



Federico Barbon^{a,b}, Giulia Bragaglia^{a,b}, Marina Franca^{a,b},
Francesco Lambert^{a,b,c}, Chiara Mazzariol^{a,b}, Pietro Ostellari^{a,b},
Francesca Tajolj^{a,b}, Susanna Tinello^{a,b}, Silvia Gross^{a,b,c}

^aDipartimento di Scienze Chimiche

Università degli Studi di Padova

^bINSTM, Consorzio Interuniversitario per la Scienza e Tecnologia dei Materiali, Firenze

^cCentro Interdipartimentale "Levi Cases"

Università degli Studi di Padova

silvia.gross@unipd.it

SINTESI SOSTENIBILI DI MATERIALI INORGANICI A BASSA TEMPERATURA

La sintesi moderna di materiali inorganici nanostrutturati si sta sempre più allineando ai paradigmi della chimica verde, anche per prospettare un reale ed effettivo utilizzo di questi materiali a livello industriale. Catalisi eterogenea, conversione ed immagazzinamento di energia richiedono procedure sintetiche riproducibili, economiche, scalabili, sostenibili. Nel nostro gruppo di chimica umida e colloidali ("Wet Chemistry and Colloids Group") all'Università di Padova abbiamo sviluppato vari metodi da soluzione a basso impatto e bassa temperatura.

Introduzione

Celle a combustibile, fotovoltaico inorganico, catodi per le batterie per la mobilità elettrica, catalisi eterogenea [1], elettronica, ottica, fotonica sono tutte tecnologie abilitanti e strategiche per l'Unione Europea [2] che richiedono materiali funzionali a base inorganica con prestazioni elevate, alte stabilità termica, meccanica, chimica, e che siano possibilmente a basso costo e basati su elementi abbondanti (*earth-abundant*). L'utilizzo di approcci che prevedano condizioni blande di reazione in termini di temperatura e pressione è un ulteriore elemento di scelta per sintesi da scalare a livello industriale, e, in questo contesto, il ricorso a sintesi basate su soluzione è favorito rispetto a sintesi in stato solido. La letteratura scientifica riporta moltissime e variegate procedure sintetiche basate su chimica da soluzione/sospensione (*wet-chemistry*) [3] per la sintesi ecosostenibile di materiali inorganici nanostrutturati [4-6], ma per uno sviluppo realmente industriale di tali materiali è necessario anche contemplare ulteriori "requisiti" sintetici, ovvero:

i. semplicità di implementazione su scala industriale;

- ii. utilizzo di solventi e reagenti abbondanti e non tossici o pericolosi;
- iii. minimizzazione del consumo energetico e della produzione di scarti o sottoprodotti;
- iv. alte rese;
- v. possibilità di controllare struttura cristallina (*i.e.* tipologia di polimorfo), composizione/stechiometria (*e.g.* in caso di materiali drogati).

La scalabilità è una caratteristica che prevede il progressivo aumento del volume di reazione, con conseguente aumento della produzione finale di materiale, ma la relazione tra la scala di laboratorio e quella industriale non è sempre lineare. All'aumentare del volume di reazione, infatti, variano i fenomeni di trasferimenti di massa, di calore, di crescita dei cristalli, ecc., che possono modificare in modo significativo le proprietà finali del materiale.

In questo contesto, nel nostro gruppo di ricerca presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova [7], abbiamo sviluppato, negli ultimi 10 anni, un articolato protocollo di diverse procedure a bassa temperatura ($T < 200$ °C) per la sintesi controllata di varie tipologie di ossidi, solfuri, alogenuri metallici (anche drogati con vari ioni) e di nanoparticelle



