



Corso Luigi Einaudi, 55 - Torino

Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO : 339

DATA : 25/07/2012

A P P U N T I

STUDENTE : Gignone

MATERIA : Nanoparticelle

Prof. Frache

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

Descrivere la struttura elettronica delle nanoparticelle metalliche in 1
 comparazione con le micro-macro

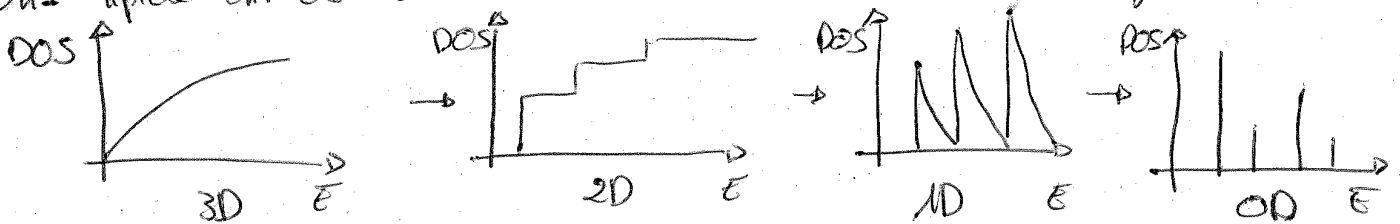
La struttura elettronica delle nanoparticelle metalliche è particolare perché è una via di mezzo tra la meccanica quantistica, ovvero la quantizzazione degli stati, e la struttura classica delle bande di conduzione, ovvero quando la formazione di orbitali leganti degenera in un continuo di stati possibili e quindi in bande di conduzione occupabili semplicemente con l'eccitazione termica.

Quindi, ~~ma~~ quando le dimensioni sono dell'ordine del nanometro ($\approx 10^9$ Å), si ottiene una parziale quantizzazione delle bande con la formazione di livelli energetici proibiti e quindi di Band-gap.

Un esempio può essere il fenomeno Coulomb Blockade, secondo il quale non corrisponde più una diretta proporzionalità tra $IR = V$ ma si ottiene un tipico diagramma a gradino.

Oppure la formazione di semiconduttori con differenti colorazioni sia in assorbimento e emissione a causa della differente dimensione e quindi di differenti colorazioni.

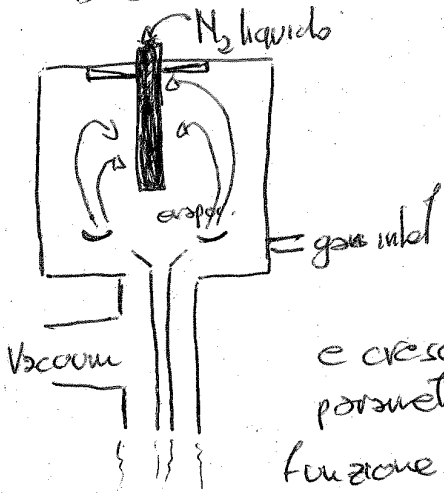
Una tipica dimostrazione dei fenomeni dettati sono i grafici DOS



- Condensazione da vapore
- Spray Pyrolysis
- Flame Combustion
- Meccano-Sintesi

- Metodo sol-gel
- Precipitazione da soluzioni
- Solution combustion synthesis
- Sonochemistry
- Solvo/Hydrothermal synthesis

Descrivere la sintesi di nanoparticelle metalliche in fase gassosa ②

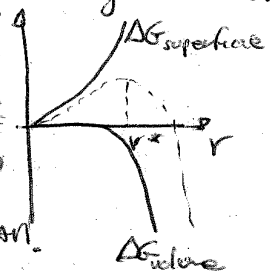


Il processo di sintesi si basa sull'evaporazione del solido con laser o calore; condensazione sul supporto freddo come un liquido; rimozione con gas per evitare una troppo densa crescita.

Questo processo è un tipico fenomeno di nucleazione e crescita e di conseguenza si osservano gli stessi parametri di importanza. Quindi in

funzione dell'energia superficiale, della sovrasaturazione e della pressione in camera si possono

ottenere differenti dimensioni di particelle, più o meno regolari.



