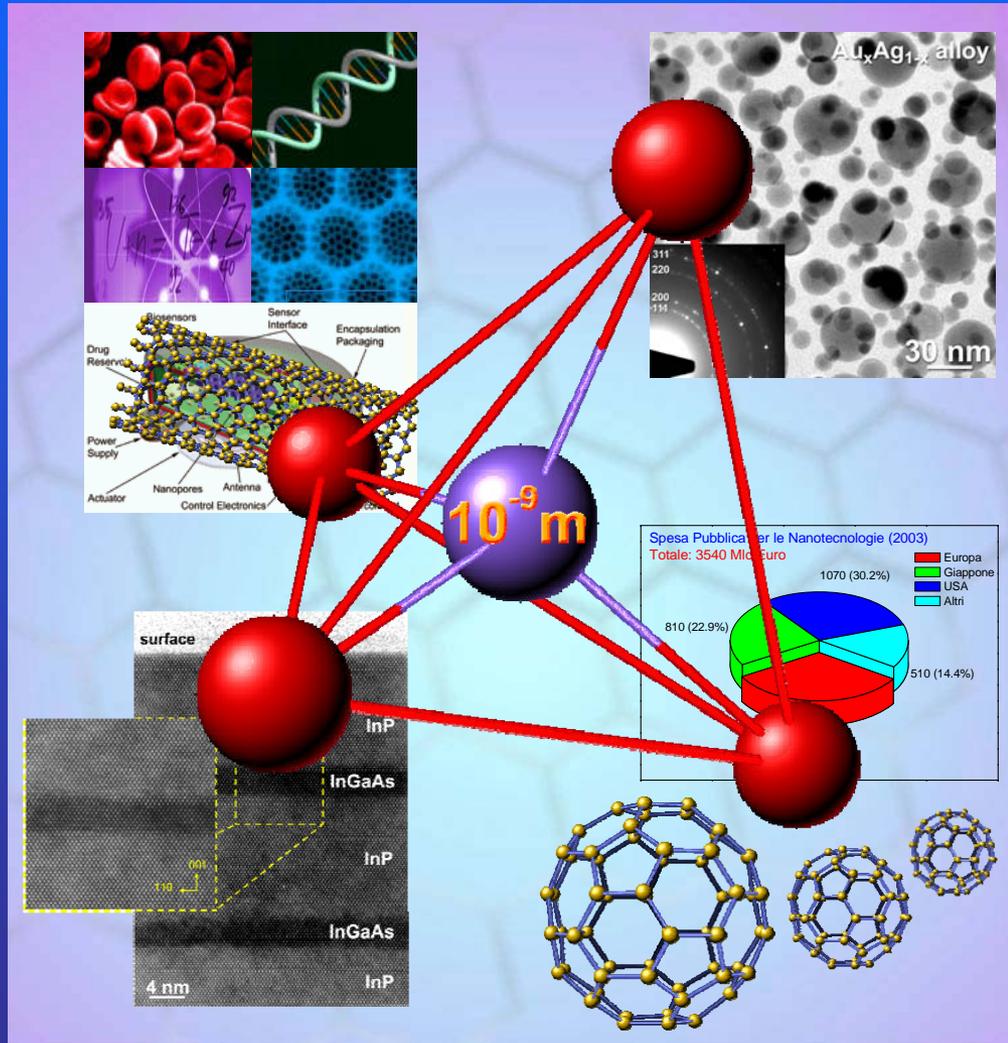


# Le Nanotecnologie

Paolo Mazzoldi

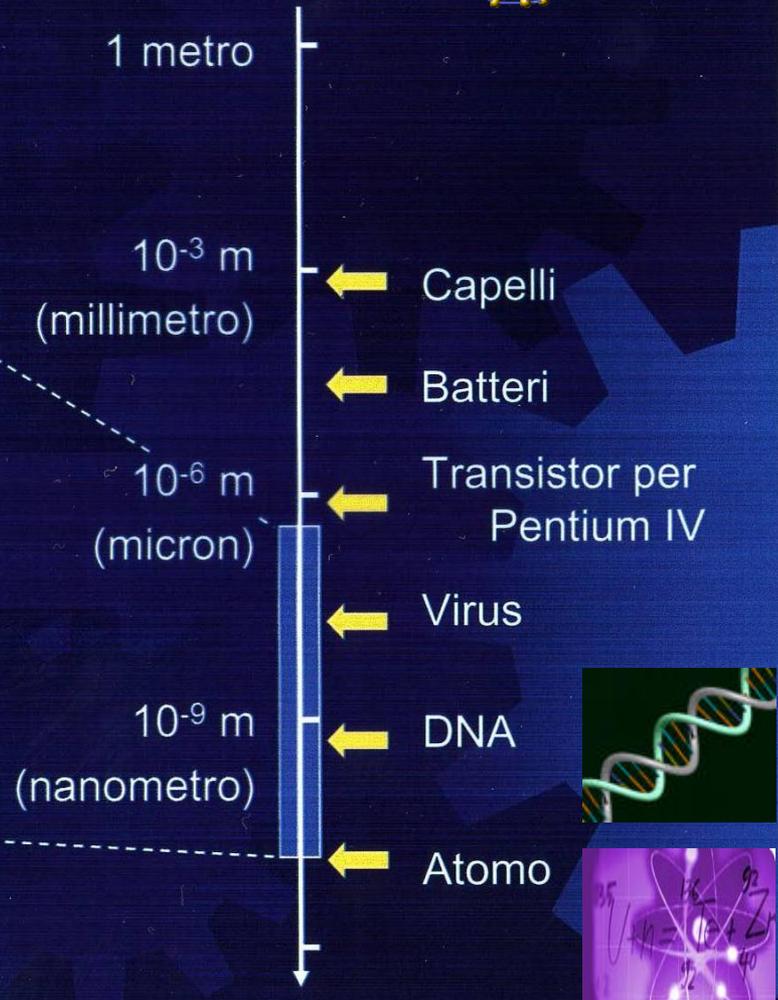
Dipartimento di Fisica – Università di Padova, Via Marzolo 8, I-35131 PADOVA (Italia)



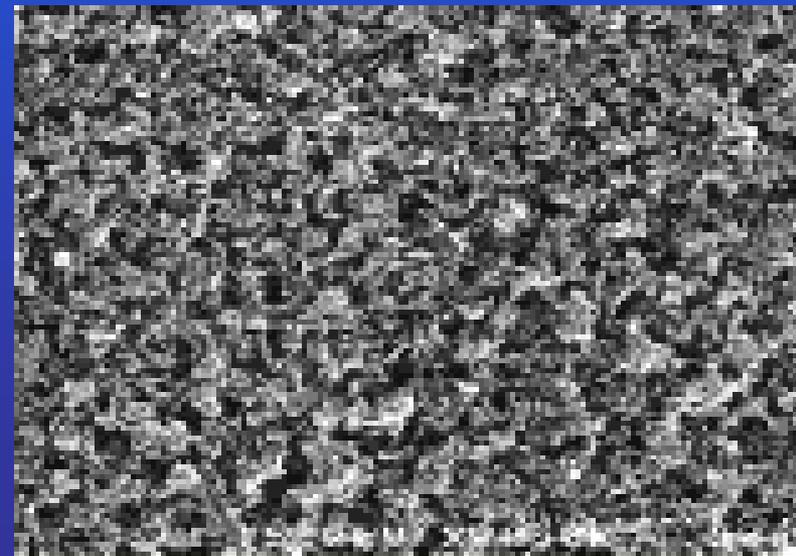
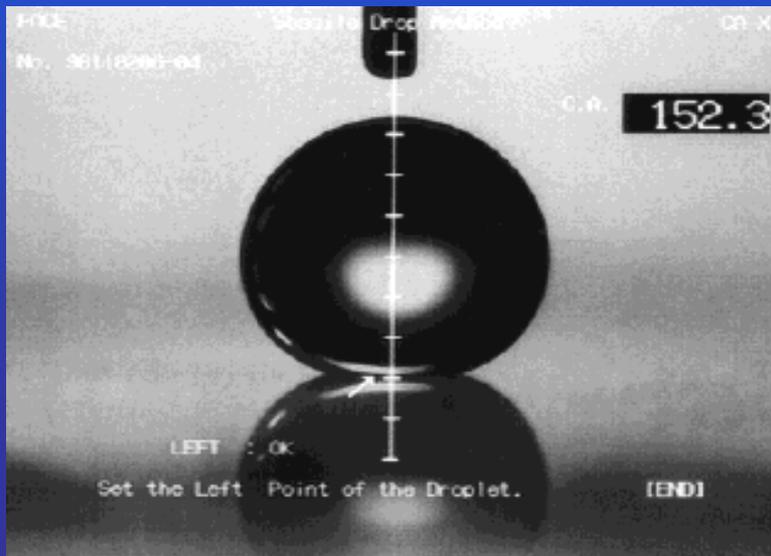
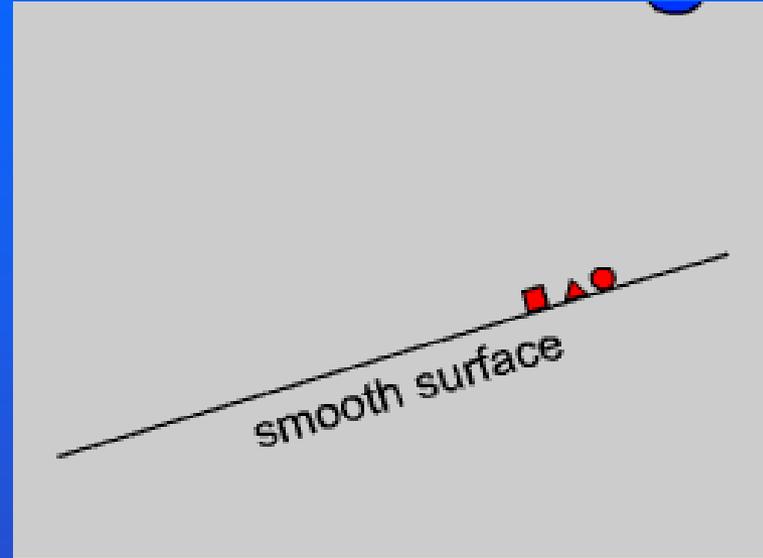
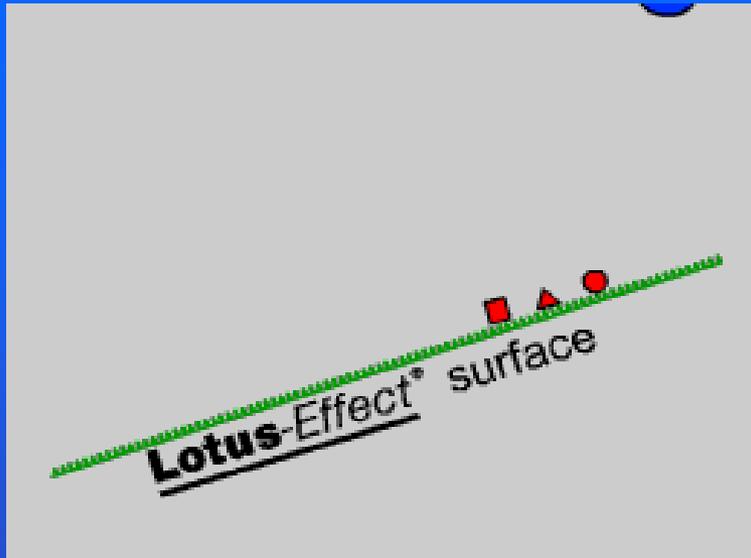
Venezia,  
maggio 2006

# nanotecnologie

Le nanotecnologie sono l'insieme di metodi e tecniche per la manipolazione della materia su scala atomica e molecolare e hanno l'obiettivo di costruire materiali e prodotti con speciali caratteristiche chimico-fisiche



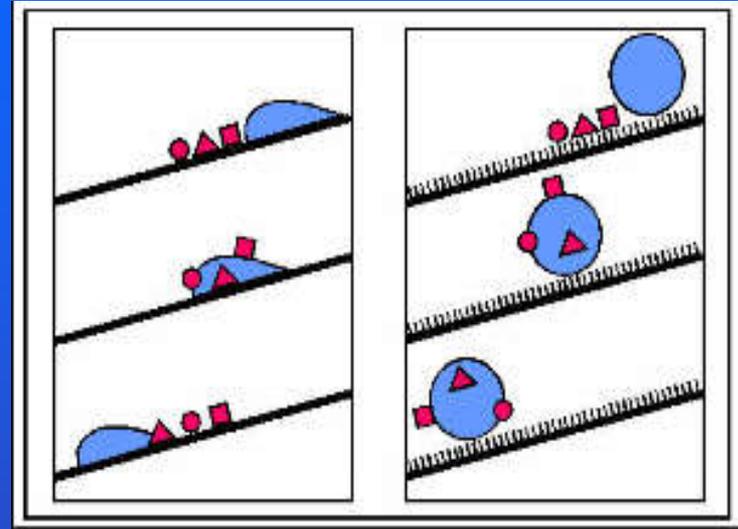
# Lotus Effect



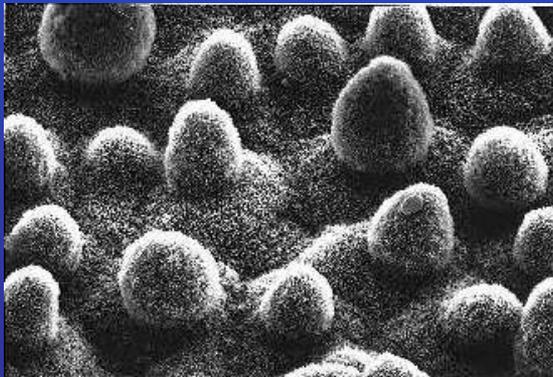
# Superfici auto-pulenti: Effetto Lotus



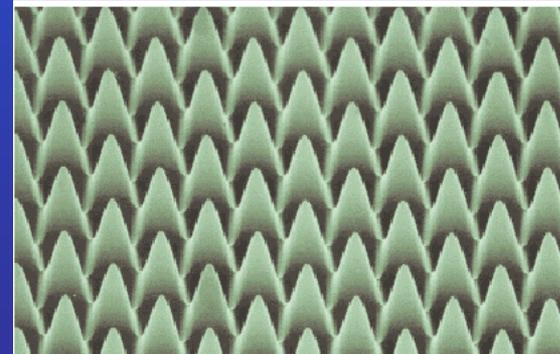
10  $\mu\text{m}$



*W. Barthlott, Univ. di Amburgo*



Cera cuticolare



REM recording of a holographically produced self-cleaning surface.