	Composto	Approccio sintetico	Temperatura	Applicazione
Ossidi metallici	MFe ₂ O ₄ (M=Zn, Co, Ni, Mn, Ca, Li)	idrotermale	135 °C	proprietà magnetiche e catalitiche
	MFe ₂ O ₄ (M=Zn, Co, Ni, Mn, Fe)	idrotermale + miniemulsione	180 °C	ossidazione di stirene
	CuMnO ₂	idrotermale	150 °C	nessuna proprietà testata
	ZnO: M (M=Co, Mn, Er, Eu)	miniemulsione	RT	bioimaging ottico
	ZnO	idrotermale	135 °C	sensori (H ₂ S)
	ZnO	nucleazione e crescita	RT	-
	ZnO	biogenica	< 100 °C	proprietà antimicrobiche
	MoO ₃	miniemulsione	RT	-
	CeO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃	idrotermale	RT	supporto per catalizzatori
	Au/TiO ₂	miniemulsione	RT	ossidazione di propanolo
CaMoO ₄	miniemulsione, microfluidica	RT	uso come fosfori	
Solfuri metallici	ZnS	miniemulsione	RT	fotocatalisi
	ZnS, CuS, PbS	precipitazione a bassa temp.	0 °C	fotocatalisi
	Ag ₂ S	idrotermale	135 °C	fotocatalisi
	ZnS	idrotermale	135 °C	fotocatalisi
	ZnS: M (M=Er, Eu, Sm, Tb)	microfluidica	RT	fotocatalisi/bioimaging ottico
	CuS	nucleazione e crescita	RT	elettroluminescenza
Alogenuri e metalli/leghe	CaF ₂ : M (M=Gd, Sm, Tb)	miniemulsione	RT	bioimaging ottico
	NaYF ₄ : M (M=Yb, Er)	idrotermale	150 °C	up-conversion
	Pt, Pd, Pt/Pd	idrotermale	150 °C	catalisi di abbattimento di gas di scarico
	Pt, Pd, Pt/Pd	microfluidica	RT	catalisi di abbattimento di gas di scarico
	Pt, Pd, Pt/Pd	poliolica	200 °C	catalisi di abbattimento di gas di scarico
	Au, Ag	biogenica	RT	proprietà antimicrobiche

Tab. 1 - Tipologia di materiali inorganici sintetizzati, approccio e temperatura di sintesi, e loro possibili applicazioni

metalliche e in lega (Tab. 1), tutti in fase cristallina. Tra queste sintesi non contempliamo, visto il rilevante utilizzo di solventi organici, un approccio ampiamente utilizzato dal gruppo, e qui di seguito concisamente descritto, ovvero quello basato su uso delle micro- (mE) e miniemulsioni (ME), mediante le quali la sintesi viene confinata all'interno di gocce disperse che agiscono da *nanoreattore* (mE: 5-50 nm; ME: 30-300 nm). Il confinamento delle reazioni all'interno delle gocce delle mE e ME rende tali approcci particolarmente interessanti per conseguire controllo dimensionale, morfologico e composizionale dei sistemi inorganici sintetizzati. Inoltre, tale confinamento spaziale può influenzare i processi di cristallizzazione, permettendo di ottenere a temperatura ambiente la formazione di fasi cristalline normalmente ottenute a temperature

maggiori. Il metodo delle ME è stato studiato da Landfester [8], da Muñoz-Espì [9] e dal nostro gruppo di ricerca [7] per la sintesi di ossidi [10-15], solfuri [16-19], alogenuri [20], idrossidi [21], anche drogati [11, 16, 20, 21], per potenziali applicazioni nel campo del *bioimaging* ottico e della catalisi. Poiché i precursori di materiali inorganici sono tipicamente sali solubili in soluzione acquosa, le sintesi inorganiche vengono effettuate in emulsioni inverse (acqua in olio), con un eccesso di solvente organico apolare rispetto all'acqua (e.g. 3:1 o 4:1 peso/peso). Per tale motivo, tali approcci sintetici, pur essendo metodi non convenzionali che permettono di ottenere materiali cristallini con proprietà controllate a bassa temperatura, non risultano essere sostenibili e non verranno ulteriormente trattati. Maggiori informazioni in *review* più dettagliate [4, 5].

