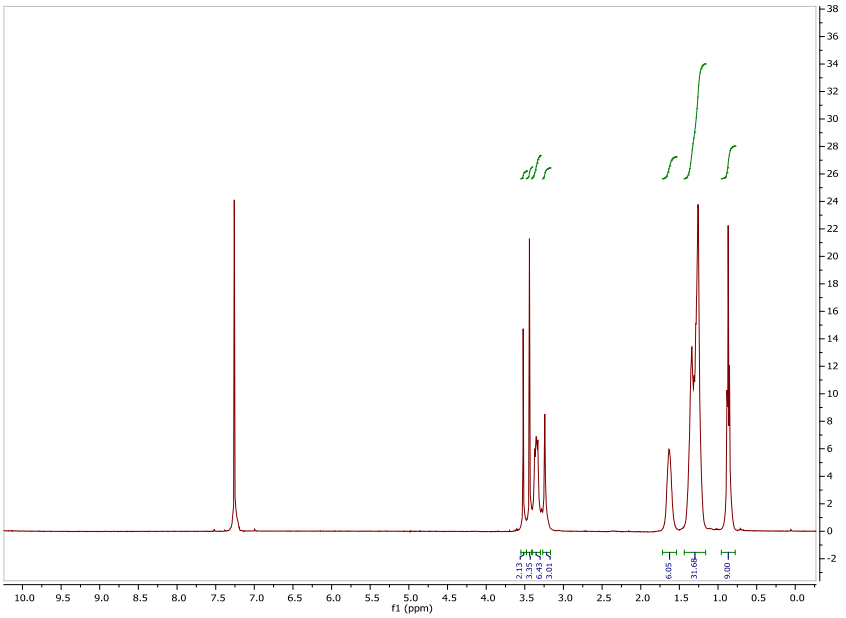


Figura 5.1. Spettro ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) del tri-*n*-ottilmetilammonio metilcarbonato [N_{8881}][CH_3OCOO], **LI4**

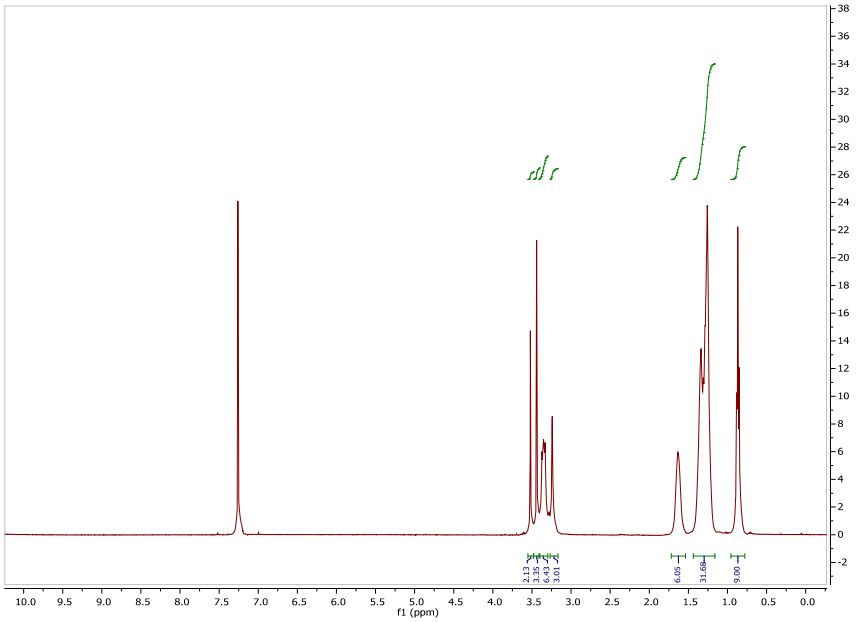


Figura 5.2. Spettro ^{1}H NMR ($CDCl_3$; 400 MHz) del tri-*n*-ottilmetilammonio bistriflimide [N_{8881}][NTf_2], **LI1**

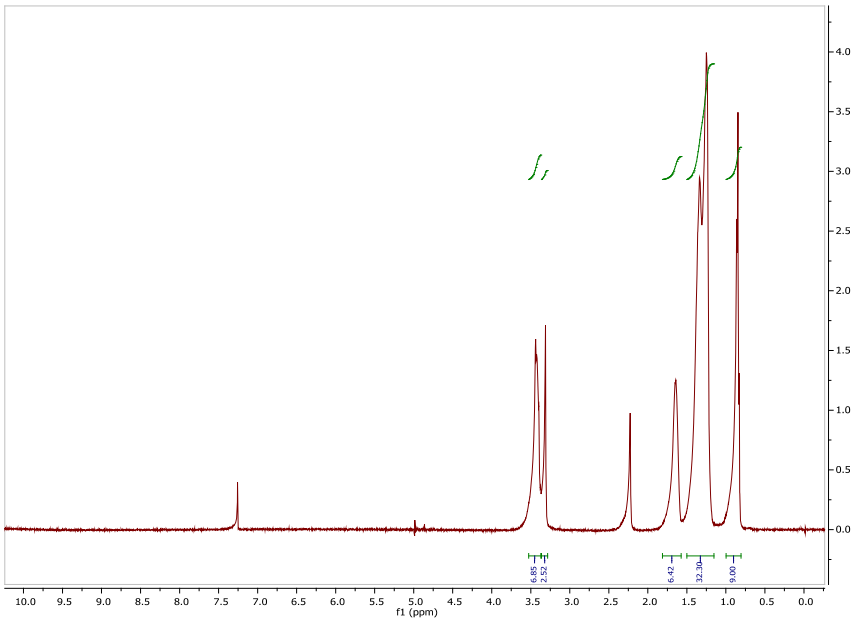


Figura 5.3. Spettro ^{1}H NMR ($CDCl_3$; 400 MHz) del tri-*n*-ottilmetilammonio cloruro $[N_{8881}]Cl$, **LI2**

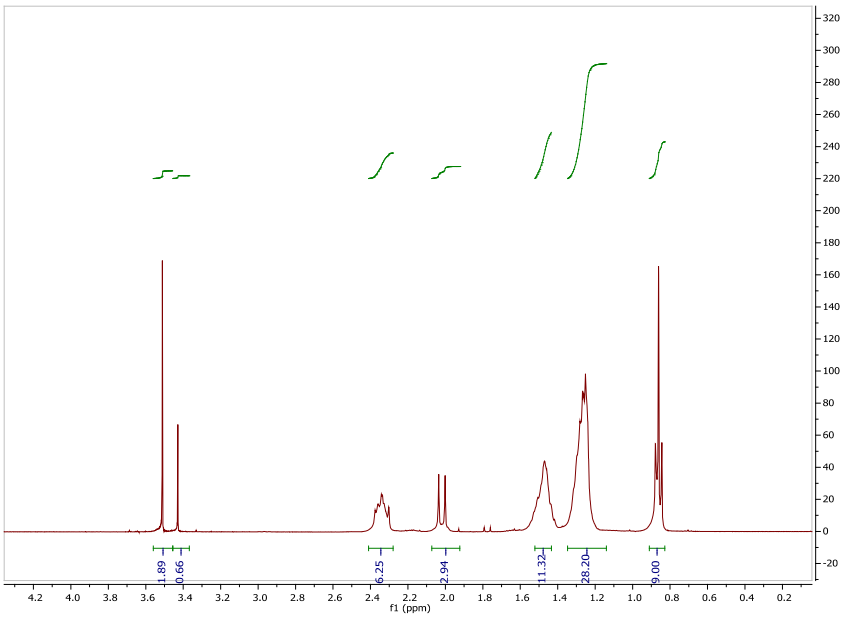


Figura 5.4 Spettro ^{1}H NMR ($CDCl_3$; 400 MHz) del tri-*n*-ottilmetilfosfonio metilcarbonato $[P_{8881}][CH_3OCOO]$, **LI5**

