

LEZIONI DI TECNOLOGIA CERAMICA

ITS NATTA Direttore Prof. I. Amboni  
Via Europa, 15 - Bergamo  
Tel. 035/798106

Dott. Giuseppe Pagliara  
g.pagliara@pagliara.it

# *20. NANOCERAMICHE*



**Pagliara**  
prodotti chimici spa



**PAGLIARA PRODOTTI CHIMICI SPA**

Via Don Comotti, 7 - 24050 LURANO (BG) ITALIA

Tel. +39 035 800050 r.a. - Fax. +39 035 800288-800133

Capitale Sociale Deliberato € 2.000.000,00 Versato € 1.600.000,00

C.F. P.IVA IT 01245920168 REA Bg N.185771 Registro Imprese Bg01245920168

[www.pagliara.it](http://www.pagliara.it) - [pagliara@pagliara.it](mailto:pagliara@pagliara.it) - [pagliaraprodottichimici@registerpec.it](mailto:pagliaraprodottichimici@registerpec.it)

# GRANDEZZE FONDAMENTALI DEL SISTEMA INTERNAZIONALE

Grandezza fisica	Simbolo della grandezza fisica	Nome dell'unità SI	Simbolo dell'unità SI
Intensità di corrente elettrica	$I, i$	ampere	A
Intensità luminosa	$I_v$	candela	cd
Lunghezza	$l$	metro	m
Massa	$m$	chilogrammo	kg
Quantità di sostanza	$n$	mole	mol
Temperatura termodinamica	$T$	kelvin	K
Intervallo di tempo	$t$	secondo	s



## Sistema Internazionale Grandezze derivate

Grandezza	Unità di misura	Simbolo	Conversione
Frequenza	hertz	Hz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Forza	newton	N	$1 \text{ N} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$
Pressione	pascal	Pa	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$
Lavoro- Energia	joule	J	$1 \text{ J} = 1 \text{ N m}$
Potenza	watt	W	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Carica elettrica	coulomb	C	$1 \text{ C} = 1 \text{ s A}$
Differenza di potenziale elettrico	volt	V	$1 \text{ V} = 1 \text{ W A}^{-1}$
Resistenza elettrica	ohm	$\Omega$	$1 \Omega = 1 \text{ V A}^{-1}$

$10^n$	Prefisso	Simbolo	Nome	Equivalente decimale
$10^{24}$	yotta	Y	Quadrilione	1 000 000 000 000 000 000 000 000
$10^{21}$	zetta	Z	Triliardo	1 000 000 000 000 000 000 000
$10^{18}$	exa	E	Trilione	1 000 000 000 000 000 000
$10^{15}$	peta	P	Biliardo	1 000 000 000 000 000
$10^{12}$	tera	T	Bilione	1 000 000 000 000
$10^9$	giga	G	Miliardo	1 000 000 000
$10^6$	mega	M	Milione	1 000 000
$10^3$	chilo	k	Mille	1 000
$10^2$	hecto	h	Cento	100
$10^1$	deca	da	Dieci	10
$10^0$			Uno	1
$10^{-1}$	deci	d	Decimo	0,1
$10^{-2}$	centi	c	Centesimo	0,01
$10^{-3}$	milli	m	Millesimo	0,001
$10^{-6}$	micro	$\mu$	Milionesimo	0,000 001
$10^{-9}$	nano	n	Miliardesimo	0,000 000 001
$10^{-12}$	pico	p	Bilionesimo	0,000 000 000 001
$10^{-15}$	femto	f	Biliardesimo	0,000 000 000 000 001
$10^{-18}$	atto	a	Trilionesimo	0,000 000 000 000 000 001
$10^{-21}$	zepto	z	Triliardesimo	0,000 000 000 000 000 000 001
$10^{-24}$	yocto	y	Quadrilionesimo	0,000 000 000 000 000 000 000 001

# GRANDEZZE

**INTENSIVE** per es. temperatura, pressione.

**EXTENSIVE** per es. massa, lunghezza, tempo.

Alcune grandezze sono additive per es. massa e lunghezza. Il volume, che è una lunghezza al cubo, è additivo per la stessa sostanza (ad esempio acqua), mentre può non esserlo per sostanze diverse, quando si ha una interazione chimica tra loro (solvatazione, addizione, reazione ecc.)

# TIPOLOGIE

**Microscopio ottico**

**Microscopio a raggi X**

**Microscopi elettronici e ionici**

- **5.1 Microscopio elettronico a scansione (SEM)**
- **5.2 Microscopio elettronico a trasmissione (TEM)**
- **5.3 Microscopio elettronico a diffrazione**
- **5.4 Microscopio elettronico ad emissione di campo**
- **5.5 Microscopio ionico**

**Microscopi a scansione di sonda (SPM)**

- **6.1 Microscopio a scansione per effetto tunnel (STM)**
- **6.2 Microscopio ottico a scansione in campo prossimo (SNOM)**
- **6.3 Microscopio a forza atomica (AFM)**

## SCALE DIMENSIONALI

Scala subatomica	< 100	pm
Scala atomica	< 1	nm
Scala nanometrica	1 – 100	nm
Scala micrometrica	0,1 – 100	μm
Scala macrometrica	> 0,1	mm
Scala standard	> 1	mm

## Microscopio

–
a forza atomica (AFM)
a scansione (SPM, STM)
elettronico (TEM, SEM)
ottico (OM)
visione a occhio nudo

M = Microscopio.

AFM= a forza Atomica Microscopio.

SPM = a scansione di Sonda M.

STM = a scansione per effetto tunnel M.

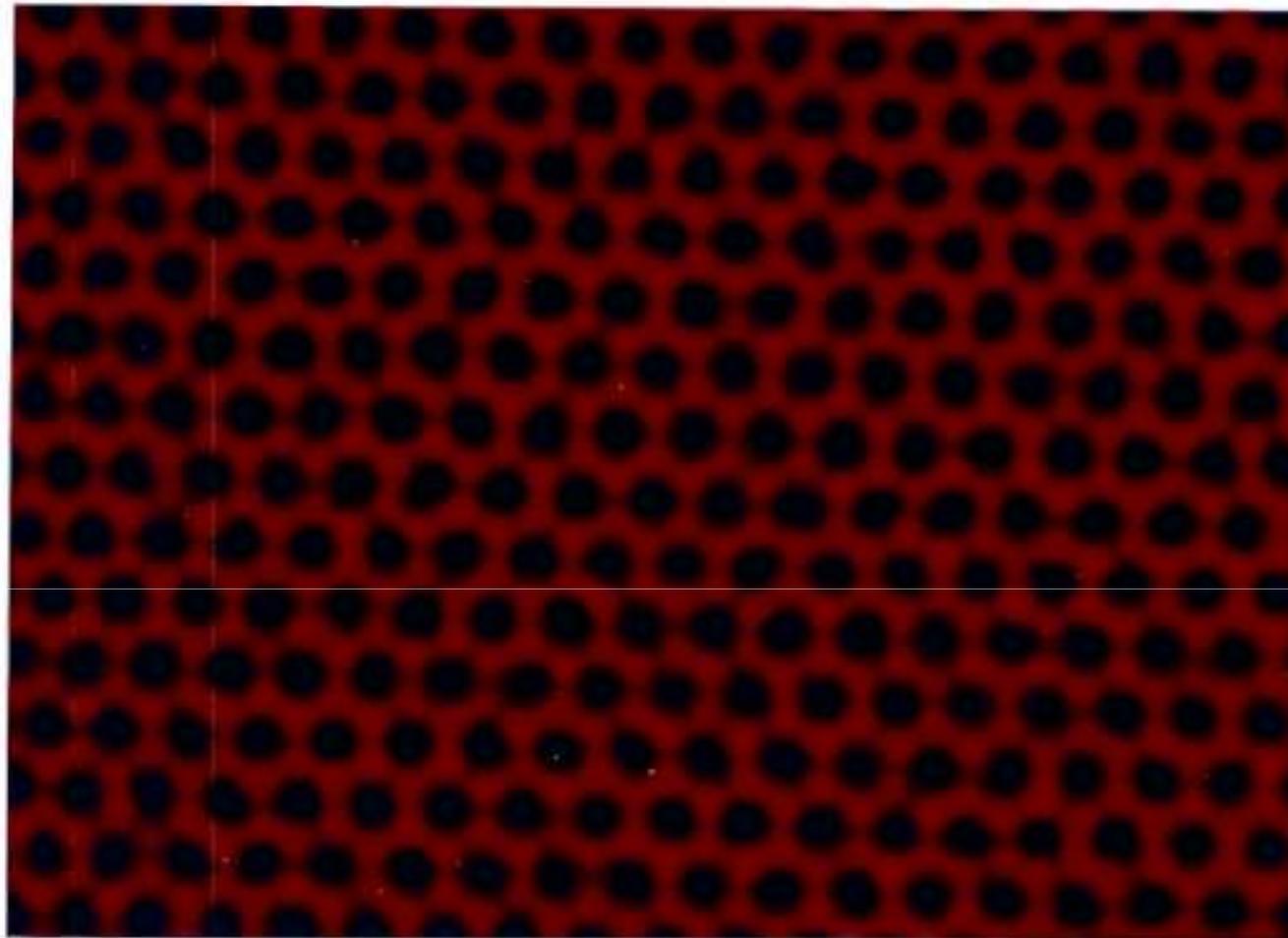
TEM = Elettronico a trasmissione M.

SEM = Elettronico a scansione M.

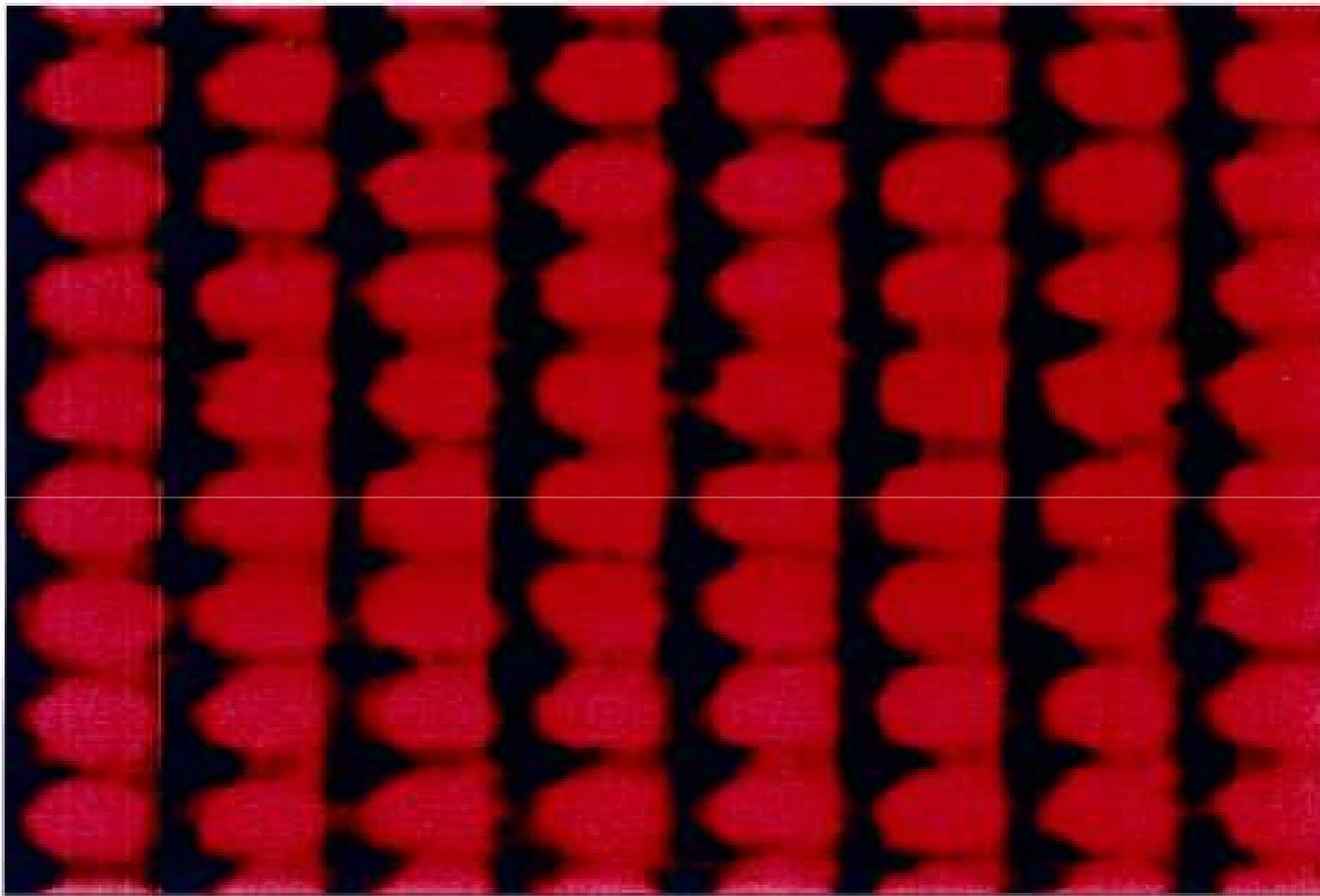
H																		He
0.3																		0.93
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
1.23	1.06											0.88	0.77	0.70	.66	.64		1.12
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
1.86	1.60											1.43	1.17	1.10	1.04	0.99		1.54
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
2.31	1.97	1.60	1.46	1.31	1.25	1.29	1.26	1.25	1.24	1.28	1.33	1.22	1.22	1.21	1.17	1.14		1.69
Rb	Sr	Y	Zr	Nh	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Au	Co	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
2.44	2.15	1.80	1.57	1.41	1.36	1.31	1.33	1.34	1.38	1.44	1.49	1.62	1.40	1.41	1.37	1.33		1.90
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
2.62	2.17	1.88	1.57	1.43	1.37	1.37	1.34	1.35	1.38	1.44	1.55	1.71	1.75	1.46	1.4	1.4		2.2
Fr	Ra	Ac																
2.7	2.2	2.0																

Raggi atomici degli elementi in Å (dalla tavola di Campbell)

$$1\text{Å} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$$



**Micrografia elettronica della grafite**



**Micrografia elettronica del silicio. Definizione 0,6 Angstrom**

# NANOMATERIALI

Hanno almeno una dimensione nanometrica ossia tra 1 e 100 nm.  
Detta “D” la dimensione macro, abbiamo:

<b>0D</b>	<b>=</b>	<b>NANOPARTICELLE</b>
<b>1D</b>	<b>=</b>	<b>NANO TUBI E NANOFIBRE</b>
<b>2D</b>	<b>=</b>	<b>NANORIVESTIMENTI O NANOLAMINE</b>
<b>3D</b>	<b>=</b>	<b>MATERIALI MICRO E MACRO</b>

# NANOTECNOLOGIA

**È la progettazione, caratterizzazione, produzione e applicazione di materiale nanometrico, così da ottenere e sfruttare le sue straordinarie proprietà altrimenti non ottenibili.**

# MACRO- MICRO- e NANO-MATERIALI

Le caratteristiche chimico-fisiche dei macro materiali, si conservano fino al micro, mentre cambiano fundamentalmente alle nanodimensioni, nel senso che sviluppano sorprendentemente delle nuove funzionalità meccaniche, chimiche, fisiche, superficiali, ottiche, elettromagnetiche, cosmetiche, medicali, biologiche.