Approcci sintetici e metodologici utilizzati ed ottimizzati dal gruppo

Sintesi idrotermale subcritica

La sintesi idrotermale, così chiamata per il ruolo dell'acqua nei processi geologici di cristallizzazione all'interno della crosta terrestre, ha visto negli ultimi due decenni un crescente interesse come alternativa a bassa temperatura per la sintesi di materiali inorganici [4, 5]. Utilizzata a fini scientifici dalla metà del secolo scorso, è definita come una reazione eterogenea in ambiente acquoso a temperatura oltre il punto di ebollizione e a pressione maggiore di 1 atm [6]. Sebbene sia possibile lavorare anche in condizioni supercritiche, in questo contributo verranno unicamente considerate condizioni di temperatura e pressione sotto il punto critico dell'acqua. Per effettuare una sintesi idrotermale, si utilizzano dispositivi che consentano un controllo indipendente di temperatura e pressione (autoclavi) oppure reattori in cui la temperatura impostata ed il grado di riempimento del contenitore in teflon (*liner*) inserito in una camicia di acciaio a chiusura ermetica, determinano una pressione autogena (in Fig. 1 [22] è possibile osservare degli esempi di bombe idrotermali).

La configurazione così impostata permette di mantenere la fase liquida in equilibrio con la fase gas anche a temperature superiori a 100 °C grazie alla variazione simultanea di temperatura e pressione. Il solvente svolge un ruolo fondamentale in questo approccio in quanto, per via dell'innalzamento contestuale di pressione e temperatura, variano in modo rilevante proprietà quali costante dielettrica, prodotto ionico, densità, viscosità, rendendo così



Fig. 1 - Bombe idrotermali (<https://www.parrinst.com/products/sample-preparation/acid-digestion/>)

possibili processi di solubilizzazione e fenomeni di cristallizzazione in condizioni differenti rispetto a quelli di pressione e temperatura standard.

Come menzionato, di particolare interesse per il loro intrinseco basso impatto ambientale sono le sintesi subcritiche, condotte anche a temperature inferiori a 200 °C e con tempi di reazione e cristallizzazione del prodotto molto limitati (fino ad un'ora per alcuni sistemi) [23, 24], come evidenzia la sintesi di varie ferriti ternarie e quaternarie ($M'M''Fe_2O_4$, $M' = Zn, Mn, Co, Ni$; $M'' = Zn, Co$). Queste sono state ottimizzate dal gruppo di ricerca e hanno fornito materiali cristallini a bassa temperatura e con eccellente controllo della stechiometria [23-27]. Tale metodologia di sintesi è stata poi implementata anche per la preparazione di manganiti [28]. Queste caratteristiche, che portano ad un netto risparmio di energia rispetto alle classiche sintesi a stato solido, insieme all'utilizzo di acqua come solvente e alle alte rese tipicamente ottenute, rendono la sintesi idrotermale una sintesi sostenibile e in linea con i principi della "chimica verde" senza compromissione delle caratteristiche del prodotto finale. Analoghi processi sono stati sviluppati dal gruppo per preparare altri ossidi metallici [29], solfuri [17] e alogenuri [30].

La preparazione di sistemi cristallini tramite sintesi idrotermale risulta estremamente versatile, sia dal punto di vista della natura del materiale (utilizzato per la sintesi di ossidi, fosfati, solfuri, alogenuri, metalli) che del controllo puntuale delle proprietà morfologiche e strutturali. Quest'ultimo punto è di rilevanza fondamentale per diversi tipi di applicazioni ed un esempio paradigmatico è l'ossido di cerio (CeO_2) nanostrutturato [31], in cui la forma (che determina i piani cristallini esposti) ha conseguenze rilevanti, per esempio, nella reazione di catalisi eterogenea alla base dell'abbattimento dei gas di scarico degli autoveicoli. Tramite la sintesi idrotermale è possibile ottenere la cristallizzazione di varie morfologie anisotropiche e non (cubi, bastoncini, ottaedri) e conseguire un controllo sia sulla dimensione (da pochi nanometri fino al micron) sia sulla distribuzione dimensionale e quindi sull'area superficiale specifica. Ciò è possibile tramite l'utilizzo di tensioattivi, agenti direzionali o contro-ioni che orientano la direzione di crescita del cristallo [32, 33].