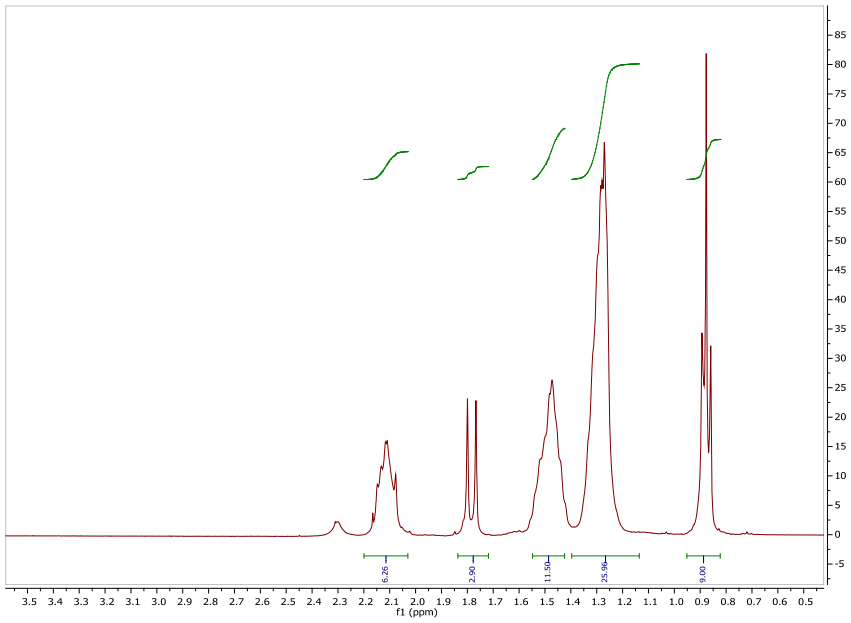


Figura 5.5 ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) spettro del tri-*n*-ottilmetilfosfonio bistriflimide [P_{8881}][NTf_2], **LI3**

5.2 Spettri di massa

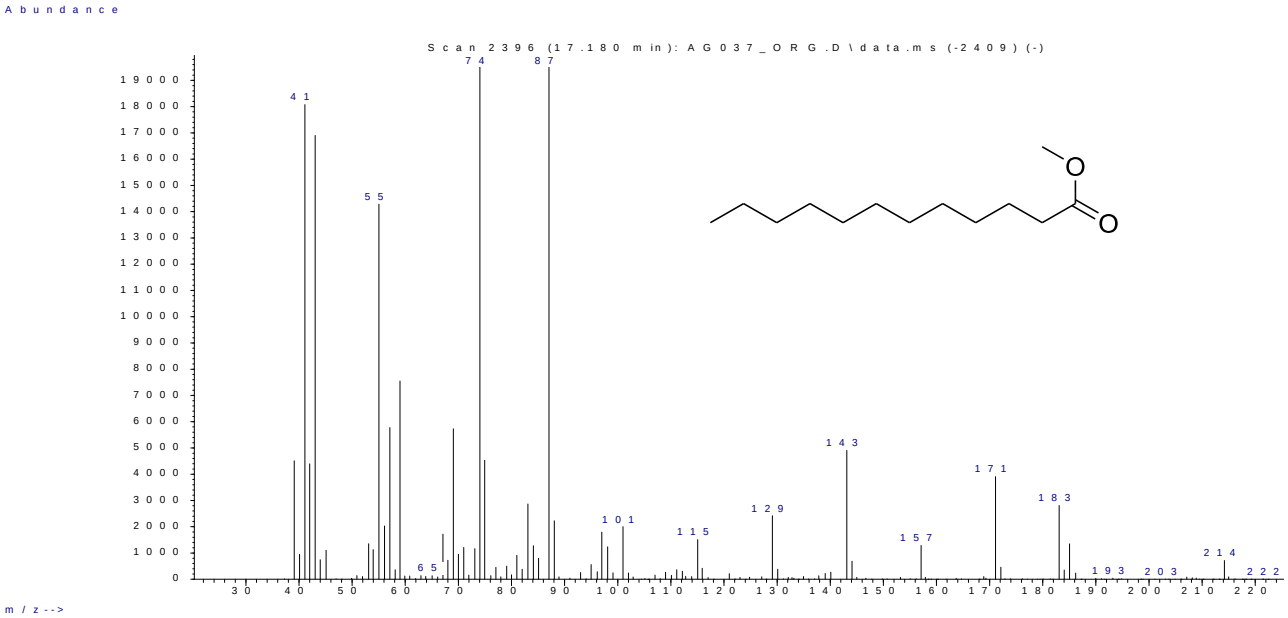


Figura 5.6 Spettro di massa del metil laurato determinato in tracce (1%) nella miscela di fine reazione condotta nelle seguenti condizioni: 150 °C, 50 atm, 16 h, acido laurico (7.875 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru= 7.92), isottano (4.4 mL)

Metil laurato: $C_{13}H_{26}O_2$. GC-MS (intensità relativa,70 eV) m/z: 214($[M]^+$, 2%), 143 (11), 87 (56), 74 (100), 69 (13), 59 (17), 57 (13), 55 (32), 43 (38), 42 (10), 41 (41), 39 (10).

5.3 Selezione di immagini TEM e SEM di depositi metallici

CAMPIONE A

Condizioni di deposito: 150 °C, 50 atm, 16 h, acido acetico (7.875 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru= 7.92), isottano (4.4 mL)

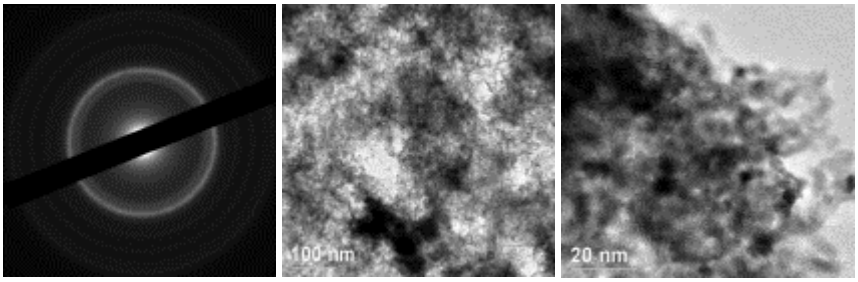


Figura 5.7. Immagine TEM da sinistra verso destra: (a) SAED a 30.000 ingrandimenti; (b) 30.000 ingrandimenti); (c) 200.000 ingrandimenti