Ad esempio:

- Materiali opachi diventano trasparenti (allumina) o al più colorati (Au)
- Materiali chimicamente inerti acquistano reattività e proprietà catalitiche (Au, Ni, Pt, Fe)
- Materiali stabili diventano combustibili o addirittura esplosivi (Al)
- Materiali isolanti diventano conduttori (silice)
- La temperatura di fusione si abbassa (per es. oro che da 1060°C va a 400°C)

# FISICA DEI NANOMATERIALI

Le leggi della meccanica e della fisica valide nel macro e nel micro e per esempio la legge della gravità e dell'inerzia, non sono più applicabili al nano e al sub-nano ove invece bisogna far riferimento alla fisica quantistica che trova origine dalla osservazione che l'energia radiale emessa dagli atomi, può variare soltanto di valori discreti, detti "quanti" o "fotoni" per l'energia luminosa e "fononi" per l'energia vibrazionale degli atomi.

Se quindi la radiazione è una emissione di energia particellare, al contrario le particelle materiali subatomiche come gli elettroni sono una emissione di energia ondulatoria capace di attraversare i corpi solidi ( per es. nei conduttori elettrici).

# MINIATURIZZAZIONE

È la costante tendenza tecnologica per motivo di spazio e peso al rimpicciolimento dei dispositivi meccanici, ottici, informatici e elettronici, senza che ne siano pregiudicati il rendimento e l'efficienza.

I risultati più eclatanti sono stati raggiunti nel campo della microelettronica con lo sviluppo di calcolatori tascabili, microprocessori, personal computer, lettori di compact-disc, cellulari, ecc.

Il primo computer meccanico (detto COLOSSUS) costruito da TUNING (GB) durante la seconda guerra mondiale (1944), prendeva tutto un capannone e la sua potenza non era paragonabile a quella di un moderno cellulare tascabile. Seguì il computer americano ENIAC (1946) che utilizzava 18000 valvole termoioniche, occupava 180 m<sup>2</sup> e pesava 30 T. Un anno dopo fu inventato il transistor ed il primo computer completamente a transistor fu l'italiano ELEA dell'Olivetti del 1957. Aveva le dimensioni di un grande scatolone. Nel 1965 il P101 dell'Olivetti, fu utilizzato in centinaia di esemplari della NASA per preparare la missione APOLLO 11.

Passando all'uso di componenti nanometrici, la miniaturizzazione delle apparecchiature avviene con aumento delle prestazioni o addirittura con lo sfruttamento delle nuove funzionalità derivanti dalla materia allo stato nanometrico.



**Olivetti Programma 101**

## IL MERCATO EUROPEO

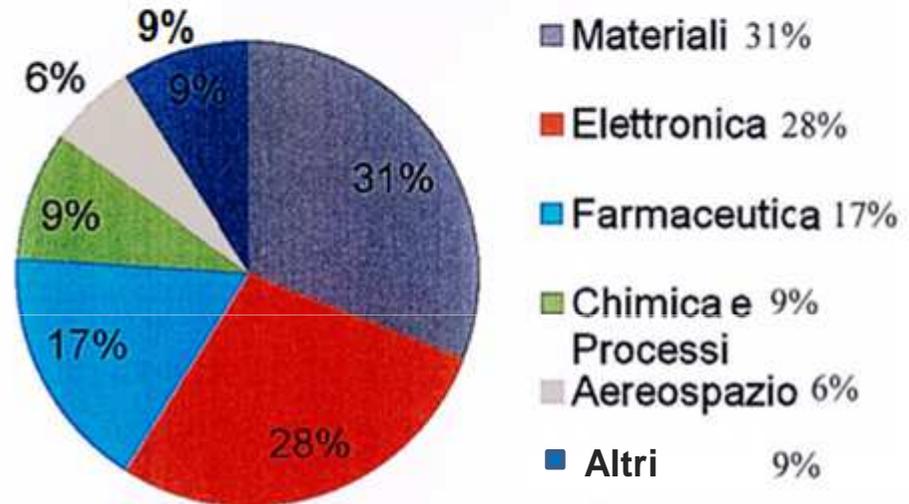
**Una valutazione fatta nel 2010 ha stimato in circa 20 miliardi di dollari l'ammontare dell'investimento globale in R&D in ambito nanotecnologico suddiviso indicativamente in parti uguali tra pubblico e privato.**

**Il numero di imprese con attività specifiche di R&S o produzione nell'ambito delle nanotecnologie presenti in Europa è stimato (dati 2011) in circa 1500-2000.**

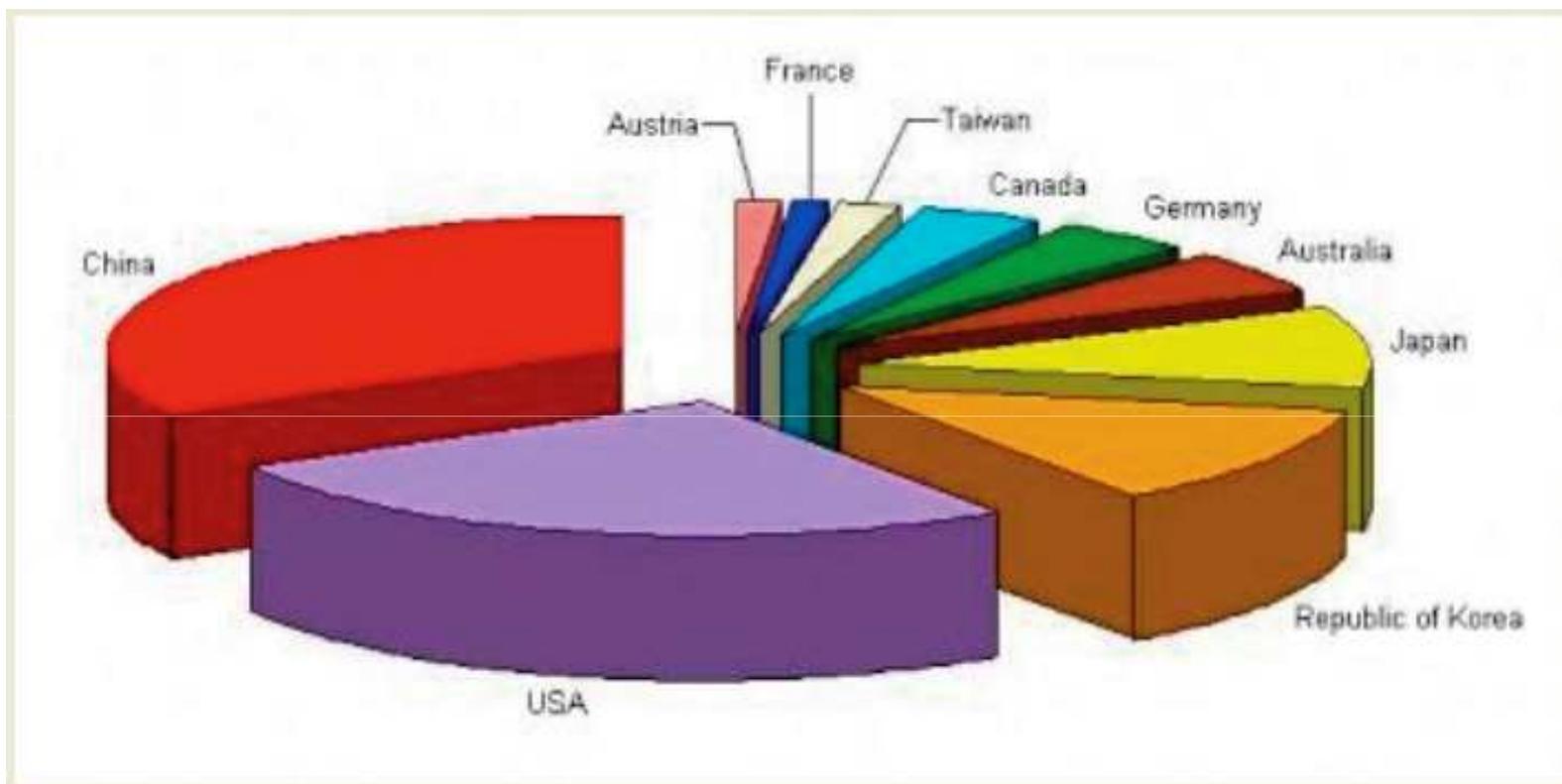
Fonte: Third Italian Nanotechnology Census, AIRI, 2011

# MERCATO GLOBALE

Una stima qualitativa del mercato globale legato ai prodotti realizzati mediante le nanotecnologie, al 2015, fornisce un'indicazione dei settori principali ai quali essi fanno riferimento:



Fonte: Third Italian Nanotechnology Census, AIRI, 2011



**Brevetti sulla nanotecnologia nel mondo**

# NANOTECNOLOGIE IN ITALIA

L'attività nel campo delle nanotecnologie in Italia è piuttosto intensa, con competenze, collaborazioni, finanziamenti ed opportunità di business che sono cresciute nel corso degli ultimi anni.

**Censimento delle iniziative sulle nanotecnologie nel Paese (pubblicata nel 2011) mostra:**

- la presenza di più di 200 strutture con attività di R&S in questo ambito. Suddivise in:
  - **55% afferisce alla ricerca pubblica**
  - **45% ad organizzazioni private**



## LE NANOTECNOLOGIE IN ITALIA IN SINTESI

**Buon livello di attività di R&S**

**Tutte le principali istituzioni di ricerca pubbliche sono coinvolte**

**Crescita costante dell'impegno industriale (grandi industrie e PMI)**

**Attività in settori chiave di applicazione:**

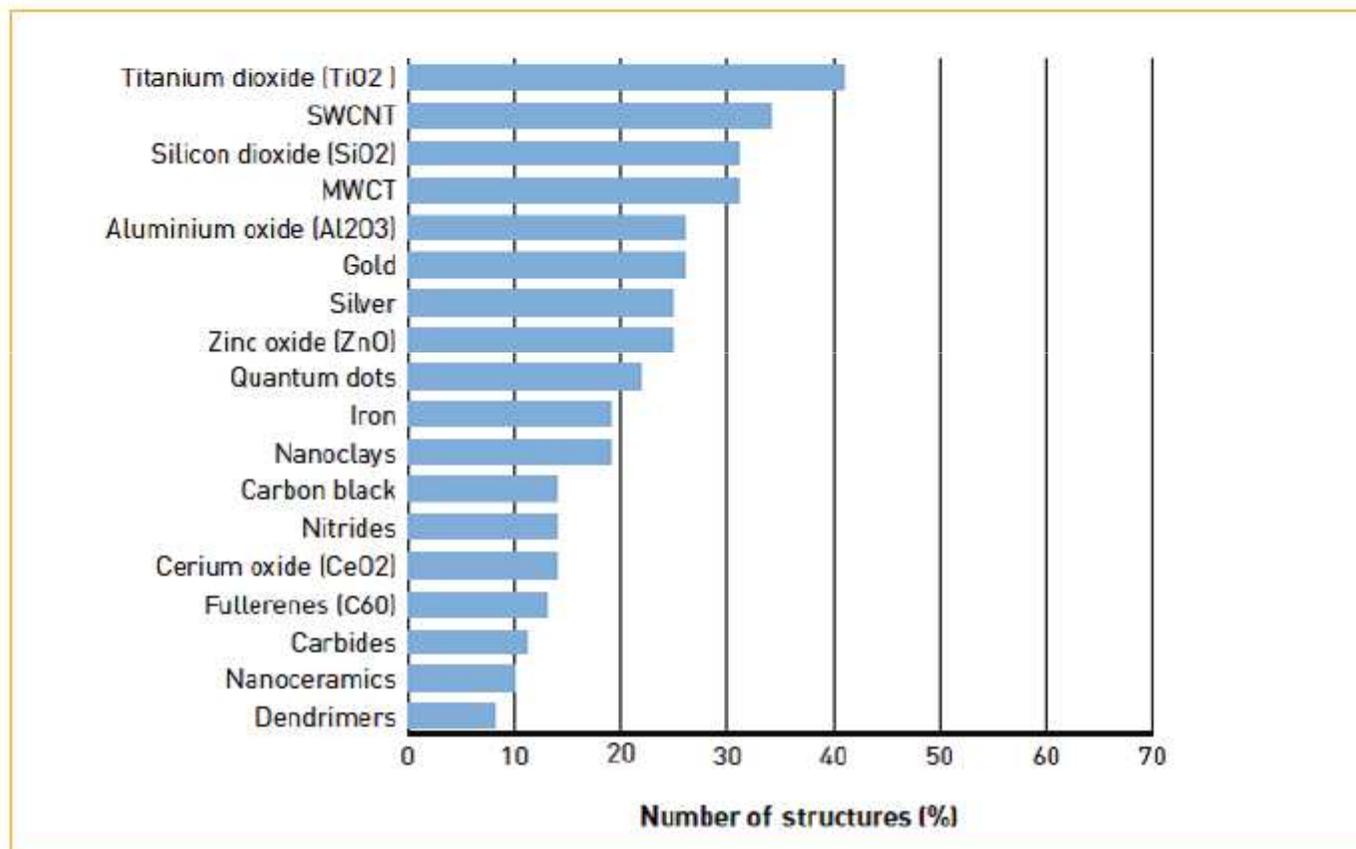
**ICT & Elettronica, Trasporti, Farma & Bio, Chimica**