Il grosso svantaggio di questa tecnica è l'impossibilità di stabilizzare immediatamente le particelle che possono, in pratica, coagulare o crescere e diminuire, oppure, possono formare aggregati difficilmente poi utilizzabili.

Descrivere la sintesi di nanoparticelle metalliche in fase solida ③

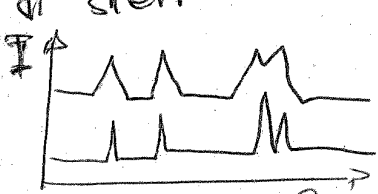
Le principali tecniche di riduzione fanno a 2-20 nm sono:

- Molini con sfere macinate
- Setto agitazione
- Vibrazionale
- Miscelatori planetari

Principalmente vengono trattati materiali con reticolo cristallino relativamente fragile (BCC - HCP).

Fondamentale per questa tecnica è il controllo dell'atmosfera e della temperatura che può portare ad ottenere ossidi o nitrucci, composti intermetallici, fasi metastabili, soluzioni solide.

Il fenomeno viene principalmente controllato con XRD data la relazione di Scherrer:



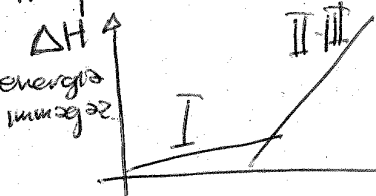
$$D = \frac{0.95 \cdot \lambda}{\Delta K \cdot \cos \theta}$$

D = diametro

ΔK = larghezza a metà altezza

Viene sempre effettuato in confronto TEM

Il processo si divide in tre fasi: I - formazione di bande di scarrate con formazione di numerose dislocazioni e difetti



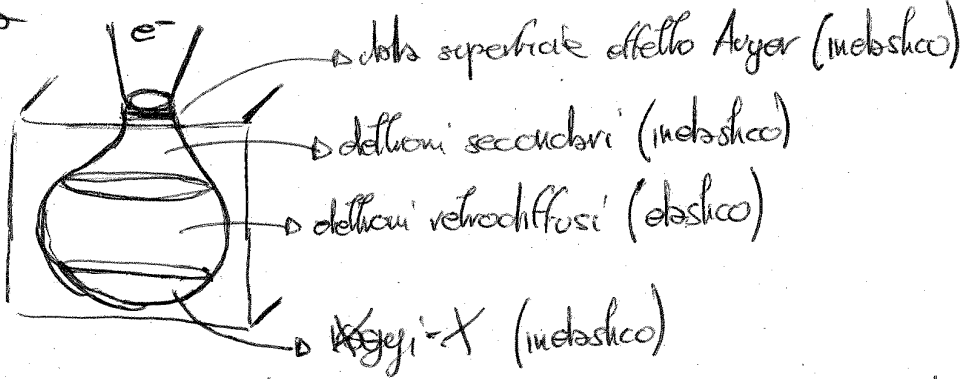
II - formazione di bordi di grano a basso angolo

III - rottura singoli grani e ordinamento casuale

Notabilmente ~~combina~~ la temperatura di fusione (maggiore numero di bordi di grano) e aumenta la capacità termica (bloccaggio fononi e elettroni)

Descrivere la tipologia di segnali che è possibile rilevare con un SEM ④

Il SEM è una microscopia in riflessione usabile elettroni. Il campione viene irradiato da e^- che interagiscono con il materiale dando luogo a numerosi fenomeni; il volume di interazione viene detto Δ per



Gli elettroni secondari hanno bassa energia, quindi sono superficiali, e danno informazioni topografiche: superficie piane scure (minor numero di elettroni), superficie curve chiare