La sintesi idrotermale si afferma quindi come un metodo sostenibile, versatile, efficiente e facilmente implementabile, permettendo di ottenere materiali cristallini a bassa temperatura e in tempi relativamente brevi (1-72 ore), con rilevante risparmio energetico.

Sintesi microfluidica

L'utilizzo di approcci in flusso per la sintesi di sistemi inorganici e, in particolare, della sintesi microfluidica è un rilevante progresso in ambito di sintesi sostenibili da quando nel 2002 DeMello *et al.* [34] hanno pubblicato il primo lavoro relativo alla sintesi microfluidica di solfuro di cadmio. Considerata l'esigenza crescente di ottimizzare vie sintetiche alternative che prevedano condizioni di reazione sostenibili, in termini di utilizzo di solventi, temperature utilizzate e consumo di materie prime, la microfluidica coniuga gli aspetti ambientali con l'efficienza della sintesi, anche in termini di controllo delle caratteristiche del materiale finale (cristallinità, stechiometria, dimensioni, distribuzione dimensionale, forma) [34-39].

In una sintesi in flusso continuo i reagenti vengono pompati in reattori tubulari di diametro variabile tra le frazioni di mm ed il millimetro, si mescolano in appositi *mixer* e il prodotto viene raccolto all'uscita dal reattore in continuo [38, 39]. La sintesi microfluidica ne è un caso particolare, in cui la reazione viene condotta in canali per i quali il numero di Reynolds associato al flusso sia inferiore a 250 [39], assicurando un regime di flusso laminare, che permette lo scorrimento parallelo dei fluidi, evitando fenomeni di rimescolamento all'indietro (*back mixing*), e favorendo una miscelazione efficace e priva di gradienti dei reagenti per diffusione attraverso l'interfaccia tra i liquidi [39]. Il controllo sul trasferimento di calore e di massa di un reattore microfluidico permette di separare temporalmente, e spazialmente, le fasi di nucleazione e crescita delle particelle, consentendo quindi la sintesi di particelle inorganiche con elevato controllo dimensionale, senza l'utilizzo di additivi e/o tensioattivi [35, 36, 40].

In questo contesto, l'attività del nostro gruppo di ricerca si è concentrata dapprima sulla sintesi microfluidica di nanoparticelle di solfuro di zinco, puro e drogato, per possibili applicazioni nel bioimaging ottico [35, 36], e, in seguito, sulla sintesi di molibdato di calcio (schema del *setup* in Fig. 2) [41].

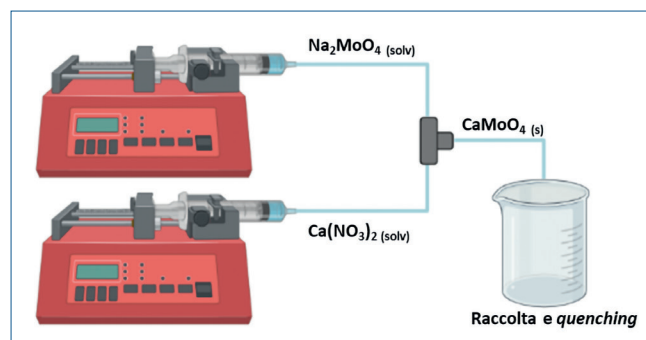


Fig. 2 - Schema del setup microfluidico utilizzato per la sintesi microfluidica di molibdato di calcio

I reattori microfluidici permettono non solo di utilizzare condizioni di reazione blande, ma anche di scalare facilmente i processi attraverso un approccio denominato *numbering up*, ovvero ponendo più microreattori in parallelo, mantenendo le stesse caratteristiche dei prodotti finali [39].