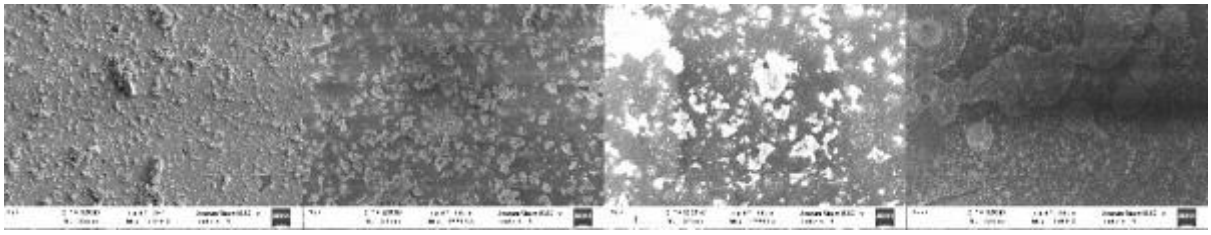


Figura 5.8 Immagini SEM da sinistra verso destra: (a) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.5 mm; (b) In Lens; EHT: 2.5 kV; WD: 3.1 mm; (c) In Lens; EHT: 10 kV; WD: 3.2 mm; (d) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD:3.1 mm

CAMPIONE B

Condizioni di deposito: 150 °C, 50 atm, 16 h, acido levulinico (7.875 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru =7.92), isottano (4.4 mL)

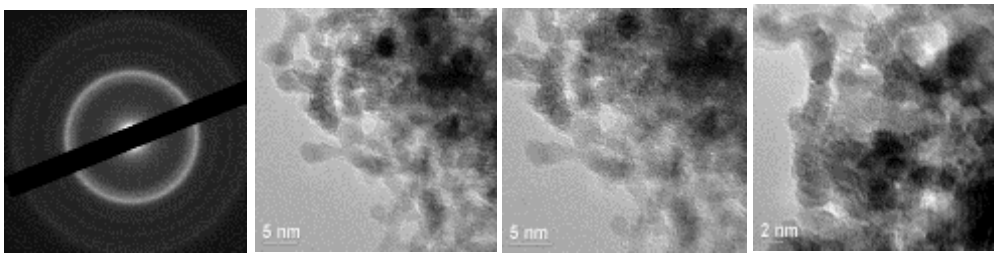


Figura 5.9. Immagini TEM da sinistra verso destra: (a) SAED a 30.0000 ingrandimenti; (b) 400.000 ingrandimenti; (c) 500.000 ingrandimenti; (d) 800.000 ingrandimenti

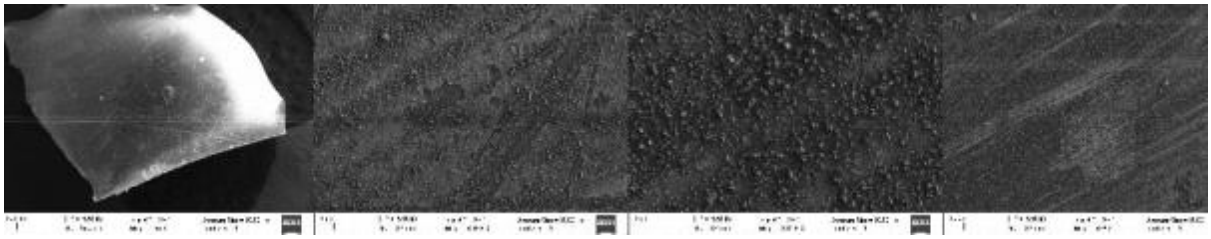


Figura 5.10. Immagini SEM da sinistra verso destra: (a) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 19.0 mm; (b) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.4 mm; (c) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.4 mm; (d) SE2; EHT: 5.50 kV; WD:8.4 mm

CAMPIONE C

Condizioni di deposito: 150 °C, 50 atm, 16 h, acido formico (7.875 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru = 7.92), isottano (4.4 mL)

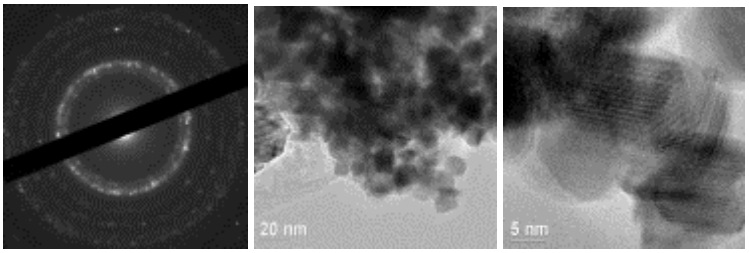


Figura 5.11. Immagini TEM da sinistra verso destra: (a) SAED a 30.000 ingrandimenti; (b) 100.000 ingrandimenti; (c) 500.000 ingrandimenti

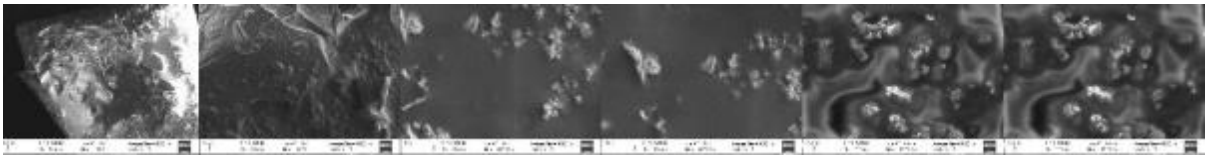


Figura 5.12. Immagini SEM da sinistra verso destra: (a) SE2; EHT: 3.00 kV; WD: 18.9 mm; (b) SE2; EHT: 3.00 kV; WD: 8.3 mm; (c) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.3 mm; (d) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.3 mm; (d) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 2.2 mm; (e) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 2.2 mm

CAMPIONE D

Condizioni di deposito: 150 °C, 50 atm, 16 h, acido piruvico (7.875 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru = 7.92), isottano (4.4 mL)

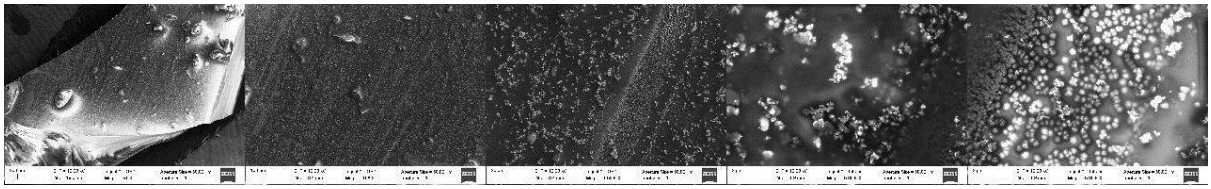


Figura 5.13 Immagini SEM da sinistra verso destra: (a) SE2; EHT: 10.00 kV; WD: 19.0 mm; (b) SE2; EHT: 10.00 kV; WD: 8.4 mm; (c) SE2; EHT: 10.00 kV; WD: 8.4 mm; (d) In Lens; EHT: 10.00 kV; WD: 1.9 mm; (e) In Lens; EHT: 10.00 kV; WD: 1.9 mm

CAMPIONE E

Condizioni di deposito: 150 °C, 50 atm, 16 h, acido acetico (7.875 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru = 7.92), senza isottano