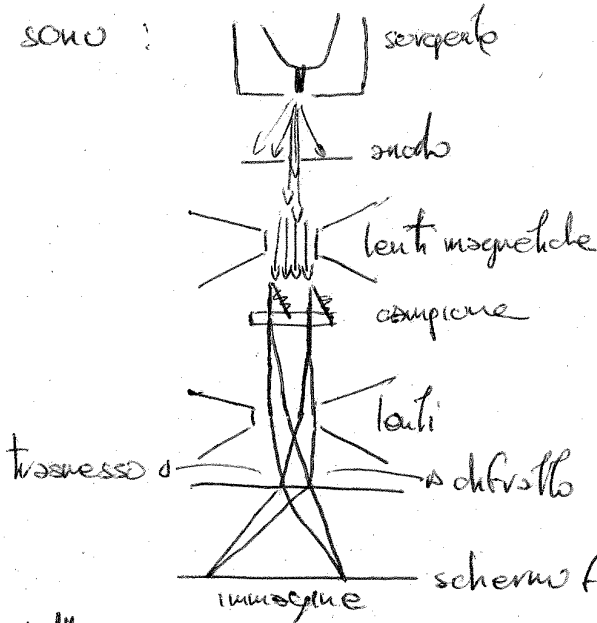
Gli elettroni retrodiffusi (BSE) dipendono invece principalmente dal peso atomico dell'atomo su cui incidono. Maggiore sarà Z maggiore il numero di BSE e quindi più luminoso.

In fine al SEM è sempre accoppiata una sonda EDS che permette di analizzare i raggi X emessi ed ottenere una analisi composizionale della superficie analizzando i picchi caratteristici degli elementi.

Descrivere i principi di funzionamento di un TEM

5

Il TEM è un microscopio a trasmissione di elettroni. Le parti essenziali sono:



La principale proprietà fisica che informa in questo microscopio è la natura ondulatoria dell'elettrone:

$$E = h\nu$$

Quando il fascio elettronico dopo aver attraversato il campione potrà essere trasmesso o diffratto dando luogo a due possibili immagini. Queste si portano dietro le informazioni del materiale appena attraversato esattamente come in un ottico solo che in questo caso non siamo limitati

della regione 400-700 nm e quindi possiamo ottenere immagini ingrandite. Classicamente viene osservata la parte diffratta anche se questa può essere usata per ottenere maggiori informazioni cristallografiche anche ad aumentare il campione sotto differenti angoli.

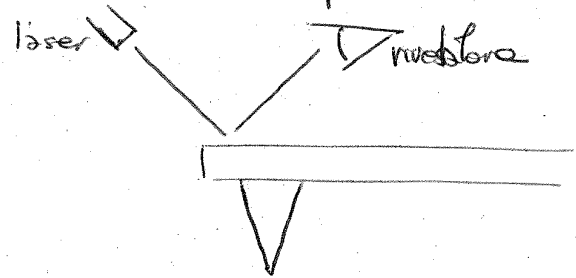
Principio di funzionamento ed analisi di AFM

Il microscopio AFM funziona sul principio delle forze di VdW

Una punta nanometrica sfiora la superficie e può lavorare in due modalità:

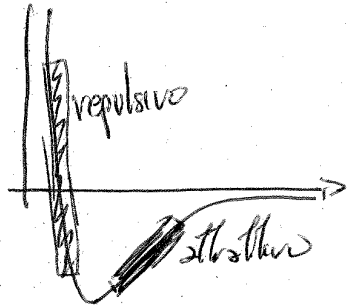
- Attrattivo (non-contact)

- Repulsivo (contact mode)



Basato sul principio di interazione delle forze di VdW. Spesso il modo più usato rimane tapping

perché permette di evitare gli ostacoli ma mantenere una ottima risoluzione; ad esempio il contatto evita di non riconoscere le vette separate a causa di gocce adsorbite.