© Fraunhofer ISE

# Nano-biotechnologie

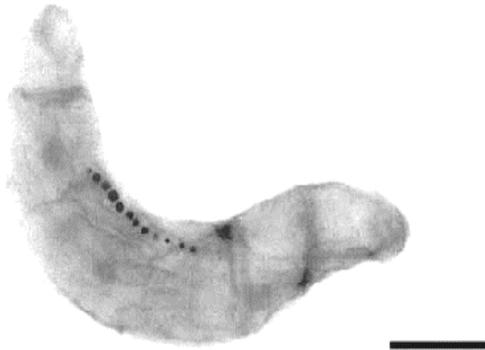


Fig. 2. Electron micrograph of a *Magnetospirillum gryphiswaldense* cell exhibiting the characteristic morphology of magnetic spirilla. The helical cells are bipolarly flagellated and contain up to 60 intracellular magnetite particles in magnetosomes which are arranged in a chain. The bar is equivalent to  $0.5\ \mu\text{m}$ . Reproduced with permission of Dr. D. Schüler, Germany, from Ref. [7]

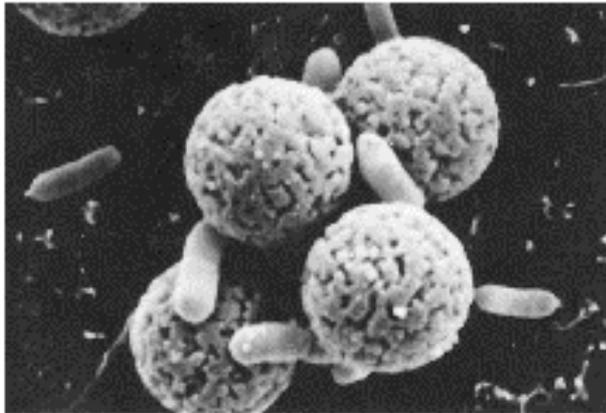


Fig. 2. An electron micrograph showing *E. coli* O157 bound to Dynabeads. Reproduced, with permission, from materials provided by Dynal, Oslo, Norway.

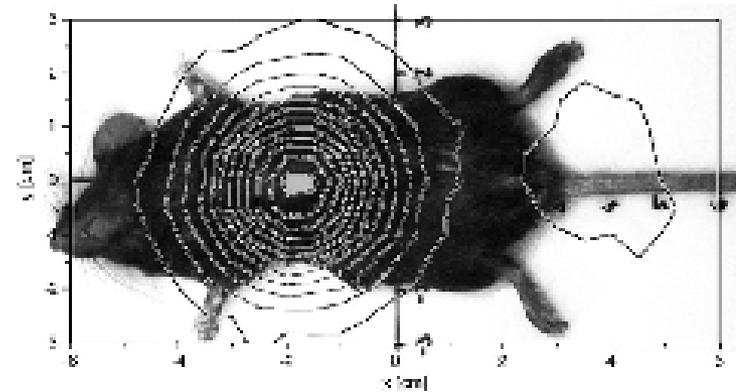


Fig. 2. Photograph of an anesthetized mouse placed on the sample holder with superposed MNP relaxation signals (35 pT in the ventral region,  $<5\ \text{pT}$  in the tail vein, distance between lines represents regions of equal magnetic flux in 2.5 pT steps).

## Ipse dixit...

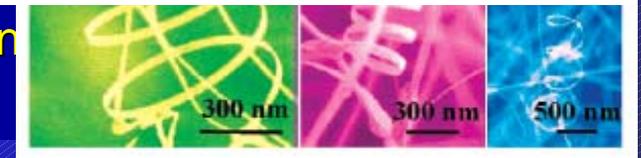
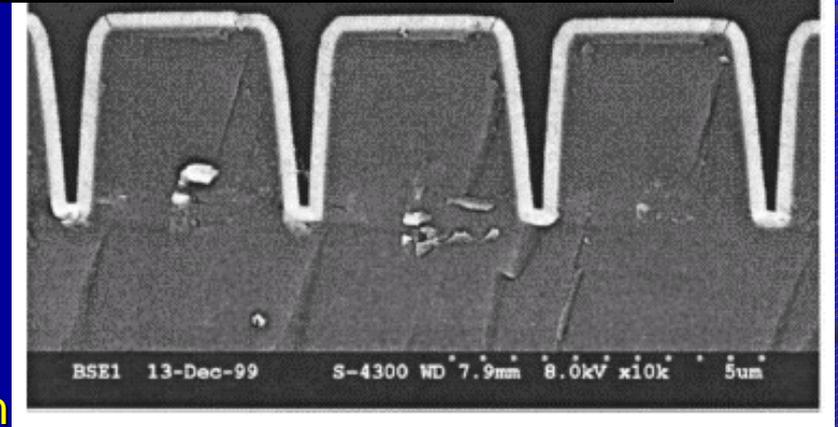
“There is plenty of room at the bottom” (“Ci sono molte possibilità alla “base”)  
(R. Feynman, 1959)

“If I were asked for an area of science and engineering that will most likely produce the breakthroughs of tomorrow, I would point to nanoscale science and engineering” (“Se mi venisse chiesto di indicare una area della scienza e dell’ingegneria che con maggiore probabilità produrrà innovazioni nel futuro prossimo io indicherei le nanotecnologie”)

(N. Lane, *Introduction to National Nanotechnology Initiative: Leading on the Next Industrial Revolution*, U.S. National Science and Technology Council, 2002)

# Cosa sono (1 nm

- Nanoparticelle (0 D)
- Nanofili, nanofibre, nanocavi (1 D)
- Film sottili (2 D)
- Nanomateriali massivi (3 D)
  - Materiali Mesoporosi
  - Ibridi organico-inorganici
  - Materiali Nanostrutturati (nanogranuli)
  - Nanocompositi (nanoparticelle o nanofibre in matrice)



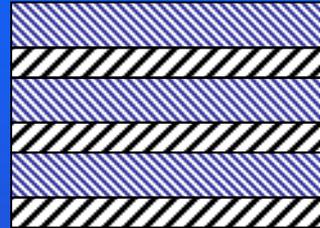
# Materiali Nanostrutturati (dimensioni caratteristiche < 100 nm)

1.



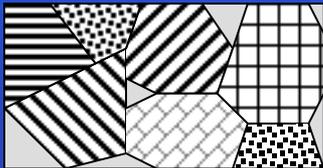
Materiali  
Massivi (3D)

4.



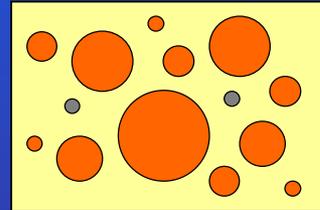
Multi-strati  
(1D-2D)

2.



Materiali Nanofascici  
(3D)

5.



Nanoclusters ( ~ 0D)  
(metalli,  
semiconduttori,  
nanotubi, fullereni...)

3.

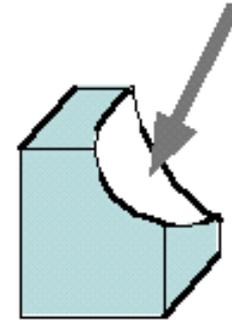
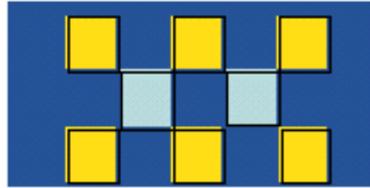
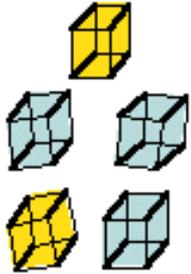


Film nanofascici  
(1D-2D)

# Breve storia dei nanomateriali

- 1861: Thomas Graham conia il termine **colloide** per descrivere una soluzione contenente particelle di diametro inferiore a 100 nm in sospensione; (Faraday, Ostwald,...)
- fine 1800 - inizio 1900: Rayleigh, Maxwell e Einstein studiano i colloidali (proprietà ottiche);
- 1908: Gustav Mie, **calcolo** elettrodinamico esatto della **risposta ottica di nanocluster metallici**
- 1930: metodo di Langmuir-Blodgett per deporre monostrati atomici;
- 1960: Uyeda studia con la microscopia e la diffrazione elettronica singoli **nanocluster**;
- 1970: nanocluster di lega metallica;
- 1985: Smalley & Kroto scoprono il **C<sub>60</sub>** (fullerene);
- 1991: Iijima studia i **nanotubi** di C;
- 1993: Creato negli Usa il primo laboratorio di nanotecnologie (Rice University)
- 2000: **manipolazione** e posizionamento di **singoli atomi** (STM, AFM) nanotecnologia.

# Materiali Nanostrutturati



**Assemblaggio da nano-blocchi**

**“Scultura” da materiale massivo**

- Compattazione di polveri/aerosol
- Sintesi chimica

- Attrito meccanico (ball milling)..
- Litografia, attacco chimico...



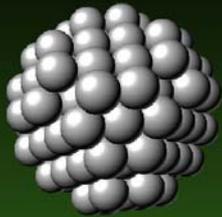
**Bottom-up**



**Top-down**

# Effetto della Superficie

**Co f.c.c.** ,  $a = 0.35447 \text{ nm}$ ,  $R_0 = a \cdot 2^{1/2}/4 = 0.1253 \text{ nm}$

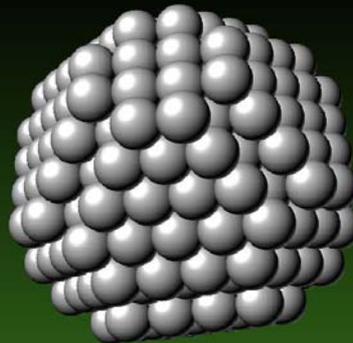


[139 atoms]

$n = 139$  atomi

$R_{\text{eff}} = 0.65 \text{ nm}$

$F = 0.77$

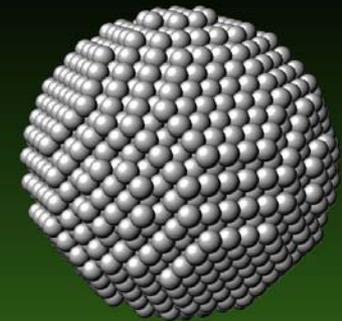


[369 atoms]

$n = 369$  atomi

$R_{\text{eff}} = 0.90 \text{ nm}$

$F = 0.56$



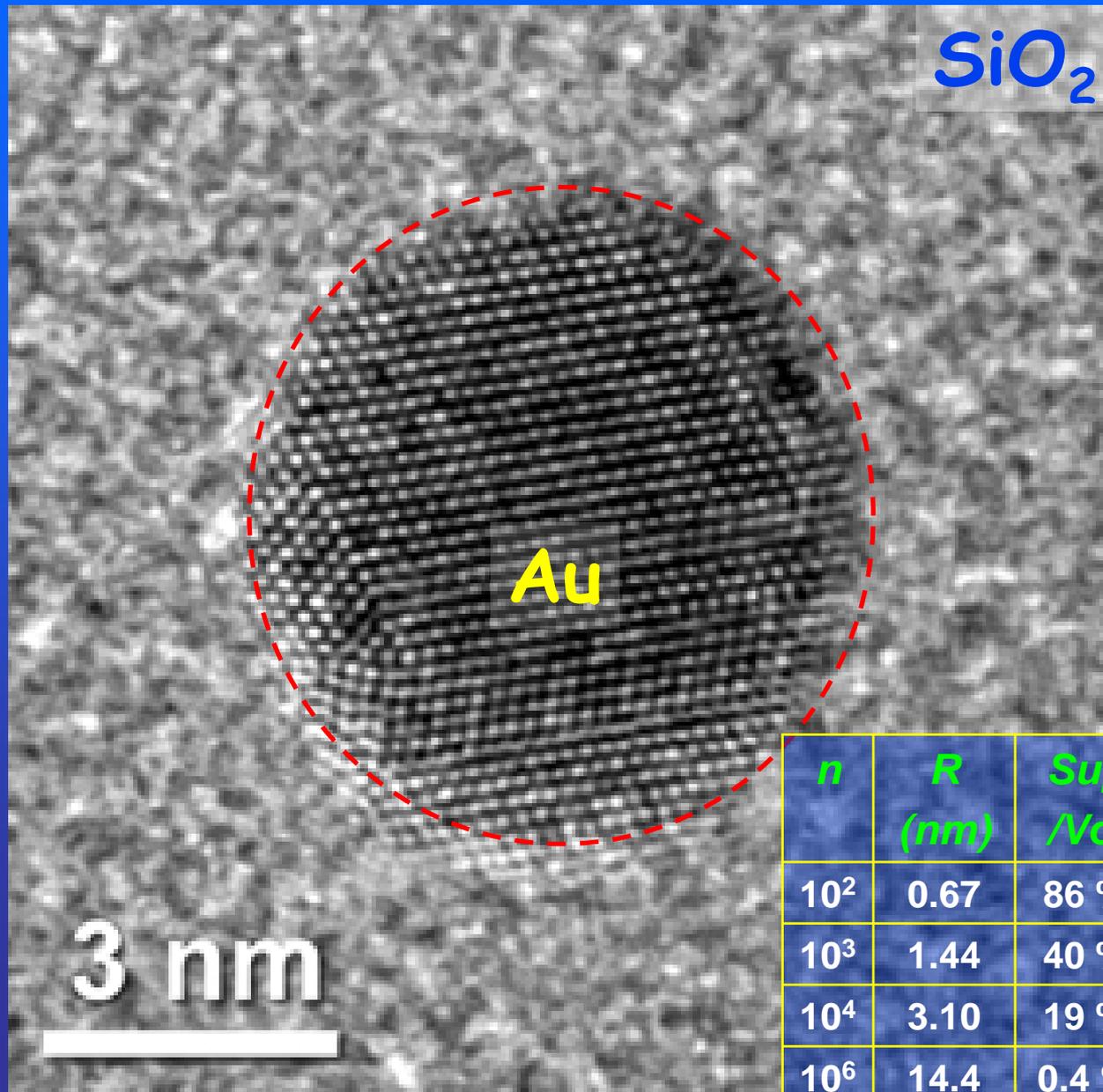
[3043 atoms]

$n = 3043$  atomi

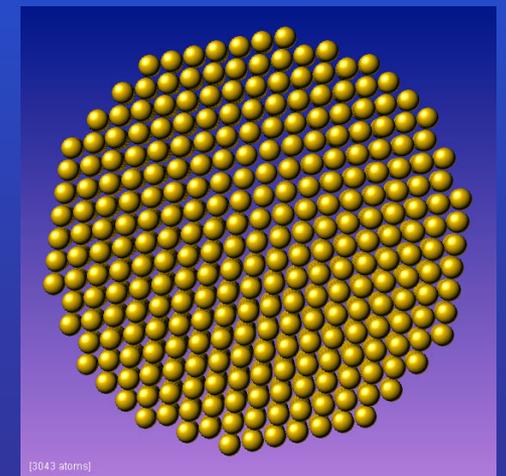
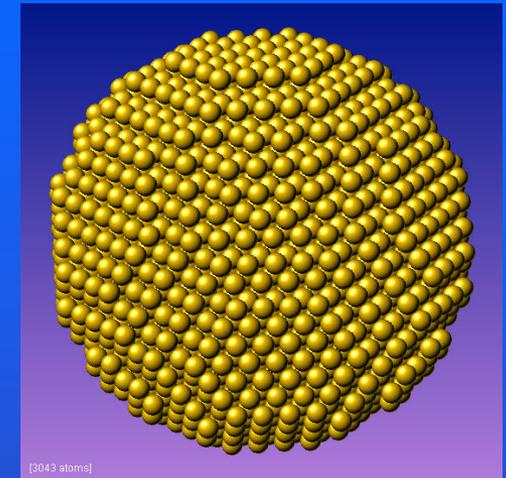
$R_{\text{eff}} = 1.82 \text{ nm}$