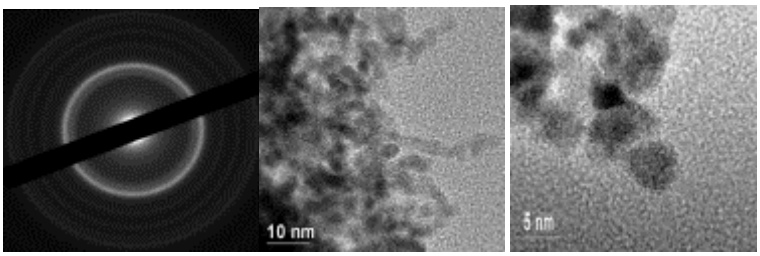


Figura 5.14 Immagini TEM da sinistra verso destra: (a) SAED a 30.000 ingrandimenti; (b) 30.000 ingrandimenti; (c) 500.000 ingrandimenti

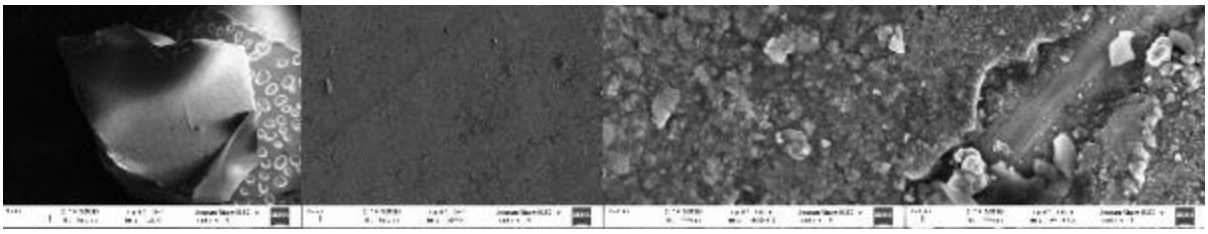


Figura 5.15 Immagini SEM da sinistra verso destra: (a) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 19.0 mm; (b) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 19.0 mm; (c) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 2.0 mm; (d) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD:2.0 mm

CAMPIONE F

Condizioni di deposito: 150 °C, 50 atm, 4 h, acido acetico (7.875 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru = 7.92), senza isottano

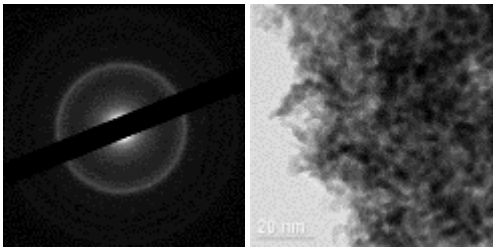


Figura 5.16 Immagini TEM da sinistra verso destra: (a) SAED a 30.000 ingrandimenti; (b) 200.000 ingrandimenti

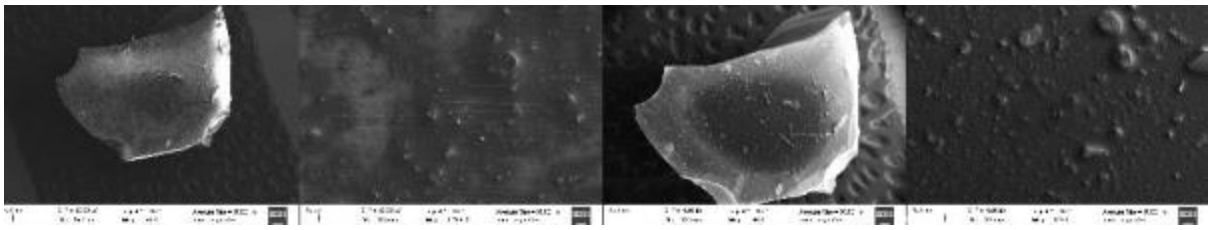


Figura 5.17 Immagini SEM: (a) SE2; EHT: 10 kV; WD: 19.7 mm; (b) SE2; EHT: 10 kV; WD: 8.3 mm; (c) SE2; EHT: 5.00 kV; WD: 8.4 mm; (d) SE2; EHT: 5.00 kV; WD: 8.4 mm

CAMPIONE G

Condizioni di deposito: 150 °C, 50 atm, 16 h, acido acetico (1.968 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[N_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru= 7.92), isottano (4.4 mL)

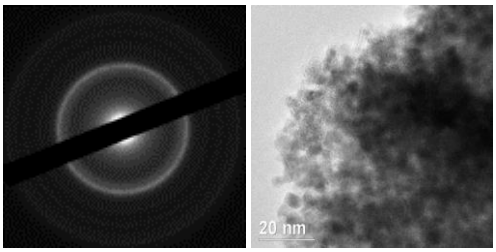


Figura 5.18 Immagini TEM da sinistra verso destra: (a) SAED a 30.000 ingrandimenti; (b) 200.000 ingrandimenti

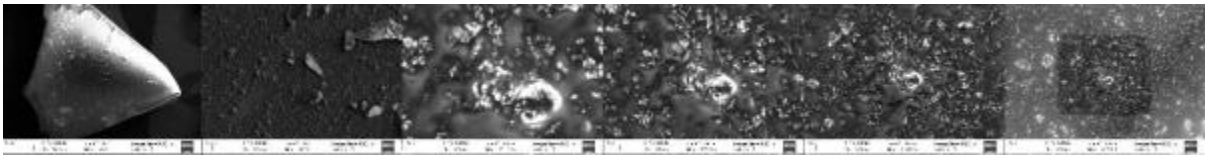


Figura 5.19 Immagini SEM da sinistra verso destra: (a) SE2; EHT: 5,50 kV; WD: 19.4 mm; (b) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.4 mm; (c) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 3.6 mm; (d) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 3.6 mm; (e) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 3.6 mm; (f) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 3.6 mm

CAMPIONE H

Condizioni di deposito: 150 °C, 50 atm, 16 h, acido acetico (7.875mmol), $RuCl_3$·(0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[P_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru= 7.92), isottano (4.4 mL)

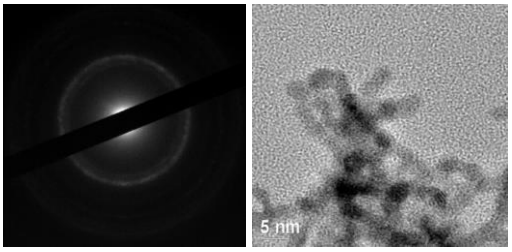


Figura 5.20 Immagini TEM da sinistra verso destra: (a) SAED a 60.000 ingrandimenti; (b) 400.000 ingrandimenti

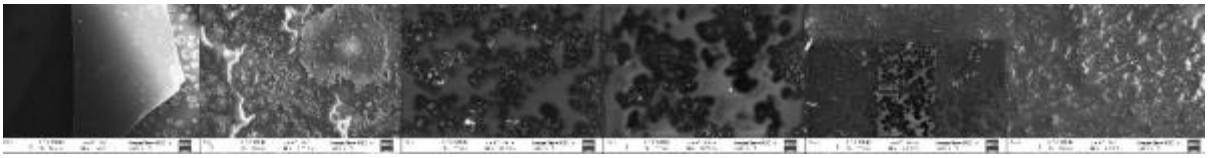


Figura 5.21 Immagini SEM da sinistra verso destra: (a) SE2; EHT: 5,50 kV; WD: 19.0 mm; (b) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.3 mm; (c) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 2.2 mm; (d) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 2.2 mm; (e) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 2.2 mm; (f) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.5 mm