Sintesi biogenica

Negli ultimi anni, sviluppare ed ottimizzare approcci sintetici che rispettino la maggior parte dei principi della *green chemistry* è diventato di fondamentale importanza. In questo contesto si inserisce molto bene la sintesi biogenica, un approccio sintetico che sfrutta la biologia per l'ottenimento di nanomateriali inorganici. Microrganismi, funghi, alghe, enzimi ed estratti di piante, definiti come "agenti biogenici", possono essere, infatti, utilizzati per promuovere la formazione di varie nanoparticelle inorganiche, metalliche e binarie, in maniera più sostenibile rispetto ad approcci sintetici chimici e fisici classici [42, 43]. Nell'ambito della sintesi biogenica, ci sono diversi studi riguardanti soprattutto la sintesi di nanoparticelle metalliche (oro e argento), mediante la riduzione chimica di sali metallici tramite sostanze riducenti presenti nell'agente biogenico. Inoltre, per diversi tipi di ossidi di metalli (e.g. ZnO, Cu_xO, Cu_xS (x=1,2), Fe_xO_y), il cui meccanismo di formazione deve ancora essere chiarito [44], viene ipotizzata un'azione templante ("*scaffolding*") da parte dell'agente biogenico.

Nel nostro gruppo stiamo attualmente investigando la sintesi di microstrutture di ossido di zinco mediata da diverse specie di microalghe (schema riportato in Fig. 3) e la sintesi di nanoparticelle d'argento mediata da estratti di tè. In particolare, le microalghe rive-

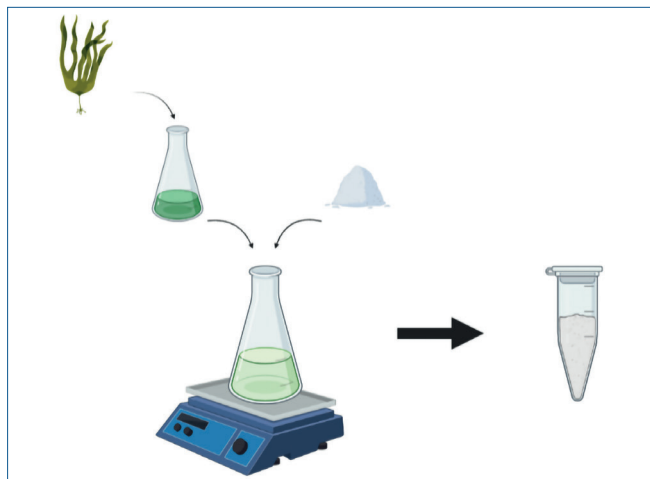


Fig. 3 - Schema della sintesi biogenica assistita da alghe di nanostrutture inorganiche

stono un ruolo importante nella ricerca data la loro ampia gamma di applicazioni nelle biotecnologie, rispondendo ad una prospettiva economica, circolare ed eco-sostenibile [45, 46]. Questo approccio biosintetico sfrutta procedure sostenibili, basate sul non utilizzo di sostanze chimiche tossiche o pericolose, solventi ecocompatibili (acqua), temperatura e pressione ambiente e limitato consumo energetico. Molti aspetti, di natura prevalentemente meccanicistica, devono tuttavia essere ancora chiariti e razionalizzati per poter sfruttare al meglio le potenzialità offerte dalla natura per la biosintesi di nanomateriali con diverse applicazioni in ambito biomedico, antimicrobico, ottico ed elettronico [47].