$F = 0.28$

# Nanocluster di Au ottenuti per impianto ionico in $\text{SiO}_2$

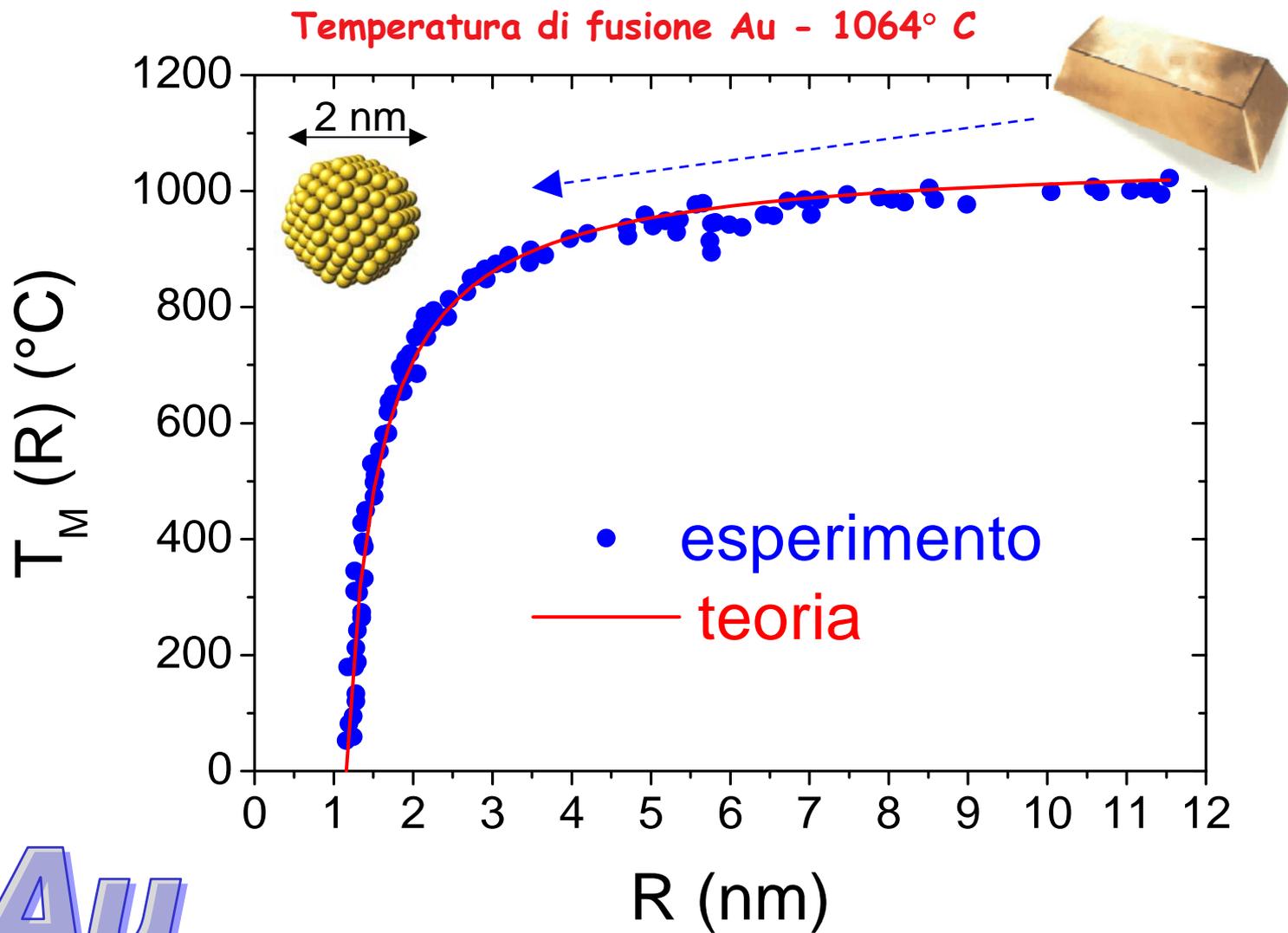


$n$	$R$ (nm)	Sup /Vol
$10^2$	0.67	86 %
$10^3$	1.44	40 %
$10^4$	3.10	19 %
$10^6$	14.4	0.4 %



Au NC visto lungo la direzione  $\langle 110 \rangle$

# Variazione della temperatura di fusione con le dimensioni



# NC di Si ottenuti per pirolisi laser dal $\text{SiH}_4$

Si NC

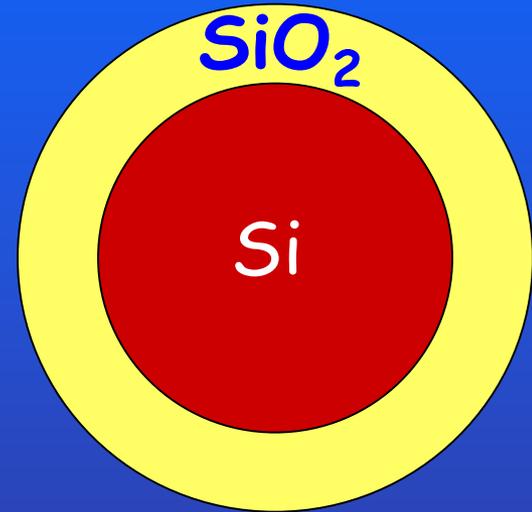


$\text{SiO}_2$

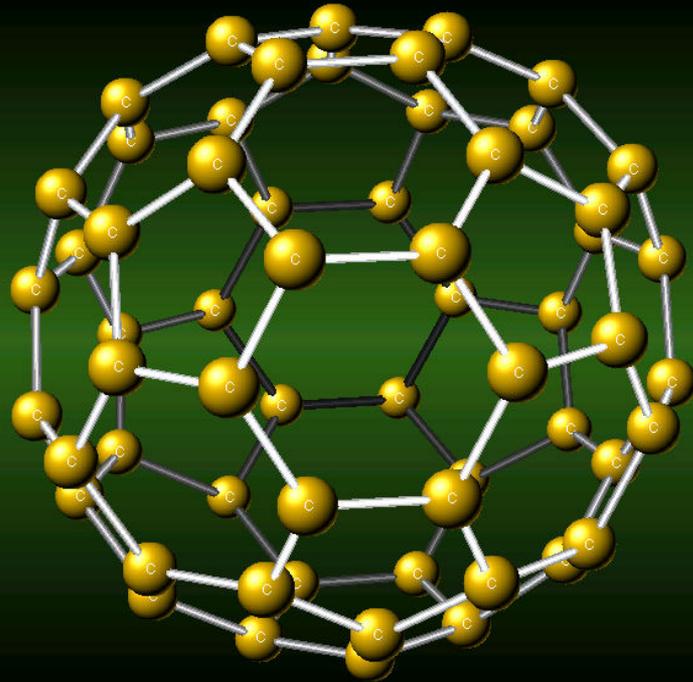


3 nm

Strutture core-shell



Se  $D < 5-7$  nm  
emettono luce

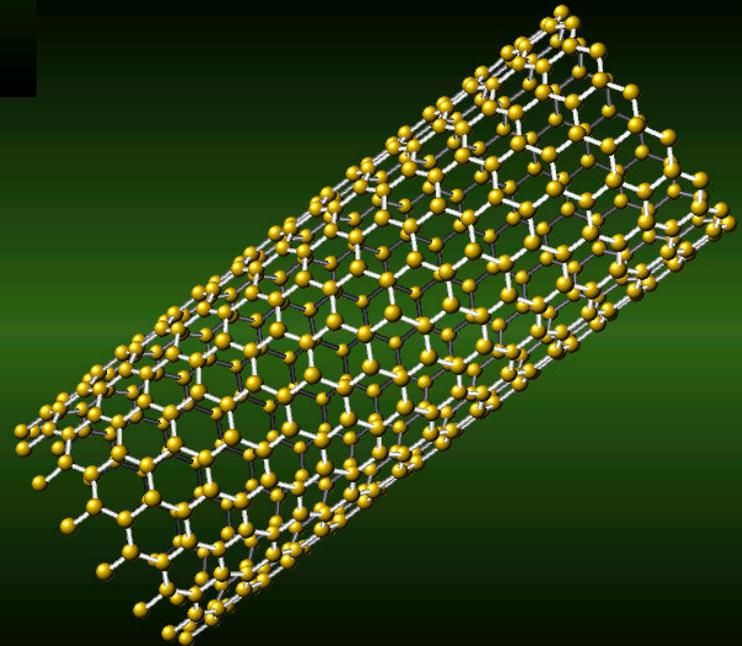


[60 atoms] [90 bonds] Fullerene - C60

# Fullerene

## C<sub>60</sub>

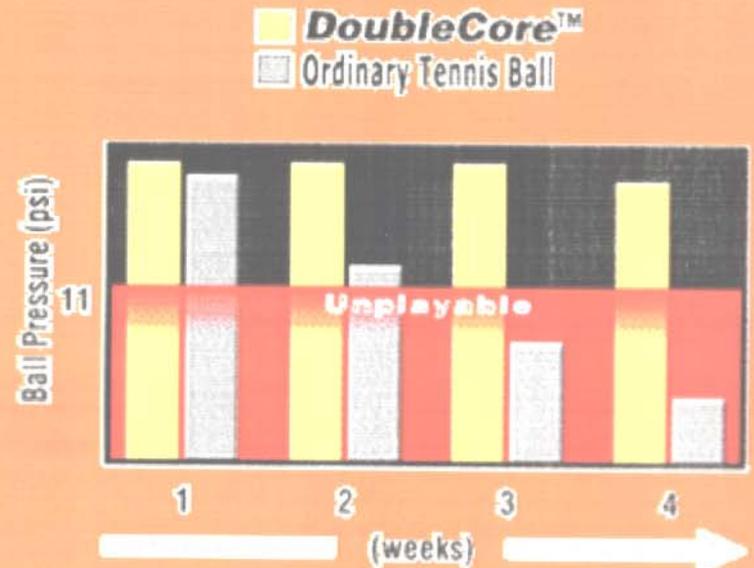
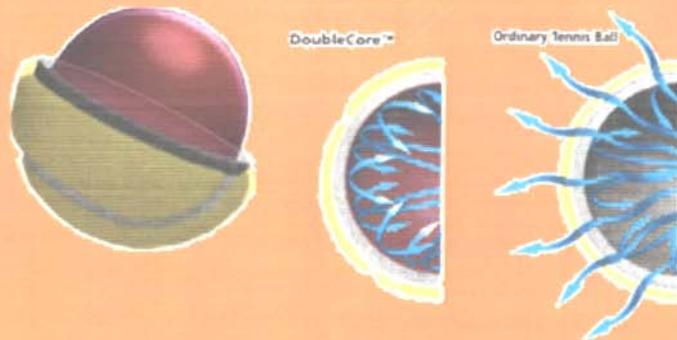
# Nanotubo di Carbonio (CNT)



[435 atoms] [630 bonds] 15x0\_CC(l=30.0 A, d=11.743305 A)

# BARRIERE AL GAS NANOSTRUTTURATE

Using a patented material and process, the inner core of the tennis ball is coated with a butyl-based barrier called Air D-Fense™ by InMat™ LLC, which restricts airflow from escaping the core. This new technology utilizing a coated inner core inhibits air permeation by 200%. Other balls left out of the can become unplayable after two weeks or less. Double Core™ is playable beyond four weeks



- Gas barriers are used in a wide variety of applications including soft drinks, food packaging, automobile and other tires
- Improved barriers can extend life, and improve product quality/performance

# OSSIDO DI ZINCO NANOSTRUTTURATO PER COSMETICI

- In order to get complete sunblock protection, lifeguards and others apply zinc oxide. This substance has a white color. By creating nanoparticles in the 30 - 60 nanometer range, Nanophase Technology has created a clear formulation which blocks all UV rays, yet lets all wavelengths of visible light through



Nanophase zinc oxide viewed under high magnification \*

- **Optical barriers have use in a variety of applications**
  - Sunblocks
  - UV protectants (glasses, windows)
  - Photovoltaics

## Applicazioni nel settore automobilistico

Leghe basate su nanotubi al carbonio vengono studiate per sostituire le cornici dell'automobile per la loro elevata resistenza e il peso ridotto

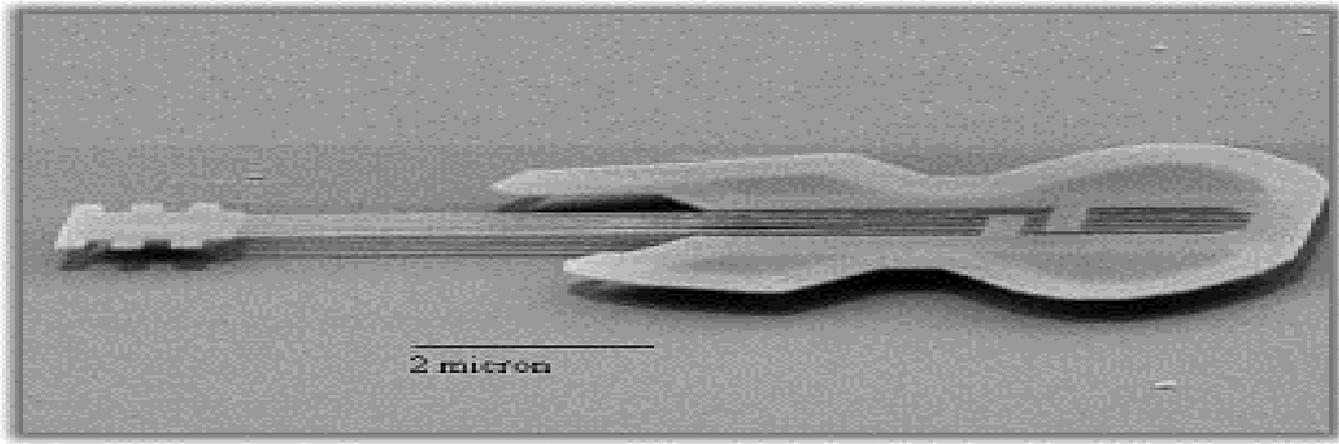
Catalizzatori ceramici a base di ossidi metallici di nanodimensioni potranno ridurre le emissioni dannose