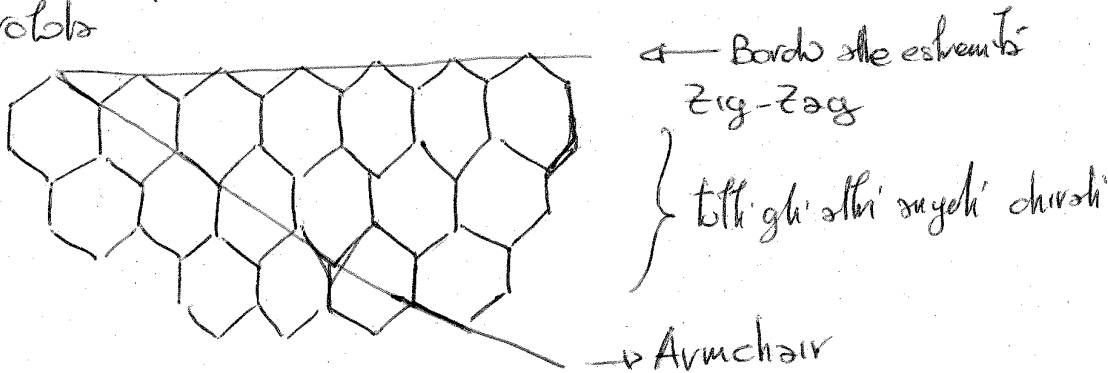
Può lavorare in aria e non richiede basso vuoto, è non distruttivo, e può ottenere delle risoluzioni paragonabili al TEM ma con necessità di stese di tranquillità.

Alla flessione è associato anche un piezoelettrico

Elencare SBM AFM TEM STM e descriverne uno (7)
Vedi altre domande

Descrivere la struttura dei nanotubi di carbonio, preparazione, caratterizzazione, applicazioni. (8)

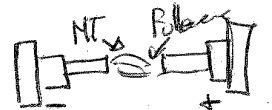
I nanotubi di carbonio si possono immaginare come un foglio di grafite arrotolato con alle estremità del cilindro due calotte a semi-sfera (fullereniche). La parte cilindrica è costituita solo da esagoni. Il diametro è circa tra 0,7-10 nm e può essere lungo anche 10⁴-10⁵ volte il diametro.
 Feature importante è l'arricchimento ovvero come il foglio grafite si arrotola



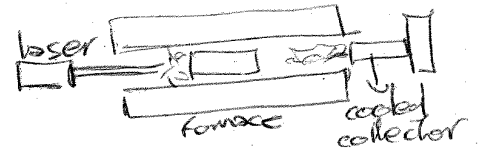
Esistono poi Multi Wall nanotubes che normalmente hanno dei legami tra loro ???

I metodi di sintesi sono diversi:

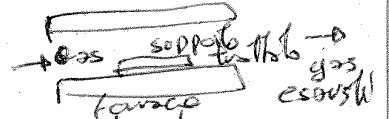
- Vaporizzazione con arco elettrico in vuoto (ogni tipologia di Nanotubo)



- Vaporizzazione mediante laser (SWNT, a-SWNT)



- Decomposizione precursore gassoso (SWNT (CO) - MWNT (Acetilene))



Per la sintesi di nanotubi SWNT sono necessari sempre catalizzatori (Gd, Y) (Co, Ni, Fe), mentre per gli aggregati servono coppie (Fe-Ni) (Co-Ni), infine i MWNT li usano ma non sono necessari.

Il meccanismo di crescita vede una particella di catalizzatore rivestita o no di fullene da poi alle estremità mentre la superficie cresce linearmente. I multiwall sono due particelle o più che crescono una sull'altra.



Descrivere la struttura del grafene, preparazione, caratteristiche e applicazioni

Il grafene è sostanzialmente un piano grafico isobato dagli altri: infatti viene ottenuto per esfoliazione dello grafite.

È un insieme di esagoni con ibridazione sp^2 e quindi dispone di un doppio legame che lo rende conduttore. Infatti ha altre proprietà conduttive sia dirette che trasverse.

Il problema principale è ottenere un singolo strato per avere queste proprietà.