Deposizione per spray-coating di sospensioni colloidali inorganiche

Le sospensioni ottimizzate con gli approcci precedentemente descritti possono essere utilizzate per la formazione di film sottili inorganici per la fabbricazione di dispositivi finali [48]. Tra le varie tecniche di processamento di film sottili si annoverano *drop casting* [49], *spin coating* [50], *dip coating* [51], Langmuir-Blodgett [52], Doctor-Blade [53], stampa *ink-jet* [54] e *spray coating* [55].

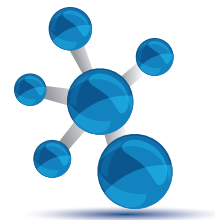
Quest'ultima tecnica possiede elevate potenzialità per lo *scale-up* industriale poiché permette di realizzare film sottili e conformi, con buona riproducibilità, partendo da substrati anche di geometria irregolare, su aree anche molto grandi (m^2) con ridotto consumo di reagenti. In particolare, la qualità del film è correlata alla dimensione della goccia: più piccola è quest'ultima, più elevata sarà la bagnabilità dell'aerosol sulla superficie e migliore sarà la qualità del film ottenuto. Accoppiando un sistema in alta frequenza all'ugello (*spray coating* ultrasonico), è possibile produrre gocce del diametro di qualche micron che, sfruttando un sistema di riscaldamento del campione che consente la rapida evaporazione della goccia trasportata, produce film cristallini di alta qualità. È il caso per esempio dei film di perovskite, un materiale all'avanguardia per la produzione di pannelli fotovoltaici, la cui fabbricazione tramite *spray coating* ha permesso di raggiungere facilmente il 10% di efficienza su celle di 1 cm^2 di area attiva [56]. Allo stesso modo la tecnica è stata adoperata per costruire "vetrate solari" [57], cioè vetri semitrasparenti di Sb_2S_3 in grado di produrre corrente elettrica quando irradiati con efficienze tra il 4% e l'8% al variare dell'illuminazione, garantendo quindi applicabilità anche con tempo nuvoloso. Nel nostro gruppo lo *spray coating* ultrasonico viene attualmente utilizzato per il processamento di strati sottili a base ossidica per dispositivi fotovoltaici (strumento mostrato in Fig. 4).



Fig. 4 - Modello dello *spray coater* ultrasonico in uso nel nostro laboratorio (Nadetch, Spagna)

Sintesi supportate da Design of Experiment (DoE)

Le sintesi descritte sono tipicamente basate su un elevato numero di parametri sperimentali, talvolta anche interdipendenti (e.g. pH, temperatura, natura del solvente e dei reagenti, rapporti molari ecc.) che richiedono un'accurata e sistematica ottimizzazione. Per ridurre tempi e risorse (in termini energetici e di materie prime) di tale ottimizzazione, il gruppo di ricerca si sta orientando verso un approccio razionale supportato dal *Design*



of Experiment (DoE). Il DoE [58-60] è un approccio statistico multivariato che mira a ottimizzare e minimizzare il numero di esperimenti, a identificare gli effetti dei parametri investigati sui risultati e a prevedere la risposta che si otterrebbe anche in condizioni sperimentali non testate ma che rientrano nel dominio dei parametri sperimentali esplorati [58]. La prima concettualizzazione del DoE è stata introdotta da Fisher nel 1935 [61]. Attualmente, l'implementazione a livello industriale del DoE per l'ottimizzazione dei diversi processi industriali si sta diffondendo rapidamente. L'utilizzo del DoE nel campo della sintesi di materiali inorganici è potenzialmente molto vantaggioso, poiché permette di esplorare lo "spazio dei parametri" di un processo per ottimizzare il risultato desiderato di una reazione chimica, che è tipicamente il risultato di più condizioni di reazione (fattori). Il vantaggio di applicare il DoE alla sintesi inorganica sta anche nella possibilità di valutare l'effetto sinergico di diversi parametri sul risultato finale ottenuto, opzione che non sarebbe possibile con un approccio OVAT (*one-variable-at-a-time*) [58], ovvero esplorando in modo sistematico la variazione di un parametro sperimentale alla volta. Il DoE consente di avere una panoramica più completa delle condizioni di reazione e permette di studiare le interazioni sinergiche e antagoniste dei parametri studiati, con un numero ottimizzato (e limitato) di esperimenti, riducendo così i costi, il tempo e gli sforzi, e focalizzandosi solo sull'aumento della resa del prodotto in termini di sostenibilità (sia ambientale che economica) ed efficienza.