Nanopolveri e ricoprimenti determineranno l'aumento della durata della vernice



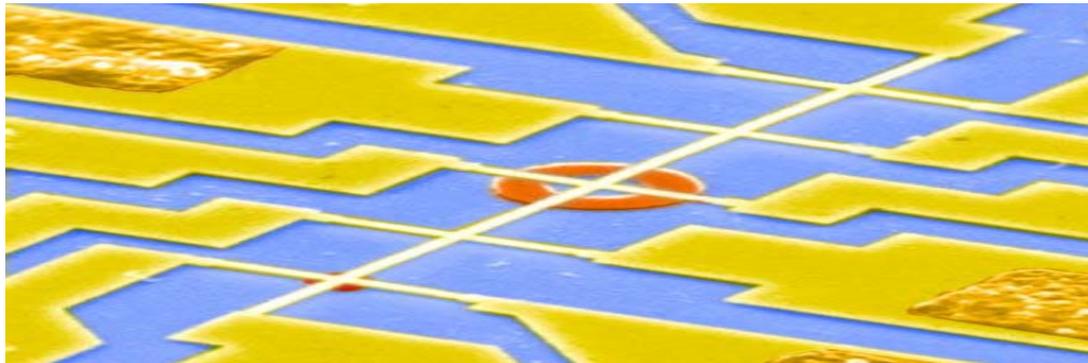
La combinazione di tenacità e resistenza meccanica di nanocompositi a matrice polimerica sarà importante, considerando il ridotto peso, per la sostituzione dell'acciaio nelle automobili. Inoltre pannelli composti da nanocompositi polimerici permetteranno la verniciatura elettrostatica, riducendo i costi e l'impatto ambientale

Tecnologie basate su nanocatalizzatori e membrane avranno un ruolo critico nelle celle a combustibile e nella sostituzione dei motori a combustione



### Nano-chitarra

Usando un AFM la nanochitarra può essere suonata ma non si può sentire perché le sue corde risuonano a frequenze non udibili

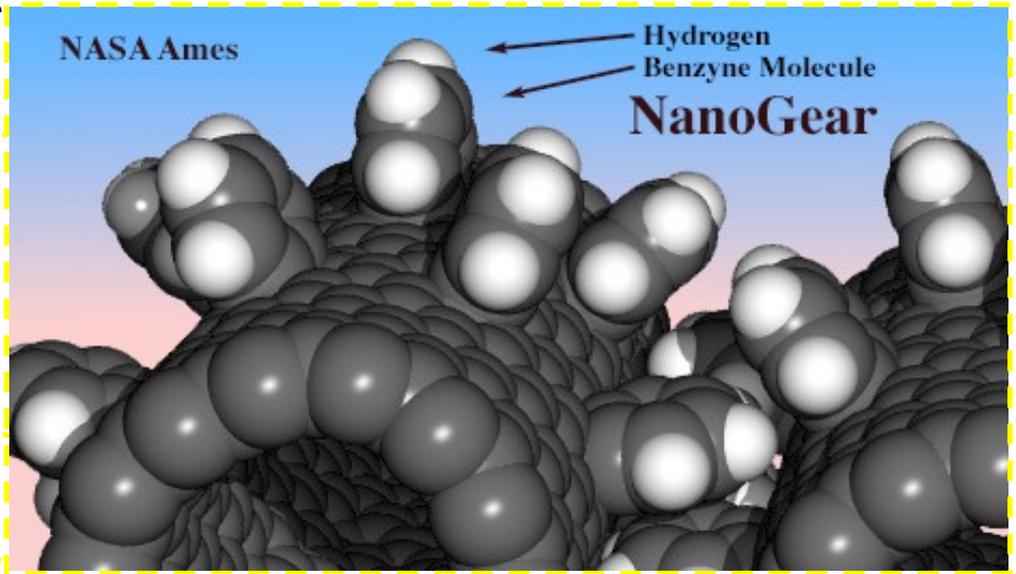
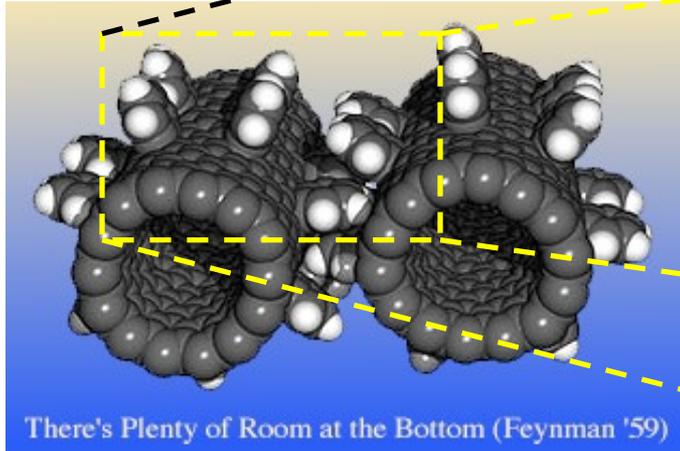


### Circuito Integrato

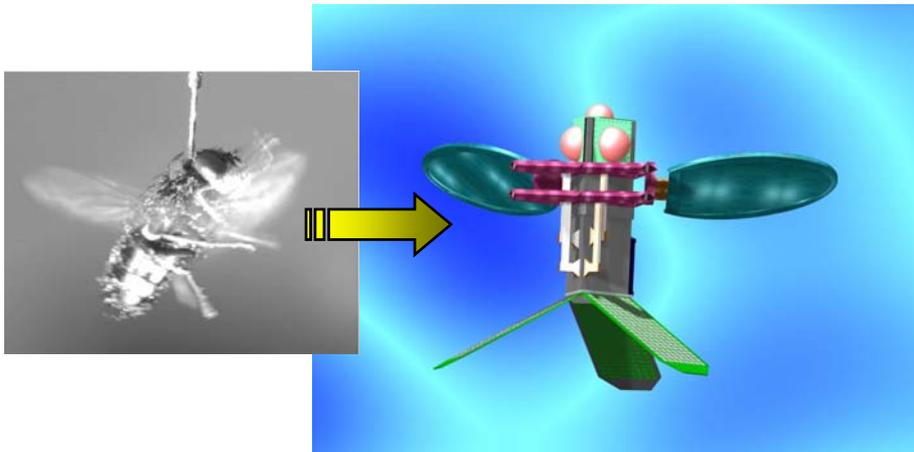
Ottenuto per nanolitografia

# Nano-machine

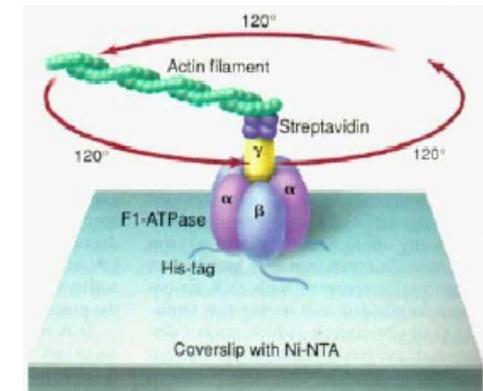
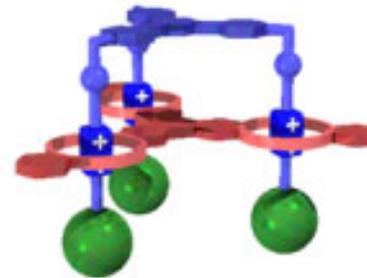
## Nano-ingranaggio



## Nano-robot

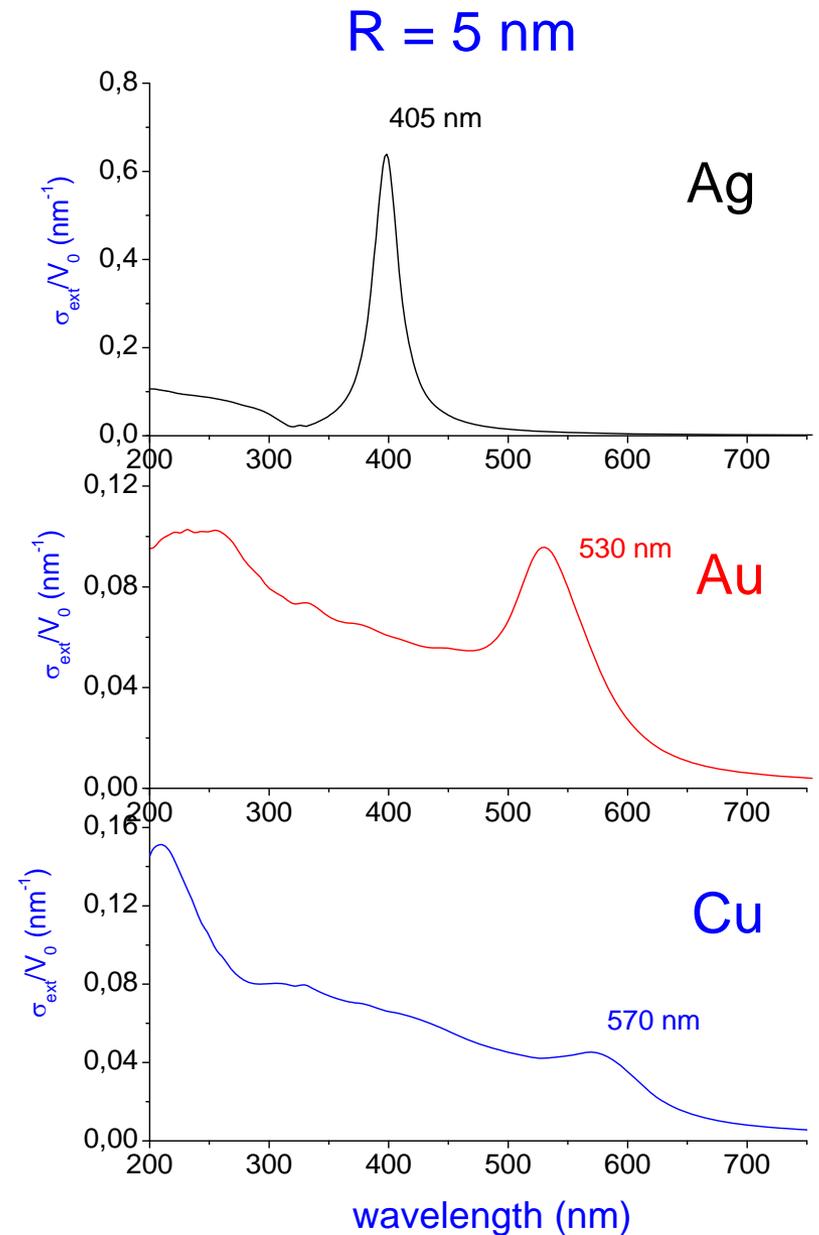


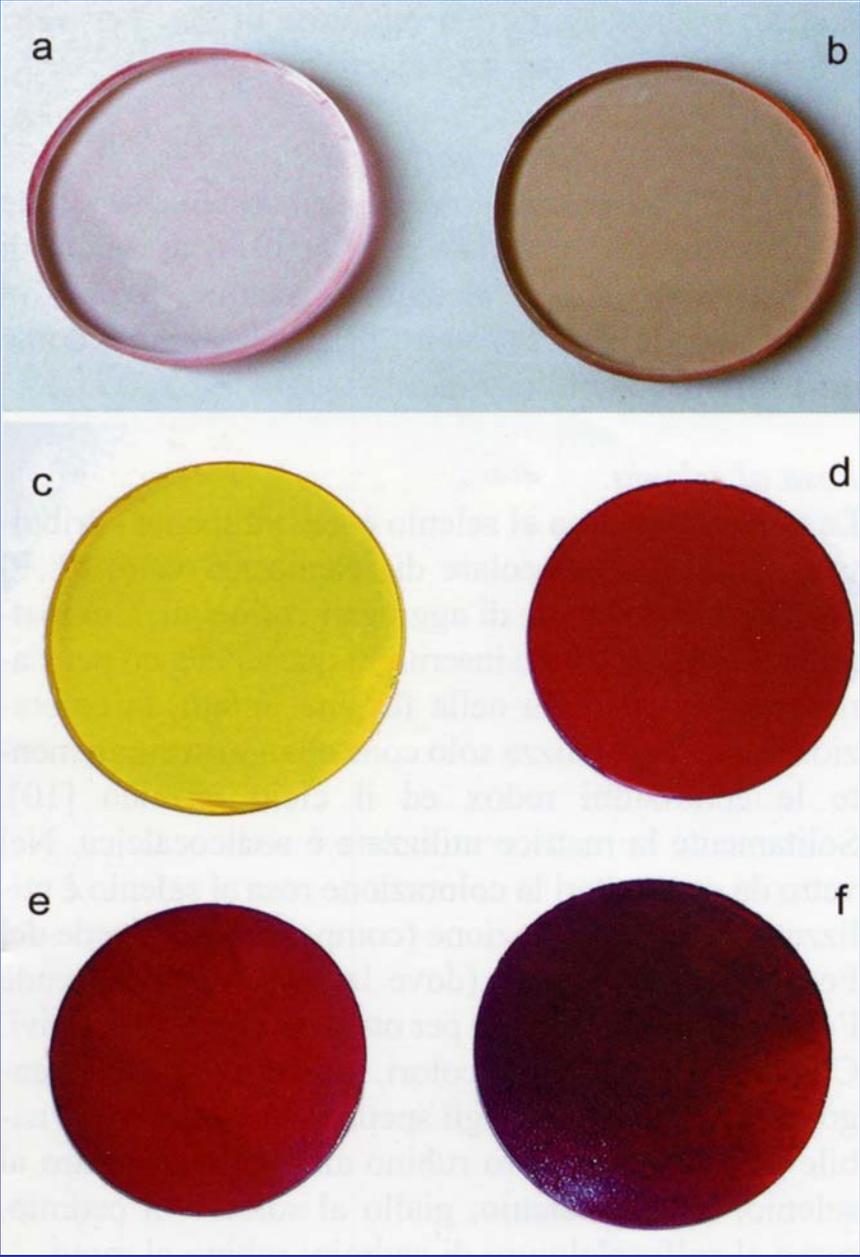
## Rotaxane: ascensore molecolare



## Nanomacchina biologica

Assorbimento ottico  
di nanoparticelle metalliche  
( raggio  $R = 5$  nm) in  
matrice di silice in  
funzione della lunghezza  
d'onda





