



ENEA

ENTE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E L'AMBIENTE

Elisabetta BORSELLA

NANOSCIENZE E NANOTECNOLOGIE

DALLA RICERCA ALLE APPLICAZIONI

FOCUS

2008

TECNOLOGIE

NANOSCIENZE E NANOTECNOLOGIE
Dalla ricerca alle applicazioni

Elisabetta Borsella

2008 ENEA
Ente per le Nuove tecnologie
l'Energia e l'Ambiente

Lungotevere Thaon di Revel, 76
00196 Roma

ISBN 88-8286-173-2



NANOSCIENZE E NANOTECNOLOGIE

Dalla ricerca alle applicazioni

Elisabetta Borsella

Elisabetta Borsella

ENEA, Dipartimento Tecnologie Fisiche e Nuovi Materiali

Alla stesura del glossario hanno collaborato Tiziana Di Luccio e Tiziana Polichetti (Dipartimento Tecnologie Fisiche e Nuovi Materiali, Sezione Materiali Compositi e Nanostrutturati)

INDICE

Introduzione	7
I. Rassegna sugli elementi basilari delle Nanoscienze e Nanotecnologie: i nanomateriali, proprietà e processi di produzione	9
I.1 Rassegna sui nanomateriali	11
I.1.1 <i>Nanomateriali a base di carbonio</i>	
I.1.2 <i>Nanoparticelle e nanocompositi</i>	
I.1.3 <i>Metalli e leghe</i>	
I.1.4 <i>Nanomateriali biologici</i>	
I.1.5 <i>Nanopolimeri</i>	
I.1.6 <i>Nanovetri</i>	
I.1.7 <i>Nanoceramiche</i>	
I.1.8 <i>Materiali nanoporosi</i>	
I.2 Sistemi e processi di produzione di nanomateriali	28
I.2.1 <i>Produzione di particelle nanofasiche</i>	
I.2.2 <i>Funzionalizzazione di particelle nanofasiche</i>	
I.2.3 <i>Fabbricazione di nanocompositi/integrazione delle nanoparticelle</i>	
I.2.4 <i>Realizzazione di nanosuperfici</i>	
I.2.5 <i>Conclusioni</i>	
II. Analisi dei principali ambiti applicativi dei nanomateriali e delle nanotecnologie: quadro attuale e sviluppi futuri	45
II.1 Le Nanoscienze e Nanotecnologie nel settore energia	46
II.2 Le Nanoscienze e Nanotecnologie nel settore aero-spaziale	59
II.3 Le Nanoscienze e Nanotecnologie nel settore automobilistico	65
II.4 Le Nanoscienze e Nanotecnologie nelle tecnologie del bio-medica e della salute	70
II.5 Le Nanoscienze e Nanotecnologie nelle tecnologie dell'informazione e delle comunicazioni	74

III. Analisi degli investimenti e del mercato per le Nanoscienze e Nanotecnologie a livello internazionale	79
IV. Analisi delle attività in Italia nelle Nanoscienze e Nanotecnologie	93
IV.1 La ricerca pubblica	94
IV.2 La ricerca privata	96
IV.3 Conclusioni	99
V. Bibliografia	101
Glossario dei termini più utilizzati nel campo delle Nanoscienze e Nanotecnologie	103

INTRODUZIONE

Le “Nanoscienze” comprendono tutti i nuovi approcci alla ricerca aventi come oggetto lo studio di fenomeni e la manipolazione di materiali su scala atomica e molecolare, dove le proprietà differiscono notevolmente da quelle osservate su scale maggiori. La creazione di materiali, sistemi e dispositivi attraverso il controllo della materia su scala nanometrica è ciò che correntemente si intende con il termine di “Nanotecnologie” [1].

Attualmente nel campo delle *Nanoscienze e Nanotecnologie (N&N)*, grazie alla R&S (Ricerca e Sviluppo) si stanno registrando progressi in un’ampia gamma di settori, tra cui quelli concernenti *la salute, la società dell’informazione, l’energia, i trasporti, la sicurezza e lo spazio*. Alcuni prodotti basati sulle N&N sono già in uso e gli analisti prevedono che i mercati in questione cresceranno di centinaia di miliardi di euro nel decennio in corso [1,2].

Data la natura catalizzante ed interdisciplinare delle N&N è possibile che siano realizzati progressi praticamente in tutti i settori tecnologici, a patto che l’attuale sforzo nella R&S in tale settore si traduca in prodotti e processi commercialmente sfruttabili ed intrinsecamente sicuri. Alcuni prodotti derivanti dall’uso delle nanotecnologie (cosmetici, rivestimenti ecc.) sono già sul mercato, ma in molti altri settori delle N&N si è ancora allo stadio della ricerca di base e si possono solo ipotizzare “*market relevant applications*”. Il divario attualmente esistente fra le enormi prospettive a livello industriale ed il livello di conoscenza dei fenomeni, spesso ancora al livello di base, ha fatto sì che a fronte di ingenti investimenti siano stati redatti dalla EC (Commissione Europea) e dalla NSF (National Science Foundation-US) dei documenti strategici (*Roadmaps*) per individuare i prodotti, i sistemi ed i componenti più promettenti nei settori di maggiore interesse.

Il presente “studio di settore” è basato su una lettura attenta e critica di tali documenti (citati nei Riferimenti Bibliografici), a cui si rimanda per eventuali approfondimenti.

Si è ritenuto opportuno dedicare la parte iniziale di questo studio all’analisi dei “*building blocks*” delle nanotecnologie: *i nanomateriali e le tecnologie di produzione (nano-manufacturing)*. Per ciascuna tipologia di nanomateriali sono state riassunte le proprietà più interessanti ed indicate le prospettive di applicazione sulla base degli studi di settore effettuati per conto della Commissione Europea dal Progetto NanoRoad SME [3] e dal Progetto NAOMITEC [4].

L’analisi delle tecnologie di produzione è basata sui risultati contenuti nel documento di *Overview* redatto dalla Piattaforma Tecnologica MINAM [5] e in Rif. [6].

Per entrambi gli argomenti sono stati presi in considerazione anche i documenti strategici elaborati dalla Commissione Europea [1-2] e dalla National Science Foundation [7].

Nella seconda parte vengono analizzati lo stato dell'arte, le opportunità ed alcuni aspetti critici (quali le barriere socio-economiche da superare ed i rischi tecnologici e di mercato) connessi all'uso dei nanomateriali nei principali settori applicativi: Energia, Salute, Industria Aero-spaziale ed Automobilistica, Tecnologie dell'Informazione e delle Comunicazioni. Questa parte è basata sui risultati dell'analisi SWOT (*Strengths, Weaknesses, Opportunities and Threats*) [8-11] della NanoRoad SME e degli Studi di Settori del Progetto NAOMITEC [12-13] e della NanoRoad SME [16-19].

La terza parte è dedicata ad un'analisi degli investimenti pubblici e privati a livello mondiale nelle nanotecnologie e ad un quadro attuale e futuro del mercato per le nanotecnologie, basato su indicatori significativi [2, 20-21]. Le prospettive di crescita sono analizzate per settore e per area geografica [21].

Il quarto Capitolo descrive lo scenario italiano, con particolare riguardo all'identificazione dell'apporto della ricerca pubblica e privata allo sviluppo delle N&N a livello nazionale. Vengono anche quantificate le fonti di finanziamento e tratteggiata la strategia politica (del MIUR e delle Regioni) per incentivare le attività in questo settore.

Infine, si è ritenuto opportuno allegare in appendice al presente documento un "Glossario dei termini più comuni nel campo delle Nanoscienze e Nanotecnologie" (redatto con la collaborazione di Tiziana Di Luccio e Tiziana Polichetti) per facilitare la comprensione del testo che spazia su una vastissima gamma di tematiche proprio a causa delle peculiare interdisciplinarietà delle N&N.

I. RASSEGNA SUGLI ELEMENTI BASILARI DELLE NANOSCIENZE E NANOTECNOLOGIE: I NANOMATERIALI, PROPRIETÀ E PROCESSI DI PRODUZIONE

Quale è la caratteristica dei nanomateriali che li rende così speciali? Il fatto che le leggi della fisica e della chimica nel nano-cosmo (cioè su scala da 1-100 nm, dove un nanometro è pari ad un miliardesimo di metro) sono spesso diverse da quelle che valgono nel mondo dei materiali convenzionali in forma massiva! Ad esempio il punto di ebollizione e/o di fusione, le proprietà ottiche, magnetiche, elettriche ecc. di un materiale nanostrutturato (in cui le dimensioni lineari dei *grani* costituenti possono variare fra 1 e 10nm) sono diverse da quelle dello stesso materiale a struttura normale (Fig. I.1).

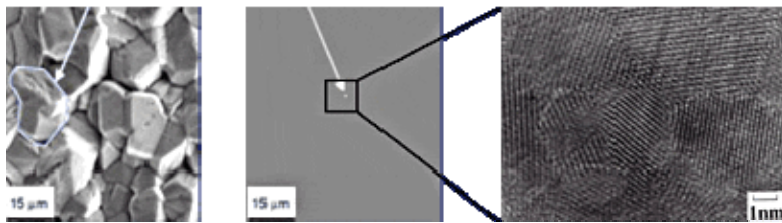


Fig. I.1 - Immagini in microscopia TEM (Transverse Electron Microscopy) di un materiale con grani di dimensioni micrometriche e dello stesso materiale con grani di dimensioni di qualche nm

Un'idea della scala caratteristica dei sistemi biologici ed artificiali, dal mondo millimetrico al nano-mondo, si può trarre dall'osservazione dagli esempi riportati nella pagina successiva in Fig. I.2.

Per giungere a produrre artificialmente dei materiali nanostrutturati si possono utilizzare due approcci: uno detto "*top down*", in cui le nanostrutture vengono "scolpite" su un blocco di materiale (ad es. con tecniche di litografia) o ottenute per macinazione del materiale massivo; l'altro, detto "*bottom up*", in cui i materiali nanostrutturati vengono prodotti e assemblati a partire da nanoparticelle (Fig. I.3).

L'uso delle N&N consente di modificare deliberatamente ed intenzionalmente le proprietà di un materiale portandolo alla nano-scala per conferirgli nuove funzioni. Ne consegue ovviamente che le N&N costituiscono un campo estremamente promettente ed affascinante e si prevede che avrà un enorme impatto su tutti i settori applicativi [1,2-5], ma attualmente è (per lo più) ancora ad uno stadio iniziale.

The Scale of Things – Nanometers and More

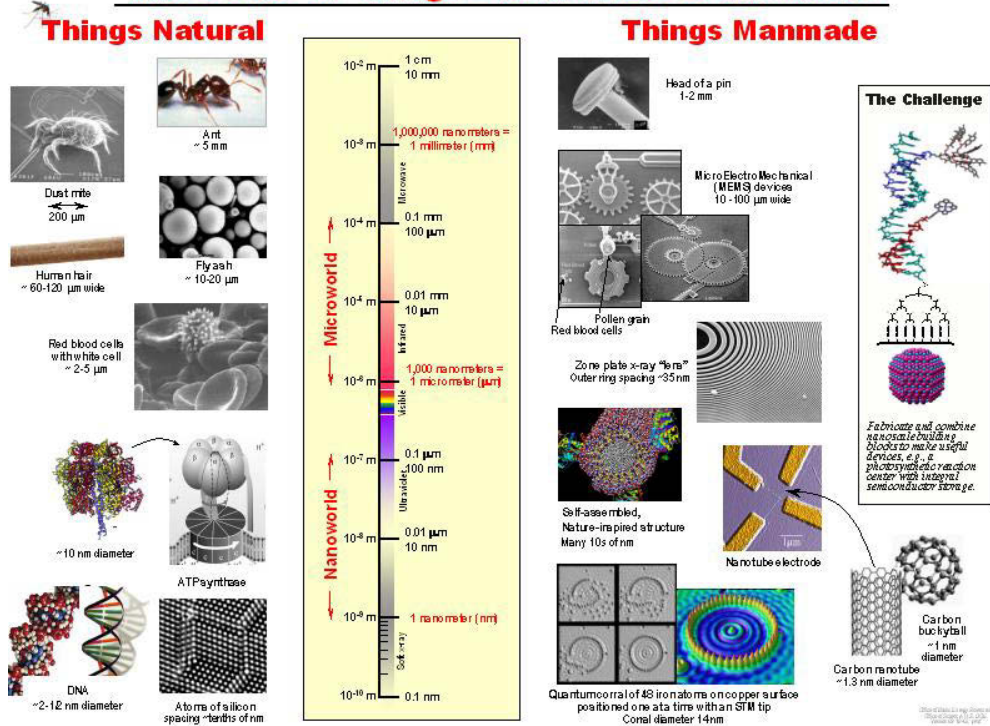


Fig. I.2 - La “scala” dei sistemi biologici confrontata con quella dei sistemi artificiali (da www.nano.org: “Big things from a tiny world”)

Una peculiarità dei nanomateriali è che ciascuno ha la sua “linea di produzione”. Questo significa che in una potenziale “filiera” ci sono non solo uno specifico progetto, sviluppo e processo di produzione del nanomateriale, ma anche uno specifico progetto, sviluppo e processo di produzione del prodotto che lo impiega.

Come vedremo nel seguito, spesso è proprio il processo di produzione del prodotto il fattore critico (barriera) per la sua industrializzazione.

Queste specificità rendono difficile la compilazione di uno studio di settore secondo le linee tradizionali. Si è scelto quindi di dedicare la prima parte di questo documento all’analisi dello stato dell’arte e delle traiettorie di sviluppo dei nanomateriali più promettenti (Par. I.1) e delle tecnologie di produzione (Par. I.2) sulla base di recente e corposa documentazione redatta a cura della Comunità Europea proprio per tracciare delle strategie nel breve e medio termine (vedi Bibliografia).

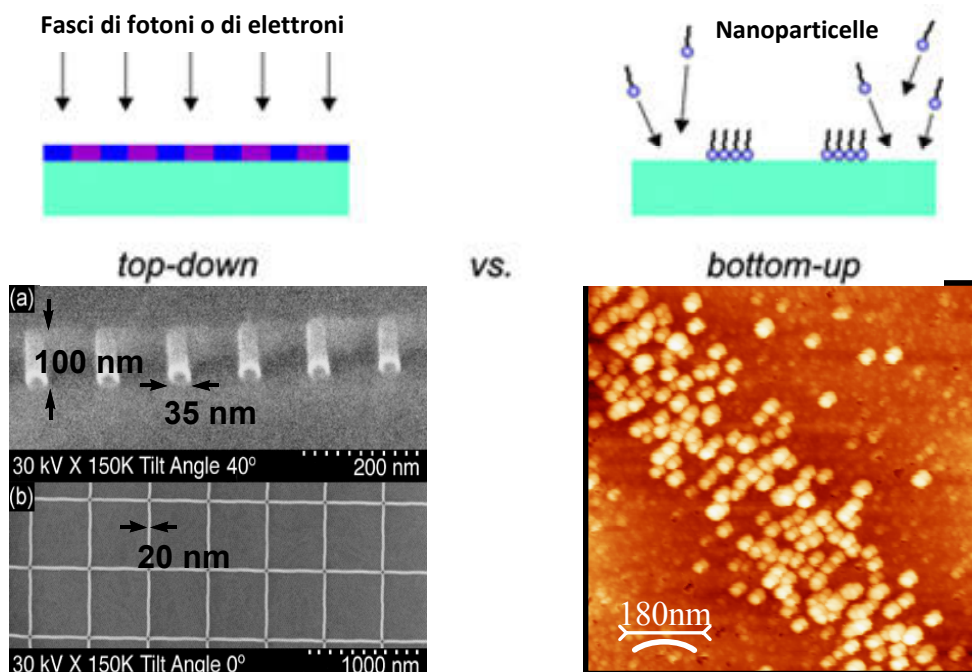


Fig. I.3 - Paragone fra materiali nanostrutturati ottenuti con tecniche litografiche (a sinistra) e per auto-assemblaggio di nanoparticelle (a destra)
 [da: www.nanochem.bham.ac.uk]

I.1 Rassegna sui nanomateriali

L'analisi ed i dati riportati in questo paragrafo sono basati sulle *Roadmaps* [3] e [4]. Per semplicità i nanomateriali sono stati classificati in 8 categorie principali:

- I.1.1 Nanomateriali a base di carbonio (*Carbon-based*)
- I.1.2 Nanoparticelle e Nanocompositi
- I.1.3 Metalli e leghe
- I.1.4 Nanomateriali biologici
- I.1.5 Nano-polimeri
- I.1.6 Nano-vetri
- I.1.7 Nanoceramiche
- I.1.8 Materiali nanoporosi

e per ciascuna categoria vengono riportati:

- Definizione
- Proprietà
- Prospettive di applicazione.

L'ultimo punto è basato sull'analisi dei brevetti, delle priorità degli Enti di ricerca e delle industrie e sulle interviste di esperti riportate in [3].

Per facilitare la comprensione dei paragrafi successivi sarà bene illustrare la terminologia comunemente utilizzata per classificare i nanomateriali. Generalmente i nanomateriali sono classificati in relazione al numero di dimensioni nanometriche che presentano (Fig. I.1.1); esistono infatti:

- strutture zerodimensionali (*quantum dots* o punti quantici), in cui tutte le dimensioni sono in scala nanometrica, come le *nanoparticelle* (ossidi, metalli, semiconduttori, fullereni ecc.);
- strutture monodimensionali, con una sola dimensione finita, come i nanofili o *nanowires* (strutture monodimensionali piene), i nanotubi (strutture monodimensionali cave);
- strutture bidimensionali, con sole due dimensioni finite, come i film sottili (ad uno strato o *monolayer*, a più strati o *multilayer*, autoassemblati o *Self-Assembled Monolayers* ecc.).

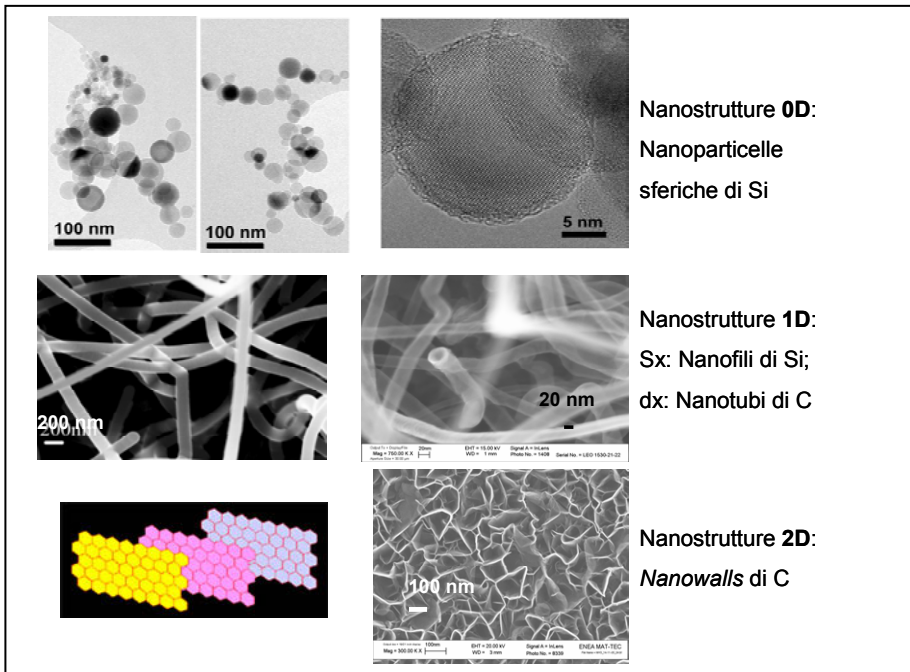

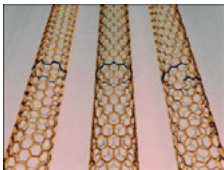
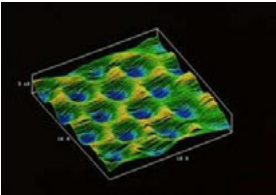
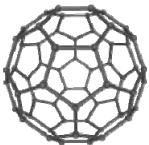
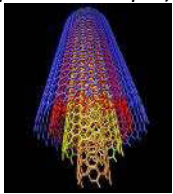
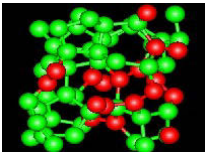
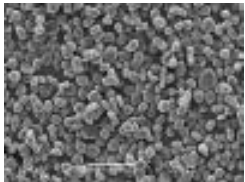
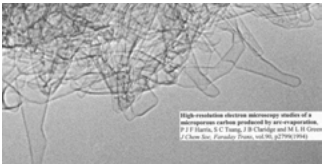



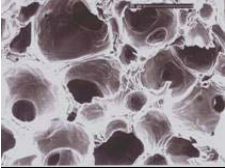
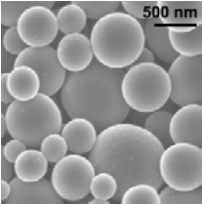
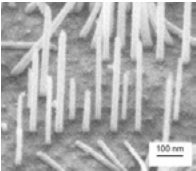
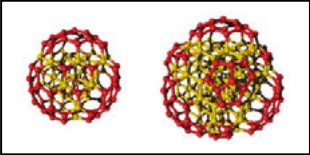
Fig. I.1.1 - Esempi di nanostrutture prodotte presso il Dipartimento Tecnologie Fisiche e Nuovi Materiali dell'ENEA

1.1.1 Nanomateriali a base di carbonio (Carbon-based Nanomaterials)

Definizione - Materiali in cui il nano-componente è carbonio puro. Quindi i polimeri non rientrano in questa categoria.

Tab. I. 1.1 - Elenco dei nanomateriali a base di carbonio maggiormente studiati [3]

Nanostrutture singole a base di carbonio		Film, rivestimenti, superfici nanostrutturate, materiali massivi nano strutturati
Nanoparticelle	Nanotubi di carbonio (CNT-Carbon NanoTubes))	
<p>Carbon Black (fuliggine o nerofumo)</p> 	<p>SWCNT: Single Wall CNT (CNT a singola parete)</p> 	<p>Film a base carbonio</p>  <p>Monostrato di grafite</p>
<p>Fullereni Materiali a forma di gabbia costituiti da anelli di carbonio</p> 	<p>MWCNT : Multi Wall CNT (CNT a parete multipla)</p> 	<p>DLC (Diamond Like Carbon) materiale a base di carbonio amorfo con le proprietà del diamante</p> 
<p>Nanoparticelle di grafite</p> 	<p>CNT a singola parete di forma irregolare, ricurvi (Nanohorns)</p>  <p><small>High-resolution electron microscopy studies of a nanotube network produced by arc evaporation. P. J. F. Harris, S. C. Tang, J. B. Chazy and M. S. H. Chan © New York: Elsevier Science, vol. 10, p. 1219-1220, 1999.</small></p>	<p><u>Carbonio nanoporoso:</u> Materiale a base di C amorfo, ad elevata superficie specifica e con pori nanometrici, a ridotta distribuzione delle dimensioni</p> <p><u>Carbon Aerogel:</u> Materiali a base di carbonio con bassissima densità e pori nanometrici, a ridotta distribuzione delle dimensioni</p>

Nanostrutture singole a base di carbonio		Film, rivestimenti, superfici nanostrutturate, materiali massivi nano strutturati
<i>Nanoparticelle</i>	<i>Nanotubi di carbonio (CNT-Carbon NanoTubes)</i>	
<p><i>Nanocluster</i> di carbonio (nanoaggregati costituiti da 100-10000 nanoparticelle cristalline di carbonio)</p>	<p>Nanofili a base di C</p> 	<p>Nanoschiuma carbonica o <i>Carbon Foam</i>: allotropo a bassissima densità</p> 
<p>Nanoparticelle di carbonio</p> 	<p><i>Nanorod</i> (strutture con due dimensioni laterali su scala nanometrica)</p> 	<p>Nanocristalli di carbonio (Nanodiamante)</p> 

Proprietà - I *nanotubi di carbonio* (fogli di grafite arrotolati in modo da formare un tubo con dimensioni fino a 0,4 nm in diametro) sono i nanomateriali a base di carbonio più studiati (vedi Fig. I.1.2) ma *le applicazioni sono attese solo nel medio termine*. Possono essere a singolo (SWCNT- Single Wall Carbon Nano Tubes) o multi strato (MWCNT-Multi Wall Carbon Nano Tubes)) ed hanno importanti proprietà meccaniche e funzionali, quali un'eccellente resistenza a tensione e proprietà elettriche dipendenti dalla morfologia.

Sono quindi di grande interesse potenziale per lo *storage di energia elettrica e di idrogeno*. Hanno ottime proprietà come *emettitori di elettroni* per cui potrebbero essere utilizzati per display ed in microscopia (come punte o sorgenti). Altre applicazioni riguardano il settore medico (ad es. aghi per portare agenti attivi in cellule viventi). Compositi del tipo *nanotubi di carbonio/polimeri* hanno applicazioni potenziali per catodi freddi, LED e come materiali ultra resistenti. Altri materiali promettenti sono i *nanofilm a base di carbonio (carburi di Si, N, B o Ti e diamond-like carbon)* con applicazioni legate alle loro peculiari proprietà meccaniche (basso coefficiente di attrito, elevata tenacità, resistenza all'abrasione e alla scalfitura). È in fase calante l'attività di R&S sui *fullereni*, materiali a forma di gabbia costituita da anelli pentagonali o esagonali di carbonio (Fig. I.1.3) con straordinarie proprietà elettroniche, meccaniche ed adsorbenti legate alla loro peculiare architettura molecolare.

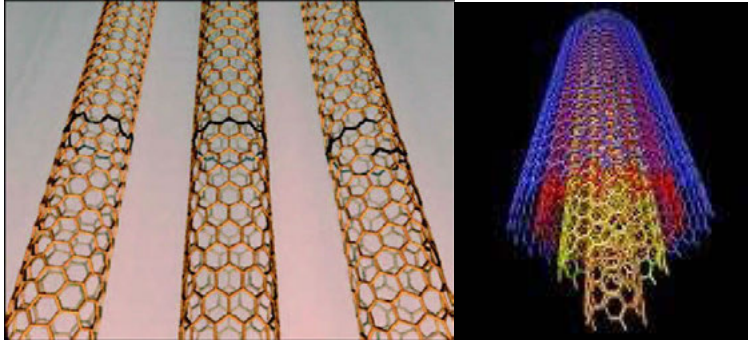


Fig. I.1.2 - Sinistra: nanotubi di carbonio a singolo strato; a destra: nanotubi di carbonio a multistrato [3]

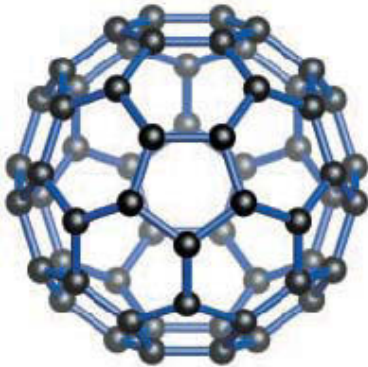


Fig. I.1.3 - Molecole a gabbie di atomi di carbonio C_n ($n \geq 60$) prendono il nome collettivo di fullereni. Rappresentano un nuovo stato allotropico del carbonio, diverso da grafite e diamante

Prospettive di applicazione - La NANO-Roadmap 2015 [3] riporta che in questo campo si è tuttora allo *stadio di ricerca di base*. Il numero di pubblicazioni relativo a ciascun materiale e il numero di pubblicazioni per applicazione sono riportati in Fig. I.1.4 (a) e (b) da cui risulta che i materiali a base di carbonio più studiati sono i CNT (Carbon NanoTubes) e le applicazioni considerate più promettenti sono nel campo energetico.

Per quanto concerne i CNT, la ricerca è concentrata sull'esigenza di determinare le condizioni di sintesi per ottenere nanotubi con struttura predefinita in modo da poterne determinare con precisione le proprietà. La figura di merito attuale è la possibilità dimostrata dalla Thomas Swann & Co. Ltd di realizzare in modo riproducibile nanotubi di carbonio con 2 nm di diametro e lunghezza di qualche micron, purezza del 70-90% e costo di 200 UK Pound/g.

Le applicazioni industriali più promettenti per i CNT sono in campo energetico (*hydrogen and energy storage*), in quello dei bio-sensori e nel settore medicale (recentemente le prospettive di applicazioni per ingegneria dei tessuti ed implantologia stanno superando quelle per i sistemi di *drug-delivery*).

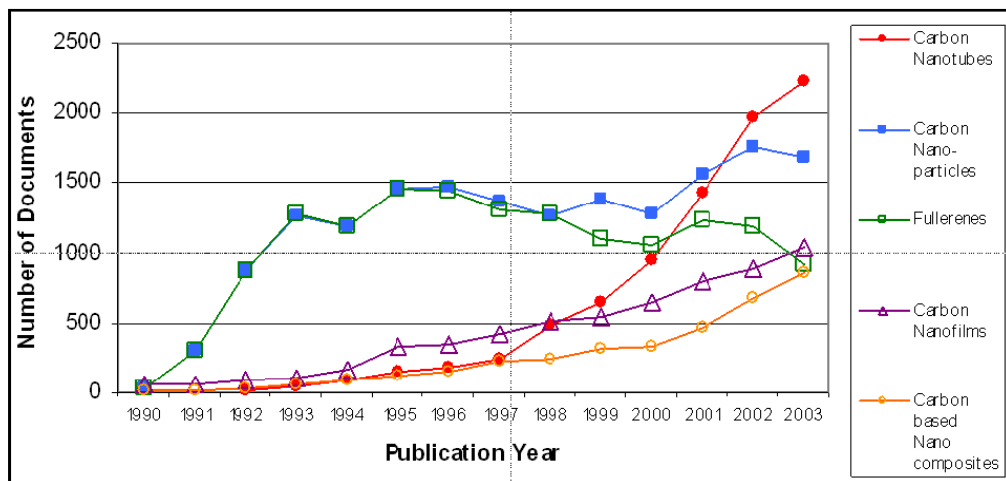


Fig. I.1.4 (a) - Numero di pubblicazioni per ciascun materiale a base di carbonio

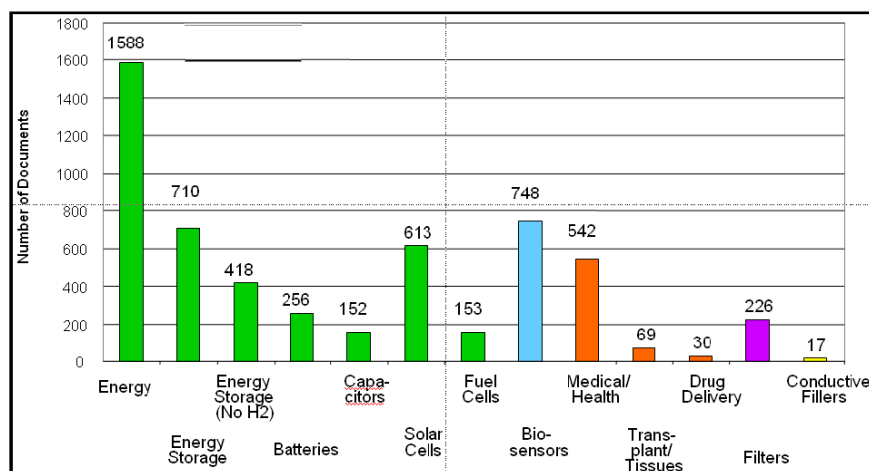


Fig. I.1.4 (b) - Numero di pubblicazioni concernenti diversi campi di applicazione per nanomateriali a base di carbonio

Di estremo interesse appaiono anche le applicazioni dei CNT come emettitori di elettroni, ma al momento resta da superare il limite di una ridotta stabilità del materiale le cui proprietà elettriche degradano rapidamente. La Samsung ha realizzato un prototipo di FED (Field Emitting Diode) display a nanotubi, ma ci sono ancora molti problemi tecnici da superare. Infine ci sono possibili applicazioni come materiali per l'illuminazione e l'amplificazione delle microonde. Anche i film a base di carbonio hanno prospettive di applicazione ed hanno il maggior numero di nuovi brevetti.

I.1.2 Nanoparticelle e nanocompositi

Definizione - Le nanoparticelle sono particelle con dimensioni tipiche ≤ 100 nm. Le più comuni sono di forma sferica (Fig. I.1.1) e sono costituite da materiali metallici, semiconduttori o ceramici (ossidi e non-ossidi). Una descrizione più dettagliata delle nanoparticelle dette *quantum dots* si trova nel Glossario finale.

I nanocompositi sono *materiali compositi in cui una delle due fasi (o entrambe) sono su scala nanometrica* (nel secondo caso si parla di nano-nanocompositi) (Fig. I.1.5).

La presenza di una seconda fase (o entrambe) su scala nanometrica migliora significativamente le proprietà del materiale e/o gli conferisce nuove funzioni. Ad esempio la presenza di nanodispersoidi in matrici ceramiche può conferire al materiale ceramico proprietà di superplasticità (eccezionale capacità di allungarsi allorché sottoposto a sollecitazione) tipiche dei metalli (Fig. I.1.6).

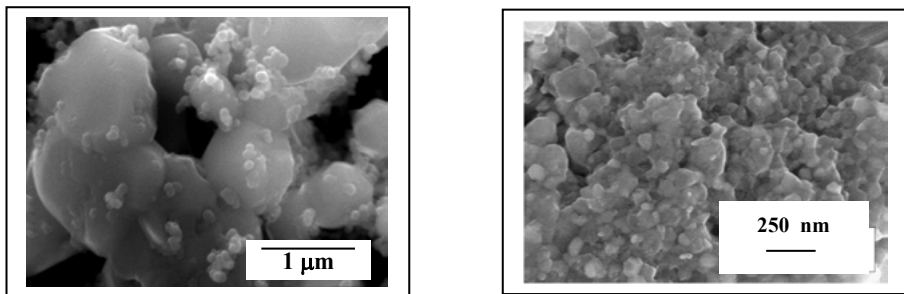


Fig. I.1.5 - A sx: nanocomposito allumina/SiC in cui la matrice (allumina) è su scala micrometrica e la seconda fase (nano SiC prodotto presso il Dipartimento Tecnologie Fisiche e Nuovi Materiali dell'ENEA) è su scala nanometrica; a dx: nanocomposito allumina(40%)/zirconia(60%) in cui entrambe le fasi sono su scala nanometrica (risultati del Network NANOMAT)

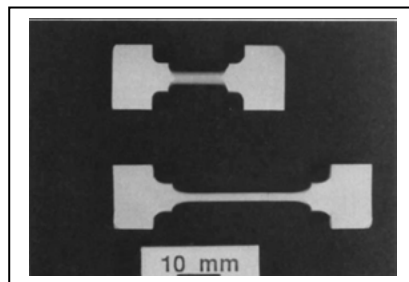


Fig. I.1.6 - Allungamento superplastico del nanocomposito $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$

Proprietà - I materiali considerati più promettenti per le applicazioni sono:

1. Matrici additivate con nanoparticelle o fibre

- Matrici polimeriche additivate con nanoargille, fibre, nanotubi di carbonio, nanoparticelle metalliche o ceramiche.
- Matrici ceramiche additivate con nanocarbonio, nanopolimeri, nanoparticelle
- Matrici metalliche additivate con nanopolimeri.