CAMPIONE I

Condizioni di deposito: 150 °C, 50 atm, 16 h, acido acetico (7.875mmol), $RuCl_3$·(0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[P_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru = 7.92), senza isottano

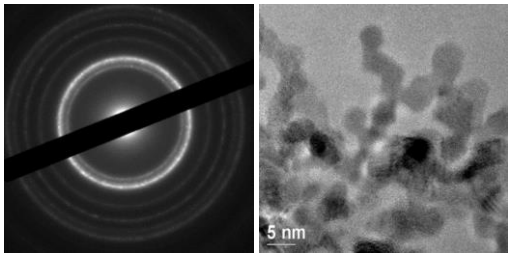


Figura 5.22 Immagini TEM da sinistra verso destra: (a) SAED a 30.000 ingrandimenti; (b) 400.000 ingrandimenti

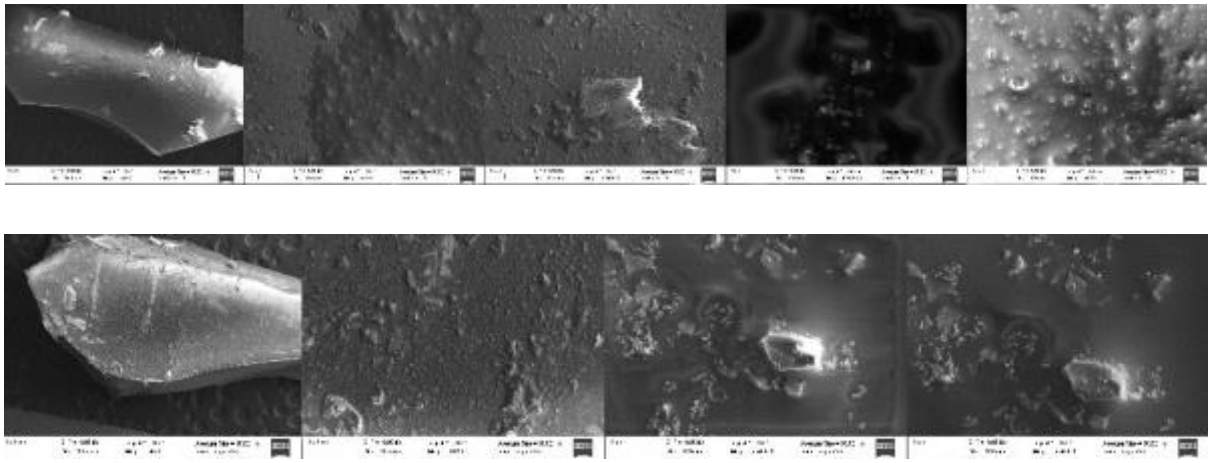


Figura 5.23 Immagini SEM da sinistra verso destra: deposito grigio metallico (sopra). (a) SE2; EHT: 5,50 kV; WD: 18.3 mm; (b)SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.5 mm; (c)SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.7 mm; (d)In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 1.9 mm; (e) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 1.9 mm. Deposito grigio scuro (sotto). (a) SE2; EHT: 9.00 kV; WD: 14.0 mm; (b) SE2; EHT: 9.00 kV; WD: 6.7 mm; (c) SE2; EHT: 9.00 kV; WD: 6.9 mm; (d) SE2; EHT: 9.00 kV; WD: 6.9 mm

CAMPIONE L

Condizioni di deposito: 150 °C, 50 atm, 4 h, acido acetico (7.875 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[P_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru = 7.92), isottano (4.4 mL)

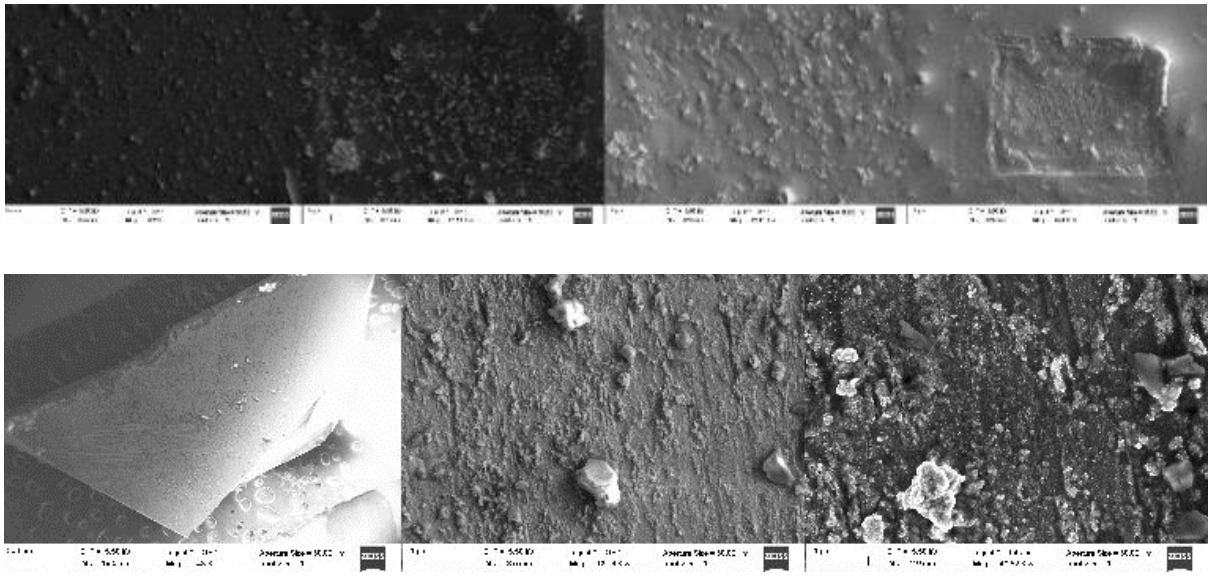


Figura 5.24 Immagini SEM da sinistra verso destra: deposito grigio metallico (sopra). (a) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.5 mm; (b) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.4 mm; (c) SE2; EHT: 3.00 kV; WD: 8.6 mm; (d) SE2; EHT: 3.00 kV; WD: 8.6 mm. Deposito grigio scuro (sotto). (a) SE2; EHT: 5,50 kV; WD: 19.5 mm; (b) SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.5 mm; (c) In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 2.0 mm

CAMPIONE M

Condizioni di deposito: 150 °C, 50 atm, 16 h, acido acetico (1.968 mmol), $RuCl_3$ 0.097 mmol (), acqua (4.4 mL), $[P_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru= 7.92), isottano (4.4 mL)