**Potenziale di innovazione in settori tipici del Made in Italy**

**Crescente presenza sul mercato di prodotti basati sulle nanotecnologie**



## TIPOLOGIE DI NANOMATERIALI IN FUNZIONE DEL NUMERO (PERCENTUALE) DI STRUTTURE NAZIONALI CON ATTIVITÀ DI R&S SU DI ESSI



Fonte: Third Italian Nanotechnology Census, AIRI, 2011

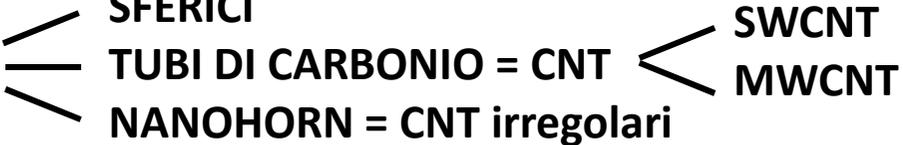
# NANOMATERIALI

1. A BASE DI CARBONIO (\*)
2. METALLI E LEGHE
3. NANOMATERIALI BIOLOGICI
4. NANOPOLIMERI
5. NANOVETRI (\*)
6. NANOCERAMICHE (\*)

(\*) NANOCERAMICHE IN SENSO LATO

# 1. NANOMATERIALI A BASE DI CARBONIO

- GRAFENE

- FULLERENE 

- SFERICI
- TUBI DI CARBONIO = CNT
  - SWCNT
  - MWCNT
- NANOHORN = CNT irregolari

- DLC = DIAMOND LIKE CARBON

- CARBONIO NANO POROSO

- CARBON – AEROGEL = AEROGRAFITE

- NANOPARTICELLE DI GRAFITE

- NANOCLUSTER DI CARBONIO: FULLERENE DISORDINATO

- NANOFIBRE DI CARBONIO

- NANOSCHIUMA DI CARBONIO

- NANOCRISTALLI DI DIAMANTE

- DIAMANTE AGGREGATO NANOROD = ADNRS = FULLERITE\* ULTRADURA

•*FULLERITE = Minerale con struttura del Fullerene sferico, presente in rocce metamorfiche precambriane*

•*SWCNT = SingleWall Carbon Nanotubes*

•*MWCNT = MultiWall Carbon Nanotubes*

## 2. NANOMATERIALI A BASE DI METALLI E LEGHE

I materiali metallici nanostrutturati più utilizzati sono:

- come metallo singolo: Ti, Ag, Au, Pt, Pd
- come leghe Ti/Al, Fe/Ni, Fe/Ni/Cr, Mg/Ni, Al/Si, Al/Mg

Particolarmente interessante sono i metalli leggeri Mg, Al e Ti che a livello nanostrutturato acquistano caratteristiche (resistenza, meccaniche, all'usura, alla corrosione) superiori a quelle dei metalli più pesanti e più prestazionali.

Anche le proprietà magnetiche migliorano in scala nanometrica consentendo di minimizzare la perdita di energia dei nuclei di trasformatori e di altri componenti elettromagnetici.

### **3. NANOMATERIALI BIOLOGICI**

**Si intendono i materiali di origine biologica e ad es. proteine, peptidi, virus, lipidi, DNA, utilizzati come veicoli di medicinali specifici per determinati organismi, motori molecolari, pinze molecolari, sistemi di rilascio controllato dei farmaci. Si utilizzano anche per permettere una migliore rigenerazione cellulare dei tessuti di organi danneggiati da traumi o malattie.**

**Per i materiali biologici introdotti in organismi diversi da quello di origine, vi è sempre il rischio di una non compatibilità e quindi di rigetto.**

## **4. NANOMATERIALI POLIMERICI**

**I nanopolimeri sono materiali promettenti per applicazioni biomedicali ma ancora privi di un vero successo applicativo.**

**Nanoparticelle polimeriche biodegradabili a struttura capsulare vengono testate per veicolare principi attivi (proteine, virus, batteri) e per realizzare biosensori.**

**Anche nel settore industriale si realizzano nanofibre piene e cave per una vasta gamma di applicazioni come catalisi, filtraggio, trattamento acque ecc.**

## 5. NANOMATERIALI VETROSI

La nanofotonica o nanottica studia i fenomeni di interazione della luce con le nanostrutture nella microscopia ottica ad alta risoluzione, nell'immagazzinamento ottico dei dati, nelle comunicazioni ottiche, nell'ottica non lineare e nei sistemi di nano-posizionamento

Si adoperano film sottili nanostrutturati di vetri, cristalli, silice, vetri elettrocromici e vetri nanoporosi oltre che di ITO (90%  $\text{In}_2\text{O}_3$  + 10%  $\text{SnO}_2$ ).

Il film di ITO è trasparente, incolore e altamente conduttivo e trova ampio utilizzo in elettronica.

La deposizione dei film di ITO avviene per SOL-GEL o PVD. Si adopera per vetro di lampade ai vapori di sodio e specchi per IR fino a 1400°C (fonde a 1600°C).

Per il costo elevato l'ITO è sempre più spesso sostituito da rivestimenti di grafene e fullerene.

## 6. NANOMATERIALI CERAMICI

Abbiamo già parlato di materiali nanostrutturati inorganici non metallici e quindi ceramici. A completamento riassumiamo quelli più utilizzati:

- Carburi ( $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{Tic}$ ,  $\text{VC}$ ).
- Ossidi ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ )
- Silicati ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , Mullite  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , Granato  $\text{Mg}_3\text{Al}_2 (\text{SiO}_4)_3$ )
- Fosfati (Idrossiapatite  $\text{Ca}_5 (\text{PO}_4)_3 \text{OH} = \text{HA}$ )
- Nitruri ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{GaN}$ )
- Altri:  $\text{CdS}$ ;  $\text{CdSe}$ , Spinello  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , Peroskite,  $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$

Impieghi indicativi sono:

Rivestimenti antigraffio e antiaderente per pentole, armi, auto, ferri da stiro, orologi al quarzo, occhiali antiriflesso.

Protesi ossee in nano HA, protesi dentali in nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{ZrO}_2$ .

Filtrazione, veicolazione, catalisi, ambiente, idrogeno, energia sostenibile.

HA = Idrossiapatite

# **NANOSTRUTTURE**

**Costituita da un aggregato di atomi conformato nella struttura desiderata:**

- A. NANOPARTICELLE**
- B. NANOPARTICELLE POROSE**
- C. NANOFILM E NANO RIVESTIMENTI**
- D. NANOFIBRE E NANOTUBI**
- E. NANOCOMPOSITI**
- F. NANOSTRUTTURE ORGANICHE**

# A. NANOSTRUTTURE A PARTICELLE

Le nanoparticelle hanno dimensioni tra 1 e 100 nm. Possono essere isolate, aggregate o agglomerate in CLUSTER a forma di nanosfera, di nanotubo o di nanobarra. I materiali più diffusi sono metalli ossidi e non ossidi tra cui particolare importanza rivestono l'ossido di zinco ZnO come nanofili e nanorod\* utilizzati per fabbricare dispositivi elettronici su scala nanometrica come transistor ad effetto di campo, cellule fotoelettriche e LED. Altri ossidi ( $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) trovano ulteriori applicazioni.

Nanoparticelle di oro si utilizzano nella cancroterapia. Iniettati nell'organo malato vengono selettivamente assorbiti dalle cellule tumorali. Con l'esposizione ai raggi IR si riscaldano distruggendo solo il tessuto canceroso lasciando intatte le cellule sane.

\* Rod = asta, barra

## **B. NANOSTRUTTURE A PARTICELLE POROSE**

**Sono particelle ceramiche (zeoliti, argilla, alluminosilicati, fosfati) con pori  $\varnothing < 100$  nm. La porosità può essere chiusa o aperta.**

**Utilizzati per adsorbimento selettivo, filtraggio, supporto catalizzatori, per alleggerire, isolamento termico e fonico.**

**Setacci molecolari, adsorbenti selettivi, scambiatori di ioni anche per settore medicale.**

**Nella porosità interna si introduce il medicamento. Nella porosità esterna il leucocita.**

**Introdotta nel sangue il leucocita dirigerà la particella ove è l'infiammazione da combattere. Qui viene rilasciato il medicamento in loco.**

**Leucocita = Globuli Bianchi del sangue (sistema immunitario)**

## C. NANOSTRUTTURE PLANARI

Generalmente sono allo stato di rivestimento di spessore nanometrico, aderente ad un supporto metallico, ceramico o plastico.

Si producono con diversi sistemi di deposizione sotto vuoto (CVD, PVD,...) o all'aria (APS).

CVD = Chemical Vapour Deposition

PVD = Physical Vapour Deposition

APS = Air Plasma Spray

## **D. NANOSTRUTTURE FIBROSE**

**Si tratta di strutture nanometriche unidimensionali che si utilizzano in molti dispositivi elettronici aventi la funzione di sensori ambientali o biologici.**

# E. STRUTTURE DI NANOCOMPOSITI

Nei nanocompositi la matrice polimerica, metallica o ceramica viene rinforzata con nanoparticelle o nanofibre, metalliche, ceramiche o poliuretaniche.

Il rinforzo nanostrutturato migliora notevolmente le proprietà della matrice e le conferisce nuove funzioni.

I compositi a matrice ceramica trovano impiego nella bioingegneria nelle protesi ortopediche o dentali.

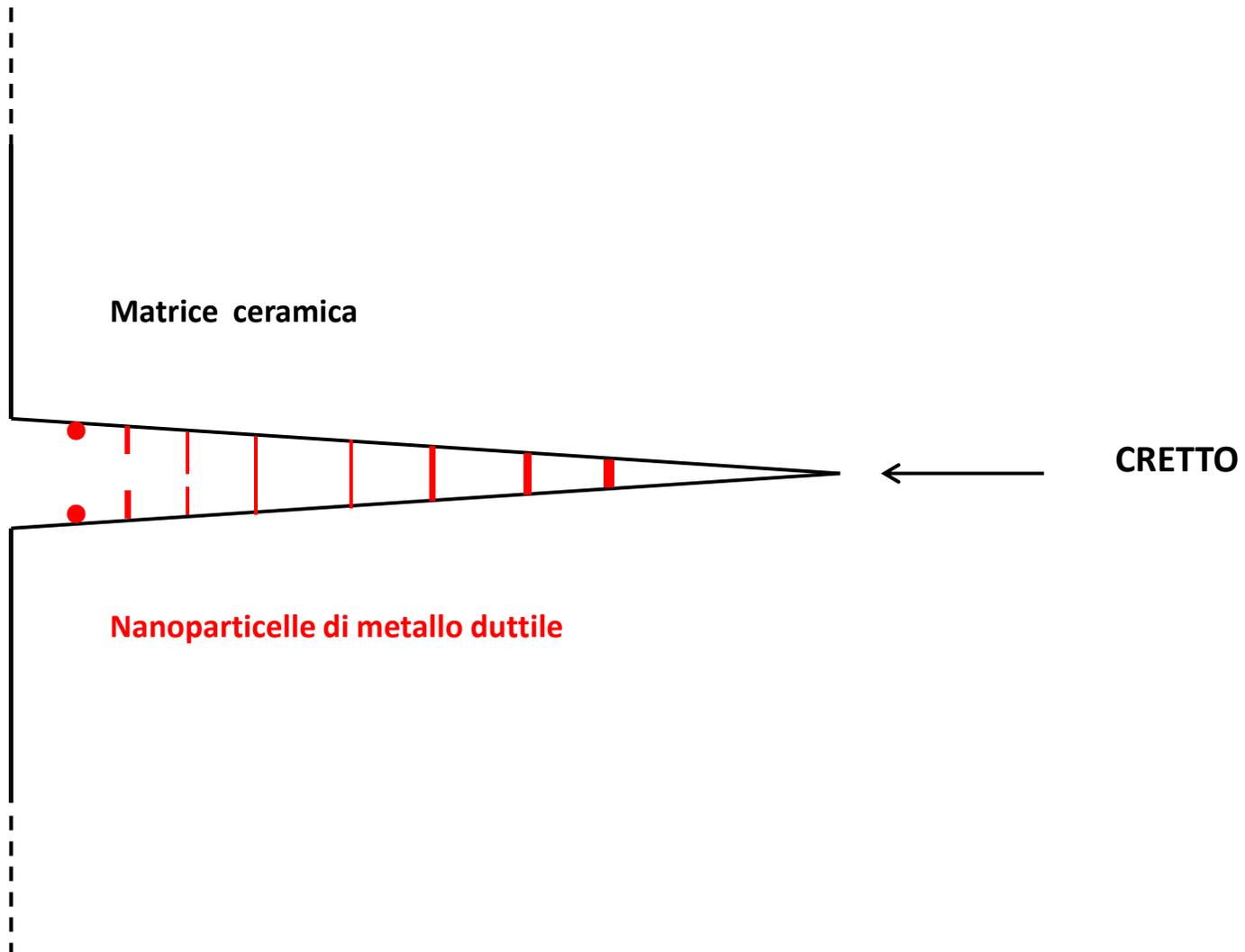
Quelli a matrice polimerica nelle pile ed accumulatori di energia, come materiale leggero ma ultra resistente per velivoli spaziali e nei mezzi di trasporto aereo, terrestre e marittimo.