2. Nano-nanocompositi

- Nanoparticelle rivestite da un guscio di materiale diverso (core-shell)
- Nanotubi di carbonio-nanopolimeri
- Nanotubi di carbonio-nanoceramiche
- Nanoparticelle legate a catene di DNA
- Nanopolimeri legati a catene di DNA.

Le *tecniche di fabbricazione* più comuni sono:

- Processi standard di produzione di polimeri
- Sol-gel
- Tecniche di deposizione di film (es. Chemical Vapor Deposition o Deposizione da Fase Vapore)
- Nano-Printing (lo stampo contenente le nanoparticelle è pressato su un substrato e poi rimosso).

Una breve descrizione di queste tecniche (che verranno analizzate nel paragrafo I 1.2) è riportata nel Glossario, in fondo al volume.

Prospettive di applicazione - I nanocompositi hanno prospettive di applicazione in svariati settori.

Nel settore energetico:

- *Energy storage*: i nanocompositi polimerici hanno buone prospettive di applicazione, ma devono essere migliorate le attuali caratteristiche di affidabilità e durata.
- *Energy saving*: i nanocompositi con buone caratteristiche di conducibilità elettrica possono essere utilizzati per fabbricare cavi elettrici di qualità più elevata.
- *Energy applications*: celle a combustibile e batterie.

Nel settore bio-medicale:

- Nanocompositi per il rilascio controllato di farmaci (*drug delivery*) come ad esempio le nanoparticelle *core-shell* (ad es. il nocciolo interno, detto *core*, contiene il farmaco ed il guscio esterno, detto *shell*, è costituito di macromolecole che svolgono la funzione di riconoscimento dell'organo-bersaglio).
- *Bio-imaging* (nanoparticelle con peculiari proprietà ottiche e magnetiche che si manifestano alla nano-scala: possono consentire la visualizzazione di cellule, tessuti, organi ecc.)
- Ingegneria dei tessuti (implantologia attiva e passiva): idrossiapatite, carbonato di calcio, nanoceramiche.
- Bio-nanocompositi, Nanocompositi per cure dentarie
- Nanosensori.



Fig. I.1.7 – A sx: nanoparticelle core-shell; a dx: visualizzazione di cellule con nanocristalli luminescenti¹

Nel settore dei trasporti e dello spazio:

- nanocompositi leggeri e resistenti
- nanocompositi polimerici
- rivestimenti.

I fattori attualmente limitanti le applicazioni industriali dei nanocompositi sono:

1. costi di produzione elevati
2. necessità di investimenti consistenti per sviluppare nuove ed affidabili tecniche di produzione e *processing*
3. rischio potenziale (per la salute e per l'ambiente) connesso all'uso di nanoparticelle.

¹ W.J. Parak et al., *Nanotechnology* 16 (2005) R9-R25.

1.1.3 Metalli e leghe

Definizione - I metalli sono divisi in due categorie: *ferrosi* e *non-ferrosi*.

Proprietà - In questa categoria *i nanomateriali più promettenti per applicazioni industriali* sono:

1. Nanopolveri e nanomateriali metallici di:
 - Ti, Ti-Al
 - Leghe di Ti e metalli di transizione (Fe or Ni or Cu)
 - Mg-Ni
 - Leghe Fe-Cu-Nb-Si-B
 - Leghe di Fe e metalli di transizione (Co, Ni, Cr, Cu, Zr)
 - Leghe di Al e metalli di transizione (Fe, Ni, Ti, Zr)
 - Al, Mg, leghe Al-Mg
2. Nanopolveri di metallo nobile:
 - Ag
 - Au
 - Pt
 - Pd

I materiali metallici nanostrutturati e nanocristallini offrono miglioramenti radicali nelle proprietà meccaniche e/o nuove funzioni che li rendono estremamente promettenti per soluzioni tecnologiche innovative e per la fabbricazione di prodotti altamente competitivi. Ciò è dimostrato dal sempre crescente numero di brevetti, in particolare per quanto riguarda le nanopolveri metalliche, le cui proprietà sono legate all'aumento della superficie specifica.

Il secondo campo in rapida espansione è quello dei metalli leggeri nanostrutturati con proprietà meccaniche superiori ai materiali convenzionali (resistenza, duttilità, resistenza alla corrosione e all'usura ecc.).

Le *nanopolveri metalliche* trovano impiego nella *protezione della salute* (ad es. le nanopolveri di Ag hanno proprietà anti-batteriche), come catalizzatori e come *getters*. I *rivestimenti* basati su *leghe metalliche nanostrutturate* hanno *proprietà tribologiche superiori* ad i materiali convenzionali, come ad esempio un'elevata resistenza alla corrosione ed all'usura, basso coefficiente di attrito ecc.

Le *leghe a base di Al, Mg e Ti* hanno proprietà meccaniche superiori a causa di una variazione del meccanismo di deformazione quando si va alla nanoscala.

I materiali nanostrutturati a base di Mg e le sue leghe (sia in forma massiva che nanopolveri) sono di estremo interesse per lo *storage* di idrogeno a causa dell'aumento del coefficiente di diffusione dell'idrogeno e del limite di solubilità.

Infine, un campo su cui si è focalizzata molta parte della ricerca è quello dei *nanomateriali magnetici*. Le proprietà magnetiche variano sulla nano-scala ed

un materiale magnetico può divenire “dolce” consentendo così una diminuzione delle perdite di energia in componenti quali il nucleo di un trasformatore.

Prospettive di applicazione - Le prospettive di applicazioni più promettenti per i nanomateriali metallici, secondo la Nanoroadmap 2015 [3] riguardano le applicazioni in elettronica, *energy storage*, telecomunicazioni, medicina, catalisi, meccanica (produzione di micro-componenti meccanici), microsistemi (come ad es. MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems), bio-MEMS, sistemi nano-elettromeccanici, elettrochimici, sistemi multifunzionali per sensoristica).

1.1.4 Nanomateriali biologici

Definizione - La categoria dei bio-nanomateriali è definita in questo studio (in accordo con i documenti di riferimento) come quella dei *materiali di origine biologica che sono usati per applicazioni nelle nanotecnologie*. Viceversa, *i materiali bio-compatibili sono materiali di origine non-biologica utilizzati per applicazioni mediche* (ad esempio l'allumina per implantologia).

I più studiati sono:

- nanomateriali basati su proteine (proteine 2D/3D, nano-contenitori, unità proteiniche funzionali ecc.)
- peptidi (peptidi nanostrutturati sotto forma di nanofibre, nanocristalli, nanotubi ecc.)
- virus (materiali nanostrutturati utilizzando virus come componenti strutturali...)
- lipidi (nano-contenitori, nano-supporti ecc.)
- DNA (strutture ibride, gabbie e reti 3D, nanofili ecc.)
- compositi.

Proprietà - Le caratteristiche di maggior interesse applicativo per i bionanomateriali sono:

- le proprietà di auto-assemblaggio (ad es. le componenti molecolari possono avere la capacità di auto-organizzarsi secondo strutture ordinate)
- la capacità di riconoscimento molecolare specifico.

Applicazioni attuali - Esiste già un numero notevole di brevetti [3] che riguardano i seguenti argomenti/applicazioni dei bio-nanomateriali:

- sistemi auto-assemblanti
- attuatori
- motori molecolari
- sensori
- sistemi per rilascio controllato di farmaci (*drug-delivery*)
- dispositivi per immagazzinamento di informazioni.

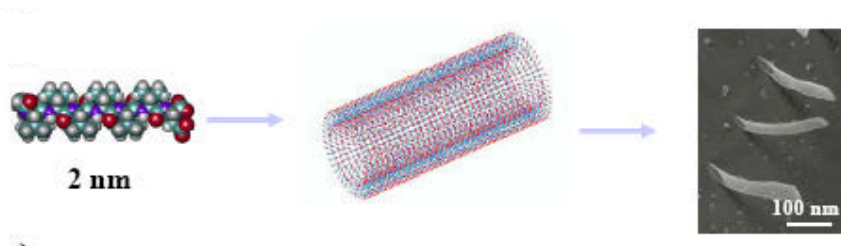


Fig. I.1.8 - I peptidi (macromolecole costituite da catene di amminoacidi) possono auto-assemblarsi in nanotubi grazie alle cariche (positive o negative) sulla cima della catena e alla non-polarità della coda²

La maggior parte delle applicazioni sembra essere ancora in fase iniziale ed i brevetti sono al livello di *proof of principle*.

Prospettive di applicazioni - La maggior parte delle applicazioni è legata al settore medicale-salute (*chips* per screening del DNA o delle proteine, *drug-delivery* ecc.), ma si prevedono anche applicazioni importanti nel campo della sensoristica (i bio-sensori tradizionali hanno ricevuto una spinta dall'avvento delle nanotecnologie) e nel settore energetico (complessi biologici per catturare l'energia solare, celle a combustibile che includono bio-molecole per la produzione di elettricità ecc.).

1.1.5 Nanopolimeri

Definizione - I polimeri sono materiali caratterizzati dalla ripetizione di unità di atomi (monomeri) in catene che possono non essere della stessa lunghezza in uno stesso materiale. *I nanopolimeri sono polimeri nanostrutturati* a cui la nanostruttura conferisce modifiche sostanziali delle proprietà intrinseche. Si ottengono con tecniche di nanolitografia (*nano-imprint*, litografia da fascio elettronico ecc.). *I nanocompositi polimerici (PNC) sono polimeri in cui è dispersa una seconda fase su scala nanometrica (nanoparticelle, nanotubi, nanopiastre ecc.).*

Proprietà - Le forze attrattive fra le catene polimeriche determinano le proprietà dei materiali conferendogli elevata resistenza alla tensione ed elevato punto di fusione. La nanostruttura e/o la dispersione di una seconda fase nanometrica possono migliorare le proprietà del polimero conferendogli eccellenti proprietà fisiche, meccaniche e termiche.

² S. Zhang, *Nature Biotechnology* 21, 1171 (2003).

Prospettive di applicazioni - Da studi di settore [3] risulta che i *nanopolimeri* sono attualmente considerati come i *nanomateriali* più promettenti per applicazioni in medicina ed energia e nella scienza dei materiali. La chiave di volta per raggiungere il successo nelle applicazioni industriali dei nanopolimeri consiste nel riuscire a predefinire la composizione e la morfologia del materiale, controllare le interfacce e le interazioni fra i componenti (*building blocks*).

Teoria e modellizzazione sono essenziali. I principali ostacoli alla industrializzazione dei nanopolimeri sono attualmente *il costo e la mancanza di riproducibilità* nelle *performance* e *la mancanza di stabilità* del materiale finale.

1.1.6 Nanovetri

Definizione - I nanomateriali vetrosi considerati in questo studio sono la silice, l'ITO (Indium Tin oxide), i vetri metallici ed elettrocromici, i vetri nanoporosi, i vetri per la fotonica e i nanoresistori.

Proprietà - Una miriade di nuove proprietà funzionali è stata osservata nei nanovetri. La combinazione delle nanotecnologie (*nanoprocessing* ecc.) e della fotonica ha dato vita ad una nuova branca denominata *nano-ottica* che studia i fenomeni che hanno luogo quando la luce interagisce con le nanostrutture. I progressi recenti sono legati sia alla manipolazione della nanomateria (forma e composizione delle nanostrutture) tramite tecniche di *processing* a livello nanometrico (nanolitografia, ablazione laser, *dip-pen lithography*) sia al controllo dei flussi luminosi su dimensioni ridotte. Lo studio e lo sfruttamento delle proprietà che appaiono quando i campi elettrici sono confinati (ed intensificati) nella nano-materia avrà un impatto in campi quali la microscopia ottica ad alta risoluzione, lo *storage* ottico di dati, le comunicazioni ottiche, l'ottica non-lineare ecc.

Prospettive di applicazioni - La nano-ottica apre nuovi orizzonti in fotonica (e quindi nel settore delle comunicazioni) dove limitazioni legate ai materiali attualmente impiegati potrebbero essere superate dall'uso di nuovi materiali e/o dallo sfruttamento di nuovi fenomeni osservati sulla nano-scala. Dalla fusione di nano-ottica e nanomateriali si attende lo sviluppo di nuovi sensori. Gli sviluppi più promettenti della nano-ottica sono però attesi nell'immagazzinamento di dati (*high-density optical data storage*), nelle microscopie ottiche a campo vicino (AFM-Atomic Force Microscope, microscopia confocale, ottica, tunnel) e nei MEMs (micro-electrical-mechanical systems) per realizzare sistemi di misurazione a livello molecolare e sistemi di nano-posizionamento (ad esempio per specchi).

1.1.7 Nano-ceramici

Definizione - I materiali ceramici considerati in questo studio sono ossidi e non-ossidi ceramici, silicati e compositi. I più interessanti per le applicazioni sono:

- Carburo di Tungsteno-WC (già in uso)
- Ossidi di Al (allumina), di Zr (zirconia), di Ti (titania), di Si (silice), di Zn: sono tutti già prodotti su larga scala, ma c'è molto interesse alla sintesi di nano-titania in particolari configurazioni cristalline per applicazioni come catalizzatore ed in cosmetica.
- nitruro di silicio, ossidi di Mg (magnesia), di ferro, di cerio (ceria), ittrio, carburo di silicio, nitruro di boro: attualmente prodotti su scala di laboratorio.
- idrossiapatite (minerale avente composizione chimica $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; è il principale costituente minerale del tessuto osseo). L'idrossiapatite ha svariati utilizzi in medicina che potrebbero beneficiare della nanostruttura (vedi Glossario).

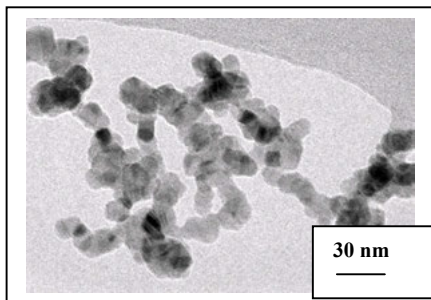


Fig. 1.1.9 - Nanopolveri di SiC (carburo di silicio) prodotte mediante pirolisi laser presso il Dipartimento Tecnologie Fisiche e Nuovi Materiali dell'ENEA

Proprietà - I materiali ceramici nano-cristallini (monolitici e nano-compositi) hanno potenziali proprietà meccaniche (aumento della resistenza, durezza, duttilità, riduzione della densità e del modulo elastico...), termomeccaniche (aumento del coefficiente di espansione termica, diminuzione della conducibilità termica, aumento del calore specifico...) e funzionali (aumento della resistenza elettrica) superiori rispetto ai materiali convenzionali (a grossa taglia o *corse-grained*).

La fragilità intrinseca dei ceramici dovrebbe essere contrastata dalla presenza nei nanocompositi di una rilevante frazione di nanoparticelle a bordo-grano. Per taluni nano-ceramici sono state mostrate proprietà di superplasticità (Fig. 1.1.6 a pag. 17). In linea di principio l'aumento della diffusività dovrebbe comportare una migliore sinterizzabilità delle nanopolveri cristalline.

I metodi di produzione delle nanopolveri ceramiche (sinteticamente descritti nel Glossario ed analizzati in 1.2.1) si dividono in *top-down* (frazionamento di particelle micrometriche con forze esterne come ad esempio nel *ball-milling*) e *bottom-up* (assemblaggio o sintesi di nanoparticelle a partire da atomi, molecole, radicali ecc.).

A loro volta i metodi *bottom-up* si suddividono in trasformazioni liquido-solido (tecnologia sol-gel, co-precipitazione, microemulsioni, deposizione elettro-chimica) e trasformazioni gas-solido (condensazione, *plasma processing*, ablazione laser, pirolisi laser o pirolisi a fiamma). In genere i metodi *bottom-up* sono più vantaggiosi perché presentano un più vasto spettro di possibilità e consentono di ottenere prodotti più puri, ma sono anche più costosi e complessi.

Prospettive di applicazioni - Alcuni prodotti sono già sul mercato (ceramiche costituite da ossidi di nanomateriali, pigmenti, rivestimenti in forma di film sottili, filtri di luce ecc.) altri dovrebbero arrivarvi nel breve termine, tuttavia le opinioni degli analisti sulle prospettive di sviluppo sono divergenti. I fattori che rendono ancora incerte le prospettive di applicazione dei nano-ceramici sono:

- la difficoltà di *scaling-up* dei sistemi di sintesi (da scala di laboratorio a prototipi industriali)
- la scarsa riproducibilità dei risultati (nei termini di morfologia delle nanopolveri)
- l'eccessivo costo di produzione
- l'assenza di metodologie soddisfacenti (a livello industriale) per il *processing* ed il consolidamento delle nanopolveri.

Per quanto riguarda quest'ultimo punto, è necessario sviluppare a livello industriale tecniche di disagglomerazione delle nanopolveri che consentano di ridurre i difetti nel materiale sinterizzato dovuti alla presenza di aggregati nelle polveri di partenza (Fig. I.1.10).

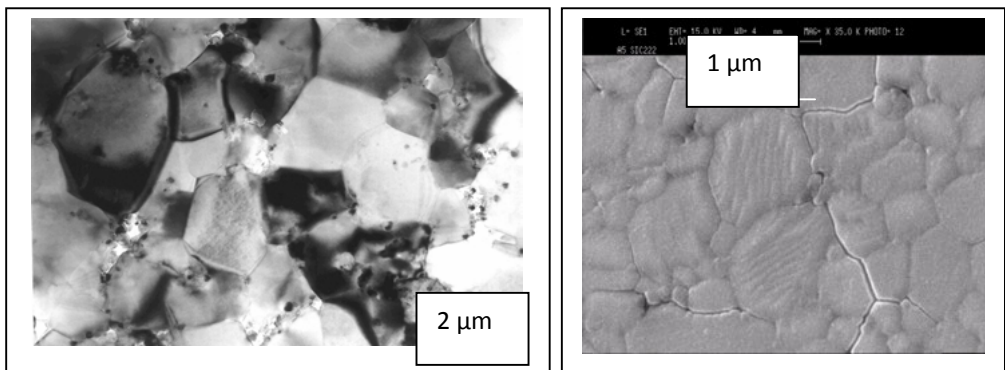


Fig. I.1.10 - A sx: Immagine in microscopia TEM di un nano composito allumina-nanopolveri di SiC in cui sono evidenti difetti (voids) dovuti alla presenza di nanoparticelle agglomerate a bordo grano. A dx: Immagine in microscopia SEM dello stesso nanocomposito che mostra microfrazture intergranulari originate dalla presenza di agglomerati di nano SiC nelle polveri di partenza (risultati dell'IRTEC-CNR di Faenza nel Network Europeo NANOMAT)

Si attendono applicazioni *market-relevant* dei nanoceramici in quasi tutti i settori tecnologici ed in particolare nei settori dell'ottica, della meccanica di precisione, chimica analitica, ingegneria meccanica, farmaceutica e in biologia.

A causa degli elevati costi di produzione e delle difficoltà di consolidamento delle nanopolveri, le prime applicazioni a livello industriale sono attese nella produzione di *film sottili o compositi* (in cui la nano-fase è minoritaria) con elevato valore aggiunto a causa delle nuove funzionalità (quali ad esempio: resistenza alla corrosione, all'usura ecc.).

Altre applicazioni promettenti per le nanopolveri sono attese nella realizzazione di *sensori, membrane, catalizzatori, filtri*.

Attualmente, si producono su scala commerciale solo ossidi (come la silice e l'ossido di titanio) mentre i non-ossidi non hanno ancora superato la scala di produzione di laboratorio.

A medio termine, dopo aver risolto le difficoltà illustrate precedentemente, si possono ipotizzare vasti scenari di mercato per nanomateriali ceramici con eccezionali proprietà meccaniche e termo-meccaniche.

1.1.8 Materiali nanoporosi

Definizione - I materiali nanoporosi sono materiali naturali (zeoliti ed argille) o sintetici (allumino-silicati, fosfati ecc.), organici o inorganici o ibridi, con pori di diametro inferiore a 100 nm. Possono avere pori aperti (interconnessi) o chiusi e struttura (*framework*) amorfa, cristallina o semi-cristallina. I materiali nanoporosi sono comunemente suddivisi in materiali nanoporosi massivi (*bulk*) e membrane. Esempi di materiali che possono essere sia massivi sia membrane sono il carbonio (vedi Par. I.1.1), il silicio, i silicati, i polimeri, gli ossidi metallici, gli ibridi (costituiti da unità inorganiche connesse da leganti organici con funzione di spaziatori), mentre specifici per le membrane sono le zeoliti (allumino-silicati cristallini formati da tetraedri interconnessi in modo da formare reticoli tridimensionali).

Proprietà - I materiali nano-porosi combinano i vantaggi derivanti dalla struttura porosa con la funzionalità (fisica, chimica e/o biologica) tipica del materiale stesso, le cui proprietà possono essere variate andando alla nanoscala. Un ben noto esempio è offerto dal silicio nano-poroso che risulta un buon emettitore di luce nel visibile, a differenza del silicio in forma massiva che emette una debole radiazione nell'IR (infrarosso).

Le caratteristiche dei materiali nano-porosi più interessanti per le applicazioni sono:

- l'aumento della capacità di adsorbimento superficiale (anche selettivo)
- la possibilità di filtraggio fine (“setacci molecolari”)
- la riduzione del peso
- l'isolamento termico
- le proprietà fotoniche.

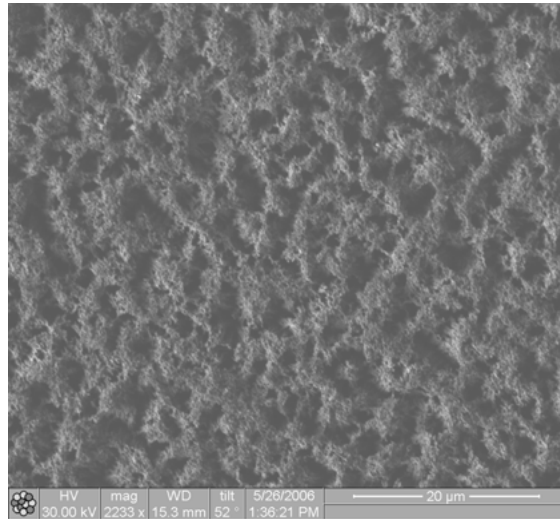


Fig. I.1.11 - Silicio poroso realizzato presso il Dipartimento Tecnologie Fisiche e Nuovi Materiali dell'ENEA

Prospettive di applicazioni - I materiali nano-porosi offrono interessanti prospettive di applicazioni in una ampia gamma di settori che spazia dalla catalisi alle membrane per celle a combustibile e per l'industria petrolchimica, dalla separazione dei gas, alla sensoristica ed infine alle applicazioni mediche.

La tempistica per lo sviluppo industriale di queste applicazioni è ancora incerta, sebbene alcune applicazioni siano considerate dagli esperti più promettenti di altre [4]. In particolare, la catalisi sembra offrire le maggiori opportunità di sviluppo industriale per i materiali nano-porosi (ad esempio per ottenere combustibili liquidi da fossili o per produrre l'idrogeno dall'acqua). Altre applicazioni vicine al mercato sono quelle che sfruttano le proprietà di isolamento termico dei materiali nanoporosi e la realizzazione di membrane, mentre sono ancora allo stadio di R&S applicazioni come cristalli fotonici, elettrodi, ingegneria dei tessuti, implantologia e sensoristica (che potrebbero arrivare ad una produzione massiva entro il 2015).

I.2 Sistemi e processi di produzione di nanomateriali (*nano-manufacturing*)

Lo sviluppo delle capacità produttive di nanomateriali (e sistemi) è la chiave di volta per riuscire ad attualizzare i benefici potenziali delle nano-tecnologie e fare in modo che la società possa usufruirne. In questo documento si intende per *nano-manufacturing* l'insieme di tutte le metodologie che hanno la capacità di trasformare in modo riproducibile quantità non esigue di materia – da forma massiva o da strutture atomiche, molecolari e super-molecolari – in materiali dotati di nanostruttura o alla nano-scala. Addizionalmente il *nano-manufacturing* include anche le tecnologie per integrare i nanomateriali come componenti di sistemi e/o dispositivi.

I programmi di ricerca e sviluppo (R&S) in questa area riguardano l'elaborazione e la maturazione di nuove metodologie di progettazione, simulazione e produzione di nanomateriali e nanosistemi che arrivino a consentire lo *scaling-up* della capacità manifatturiera e la riduzione dei costi di produzione. Gli elementi di criticità nel passaggio da prototipo di laboratorio a fabbricazione industriale dei prodotti nel settore delle N&N sono legati all'esigenza di riproducibilità ed al controllo dei risultati nonché alla messa a punto ed approvazione di un'opportuna regolamentazione.

Nell'ambito del *nano-manufacturing* è possibile individuare 4 *cluster* di metodologie di produzione:

- produzione di nanostrutture
- funzionalizzazione di nanostrutture
- fabbricazione di nanocompositi/integrazione delle nanostrutture nella matrice
- realizzazione di nano-superfici.

Per ciascuna categoria, verrà riportata una breve analisi dello *state of art*, delle prospettive di sviluppo/industrializzazione, delle barriere da superare per l'industrializzazione, dei settori applicativi. La principale fonte di riferimento è il documento *Roadmap on Nano-Manufacturing* [5].

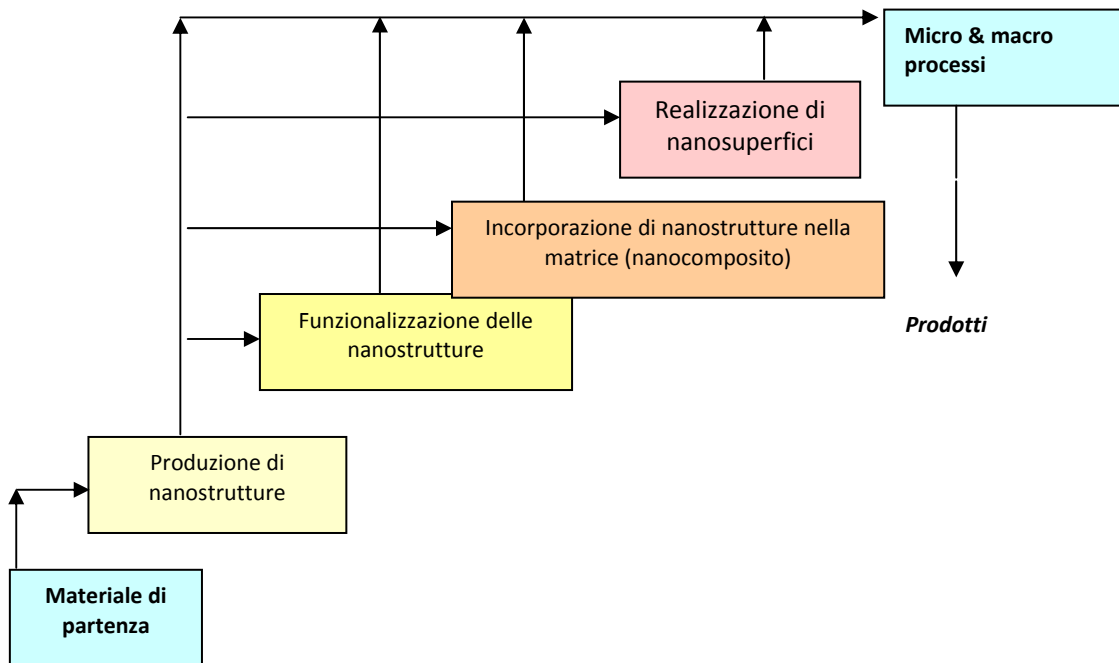


Fig. I.2.1 - Principali metodologie di produzione di nanomateriali e nano sistemi

1.2.1 Produzione di particelle nanofasiche

In accordo con quanto anticipato nel Par. I.1, nel seguito le nanostrutture saranno classificate in relazione al numero di dimensioni nanometriche (cioè comprese fra 1 e 100 nm) che presentano (vedi Fig. I.1.1); esistono infatti strutture zero-dimensionali in cui tutte le dimensioni sono in scala nanometrica, come le *nanoparticelle*; strutture mono-dimensionali, con una sola dimensione finita come i nanofili o *nanowires* (strutture mono-dimensionali piene), strutture bidimensionali, con sole due dimensioni finite, come le piastrine di spessore nanometrico. In taluni documenti di riferimento, come la *Roadmap on Nano-Manufacturing* [5], le nanostrutture vengono denominate “nanophased particles” intendendo implicitamente che si tratta di nanostrutture aventi almeno una fase su scala nanometrica. Le tipologie più interessanti e più investigate sono a base di:

- Metalli e leghe
- Semiconduttori (*quantum dots*)
- Ceramici (ossidi, idrossidi, carburi, nitruri)
- Polimeri ecc.

I principali metodi di produzione sono elencati in Fig. I.2.2 e sono suddivisi in *metodi da fase vapore, da fase solida, da fase gassosa* (in cui i materiali da cui originano le nano strutture – detti precursori – sono rispettivamente in fase vapore, solida o gassosa), *metodi chimici* e *le nuove metodologie*.

Una descrizione delle principali tecniche di produzione è riportata nel Glossario, mentre nel seguito per ciascuna di queste categorie verranno illustrati i *trend* di sviluppo.

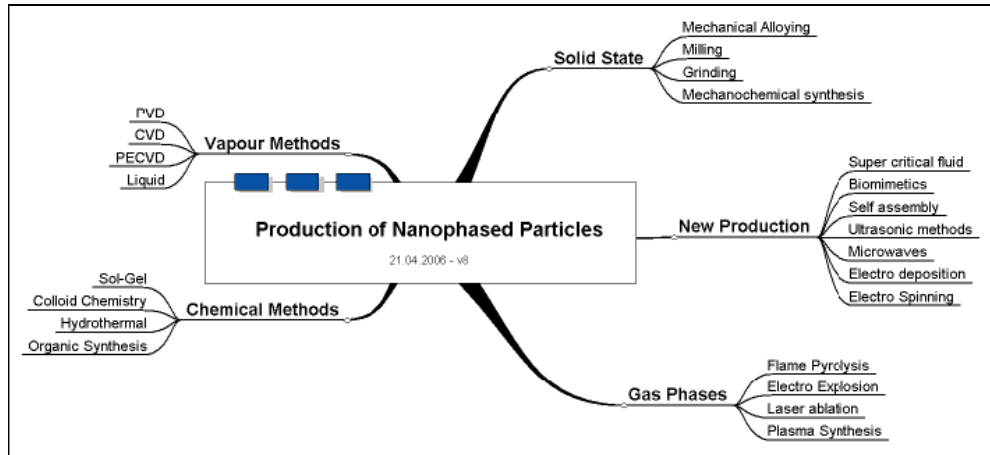


Fig. I.2.2 - Principali metodi di produzione di particelle nanofasiche [5]

Per quanto riguarda i *metodi chimici*, si tratta di tecnologie ancora al livello di ricerca applicata e la prima metodologia che arriverà all'impianto pilota (fra le tre più promettenti) è il *sol-gel* (Fig. I.2.3), un processo chimico basato sul passaggio da una fase liquida detta SOL (costituita da una sospensione colloidale di particelle) a una fase solida (GEL poroso).

Sembrano piuttosto promettenti anche l'*Hydrothermal Synthesis* (Sintesi Idrotermica, in cui si utilizzano per la crescita delle nanoparticelle delle particolari tecniche di cristallizzazione di sostanze minerali disciolte in soluzioni acquose a temperatura e pressione elevate) e la *Colloid Chemistry* (un *colloide* è una sostanza che si trova in uno stato eterogeneo e consiste di una sostanza di dimensioni microscopiche dispersa in una fase continua); le tecniche della chimica colloidale possono essere impiegate per la sintesi controllata di svariate tipologie di nanoparticelle.

Le attuali barriere allo sviluppo tecnologico dei metodi chimici sono la necessità di automazione, la qualità e i costi elevati.

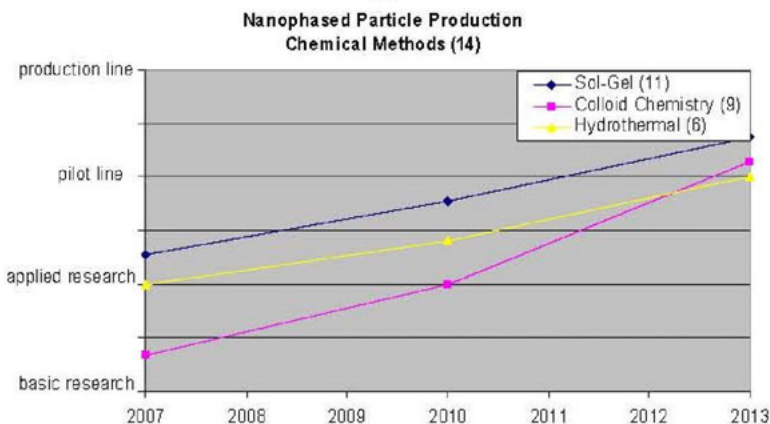


Fig. I.2.3 - Trend di sviluppo dei metodi chimici più promettenti per la produzione di particelle nanofasiche [5]³

Si aspetta che queste tecnologie di preparazione abbiano impatto sui settori dell'energia e dell'elettronica, seguite da industria automobilistica, aeronautica e scienza della vita.

Per quanto riguarda i *metodi da fase vapore* il più promettente è di sicuro il *PVD* (Physical Vapor Deposition), termine che indica in realtà una varietà di tecniche, tutte basate nel primo stadio sulla formazione di una specie aeriforme, a partire da un solido o da un liquido, e successivamente sulla condensazione degli atomi o molecole su un substrato. La realizzazione di impianti pilota di PVD è attesa nel breve termine e dovrebbe arrivare ad industrializzazione nel 2013 dopo aver risolto i problemi legati al controllo *on-line*, alla riproducibilità dei risultati, allo *scaling-up* della produzione, alla sicurezza ambientale. I settori di applicazione sono l'aerospaziale, l'elettronica, la scienza della vita.

I *metodi da fase solida* sono sicuramente quelli più avanzati a livello industriale (vedi Fig. I.2.4), in particolare il *ball milling* (macinazione di materiali fino alla riduzione in nanopolveri) ed il *mechanical alloying* (macinazione meccanica di materiali che può indurre reazioni chimiche ed alligazione fra i prodotti) per cui è previsto l'arrivo in produzione nel 2013.

³ I numeri in parentesi tonda indicati a latere di ogni tecnica nelle figure di questo capitolo sono un indice di frequenza utilizzato nei documenti di riferimento [5] a cui si rimanda per i dettagli.

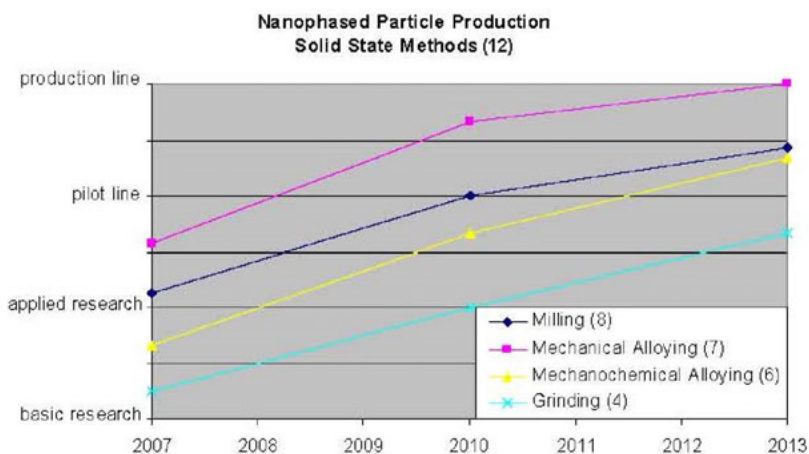


Fig. I.2.4 - Trend di sviluppo dei metodi da fase solida più promettenti per la produzione di nanoparticelle [5]

Meno promettente sembra essere la tecnica di *grinding* (macinatura con mole a grana fine ed estremamente dura). Lo sviluppo richiesto riguarda il raggiungimento di condizioni di *safe and easy handling* e l'aumento della produttività. Il settore di applicazione più rilevante è quello energetico, seguito dai trasporti e dall'elettronica.