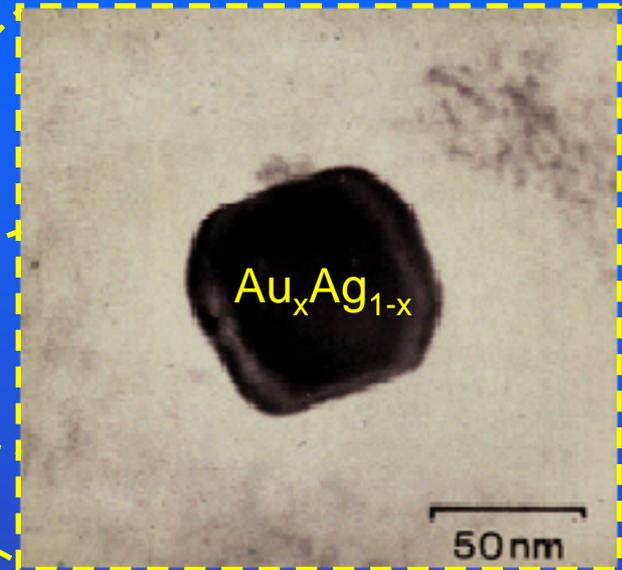
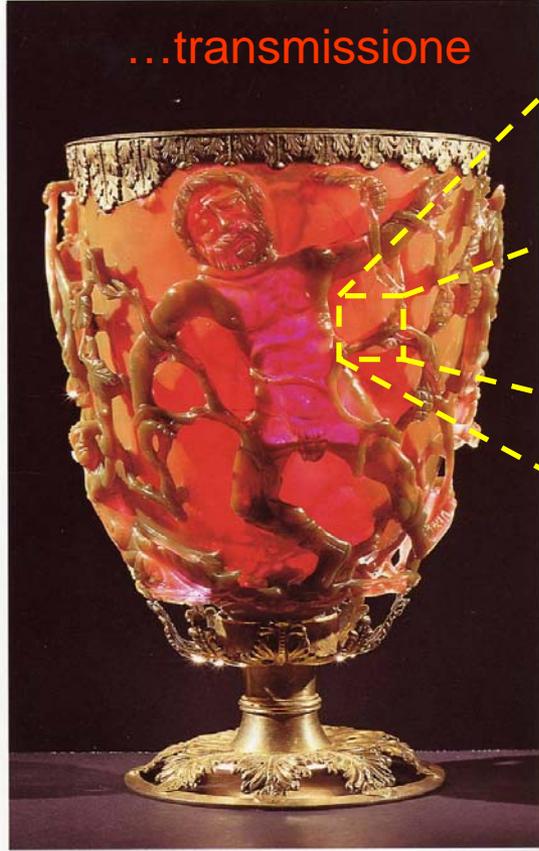


# Nanotecnologia del IV sec. d.C.

...riflessione



...trasmissione



Nanocluster metallici

(~ 70 nm) di lega

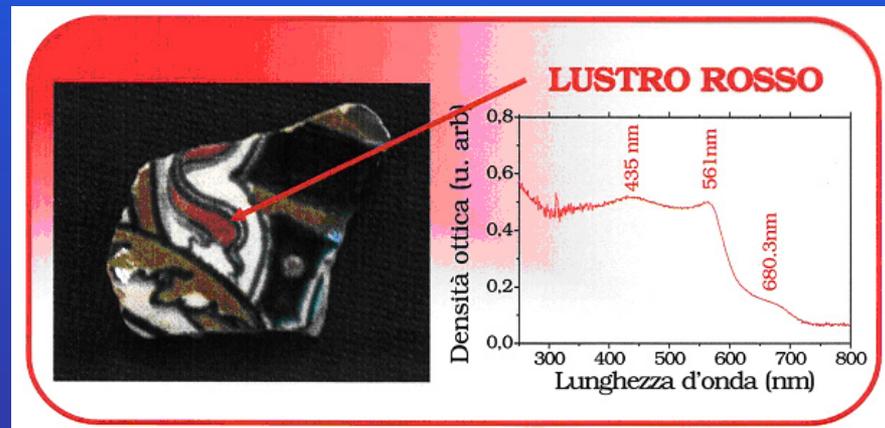
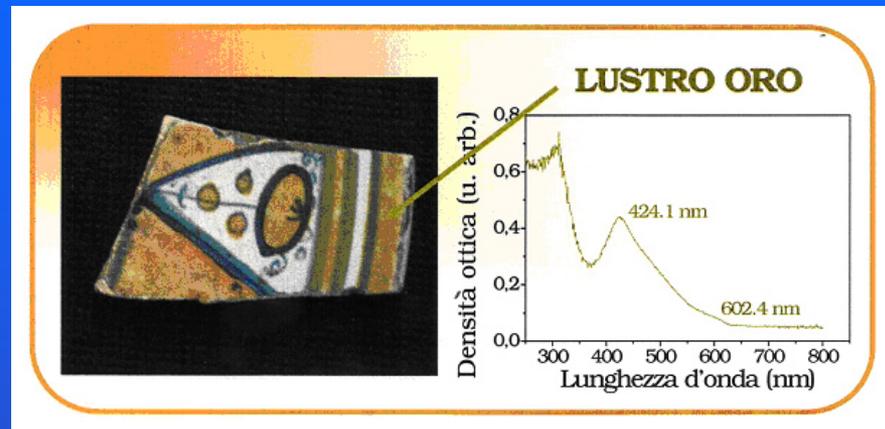
$Au_xAg_{1-x}$  ( $x \sim 0.3$ )

(confermato da  
diffrazione X)

Vaso di Licurgo (Arte Vetraria Romana, British Museum)

# Nanotecnologia del XVI sec. d.C.

## Lustri di Gubbio e Deruta (Italia)

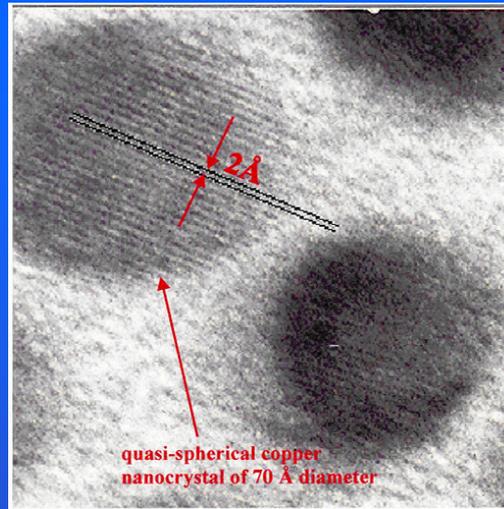
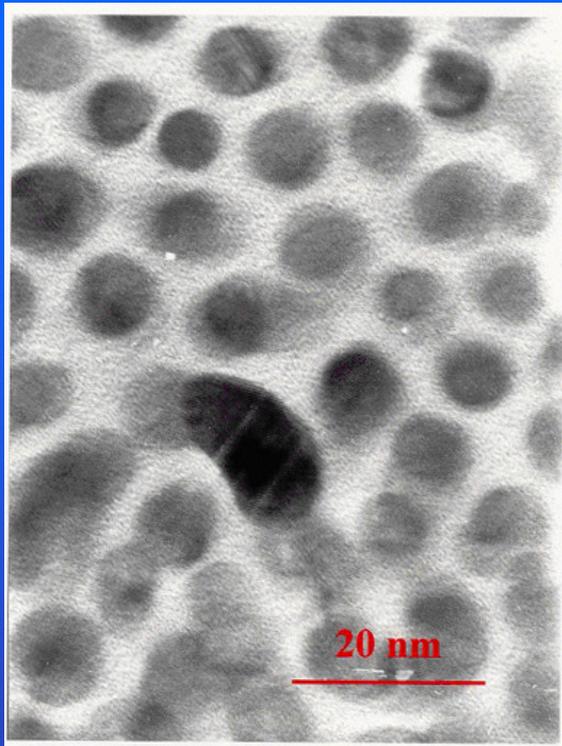


*Piatta con la storia di Pico, Circe e Canenet, maiolica a lustro  
(Francesco Xanto Avelli).*

*Lustrato nella bottega di Mastro Giorgio (Gubbio 1528).*

*Museo civico della ceramica di Gubbio*

## TEM su un frammento di lustro



Nanocluster metallic  
(~ 5-10 nm) di Ag o Cu

## Ricetta di preparazione del Lustro (Gubbio, XVI sec.)

- Deposizione di ossidi o sali di Ag o di Cu in soluzione con aceto;
- Riscaldamento a 600 °C in forno con fascine di ginestra secca (atmosfera riducente)

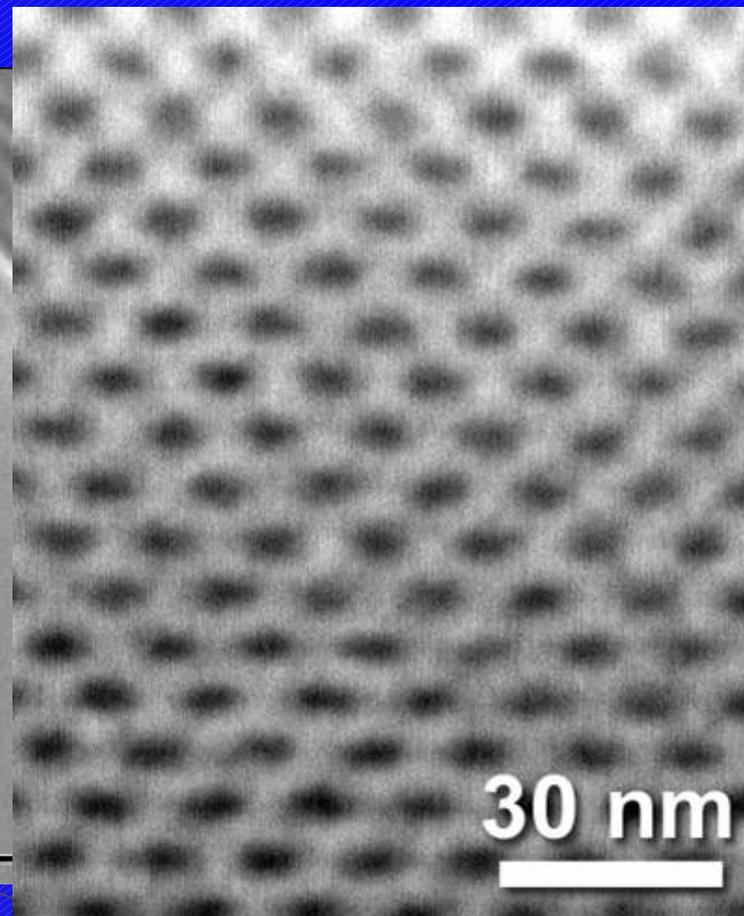
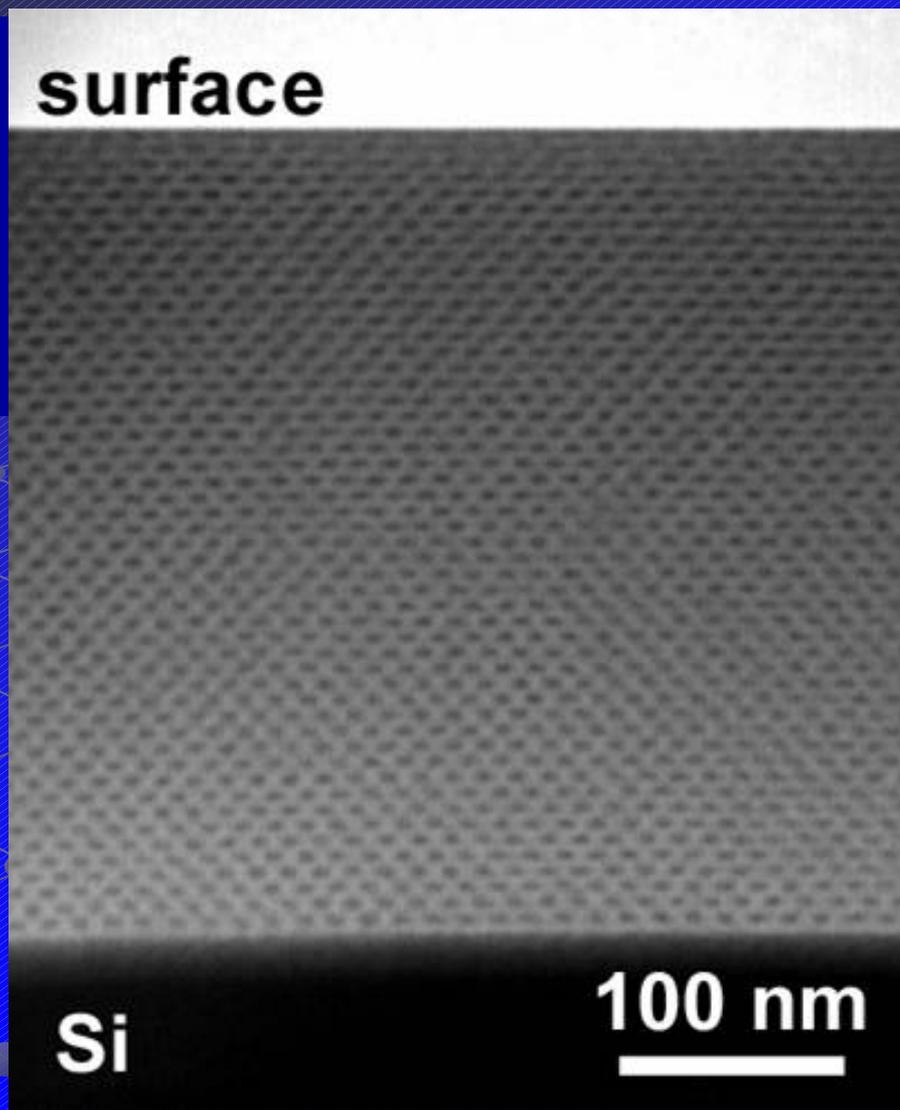
# Il ruolo della Scienza e Ingegneria dei Materiali nelle Nanotecnologie

La Scienza e Ingegneria dei Materiali è una disciplina che si fonda sulla comprensione del rapporto tra struttura, proprietà, prestazioni e processo e ne applica i principi fondamentali.

Quando si entra nel mondo dell'enormemente piccolo, le relazioni si modificano ed è necessario rivedere o reinserire tutte le conoscenze "abituale" in una prospettiva nuova.