Quelli a matrice metallica nella produzione di cavi elettrici speciali, nelle celle a combustibile e nella fabbricazione di utensili da taglio.

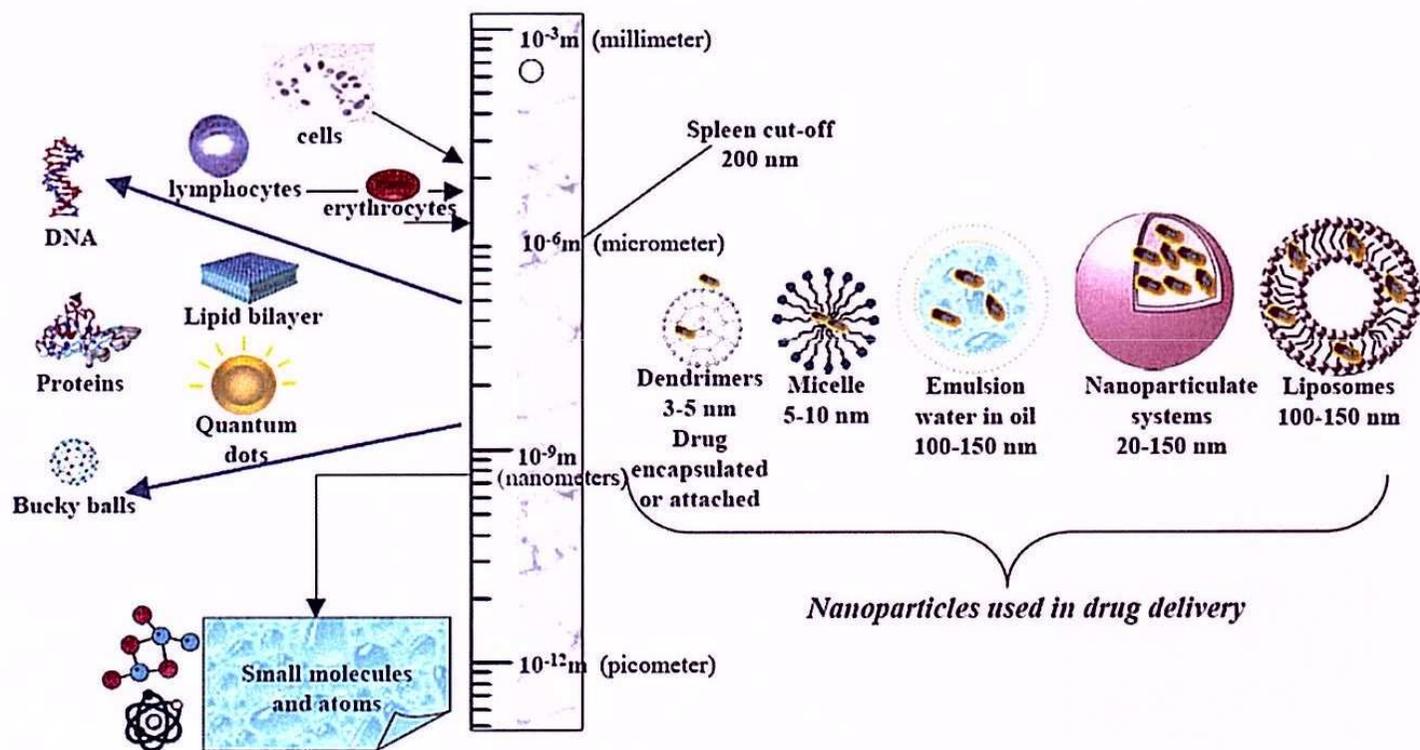
Rinforzi di calcogenuri metallici CdS, CdSe in matrici polimeriche producono importanti proprietà ottiche, di luminescenza, di effetti quantici ed altri importanti caratteristiche fisiche e chimiche.

Rinforzi di particelle metalliche duttili aumentano la tenacità delle matrici ceramiche, come schematizzato nella figura seguente.

*N.B. Gli elementi del gruppo XVI e specialmente S, Se, Te sono detti calcogeni.*



# F. NANOSTRUTTURE ORGANICHE



# ORIGINE DELLE FUNZIONALITÀ DEI NANOMATERIALI

Al diminuire della granulometria, si ha un notevole aumento della superficie specifica.

Alle dimensioni nanometriche il rapporto tra il numero di atomi superficiali su quello degli atomi totali per le particelle tende a 0,5. Il diametro covalente degli atomi è mediamente di 0,1 nm. In un cubetto di 1 nm sono quindi presenti  $10 \times 10 \times 10 = 1000$  atomi totali mentre quelli superficiali sono  $(4 \times 9 \times 10) + (2 \times 8 \times 8) = 360 + 128 = 488$ . Il rapporto descritto diventa quindi 0,488.

Con l'aumentare delle dimensioni questo rapporto diminuisce rapidamente e diventa  $0,6 \cdot 10^{-3}$  per cubetti di 1  $\mu\text{m}$  e  $0,6 \cdot 10^{-6}$  per cubetti di 1 mm.

La maggior energia degli atomi superficiali sviluppa nuove interazioni e nuove funzionalità come reattività, superidrofilia o superidrofobia, proprietà ottiche, elettromagnetiche, meccaniche, catalitiche, ecc.

Bisogna infine rilevare che gli strati planari monoatomici come avviene nel grafene, sono costituiti al 100% di atomi superficiali.

# PER IL CUBO

Lato nm	Superficie nm <sup>2</sup>	Volume nm <sup>3</sup>	S/V nm <sup>-1</sup>
1000	$6 \times 10^6$	$10^9$	0,006
100	$60.000 = 6 \cdot 10^4$	$10^6$	0,06
10	$600 = 6 \cdot 10^2$	$10^3$	0,6
6	216	216	1
2	24	8	3
1	6	1	6
0,5	1,5	0,125	12
0,1	0,06	0,001	60

**Al diminuire delle dimensioni della particella il volume  
si riduce più rapidamente della superficie**

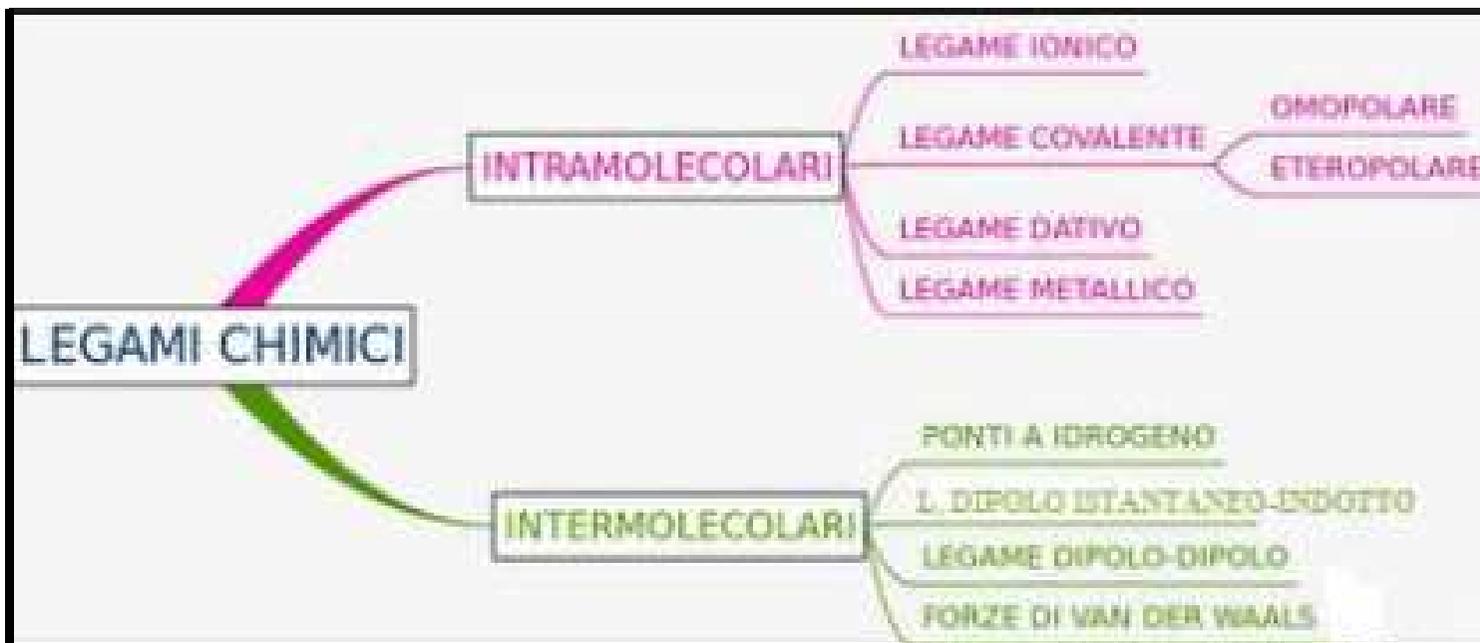
# ENERGIA DEGLI ATOMI SUPERFICIALI

**Abbiamo già visto che le nanoparticelle posseggono funzionalità straordinarie. Ciò deriva dall'elevato aumento degli atomi superficiali che posseggono una maggiore energia rispetto agli atomi interni.**

**Anche nel macro ciò è riscontrabile come tensione superficiale.**

**La maggiore energia degli atomi superficiali è dovuta al mancato esercizio delle forze intermolecolari. Evidentemente l'energia libera è crescente passando dalla superficie, agli spigoli e ai vertici delle particelle.**

# LEGAMI CHIMICI



# LEGAMI INTRAMOLECOLARI (PRIMARI)

- Legame ionico elettrostatico    tra ioni di elementi diversi    Polarità > 1,7
- Legame covalente eteropolare    tra atomi di elementi diversi    Polarità 0,4 ÷ 1,7
- Legame covalente omopolare    tra atomi dello stesso elemento    Polarità < 0,4  
    singolo, doppio triplo
- Legame dativo da cessione di due elettroni da atomo donatore a atomo accettore.
- Legame metallico con atomi positivi immobilizzati da una nube di elettroni mobili e condivisi.