I metodi di produzione sono principalmente:

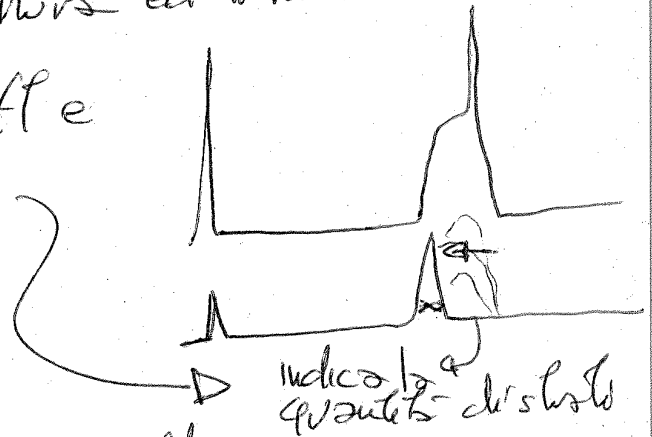
- Intercazzatura: aggiunta di polveri di intercazzatura alla grafite e poi esfoliazione con $EtOH$

- Decomposizione: da SiC in vuoto

Al TEM è possibile osservare i fogli di grafene e contare il numero ed osservare i ripiegamenti laterali dovuti al mancato di energia.

STM invece si osserva la struttura ed il numero di strati.

Con il tunneling si osservano shift e restringimenti ed è secondario.



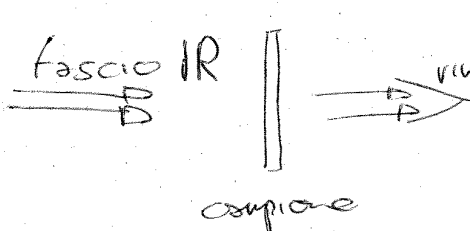
Le applicazioni sono molteplici come per i nanotubi.

Anzi evitano il rischio di essere dannosi come i nanotubi che possono penetrare nelle cellule.

HT transistor, sensori, fotoceltoni

Descrivere i nanotubi di carbonio e descriverne uno a scelta

Descrivere la spettroscopia Infrarossa

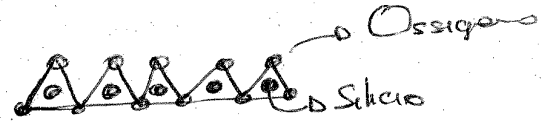
fascio IR  rivedrebbe osservando la radiazione trasmessa si crea un grafico in trasmissione da far vedere

quali ~~gradi~~ frequenze sono state assorbite
Le frequenze dipendono dal modo: - Bending
- stretching

e dalla tipologia di legame (forza del legame) e numero atomico e primi vicini
Non visibili le simmetriche

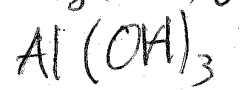
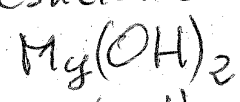
Descrivere la struttura di un foglio tetraedrico ottaedrico di un'argilla naturale

+ Immagine \Rightarrow commentare.
Le argille naturali sono costituite dalla sovrapposizione di fogli T e fogli O. I fogli tetraedrici sono costituiti da filossilicati, ovvero tetraedri di $[SiO_4]^{4-}$ disposti planarmente a cerchio



Questi possono avere impurezze di Alluminio che crea una mancanza di carica positiva da dover essere compensata

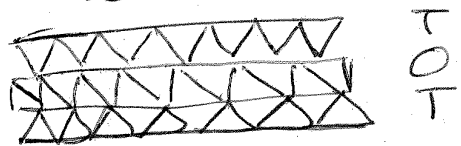
I fogli Ottaedrici sono due piani costituiti da ossigeni ed impaccati in modo compatto dove a seconda della carica dello ione (Mg^{2+}, Al^{3+}), vengono occupati i siti interstiziali ottaedrici:



tutti i siti ottaedrici \Rightarrow triottaedrici

$\frac{2}{3}$ dei siti ottaedrici \Rightarrow dioottaedrici

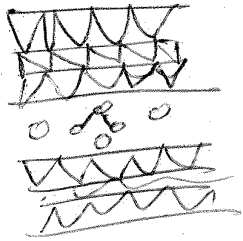
Questi strati suddividono una parete, ovvero gli ossigeni si vedono nel mirino a strati TO oppure più spesso TOT
Ogni zona può subire una sostituzione



T Si^{4+} con Al^{3+}
di-O Al^{3+}, Fe^{3+} con M^{2+}
tri-O Mg^{2+}, Fe^{2+} con $M^+ - M^{3+}$

Cosa c'è tra uno stato e l'altro e spiegare interazione ⑩

Le argille sono delle strutture a strati (TOT) che necessitano di una compensazione di carica a causa di sostituzioni interne alla struttura con ioni con valenza differente. Quindi tra uno stato e l'altro ritroviamo degli ~~ioni~~ ioni (normalmente positivi) spesso solvati.