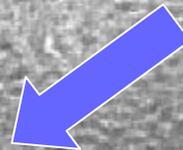
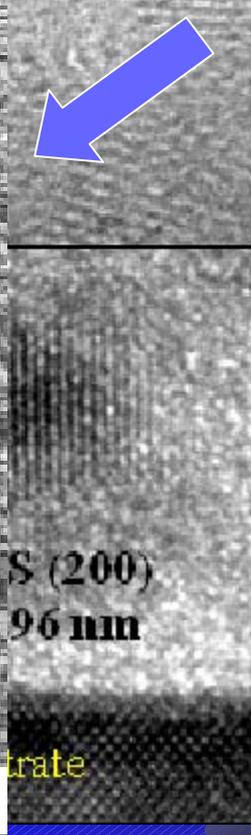
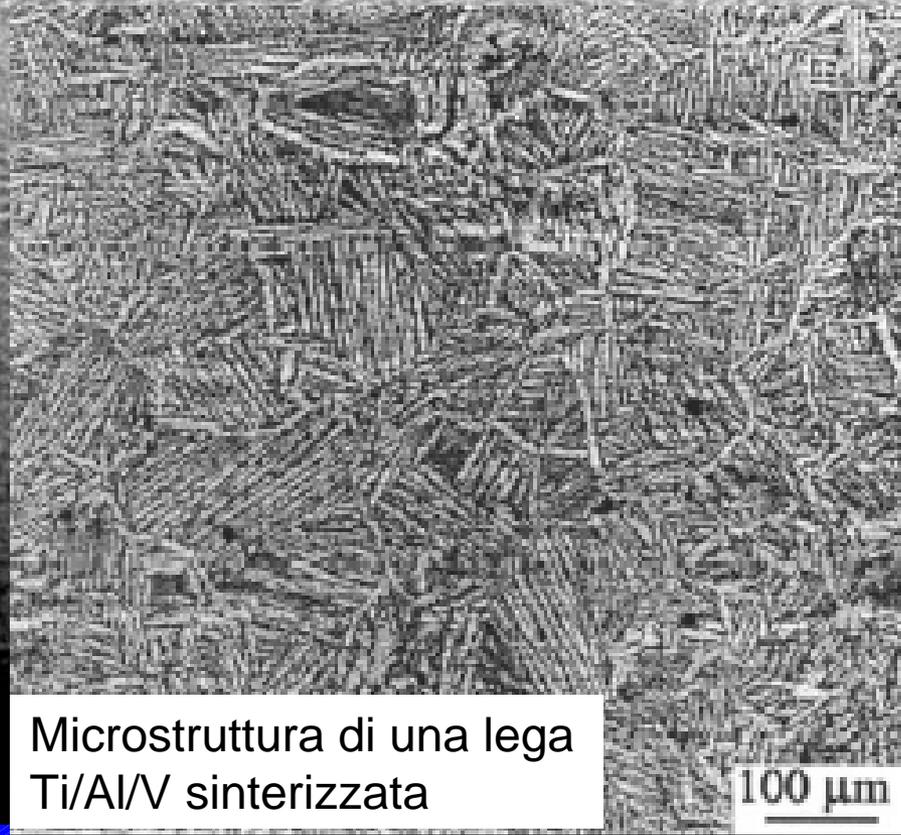
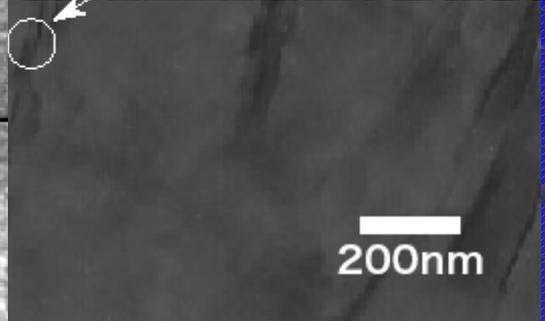
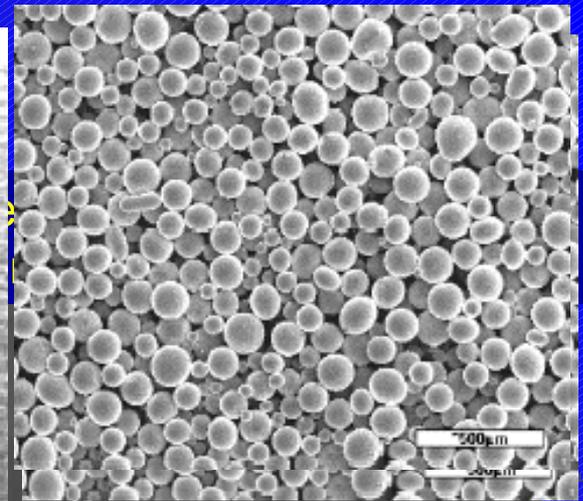


# Nanomateriali massivi (3 D)



# Nanoparticelle di PbS in matrice di silice mesoporosa

*(Materiale sviluppato nei laboratori del Settore Materiali del Dipartimento di ingegneria Meccanica dell'Università di Padova)*



Microstruttura di una lega Ti/Al/V sinterizzata



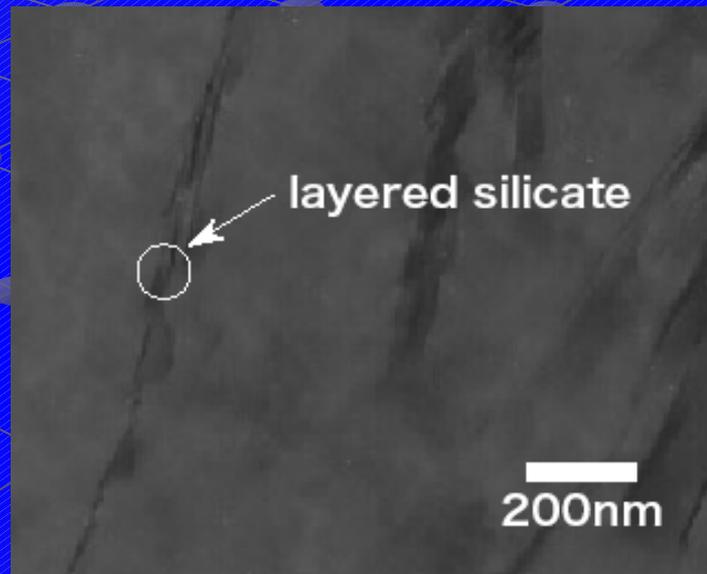
# Quali sono i vantaggi?

- Nuove proprietà da modulare, sviluppare ed applicare
- Miglioramento di proprietà già note
- Sviluppo di nuovi settori applicativi
- ...

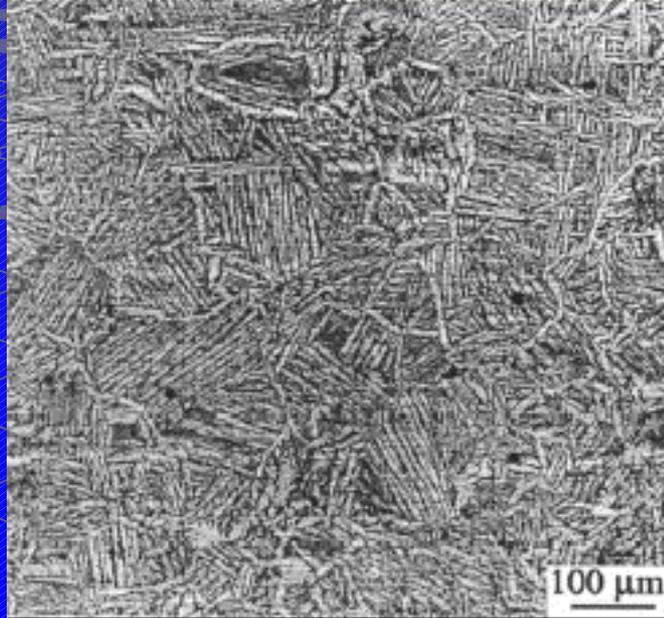


# Ad esempio ...

- Piccole quantità di nanoparticelle di argilla in matrice polimerica consentono un incremento importante della resistenza ed un ancora più grande aumento della rigidità, soprattutto alle “alte” temperature.



# Ad esempio ...



- Nei metalli sia lo sforzo di snervamento, sia la durezza crescono al diminuire della dimensione dei grani



Queste proprietà possono essere sfruttate per lo sviluppo di svariate applicazioni in un enorme numero di settori, dalla meccanica all'elettronica, alla chimica, alla biologia, alla salvaguardia dell'ambiente, all'energia, ecc.



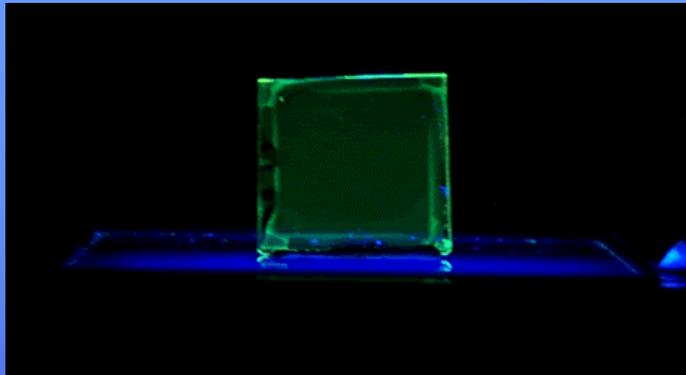
Uno tra i moltissimi esempi possibili:

Il controllo chimico e morfologico consente di ottenere superfici super-idrofobiche con proprietà auto-pulenti sfruttando il cosiddetto “Effetto Loto”

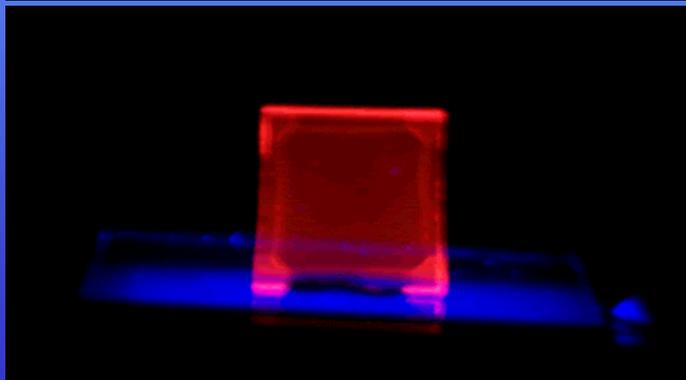


# FILM SOL-GEL VETROSI NANOSTRUTTURATI

Vetri ad alta luminescenza per drogaggio di matrici ibride organo-inorganiche con nanocristalli di CdSe.



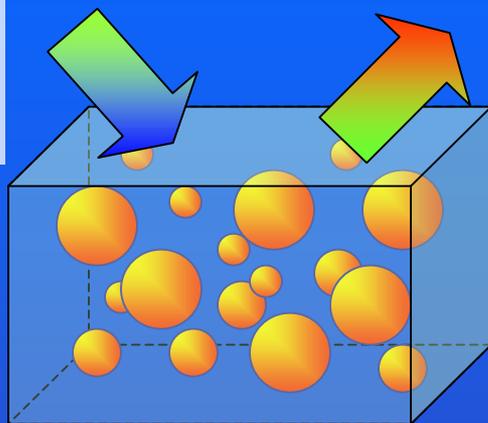
2 nm



5 nm

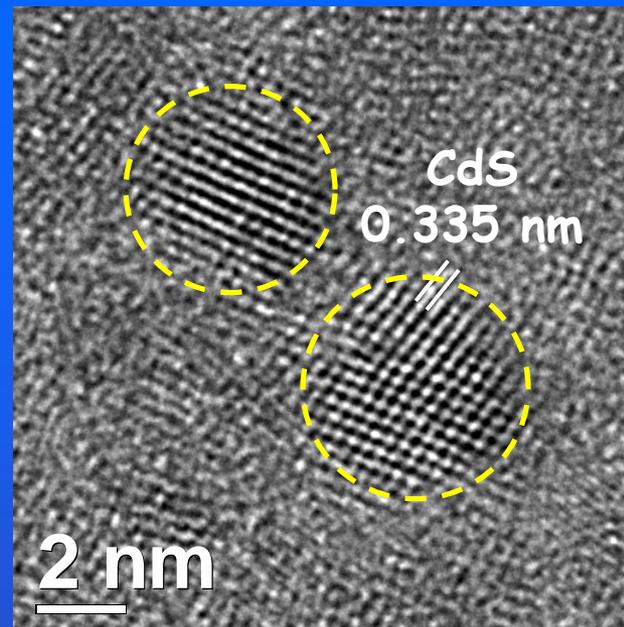
# Fotoluminescenza

Radiazione incidente ad alta energia (UV)

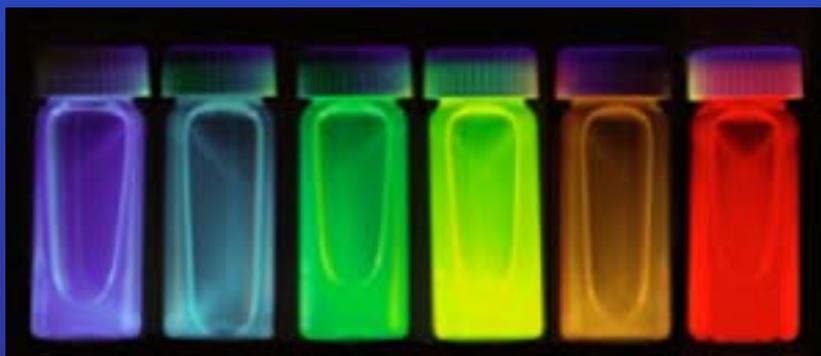


Radiazione emessa a più bassa energia (visibile)

CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, Si...

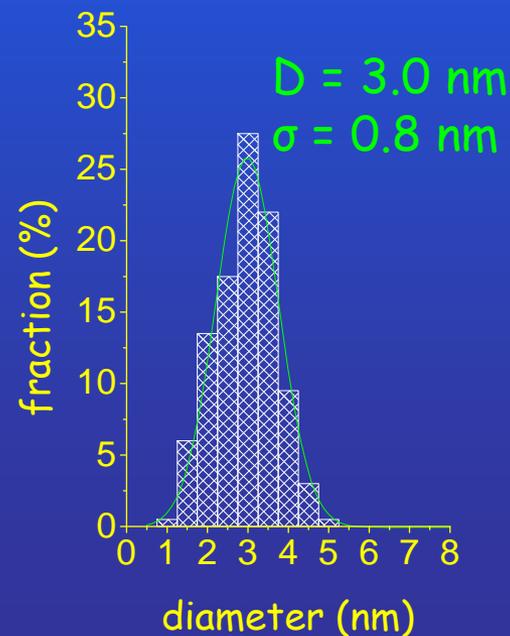


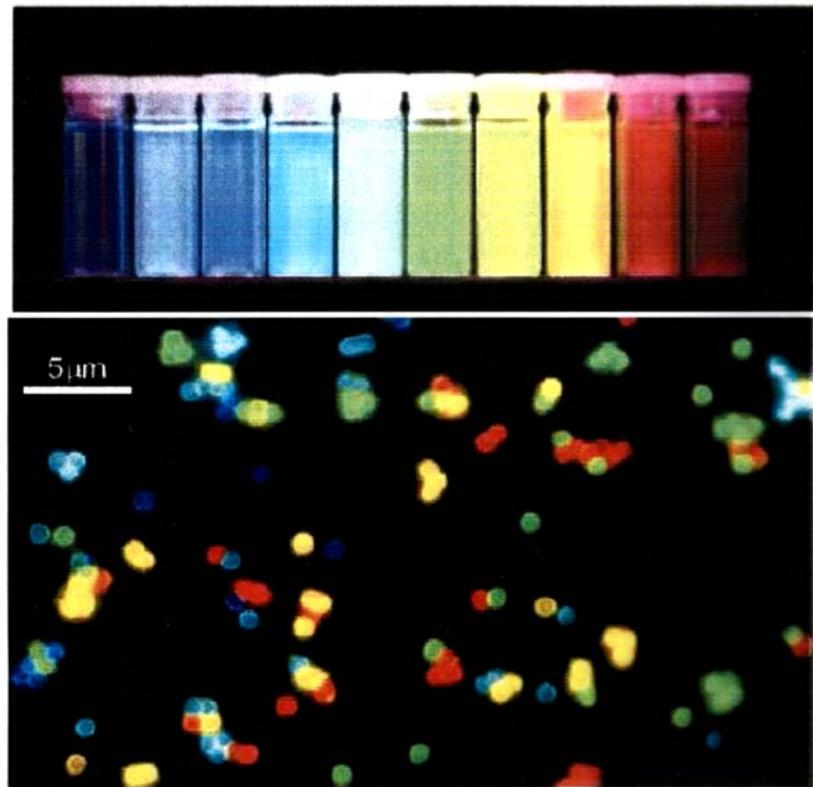
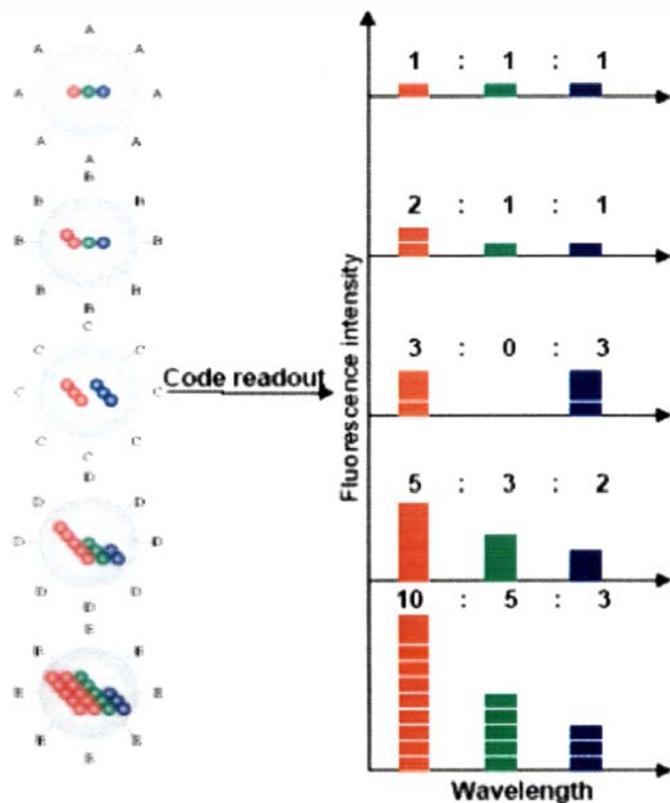
Soluzioni colloidali di CdSe in esano con dimensioni decrescenti