*N.B. Per polarità si intende la differenza di elettronegatività tra gli atomi legati.*

**Ionic Bond (Sodium Chloride [table salt])**



**Covalent Bond (Chlorine Gas)**



I valori dell'elettronegatività sono ricavati dalla tavola periodica successiva

## Andamento dell'elettronegatività lungo la tavola periodica

Tavola periodica della elettronegatività con utilizzo della scala di Pauling  
(giallo = elemento poco elettronegativo, rosso = elemento molto elettronegativo)

Gruppo (verticale)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
Periodo (orizzontale)																			
1	H 2,20																		He
2	Li 0,98	Be 1,57											B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98		Ne
3	Na 0,93	Mg 1,31											Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16		Ar
4	K 0,82	Ca 1,00	Sc 1,36	Ti 1,54	V 1,63	Cr 1,66	Mn 1,55	Fe 1,83	Co 1,88	Ni 1,91	Cu 1,90	Zn 1,65	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96	Kr 3,00	
5	Rb 0,82	Sr 0,95	Y 1,22	Zr 1,33	Nb 1,6	Mo 2,16	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,28	Pd 2,20	Ag 1,93	Cd 1,69	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,1	I 2,66	Xe 2,60	
6	Cs 0,79	Ba 0,89	*	Hf 1,3	Ta 1,5	W 2,36	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,20	Pt 2,28	Au 2,54	Hg 2,00	Tl 1,62	Pb 2,33	Bi 2,02	Po 2,0	At 2,2	Rn 2,2	
7	Fr 0,7	Ra 0,9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
Lantanoidi	*	La 1,1	Ce 1,12	Pr 1,13	Nd 1,14	Pm 1,13	Sm 1,17	Eu 1,2	Gd 1,2	Tb 1,1	Dy 1,22	Ho 1,23	Er 1,24	Tm 1,25	Yb 1,1	Lu 1,27			
Attinoidi	**	Ac 1,1	Th 1,3	Pa 1,5	U 1,38	Np 1,36	Pu 1,28	Am 1,13	Cm 1,28	Bk 1,3	Cf 1,3	Es 1,3	Fm 1,3	Md 1,3	No 1,3	Lr 1,291			

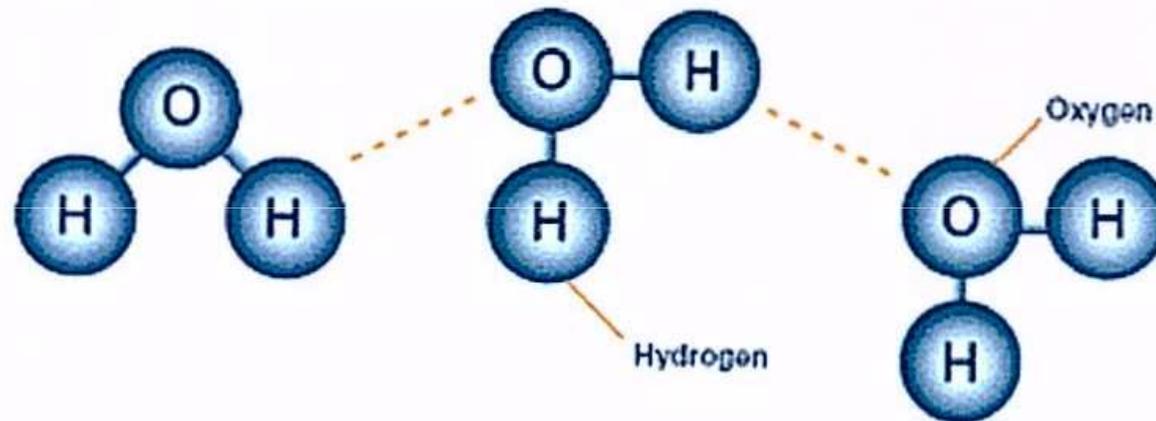
Indipendentemente dalla scala prescelta i valori di elettronegatività mostrano un andamento regolare lungo la tavola periodica. L'elettronegatività è infatti un esempio di **proprietà periodica**. In particolare i valori diminuiscono procedendo dall'alto verso il basso lungo un gruppo. Ciò può essere esemplificato immaginando una freccia diagonale che parte dall'angolo in basso a sinistra della tavola periodica, partendo quindi dal Francio, e arrivando al primo elemento degli alogeni, il Fluoro.

# LEGAMI INTERMOLECOLARI (SECONDARI)

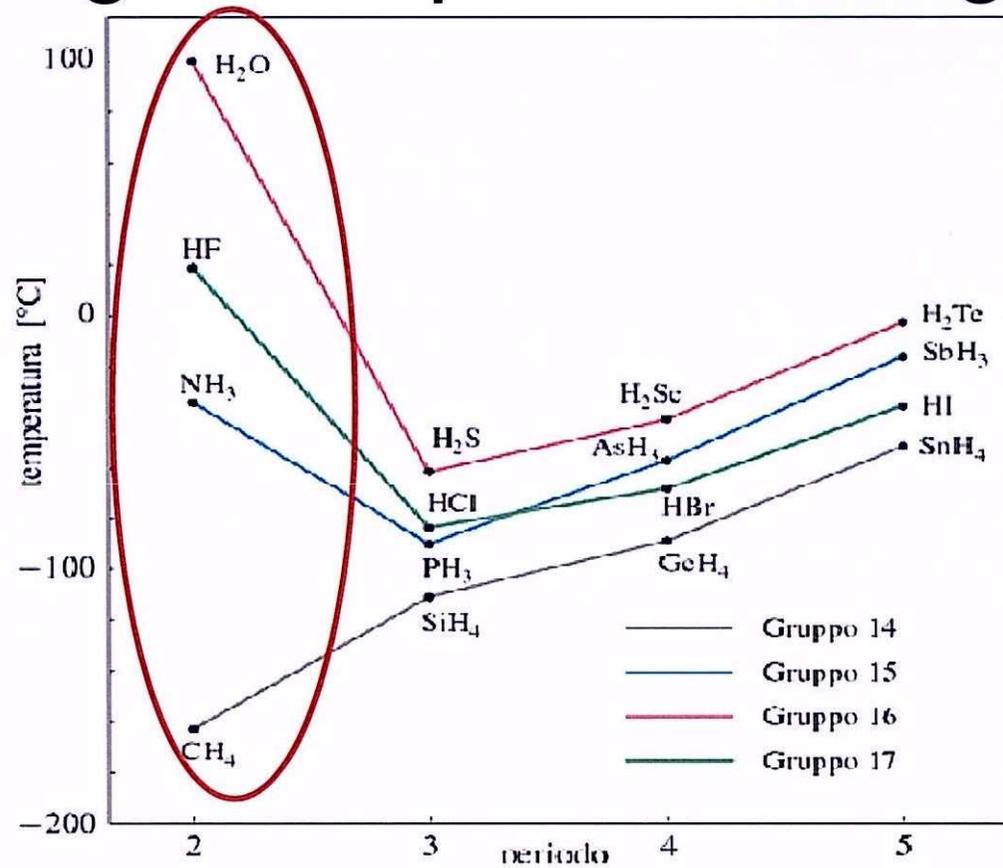
- Tra molecole polari
- Legame a idrogeno
- Forze di Van Der Waals

Nei nanomateriali, il mancato esercizio delle forze intermolecolari fa sì che gli atomi superficiali sviluppino nuove funzionalità per scaricare la loro maggiore energia.

### Hydrogen Bond (Water Molecules)



# Il legame a ponte di idrogeno

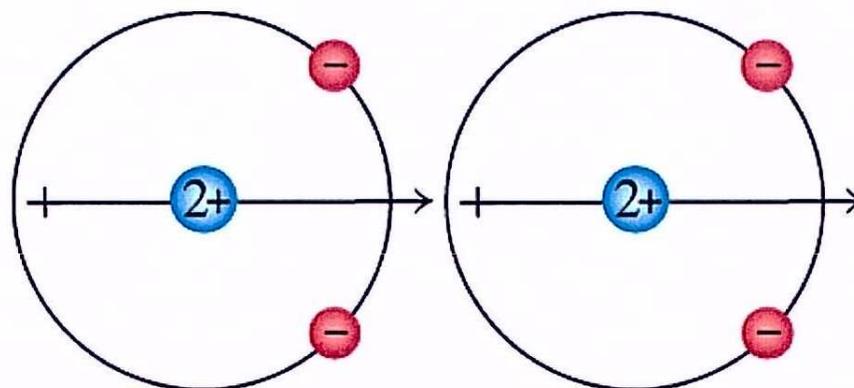


14: C, Si, Ge, Sn  
15: N, P, As, Sb  
16: O, S, Se, Te  
17: F, Cl, Br, I

Temperature di ebollizione in alcune serie omologhe

# Interazioni di Van der Waals

Prendendo in considerazione due o più atomi vicini si può prevedere che i moti degli elettroni non siano del tutto indipendenti ma che il dipolo istantaneo di un elemento influenzi la direzione di quelli degli atomi vicini.



E' ovvio che anche questi dipoli in media sono nulli ma l'interazione è sempre di tipo attrattivo.

***Le forze di interazione fra i dipoli istantanei degli atomi sono chiamate forze di dispersione o di London***

# APPLICAZIONI PARTICOLARI DELLA NANOTECNOLOGIA

<b>SUPERFICIALI</b>	<b>Tribologia, fotocatalisi, superidrofobia o superidrofilia.</b>
<b>AMBIENTALI</b>	<b>Antinquinamento, antibatterico, autopulizia.</b>
<b>CHIMICA</b>	<b>Reattività, nanocolorazioni, catalisi.</b>
<b>FISICA</b>	<b>Abbassamento punto di fusione o di sinterizzazione. Conduktività di film trasparenti e incolori.</b>
<b>OTTICA</b>	<b>Antiriflesso, elettroluminescenza, trasparenza.</b>
<b>ELETTRONICA</b>	<b>Miniaturizzazione, potenziamento memorie, magneto - - resistori, sensori rilevatori.</b>
<b>ENERGIA SOSTENIBILE</b>	<b>Celle a combustibile, produzione catalitica dell'idrogeno. Elettrodi per batterie al litio.</b>
<b>AGRICOLTURA</b>	<b>Nutraceutici, fungicidi, insetticidi, antiossidanti.</b>
<b>MEDICINA</b>	<b>Teranostica, creme antibatteriche.</b>
<b>COSMETICA</b>	<b>Crema antisolari.</b>
<b>BIOLOGICA</b>	<b>Biocompatibilità, autosterilizzazione.</b>
<b>TESSILE</b>	<b>Tessuti ceramizzati, antimacchia e antipiega a elevato calore specifico, biotessili.</b>

**TRIBOLOGIA = Scienza dell'attrito e dell'usura**

**TERANOSTICA = TERAPIA + DIAGNOSTICA**

# NANOCERAMICHE DI UTILIZZO CORRENTE

- TiO<sub>2</sub>** - Fotocatalisi per superfici (inorganiche) autopulenti e auto-sterilizzanti. Superidrofilia e idrofobia fotodipendente.
- SiO<sub>2</sub>** - Diodi miniaturizzati, rivestimenti per vetro antiriflesso.
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** - Tribologia antiusura in meccanica e bioceramica per protesi. Biocompatibilità di protesi.
- ITO \*** - Rivestimenti conduttivi trasparenti e incolori.
- MgO** - Magnetoresistori, dielettrici ultrasottili.
- ZnO** - Pigmento trasparente anti UV per cosmetica.
- HA \*\*** - Protesi ortopediche bioattive.
- ZnO** - Particelle nanoporose di base per dendrimeri per nanobiotecnologia.

\* (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 10% SnO<sub>2</sub>)

\*\* Idrossiapatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>•OH

# PRODUZIONE DELLE NANOCERAMICHE

		TECNOLOGIA	DIMENSIONI OTTENIBILI	NANO SPESSORI REALIZZABILI
Botton - up	DA FASE VAPORE	<i>PVD, EBPVD CVD, PECVD, PACVD</i>	2 D e 0D	< 100 nm
	DA PARTICELLE PROIETTATE	<i>Fiamma-spray Plasma-spray APS, VPS</i>	1D e 2D	0,1 – 10 µm
Top - down	METODI CHIMICI	<i>Sol-gel, sintesi chimica e elettrochimica, precipitazione colloidale</i>	0D, 1D, 2D	0,1 – 100 µm
	METODI FISICI	<i>Ultra macinazione</i>	0D	< 300 nm

APS = Aria Plasma Spray

VPS = Vuoto Plasma Spray

# PVD – 0D

## (Produzione di Cluster Ceramici)

Il materiale inorganico è vaporizzato in una camera sotto vuoto in cui viene immesso Ar o He.

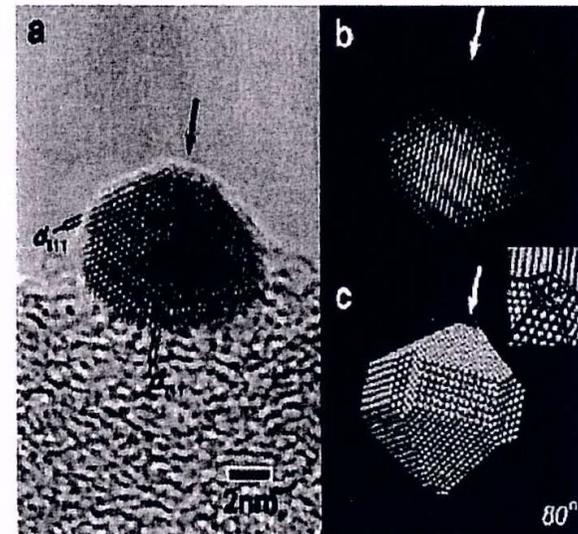
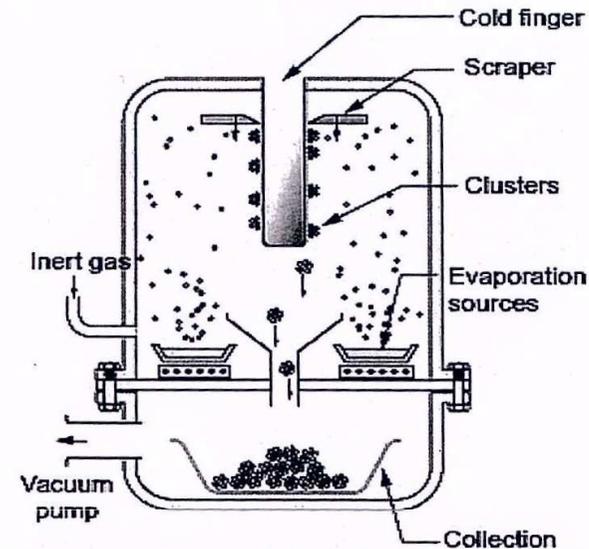
Sorgente del vapore: navicella di evaporazione.