Conclusioni

In questi ultimi dieci anni il gruppo di ricerca ha sviluppato un articolato e diversificato "toolbox" costituito da vari approcci sintetici accomunati dal ricorso a basse temperature di esercizio e basso impatto ambientale, riproducibili, ad alte rese ed in generale scalabili. Gli approcci di sintesi, usati singolarmente o in modo combinato (e.g. miniemulsione e idrotermale) e supportati dal metodo DoE, hanno consentito di ottenere un'ampia varietà di materiali cristallini inorganici, in conformità con i principi della chimica verde e con interessanti prospettive di sviluppo anche in applicazioni industriali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Kloo, *Dalt. Trans.*, 2014, **43**, 14924.
- [2] European Commission, Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU - A Foresight Study, 2020.
- [3] Special Issue "Advances in Functional Inorganic Materials Prepared by Wet Chemical Methods," *Crystals*, 2021.
- [4] S. Diodati, P. Dolcet *et al.*, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11449.
- [5] I. Bretos, S. Diodati *et al.*, *Chem. - A Eur. J.*, 2020, **26**, 9157.
- [6] R.I. Walton, *Chem. Soc. Rev.*, 2002, **31**, 230.
- [7] "Wet Chemistry and Colloids Group, Università degli Studi di Padova, Italia," can be found under <http://wwwdisc.chimica.unipd.it/silvia.gross/>
- [8] "Max-Planck-Institut for Polymer Research, Mainz, Germania," can be found under <https://www.mpip-mainz.mpg.de/en/landfester>
- [9] "Laboratory of Colloidal Methods for Multifunctional Materials (CM3-Lab), Universitat de Valencia, Spagna," can be found under https://www.uv.es/muesra/Rafael_MunozEspinoza.wiki
- [10] P. Dolcet, M. Casarin *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 1620.
- [11] P. Dolcet, F. Latini *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2013, **2013**, 2291.
- [12] M. Hajir, P. Dolcet *et al.*, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 5622.
- [13] R. Muñoz-Espí, P. Dolcet *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 4292.
- [14] A. Antonello, G. Jakob *et al.*, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 985.
- [15] A. Antonello, C. Benedetti *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**, 23174.
- [16] P. Dolcet, C. Maurizio *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 706.
- [17] N. Dengo, A.F. De Fazio *et al.*, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 13104.
- [18] A.F. De Fazio, G. Morgese *et al.*, *Langmuir*, 2018, **34**, 11534.
- [19] J. Munaro, P. Dolcet *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 2020, **514**, 145856.
- [20] P. Dolcet, A. Mambrini *et al.*, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 16302.