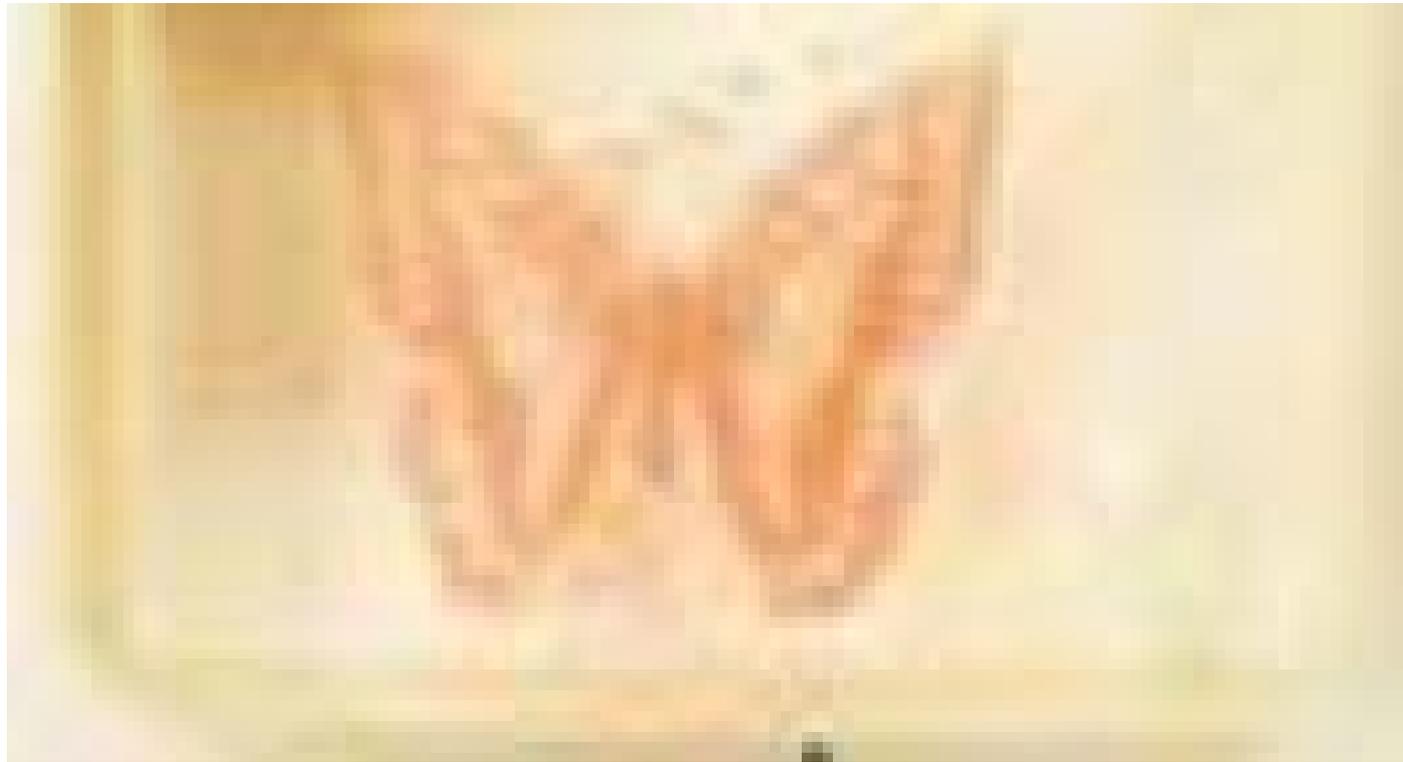
3 eV (UV)  
D = 1.2 nm

1.8 eV (IR)  
D = 11.5 nm



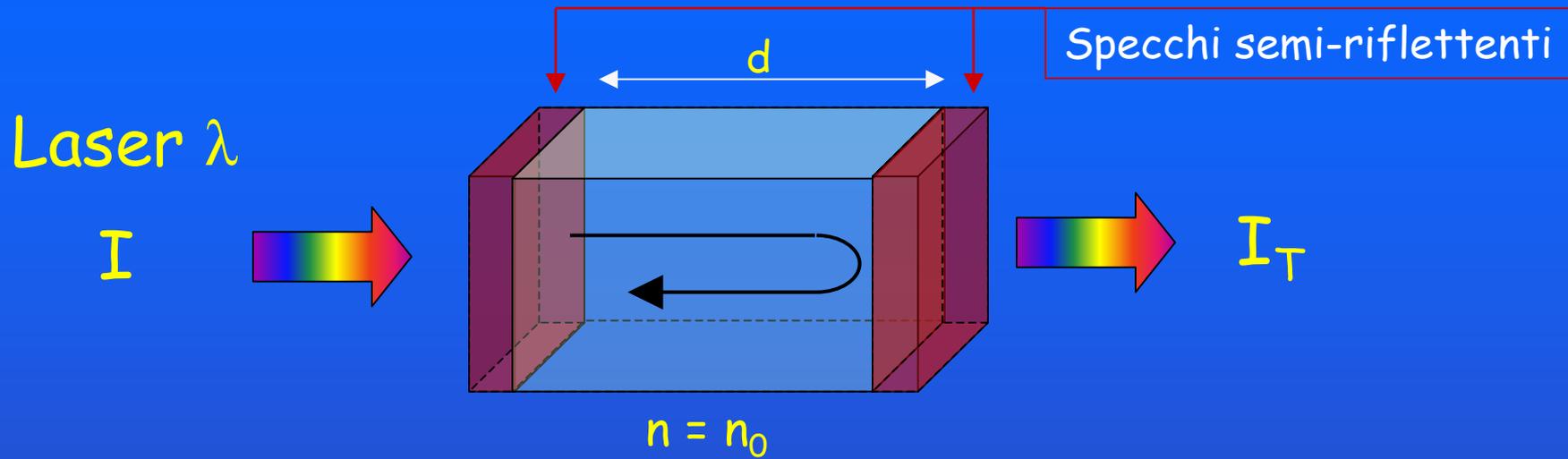


**Fig. 8.2:** nanocodice a barre a lettura ottica basato su microsfere di polistirene rivestite di recettori chimici e contenenti nanoparticelle di CdSe rivestite di ZnS (da [11])



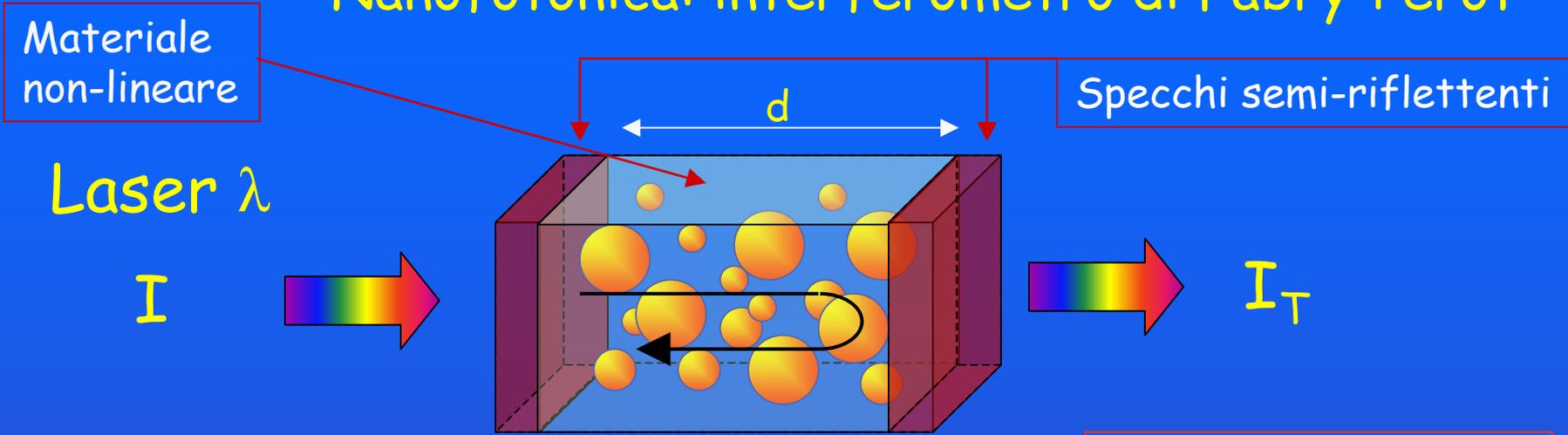


# Nanofotonica: interferometro di Fabry-Perot

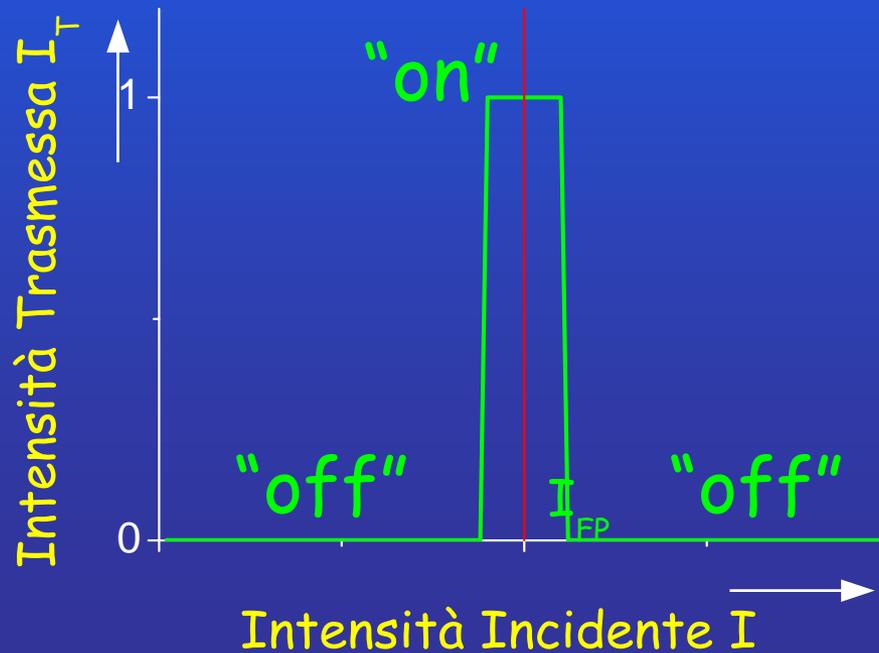


$$2 n' d = m \lambda$$
$$n_0 \neq n'$$

# Nanofotonica: interferometro di Fabry-Perot

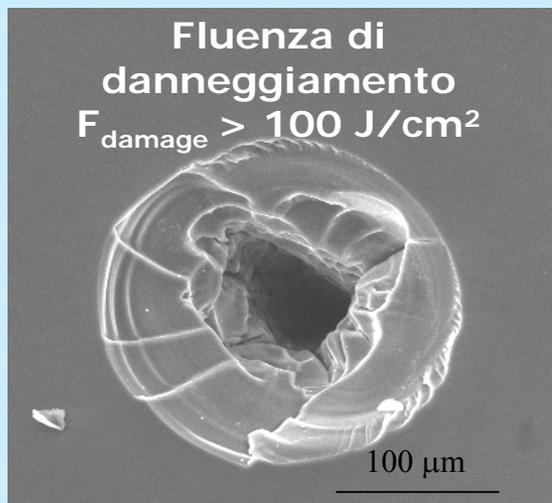
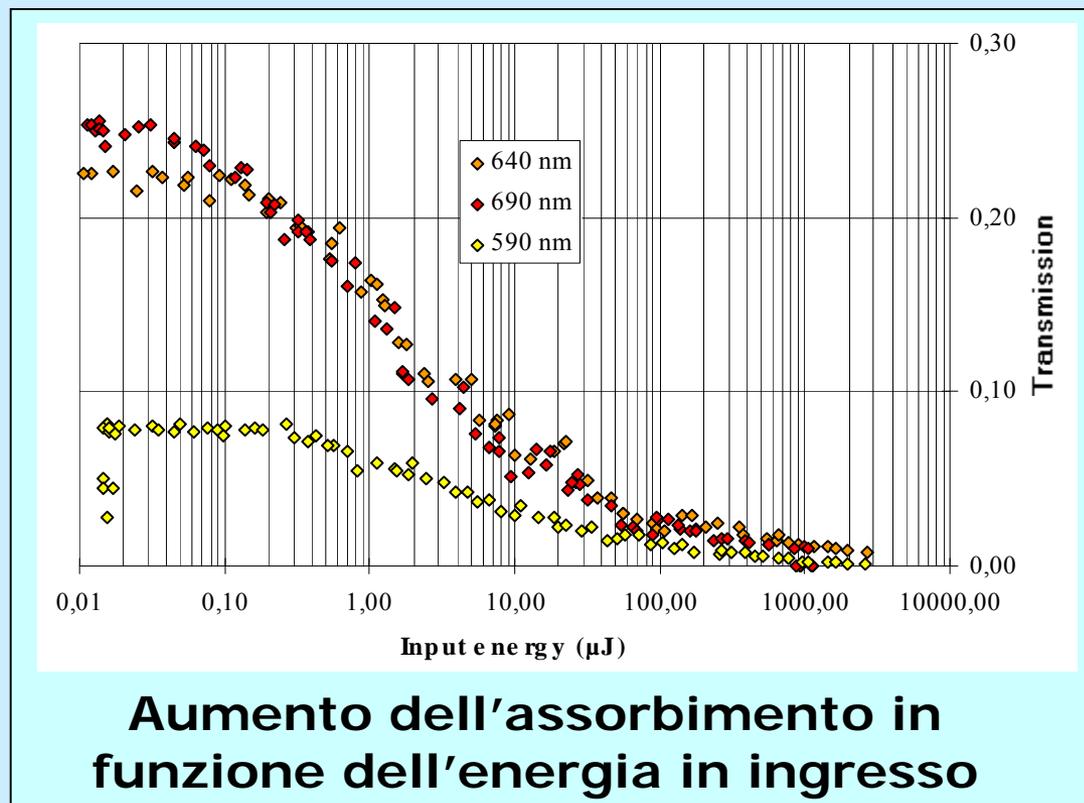