Fra i *metodi da fase gassosa* quelli più promettenti sono la *Plasma Synthesis* e la *Flame Pyrolysis* entrambe ad un livello a metà fra la ricerca applicata e l'impianto pilota, seguite dall'*ablazione laser* (Fig. I.2.5).

La *Plasma Synthesis*, la *Flame Pyrolysis* e la *Laser Pyrolysis* (pirolisi laser) sono basate sulla decomposizione ad elevata temperatura di precursori gassosi, seguita da nucleazione e crescita di nanoparticelle a partire dalle collisioni fra i prodotti di decomposizione (atomi, molecole o radicali). Le varie tecnologie si differenziano per il metodo con cui il calore viene fornito al sistema (assorbimento di radiazione laser, formazione di un plasma mediante scarica ecc.). Nel caso, invece, della *Laser Ablation* (ablazione laser) la vaporizzazione del substrato è conseguente alla rimozione (o ablazione) di radicali, frammenti ecc. da un substrato solido per effetto dell'interazione laser-materia.

Gli aspetti tecnici comuni da risolvere sono legati alla salvaguardia ambientale nella produzione massiva di nanoparticelle, al costo ed alla qualità ed affidabilità del prodotto. I settori applicativi preminenti sono l'aero-spaziale, l'elettronica, l'energia ed il settore automobilistico.

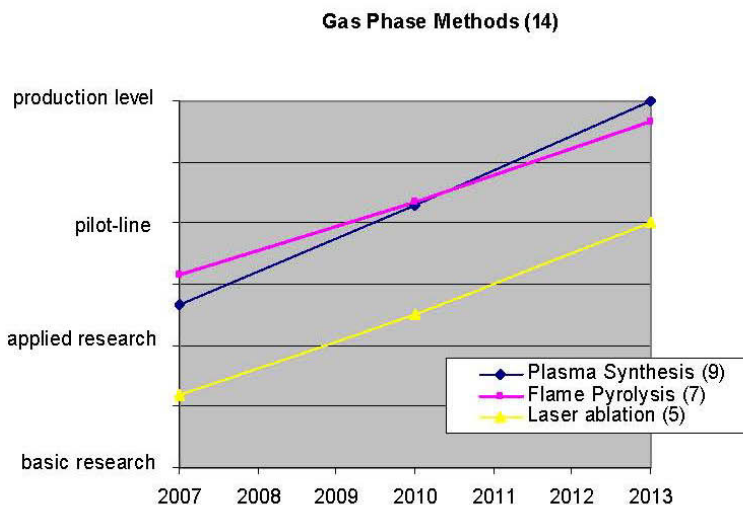


Fig. I.2.5 - Trend di sviluppo dei metodi da fase gassosa più promettenti per la produzione di nanoparticelle [5]

Infine, fra i *nuovi metodi di produzione* si impongono il *self-assembling* (processo in cui le molecole si aggregano spontaneamente per formare una nanostruttura, come illustrato in I.1.4) e *l'elettro-deposizione* (basata sull'elettrolisi di una soluzione acquosa i cui componenti principali sono un sale del metallo da depositare e le nanoparticelle da inglobare nel deposito).

Entrambi questi metodi sono ancora allo stadio di ricerca di base e il loro sviluppo è legato alla necessità di garantire *easy and safe handling*, controllo *on-line*, salvaguardia ambientale, materiali a basso costo, riproducibilità ed *up-scaling* dei risultati. Se si superano questi problemi si potrebbe arrivare nel 2013 ad impianti pilota.

Le applicazioni più importanti sono previste nel settore della scienza per la vita, dell'elettronica e dell'energia.

1.2.2 Funzionalizzazione di particelle nanofasiche

Dopo lo stadio di produzione delle particelle nanofasiche, può essere necessario un secondo stadio atto a "funzionalizzarle" per modificare/ottimizzare le loro proprietà e renderle idonee a specifiche applicazioni.

I metodi più comuni per la *funzionalizzazione* includono il *rivestimento (coating)* e la *modifica chimica della superficie* (vedi Fig. 1.2.6). La funzionalizzazione è un ulteriore *step* nella catena di produzione e può incidere notevolmente sui costi finali.

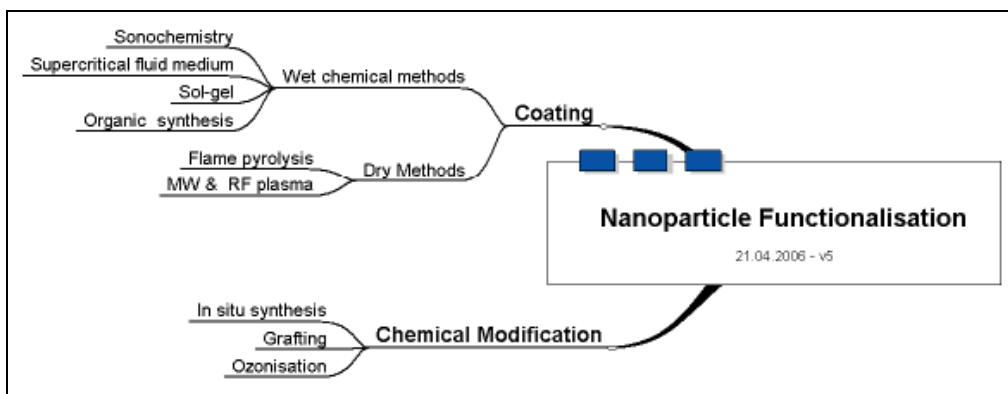


Fig. I.2.6 - Principali metodi di funzionalizzazione di nano particelle [5]

Le prospettive di sviluppo delle principali tecnologie di *Coating* (rivestimento) delle nanoparticelle sono riportate in Fig. I.2.7. Una breve descrizione delle tecniche principali è riportata nel Glossario in Appendice.

Le tecnologie più promettenti sono il *sol-gel* (di cui si è parlato precedentemente) ed il *MW-RF (Micro-Wave and Radio Frequency) plasma coating* (un processo di deposizione a doppia frequenza, MW-microonde e RF-radiofrequenza, che consente di bombardare il substrato con un elevato flusso di ioni di energia variabile).

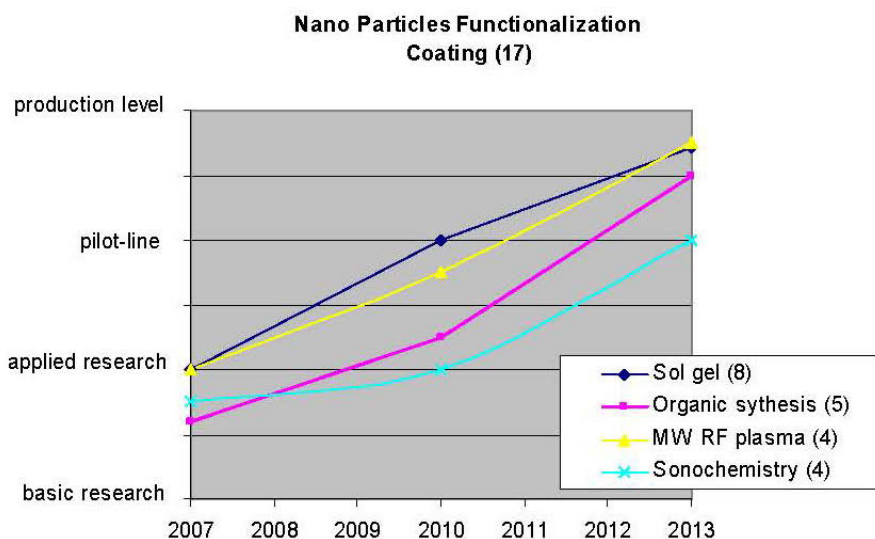


Fig. I.2.7 - Prospettive di sviluppo per i principali metodi di funzionalizzazione di nanoparticelle mediante rivestimenti (coating) [5]

Si tratta delle tecniche di funzionalizzazione più interessanti ed avanzate e dovrebbero arrivare in produzione entro il 2013 una volta superati i principali ostacoli, legati all'esigenza di abbassare i costi, aumentare la produttività e la riproducibilità dei risultati, raggiungere il controllo-on-line. I segmenti applicativi sono l'elettronica e l'energetica seguite dall'aero-spaziale.

I processi di funzionalizzazione basati invece sulla modifica chimica della superficie sono la *sintesi in-situ* (ad esempio le nanoparticelle vengono generate direttamente in seno ad una matrice polimerica a seguito della decomposizione di un precursore metallico) ed il *grafting*, cioè l'innesto sulla superficie, mediante la formazione di un legame chimico, di gruppi funzionali. Entrambi questi processi sono attualmente a metà strada fra la ricerca di base e quella applicata, ma lo sviluppo più veloce è previsto per il *grafting* che dovrebbe arrivare all'impianto pilota nel 2010 ed all'industrializzazione nel 2013, a patto di aumentare la produttività, abbassare i costi e ridurre i rischi ambientali. Le applicazioni previste sono nell'energetica, nell'elettronica, nel bio-medicale e secondariamente nei trasporti.

1.2.3 Fabbricazione di nanocompositi/integrazione delle nanoparticelle

L'integrazione di nanoparticelle in metalli, materiali ceramici, polimeri, matrici sol-gel ecc. consente di ottenere materiali avanzati (nanocompositi) con proprietà nuove e peculiari rispetto ai materiali convenzionali, come ad esempio la super-plasticità nei nanocompositi ceramici, cioè una eccezionale capacità di allungarsi come effetto di elongazione tensile (vedi Fig. I.1.6).

I metodi di produzione di tipo *wet* (cioè basati su processi chimici in fase liquida) sono ancora tutti allo stadio di ricerca di base e nessuno arriverà all'industrializzazione nei prossimi anni. Come esempio possiamo nuovamente riferirci alla già citata tecnica sol-gel, che è particolarmente adatta alla fabbricazione di nanocompositi, ad esempio attraverso l'infiltrazione liquida di una seconda fase nella matrice nanoporosa che si forma in seguito all'essiccazione del gel. I punti critici sembrano essere la mancanza di riproducibilità dei risultati, la necessità di *up-scaling* dei processi, il costo e il rischio ambientale.

Fra le metodologie *da fase gassosa* la più promettente è senz'altro il *plasma spraying*, un processo in cui il materiale, sotto forma di polvere, è iniettato in un flusso di gas a temperatura elevatissima (plasma) che investe il substrato da ricoprire. Per la formazione di nanocompositi, si iniettano nel plasma delle miscele di nanopolveri di composizione diversa (ad es. allumina e SiC) preparate con tecniche di macinazione come il *ball milling* (vedi Glossario).

Il *plasma spray* è attualmente a metà strada fra ricerca di base e ricerca applicata e dovrebbe arrivare all'impianto pilota nel 2012 a condizione che si riducano i costi e si aumentino i fattori di sicurezza, oltre a raggiungere una

completa automazione di processo. I settori di applicazione principali sono l'elettronica e l'aero-spaziale.

Fra le *tecniche di consolidamento* (produzione di un materiale solido dotato di nanostruttura a partire da nanopolveri), la sinterizzazione dovrebbe essere la prima ad avvicinarsi all'industrializzazione, seguita a ruota da HIPing (Hot Isostatic Pressing) e *spark-plasma sintering* (vedi Fig. I.2.8). La sinterizzazione laser procederà più lentamente. La sinterizzazione consiste essenzialmente in due stadi: compattazione delle nanopolveri (di una o più composizione chimica) seguita dalla densificazione del materiale compattato (*green body*) tramite trattamenti ad elevata temperatura. In pratica è difficile ottenere un materiale ad alta densità senza indurre la concomitante crescita dei nanograni che lo costituiscono e quindi la perdita della nanostruttura (specialmente nel caso dei nanocompositi ceramici).

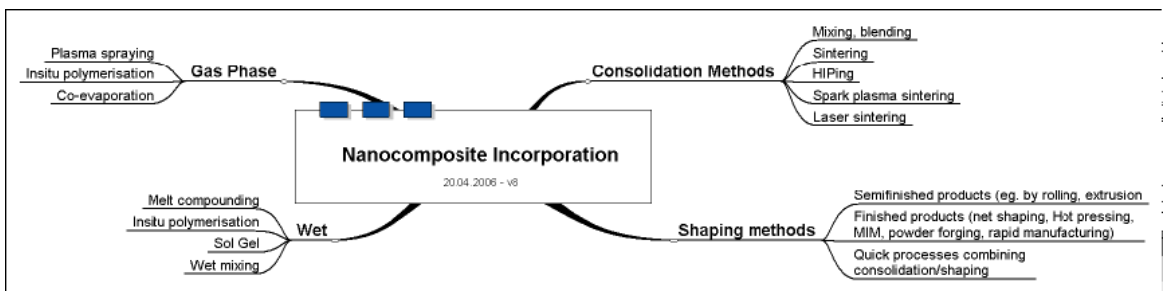


Fig. I.2.8 - Metodi di fabbricazione di nano compositi [5]

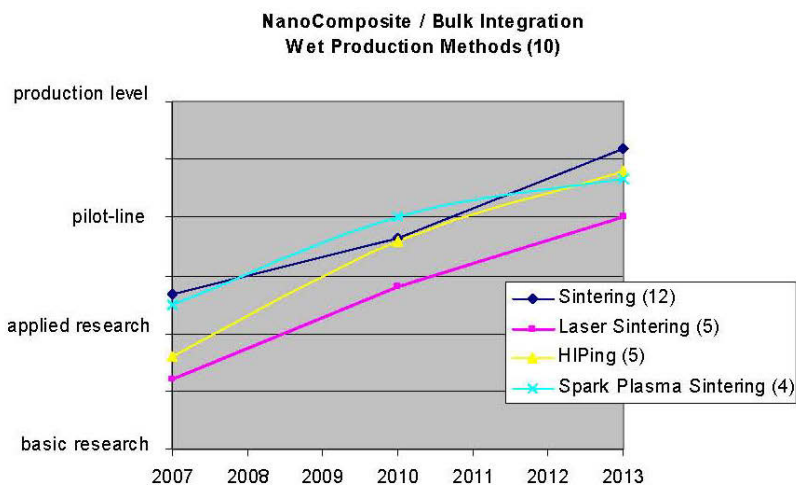


Fig. I.2.9 - Prospettive di sviluppo per i principali metodi di consolidamento di nanocompositi [5]

Si ricorre quindi a metodi di densificazione “assistita dalla pressione” (come l'*Hot Isostatic Pressin-HIPing*) per poter operare a temperature inferiori (e limitare la crescita dei grani) o a metodi come lo *spark plasma sintering* ed il *laser sintering* in cui i tempi di riscaldamento sono estremamente rapidi in quanto il campione è portato ad elevata temperatura mediante impulsi di corrente elettrica o impulsi laser.

I campi di applicazione sono l'industria automobilistica, l'energetica e l'aerospaziale.

Le prospettive di sviluppo dei principali *metodi di finitura* per i nanocompositi sono riportate in Fig. I.2.10 da cui emerge che gli impianti pilota dovrebbero essere pronti nel 2010.

Si tratta di tecnologie moderne come le *near net shaping techniques* che permettono di ottenere la forma e la dimensione del pezzo finale senza asportazione ed eccessiva perdita di materiale (ad esempio attraverso la deformazione o la foggatura del pezzo ad una forma vicina a quella del prodotto finale), le *rapid manufacturing techniques* come la stereolitografia (stampa in tre dimensioni) che permette di realizzare in tempi brevi oggetti di forme anche molto complesse attraverso il trasferimento diretto di files CAD alla macchina di produzione, eliminando la fase intermedia di produzione di stampi.

I punti critici in questo caso sembrano essere le opportunità di mercato, la mancanza di riproducibilità, la necessità di automazione, il costo e il rischio ambientale. Le principali opportunità di applicazione sono legate al settore trasporti ed all'elettronica.

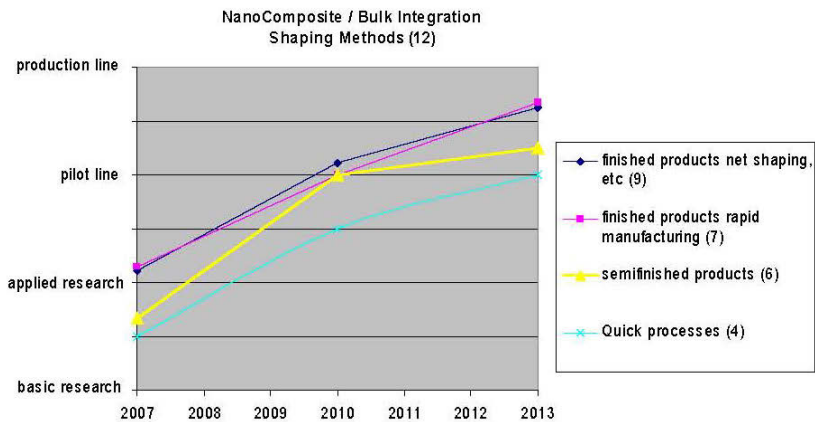


Fig. I.2.10 - Prospettive di sviluppo per i principali metodi di finitura di nanocompositi [5]

1.2.4 Realizzazione di nanosuperfici

Le nanosuperfici sono superfici di un materiale aventi almeno una caratteristica inferiore a 100 nm.

La caratteristica può essere lo spessore di un film, un'area superficiale modificata ecc. in modo tale da modificare le proprietà di interfaccia del materiale o le proprietà del materiale sulla superficie.

I metodi di *nano-strutturazione di superfici (Topographic Structure)* sono quelli in cui almeno uno stadio di lavorazione viene eseguito per ottenere una geometria laterale di dimensione inferiore ai 100nm. Le metodologie più promettenti rientrano nella categoria della *Litografia + Etching (o etching litografico)*.

Si tratta di un processo a più fasi: nel primo stadio le configurazioni geometriche tracciate su di una maschera vengono trasferite su un sottile strato di materiale organico, chiamato *resist*, sensibile alla radiazione, con il quale viene preventivamente ricoperta l'intera superficie da trattare. Il trasferimento delle sagome avviene mediante esposizione del *resist* alle radiazioni (raggi UV, raggi X, elettroni) che attraversano la maschera ed indeboliscono le zone non coperte dalla maschera.

Successivamente, dopo aver rimosso i residui del *resist*, ha luogo un processo di incisione o attacco chimico (*etching*) che rimuove in modo selettivo parti non mascherate della superficie.

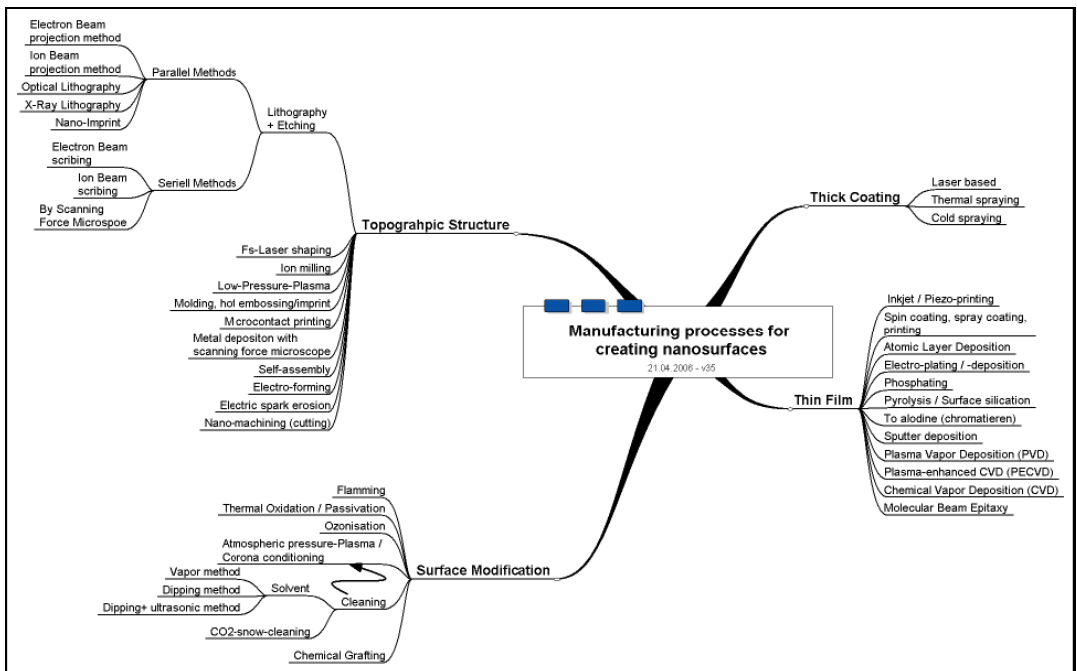


Fig. I.2.11 - Metodi di fabbricazione di nanosuperfici [5]

L'*etching litografico* è sicuramente la tecnica più avanzata per la nanostrutturazione di superfici, ma sembra che sarà raggiunto da altre promettenti metodologie (vedi fig. I.2.12) nel 2013. Più lento è lo sviluppo di nanostrutture mediante autoassemblaggio o self-assembling (descritte nel Par. I.1.4 e Par. I.2.1).

Altre promettenti tecniche di nanofabbricazione rientrano nella categoria della *soft-lithography* : l'aggettivo *soft* deriva dal fatto che tali tecniche utilizzano materiali da lavoro flessibili come i materiali organici polimerici e sono compatibili con l'uso di solventi, comprese le soluzioni acquose, per cui risultano, fra l'altro, compatibili con la lavorazione di bio-molecole. L'elemento chiave è uno stampo (*master*) su cui è realizzato un disegno (*pattern*) con le caratteristiche desiderate che viene trasferito su un sottile strato (*layer*) di un determinato materiale depositato su un substrato. Lo stampo può essere riutilizzato. Il processo di trasferimento può avvenire attraverso diverse modalità fra cui il *micro-contact printing*, il *replica molding* e l'*hot-embossing*. Nel *microcontact printing* uno stampo rigido viene replicato su uno stampo elastomerico, adatto anche a superfici non planari, che viene imbevuto con una soluzione di materiale organico e portato a contatto con un substrato ricoperto da un film metallico. Dopo la rimozione dello stampo, sul film rimane una maschera di materiale organico in grado di rendere selettivo un successivo processo di attacco chimico. Nella *replica molding*, lo stampo rigido viene portato a contatto, sotto vuoto, con un film di materiale organico (polimero) depositato su un substrato e viene sottoposto ad una pressione di 1 bar per "impressionare" il film. Il campione è poi sottoposto a radiazione UV (o ad un processo termico) che stabilizza e rende insolubile il film polimerico nanostrutturato dallo stampo. A questo punto, lo stampo rigido può essere rimosso ed il film nanostrutturato può essere utilizzato come stampo "soft".

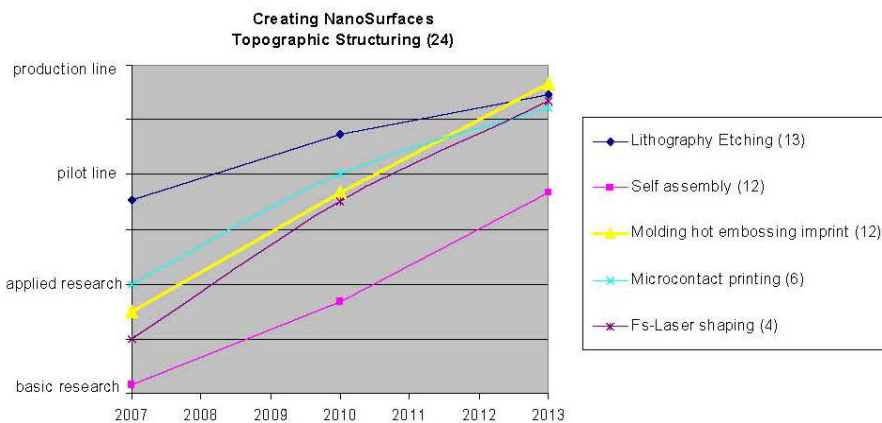


Fig. I.2.12 - Prospettive di sviluppo per i principali metodi di nanostrutturazione superficiale [5]

Nell'*hot embossing*, un master rigido viene posto a contatto e pressato su un materiale termoplastico che, riscaldato ad opportuna temperatura, fluidifica e si "adatta" allo stampo. Successivamente la temperatura viene abbassata per rendere rigido il materiale lavorato ed il *master* viene rimosso.

La tecnica denominata "*fs laser shaping*" consiste nella nano-strutturazione di film sottili secondo un "*pattern*" determinato dalla figura di interferenza generata dalla sovrapposizione di due o più fasci laser al femtosecondo (10^{-15} s). L'interazione fra i fasci laser al fs ed il film può causare la formazione di strutture periodiche di nano-fori o di nano-*bump*, determinati rispettivamente da rimozione/ablazione o "rigonfiamento" del materiale, a seconda delle condizioni di irraggiamento. In entrambi i casi, l'impiego di radiazione laser al fs (impulsi ultrabrevi) consente un'elevata risoluzione spaziale e minimizza il danno termico del substrato.

I colli di bottiglia prima di raggiungere l'industrializzazione sono l'esigenza di migliorare la qualità, la riproducibilità e la produttività. I campi di applicazioni elettivi sono l'elettronica e la scienza della vita, seguiti dall'industria automobilistica.

I metodi di fabbricazione più sviluppati per realizzare ricoprimenti di superfici con film spessi (*thick coating*) sono quelli basati sull'uso dei laser ed il *thermal spray*, entrambi a livello di ricerca applicata e presumibilmente a livello di produzione nel 2013 (Fig. I.2.13).

L'altra metodologia promettente (ma più lenta dal punto di vista dello sviluppo) è il *cold spraying*. In generale, il termine "*thermal spray*" si riferisce ad un gruppo di tecniche (*flame spray, electric arc spray, plasma spray*) che utilizzano una diversa sorgente di calore per fondere un materiale sotto forma di polvere e sospingerlo verso una superficie mediante un getto di gas ad elevata velocità. Le particelle aderiscono alla superficie creando un film spesso. Nel caso invece del *cold spray*, le particelle vengono accelerate dall'energia immagazzinata da un gas compresso che viene fatto espandere ad alta velocità nella camera di deposizione e trascina le particelle verso il substrato dove per impatto si deformano ed aderiscono per formare il "*coating*".

Le difficoltà da superare per arrivare all'industrializzazione anche in questo caso riguardano la riproducibilità, la sicurezza e la produttività. I campi di applicazione sono i trasporti, seguiti da scienza della vita ed elettronica.

Infine, per quanto riguarda la funzionalizzazione superficiale delle nanoparticelle, sono da considerare le tecnologie del tipo *thin film*, che consistono in tecniche convenzionali e avanzate di deposizione di film sottili adattate al ricoprimento di nanostrutture, fra cui ad esempio lo *spin coating* (le particelle disperse in soluzione vengono depositate su un substrato messo in rotazione per far evaporare il solvente finché si raggiunge lo spessore desiderato del film) e i metodi "spray" (di cui si è parlato precedentemente).

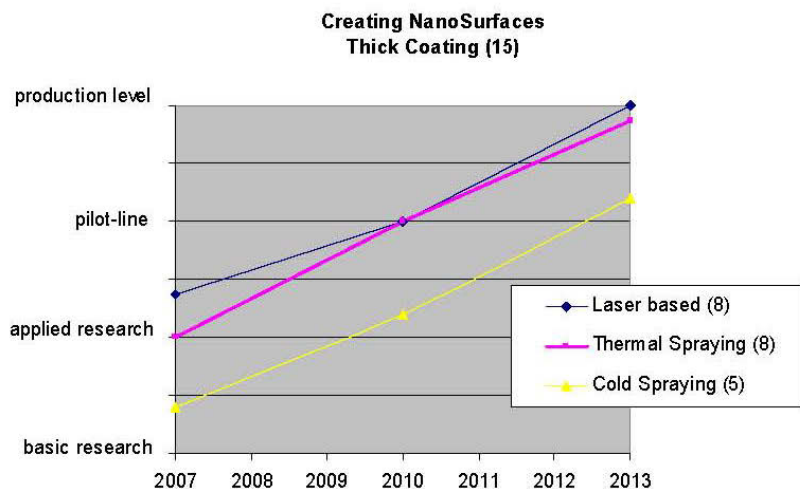


Fig. I.2.13 - Prospettive di sviluppo per i principali metodi di ricoprimento di superfici con film spessi (*thick coating*) [5]

I metodi da fase gassosa (*Plasma Vapor Deposition e Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*) sono stati già citati a proposito della produzione di nanoparticelle. Una diversa scelta dei parametri di processo favorisce la deposizione di film sottili rispetto alla nucleazione di particelle.

Lo *Sputtering* è un processo per il quale si ha emissione di atomi, ioni o frammenti molecolari da un materiale solido detto bersaglio (*target*) allorché viene bombardato con un fascio di particelle energetiche (generalmente ioni). Gli atomi emessi dal *target* si riconsolidano su superfici nanostrutturate interne alla camera da vuoto.

L'*electroplating deposition* è basata sull'elettrolisi di una soluzione acquosa contenente un sale del metallo da depositare sulle nanoparticelle. L'Atomic Layer Deposition (ALD) è un processo di deposizione da fase vapore in cui i precursori reagiscono con la superficie uno alla volta, in modo sequenziale, creando film sottili. La crescita del film è auto-limitante e basata su reazioni di superficie, per cui si raggiunge un controllo fino a 0,01 nm per singolo strato (*monolayer*).

L'*inkjet printing* si basa sull'utilizzo di una serie di ugelli che spruzzano particelle liquide sulla superficie di qualunque materiale. Nel *piezoelectric inkjet printing*, è la deformazione di un elemento piezoelettrico, sotto l'effetto di campi elettrici, che provoca l'aumento di pressione nell'inchiostro per espellerlo in modo controllato attraverso gli ugelli.

Una descrizione più dettagliata di queste tecniche è riportata nel Glossario.

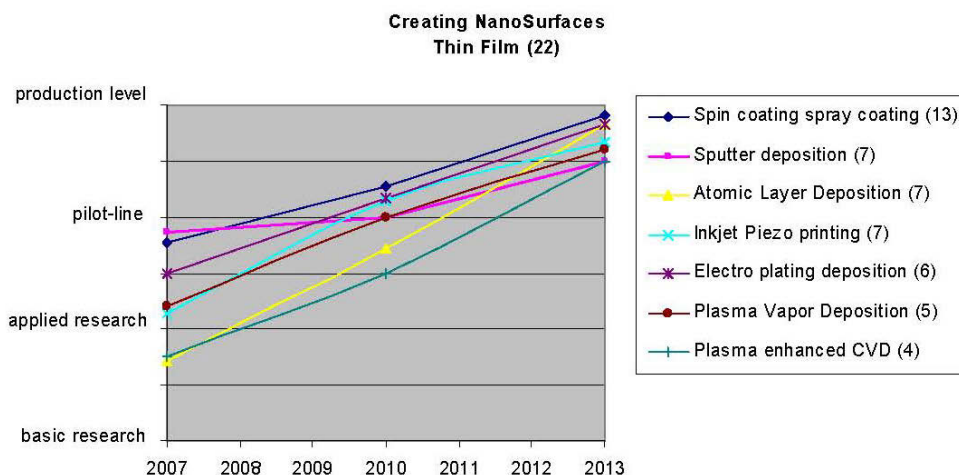


Fig. I.2.14 - Prospettive di sviluppo per i principali metodi di funzionalizzazione superficiale tramite deposizione di *thin films* [5]

Tutti questi metodi sono considerati ad elevato potenziale nonché ad un livello di sviluppo piuttosto avanzato per cui dovrebbero arrivare vicino alla fase di industrializzazione nel 2013 (Fig. I.2.14). Gli ostacoli per l'industrializzazione sono rappresentati dall'esigenza di maggiore riproducibilità dei risultati e produttività, diminuzione del costo ed automazione degli impianti. *Scienza della vita* ed *elettronica* sono i settori applicativi più importanti.

Le più interessanti metodologie di *cleaning* superficiale basate sulle nanotecnologie riguardano (i) lo sviluppo di film che possano essere applicati su superfici per mantenerle pulite, come ad esempio film sottili polimerici, repellenti all'acqua e allo sporco, che vengono depositati su vetro; (ii) rivestimenti contenenti particelle catalitiche di biossido di titanio, che utilizzano l'energia della luce per iniziare reazioni chimiche che portano allo sterminio di batteri; (iii) lo sviluppo di nanoparticelle per la produzione di saponi più efficaci e meno dannosi per l'ambiente. Le nanotecnologie per il *cleaning superficiale* raggiungeranno il livello industriale nel 2013 e troveranno applicazioni come *beni di consumo* e nei settori elettivi dell'*industria automobilistica* ed *aerospaziale*.

1.2.5 Conclusioni

In conclusione, si è visto che alcuni aspetti critici per l'industrializzazione sono comuni alla maggior parte delle tecnologie di *nanomanufacturing*, come l'esigenza di:

- aumentare la produttività e la riproducibilità dei prodotti
- diminuire i rischi ambientali connessi alla fase di raccolta, *storage*, trasporto e manipolazione delle nanoparticelle
- raggiungere l'automazione ed il controllo on-line dei processi di produzione
- diminuire i costi.

Si tornerà su questi punti nell'analisi delle barriere all'industrializzazione dei nanomateriali nei settori specifici di Energia, Salute, Industria Aero-spaziale ed Automobilistica, Tecnologie dell'Informazione e delle Comunicazioni (Cap. II).

II. ANALISI DEI PRINCIPALI AMBITI APPLICATIVI DEI NANOMATERIALI E DELLE NANOTECNOLOGIE: QUADRO ATTUALE E SVILUPPI FUTURI

In questa sezione vengono analizzati lo stato dell'arte, le opportunità e gli aspetti critici connessi all'impiego dei nanomateriali e delle nanotecnologie nei principali settori applicativi:

- energia
- industria aeronautica e spaziale
- industria automobilistica
- bio-medicina e salute
- tecnologia delle informazioni e della comunicazione.

Sono stati utilizzati i risultati delle analisi SWOT (*Strengths, Weaknesses, Opportunities and Threats*) redatti a cura del Progetto Europeo NanoRoad SME [8-11] ed i Sector Surveys redatti a cura del Progetto Europeo NAOMITEC [12-13].

Per quanto concerne i primi quattro settori, viene riportata in Fig. II.1 la distribuzione dei campi di applicazione indicati dagli operatori industriali nell'*European Survey on Success, Barriers, Needs for the industrial up-take of nanomaterials in SME - Small Medium Enterprises* [16-19] da cui risulta che attualmente il maggior numero di nano-prodotti si trova nell'industria automobilistica.