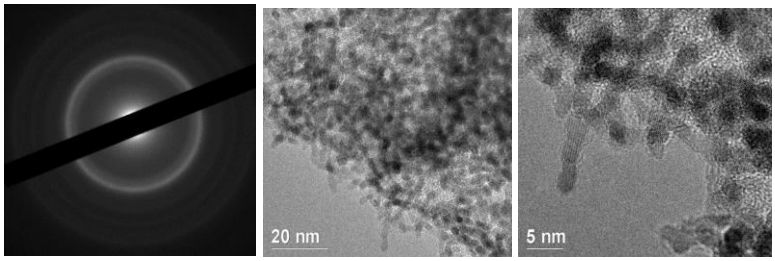


Figura 5.25 Immagini TEM da sinistra verso destra: (a) SAED a 30.000 ingrandimento; (b) 200.000 ingrandimenti; (c) 500.000 ingrandimenti

Figura 5.26 Immagini SEM da sinistra verso destra: (a) SE2; EHT: 10.00 kV; WD: 24.8 mm; (b) SE2; EHT: 8.00 kV; WD: 9.9 mm; (c) In Lens; EHT: 5.00 kV; WD: 1.6 mm; (d) In Lens; EHT: 5.00 kV; WD: 1.6 mm; (e) In Lens; EHT: 10.00 kV; WD: 1.6 mm

CAMPIONE N

Condizioni di deposito: 150 °C, 6 atm, 16 h, acido acetico (7.875 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[P_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru= 7.92),senza isottano

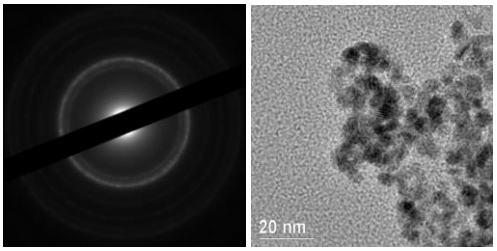


Figura 5.27 Immagini TEM da sinistra verso destra: (a)SAED a 30.000 ingrandimenti; (b)200.000 ingrandimenti

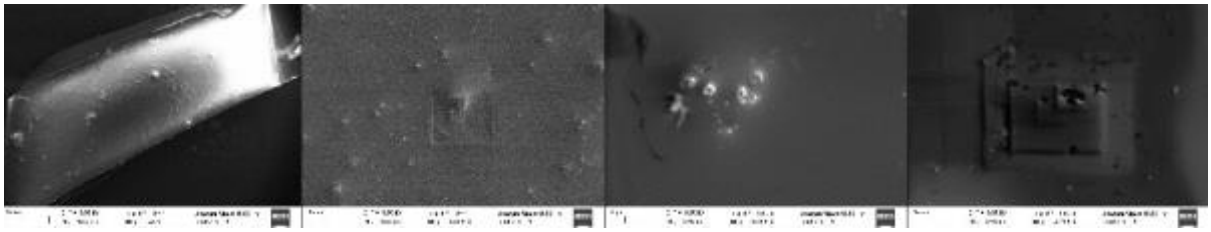


Figura 5.28 Immagini SEM da sinistra verso destra: (a)SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 19.5 mm; (b)SE2; EHT: 5.50 kV; WD: 8.5 mm; (c)In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 3.6 mm; (d)In Lens; EHT: 5.50 kV; WD: 3.6 mm

CAMPIONE O

Condizioni di deposito: 150 °C, 25 atm, 4 h, acido acetico (7.875 mmol), $RuCl_3$ (0.097 mmol), acqua (4.4 mL), $[P_{8881}][NTf_2]$ (rapporto molare LI/Ru= 7.92), isottano (4.4 mL)

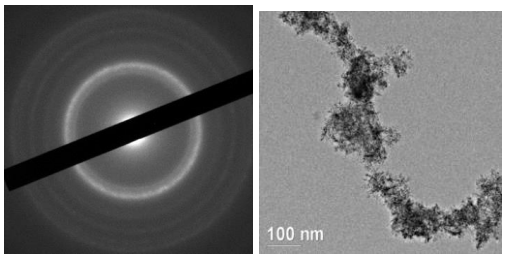


Figura 5.29 Immagini TEM da sinistra verso destra: (a)SAED a 30.000 ingrandimenti; (b)25.000 ingrandimenti

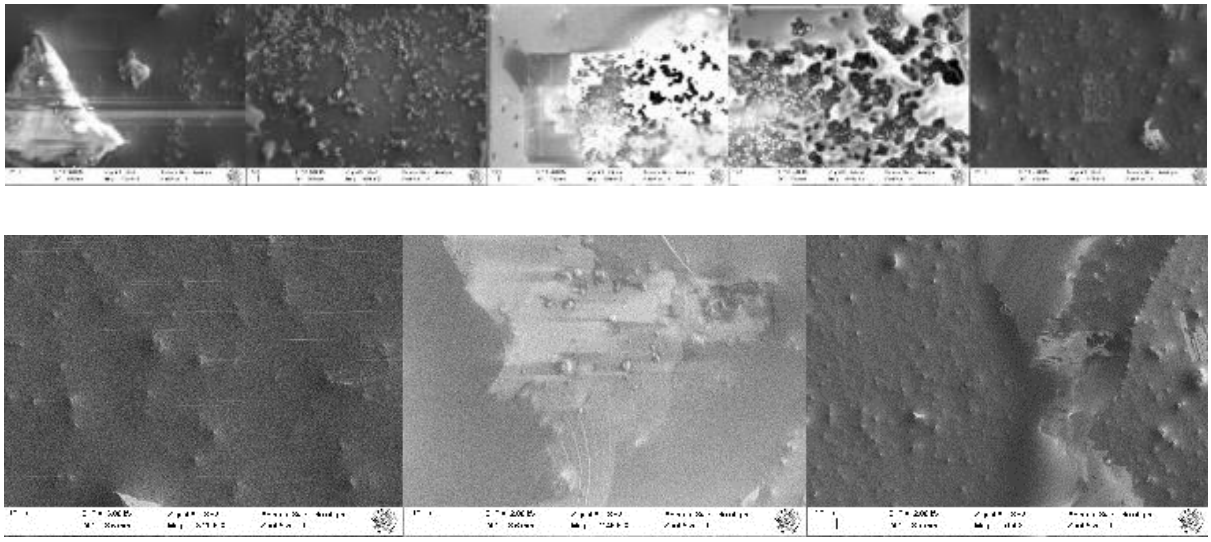


Figura 5.30 Immagini SEM da sinistra verso destra: deposito grigio metallico (sopra). (a) SE2; EHT: 9.00 kV; WD: 8.8 mm; (b) SE2; EHT: 9.00 kV; WD: 8.8 mm; (c) In Lens; EHT: 2.00 kV; WD: 2.4 mm; (d) In Lens; EHT: 4.00 kV; WD: 2.3 mm; (e) SE2; EHT: 4.00 kV; WD: 7.3 mm. Deposito grigio scuro (sotto). (a) SE2; EHT: 3.00 kV; WD: 8.5 mm; (b) SE2; EHT: 2.00 kV; WD: 8.6 mm; (c) SE2; EHT: 2.80 kV; WD: 8.7 mm

Le distribuzioni dimensionali delle Ru-NPs (riportate negli istogrammi di Figura 5.31) sono state calcolate misurando, dagli ingrandimenti TEM, il diametro di minimo 20 particelle per ciascun campione indagato.