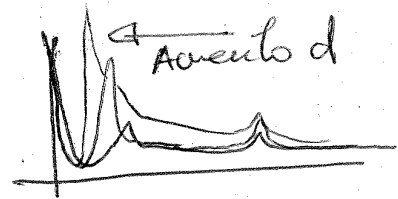


} pochi
idrofobici

È possibile quindi, utilizzando particolari cationi organici (Alogenuri di ammonio nono ad esempio), sostituire il Na^+ , K^+ , Ca^{2+} con un gruppo amminico legato ad una catena organica di 16-18 atomi di carbonio.

In questo modo l'interlayer viene reso organofilo e più grande. Naturalmente poi è possibile sviluppare la tecnica utilizzando differenti cationi organici fino ad ottenere la completa estensione dei piani oppure la scelta di questi dovrebbe essere spaziosi l'uno all'altro.

- Autografico
- Batterici
- Antibatterici
- Maggiore resistenza



Descrivere i vari vantaggi e svantaggi di argille naturali e sintetiche

(12)

Le argille naturali sicuramente si adattano a ~~molte~~ ^{molte} ampie applicazioni di grossa produzione ma con basse qualità infatti hanno un basso costo ma spesso ~~presentano~~ ^{contengono} impurità in certe quantità (metalli di transizione) oppure variazioni nella composizione e struttura.

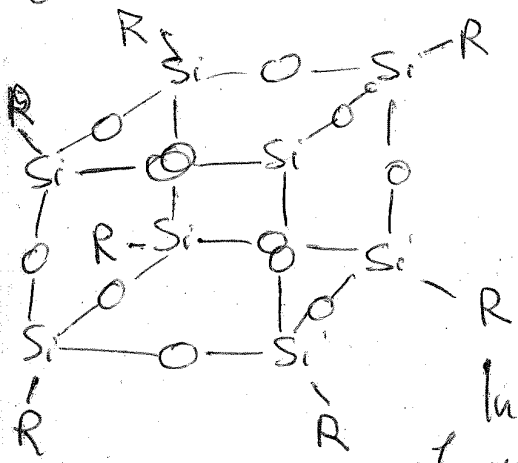
Le argille sintetiche richiedono sicuramente maggior costo e lavoro ma sono controllabili in:

- composizione chimica
 - struttura
 - presenza di vetilli
 - aspect ratio
- } Permette una più completa controllo che permette di ~~adattare~~ ^{modulare} le proprietà a piacimento

Studio dei siti acidi e basici della superficie

Descrivere la struttura e sintesi e ossidazione POSS (13)

Il POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes) sono strutture cristalline derivate da silicani dove ogni vertice è costituito da

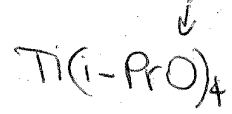


Silicio legato a 3 ossigeni ed un gruppo R. Quest'ultimo può essere una catena polimerica, un gruppo organico o addirittura una ~~particolare~~ particolare funzionalizzazione.

In questo modo si ottiene una struttura rigida interna che può essere compatibile o addirittura legata ad una polimero essendo un nanocomposito ibrido

La tecnica di sintesi è una ormai comune ~~sintesi~~ sintesi sol-gel, ovvero condensazione idrolitica del monomero $R-SiX_3$ con $X = Cl, OR, OH$, dipendendo da molteplici fattori di solvente, temperatura, gruppo, pH

È possibile anche la sintesi parzialmente condensata per un utilizzo futuro come sostituzione con metallo (Ti), formando metallo-POSS.