Un discorso a parte riguarda il settore Tecnologia delle Informazioni e della Comunicazione, che verrà trattato nel paragrafo II.5.

Per ciascun settore verranno indicati i fattori di successo a livello industriale e le barriere.

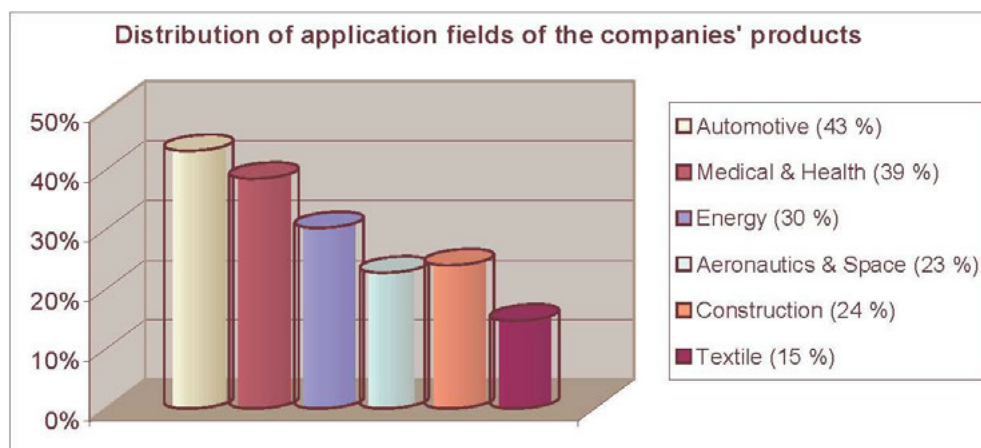


Fig. II.1 - Distribuzione dei campi di applicazione dei prodotti industriali basati su nanotecnologie [16-19]

II.1 Le Nanoscienze e Nanotecnologie nel settore energia

Lo sviluppo sostenibile ed il benessere della società moderna dipendono criticamente dalla possibilità di disporre di fonti energetiche diversificate, sicure e non-inquinanti. La necessità di ridurre la dipendenza dai combustibili fossili e di diminuire la generazione di calore da parte delle sorgenti di energia è sempre più accentuata. *Le N&N offrono potenziali vantaggi in tutti i segmenti del settore energetico*, dalla produzione alla trasmissione, alla distribuzione, conversione ed utilizzazione dell'energia in quanto consentono soluzioni alternative per la generazione, l'immagazzinamento ed il risparmio di energia.

In ciascuno dei tre domini di applicazione (*produzione/conversione, immagazzinamento e risparmio di energia*) si identificheranno i prodotti in cui i nanomateriali giocano o possono giocare nel futuro un ruolo importante.

II.1.1 Produzione/conversione di energia

Le N&N offrono potenziali vantaggi in tutte le tecnologie connesse alle fonti rinnovabili di energia (Fig. II.1.1) ed inoltre consentono la riduzione degli inquinanti.

Secondo le fonti consultate [4,8] le applicazioni delle N&N più promettenti in questo dominio sono nel *fotovoltaico (celle solari)*, nella *conversione dell'idrogeno (celle a combustibile)* e nel *termoelettrico (dispositivi termoelettronici)*.

Le *celle solari* consentono di trasformare la luce del sole in elettricità e consistono in un diodo formato da due materiali semiconduttori disposti a sandwich fra due contatti elettrici (sotto forma di *layers*): quando la luce del sole è assorbita nel semiconduttore genera elettroni e buche, separati dal diodo, che diffondono verso i contatti di segno opposto generando elettricità. Attualmente le celle solari sono competitive per la produzione di energia solo in situazioni specifiche (ad esempio abitazioni situate in aree remote) in quanto il loro sviluppo è limitato da un *costo eccessivo* e dalla *bassa efficienza*. Altre barriere da superare per lo sviluppo industriale delle celle solari sono *l'aumento dell'affidabilità e della durata* e la *riduzione della tossicità* (ove presente).

Il materiale attualmente più utilizzato a livello industriale per produrre celle solari (con circa l'80% dello *share* totale nel 2000) è il silicio *bulk*, mono o policristallino, che risulta efficiente (presenta infatti un'efficienza di conversione pari a circa il 15-16%) ma costoso.

Alternativamente è stata sviluppata la tecnologia dei film sottili di materiali assorbitori di luce (inorganici, *dyes* e polimeri organici) per ridurre i costi di produzione (riducendo la quantità di materiale attivo) e poter eventualmente utilizzare supporti flessibili.

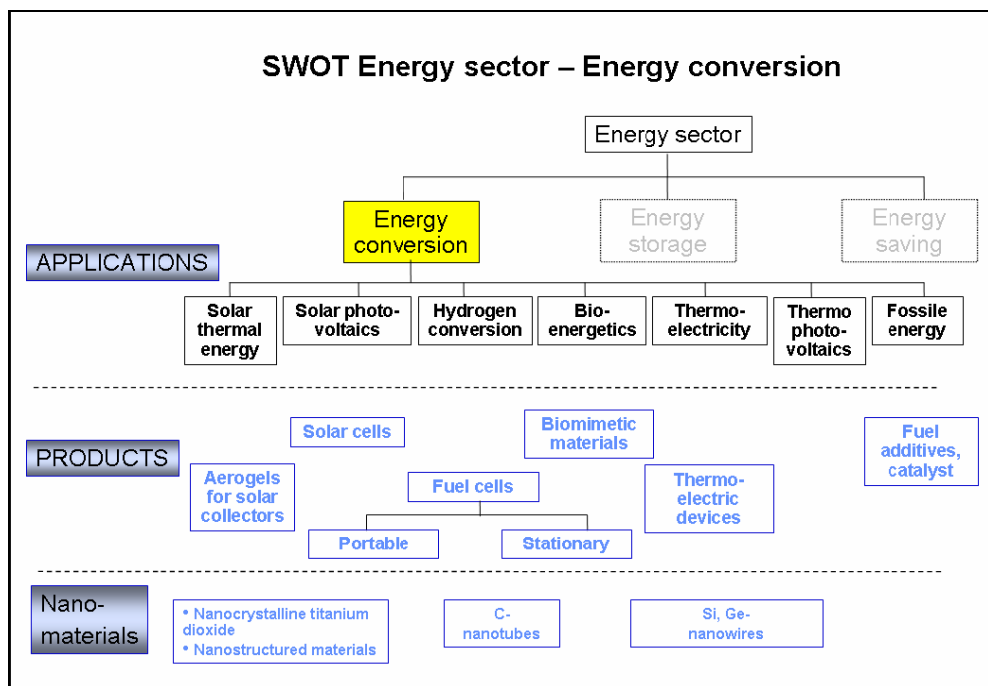


Fig. II.1.1 - Applicazioni e prodotti nel dominio della conversione di energia [8]

I materiali inorganici più promettenti sono il silicio amorfo (meno costoso del Si cristallino ma con efficienza insoddisfacente, non superiore all'8%), il CIGS (Copper Indium-Gallium diselenide) con efficienza superiore al silicio amorfo ma più costoso, il CdTe (considerato molto interessante dal punto di vista del rapporto efficienza/costo, ma estremamente tossico) e il GaAs con efficienza e costi altissimi, utilizzato sotto forma di multi-giunzione per applicazioni strategiche.

Sistemi alternativi sono:

- le celle solari “dye-sensitized” (o celle di Grätzel), non tossiche ma ancora a bassa efficienza, in cui la luce è assorbita da un colorante (*dye*) e gli elettroni prodotti migrano in particelle di titanio che costituiscono l'anodo mentre la buche migrano in un elettrolita;
- le celle solari organiche o polimeriche in cui lo strato foto-attivo è costituito da molecole organiche o materiali polimerici posti fra due elettrodi (efficienza del 4-5%, bassissimo costo).

In linea di principio, le N&N offrono soluzioni sia al problema del costo eccessivo sia a quello della bassa efficienza attraverso l'uso di materiali meno costosi e/o più efficienti.

Al momento la maggior parte della ricerca è allo stato di *ricerca di base*, ma si attendono sviluppi a livello industriale negli anni a venire attraverso:

- lo sviluppo di nuovi (nano) materiali
- l'uso di nanoparticelle per aumentare la superficie specifica (e quindi l'efficienza)
- l'uso di materiali nanocristallini (ad es. film sottili nanocristallini di Si con ridotta densità di difetti ed elevato livello di cristallinità).

Attualmente non ci sono nanomateriali utilizzati a livello industriale nel settore delle celle solari.

I materiali considerati più promettenti sono i *quantum dots*, i nanotubi di carbonio, il fullerene, i nanofili, i dendrimeri, le nanoparticelle.

I *quantum dots* di Si (con soglia di assorbimento dell'energia luminosa dipendente dalle dimensioni) potrebbero aumentare l'efficienza delle celle solari al silicio consentendo l'assorbimento di una maggiore porzione dello spettro solare (dall'UV all'IR) ed evitando importanti meccanismi di perdita. Inoltre possono essere inglobati in una matrice polimerica conduttrice che consente numerose riflessioni interne (aumentando la probabilità di assorbimento della radiazione luminosa).

L'ossido di titanio nanostrutturato è già utilizzato nelle celle di Grätzel (dye-sensitized) per aumentarne l'efficienza consentendo l'assorbimento del *dye* su una maggiore superficie specifica. In questo tipo di celle si potrebbero anche usare *quantum dots* inorganici o colloidali (al posto del *dye*) per un migliore sfruttamento dell'energia solare e per aumentare la stabilità dei dispositivi (i *dyes* sono facilmente degradabili).

L'efficienza delle celle polimeriche aumenta dissolvendo derivati del fullerene nelle miscele polimeriche per aumentare l'efficienza nella raccolta delle cariche elettriche e la stabilità del dispositivo. Una nuova area di ricerca emersa recentemente è basata sulla possibilità di utilizzare compositi di nanotubi di carbonio come materiale conduttore trasparente per celle solari organiche.

In Fig. II.1.2 sono mostrate le previsioni al 2014 per l'impiego delle nanotecnologie nello sviluppo delle celle solari [4].

In accordo con gli esperti, nei prossimi 10 anni gli sforzi nel campo della R&S sui nanomateriali per arrivare ad applicazioni di mercato delle celle solari deve concentrarsi sugli sviluppi tecnologici mostrati in Fig. II.1.3.

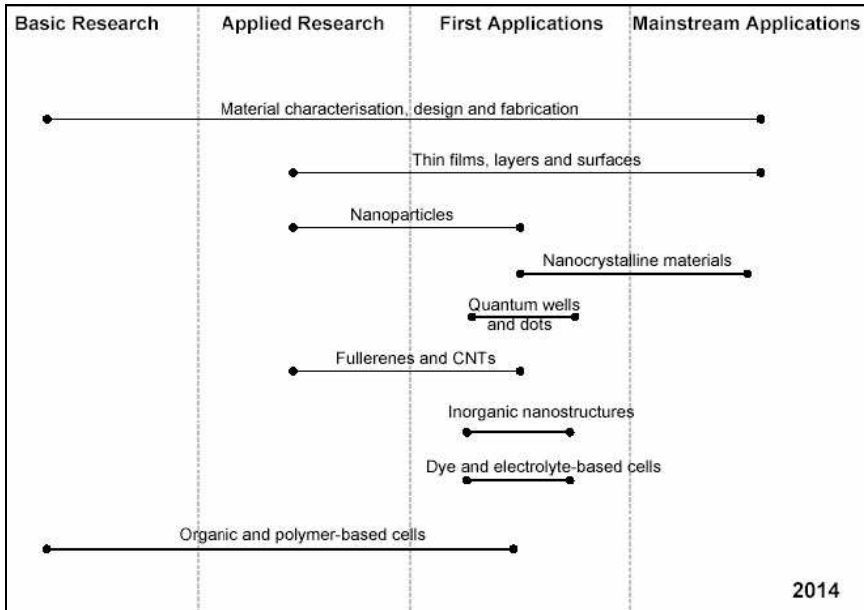


Fig. II.1.2 - Previsioni al 2014 per l'impiego delle nanotecnologie nello sviluppo delle celle solari [4]

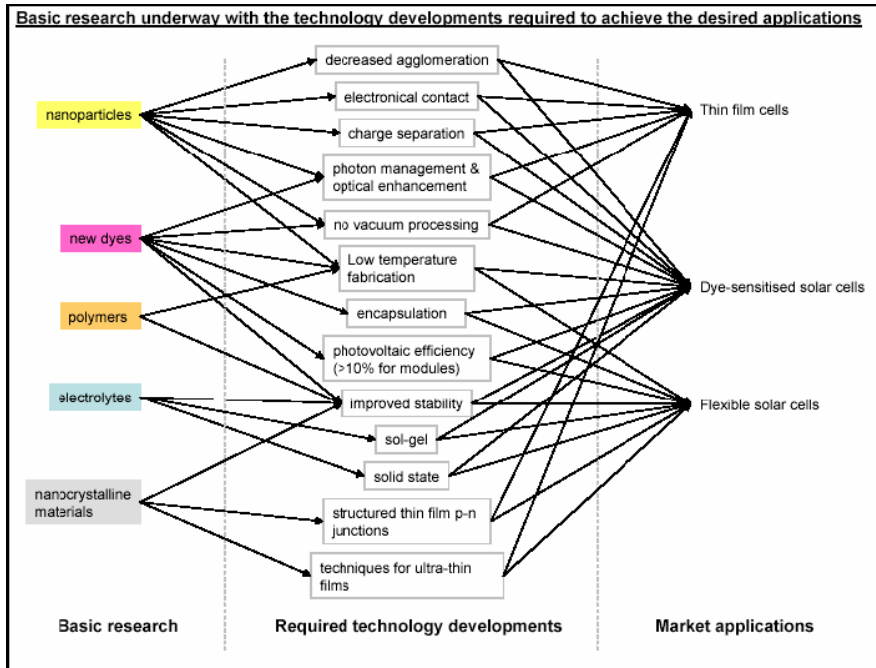


Fig. II.1.3 - Attività di Ricerca e Sviluppo (R&S) nel campo delle N&N per arrivare alle applicazioni di mercato delle celle solari [4]

Nel settore della *conversione dell'idrogeno*, i prodotti più promettenti sono le celle a combustibile (*fuel cells*). Le celle a combustibile hanno un principio di operazione simile a quello delle batterie, ma non immagazzinano l'energia, bensì la producono fin quando vengono rifornite di combustibile. In breve, in questi dispositivi l'idrogeno e l'ossigeno si combinano formando acqua e liberando elettroni (e quindi fornendo elettricità). Un catalizzatore controlla la reazione e gli elettroni si muovono attraverso un elettrolita. I tipi di celle al combustibile già sul mercato o in avanzata fase di sviluppo sono:

- le *PEM Fuel Cells (Polymer Electrolyte Membrane)*, che vengono considerate le più promettenti per veicoli da trasporto passeggeri.
- le *Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)*, che utilizzano materiali ceramici con elevate temperature di operazione ed hanno elevata efficienza (ed alto costo)
- le *Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)*, in cui il metanolo è ossidato direttamente all'anodo per cui vengono superati i problemi di *storage* dell'idrogeno, ma richiedono l'uso di grosse quantità di catalizzatore.
- le *Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)*, che utilizzano come elettrolita l'acido fosforico e sono state le prime ad essere commercializzate, ma sono destinate ad essere superate a causa della loro bassa efficienza (40%).
- le *Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)*, con sali di carbonati di Li-K fusi come elettrolita, dotate di elevata efficienza, ma limitata vita media.

Le celle a combustibile hanno tuttora una diffusione limitata trattandosi di dispositivi molto costosi, si ritiene però che rimpiazzeranno gli attuali sistemi di combustione nel medio-lungo termine. Più di duemila industrie nel mondo lavorano in questo campo. *L'apporto delle nanotecnologie in questo settore applicativo dovrebbe consentire la riduzione dei costi e l'aumento dell'efficienza.*

Attualmente non ci sono nanomateriali utilizzati a livello industriale per le celle a combustibile, in quanto sono ancora nella fase di sviluppo e test. Le barriere da superare per l'industrializzazione delle celle a combustibile riguardano l'abbattimento dei costi dei materiali impiegati per la fabbricazione degli elettrodi (piastre bipolari), degli elettroliti, delle membrane e dei catalizzatori (platino). Le soluzioni possibili grazie all'apporto dei nanomateriali sono:

- La riduzione della quantità (e quindi del costo) del metallo nobile (generalmente Pt), da impiegare come catalizzatore, aumentandone il rapporto superficie/volume tramite l'uso di nanoparticelle (1-5 nm) legate a nanostrutture di carbonio (nanotubi, nanofili ecc.).
- L'aumento della conducibilità ionica dell'idrogeno nella membrana ad alta temperatura disperdendo nanoparticolato di silice (con elevata affinità all'acqua) nell'elettrolita (sale).

- L'uso di fullereni come elettrodi in celle al combustibile basate sul metanolo (caratterizzate da veloci tempi di reazione a temperatura ambiente).
- Lo sviluppo di celle al combustibile *capillari* in alternativa alle celle a membrana piatte (particolarmente attraenti per la miniaturizzazione).
- l'uso di nanomateriali ceramici nelle SOFC per aumentare la temperatura di operazione.

Al momento le celle a combustibile più promettenti sembrano essere quelle a membrana polimerica (PEM) [4].

Le applicazioni più interessanti *a breve-medio termine* sono:

- sorgenti di energia per computer portatili, cellulari, strumenti cordless, veicoli elettrici ecc.;
- sistemi di energia (riscaldamento) domestici.

L'uso di nanomateriali in celle a combustibile per *applicazioni al trasporto* (motocicli, automobili, autobus, aeroplani) è prevista solo sul *lungo termine*.

I *dispositivi termoelettrici* consistono in una giunzione costituita da due materiali con differente conducibilità elettrica attraverso cui passa una corrente elettrica per effetto dell'applicazione di un gradiente termico (*conversione di calore in elettricità*). Viceversa, il passaggio di corrente attraverso la giunzione produce un raffreddamento. In linea di principio potrebbero consentire la conversione in elettricità del calore sprecato (ad esempio il calore disperso dal motore di un'automobile potrebbe essere convertito in elettricità per il funzionamento del sistema di *air conditioning*).

Le barriere da superare per le applicazioni industriali sono:

- efficienza/durata delle superfici ad elevati carichi termici;
- l'attuale basso coefficiente ZT (dove T è la temperatura di lavoro e Z è un coefficiente proporzionale alla conducibilità elettrica ed inversamente proporzionale alla conducibilità termica).

In questo campo c'è un *potenziale enorme per le N&N*. Infatti l'uso di materiali nanostrutturati dovrebbe consentire la diminuzione della conducibilità termica pur mantenendo un'elevata conducibilità elettrica. Ci si attende quindi un aumento dell'efficienza grazie all'impiego di:

- nanofilm costituiti dall'alternanza di strati sottili di BiTe ed SbTe, ciascuno spesso meno di 5 nm (multistrato ad elevato ZT).
- nanofili e *nanodots* :
 - nanofili di Si-Ge
 - nanofili di Bismuto
 - file di nanoparticelle capaci di agire come micro-cooler o micro-generatori di energia.

II.1.2 Storage di energia

È indispensabile sviluppare sistemi che consentano l'immagazzinamento dell'energia prodotta da sorgenti intermittenti (come il sole, il vento ecc.) ed il rilascio quando ne venga fatta richiesta (per mancanza di altre fonti in località remote o come sistema integrativo in caso di picchi di richiesta energetica).

In questo settore vengono individuati i prodotti e le applicazioni riportati in Fig. II.1.4. In particolare il settore dei *trasporti* e dell'*elettronica portatile* sono quelli in cui questi prodotti trovano la maggiore richiesta. Come vedremo, le nanotecnologie possono apportare benefici in tutti i prodotti più promettenti: batterie ricaricabili, celle a combustibile, *supercapacitor*.

Le *batterie ricaricabili* immagazzinano energia elettrica sotto forma di energia chimica e sono già ampiamente usate e commercializzate, per cui qualunque progresso scientifico in questo campo ha una penetrazione lenta nel mercato. Attualmente le batterie basate sul *litio* detengono il 63% del mercato mondiale delle batterie portatili. I principali *drawbacks* da superare sono: la tossicità dei materiali, il basso rapporto attuale fra velocità di carica e scarica, la bassa densità di potenza, la bassa vita media, le dimensioni ed il peso delle batterie. Il mercato più promettente è rappresentato da cellulari, computer portatili, i-pod, mp3, giocattoli, video-game, video-camere ecc.

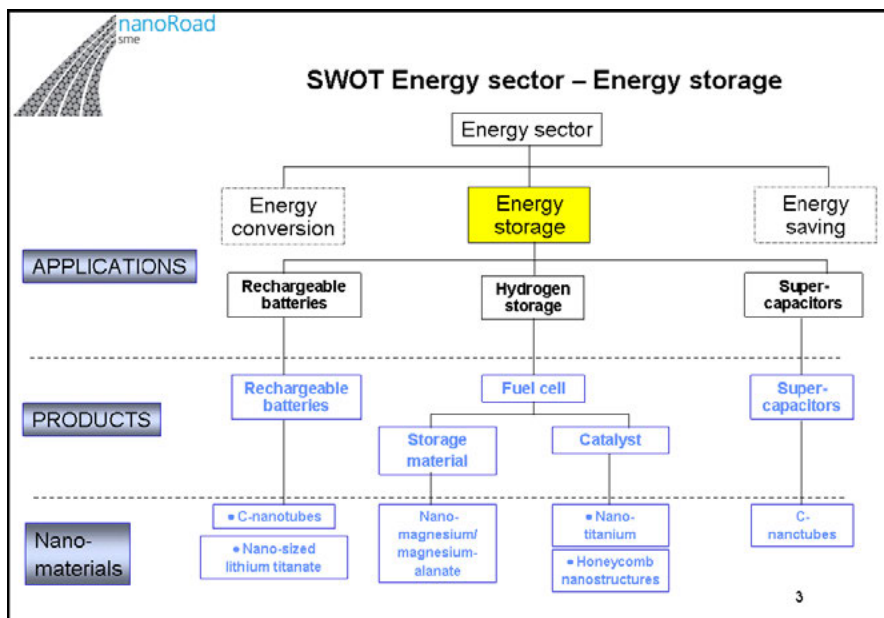


Fig. II.1.4 - Applicazioni e prodotti nel dominio dello storage di energia [8]

Ci sono due tipi di batterie ricaricabili al cui sviluppo le N&N possono apportare benefici: la batterie basate sul Li e quelle basate sugli idruri metallici. I nanotubi di carbonio possono essere utilizzati per rimpiazzare gli elettrodi di grafite nelle batterie al litio perché incorporano nella loro nanostruttura (ad elevatissima superficie specifica) una maggiore quantità di litio e ne favoriscono la diffusione. I benefici attesi sono un aumento nell'energia e potenza immagazzinate, nonché un più elevato rapporto fra velocità di carica e scarica. *Il fattore limitante è costituito dal costo elevato.* Alternativamente gli elettrodi possono essere costituiti da nanoparticelle di ossidi di metalli di transizione (anche in questo caso ad elevata superficie specifica per cui aumentano la reattività elettrochimica), o aerogeli, una nuova classe di materiali costituiti da particelle nanometriche connesse in reti tridimensionali. Sono in fase di studio anche il silicio nanocristallino ed altri nanomateriali (nanocompositi Sn-Cu, Sn-Li₂O, leghe metalliche ecc.) per aumentare la vita media delle batterie.

L'energia elettrica è difficile da immagazzinare, per cui può essere convertita ed immagazzinata in idrogeno. L'idrogeno giocherà quindi un ruolo di primo piano nel futuro scenario energetico, a patto che vengano sviluppati sistemi di immagazzinamento sicuri ed efficaci. I principali metodi possono essere divisi in 4 categorie:

- combustibile pressurizzato (i contenitori attuali sono però estremamente pesanti);
- combustibile liquido (l'idrogeno liquido può essere stivato con tecnologie criogeniche);
- combustibile solido (ossidi solidi, conversione di metano in idrogeno in celle a combustibile PEM);
- idruri di metallo.

Per quanto concerne il problema dello *storage di idrogeno*, nessun sistema raggiunge attualmente il limite richiesto di 6,5 wt% e 62 kg H₂/m³. L'interesse si focalizza quindi sulla ricerca di un materiale dotato di elevata superficie specifica che consenta all'idrogeno di essere adsorbito più efficacemente rispetto ai sistemi attuali. Candidati promettenti sono i materiali porosi (*con pori di dimensioni nanometriche*) che si leghino all'idrogeno in modo abbastanza forte da garantire un'elevata densità di immagazzinamento, ma non così forte da renderne impraticabile il desorbimento.

I materiali più studiati sono gli idruri di magnesio, le zeoliti, ed i nano-alanati metallici con nano-titanio come catalizzatore per rendere reversibile l'adsorbimento di idrogeno. Gli idruri di metalli leggeri hanno guadagnato interesse da quando sono stati preparati sotto forma di materiali nanostrutturati mediante *ball-milling* ad elevata energia. La nanostruttura infatti favorisce la cinetica di reazione con l'idrogeno.

Alternativamente sono stati proposti i nanotubi di carbonio, ma i risultati non sono ancora considerati del tutto riproducibili.

Le prospettive di applicazioni future sono concentrate sull'*industria automobilistica*, a patto che sia raggiunto il limite 6,5 wt% e 62 kg H₂/m³. Gli obiettivi sono quindi la limitazione del peso e del volume del tank. L'idrogeno diventerà la tecnologia dominante in 25-30 anni se si raggiungerà il target di autonomia di 300 miglia al costo di 4 \$ per kilowatt-ora.

11.1.3 Supercondensatori (Supercapacitors)

I supercondensatori offrono una combinazione unica di elevata densità di energia (per unità di volume o massa) e di potenza immagazzinata (la potenza esprime la velocità con cui viene rilasciata l'energia immagazzinata). I condensatori classici immagazzinano esigue quantità di energia elettrica, mentre le batterie hanno tempi lunghi per caricarsi/scaricarsi. I supercondensatori hanno densità di potenza 10 volte superiore alle batterie normali e densità di energia 100 volte superiore a quella dei condensatori dielettrici. L'energia nei supercondensatori è immagazzinata come concentrazione di carica (elettroni) in un doppio strato elettrochimico posto sulla superficie del materiale. *I supercondensatori sono basati proprio sulle nanotecnologie* in quanto il loro funzionamento è legato all'uso di elettrodi di carbone nano-poroso (con elevatissima superficie specifica, equivalente a 1000 metri quadri per grammo) per immagazzinare cariche elettriche al posto delle convenzionali piastre metalliche. Un elettrolita liquido è interposto fra gli elettrodi. Attualmente il materiale più usato è costituito da nanotubi di carbonio di tipo *multi-walls* con un'apertura centrale o di tipo grafitico con gli strati paralleli all'asse. Altri candidati promettenti sono gli ossidi nanoporosi (ossidi ferrosi), l'ossido di nickel o molibdeno nanostrutturati (che dovrebbero avere una capacità superiore ai nanotubi di C) e gli aerogeli di carbonio nanoporosi con distribuzione dei pori controllabile.

Le applicazioni più promettenti sono nel settore automobilistico per sistemi che richiedono carichi di potenza estremamente variabili come il sistema di frenaggio, lo sterzo, l'*air conditioning* ecc. e per i veicoli elettrici in tandem con le batterie NiMH.

11.1.4 Risparmio energetico

Le N&N, in congiunzione con le biotecnologie e la ricerca sui nuovi materiali, possono contribuire allo sviluppo di prodotti che richiedano meno energia per il riciclaggio e producano meno rifiuti.

Le principali applicazioni e prodotti nel dominio del risparmio energetico sono in Fig. 11.1.5.

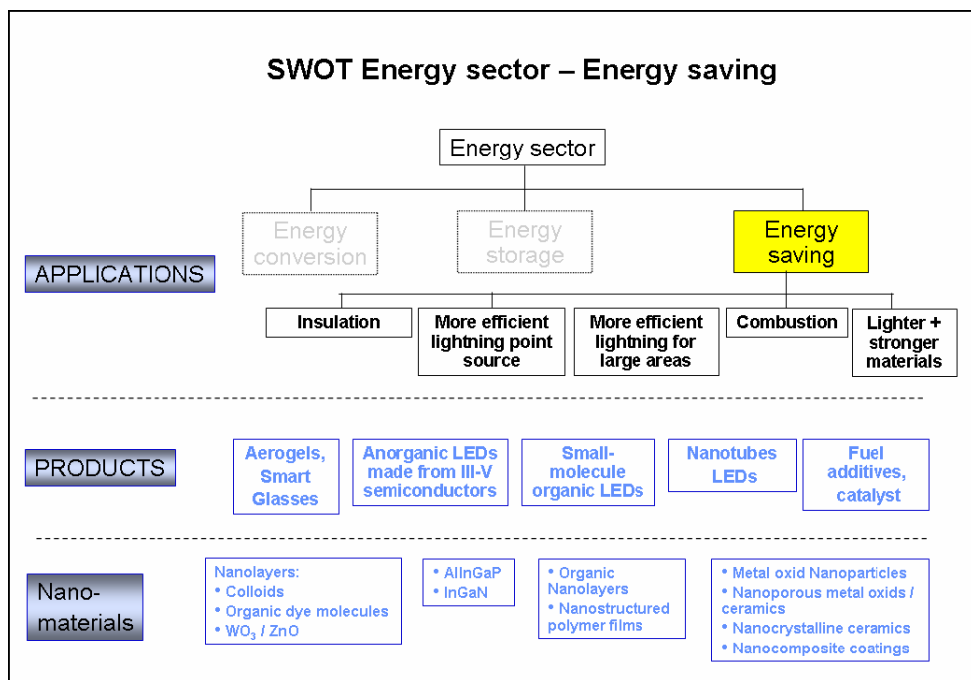


Fig. II.1.5 - Applicazioni e prodotti nel dominio del risparmio energetico [8]

Per quanto riguarda *l'isolamento*, i problemi maggiori sono legati alla necessità di ridurre la dispersione di calore a livello domestico ed a livello industriale diminuendo così la domanda di energia ed i costi associati nonché l'immissione nell'atmosfera di inquinanti come CO₂, NO_x ecc.

I materiali isolanti devono ridurre significativamente il flusso di calore (per conduzione, convezione, irraggiamento) fra un ambiente chiuso e l'esterno.

Possibili soluzioni offerte dalle N&N:

- Aerogeli: materiali nano-porosi dotati di bassa conducibilità ed elevata superficie specifica, estremamente efficienti per assorbire aria e fornire un buon isolamento. Sono già prodotti a livello industriale per applicazioni speciali, ma potranno trovare applicazioni massive (ad es. finestre resistenti alle elevate temperature) allorché diminuiranno i costi di produzione. Possono essere a base di carbonio o di silice (in questo caso la fragilità è ancora un problema da superare). Sono leggerissimi.
- Rivestimenti sotto forma di film sottili riflettenti (ad esempio film sottili basati su Ag per rivestire le finestre e riflettere la luce solare).
- Vetri
 - termocromici (rispondono a variazioni della temperatura): possono essere utilizzati per proteggere gli interni di un edificio dalla luce solare mantenendo una buona illuminazione

- fotocromici (rispondono ad alterazioni nell'intensità luminosa): nelle giornate assolate, ma fredde assorbono calore e lo trasmettono all'interno. Sono costituiti da nanocristalli di cloruro di argento, che formano colloidali sotto l'azione di una sorgente luminosa, o da dye organici in matrici polimeriche
- elettrocromici (rispondono all'applicazione di un voltaggio). Il materiale attivo è uno strato di ossido di tungsteno che si scurisce quando gli viene applicato un voltaggio tramite elettrodi nanostrutturati di ITO (In-Sn-oxide) trasparenti alla luce. Si vorrebbe sostituire l'ITO con il meno costoso ZnO
- foto-elettro-cromici
- PDLC (Polymer-Dispersed Liquid Crystals).

Molti di questi prodotti sono già sul mercato (le industrie coinvolte sono localizzate prevalentemente negli USA ed in Germania) mentre le attività di ricerca sono sviluppate specialmente in Australia, Giappone, oltre che in Germania, Francia e Gran Bretagna.

Per quanto riguarda lo sviluppo di sorgenti luminose più efficienti di quelle attualmente in commercio, si punta a rimpiazzare le lampade a bulbo (che utilizzano solo il 10% dell'energia elettrica per l'emissione di luce) con i LED (Light Emitting Diodes) che consumano meno della metà.

I LED sono uno speciale tipo di diodi a giunzione p-n, formati da due regioni drogate con impurità di tipo diverso, e cioè di tipo *n* per gli elettroni e *p* per le lacune. Quando sono sottoposti ad una tensione diretta per ridurre la barriera di potenziale della giunzione, gli elettroni si ricombinano con le lacune rilasciando energia sufficiente a produrre fotoni. Il colore della radiazione emessa corrisponde tipicamente al valore della banda proibita del semiconduttore in questione. I LED sono formati da GaAs (arseniuro di gallio), GaP (fosfuro di gallio), GaAsP (fosfuro arseniuro di gallio), SiC (carburo di silicio) e GaInN (nitruro di gallio e indio). L'esatta scelta dei semiconduttori determina la lunghezza d'onda dell'emissione di picco dei fotoni, l'efficienza nella conversione elettro-ottica e quindi l'intensità luminosa in uscita. La presenza di difetti nella giunzione inibisce l'emissione di luce e deve essere quindi ridotta.

Il limite dei LED per l'illuminazione domestica è la quantità di luce emessa che si attesta intorno ai 120 lumen (20 lumen nei LED meno costosi), mentre una lampadina ad incandescenza da 60W emette un flusso luminoso di circa 550 lumen. Un'altra barriera da superare è il costo ancora elevato.

Possibili vantaggi offerti in questo settore dalle N&N sono:

- l'ottimizzazione dello spettro di emissione dei LED utilizzando C-*nanotubes* o materiali nanostrutturati a *gap*-variabile;
- l'aumento dell'efficienza di conversione dell'energia utilizzando come sorgenti di luce i QCA (Quantum Caged Atoms) cioè confinando un atomo in un nanocristallo. Il colore emesso dipende dall'atomo e non dalle dimensioni del nanocristallo. In linea di principio i QCA sono molto più resistenti alle condizioni esterne e molto più durevoli delle sorgenti luminose convenzionali.

Un'altra tecnologia promettente per la realizzazione di display (con grandi potenzialità per le nanotecnologie) è quella degli OLED (Organic Light Emitting Diodes) che sono dispositivi a basso costo di produzione costituiti da film organici (*polimeri conduttivi* elettroluminescenti simili alla plastica oppure materiali organici non polimerici di *peso molecolare* relativamente basso). Con opportuni *drogaggi* (di composti elettrofosforescenti) è possibile rendere gli strati organici in grado di emettere luce rossa, verde o blu. Un display OLED è a multi-strati: su uno strato trasparente protettivo è deposto uno strato conduttivo trasparente (anodo); successivamente vengono aggiunti gli strati organici: uno per l'iniezione delle *lacune*, uno per il trasporto di *elettroni*, e, tra di essi, i tre materiali elettroluminescenti (rosso, verde e blu), ed infine uno strato riflettente che funge da catodo. Lo spessore totale, senza considerare lo strato trasparente, è di circa 300 nm. Si tratta di sorgenti luminose estese, adatte alla produzione di *display*, alternative rispetto agli LCD (liquid crystals) in quanto non necessitano di sorgenti luminose e sono meno costose, ma hanno *bassa vita media*.