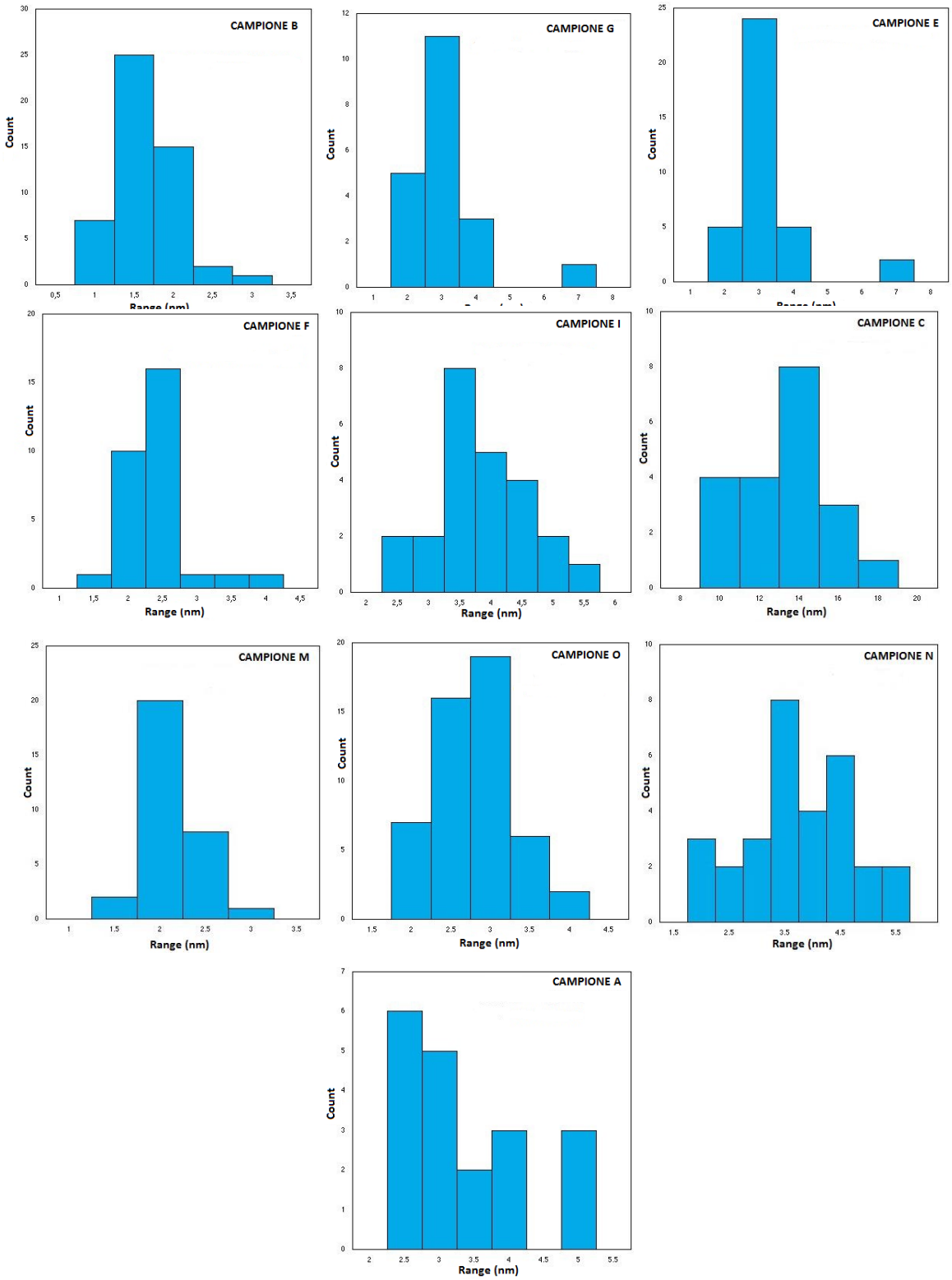


Figura 5.31 Istogrammi delle distribuzioni dimensionali medie delle Ru-NPs

6 Riferimenti

[1] Baumeister, W.P. In *Optical Coating Technology*, SPIE Press, USA **2004**

[2] Mattox, D. M. In *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, William Andrew-Elsevier, USA **2010**

[3] Macleod, H.A. In *Thin-Film Optical Filters*, Taylor & Francis, UK **2001**

[4] Raniero, W.; Campostrini, M.; Maggioni G.;Della Mea, G.; Quaranta, A., *Appl. Surf. Sci.* **2014,** *308*, 170-175.

[5] Si-Yeol, J.;Sung-Man, L.*, J. Mater. Sci.-Mater. El.* **1996,** 7, 271-278.

[6] Nicolet, M., *Thin.Solid. Films.* **1978,** 52, 415-443.

[7] Kohna, A.; Eizenberga, M.; Shacham-Diamandb, Y.; Israelb, B.; Sverdlovb, Y., *Microelectron. Eng.* **2001,** 55, 297-303.

[8] Berkowitz, A.E.; Takano, K., *J. Magn. Magn. Mater.* **1999,** 200, 552-570.

[9] Barmak, K.; Coffey, K. In *Metallic films for electronic, optical and magnetic applications*, Woodhead Publishing Limited, UK **2014**

[10] Nogues, J.; Schuller; I.K.*, J. Magn. Magn. Mater.* **1999,** 192, 203-232.

[11] Wisitsoraat, A.; Tuantranont, A.; Thanachayanont, C.; Patthanasettaku, V.; Singjai, P., *J. Electroceram*. **2006,** 17, 45-49.

[12] Ma, A. M.; Gupta, M.; Chowdhury, F.R.; Shen, M.; Bothe, K.; Shankar, K.; Tsui, Y.; Barlage, D.W., *Solid State Electron.* **2012,** 76, 104-108.

[13] Ohring, M. In *Materials Science of Thin Films*, Academic Press, USA **2002**

[14] Hass, D.D.; Groves, J.F.; Wadley, H.N.G., *Surf. Coat. Tech.* **2001,** 146-147, 85-93.

[15]Seshan, K. In *Handbook of thin film deposition processes and techniques,* William Andrew, USA **2002**

[16] Singh, J.; Wolfe, D.E., *J. Mater. Sci.* **2005,** 40, 1-26.

[17] Harsha, K. In *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*, Elsevier, **2007**

[18] Sproul, W.D.; Christie, D.J.; Carter, D.C., *Thin. Solid. Films.* **2005,** 491, 1-17.

[19]Safi, I., *Surf. Coat. Tech.* **2000,** 127, 203-219.

[20] Hubler, G.K., *Mater. Sci. Eng.* **1989,** 181, 192-181.

[21] Hirvonen, J.K.,.*Mater. Sci. Rep.* **1991**, 6, 215-274

[22]Randhawa, H., *Thin. Solid. Films.* **1987,** 167, 175-185.

[23] Randhawa, H.; Johson, P.C., *Surf. Coat. Tech.* **1986,** 31, 303-318.

[24] Franchi, S.; Margadonna, D.; Pelosi, C., *Mater. Chem.* **1979,** 4, 529-548.

[25] HuiWu, Q.; Fortunelli, A.; Granozzi, G., *Int. Rev. Phys. Chem.* **2009,** 28, 517.

[26]Seshan, K. In *Handbook of thin film deposition,* William Andrew, USA **2012**

[27] Pierson, H.O. In *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD),* William Andrew, USA **1999**

[28] Choy, K.L, *Prog. Mater. Sci.* **2003,** 48, 57-170.