Quando gli atomi evaporano, perdono energia collidando con il gas inerte. Il vapore si raffredda rapidamente e supersatura per formare nanoparticelle fra 2 e 100 nm, che vengono raccolte su un «dito freddo» raffreddato con N<sub>2</sub> liquido

Le particelle vengono raccolte sotto gas inerte

Le particelle di leghe vengono prodotte con sorgenti multiple

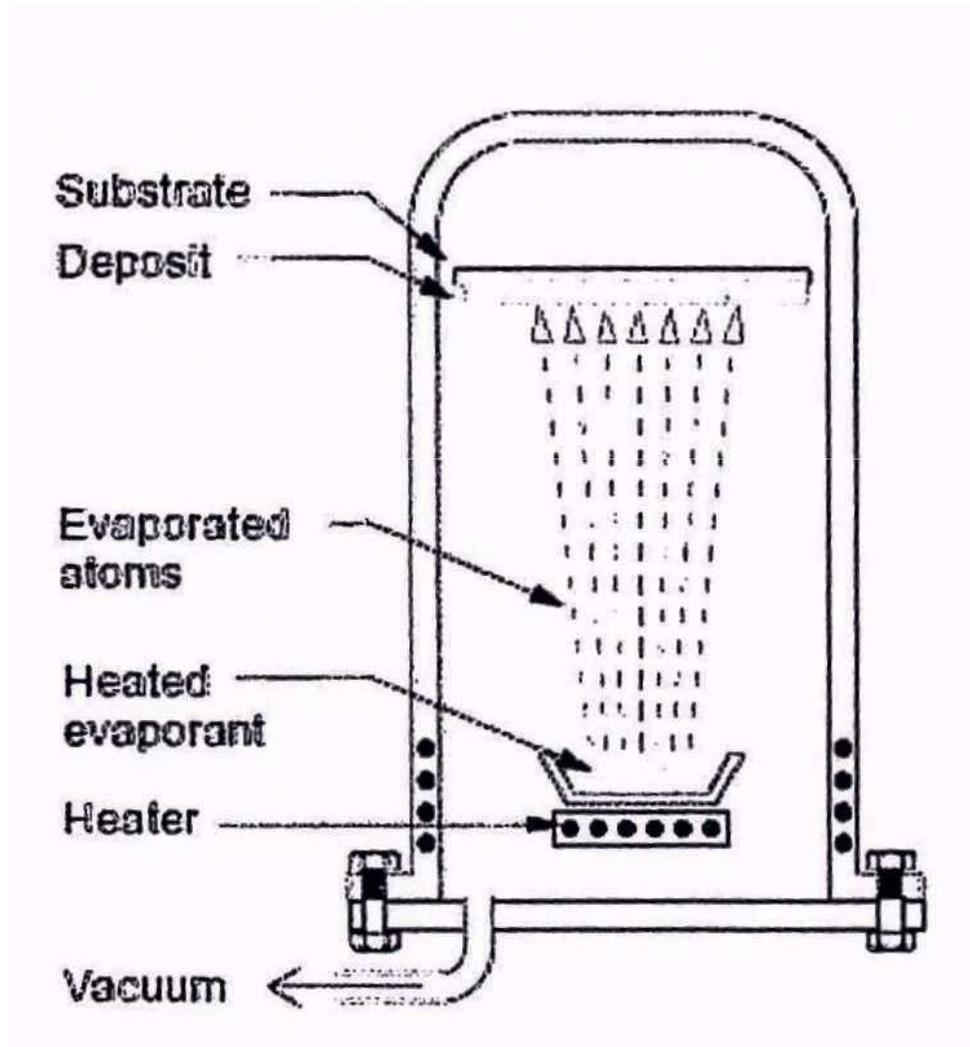
Il problema principale con questo metodo è l'agglomerazione delle particelle, che può essere controllata regolando i parametri di processo e utilizzando un opportuno substrato di deposizione



Nanoparticelle dodecaedriche di Au  
[Koga et al., Surf. Sci., 529(2003) 23]

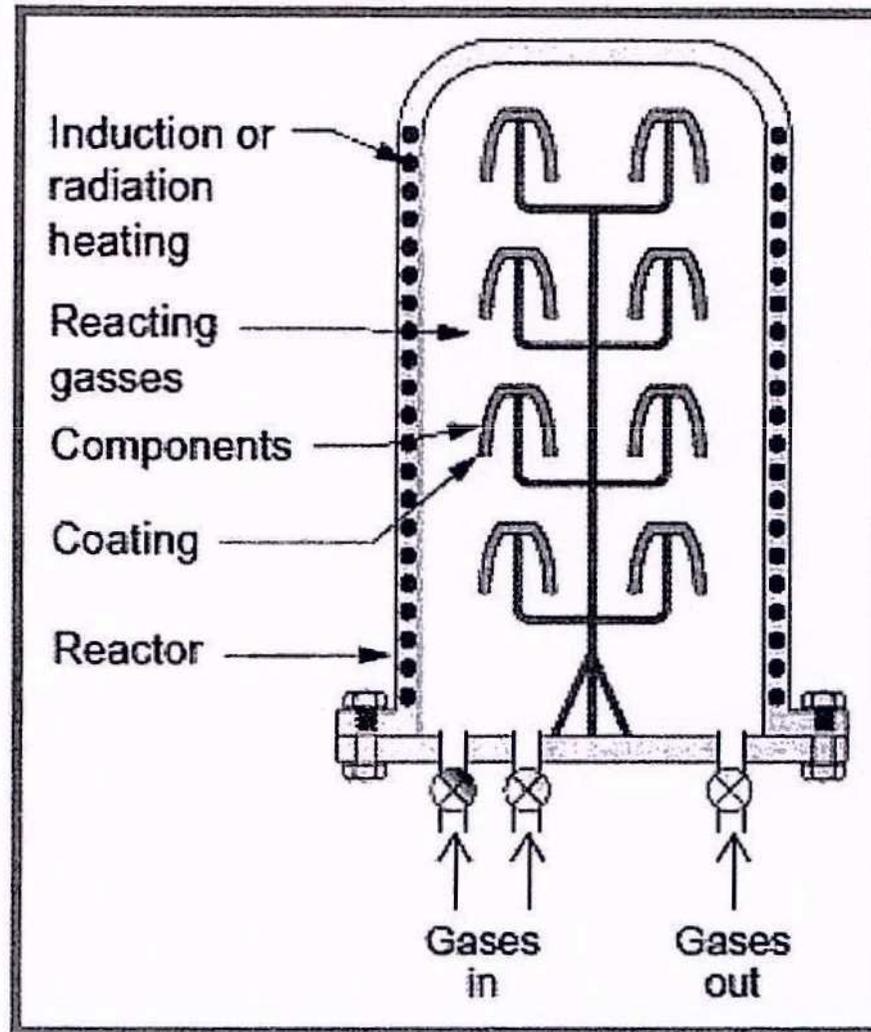
# PVD – 2D

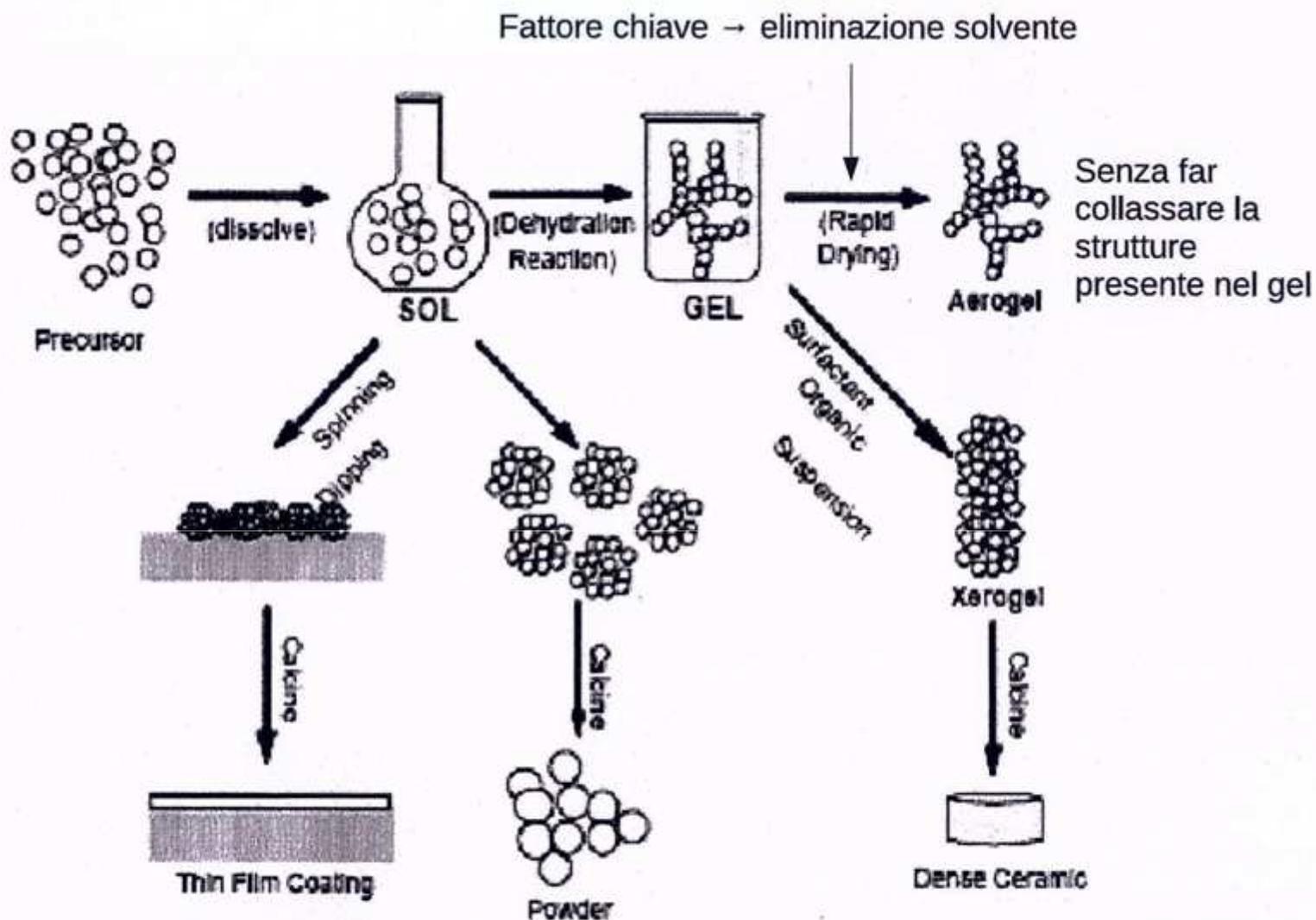
(Rivestimento di TiN in Atmosfera di N<sub>2</sub>)



# CVD (0D/2D)

(Deposizione di nanotubi di carbonio da gas di acetilene)

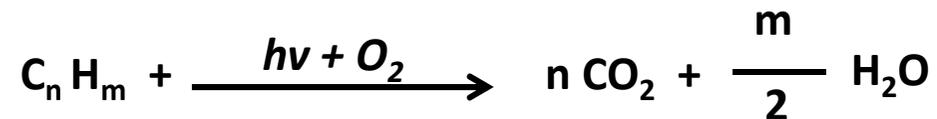




Aerogel sono prodotti estraendo la componente liquida(solvente) di un gel mediante evaporazione supercritica (T e P elevata, sopra al punto critico). Questo permette al liquido di allontanarsi lentamente senza causare che la matrice solida (gel) collassi a causa dell'evaporazione convenzionale del solvente (azione capillare).

# ALCUNI ESEMPI APPLICATIVI DELLE NANO CERAMICHE

1.  $\text{TiO}_2$  – Anatase-Fotocatalitico autopulente perché distrugge inquinanti e sporco organico, batteri, odori. Si usa come rivestimento di filtri per condizionatori e cappe, in pitture inorganiche, ecc.



2.  $\text{TiO}_2$  – Rutile - Forma un rivestimento idrofobo al buio e idrofilo alla luce.