Per quanto riguarda lo sviluppo degli OLED, i vantaggi offerti dalle N&N sono la possibilità di utilizzare film polimerici nanostrutturati come *display* per applicazioni a videocamere, cellulari, laptop e monitor di computer.

I paesi leader nella R&S per l'applicazione delle N&N all'illuminazione sono US, Giappone, Cina e Corea del Sud.

Un considerevole risparmio energetico potrebbe derivare dall'aumento dell'efficienza nei processi di *combustione* resa possibile dall'uso di nanomateriali ceramici per costruire camere di combustione e/o motori con temperature di operazione (e quindi rendimento) più elevati di quelli attuali. Un'altra strategia possibile è l'uso di additivi nel combustibile per rendere più efficiente la combustione e ridurre l'emissione di inquinanti. Ad esempio le nanoparticelle basate su ossidi metallici promuovono la combustione senza corrodere i motori, diminuiscono la quantità di metalli rari attualmente utilizzati come catalizzatori e operano a temperature per cui gli altri catalizzatori non sono efficaci (meno di 125 °C). I nanocatalizzatori aiutano anche a rimuovere gli inquinanti convertendoli in composti innocui.

Infine, il risparmio energetico è reso possibile anche dall'uso di *nanomateriali* più *leggeri* e *resistenti* dei materiali convenzionali nel settore dei trasporti.

I fattori di successo per le industrie che operano con nanomateriali nel settore dell'energia sono mostrati in Fig. II.1.6, da cui emerge che le *proprietà dei materiali* sono l'elemento più importante.

Le barriere maggiori sono invece mostrate in Fig. II.1.7 da cui risulta che l'ostacolo maggiore è rappresentato dallo sviluppo di adeguate tecnologie di produzione dei nanomateriali.

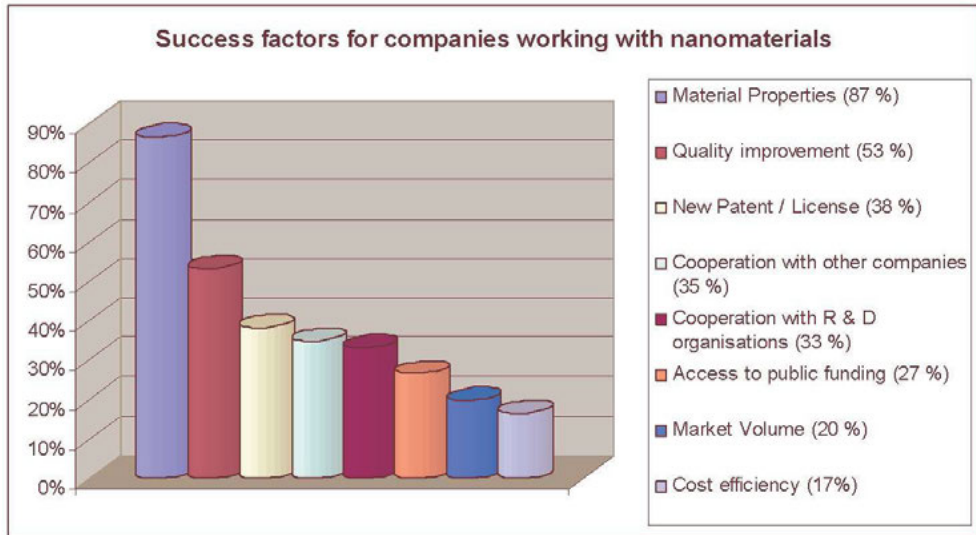


Fig. II.1.6 - Elementi di successo derivanti dall'uso di nanomateriali per le industrie operanti nel settore energetico [16]

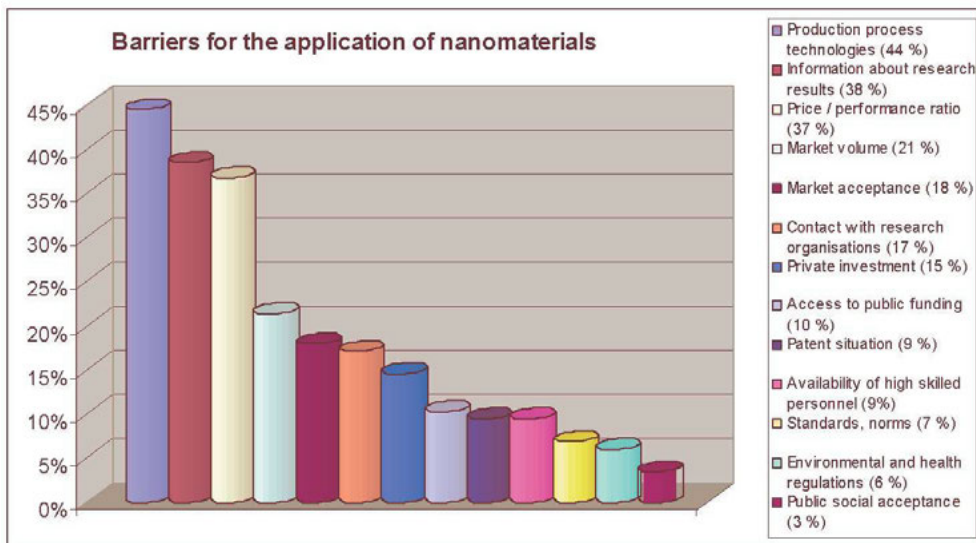


Fig. II.1.7 - Barriere per le applicazioni dei nanomateriali nel settore energetico [16]

II.2 Le Nanoscienze e Nanotecnologie nel settore aero-spaziale

I principali obiettivi dell'industria aeronautica europea per rimanere competitiva sono [9]:

- Diminuire le tariffe di viaggio agendo sulla riduzione dei costi di:
 - acquisto dei velivoli (del 35%)
 - manutenzione (del 25%)
 - consumo del carburante (del 20%)

- Miglioramento dei motori per ridurre:
 - l'emissione di CO₂ (del 50%)
 - l'emissione di NO_x (dell'80%)
 - il livello di rumore nei velivoli (del 50%).

Per quanto riguarda i primi tre punti, si può ipotizzare che *l'uso di materiali nano-compositi multifunzionali e con proprietà termo-meccaniche superiori* ai materiali convenzionali possa consentire una *riduzione dei costi* grazie anche alla minore necessità di manutenzione. La riduzione del peso dei velivoli, in conseguenza dell'impiego di materiali nano-strutturati di basso peso, assieme all'impiego di motori più efficienti, dovrebbe condurre ad una riduzione nel consumo di carburante.

L'uso di nanomateriali che possano lavorare a temperature da 100 a 200 °C più elevate che nei motori attuali dovrebbe portare non solo ad una maggiore efficienza, ma anche ad una riduzione nell'emissione di NO_x.

La principale barriera all'applicazione di nuovi materiali (ed in particolare di nanomateriali) in questo settore è rappresentato dalla *lunghezza dei tempi necessari per le prove di affidabilità e validazione* richieste dall'industria aeronautica. Un altro punto di debolezza è costituito dalla *manca di tecniche di produzione massiva* di nanomateriali che consentirebbero anche una riduzione dei costi. Infine, è ancora scarsa la conoscenza del possibile *impatto ambientale derivante dal riciclaggio di nanomateriali* nonché *l'eventuale tossicità dei prodotti* durante la fase di produzione e lavorazione.

Ci sono due azioni europee di notevole proporzione in questo settore, il Progetto ECARE+ (www.ecare-sme.org) coordinato dalla Federazione Europea delle High Tech SMEs ed il Progetto AeroSME (www.aerosme.com) coordinato dall'Associazione Europea delle Industrie dell'Aerospaziale e della Difesa. Negli USA, la NASA ha lanciato un programma che coinvolge numerose industrie ed Università per effettuare ricerche sui nanocompositi per l'aerospaziale (<http://tiims.tamu.edu/index.php>).

I principali campi di interesse nel settore dei materiali nano-ingegnerizzati sono: materiali ad elevata resistenza, materiali con proprietà ottiche, termiche e meccaniche programmabili, materiali per efficiente conversione energetica, materiali in cui sia possibile inserire sensori per la sicurezza e l'affidabilità.

I principali domini di applicazione per i nanomateriali nel settore dell'aeronautica sono mostrati nelle figure II.2.1 e II.2.2 (da SWOT_aero).

Nel settore aeronautico al momento il numero di applicazioni delle nanotecnologie a livello industriale è ancora molto basso ed è per lo più legato al settore dei rivestimenti, ma è opinione diffusa che l'utilizzo di alcuni nanomateriali (Fig. II.2.1) sia vicino a maturazione. Un discorso a parte riguarda la micro-nano-elettronica che verrà trattata in modo più specifico nel Par. II.5.

I materiali più promettenti per la struttura dei velivoli sono i nano-compositi come fibre di vetro/matrici polimeriche rinforzate da nanoparticelle che rilasciano un liquido che favorisce la polimerizzazione intorno ad eventuali fratture o nano-argille per il rinforzo strutturale e l'aumento delle resistenza termica in nanocompositi. Per quanto riguarda lo sviluppo di nuovi materiali "leggeri" (per diminuire i consumi senza compromettere sicurezza e prestazioni) i candidati più promettenti sono i nanocompositi polimerici rinforzati con nanotubi di carbonio e nitruro di boro e le resine epossidiche rinforzate con nano-argille (nano-clays). Questi materiali offrono infatti un elevato rapporto fra tenacità e peso, resistenza all'impatto e protezione dalle radiazioni.

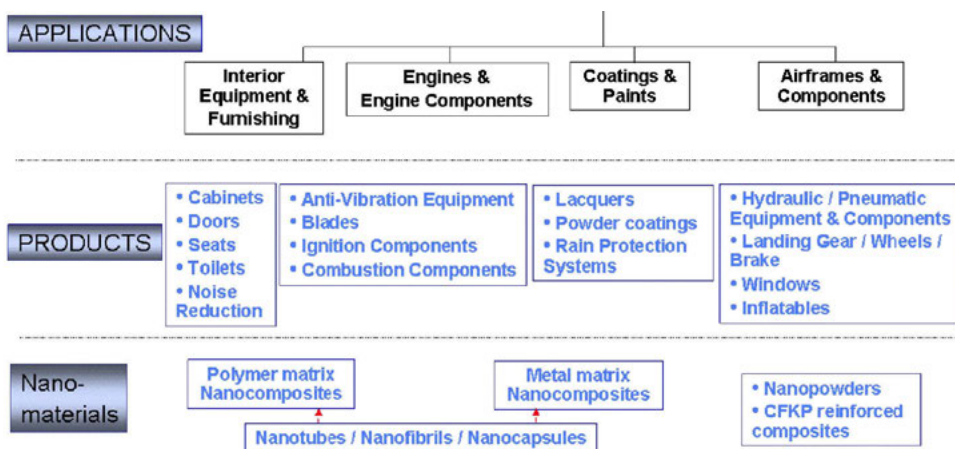


Fig. II.2.1 - Domini di applicazione per i nanomateriali nel settore aeronautico [9]

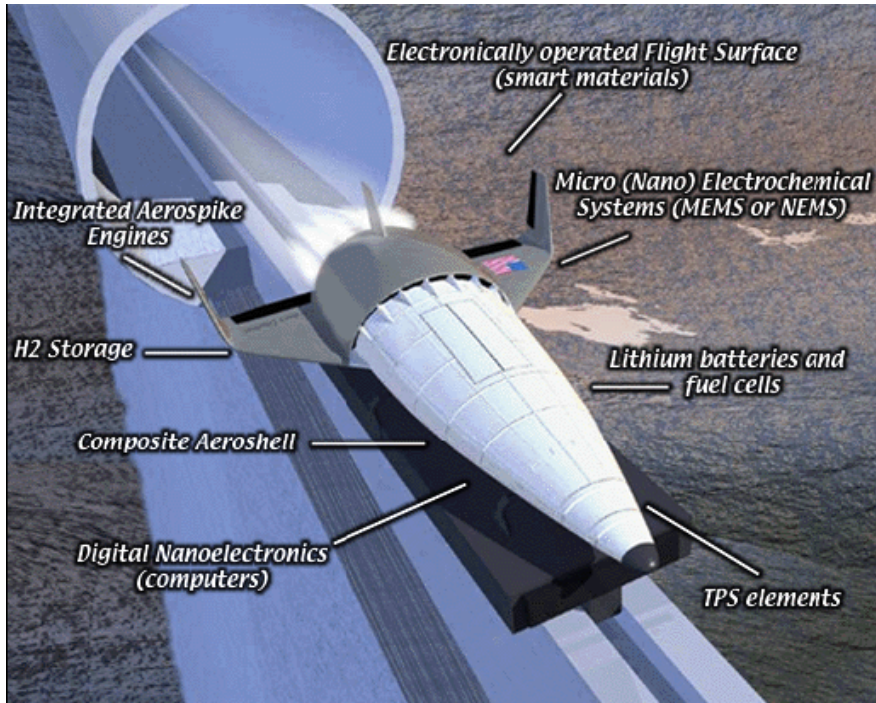


Fig. II.2.2 - Esempi di applicazione per i nanomateriali nel settore aeronautico [9]

Per quanto riguarda la riduzione dei costi, ci sono numerosi progetti dell'Unione Europea (APRICOS-Advanced Primary Composites Structures, TANGO-Low cost light weight structure, ADPRIMAS- Advanced Primary Metallic Aircraft Structures ecc.) che hanno come obiettivo la produzione di materiali compositi multi-funzionali cioè che combinino proprietà isolanti, acustiche, umidificanti ecc. in un unico componente strutturale per ridurre il numero di componenti e quindi i costi (vedi: www.cordis.europa.eu).

I metalli nanostrutturati trovano applicazioni nelle parti maggiormente soggette alla corrosione ed usura (*landing gears*, freni ecc.). Infine rivestimenti (sotto forma di film sottili) che inglobino nanopolveri possono essere utilizzati come strati auto-pulenti o anti-abbaglianti per i finestrini.

I problemi da superare per l'industrializzazione sono [9]:

- per la fabbricazione di nanopolveri ci sono già molte tecniche sviluppate a livello di laboratorio, ma l'unica realizzata a livello industriale (basata sulla combustione) è idonea solo alla produzione di ossidi. È allo studio la possibilità di implementare a livello industriale la *pirolisi laser*;

- i compositi del tipo metalli o matrici polimeriche rinforzate con nanotubi sono soggetti a fratture ed è necessario individuare ed eliminare le cause (legate al movimento delle cariche elettriche);
- i nanotubi di carbonio sono molto interessanti ma resta difficile e costoso produrli in modo massivo.

I *coatings* attraggono interesse nel settore aeronautico per la possibilità di:

- aumentare la resistenza alla corrosione, all'usura e all'abrasione;
- ridurre la degradazione dei pigmenti alla radiazione UV (diminuendo la frequenza della riverniciatura);
- migliorare la barriera termica;
- ridurre le turbolenze.

Possibili soluzioni offerte dalle nanotecnologie sono:

- i *nano-coatings* anticorrosione a base di allumina, zirconia, WC (carburo di tungsteno) o di leghe di Mg
- i *nano-coatings* anti-usura del tipo *diamond-like*
- le barriere termiche basate su materiali ceramici rinforzati con nanotubi di carbonio
- i *nano-coatings* anti-corrosione ed anti-usura a base di nanoparticelle ceramiche
- i nano-pigmenti ceramici dispersi nelle vernici per diminuire la degradabilità durante l'esposizione a radiazione UV.

La tecnica più interessante sembra essere quella basata sull'uso di nanoparticelle ceramiche. I principali ostacoli da superare per l'industrializzazione sono legati alla difficoltà di manipolare e depositare le nanoparticelle con le tecniche correnti (ad esempio per la scarsa fluidità e l'ostruzione delle nanoparticelle nei macchinari utilizzati per tecniche di *spray*).

Per quanto riguarda i *motori* ed i componenti dei motori, non ci sono nanomateriali utilizzati a livello industriale, ma c'è grande interesse per i compositi (in matrice organica o in matrice ceramica) per migliorare le prestazioni termo-meccaniche. L'obiettivo è poter lavorare a temperature superiori (rispetto a quelle attuali) rendendo più efficiente la combustione e diminuendo l'emissione di gas nocivi.

Infine, c'è molta attenzione verso i nanomateriali da utilizzare per i *rivestimenti* dei sedili e degli interni in quanto l'aggiunta di nano-argille riduce l'infiammabilità. Inoltre, i nanomateriali per i rivestimenti sono potenzialmente più leggeri ed igienici (a causa dell'aggiunta di particelle antimicrobiche) rispetto ai materiali convenzionali.

L'*industria spaziale* è caratterizzata da ingenti investimenti in R&S e le tecnologie avanzate sono oggetto di costante attenzione e valutazione [12].

I due segmenti primari sono rappresentati dalla fabbricazione e dalle tecnologie di lancio di satelliti e missili.

A livello europeo, l'uso delle nanotecnologie nel settore spaziale è visto come un settore di sviluppo a lungo termine ed i campi di interesse prominenti riguardano le comunicazioni, la produzione e lo *storage* di energia, i sistemi di propulsione. Recentemente, il programma AURORA dell'ESA (dedicato alla strategia a lungo termine per l'esplorazione del sistema solare) ha preso in considerazione l'uso di materiali nano-cristallini, nanocompositi e materiali bio-mimetici per applicazioni spaziali.

Negli USA c'è un maggior investimento nel campo delle N&N per lo spazio. Infatti la NASA già nel 2004 ha investito circa 31 milioni di dollari in ricerca di base ed applicata in tale settore, ponendosi *obiettivi di lungo termine* prevalentemente legati ad una visione di sistemi spaziali intelligenti, evolutivi ed adattabili derivanti dalla convergenza di nanotecnologie, biotecnologie e tecnologie informatiche. La "visione" della NASA è illustrata schematicamente in Fig. II.2.3.

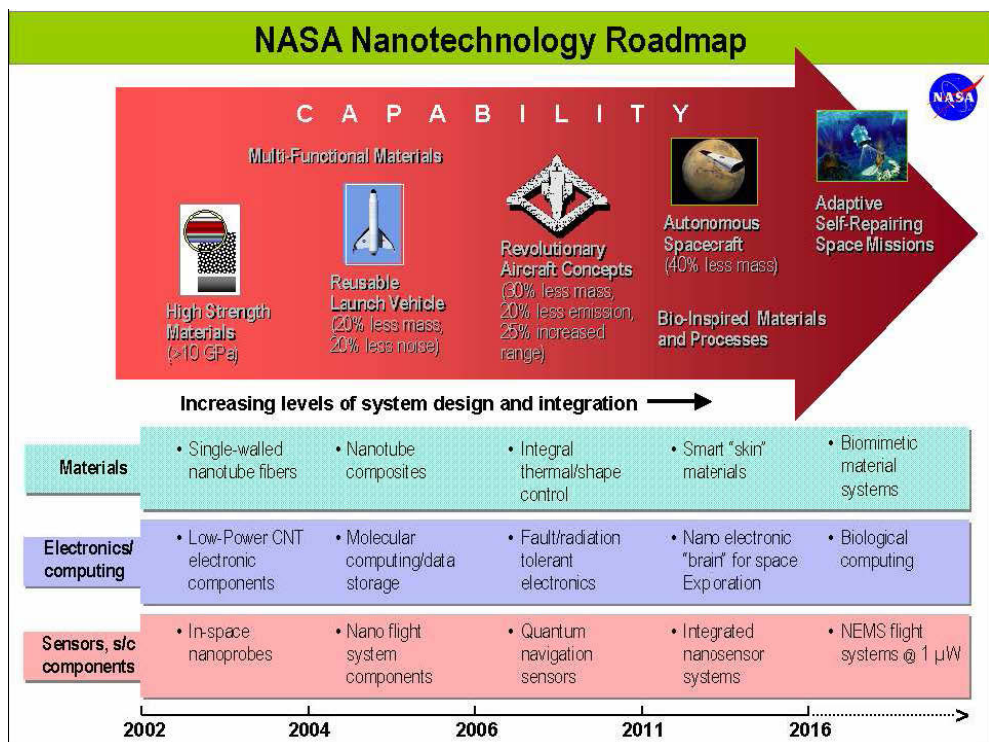


Fig. II.2.3 - NASA Nanotechnology Roadmap
(fonte: Center for Nanotechnology, NASA Ames Research Center) [12]

La *driving force* per l'uso delle nanotecnologie nel settore dello spazio è legata alla possibilità di contribuire a raggiungere gli obiettivi critici di questo settore:

- diminuzione dei costi
- riduzione dei rischi
- flessibilità durante le missioni
- maggiori potenzialità.

Secondo recenti studi [12] nel 2015 *il mercato delle nanotecnologie nel settore aerospaziale* (prodotti e servizi) negli US potrebbe raggiungere la cifra di 120 miliardi di dollari.

Anche per l'industria aeronautica e spaziale, come per l'energetica, il principale elemento di successo connesso all'uso delle N&N è legato alle *proprietà dei materiali* (seguita dal miglioramento della qualità dei prodotti) e la barriera maggiore è costituita dallo *sviluppo delle tecnologie del processo di produzione* (seguita dal rapporto costo/beneficio).

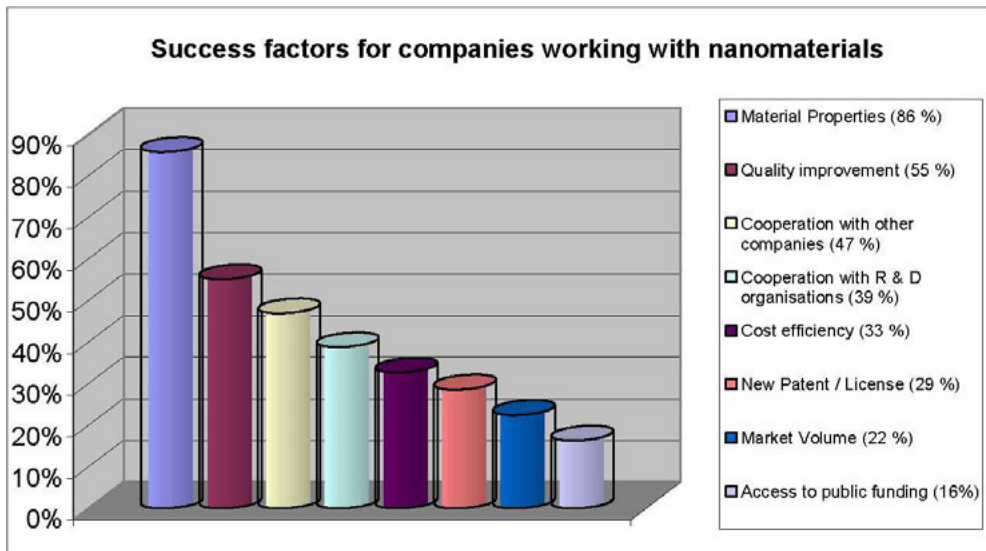


Fig. II.2.4 - Elementi di successo connessi all'uso di nanomateriali per industrie operanti nel settore aero-spaziale [17]

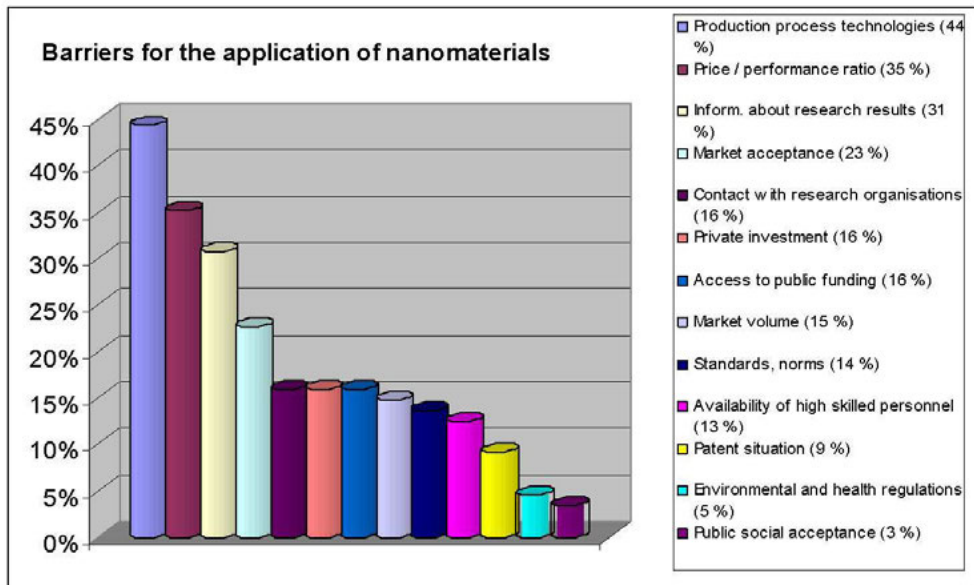


Fig. II.2.5 - Principali barriere per le applicazioni dei nanomateriali nel settore aero-spaziale [17]

II.3 Le Nanoscienze e Nanotecnologie nel settore automobilistico

Gli obiettivi principali dell'industria automobilistica sono:

- la riduzione dell'inquinamento ambientale
- la riduzione del peso dei veicoli
- la riciclabilità
- la sicurezza
- l'aumento dell'efficienza e delle *performance* dei motori (risparmio del combustibile)
- l'estetica dei veicoli
- l'allungamento dei cicli di manutenzione.

Attraverso lo sviluppo delle nanotecnologie, l'industria automobilistica spera di aumentare le sue potenzialità di crescita e di ricevere un impulso allo sviluppo. Si stima *un impatto delle nanotecnologie* sulla progettazione e fabbricazione di automobili, camion ed autobus *pari al 60% in 10 anni* [10]. Infatti, quasi tutti i componenti di un veicolo da trasporto (ed in particolare delle automobili) possono beneficiare delle N&N, come mostrato in Fig. II.3.1.

Più in dettaglio, in Fig. II.3.2 sono mostrati i prodotti e le applicazioni delle nanotecnologie nel dominio dell'industria automobilistica [10].

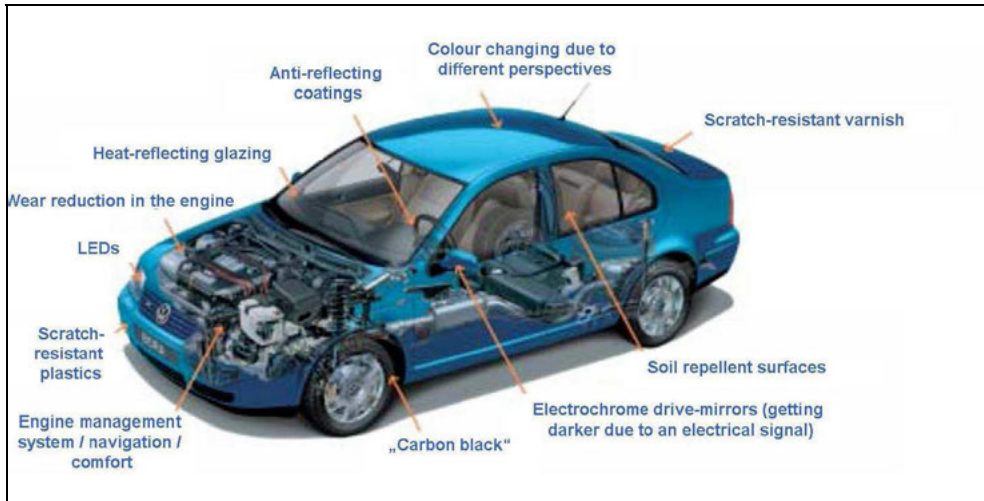


Fig. II.3.1 - Potenziali benefici offerti dalle nanotecnologie allo sviluppo dei componenti di un'automobile

(da: Nanomobility initiative of the German Ministry for Education and Research – BMBF, www.nanotruck.net)

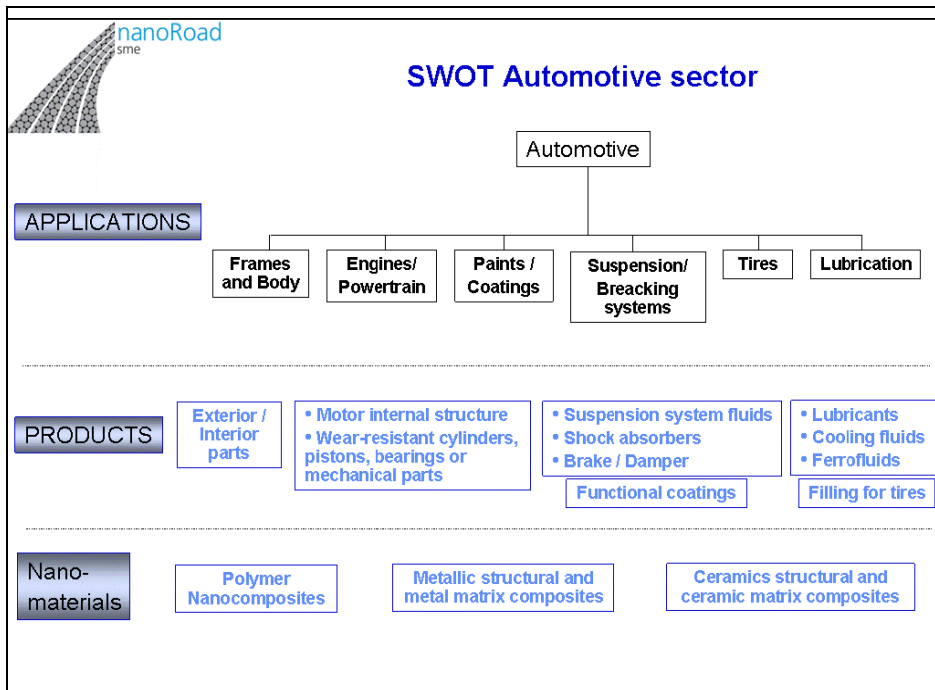


Fig. II.3.2 - Applicazioni e prodotti nel dominio dell'industria automobilistica [10]

Per quanto concerne la *carrozzeria e l'abitacolo*, i nanocompositi polimerici sono già in uso per realizzare sia parti interne che esterne. Un maggior impiego sarà possibile quando verrà superata la difficoltà di verniciarli con i prodotti sul mercato (vernici elettrostatiche). In prospettiva, si stanno sviluppando nuovi nanocompositi ad elevata resistenza, sicuri e riciclabili per interni e per l'esterno.

Nanocompositi costituiti da polimeri rinforzati con nanoparticelle possono costituire una valida alternativa ai metalli per la realizzazione di componenti dei *motori*, in quanto sono più leggeri, resistenti alla corrosione, fono-assorbenti e riciclabili. Inoltre, i futuri iniettori di carburante per motori diesel potrebbero essere rivestiti con nano-diamante per aumentare la resistenza all'usura. La principale barriera tecnologica per l'utilizzo dei nanocompositi è costituita dalla necessità di sviluppare metodi per migliorare la dispersione delle nanoparticelle nella plastica e per mettere a punto le tecniche industriali di lavorazione dei nanomateriali.

Numerose industrie già realizzano *coatings* in cui sono incorporate nanoparticelle per ottenere superfici più resistenti alla graffiatura e alla corrosione, auto-pulenti, più durevoli e lisce (Fig. II.3.3). L'aggiunta di nanoparticelle alle vernici può anche renderle iridescenti, anti-statiche, bloccare le componenti UV ecc.



Fig. II.3.3 - Rivestimenti per auto autopulenti e resistenti alla graffiatura

C'è uno sforzo costante per individuare nuove funzionalità che possano essere apportate dalla presenza di *nanoparticelle nei rivestimenti* e la principale barriera all'ulteriore sviluppo di questo settore è costituito dalla necessità di verificare la compatibilità ambientale, la non-tossicità e la riciclabilità di questi nuovi prodotti.

I *lubrificanti* basati sulle nanotecnologie riducono la frizione fra le parti in movimento e minimizzano l'usura, riducendo i costi di manutenzione ed aumentando le prestazioni. La barriera tecnologica è rappresentata dalla criticità dell'adesione dei rivestimenti nanostrutturati alla superficie dei materiali da ricoprire.

A livello industriale c'è una notevole attenzione verso la possibilità di sostituire il *carbon black* negli pneumatici con nanoargille e nanopolimeri per aumentare la resistenza ad usura e migliorare la eco-compatibilità. Si pensa anche di utilizzare la nano-fuliggine come additivo ai materiali convenzionali per aumentare la durata dei copertoni, ridurre l'attrito ed il consumo di combustibile.

Sicuramente, l'impatto maggiore delle nanotecnologie nel settore automobilistico è atteso dallo sviluppo dei *nuovi sensori e sistemi integrati miniaturizzati*. In particolare :

- Sistemi per visione notturna
 - polimeri additivati con nanoparticelle per componenti ad elevata trasmissività nell'IR
 - sensori per IR
- Sensori
 - monitor della qualità dell'aria nell'abitacolo
 - rivelazione di emissioni nocive
- Pannello di comando
 - display a film sottili
 - vetri interattivi
 - micro-interruttori basati su nanotubi di carbonio
- Sistemi di illuminazione
 - nuove sorgenti luminose
 - interruttori ottici
 - film elettro-ottici.

Nel settore automobilistico i primi quattro fattori di successo sono gli stessi riportati per gli altri settori analizzati, sia pure con un *ranking* diverso, ed il più importante è rappresentato dalle *proprietà dei materiali* (come mostrato in Fig. II.3.4) seguito da *miglioramento della qualità* [18].

Anche le barriere maggiori per le applicazioni industriali nel settore automobilistico sono comuni agli altri settori, ma con un peso diverso, e gli ostacoli principali sono connessi alle *tecnologie dei processi di produzione* ed al *rapporto costo/beneficio* (in termini di *performance*) come riportato in Fig. II.3.5 [18].