CARATTERIZZAZIONE

- IR e Raman → visibili gruppi SiOSi e SiOTi
- XRD → alto grado cristallino + elevata simmetria
- PIRANESI, GC e TASSA → differenti pH e indici cristallini
- UV-visibile → Ti quaternario

Elencare le metodologie di preparazione di ceramica nanostrutturate e descriverne una a scelta (16)

- Metodi fisici:

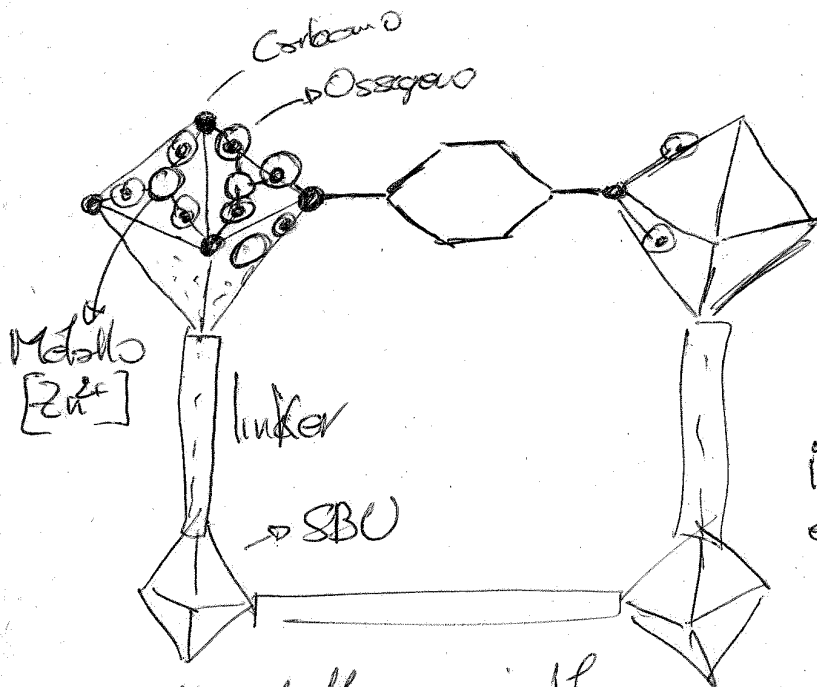
- Condensazione da Gas → Come metalli solo che aggiungi l'altro in O_2, N_2 e Carboni.
- Spray pirolisi → Nebulizzazione, evaporazione e quindi precipitazione sintenzionale
- Decomposizione termica metallo-organica → gas + combustibile + solvente di derivi che comburiscono e si ossidano
- Meccano sintesi → Macino precursori e un esco reazione esotermica

- Metodi chimici

- Sol-Gel
- Precipitazione da soluzione → Ossidi da precipitati in soluzione
- Combustione da soluzioni → SCS: Soluzione H_2O di ioni precursori + aggiunta di ossa (organico scattolale) riscaldamento e combustione rapida autosostentamento. (CO_2)
- Sono chemistry → Ultrasuoni ad alta frequenza: frammentazione istantanea
- Solvo/Hydrothermal synthesis →
 - Al_2O_3 P (100-1000 bar) T (max 300°C)
 - H_2O (Hydrothermal): decomposizione, ossidazione, precipitazione, idrolisi
 - Ossidi singoli o collegamenti.

Descrivere una famiglia di solidi porosi nanostrutturati a scelta (15)

Il MOF (Metal Organic Framework) è un materiale nanostrutturato con la più alta porosità interconnessa. Il motivo sta nella struttura del reticolo:



Come si può osservare non c'è effettivo spazio occupato da superfici più o meno porose ma solo una struttura ad ingombro. Naturalmente questo è solo uno delle possibili strutture. Si possono vedere in primis i linker e quindi lo spazio e poi i SBUs.

Inoltre la struttura risulta comunque particolarmente elastica data la pochi legami. Infine è possibile ~~funzionare~~ utilizzarli come storage di gas arricchendo notevolmente la capacità del recipiente dove avviene un adsorbimento superficiale

???