[29]Leskela, M.; Ritala, M., *Thin Solid Film* **2002,** 409, 138-146.

[30] Emslie, D.J.H.; Chadha, P.; Price, J.S., *Coordin. Chem. Rev*. **2013,** 257, 3282-3296.

[31]Mallory, O.G.; Hajdu, B.J., In *Electroless Plating: Fundamentals And Applications*, USA **1990**

[32]Raz, O.; Cohn, G.; Freyland, W.; Mann, O.; Ein-Eli, Y., *Electrochim. Acta* **2009,** 54, 6042-6045.

[33]Bomparola, R.; Caporali, S.; Lavacchi, A.; Bardi, U., *Surf. Coat. Tech.* **2007,** 201, 9485-9490.

[34]Jayakumar, M.; Venkatesan, K.A.; Srinivasan, T.G.; Vasudeva, P.R., *Electrochim. Acta.*, **2009,** 54, 6747-6755.

[35]Endres, F.; MacFarlane, D.; Abbott, A., In *Electrodeposition from Ionic Liquids,* WILEY-VCH, **2008**

[36] Abbott, A.P.; Griffith, J.; Nandhra, S.; O'Connor, C.; Postlethwaite, S.;Ryde, K.S:; Smith E., *Surf. Coat. Tech.* **2008,** 202, 2033-2039.

[37] Haerens, K.; Matthijs, E.; Chmielarz, A.; Van der Bruggen, B.; *J. Environ. Manage.* **2009,** 90, 3245-3252.

[38] Xiao, F.; Zhao, F.; Mei, D.; Mo, Z.; Zeng, B., *Biosens. Bioelectron.* **2009,** 24, 3481-3486.

[39] Abdul-Sada, A. K.; Greenway, A. M.; Hitchcock, P. B.; Mohammed, T. J.; Seddon, K. R.; Zora, J. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1753.

[40] Walden, P. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St Petersburg)* **1914**, 1800.

[41] Plechkova, N. V; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123.

[42] Balducci, A.; Bardi, U.; Caporali, S.; Mastragostino, M.; Soavi, F., *Electrochem. Commun.* **2004,** 6, 566-570.

[43] Dupont, J., *Acc. Chem. Res.* **2011,** 11, 1223-1231.

[44] Wasserscheid, P.; Keim, W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000,** 39, 3772-3789.

[45] Seddon, K. R. *J., Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351.

[46] Jork, C.; Kristen, C.; Pieraccini, D.; Stark, A.; Chiappe, C.; Beste, Y.A.; ArltJ, W., *J. Chem. Thermodyn*. **2005,** 37, 537-558.

[47] Seddon, K., *Kinet.* R., *Catal.* **1996**, *37*, 693.

[48] Fannin, A. A.; King, L. A.; Levisky, J. A.; Wilkes, J. S., *J. Phys. Chem*. **1984**, 2609.

[49] Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T. *J., Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1994**, 3405.

[50] Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Ishii K.; Watanabe, M., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 13, 6103-6110.

[51]Jaeger, D. A.; Tucker, C. E., *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1785.

[52] Mallakpour, S.; Dinari, M., In *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*, Springer, Olanda **2012**

[53] Welton, T., *Chem. Rev.* **1999,** 99*,* 2071-2083.

[54] Cole,A.C.; Jensen, J.L.; Ntai, I.; Tran, K.L.T.; Weaver, K.J.; Forbes, D.C.; Davis, J.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002,** 124, 5962-5963.

[55] Fabris, M.; Lucchini, V.; Noè, M.; Perosa, A.; Selva, M., *Chem. Eur. J*. **2009,** 15, 12273 -12282.

[56] Welton, T., *Coord. Chem. Rev*. **2004,** 248, 2459-2477.

[57]Siyutkin, D.E., Kucherenko, A.S.; Zlotin, S.G., In *Ionic Liquid Organocatalysts, in Comprehensive Enantioselective Organocatalysis: Catalysts, Reactions, and Applications*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2013**

[58] Tundo, P.; Perosa, A., *Chem. Soc. Rev*. **2007,** 36, 532-550

[59]Paganelli, S.; Perosa, A.; Selva, M.; *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1858-1862.

[60]Scariot, M.; Silva, O.D.; Scholten, D.J.; Machado, G.; Teixeira, R.S.; Novak, A.M.; Ebeling, G.; Dupont, J., *Angew. Chem.***2008,** 120, 9215-9128.

[61]Vollmer, C.; Redel, E.; Abu-Shandi, K.; Thomann, R.; Manyar, H.; Hardacre, C.; Janiak, C., *Chem. Eur. J.* **2010,** 16, 3849-3858.

[62]Vollmer, C.; Janiak, C., *Coordin. Chem. Rev.* **2011,** 255, 2039-2057.

[63]Dupont, J.; Scholten, J.D., *Chem. Soc. Rev.* **2010,** 39, 1780-1804.

[64]Perosa, A.; Tundo, P.; Selva, M.; Canton, P., *Chem. Commun.***2006,** 4480-4482.

[65]Bozell, J. J.; Moens, L.; Elliott, D. C.; Wang, Y.; Neuenscwander, G. G.; Fitzpatrick, S. W.; Bilski, R. J.; Jarnefeld, J. L., *Resour. Conserv. Recy.* **2000,** *28*, 227-239.

[66]Tundo, P.; Perosa, A. *Chem. Rec.* **2002**, *2*, 13.

[67]Tundo, P.; Selva, M. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 706.

[68] Ono, Y. *Catal. Today.* **1997**, *35*, 15.

[69] Selva, M.; Gottardo, M.; Perosa, A.; *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013,** 1, 180-189.

[70] Adamová, G.; Gardas, R. L.; Nieuwenhuyzen, M.; Puga, A. V.; Rebelo, L. P. N.; Robertson, A. J.; Seddon, K. R., *Dalton. Trans*. **2012,** 41, 8316-8332.

[71] Cole, A.C.; Jensen, J.L.; Ntai, J.; Tran, K.L.T.; Weaver, K.J.; Forbes, D.C.; Davis, J.H., *J. Am. Chem. Soc.* **2002,** 124, 5962-5963.

[72] Richter, K.; Birkner, A.; Mudring, A.V., *Angew. Chem. Int. Edit*. **2010,** 49, 2431-2435.

[73] Zhuravlev, L.T., *Langmuir* **1987**, 3, 316-318.

[74] Wade, S.A.; Wallbrink, C.D.; McAdam, G.; Galea, S.; Hinton, B.R.W., Jones, R., *Sensors. Actuator*. **2008**, B 131, 602-608.

[75] Paul, A. In *Chemistry of Glasses*, 2nd Ed., Chapman & Hall, New York, **1990**

[76] Valkenberg, M.H.; deCastro, C.; Hölderich, W.F., *Green. Chem.* **2002**, 4, 88-93.

[77] Fukushima, T.; Aida, T., *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5048-5058.

[78] Nianqiang, W.; Fu, L.; Su, M.; Aslam, M.; Chun Wong, K.; Dravid, V.P., *Nano Lett*. **2004**, 4, 383-386.

[79] Primo, A.; Garcià, H. In *Catalysis by Nanoparticles*, Newnes, **2013**