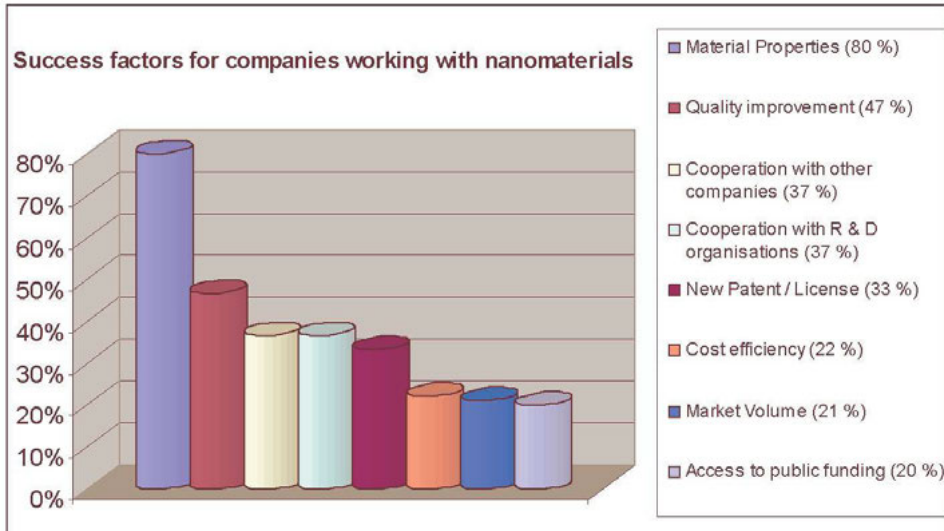


Fig. II.3.4 - Elementi di successo derivanti dall'uso di nanomateriali per le industrie operanti nel settore automobilistico [18]

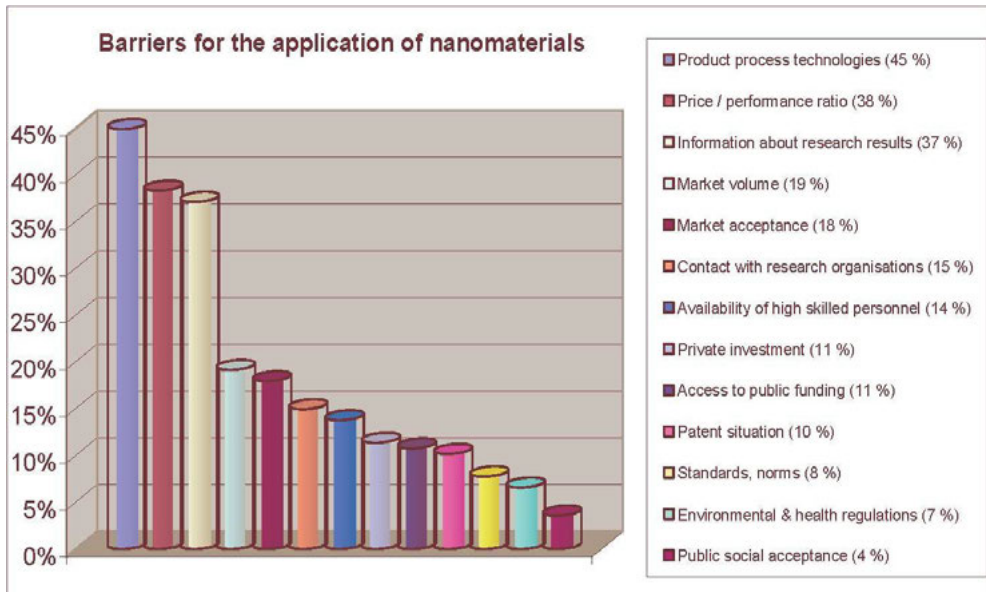


Fig. II.3.5 - Principali barriere per le applicazioni di nanomateriali nel settore automobilistico [18]

II.4 Le Nanoscienze e Nanotecnologie nelle tecnologie del bio-medicale e della salute

Il dominio del bio-medicale e della salute è (e sarà sempre di più) influenzato dalle “nano-bio-tecnologie”, un settore all’interfaccia fra scienze chimiche, biologiche e fisiche [4,11]. Per comprendere le relazioni esistenti fra il mondo dei bio-materiali (fatti dalla natura) ed il mondo dei nanomateriali (fatti dall’uomo) è istruttivo dare uno sguardo alle dimensioni dei biomateriali (Fig. II.4.1): appare evidente che il mondo dei nanomateriali ha dimensioni tipiche (10-100 nm) paragonabili con le proteine ed i virus. L’indagine sulle proteine (proteomica) è allo stadio iniziale (dopo la genomica). D’altro canto, la maggioranza delle malattie avviene a livello cellulare e interventi selettivi su parti e funzioni cellulari sono difficilmente possibili oggi e rappresentano una sfida per il domani a cui le nanobiotecnologie potrebbero contribuire.

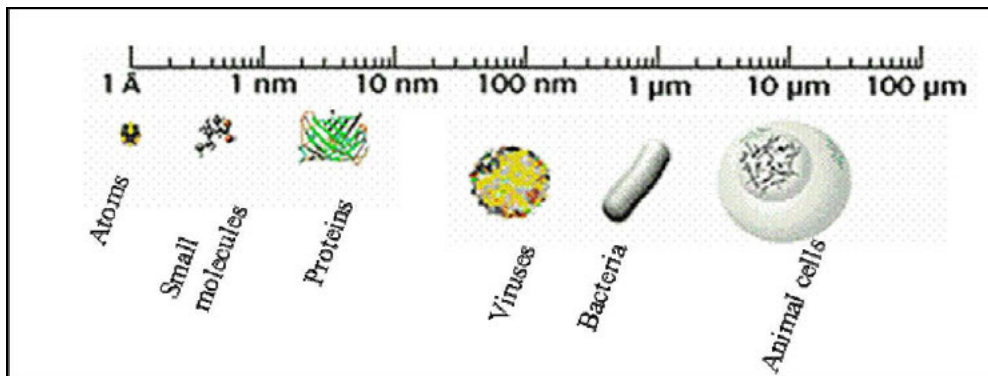


Fig. II.4.1 - Dimensioni dei bio-materiali [11]

I principali ambiti di applicazione dei nanomateriali nel dominio bio-medicale e della salute sono mostrati in Fig. II.4.2.

Per ciascuna applicazione si possono identificare diversi prodotti in cui i nanomateriali giocano o potranno giocare un ruolo importante.

Nel campo del *Drug Delivery* c’è attualmente un’intensa attività di ricerca e sviluppo relativa a:

- formulazione di farmaci mediante nanoparticelle che ne possano migliorare la solubilità, aumentare la resistenza agli acidi dello stomaco ed agli enzimi, consentire un rilascio controllato
- nuove formulazioni e vie di somministrazione per il rilascio di farmaci in siti del corpo finora inaccessibili ai medicinali
- rilascio del *farmaco giusto* nel *posto giusto* ed al *momento giusto*.
- farmaci personalizzati.

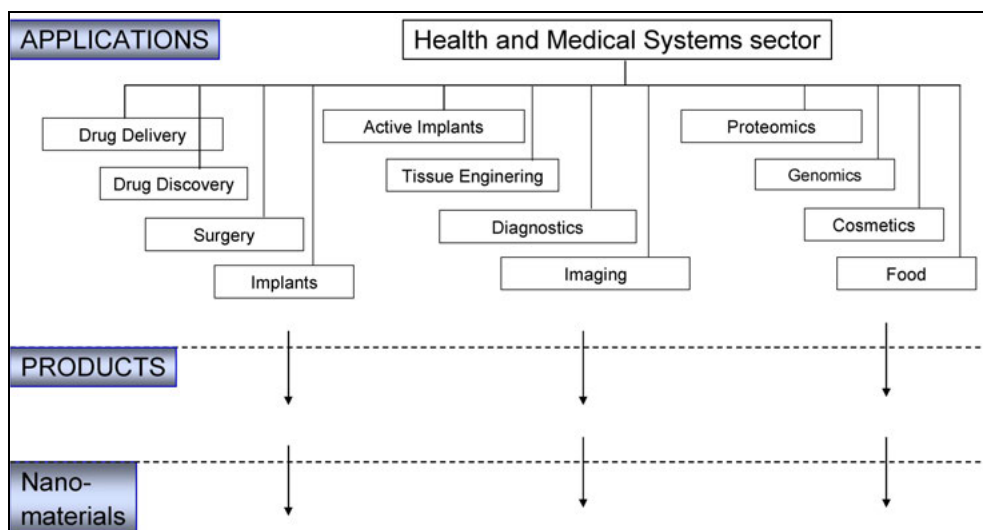


Fig. II.4.2 - Principali ambiti di applicazione dei nanomateriali nel dominio bio-medicale e della salute [11]

Le nanoparticelle (e i nanotubi) sono in grado di penetrare nelle cellule (talvolta per endocitosi, senza intervento esterno) dove possono introdurre (e rilasciare) farmaci oppure trasduttori in grado di monitorare il metabolismo cellulare o l'efficacia dell'azione terapeutica dei farmaci. La nanoparticelle possono anche essere rese capaci di distinguere cellule sane da cellule malate mediante l'immobilizzazione sulla loro superficie di opportuni recettori. Ad esempio, le nanoparticelle di ossido di ferro o i nanotubi di carbonio, rivestiti da anticorpi in grado di riconoscere le cellule cancerogene, sono da queste catturate attraverso la membrana cellulare e possono provocarne la distruzione per ipertermia a seguito di attivazione dall'esterno (per assorbimento di radiazione). Nanoparticelle come i fullereni (gabbie atomiche a base di carbonio) modificati sono soggetti a studi clinici come agenti anti-HIV. I nanotubi possono fungere sia da "nano-contenitori" che da "nano-iniettori" nelle cellule. Alcune industrie farmaceutiche stanno indagando la possibilità di introdurre nel mercato (mediante nano-bio-tecnologie) insulina da assumere per inalazione o rendere solubili farmaci che attualmente non possono essere adoperati in quanto non vengono assorbiti dall'organismo. È opinione consolidata che nel prossimo futuro le nanoparticelle avranno notevole impatto sulle tecniche di *bio-imaging*. Ad esempio:

- l'agente di contrasto nucleare Tecnezio-99 può essere attaccato a nanoparticelle (perfluorocarbone) capaci di veicolarlo in specifici vasi sanguigni
- nuovi agenti di contrasto per la Risonanza Magnetica sono in via di sviluppo mediante le nano-bio-tecnologie, come composti di gadolinio

incapsulati in nanoparticelle (perfluorocarbone), composti di olmio in fullereni o nanoparticelle di ossidi ferrosi

- i punti quantici (*quantum dots*) di semiconduttori sono candidati estremamente promettenti per la bio-visualizzazione *in-vitro* ed *in-vivo* in quanto emettono radiazione di colore dipendente dalle loro dimensioni sotto sollecitazione ottica.

Un aspetto importante è rappresentato dalla possibilità di poter “marcare” e “tracciare” cellule con nanoparticelle.

Per quanto riguarda l'*implantologia*, la ricerca nel campo delle bio-nanotecnologie si concentra sull'uso di nanomateriali per migliorare la biocompatibilità (leghe di titanio), ottenere una migliore adesione fra cellule ed impianto, realizzare rivestimenti bio-attivi, diminuire la tossicità e l'infiammabilità, migliorare la sterilità (rivestimenti basati su ioni Au ed Ag), l'elasticità, la resistenza a corrosione e la vita media. Inoltre, si esplora la possibilità di nanostrutturare le superfici per promuovere l'adesione cellulare.

Uno dei settori più maturi è senz'altro rappresentato dall'applicazione dei nanomateriali alla *cosmetica*, come mostrato dall'elevato numero di brevetti depositati e di prodotti già sul mercato. I nanomateriali in via di sviluppo o già in produzione trovano impiego in dentifrici, creme per la pelle, creme per protezione solare (basate su nanoparticelle di ossido di zinco che assorbe la radiazione UV), profumi, gel, rossetti.

L'applicazione delle bio-nanotecnologie all'*ingegneria dei tessuti biologici* (*tissue engineering*) è invece ad uno stadio molto iniziale (ricerca di base) e potrebbe avere un impatto sulla ricostruzione di tessuti biologici mediante coltivazione delle cellule del paziente su *scaffolds* (supporti artificiali) costituiti da bio-materiali che favoriscono la proliferazione cellulare ed eventualmente sono riassorbiti (ad es. polimeri biodegradabili).

Nel settore delle *diagnostiche*, lo sviluppo delle bio-nanotecnologie sarà di supporto all'identificazione di campioni (ad esempio piccoli quantitativi di anticorpi nei fluidi corporei, DNA ecc.), alla validazione di nuovi medicinali, alla modellizzazione *in-vitro*. La *driving force* sarà rappresentata da tecnologie di analisi basate sulla miniaturizzazione (da *microarray* a *nanoarray*) e sul passaggio da MEMS a NEMS (vedi paragrafo II.5) anche grazie alle tecniche nano-litografiche. Ad esempio, il *Lab-on-a-Chip* (vedi Glossario) è un dispositivo miniaturizzato che impiega una rete di canali e pozzetti incisi su *chip* in vetro o polimerici per realizzare dei laboratori in miniatura.

L'impiego della pressione o di forze elettrocinetiche fa muovere piccoli volumi (pico o nanolitri) di fluidi (contenenti i campioni biologici da analizzare) attraverso i canali, in maniera controllata, per poi inviarli ai *microarray/nanoarray* di sensori.

Questa tecnologia consente velocità d'analisi, basso consumo di campioni e reagenti e riproducibilità elevata. Esistono già prodotti a livello industriale.

Per quanto concerne la *chirurgia*, i nanomateriali potrebbero essere utilizzati per la fabbricazione di utensili (ad es. bisturi) con proprietà meccaniche speciali e caratteristiche come biocompatibilità, sterilità, antitossicità, resistenza all'usura ecc.

Nel settore dell'*alimentazione*, sviluppi futuribili sono i cibi personalizzati basati su nanomateriali.

Infine, per quanto riguarda la *genomica* e la *proteomica* è al momento molto difficile individuare l'impatto dei nanomateriali in questi settori e tracciare una "roadmap" [11].

I fattori di successo e le barriere principali alle applicazioni industriali delle N&N nel settore del biomedicale e della salute sono riportati in Fig. II.4.3 e II.4.4 [19].

I principali fattori di successo e la maggiore barriera sono comuni (sia pure con pesi diversi) agli altri settori, ma in questo caso la seconda barriera per ordine di importanza è rappresentata dall'informazione sui risultati della ricerca (forse imputabile alla difficoltà di scambi di informazioni fra ricercatori che adoperano linguaggi molto diversi come chimici, fisici, biologi, medici).

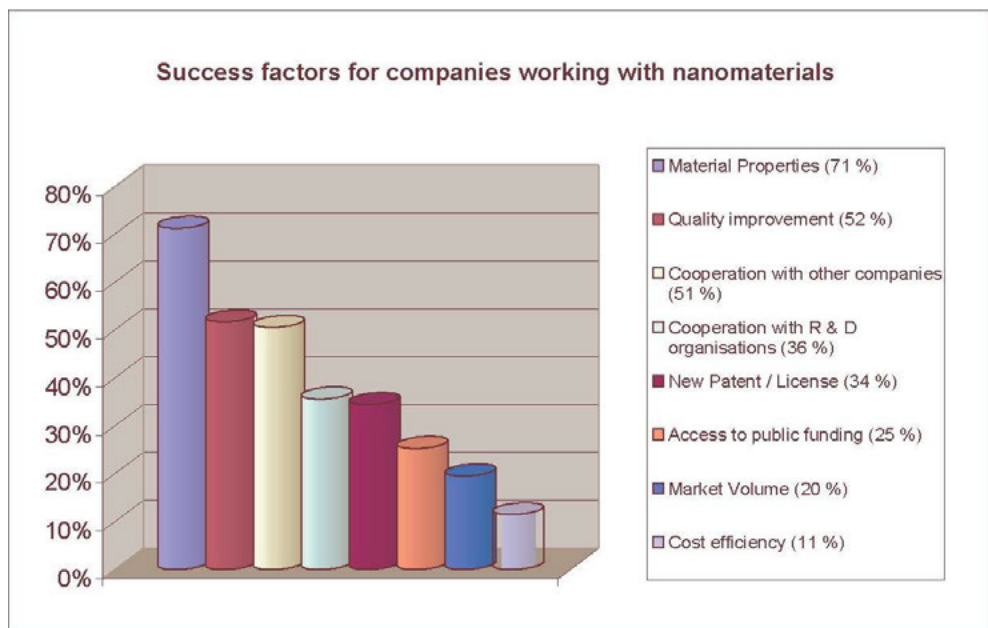


Fig. II.4.3 - Elementi di successo derivanti dall' uso di nanomateriali per le industrie operanti nel settore del biomedicale e della salute [19]

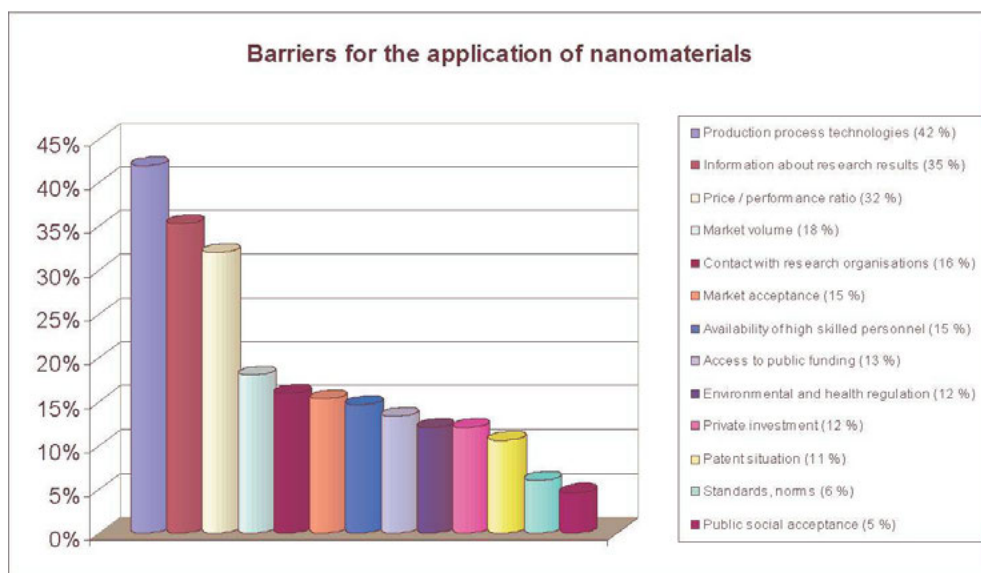


Fig. II.4.4 - Principali barriere per le applicazioni dei nanomateriali nel settore biomedicale e della salute [19]

Una barriera da non sottovalutare è costituita dall’ “Environmental and Health Regulation” che al momento è oggetto di acceso dibattito e riceve crescente attenzione da parte della Commissione Europea. In questo fattore rientrano i possibili rischi per la salute derivanti dall’impiego delle nanoparticelle (tossicità cellulare) che potrebbero prevalere sugli effetti terapeutici o rendere problematiche le applicazioni diagnostiche [4].

II.5 Le Nanoscienze e Nanotecnologie nelle tecnologie dell’informazione e delle comunicazioni

Nel Settore delle tecnologie dell’informazione e delle comunicazioni (ITC) è molto difficile operare una netta distinzione fra micro e nano-tecnologie. Ogni avanzamento nei sistemi (velocità, complessità, affidabilità, costo...) è infatti strettamente connesso ai progressi nei componenti (prevalentemente nei componenti elettronici) in cui è arduo distinguere fra miniaturizzazione a livello micro e nano. Per consistenza interna, in accordo con i documenti di riferimento [13, 14] definiremo nanotecnologie per le ITC quelle in cui almeno uno stadio di lavorazione (*processing step*) viene eseguito per ottenere una geometria laterale di dimensione inferiore ai 100 nm (il termine “geometria laterale” è da intendersi ben distinto da spessore, in quanto film sottili di spessore inferiore al micron sono stati ottenuti più di dieci anni fa).

Gli sviluppi più interessanti sono previsti nei seguenti campi:

- materiali per nano-fotonica e nano-elettronica
- elettronica molecolare ibrida
- strutture mono-dimensionali come nano-fili e nano-tubi
- sviluppo di funzioni riproducibili e composizione di circuiti mediante un approccio a “singola molecola”
- sviluppo di “intelligenze ambientali” tramite l’impiego di un enorme numero di sensori capaci di fornire dati locali da trattare con *software* sofisticati.

In generale, è ben noto che gli avanzamenti nel settore delle ITC sono correlati alla riduzione delle dimensioni (*shrinkage*) nella circuiteria elettronica. La crescita esponenziale nella complessità dei circuiti è nota come Legge di Moore la quale, basandosi su argomenti di tipo economico e non strettamente scientifici, afferma che *il numero di prestazioni elementari per chip raddoppia ogni due anni* e conseguentemente diminuiscono i costi connessi alla realizzazione di funzioni di tipo digitale come ad esempio l’immagazzinamento di un bit di informazione.

D’altro canto, tecnologie non-digitali come radio-circuiti, MEMS (Micro-Electro-Mechanical Systems) ecc. evolveranno lungo direzioni diverse da quelle previste dalla Legge di Moore (nel dominio chiamato *More than Moore*) in quanto la dimensionalità non è altrettanto critica per lo sviluppo delle loro funzionalità (Fig. II.5.1).

La *litografia ottica* ha consentito la crescente miniaturizzazione nell’industria dei semiconduttori e nel futuro prossimo il *trend* previsto dalla Legge di Moore verrà rispettato grazie all’estensione delle tecniche litografiche nell’estremo ultravioletto.

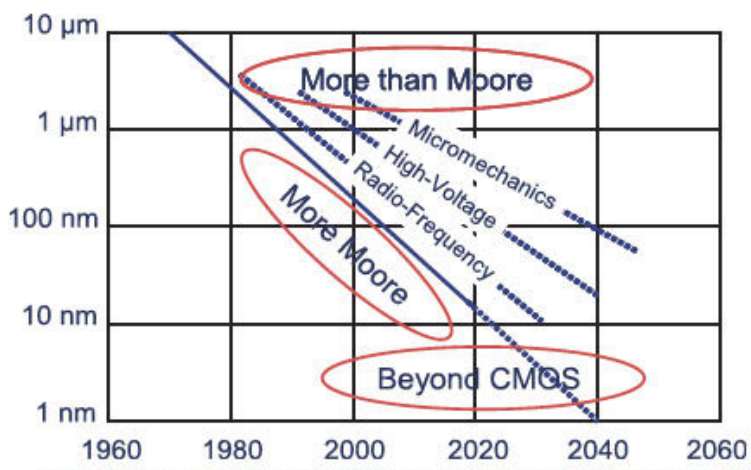


Fig. II.5.1 - Wafer Technology Roadmap
(la linea solida rappresenta la Legge di Moore) [14]

Quando però si estrapola la legge di Moore (linea solida in Fig. II.5.1) oltre il 2020 si arriva ad un punto in cui i circuiti digitali del tipo transistor e CMOS avranno raggiunto i limiti fisici di *skrinkage* e sarà necessario entrare nel dominio “beyond CMOS”. Una delle limitazioni fondamentali deriva dall’aumento nel consumo di potenza elettrica causato dall’aumento della resistenza delle interconnessioni man mano che diminuiscono le dimensioni e dalla difficoltà di dissipare il calore.

Le alternative nel dominio “beyond CMOS” devono essere esplorate in largo anticipo per consentire l’implementazione a livello industriale quando si sarà pervenuti al limite minimo delle dimensioni litografiche. Nuovi fenomeni come la conduzione attraverso nano-fili metallici e nanotubi di carbonio per realizzare interconnessioni, i *transistor* ad elettrone-singolo ecc. sono già oggetto di studio e cadono nel dominio delle nanotecnologie (Fig. II.5.2).

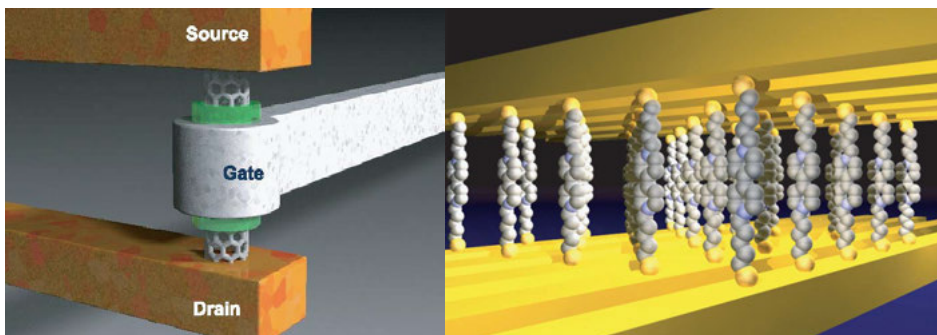


Fig. II.5.2 - A sinistra: schema di transistor a nanotubi. A destra: nanofili (da ENIAC)

Innumerevoli opportunità sono offerte dalle nanotecnologie nel dominio “More than Moore” in cui sensori ed attuatori giocano un ruolo fondamentale in quanto si pongono all’interfaccia fra sistemi elettronici e utente.

Per quanto riguarda i *sensori*, l’uso delle nanotecnologie può consistere nell’impiego di nanoparticelle o materiali nanostrutturati per lo strato attivo di un sensore convenzionale (sensori ibridi) o nella fabbricazione di veri e propri nano-sensori (soppiantando la micro-sensoristica). Particolarmente interessanti dal punto di vista commerciale sono i sensori di gas, a cui le nanotecnologie dovrebbero conferire maggiore selettività, stabilità e sensibilità (grazie all’elevato rapporto superficie-volume delle nanoparticelle e/o alla funzionalizzazione superficiale). Numerose industrie hanno già cominciato a commercializzare nano-sensori, ma l’elemento chiave per una commercializzazione più diffusa è l’aumento del rapporto fra il beneficio apportato dalle nanotecnologie e il costo legato alla loro utilizzazione (rispetto ai microsensori).

Con il termine NEMS (Nano Electro Mechanical System) si indica una nuova generazione di MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) costituita da nanosistemi bio-ispirati (come il motore molecolare) o da microsistemi che includono parti nanostrutturate. Attualmente, dal punto di vista tecnologico, ci si trova in una fase in cui i singoli componenti devono essere assemblati singolarmente, con grossi limiti alla realizzazione di sistemi di elevata complessità. L'obiettivo a più breve termine riguarda l'integrazione delle tecniche mature di tipo *top-down* con le tecniche *bottom-up*, ancora in fase di evoluzione per giungere ad una convergenza verso nuovi metodi ibridi di *manufacturing* come mostrato in Fig. II.5.3.

Ad esempio presso il Centro Ricerche FIAT vengono realizzati modulatori MEMS combinando tecniche classiche di microlitografia con tecniche altamente innovative di autoassemblaggio, tipiche delle nano-tecnologie.

Nuovi scenari sono aperti dalla combinazione di sensori, attuatori, sistemi di calcolo, di *processing* e di comunicazione per realizzare "l'intelligenza artificiale". In tutti questi campi le nanotecnologie sembrano offrire nuove possibilità [14]. Nel campo delle comunicazioni, particolare attenzione è rivolta alla *fotonica*, la tecnologia che studia il modo di controllare la propagazione dei singoli fotoni per arrivare a trasmettere informazioni mediante segnali luminosi, in modo da aumentare la velocità di trasferimento delle informazioni rispetto ai sistemi basati su segnali elettrici. In particolare, la fotonica integrata su silicio è una tecnica di enormi potenzialità in quanto consentirebbe l'integrazione delle funzioni ottiche con la tecnologia CMOS che attualmente domina la microelettronica.

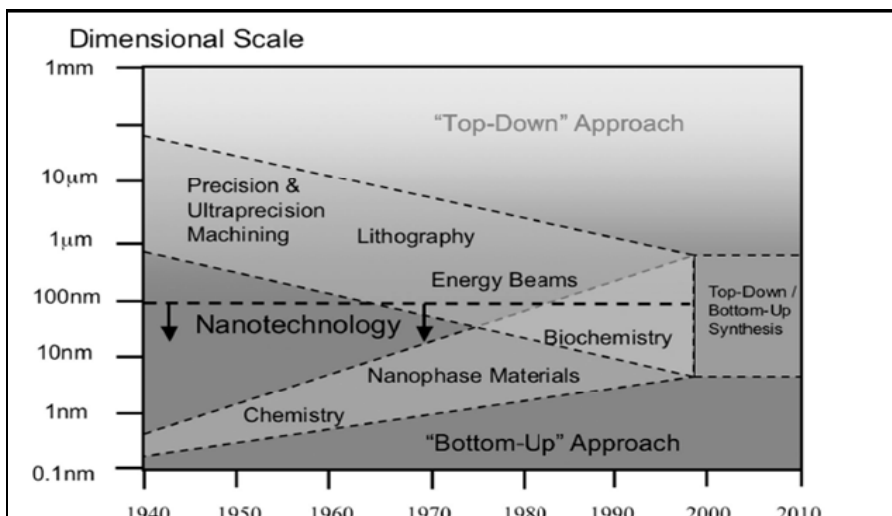


Fig. II.5.3 - Sviluppo delle tecnologie di produzione di nano-sistemi

Sono stati realizzati componenti come modulatori ottici, interconnessioni, interruttori ecc. integrabili su silicio, ma il problema principale da risolvere è legato alla mancanza di un'efficiente sorgente luminosa basata sul silicio. Recentemente enormi sforzi sono stati concentrati sul tentativo di utilizzare le nanotecnologie per convertire il silicio in un buon emettitore di luce, ma non si è ancora giunti ad una metodologia di tipo industriale per la fabbricazione di dispositivi tipo CMOS che siano otticamente attivi [15]. Questo campo di ricerca è molto attivo sia in Europa che in USA e in Corea.

Tutte le più grandi industrie nel campo dell'ITC sono attive nello sviluppo delle nanotecnologie (ad esempio: Hewlett Packard, IBM, Infineon, STM, Philips, Nokia, Pirelli ecc.). La principale barriera da superare per arrivare alle applicazioni industriali delle nanotecnologie in questo settore è rappresentata dall'elevato livello di investimenti richiesto. A livello strategico vengono quindi considerate molto importanti le collaborazioni fra Università, Enti di Ricerca ed Industrie per sviluppare una *visione* a lungo-termine [14] ed aumentare il *rate* di successo delle innovazioni.

III. ANALISI DEGLI INVESTIMENTI E DEL MERCATO PER LE NANOSCIENZE E NANOTECNOLOGIE A LIVELLO INTERNAZIONALE

Nel gennaio 2005 gli investimenti per la R&S nel settore delle N&N erano stimati attorno ai 7 miliardi di euro all'anno (più della metà provenienti da fondi pubblici) distribuiti come indicato in Fig. III.1 [2]. Nel 2006 circa 1500 industrie hanno dichiarato il loro coinvolgimento in attività di R&S nelle N&N, di queste l'80% sono rappresentate da start-up, di cui più della metà negli USA [2]. La distribuzione a livello mondiale degli investimenti industriali (circa 3 miliardi di euro all'anno nel 2005) è mostrata in Fig. III.2.

Nel quinquennio 2000-2005 il Governo Federale degli USA ha investito più di 4 miliardi di \$ US nelle nanotecnologie e per il 2007 ha richiesto 1,3 miliardi di \$ US, circa il 21% in più del 2006.

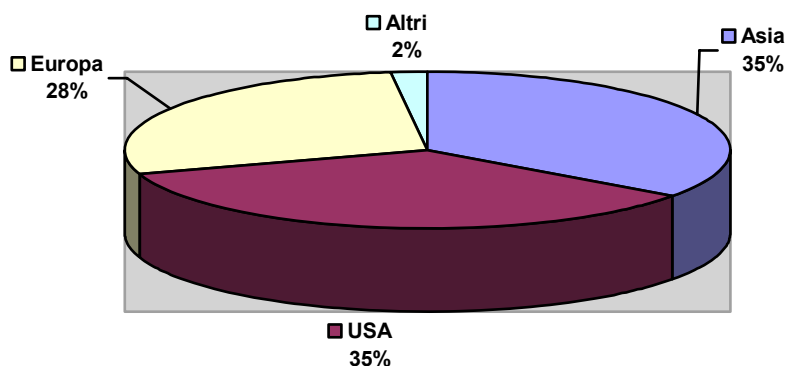


Fig. III.1 - Distribuzione (%) degli investimenti (pubblici+privati) a livello mondiale nelle N&N nel 2005 [2]

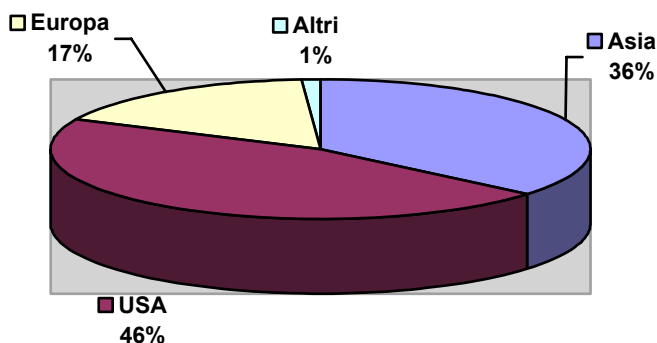
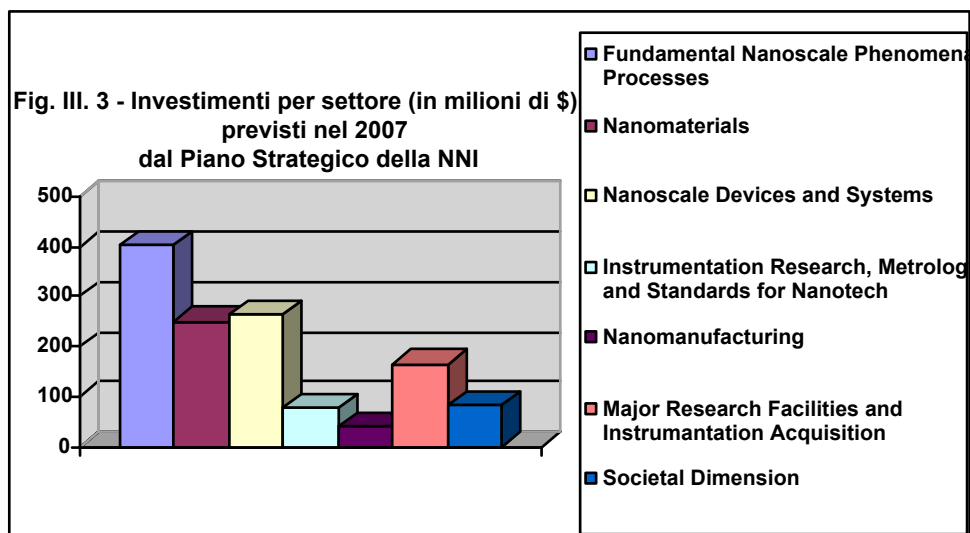


Fig. III.2 - Distribuzione (%) degli investimenti industriali a livello mondiale nelle N&N nel 2005 [2]



Questo aumento riflette il forte supporto dato dal Governo USA al programma NNI (National Nanotechnology Initiative) basato sulla convinzione che questo programma abbia *“le potenzialità per espandere le conoscenze, rafforzare l’economia americana, essere di supporto alla sicurezza nazionale e privata, migliorare la qualità della vita per tutti i cittadini”* (citazione da [7] pag. ii).

La distribuzione per settori (chiamati Program Component Areas-PCA) che è stata stabilita nel piano strategico della NNI per il 2007 [7] è riportata in Fig. III.3.

Dalla distribuzione dei fondi fra le diverse componenti tematiche è evidente la grandissima attenzione posta nella NNI *all’avanzamento delle frontiere di conoscenza* dei fenomeni e dei processi alla nanoscala come pre-requisito per raggiungere il controllo della materia alla nanoscala e come fondamento per l’innovazione in tutte le aree tecnologiche. Le raccomandazioni strategiche riguardano il *Technology Transfer*, l’attenzione alle implicazioni sulla salute e sull’ambiente delle N&N, l’istruzione ed il *training* in questo campo, l’analisi delle implicazioni etiche, legali ed economiche delle nanotecnologie e l’informazione del pubblico (Societal Implications) [7]. Gli USA sono i primi per numero di *start-up*, pubblicazioni e brevetti nel campo delle N&N [2].