$$2 n' d = m \lambda$$
$$n = n_0 + n_2 I_{FP} = n'$$



Tempi di commutazione 1000 volte più rapidi dei transistor

# Materiali drogati con Fullerene per Limitazione Ottica

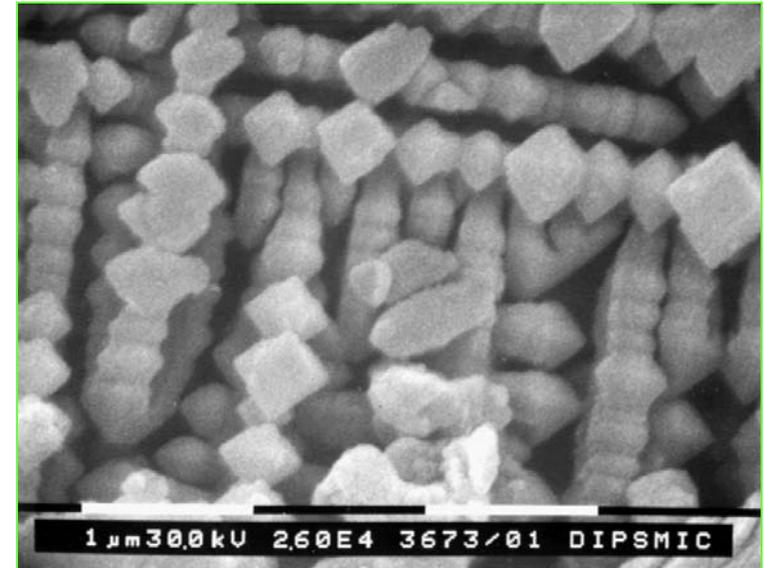


# VETRI BIOATTIVI E BIOCOMPATIBILI

Biomateriali ferromagnetici per la cura dei tumori  
mediante ipertermia

Ipertermia: aumento di  $T^\circ$   
delle cellule tumorali = loro  
distruzione.

Riscaldamento: accuratamente  
localizzato, per non  
distruggere cellule sane.



Nuovi materiali ceramici contenenti **magnetite**  
(ferromagnetica, genera calore per isteresi se  
immersa in un campo magnetico alternato).

# RIVESTIMENTI NANOSTRUTTURATI

Realizzazione di rivestimenti nanostrutturati con proprietà chimico, fisiche e tribologiche potenziate per migliorare le caratteristiche di antiusura, anticorrosione, antiriflesso, conferire un effetto autopulente ecc.



- **Decorativi** (accessori, occhialeria, bigiotteria-gioielleria, accessori per la casa: posateria, rubinetteria, ecc.)
- **Antiusura** (accessori, lenti per occhiali, vetri, componenti in plastica, componenti meccanici ecc.)
- **Anticorrosione** (componenti meccanici metallici, utensili, superfici esposte ad agenti atmosferici, serramenti ecc.)
- **Lubrificanti solidi** (componenti meccanici in applicazioni ad alta velocità: valvole, alberi, cuscinetti, turbine, ecc.)
- **Autopulenti** (rivestimenti per superfici vetrose, lunotti e parabrezza ecc.)



# RIVESTIMENTI NANOSTRUTTURATI

- **Antiriflesso** (rivestimenti per lenti, vetri, barriere termiche ecc.)
- **Duri** (rivestimenti per applicazioni meccaniche: stampi, utensili, lame, punte e punzoni, ecc.)
- **Filtro interferenziale** (rivestimenti per vetri conduttivi, barriere termiche, ecc.)
- **Elettro/foto/termo cromatici** (rivestimenti per lenti, vetri per aerei, decorazioni luminose, ricoprimenti sensibili alla temperatura, ecc.)
- **Metalli preziosi** (rivestimenti per bigiotteria, gioielleria, posateria, sensori di gas e sostanze tossiche, ecc.)
- **Polimerici** (per impermeabilizzazioni, protezioni da agenti chimici aggressivi, trattamenti antiaderenti, ecc.)



# MATERIALI SINTERIZZATI

I **materiali sinterizzati** sono l'esito di un processo di consolidamento che ha inizio con la **pressatura ad alta velocità di polveri nanostrutturate** tramite HVC (High Velocity Compaction).

Questa tecnica consente di ottenere dei verdi con alte densità vicine al 100% e **conferisce proprietà meccaniche eccezionali**. I materiali pressati vengono poi **sinterizzati** al fine di creare un legame metallico che consolida la forma precedentemente acquisita ottenendo in questo modo gli oggetti finiti o semilavorati.

## SETTORI DI APPLICAZIONE

componenti meccanici per l'automobile  
componenti per serramenti  
componentistica sportiva  
componenti per elettrodomestici, ecc.



# SENSORI CHIMICI E BIOCHIMICI

SENSORI e BIOSENSORI  
nanostrutturati

migliore

Sensibilità  
Selettività  
Limiti di rilevabilità

## SETTORI DI APPLICAZIONE

**diagnostica clinica**  
(per analisi rapide e non invasive)

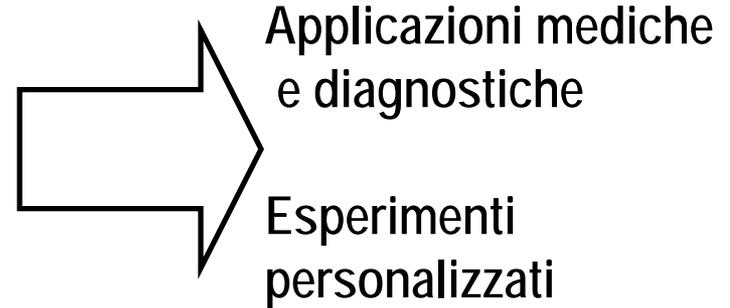
**monitoraggio ambientale**  
(per sostanze inquinanti)

**industria alimentare**  
(per l'analisi dei cibi e l'individuazione di patogeni)



# DNA MICROARRAYS

Microarrays  
con profili genici  
desiderati



## SETTORI DI APPLICAZIONE

Studio dell'espressione genica

Ricerca contro il cancro e le malattie  
genetiche

Diagnostica microbiologica



# Conclusioni

- La Scienza e Ingegneria dei Materiali è, di per sé, una disciplina assai potente che consente lo sviluppo, il controllo e la gestione di materiali con le proprietà desiderate.
- La nanoscienza fornisce uno strumento concettuale estremamente potente ed innovativo, che apre orizzonti nuovi e vastissimi.
- Le nanotecnologie forniscono gli strumenti per lo sfruttamento pratico di questi nuovi concetti, consentendo la realizzazione di materiali nanostrutturati, di nanocompositi, di nanodispositivi.
- Al di là delle definizioni più o meno discusse su ciò che può essere considerato “nanotecnologia”, le attività avviate sotto questa etichetta sono comunque una realtà importante, che avrà importanti conseguenze sul nostro mondo tecnologico.



# Attività di Ricerca & Sviluppo (R&D) sui nanomateriali

## 1) Ricerca sui nanomateriali:

Nuove proprietà chimico-fisiche (diverse dal bulk)

## 2) Sviluppo di tecniche di sintesi:

- Espansione libera in fasci molecolari supersonici
- Tecniche laser di vaporizzazione
- Sputtering
- Impianto ionico
- Sol-gel
- Chemical vapor deposition
- Ball-milling
- Litografia, reactive ion etching...

# Indice degli Argomenti

## 1 Nanotecnologie e nanosistemi

### 1.1 Nanomateriali compositi

### 1.2 Solidi metallici granulari

### 1.3 Ricoprimenti ad elevata durezza

### 1.4 Strutture a multistrati e superreticoli

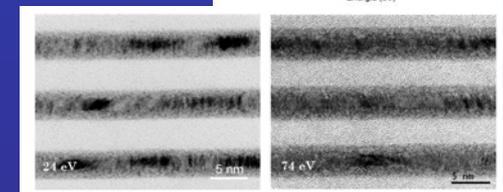
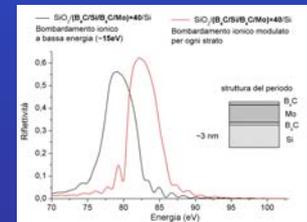
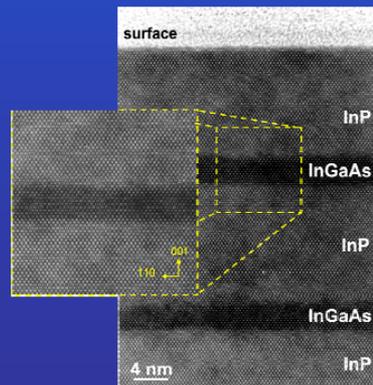
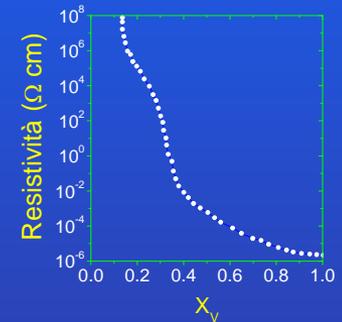
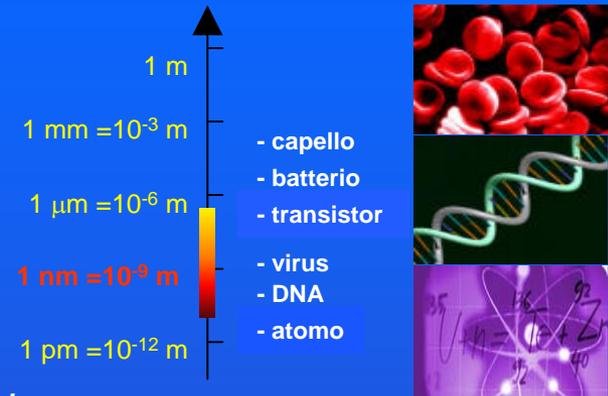
1.4.1 Applicazioni tecnologiche dei rivestimenti ad elevata durezza

1.4.2 Superreticoli magnetici

1.4.3 Superreticoli per applicazioni ottiche

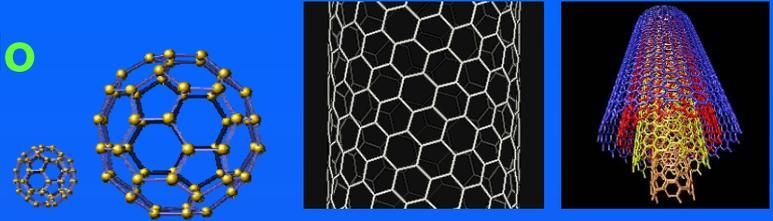
1.4.4 Superreticoli a composizione di semiconduttore

### 2.1 Immagazzinamento dell'idrogeno e barriere anti-permeazione



### 3 Nanomateriali a base di carbonio

#### 3.1 Nanotubi di carbonio



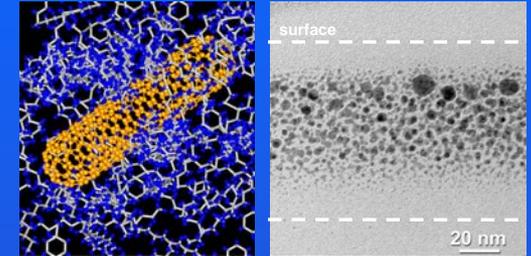
### 4 Nanomateriali a base polimerica

#### 4.1 Compositi a matrice polimerica

##### 4.1.1 Sensoristica

##### 4.1.2 Fotonica

##### 4.1.3 Ricoprimenti

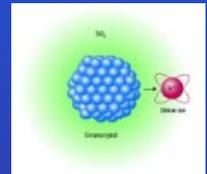
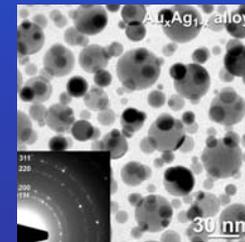


### 5 Nanomateriali a base vetrosa

#### 5.1 Vetri e vetroceramici

##### 5.1.1 Vetri tecnici

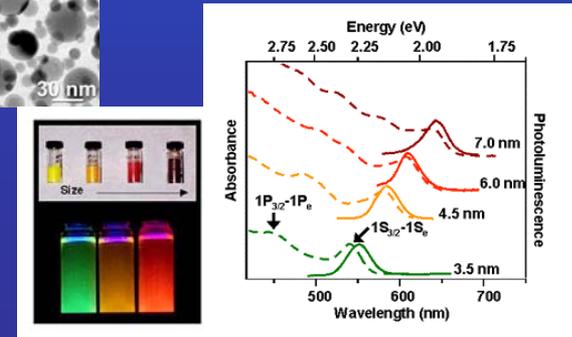
##### 5.1.2 Vetroceramici



### 6 Nanomateriali e quantum dots

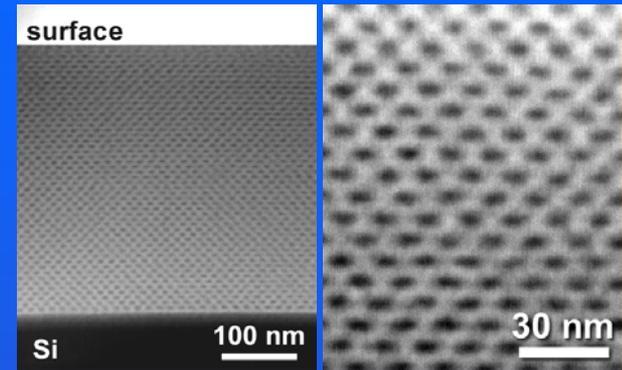
#### 6.2 Nanofotonica

##### 6.2.1 Ottica nonlineare



## 7 Nanomateriali per la sensoristica

- 7.1 Sensori chemio-resistivi
- 7.2 Sensori a lettura ottica (opto-chimici).
- 7.3 Sensori a film sottile mesoporoso
- 7.4 Sensori a matrice polimerica



## 8 Nanomateriali per la biotecnologia e l'ambiente

- 8.1 Diagnostica medica: il lab-on-chip
- 8.2 Nanoparticelle come biosensori
- 8.3 Ingegneria tissutale
- 8.4 Biocapsule
- 8.5 Le nanotecnologie per l'ambiente
  - 8.6.1 Nanoparticelle di oro come catalizzatori
  - 8.6.2 Nanoparticelle di oro funzionalizzate