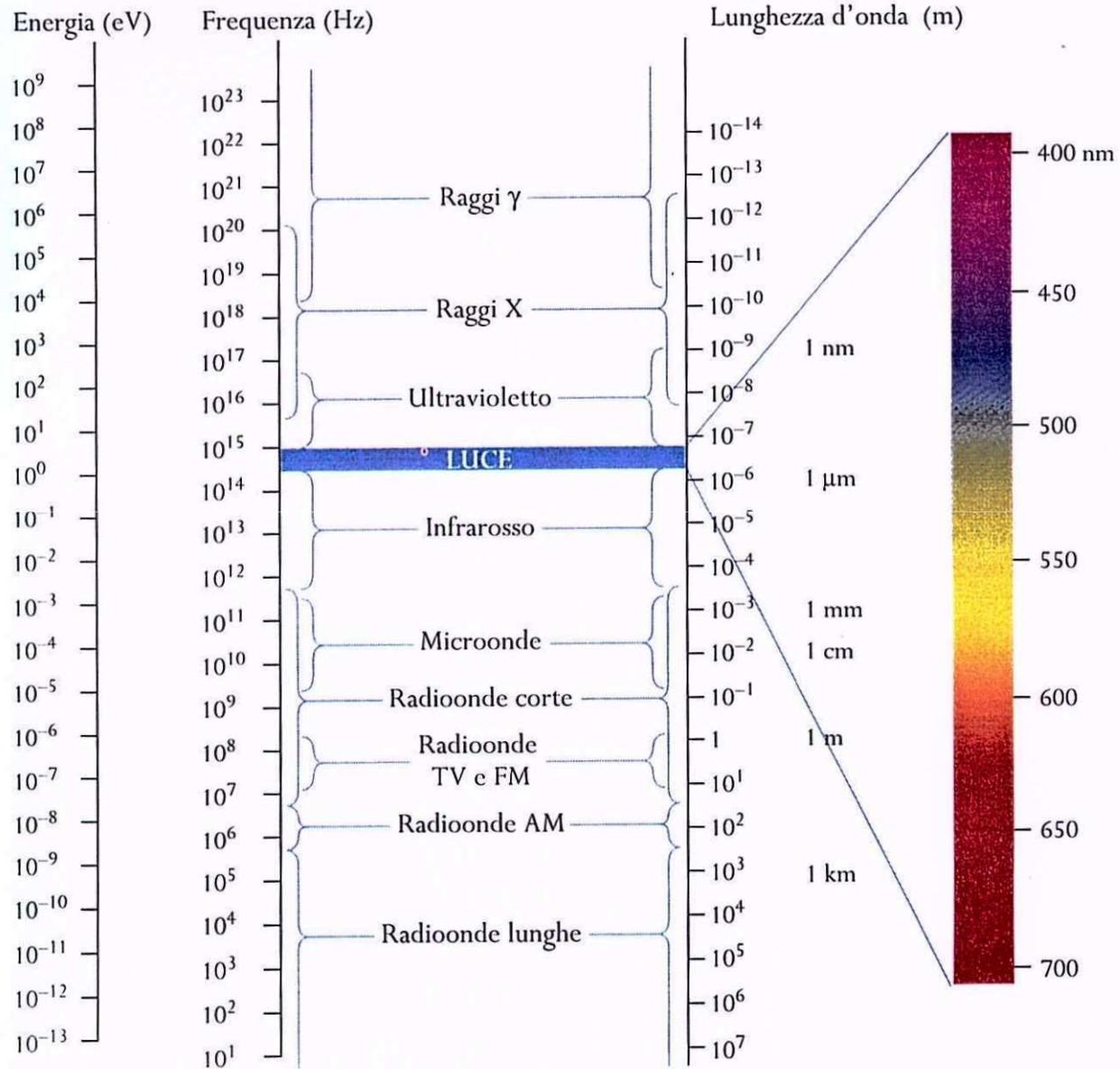


3.  $\text{SiO}_2$  – Forma rivestimenti antiriflesso e antigraffio per lenti e per cristalli di auto e di edifici.

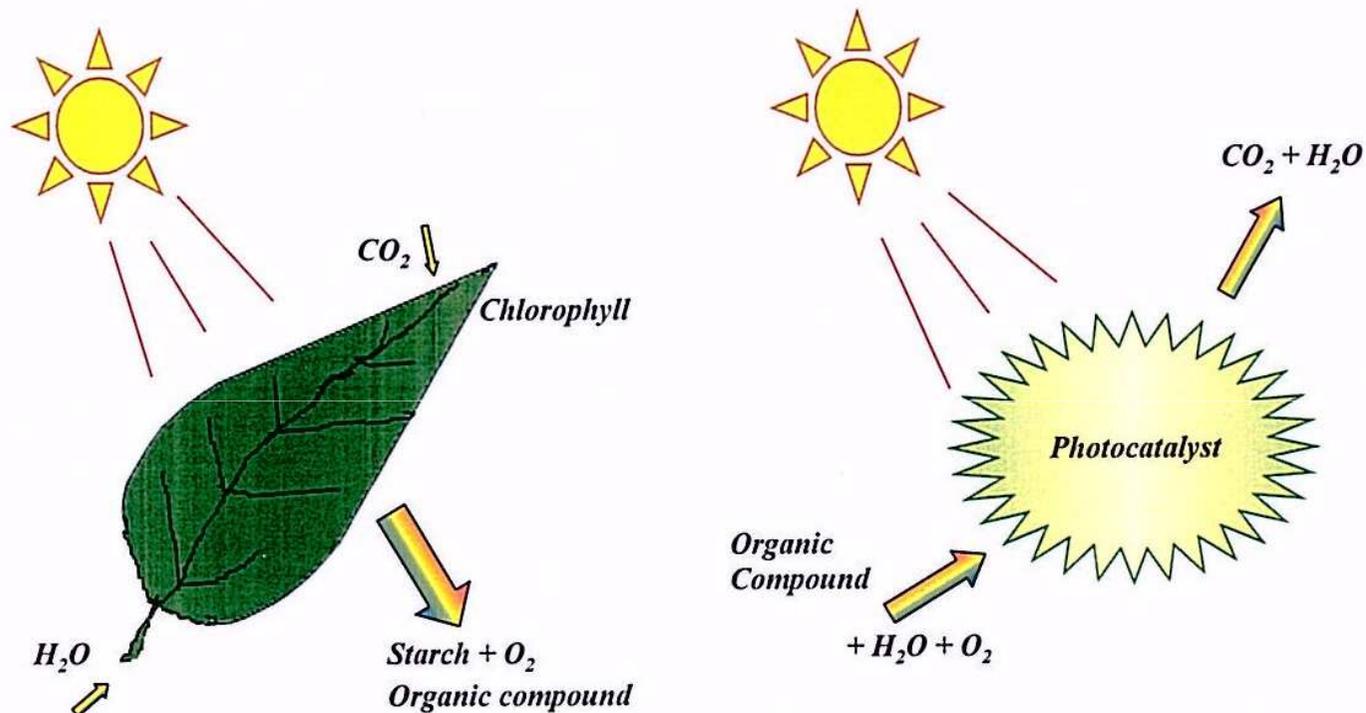
# FOTOCATALISI DI $\text{TiO}_2$ - Anatase

**Il  $\text{TiO}_2$  assorbe i raggi UV e li riemette come raggi x/γ a lunghezza di onda notevolmente più ridotta che sono migliaia di volte più ricche di energia. Tale energia, in presenza di ossigeno è in grado di decomporre ossidativamente tutte le sostanze organiche adiacenti compreso virus e batteri.**

## LO SPETTRO ELETTRROMAGNETICO

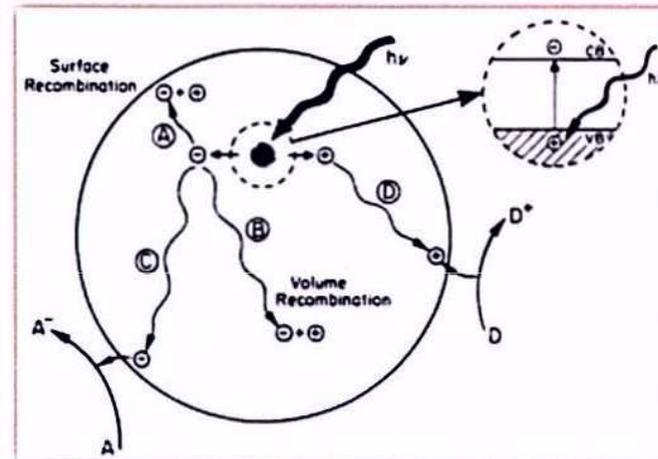
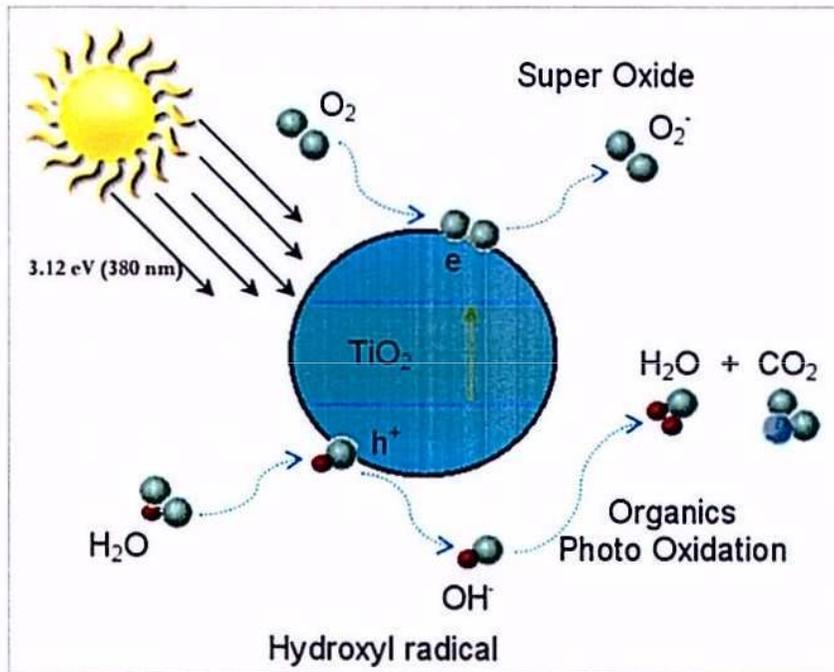


# La fotocatalisi



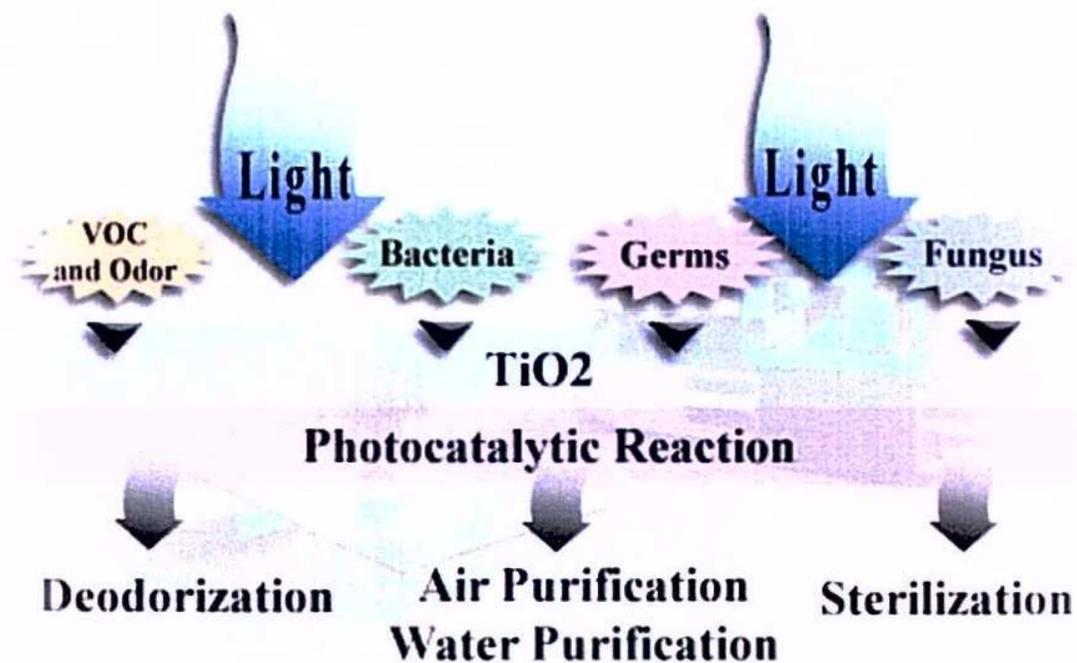
Antonio Licciulli Scienza e tecnologia dei materiali

# TiO<sub>2</sub> - Photocatalysis



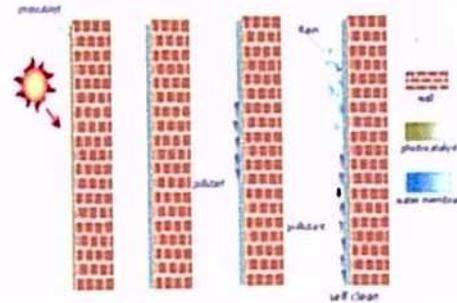
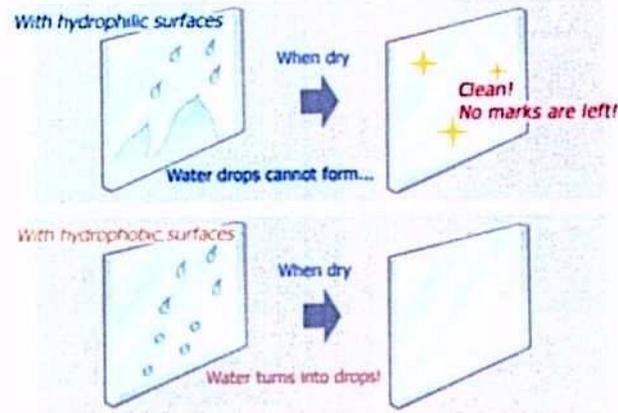
Antonio Licciulli **Scienza e tecnologia dei materiali**