In *Giappone* la ricerca è focalizzata prevalentemente sui nanomateriali e nel 2004 il finanziamento pubblico (Ministero dell’Industria e Ministero dell’Educazione) si attestava a circa 750 milioni di euro [20] contro i 630 milioni di euro del 2003 [2]. Per quanto riguarda il capitale pubblico, nel 2005 risultava [2] che circa 60 industrie giapponesi investivano in totale annualmente 170 milioni di euro nelle N&N. La Mitsui ha deciso di investire 700 milioni di euro nelle N&N nei prossimi anni.

Ancora in Asia, a *Taiwan* si pianifica di investire nelle nanotecnologie circa 600 milioni di euro nel 2005-2008, con 800 industrie coinvolte, prevalentemente nel settore della nanoelettronica. Le proiezioni indicano un fatturato di 25 miliardi di euro in nuovi prodotti (derivanti da N&N) nel 2012 [2].

La *Corea del Sud* è uno dei primi paesi in cui sono stati commercializzati con successo prodotti derivanti dalle N&N (la Samsung ha lanciato sul mercato nel 2002 i suoi Flash Memory Chips con 90 componenti sulla nanoscala). Il mercato nazionale è stimato essere di circa 2 miliardi di euro. A fronte di questi risultati, è stato lanciato un programma di sviluppo nelle N&N con investimenti di circa 168 milioni di euro nei nanomateriali, nanocompositi e bionanotecnologie [2].

Secondo dati pubblicati nel 2005 a Beijing (e riportati in [2]) la *Cina* è uno dei paesi leader in termini di ricerca e innovazione tecnologica nel campo delle N&N, con un mercato interno di prodotti derivanti da N&N stimato a circa 4.5 miliardi di euro che dovrebbe arrivare a 27 miliardi di euro nel 2010.

In *Australia* nel 2005 c'erano circa 30 industrie coinvolte nelle N&N (e questo numero continua a crescere ad un ritmo elevato) [2]. Gli investimenti complessivi (pubblico+privato) ammontano a circa 60 milioni di euro all'anno e riguardano i settori dei nuovi materiali, delle bio-nanotecnologie e delle applicazioni medicali.

Un grafico significativo che riporta la suddivisione fra capitale pubblico e privato a livello mondiale nel 2004 è riportato in Fig. III.4 (da [20]).

Da questo grafico risulta che *in Europa il rapporto fra investimenti pubblici e privati è ancora inferiore rispetto agli Stati Uniti ed al Giappone.*

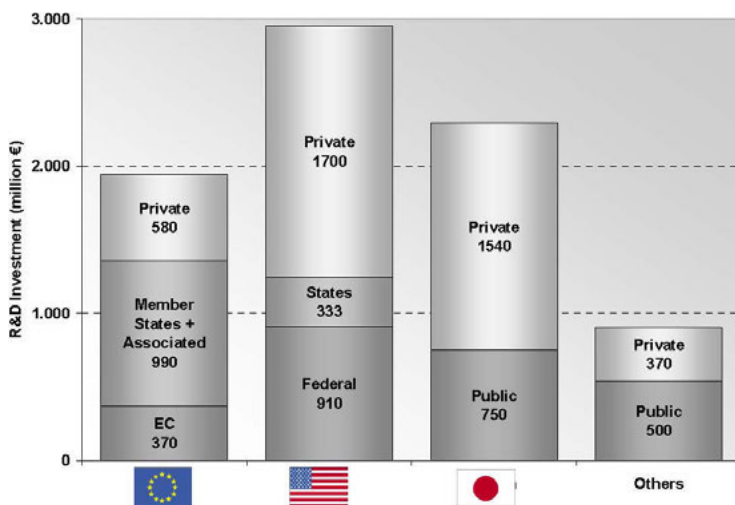


Fig. III.4 - Investimenti pubblici e privati nelle N&N (da [20])

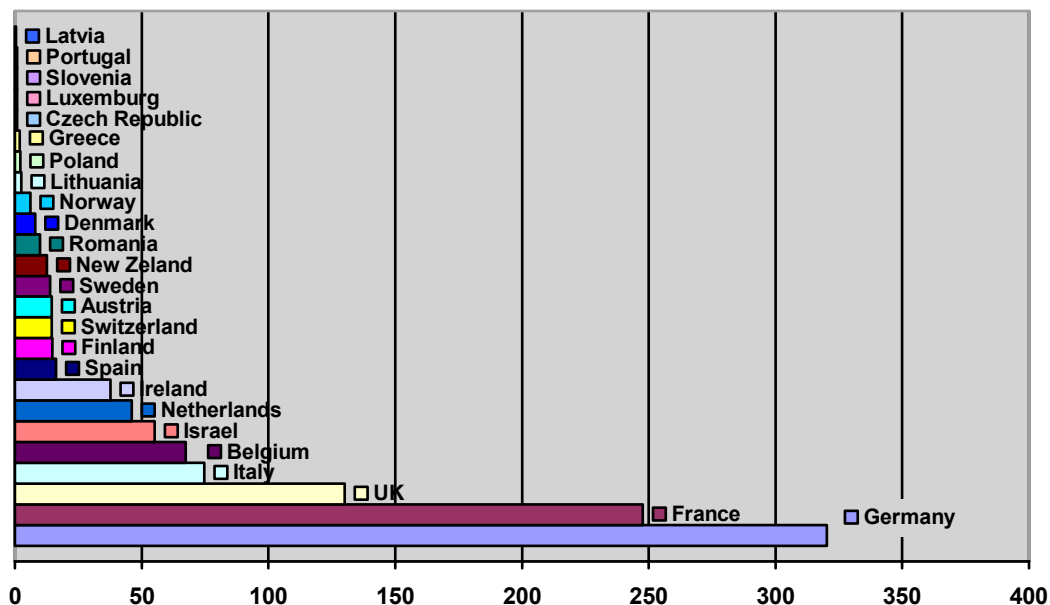


Fig. III.5 - Finanziamento privato nei Paesi europei (milioni di euro) nel 2004 [20]

Il livello di finanziamento pubblico in Europa è competitivo rispetto ad USA e Giappone, ma l'industria rimane indietro. Esaminiamo più in dettaglio quindi la situazione in Europa per arrivare poi ad analizzare lo scenario italiano.

In Fig. III.5 ed in Fig. III.6 sono riportati gli investimenti privati e pubblici nel 2004 nei paesi europei (Stati membri UE e Paesi Associati) [20].

A fronte quindi di un finanziamento con capitale privato insoddisfacente, la Commissione Europea ha messo a punto una Strategia ed un Piano di Azione per rafforzare la R&S nel settore delle N&N in Europa nell'ambito del VII Programma Quadro ed ha stabilito di raddoppiare lo stanziamento del bilancio rispetto al VI Programma Quadro [1,2]. In particolare, viene proposto un sostegno specifico per la ricerca nel settore della nanoelettronica per incentivare ricerche utili per l'industria e gettare le basi per l'elettronica della prossima generazione. La Commissione intende anche rafforzare il sostegno ad attività di R&S volte a valutare l'impatto di entità artificiali su scala nanometrica (come le nanoparticelle) sulla salute umana e sull'ambiente.

Infine, vengono ritenuti settori chiavi da potenziare la nanomedicina, la chimica sostenibile e lo spazio. A livello di innovazione industriale, la Commissione intende:

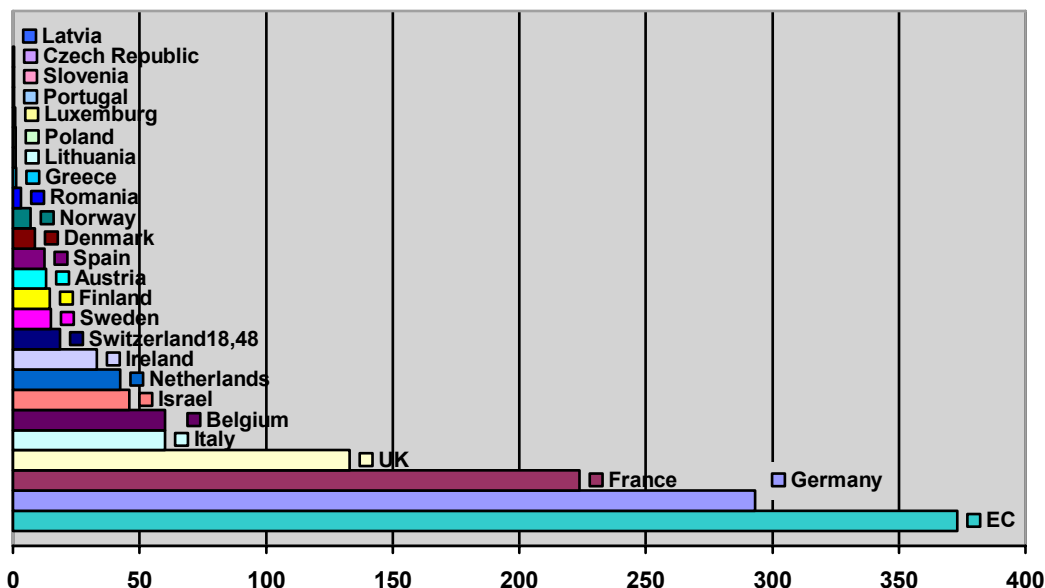


Fig. III.6 - Finanziamento pubblico nei Paesi europei (milioni di euro) nel 2004

- favorire la valorizzazione industriale della R&S nel settore delle N&N agevolando gli scambi fra industrie ed Enti di Ricerca/Università
- promuovere la partecipazione industriale ai Progetti Comunitari e favorire la trasformazione di industrie tradizionali, nonché la crescita di *start-up* e PMI
- sostenere l'istituzione di un sistema di monitoraggio dei brevetti nel settore delle N&N.

La ricerca nel campo delle nanotecnologie trova sostegno prevalentemente nel Tema 4: *Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and new Production Technologies (NMP)*, che è basato sulle linee strategiche illustrate precedentemente [1,2]. Progetti di ricerca facenti riferimento alle Nanotecnologie possono trovarsi anche in altre aree tematiche, come ad esempio *Health, ICT, Energy, Environment e Transports*, dove le nanotecnologie risultano essere una componente essenziale anche se non prioritaria.

Per il Tema 4 la Commissione Europea ha previsto un finanziamento complessivo di 3.500 milioni di euro suddivisi come indicato in Fig. III.7.

Il budget del 2007 (540 milioni di euro) dovrebbe essere distribuito come indicato in Fig. III.8.

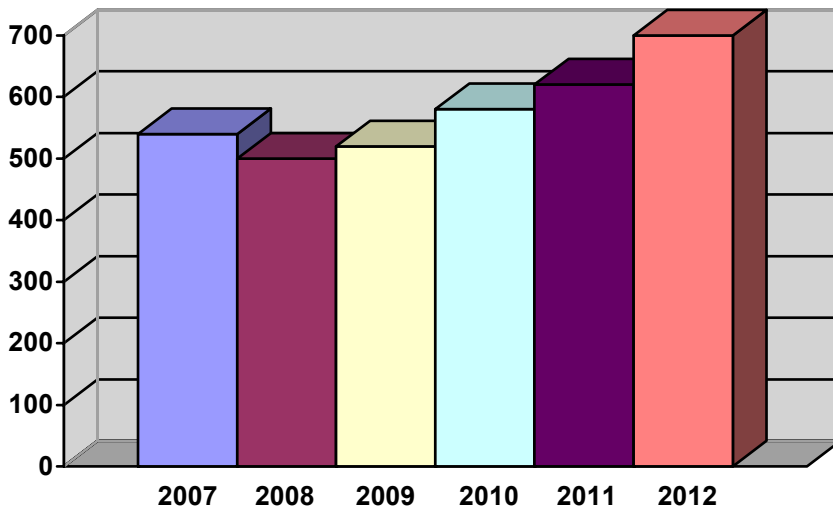


Fig. III.7 - Stanziamento della Commissione Europea per il Tema 4 (Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and new Production Technologies) nel VII Programma Quadro (in milioni di euro)

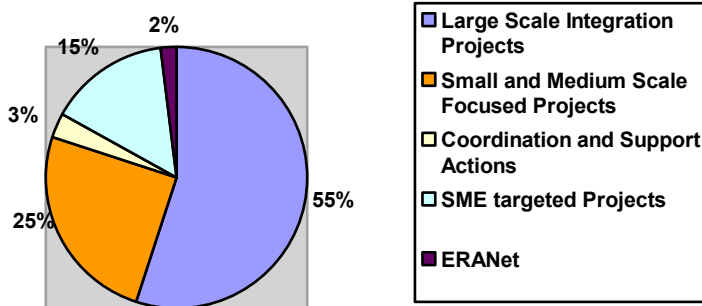


Fig. III.8 - Suddivisione del budget 2007 per il Tema 4 (Nanosciences, Nanotechnologies, Materials and new Production Technologies)

Il *focus* del VII Programma Quadro è quello di sviluppare in Europa una economia della conoscenza.

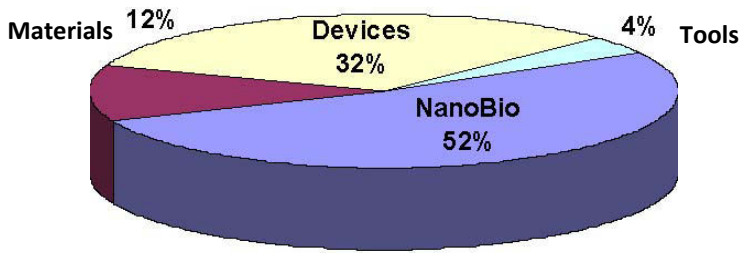


Fig. III.9 - Venture Capital Funding nelle nanotecnologie suddiviso per applicazione nel 2003 [21]

Un'indagine condotta dal Woodrow Wilson International Center [23] ha stabilito che sono attualmente presenti sul mercato circa *300 prodotti basati sulle nanotecnologie*. Il mercato legato a questi prodotti, che vengono impiegati in una grande varietà di settori, è stato stimato nel 2005 essere pari a circa 32 miliardi di dollari. Le prospettive di crescita sono però enormi.

La maggior parte degli analisti sono convinti che entro il 2015 i servizi, i prodotti ed i materiali basati sulle N&N saranno capaci di generare un mercato globale di centinaia di miliardi di euro per anno a patto che *l'eccellenza scientifica si traduca in prodotti, servizi e processi commerciabili*.

Quali aree tecnologiche sono già attraenti per gli investitori? In Fig. III.9 è mostrata la suddivisione a livello mondiale per aree tecnologiche del *Venture Capital funding* nel 2003 [21] da cui si evince che le nano-biotecnologie risultavano il mercato più attraente per il Venture Capital, seguite dai nanodispositivi, mentre nanomateriali e *nanotool* giocano un ruolo marginale. Attualmente le proporzioni stanno mutando, ma le nano-biotecnologie continuano a dominare.

Il valore globale del Venture Capital è passato da 63 milioni di dollari nel 1999 a più di 400 milioni di dollari nel 2002.

Una interessante analisi dell'evoluzione temporale degli investimenti del Venture Capital nelle nanotecnologie è mostrata nella pagina successiva in Fig. III.10, da cui si evince un'impennata negli investimenti fra il 2001 ed il 2002, seguita da una stagnazione ed una moderata ripresa negli anni successivi.

La fase di rallentamento nel Venture Capital Funding dopo il 2002 può essere spiegata dalla preoccupazione di alcuni investitori per il dibattito sorto intorno al rischio ed ai pericoli che potrebbero essere apportati alla salute umana ed all'ambiente dalle nanotecnologie, come ad esempio un'eventuale tossicità delle nanoparticelle.

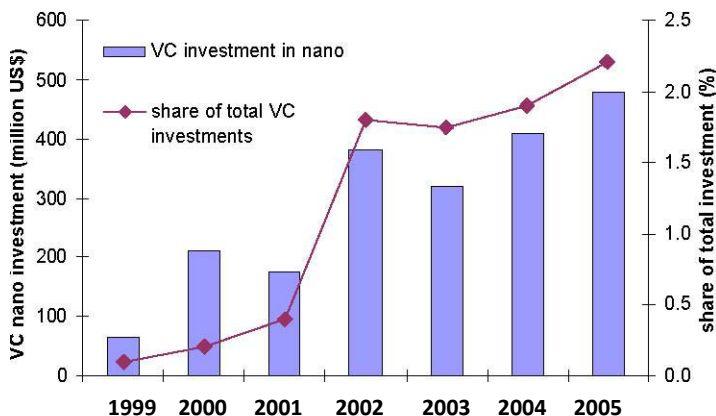


Fig. III.10 - Venture Capital Funding a livello mondiale nelle nanotecnologie, in valore assoluto e come share (da [21])

D'altro canto alcuni esperti ritengono che un investimento massivo nel nano potrebbe portare a prodotti di cui la società non ha bisogno o ad una saturazione del mercato.

Presunti fattori di rischio e saturazione del mercato potrebbero portare ad un'esplosione della bolla speculativa [21].

La domanda ovvia è: c'è un numero sufficiente di imprese che possano assorbire più di 500 milioni di dollari/anno di Venture Capital? La creazione di imprese è un indicatore importante per lo sviluppo ed il significato economico di una nuova tecnologia. Le nuove imprese sono generalmente *start-up* che sorgono per sfruttare un brevetto e traggono i finanziamenti iniziali dai Venture Capital.

Queste nuove imprese e le PMI sono in genere la maggiore sorgente di nuovi posti di lavoro in un determinato settore. In aggiunta negli ultimi anni alcune industrie ben consolidate (fondate da molti anni o decenni) hanno allargato il loro *portfolio* alle nanotecnologie in modo da mantenersi competitive (ad es. Bayer, BASF, Carl Zeiss, Agfa-Gevaert, General Electric, Philips ecc.) [21]. Solo poche delle industrie operanti nelle N&N sono state create nei primi 8 decenni del XX secolo (circa 10 per decennio), mentre il numero maggiore è sorto attorno alla metà degli anni 90, come mostrato in Fig. III.11.

La maggior parte è situata negli USA, seguita da Europa ed Asia. I dati dopo il 2001 non sono definitivi (benché siano tratti da un'analisi effettuata nel 2006 [21]) ed è noto che c'è ancora una tendenza alla crescita.

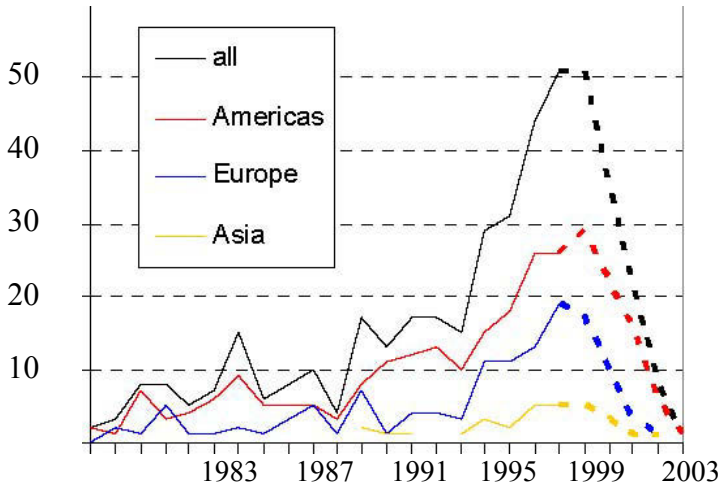


Fig. III.11 - Numero di industrie coinvolte nelle nanotecnologie per anno di creazione nel periodo 1981-2005 (dal 2001 in poi i dati non sono completi) [21]

In quali settori operano queste imprese? La Fig. III.12 mostra i risultati di un *survey* su 357 imprese riportato in [21] da cui risulta che i settori in cui è coinvolto il maggior numero di imprese sono i nanomateriali e le nanobioteconologie. Ci sono differenze significative nella distribuzione fra i vari settori da paese a paese.

Per quanto riguarda i 4 attori principali, possiamo notare che gli USA sono molto vicini alla distribuzione riportata in Fig. III.12, mentre la Germania è più forte nei *nanotools*, la Gran Bretagna nelle nanobioteconologie ed il Giappone ugualmente forte in nanomateriali e *nanotools*, al di sopra della media nei *nanodevices* e molto debole nelle nanobioteconologie.

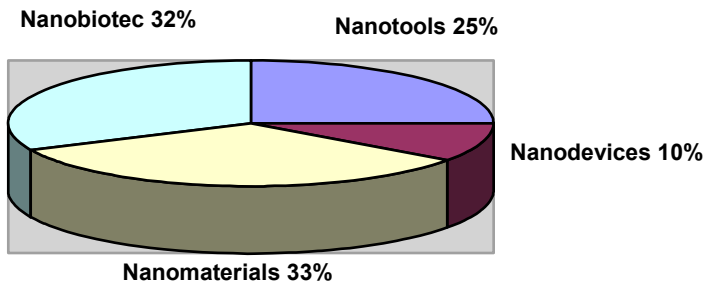


Fig. III.12 - Distribuzione fra i vari settori applicativi delle imprese coinvolte nelle N&N a livello mondiale nel 2003 [21]

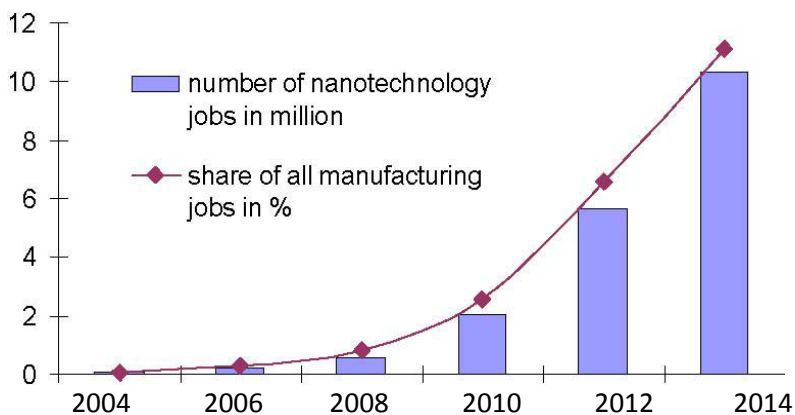


Fig. III.13 - Numero di posti di lavoro nelle nanotecnologie in valore assoluto (in milioni) e come share (in percentuale) di tutti i posti di lavoro nel manifatturiero [21]

La Fig. III.13 mostra invece una stima del numero di posti di lavoro attuale nelle nanotecnologie ed una proiezione fino al 2014, assieme allo *share* di tutti i posti di lavoro nel manifatturiero [21].

Un'analisi delle prospettive di crescita del mercato per le nanotecnologie è resa complicata dal fatto che ci si aspetta sia un miglioramento difficilmente quantificabile apportato dalle nanotecnologie ad un'ampia varietà di prodotti sia la creazione di prodotti del tutto nuovi. La maggior parte delle previsioni di mercato ha come limite temporale il 2014-2015 e prevede *un sostanziale aumento del mercato a partire dal 2010*, ma i volumi di mercato previsti sono molto diversi, e si va dai 500 milioni di dollari US delle stime più pessimistiche ai 2600 milioni di dollari US delle stime più ottimistiche [21].

Notevoli divergenze si trovano anche nelle *prospettive di crescita dei diversi segmenti di mercato*. In allegato si riporta una tabella presa da [21] e ricavata a partire da diversi studi. Il modello a tre fasi sviluppato dalla Lux Research nel 2004 sembra essere uno dei più accreditati e prevede che, dopo una prima fase in cui le nanotecnologie hanno contribuito allo sviluppo di prodotti high-tech (fino al 2004), si passi ad una seconda fase che porterà ad innovazioni derivanti dall'uso di nanotecnologie, prevalentemente in nanoelettronica (fino al 2009).

L'ultima fase (2010-2014) vedrà imporsi le nanotecnologie nella fabbricazione di prodotti per la salute, entrando prepotentemente nel settore *farmaceutico e bio-medicale*. I nanomateriali intesi come elementi di base perderanno a tale data la loro importanza. La Lux Research stima nel 2014 un *market share* dei prodotti basati sulle nanotecnologie pari al 4% di tutti i prodotti [21].

Nessuno degli scenari ipotizzati dagli analisti tiene però conto di un elemento che si è dimostrato critico nel recente passato (vedi OGM - Organismi Geneticamente Modificati) e cioè l'accettazione popolare delle nanotecnologie. L'esperienza mostra che le attese e le preoccupazioni dei cittadini, come pure la loro percezione dei rischi e dei benefici, possono decidere il successo o il fallimento dell'impatto di nuove tecnologie sul mercato.

Questi aspetti legati all'accettazione di nuove tecnologie da parte delle culture locali possono avere anche un'influenza sulla distribuzione globale ed i ritorni economici dei prodotti basati sulle nanotecnologie. Infatti, alcune parti del mondo sono o possono essere più riluttanti di altre ad accettare i rischi connessi alle nanotecnologie.

Indipendentemente però dagli aspetti legati all'accettazione delle nanotecnologie da parte della popolazione, la Lux Research [21] ritiene che nel periodo 2004-2014 *le regioni in cui si avrà il massimo sviluppo per il mercato delle nanotecnologie saranno Asia e regione del Pacifico, seguite da USA ed Europa* (a livelli simili). Mentre l'Europa avrà un aumento piccolo ma continuo del suo *share*, gli USA aumenteranno il loro *share* solo dopo il 2008 quando diminuirà quello dell'Asia e regione del Pacifico.

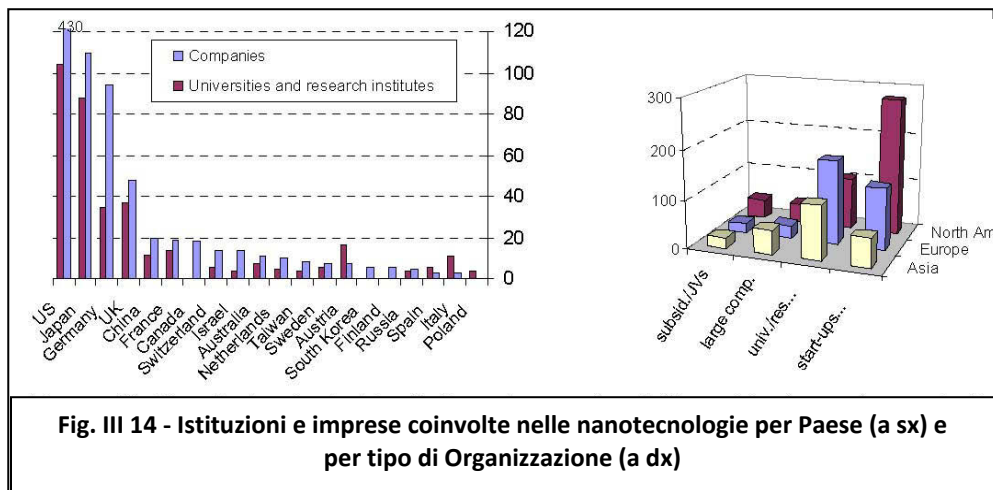
Ciò si spiega in base al fatto che nel futuro prossimo il mercato dei prodotti basati sulle nanotecnologie sarà dominato dalla nano-elettronica e in parte dai veicoli (in cui sono fortissime le regioni asiatiche), mentre successivamente (dopo il 2008-2009) prenderà slancio il nano-bio-medicale in cui primeggiano le industrie americane.

Le imprese industriali non sono gli unici attori sulla scena delle nanotecnologie. C'è infatti un numero elevato di organizzazioni che fanno ricerca o addirittura producono prototipi di prodotti nelle N&N che sicuramente influenzeranno con le loro attività lo sviluppo in questo campo.

In Fig. III.14 è riportata un'analisi per Paese e per tipologia di organizzazione basata su un data-set di 1100 organizzazioni, di cui 460 piccole e medie imprese (PMI), 390 Istituti di Ricerca, 120 industrie e 80 *joint ventures*.

Appare evidente che gli USA hanno lo *share* maggiore di *start-up* e PMI, mentre Università e Centri di Ricerca hanno un peso maggiore in Europa e nei Paesi asiatici. All'interno dell'Europa, però, la situazione è molto variegata e si va da paesi come la Germania in cui le industrie superano i Centri di Ricerca/Università all'Italia in cui la situazione è pesantemente invertita.

Dai dati riportati in Fig. III.14 si può quindi evincere che gli USA sono i "creatori" attuali e potenziali del maggior numero di posti di lavoro nelle nanotecnologie. Sotto questo aspetto, la Germania (a livello inferiore) ed il Giappone (a livello più elevato) sono i maggiori concorrenti degli USA.



Gli indicatori più significativi dell'eccellenza scientifica (alla base dello sviluppo tecnologico) sono le *pubblicazioni scientifiche* "pesate" con l'indice di citazione, che riflette la qualità del lavoro e l'impatto sulla comunità scientifica. I *top-ten* per numero di pubblicazioni sono guidati dagli USA, seguiti da Giappone e Cina.

L'Italia si attesta al VII posto (Fig. III.15) [21]. Se il numero assoluto di pubblicazioni è corretto per il *citation index*, emergono la Svizzera e l'Olanda, con 10,4 e 9,27 citazioni per articolo, seguite dagli USA (9,22) e dal Canada (7,57), mentre l'Italia scende al XVII posto (con 4,79 citazioni per articolo). Russia, Cina e Giappone sono in fondo alla lista, probabilmente perché per problemi linguistici e culturali pubblicano meno sui giornali in lingua inglese con elevato *impact factor* come *Nature* e *Science*.

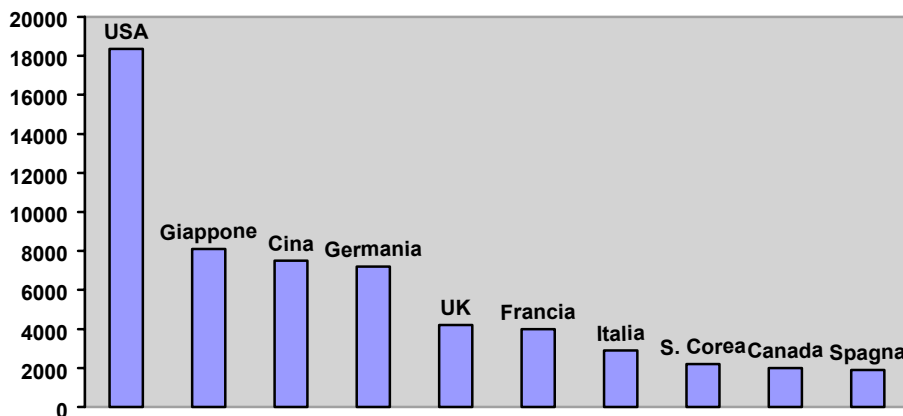


Fig. III.15 - Pubblicazioni scientifiche nelle N&N per Paese nel periodo 1999-2004
(da [21])

Complessivamente, l'Europa è leader nel numero di pubblicazioni scientifiche nelle N&N. È ben noto però che l'eccellenza scientifica non si trasforma automaticamente in successo economico. Il cosiddetto "Paradosso Europeo" si riferisce proprio alla forza scientifica europea che fa da contrappeso alla sua debolezza nelle applicazioni tecnologiche e quindi nel successo economico.

Se le pubblicazioni sono un indicatore della "forza" scientifica, il numero di brevetti è sicuramente un indicatore di eccellenza tecnologica, in quanto riflette l'abilità di trasferire i risultati scientifici in applicazioni tecnologiche. Esaminiamo quindi in Fig. III.16, l'evoluzione dello *share* del numero totale di brevetti nelle nanotecnologie fra il 1998 ed il 2003 nelle principali regioni: *Europa* (principalmente Germania, Gran Bretagna, Francia ed Olanda), *Asia* (principalmente Giappone e Corea del Sud) e *America* (principalmente USA e Canada).

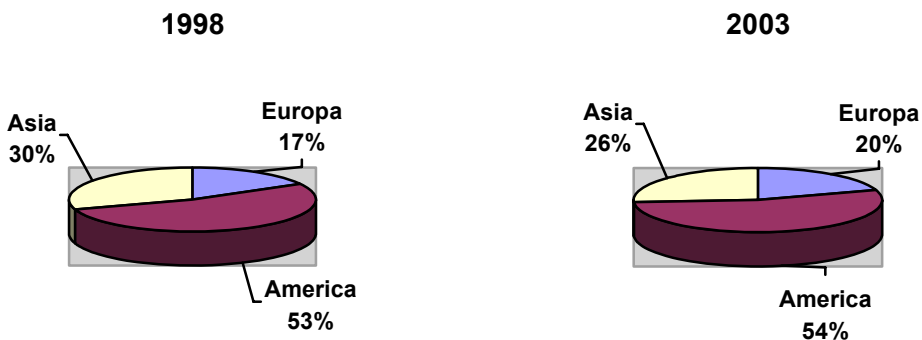


Fig. III.16 - Share del numero totale di brevetti nelle nanotecnologie nelle tre principali aree geografiche nel 1998 e nel 2003. L'andamento dei valori assoluti totali è riportato nella successiva Fig. III.17 (dati ricavati da [21])

L'America è di gran lunga la regione più attiva per registrazione di brevetti nelle nanotecnologie, anche se il suo *share* si abbassa se si considera la regione di origine degli inventori (a quanto pare molti inventori di origine asiatica lavorano per imprese americane). L'America detiene la leadership dei brevetti in tutti i settori delle nanotecnologie, il Giappone è secondo in tutti i settori ad eccezione delle nanobiotecnologie in cui è superato dalla Germania. Il miglior posizionamento dell'Italia nel 2003 è al VI posto nelle nanobiotecnologie [21].

Per completezza, in Fig. III.17 è riportato l'andamento nel numero totale di brevetti nelle N&N a livello mondiale fra il 1995 ed il 2003 e lo *share* nel 2003 fra i diversi settori applicativi.

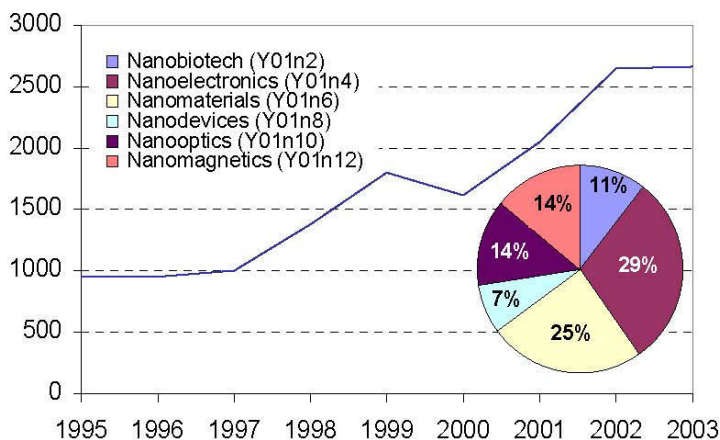


Fig. III. 17 - Evoluzione del numero totale di brevetti nelle N&N a livello mondiale nel periodo 1995-2003. Nell'inserto: distribuzione del numero di brevetti per settore applicativo nel 2003 [21]

Da un'analisi dei dati riportati in Fig. III.17 emerge che nel 2003 il settore con il maggior numero di brevetti era quello della nanoelettronica, seguito dai nanomateriali. Il tasso di crescita nel numero di brevetti riguardanti la nanoelettronica ed i nanomateriali è però rallentato fra il 1999 ed il 2003, mentre nello stesso periodo è significativamente aumentato quello delle biotecnologie e della nano-ottica [21].