- [21] E. Butturini, P. Dolcet *et al.*, *J. Mater. Chem. B*, 2014, **2**, 6639.
- [22] <https://www.parrinst.com/products/sample-preparation/acid-digestion/>
- [23] S. Diodati, L. Pandolfo *et al.*, *Nano Res.*, 2014, **7**, 1027.
- [24] S. Diodati, R.I. Walton *et al.*, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 3282.
- [25] M. Bastianello, S. Gross, M.T. Elm, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 33282.
- [26] M. Bastianello, S. Diodati *et al.*, *CrystEngComm*, 2019, **21**, 6801.
- [27] P. Dolcet, S. Diodati *et al.*, *Green Chem.*, 2018, **20**, 2257.
- [28] A. Minelli, P. Dolcet *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, 2017, **5**, 3359.
- [29] S. Diodati, J. Hennemann *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2019, **2019**, 837.
- [30] N. Janssen, S. Diodati *et al.*, *Chem. - A Eur. J.*, 2019, **25**, 13624.
- [31] A. Trovarelli, J. Llorca, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 4716.
- [32] Q. Wu, F. Zhang *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 17076.
- [33] Y. Li, X.-Y. Yang *et al.*, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 2012, **37**, 1.
- [34] J.B. Edel, R. Fortt *et al.*, *Chem. Commun.*, 2002, **2**, 1136.
- [35] N. Dengo, A. Faresin *et al.*, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 8707.
- [36] F. Tajoli, N. Dengo *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 44074.
- [37] A.M. Nightingale, J.C. DeMello, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 8454.
- [38] J.C. DeMello, A. DeMello, *Lab Chip*, 2004, **4**, 11.
- [39] K.S. Elvira, X.C.I Solvas *et al.*, *Nat. Chem.*, 2013, **5**, 905.
- [40] Y. Song, J. Hormes, C.S.S.R. Kumar, *Small*, 2008, **4**, 698.
- [41] P. Ostellari, Tesi Di Laurea Magistrale in Chimica, Università degli Studi di Padova, 2021.
- [42] P. Khanna, A. Kaur, D. Goyal, *J. Microbiol. Methods*, 2019, **163**, 105656.
- [43] S. Azizi, M.B. Ahmad *et al.*, *Mater. Lett.*, 2014, **116**, 275.
- [44] S.A. Dahoumane, M. Mechouet *et al.*, *Green Chem.*, 2017, **19**, 552.
- [45] T.M. Mata, A.A. Martins, N.S. Caetano, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2010, **14**, 217.
- [46] G. Perin, A. Bellan *et al.*, *Physiol. Plant.*, 2019, **166**, 380.
- [47] M. Ebadi, M.R. Zolfaghari *et al.*, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 23508.
- [48] M. Eslamian, *Nano-Micro Lett.*, 2016, **9**, 3.
- [49] M. Eslamian, F. Zabihi, *Nanoscale Res. Lett.*, 2015, **10**, 462.
- [50] R. Nisticò, D. Scalalone, G. Magnacca, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2017, **248**, 18.
- [51] S. H. Chaki, K.S. Mahato *et al.*, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*, 2017, **2**, 215.
- [52] H. Tachibana, Y. Yamanaka *et al.*, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 854.
- [53] Z. Yang, C.-C. Chueh *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5**, 1500328.
- [54] J. Jang, H. Kang *et al.*, *Adv. Electron. Mater.*, 2015, **1**, 1500086.
- [55] G. Popa, F. Boulmedais *et al.*, *ACS Nano*, 2010, **4**, 4792.
- [56] Y.-T. Yu, S.-H. Yang *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, **4**, 5466.
- [57] J.S. Eensalu, A. Katerski *et al.*, *J. Nanotechnol.*, 2019, **10**, 2396.
- [58] B. Benedetti, V. Caponigro, F. Ardini, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 2020, 1.
- [59] R. Leardi, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **652**, 161.
- [60] D.E. Fitzpatrick, S.V. Ley, *Tetrahedron*, 2018, **74**, 3087.
- [61] R.A. Fisher, *Nature*, 1936, **137**, 252.

Sustainable Synthesis of Inorganic Materials at Low Temperature

Modern inorganic nanostructured materials synthesis is rapidly aligning to the paradigms of green chemistry, also to widen the industrial application of these materials. Energy conversion and storage, heterogeneous catalysis and further technologies require robust, reproducible, cost-effective, sustainable and up-scalable synthetic routes. In our “Wet Chemistry and Colloids Group” at University of Padova we have implemented a synthetic toolbox of wet chemistry routes at low temperature.