# Possibili applicazioni della fotocatalisi

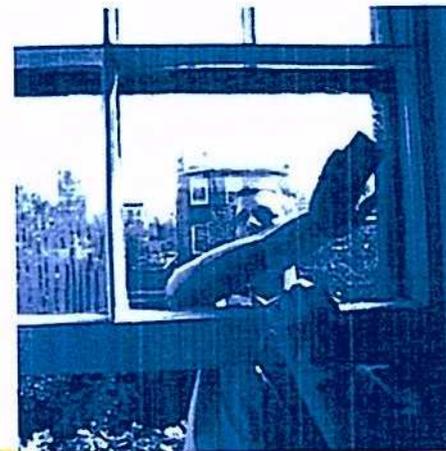


Antonio Licciulli Scienza e tecnologia dei materiali

# Effetto autopulente



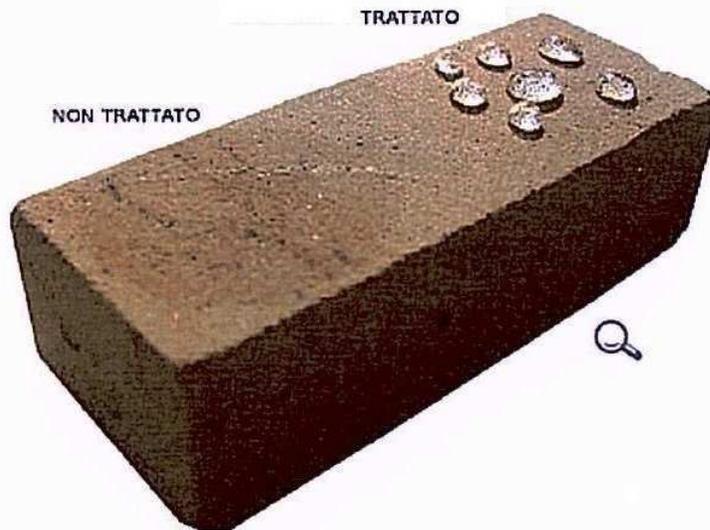
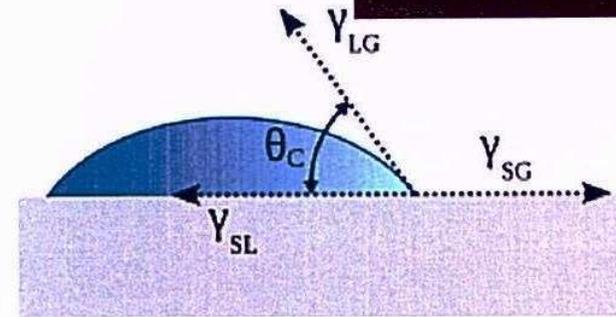
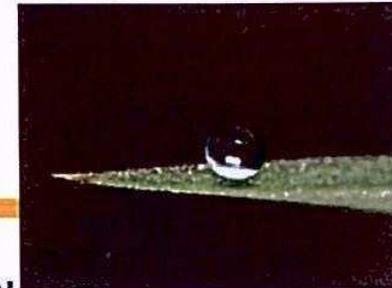
Exterior walls become self-cleaning and anti-soiling when coated with titanium dioxide photocatalyst. Dirt and pollutants cannot attach to the wall and washed away when rain.



Antonio Licciulli Scienza e tecnologia dei materiali

# Trattamenti idrofobici e idrofilici

L'angolo di contatto è una grandezza termodinamica descritta dall'angolo formato dall'incontro di un'interfaccia liquido-vapore con un'interfaccia liquido solido



Un basso angolo di contatto ( $\theta < 90^\circ$ ) descrive una situazione in cui il solido è parzialmente bagnato dal liquido (idrofilicità, nel caso dell'acqua)  
Un elevato angolo di contatto ( $\theta > 90^\circ$ ) descrive una situazione in cui il solido è poco bagnato (idrofobicità, nel caso dell'acqua).

Antonio Licciulli Scienza e tecnologia dei materiali

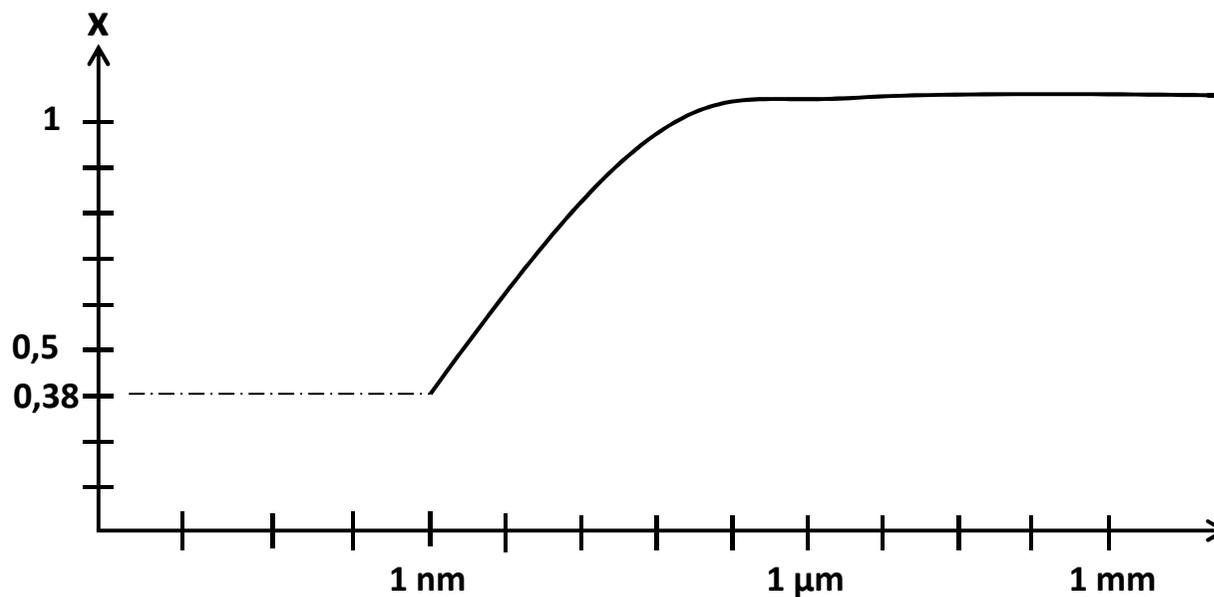
# Betolin<sup>®</sup> HM - Woellner

## SILICE NANOMETRICA IDROREPELENTE

<b>Composizione</b>	Betolin HM è una dispersione acquosa di silice nanometrica.
<b>Attività</b>	La formazione di uno strato nanometrico, trasparente, di componenti antiaderenti, dona alla superficie trattata delle durevoli proprietà idro e oleofobe. La permeabilità al vapore acqueo non viene alterata.
<b>Proprietà</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- buona bagnabilità e penetrabilità in fondi assorbenti,</li><li>- forma uno strato nanometrico trasparente e permeabile al vapore ,</li><li>- dopo l'essiccazione è altamente idrorepellente,</li><li>- respinge lo sporco e l'olio,</li><li>- resistente ai raggi UV,</li><li>- non combustibile,</li><li>- non sviluppa vapori dannosi alla salute.</li></ul>
<b>Applicazioni</b>	Betolin HM viene applicato per idrofobizzare e oleofobizzare supporti puliti e assorbenti come per esempio pietre naturali e artificiali, calcestruzzo, ceramica e intonaci stagionati. Applicare abbondantemente a rullo, a pennello, a spruzzo, o innondando la superficie. Le superfici da trattare possono essere sia asciutte che umide però libere da acqua stagnante. Dopo l'essiccazione, lo strato impregnante ha un'elevata resistenza alle intemperie e ai raggi UV.

# ALTRI ESEMPI APPLICATIVI DELLE NANO CERAMICHE

1.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Rivestimenti tribologici per industria e ortopedia. Sono biocompatibili con i tessuti organici.
2. HA = Idrossiapatite - Rivestimenti riassorbibili per protesi ortopediche.
3. Ag – Azione anti-batterica per piani ospedalieri, laboratori biologici, camere operatorie.
4. ZnO – Per creme solari trasparenti alla luce ma non agli UV.
5. Au – Metalli nobili – Allo stato nanometrico presentano un abbassamento del punto di fusione e di sinterizzazione.



Per l'oro a 1 nm

$$x = \frac{\text{temp. fusione sperim.}}{\text{temp. fusione teorica}} = \frac{400}{1060} = 0,38 \text{ circa}$$

# SETTORI DI UTILIZZO

**NANOCERAMICHE**

**MECCANICA**

**RIVESTIMENTI**

**CHIMICA e FISICA**

**ENERGIA e AMBIENTE**

**ELETTROMAGNETICA**

**TESSILE**

**ELETTRONICA**

**OTTICA**

**COSMETICA**

**TERANOSTICA MEDICALE**

**BIOTECNOLOGIE**

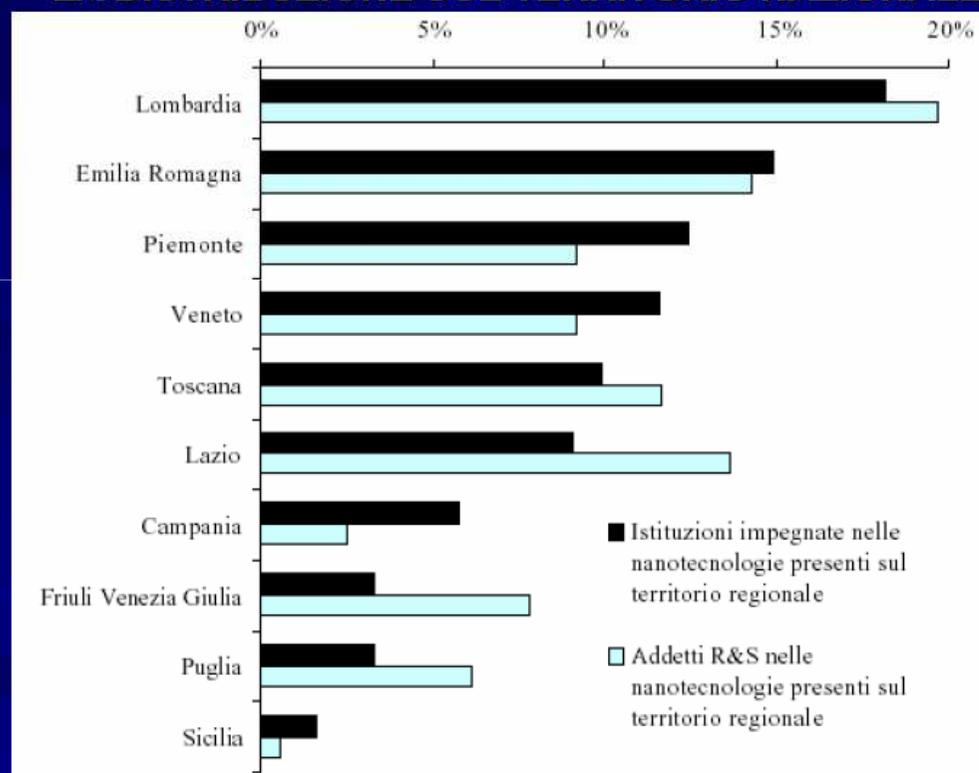
**AUTOMOTIVE-AEROSPAZIO**

		Applicazioni nanotecnologiche				
Settori industriali	Materiali	Nanopolveri	Ossidi e leghe nanosrtutturate	Materiali magnetici	Materiali termoelettrici	Materiali ceramici
	Chimica	Sospensioni abrasive e solventi	Adesivi	Processi di Chemical Vapour Deposition (CVD)	Nanolubrificanti	Polimeri auto-assemblati
	Elettronica	Display nanocromici	Nanotransistor	Led organici	Switch ottici	Circuiti logici molecolari
	Automotive	Rivestimenti anticorrosione	Rivestimenti antiriflesso	Sensori	Materiali di rinforzo per le carrozzerie	Componenti meccaniche auto-lubrificanti
	Medicina e Salute	Nanocapsule	Nanoaghi	Stent vascolari	Nanofili per ispezioni interne	Laser chirurgici
	Aerospazio e Difesa	Divise antiproiettili	Binocoli a visione notturna	Maschere antigas	Nanosatelliti	Aeroplani quantistici
	Protezione ambientale	Membrane e filtri	Filtri antiavvelenamento	Sonde per la rilevazione di agenti inquinanti	Kit anti-SARS	Sabbie nanoporose
	Biotechologic	Nanosistemi di drug delivery	Materiali biocompatibili	Lab-on-a-chip	Processi di sintesi farmacologica	Dispositivi impiantabili
	Energia	Nanobatterie	Aerogel	Supercapacitori	Fuel cell a idrogeno	Nanocubi
	Alimentare	Cibi e bevande interattive	Dispositivi per il packaging degli alimenti	Sensori per la rilevazione della qualità degli alimenti	Nanosensori per rintracciare le inquinanti alimentari	Dispositivi di controllo per le carenze alimentari

Esempi di applicazioni nanotecnologiche in differenti settori industriali.

## LE NANOTECNOLOGIE IN ITALIA

## LA DISTRIBUZIONE SUL TERRITORIO NAZIONALE



# BIBLIOGRAFIA

- M. CAVAZZINI – *Le Nanotecnologie* – Hoepli - 2017
- F. NERSINI – *Il Nanomondo* – Il Mulino – 2011
- DI NARDUCCI – *Cosa sono le Nanotecnologie* – Sironi Ed. – 2008
- V. DE RENZI – *Alla Scoperta delle Nanotecnologie* – Zanichelli – 2017
- M. CAVAZZINI – *Nanouniverso Megafuturo* – Hoepli – 2013
- G. PACCHIONI – *Nanotecnologie* – Scienza Express Ed. – 2017
- R. CINGOLANI – *Il mondo è piccolo come un’arancia* – Il Saggiatore Ed. – 2014
- G. PACCHIONI – *Quanto è Piccolo il Mondo* – Zanichelli – 2007
- N. BOEING – *L’Invasione delle Nanotecnologie* – Orme Ed. - 2005

# SITOGRAFIA

- A. Licciulli – Prof. Unile – *VOCI SINGOLE*
- Wikipedia – *VOCI SINGOLE*