Conclusioni

Le prospettive di mercato per i prodotti derivanti dalle nanotecnologie appaiono brillanti, sia pure con un certo scarto nei volumi di mercato predetti dai vari analisti. Nella fase attuale (fino al 2009) il settore trainante è la nanoelettronica che, secondo le previsioni, sarà scavalcata dalle biotecnologie nel periodo 2009-2014.

Sono state create numerose *start-up* operanti nelle nanotecnologie e molte altre si attende che vengano create. Numerose industrie consolidate e multinazionali hanno cominciato ad investire in questo settore. I Venture Capitalists hanno scoperto le nanotecnologie e ne seguono con attenzione i progressi, cominciando ad investire nelle *start-up*.

Per quanto riguarda i finanziamenti, in Europa gli investimenti con capitale privato restano indietro rispetto a quelli pubblici, mentre negli USA ed in Giappone c'è un maggior bilanciamento. Gli investimenti in Europa con capitale pubblico sono però competitivi a livello mondiale e la Commissione Europea pone particolare attenzione ad indirizzare gli investimenti in modo che siano effettivamente da traino al sistema industriale. Il livello scientifico europeo è elevato, ma è necessario ridurre il *gap* con USA e Giappone in modo da aumentare il possibile impatto economico delle nanotecnologie.

IV. ANALISI DELLE ATTIVITÀ IN ITALIA NELLE NANOSCIENZE E NANOTECNOLOGIE

I dati mostrati e commentati in questo Capitolo IV si basano in larga parte sui risultati del “Secondo Censimento Italiano delle Nanotecnologie” effettuato dall’AIRI/NanotecIT [22] che sono stati riportati in [23].

Attualmente in Italia il numero di organizzazioni/strutture attive nelle N&N ammonta a 169, di cui il 62% circa fa riferimento alla ricerca pubblica ed il 38% ad imprese private (Fig. IV.1). Il numero delle persone coinvolte (intese come addetti R&S *full time equivalent* compresi ricercatori a tempo determinato e PhD students) è di 4300, distribuiti come mostrato in Fig. IV.1 fra ricerca pubblica ed industria.

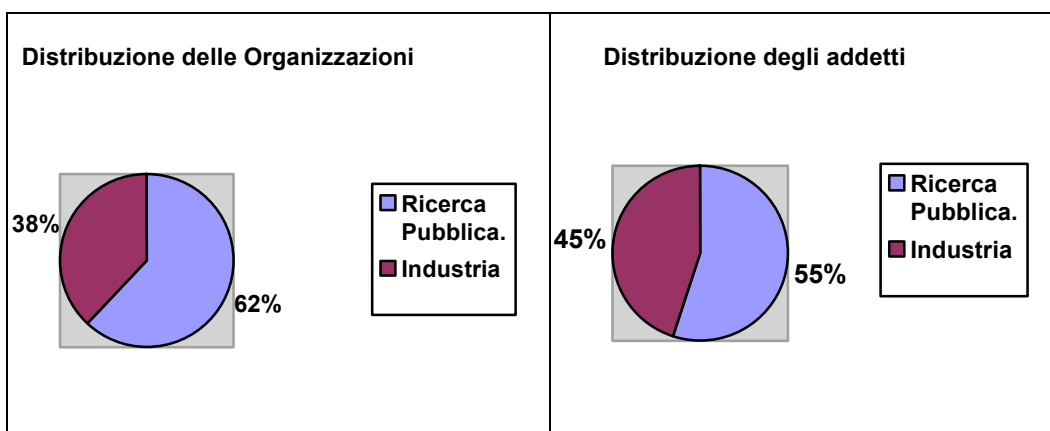


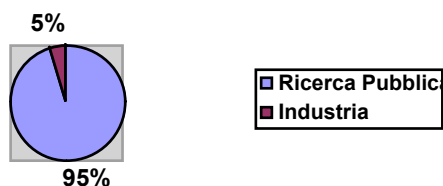
Fig. IV.1 - Distribuzione delle organizzazioni (a sx) e degli addetti (a dx) impegnati nelle nanotecnologie tra ricerca pubblica ed industria (da [22-23])

Lo spettro delle attività di ricerca è molto ampio e si concentra, nell’ordine di rilevanza, su 7 aree tematiche principali:

- nanomateriali (strutturali e funzionali)
- raccolta dati, elaborazione (*processing*) e trasmissione (dispositivi e materiali)
- salute e sistemi bio-medicali
- ricerca di base (a lungo termine)
- sviluppo di strumentazione (*nanotools*)
- prodotti e processi connessi all’elettrochimica
- energia.

Circa il 70% delle strutture considerate è concentrato nelle regioni del Centro e del Nord d’Italia: la Lombardia è la regione con la più alta densità di strutture (~ 37), seguita da Piemonte + Valle d’Aosta (~ 22) e Lazio (~ 17). Veneto, Emilia-Romagna e Toscana vengono a ruota e mostrano un impegno simile (~14).

Distribuzione delle pubblicazioni scientifiche (2002-2005)



Distribuzione dei brevetti (2002-2005).

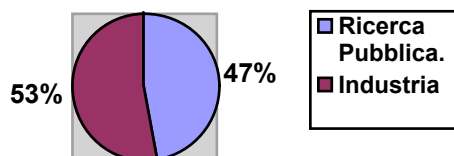


Fig. IV.2 - Origine delle pubblicazioni scientifiche (a sx.) e dei brevetti (a dx.) (da [22-23])

Nel Sud Italia è presente un numero inferiore di strutture, ma alcune hanno una rilevanza particolare in termini di numero di addetti ed attività.

Per quanto riguarda gli indicatori, possiamo notare che nel periodo 2002-2005 le organizzazioni italiane coinvolte nelle N&N hanno prodotto circa 7000 pubblicazioni di carattere scientifico, la quasi totalità su riviste internazionali. Lo *share* delle pubblicazioni scientifiche per la ricerca pubblica è del 95%, mentre la forbice fra pubblico e privato si riduce notevolmente, e si ha una situazione di quasi equilibrio, quando si considerano i brevetti (Fig. IV.2). Il numero totale di brevetti nel periodo 2002-2005 è di 314.

IV.1 La ricerca pubblica

L'impegno della ricerca pubblica in Italia nel settore delle N&N è andato via via crescendo negli ultimi anni ed *il finanziamento pubblico è ancora la fonte di finanziamento principale*. Nel 2005 si è stimato un impegno finanziario complessivo di circa 60 Meuro (milioni di euro) a cui vanno aggiunti circa 40-45 Meuro provenienti dal VI Programma Quadro.

Secondo il Censimento effettuato da AIRI/nanotecIT, *le strutture pubbliche* coinvolte nel settore delle N&N sono 104 con un totale di 1958 addetti, ripartiti fra Consorzio Interuniversitario INSTM, altre Università, CNR/INFM, INFN, ENEA ed altri come mostrato in Fig. IV.3.

Per combattere la tendenza ad una certa frammentazione delle attività, il MIUR ha promosso negli ultimi anni la creazione di 7 *Centri di Eccellenza per le Nanotecnologie* (con un totale di 253 addetti) localizzati presso l'Università ed il Politecnico di Milano, l'Università ed il Politecnico di Torino, l'Università di Trieste, l'Università di Perugia e l'Università di Calabria.

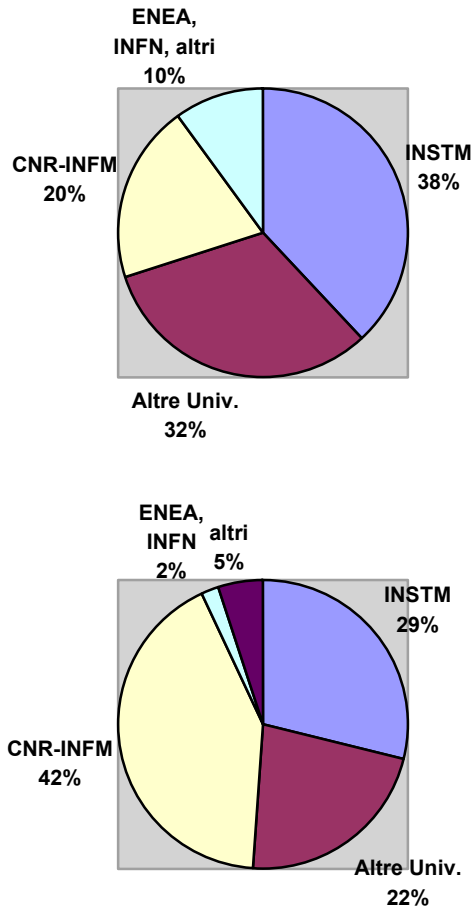


Fig. IV.3 - Distribuzione delle organizzazioni attive nelle N&N (grafico in alto) e degli addetti alla ricerca nelle N&N (in basso) fra le Istituzioni considerate (da [22-23])

Inoltre sono stati creati dal MIUR e dalle Regioni dei distretti tecnologici che hanno le nanotecnologie fra le loro priorità : Veneto Nanotech (creato nel 2003 e completamente dedicato ai nanomateriali), il Centro per la Biomedicina Molecolare in Friuli Venezia Giulia, il distretto sui Materiali Polimerici e Compositi in Campania, il Distretto su Nanoscienze, Bioscienze e Incoscienze in Puglia. Altri due distretti sono in fase di definizione in Sicilia ed Umbria.

In particolare Veneto Nanotech è una società consortile per azioni costituita il 31 luglio 2003 e partecipata dalle Università di Padova, Venezia e Verona e dalla Regione del Veneto nonché dal Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca e di numerosi enti pubblici e imprese private al fine di coordinare le iniziative e gli indirizzi strategici per le nanotecnologie.

Veneto Nanotech è stata finanziata nel primo triennio con 42 milioni di euro: quasi 16 milioni messi a disposizione dalla Regione e 26 dal Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca (MIUR). L'obiettivo di Veneto Nanotech è quello di avvicinare le imprese alle nanotecnologie, creando un circolo virtuoso che possa coinvolgere istituzioni di ricerca, imprese innovative ed investitori pubblici e privati allo scopo di sviluppare e rafforzare le competenze scientifiche ed imprenditoriali nel settore delle nanotecnologie a servizio dello sviluppo regionale e nazionale.

Sta nascendo anche una spiccata sensibilità da parte delle Università ad offrire corsi post-laurea (*master* e dottorati) sulle nanotecnologie. Ad esempio un Master internazionale in Nanotecnologie (INM) è gestito dall'Associazione CIVEN costituita dalle Università di Padova, Venezia e di Verona e finanziata dalla Regione del Veneto. L'IMN intende formare figure professionali di alto profilo in grado di coniugare solide conoscenze tecnico-scientifiche a *skill* di tipo economico-gestionale, capaci di generare business profittevoli nel settore delle nanotecnologie. Spesso le imprese contribuiscono a queste iniziative offrendo tesi, stage, workshop.

IV.2 La ricerca privata

In base al censimento effettuato dall'AIRI_NanotecIT [22], esistono in Italia 65 imprese impegnate nel Settore delle N&N, di cui il 30% è costituito da grandi imprese (con più di 250 addetti) ed il restante è costituito da imprese di taglio medio (14%), piccolo (29%) o micro (28%) con meno di 10 addetti (vedi Fig. IV.4).

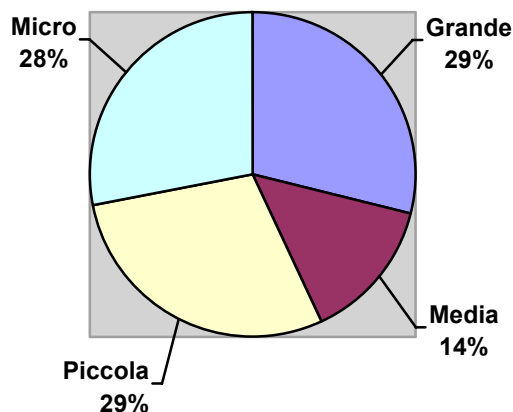


Fig. IV.4 - Numero di imprese in Italia attive nelle N&N in funzione della loro dimensione (da [22-23])

Tra le grandi imprese vi sono il Centro Ricerche FIAT, il Centro Sviluppo Materiali, il Centro Tecnico di Gruppo di ItalCementi, Colorobbia, il Gruppo Finmeccanica (con imprese quali Alenia Aeronautica, Alcatel Alenia Spazio, Selex Communication, Selex Sistemi Integrati), EniTecnologie, Olivetti i-jet, Pirelli Labs, Saes Getters, STMicroelectronics.

Le aree tematiche in cui sono attive le imprese operanti nel campo delle N&N sono analoghe a quelle delle organizzazioni/Istituti pubblici e lo spettro di possibili applicazioni è molto ampio e comprende micro-nanoelettronica, tecnologia delle comunicazioni, bio-medicale, trasporti, aero-spaziale, chimica, sicurezza (a livello personale e pubblico), energia, tessile e materiali.

Più in particolare, le attività sviluppate dalle grandi imprese italiane operanti nel campo delle N&N sono descritte nel seguito [23, 24].

La Finmeccanica ha lanciato un progetto interno denominato MindSh@re per mantenersi al passo con le tecnologie emergenti e competere a livello mondiale con una continua innovazione. All'interno di questo progetto è stato creato un *Focus Group* sui nanomateriali e le nanotecnologie, a cui partecipano 14 imprese e 4 centri di ricerca, che svolge attività di R&S su:

- nanomateriali che assorbono le radiofrequenze (RF) e sono selettivi in frequenza per sistemi radar, navi, armamenti;
- nanovalvole basate su nanotubi di carbonio per la generazione di radiazione al TeraHz, una banda di frequenze estremamente interessante per la sicurezza (ad es. permette la rivelazione di esplosivi);
- dispositivi elettronici basati su nanotubi di carbonio (dispersi in matrice polimerica o resina epossidica) o su film di nanodiamante depositati su metalli o semiconduttori;
- nanosensori (basati su nanoclusters di ossidi di metalli come Ti, Sn, W) per rivelare agenti bio-chimici;
- materiali nanostrutturati (polimeri o metalli) per applicazioni in aeronautica.

Il Centro Ricerche FIAT (CRF) ha competenze focalizzate sui trasporti via terra e pone particolare enfasi sul trasferimento di tecnologie avanzate dal settore automobilistico ad altri settori correlati, supportando lo sviluppo e la crescita tecnologica di piccole e medie imprese che operano nell'indotto. Per quanto riguarda le N&N, il CRF è fortemente impegnato da anni nello sviluppo di attività riguardanti:

- sistemi di illuminazione:
nuove sorgenti luminose basate su nanomateriali in sorgenti LED, display a film sottili di nanomateriali in sorgenti OLED, display basati su nanocristalli, emettitori di elettroni basati su nanotubi di carbonio, dispositivi per aumentare la sicurezza ed il confort a bordo delle automobili;

- nanomateriali strutturali e funzionali:
nanomateriali resistenti alla corrosione, nano-polimeri elettro-attivi, nanocompositi, ecc.
- sensori e rivestimenti:
sensori per rendere più sicuro e confortevole il trasporto rivelando le condizioni climatiche e l'emissione di gas, sensori per ridurre l'emissione di gas nocivi nella combustione e il consumo di combustibile, film nano-magnetici, micro-shutter ecc. L'obiettivo a breve termine riguarda l'integrazione di tecniche *top-down* con tecniche *bottom-up* per la realizzazione di MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) che verranno rimpiazzati nel medio-lungo termine da NEMS (Nano Electro Mechanical Systems), cioè microsistemi che includono parti nanostrutturate.
- micro Sorgenti di energia.

L'EniTecnologie SpA sviluppa e/o utilizza catalizzatori o elettrodi con superfici nanostrutturate, compositi polimerici, materiali inorganici nanoporosi.

L'STMicroelectronics è un'azienda multinazionale di semiconduttori, leader nello sviluppo della microelettronica, con 4 centri in Italia. Recentemente ha definito una *roadmap* tecnologica ed applicativa basata sul concetto di piattaforme integrate che integrando microlavorazioni su silicio, elementi microfluidici ed ottici, chimica di trattamento superficiale e *software* consentono di sviluppare applicazioni biotecnologiche e medicali in formato miniaturizzato e ad alta automazione (*systems-on-chips*), inoltre produce memorie, micro-controller ecc. Nello svolgimento del suo "core business" rivolge attenzione allo sviluppo ed alle applicazioni delle nanotecnologie.

La Pirellilabs SpA è impegnata nel campo delle nanotecnologie come fornitore a terzi di propri prodotti/componenti per sistemi di produzione di energia, nanodispositivi per telecomunicazioni, *quantum computing*.

Le grandi imprese appaiono quindi focalizzate sul loro *core business*, mentre le imprese piccole e medie sono di due tipologia diverse: alcune offrono servizi o tecnologie di processo/strumentazione (quindi operano su diversi settori di mercato) altre sviluppano un singolo prodotto o processo che cercano di adattare a più settori di mercato. Si tratta spesso di *start-up* o *spin-off* di strutture di ricerca pubblica, che giocano però un ruolo complessivamente importante.

Anche a livello "industriale", come per gli organismi pubblici, la ricerca nelle N&N è ancora prevalentemente a livello di base.

Ciononostante, circa 58 organizzazioni sul totale di 169 ha affermato di avere già nanoprodotti/*processi* a livello prototipale, pilota o commerciale secondo la distribuzione fra Ricerca Pubblica ed Industria riportata in Fig. IV.5.

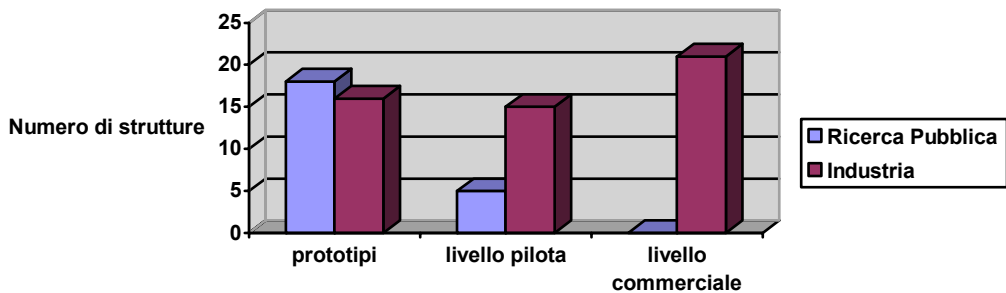


Fig. IV.5 - Numero di strutture in Italia con prodotti (a diversi livelli di sviluppo) nelle N&N (da [22-23])

Da un'analisi dei dati riportati in Fig. IV.5 emerge che a livello di prototipo c'è equilibrio fra ricerca pubblica ed industria, mentre a livello di prodotti pilota/commerciali le imprese dominano lo scenario. I prodotti in fase avanzata di sviluppo rientrano nelle seguenti categorie:

- ✓ Nanoelettronica (Tecnologia CMOS per logiche e memoria)
- ✓ Dispositivi ottici nanometrici
- ✓ Trattamenti superficiali (per tessile, ceramica, metalli ecc.)
- ✓ Diagnostiche (chips per DNA)
- ✓ Nanoparticelle
- ✓ Nanoemulsioni (per cosmetici)
- ✓ Strumentazione (ad es. AFM)
- ✓ Nano sensori
- ✓ Nanomateriali fotocatalitici.

IV.3 Conclusioni

Il 2° Censimento Nanotec IT [22, 23] ha mostrato che anche in Italia sono state mobilitate rilevanti risorse per sviluppare attività di R&S nel campo delle N&N, sia a livello di ricerca pubblica che privata. Tale impegno è in continua crescita, ma è ancora notevolmente inferiore rispetto a quello di altri grandi paesi europei ed extra-europei (come mostrato anche nel Capitolo precedente, Fig. III.14). Questa inferiorità è sicuramente legata ad un minore finanziamento (vedi anche figure III.5, III.6) e ad una persistente frammentazione delle attività di R&S, da ciò deriva l'esigenza di incrementare le risorse e rendere più coerenti gli sforzi per raggiungere obiettivi meglio definiti e più focalizzati [23].

V. BIBLIOGRAFIA

- [1] “Nanoscienze e Nanotecnologie: Un piano d’azione per l’Europa 2005-2009”, Commissione delle Comunità Europee, COM (2005) 243 (<http://cordis.europa.eu/nanotechnology/>)
- [2] “ Opinione su Nanoscienze e Nanotecnologie: Un piano d’azione per l’Europa 2005-2009”, Commissione delle Comunità Europee, INT/277 (<http://cordis.europa.eu/nanotechnology/>)
- [3] “Overview on Promising Nanomaterials for Industrial Applications” Nanomaterial Roadmap 2015, a cura del Progetto *NanoRoad SME* (www.nanoroad.net)
- [4] “Roadmap at 2015 on Nanotechnology Applications in the Sectors of: Materials, Health & Medical Systems, Energy” a cura del Progetto Nanoroadmap (NRM) (<http://www.nanoroadmap.it/>)
- [5] “Roadmap on Nanomanufacturing” a cura del Working Group Micro and Nanomanufacturing (MINAM) (<http://www.micronanomanufacturing.eu/>)
- [6] “A roadmapping study in Multi-Material Micro Manufacture” 4M2006 Second Int. Conf. on Multi-Material Micro Manufacture Proceedings, eds. W. Menz, B. Fillon, S. Dimov, Elsevier, 2006.
- [7] The National Nanotechnology Initiative “Research and Development Leading to a Revolution in Technology & Industry”, a cura della National Science Foundation (NSF) (<http://www.nano.gov/>)
- [8] “SWOT Analysis Concerning the Use of Nanomaterials in the Energy Sector” a cura del Progetto *NanoRoad SME* (www.nanoroad.net)
- [9] “SWOT Analysis Concerning the Use of Nanomaterials in the Aeronautics Sector” a cura del Progetto *NanoRoad SME* (www.nanoroad.net)
- [10] “SWOT Analysis Concerning the Use of Nanomaterials in the Automotive Industry” a cura del Progetto *NanoRoad SME* (www.nanoroad.net)
- [11] “SWOT Analysis Concerning the Use of Nanomaterials in the Medical & Health Sector” a cura del Progetto *NanoRoad SME* (www.nanoroad.net)
- [12] “Sector Survey: Aerospace” a cura del Progetto NAOMITEC (www.airi.it/NAOMITEC)
- [13] “Sector Survey: Information and Communication Technologies” a cura del Progetto NAOMITEC (www.airi.it/NAOMITEC)

- [14] "ENIAC Strategic Research Agenda" a cura della Piattaforma Europea su Nanoelectronics (<http://cordis.europa.eu/ist/eniac/>)
- [15] "All optical control of light on a silicon chip" V. R. Almeida, C. A. Barrios, R. R. Panepucci, M. Lipson, Nature, Vol. 431, pp. 1081, 2004.
- [16] "SME-Survey on Energy-European Survey on Success Factors, Barriers and Needs for the Industrial Up-take of Nanomaterials in SME" a cura del Progetto *NanoRoad SME* (www.nanoroad.net)
- [17] "SME-Survey on Aeronautics-European Survey on Success Factors, Barriers and Needs for the Industrial Up-take of Nanomaterials in SME" a cura del Progetto *NanoRoad SME* (www.nanoroad.net)
- [18] "SME-Survey on Automotive-European Survey on Success Factors, Barriers and Needs for the Industrial Up-take of Nanomaterials in SME" a cura del Progetto *NanoRoad SME* (www.nanoroad.net)
- [19] "SME-Survey on Medical&Health-European Survey on Success Factors, Barriers and Needs for the Industrial Up-take of Nanomaterials in SME" a cura del Progetto *NanoRoad SME* (www.nanoroad.net)
- [20] "Some Figures about Nanotechnology R&D in Europe and Beyond", European Commission, Research DG, 2005 (<http://cordis.europa.eu/nanotechnology/>).
- [21] "The economic development of nanotechnology: An indicator based analysis" European Commission, DG Research, 2006 (<http://cordis.europa.eu/nanotechnology/>)
- [22] "Second Italian Nanotechnology Census", AIRI/NanotecIT, 2005 (www.nanotec.it/censimento_2005)
- [23] "Il Secondo Censimento Italiano delle Nanotecnologie", E. Mantovani, A. Porcari, pubblicato su "nanotecIT Newsletter", Dicembre 2006
- [24] *Abstracts* del Workshop "From Micro to NanoTechnologies", 30-31/1/2007, Sede del CNR, Roma.

Glossario dei termini più utilizzati nel campo delle Nanoscienze e Nanotecnologie

Con la collaborazione di Tiziana Di Luccio e Tiziana Polichetti

Aerogel

È un materiale solido a bassa densità che viene preparato a partire da un gel sostituendo la componente liquida con una gassosa. Lo scopo finale è ottenere un solido a bassa densità con specifiche proprietà, ad esempio buoni isolanti. Vedi anche: Sol-Gel.

Atomic Force Microscope o AFM

Il microscopio a forza atomica è un potentissimo microscopio a scansione di sonda utilizzato per effettuare analisi di superfici con risoluzione inferiore al nanometro; è anche uno dei principali strumenti di manipolazione della materia su scala nanometrica.

Il microscopio a forza atomica consiste di una microleva alla cui estremità è montata una punta acuminata di dimensioni nanometriche. La punta viene collocata nelle strette vicinanze di una superficie campione. La forza di Van der Waals che agisce tra la punta e la superficie provoca una deflessione della microleva; un meccanismo di retroazione regola la distanza tra la punta e il campione al fine di mantenere costante la forza che agisce tra loro. Facendo scorrere la punta sul campione si ottiene quindi un reale profilo tridimensionale della superficie.

Il principale svantaggio del microscopio a forza atomica consiste nelle dimensioni dell'immagine; infatti può riprodurre solo una profondità dell'ordine del micrometro ed un'area massima di circa 100 per 100 micro-metri.

ALD (Atomic Layer Deposition)

Il processo ALD (Atomic Layer Deposition) è utilizzato per depositare materiali composti da due o più elementi chimici. L'oggetto da ricoprire viene portato ad una temperatura relativamente bassa per la quale il vapore chimico non si decompone totalmente, ma resta assorbito sulla superficie dell'oggetto creando un monostrato atomico autolimitante, che impedisce cioè un ulteriore accumulo dello stesso elemento. Dopo questo *step*, si interrompe l'afflusso di vapore chimico del primo elemento, si fa fluire del gas inerte per pulire la camera (*purging*) e poi si inietta in camera del vapore chimico del secondo elemento; questo reagirà chimicamente con il monostrato atomico rimasto precedentemente adsorbito per formare un solo monostrato del materiale desiderato dello spessore di pochi decimi di nanometro. Lo spessore desiderato si otterrà ripetendo la sequenza di afflusso di vapori chimici in camera il numero n di volte necessario ($n = \text{spessore desiderato} / \text{spessore del monostrato}$).

Ball milling

Il *ball milling* è una tecnica che consente la riduzione dei materiali in polveri o anche la miscelazione di più materiali tra loro. È costituito da un dispositivo cilindrico che ruota intorno ad un asse che viene parzialmente riempito del materiale da polverizzare insieme al mezzo che produce la macinazione; i materiali più comunemente impiegati per realizzare tale mezzo sono sfere ceramiche o di acciaio. Un effetto interno a cascata riduce il materiale in polveri sottili. Le polveri che si ottengono hanno un diametro che può variare dalle centinaia di micron alle centinaia di nanometri a seconda del materiale, del tempo e della velocità di macinazione.

Carbon Nanotubes o CNT (nanotubi di carbonio)

I nanotubi di carbonio rappresentano una delle forme allotropiche del carbonio. Sono costituiti da fogli di grafite arrotolati su se stessi a struttura cilindrica. Il diametro di un nanotubo è compreso tra un minimo di 0,7 nm e un massimo di 10 nm. Il corpo del nanotubo è formato da soli esagoni, mentre le strutture di chiusura sono formate da esagoni e pentagoni. I nanotubi presentano spesso dei difetti strutturali o delle imperfezioni che deformano il cilindro. Possono essere costituiti da un singolo foglio grafiteico avvolto su sé stesso, ed in tal caso si parla di nanotubi a parete singola o Single-Walled Carbon NanoTube (SWCNT), oppure essere formati da più fogli avvolti coassialmente uno sull'altro, ed allora si parla di nanotubi a parete multipla o Multi-Walled Carbon NanoTube (MWCNT),

L'elevatissimo rapporto tra lunghezza e diametro, dell'ordine di 10^4 , consente di considerarli come delle nanostrutture virtualmente monodimensionali.

L'interesse verso questi materiali deriva dalle straordinarie proprietà chimico-fisiche e dalle svariate possibili applicazioni. Una delle proprietà più interessanti dei CNT è la loro caratteristica di manifestare proprietà isolanti, semiconduttive oppure conduttive in base alla struttura geometrica. Ciò apre le porte alla ricerca di nuovi metodi di costruzione nel campo dell'elettronica, realizzando *chip* sempre più piccoli in dimensioni e veloci in prestazioni.

I possibili utilizzi sono: sintesi di materiali ed elevata resistenza meccanica e/o elevata conducibilità elettrica, *nanowires* per connessioni elettriche in elettronica, supercondensatori, transistor, LED, immagazzinamento di gas, sensori di gas, membrane microfiltranti, emettitori di elettroni in microscopi elettronici, amplificatori di microonde, sorgenti di raggi X, FED, punte per AFM, Laser nell'ultravioletto.

Catalizzatori

Un catalizzatore è un composto in grado di modificare una reazione chimica senza essere consumato alla fine della reazione stessa. La modifica è nella stragrande maggioranza dei casi un aumento di velocità, e l'effetto è tale da rendere possibili reazioni che in condizioni normali non procederebbero in

maniera apprezzabile: i casi più eclatanti si hanno in biochimica dove gli enzimi aumentano la velocità delle reazioni anche di 10^{20} volte.

Chemical Vapour Deposition o CVD

La Chemical Vapour Deposition è un processo chimico utilizzato per depositare materiali di elevata purezza (specialmente film sottili per l'industria dei semiconduttori). In un tipico processo CVD il substrato è esposto ad uno o più precursori volatili che reagiscono e/o si decompongono sulla superficie del substrato per produrre il film depositato. I prodotti volatili indesiderati vengono rimossi da un flusso di gas inerte che attraversa la camera di reazione. La tecnica permette di crescere sia strati uniformi che "a isole", o una via di mezzo, a seconda dei parametri di deposizione (natura dei precursori, del substrato, temperatura di reazione ecc.). Esistono diverse tipologie di processi CVD, che si differenziano in base al meccanismo di iniziazione delle reazioni chimiche (generalmente termico). Un processo molto utilizzato è il PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) che sfrutta l'energia fornita ai reagenti da un plasma per accelerare e potenziare le reazioni chimiche dei precursori, permettendo così di abbassare la temperatura del substrato rispetto alla CVD convenzionale.

Una diversa scelta dei parametri di reazione (pressione, temperatura ecc.) consente di ottenere la frammentazione dei precursori volatili nella camera di reazione. Se la concentrazione dei radicali è sufficientemente elevata, si ha la nucleazione e crescita di nanoparticelle.

Cold Spray Coating (vedi anche *Plasma spray coating*)

Rispetto al *thermal spray*, nel *cold spray* si cerca di aumentare la velocità dello *spray* di particelle e ridurre la loro temperatura. Il processo usa sostanzialmente l'energia immagazzinata in un gas compresso ad alta pressione per accelerare particelle sotto forma di polvere fine a velocità molto alta (500-1500 m/s). Il gas compresso, di solito elio, viene fornito mediante una unità riscaldante al cannone da cui il gas esce attraverso una valvola a spillo ad alta velocità. Il gas compresso è anche fornito mediante un dispensatore di polvere ad alta pressione che introduce la polvere nel getto di gas ad alta velocità. Le particelle vengono accelerate e riscaldate moderatamente verso il substrato dove per impatto si deformano e aderiscono per formare i *coatings*. Come per altri processi, un bilancio tra dimensione, densità, temperatura e velocità delle particelle sono criteri importanti per ottenere il *coating* desiderato, ma le particelle restano sostanzialmente fredde e allo stato solido.

Colloidal Chemistry (Chimica Colloidale)

Un colloide è una sostanza che si trova in uno stato eterogeneo e consiste di due fasi: una sostanza di dimensioni microscopiche (diametro da 10^{-9} m a 1 μm) dispersa in una fase continua. La differenza con una semplice soluzione consiste nel fatto che la soluzione è un sistema omogeneo contenente ioni o molecole di soluto disperse in un solvente libere di muoversi le une rispetto alle altre; risultano limpide, ed hanno tensione di vapore e pressione osmotica regolari. I *sistemi colloidali*, invece, si presentano torbidi, non seguono le precedenti leggi e presentano tensioni di vapore e pressione osmotica non regolari. sostanze a noi familiari sono colloidali, come per esempio il burro, la maionese, l'asfalto, la colla, la nebbia ed il fumo. Le tecniche della chimica colloidale possono essere utilizzate per la sintesi controllata di svariate tipologie di nanoparticelle.

Dip-pen nanolithography

È una tecnica estremamente innovativa che consente la "scrittura diretta" (cioè senza l'uso di maschere) di geometrie (*patterns*) su substrati utilizzando la punta di un Microscopio a Forza Atomica (AFM: vedi voce relativa). Le molecole in soluzione passano attraverso la punta e vengono depositate su un substrato in modo controllato. Muovendo la punta del microscopio si ha la scrittura diretta del *pattern* raggiungendo risoluzioni spaziali sub-micrometriche.

Etching litografico

È uno dei metodi più usati per la definizione di geometrie (*pattern*) di superfici, ad esempio in microelettronica. Schematicamente, il processo di litografia consiste in due *step*. Si ricopre dapprima la superficie del substrato con un materiale fotosensibile, il *photoresist*. Questo viene poi esposto selettivamente alla radiazione (raggi UV, elettroni, raggi X). Mediante l'uso di opportune maschere l'esposizione alla radiazione rompe le catene del *photoresist* nelle zone non coperte dalle maschere (*photoresist* positivo) oppure si "disimpressiona" con l'esposizione (*photoresist* negativo). Successivamente, con lo sviluppo, si eliminano i residui di *photoresist* da tali aree. Il processo di *etching* consiste invece nella rimozione delle regioni del materiale sottostante che non sono più protette dal *photoresist* dopo lo sviluppo mediante attacchi chimici oppure metodi fisici, come i trattamenti al plasma. Infine, si elimina il *photoresist* residuo mediante dei lavaggi con acetone.

Field Emission Display o FED

È una nuova tecnologia di *display* che fa uso di fosfori per emettere luce. Concettualmente il principio sul quale si basano è simile a quello dei tubi a raggi catodici. Vi è sempre la presenza di un cannone elettronico pilotato da

un campo magnetico in modo tale da colpire i fosfori voluti. La differenza è che non vi è un unico cannone elettronico ma un cannone elettronico per ogni pixel, essendo il cannone elettronico rappresentato da una moltitudine di nanotubi di carbonio. Questo porta ad avere un *display* molto piatto.

I FED possono essere costruiti in questo modo: substrato, catodo comune, *ballast resistor*, isolante (ossido di silicio per esempio), *gate* ed un altro substrato accoppiato al primo su cui sono presenti i fosfori e gli anodi. I nanotubi di carbonio sono inseriti nei buchi nel *gate* e nell'isolante, fino al *ballast resistor*. Pilotando opportunamente i triodi, produciamo l'emissione di elettroni dai nanotubi per effetto del campo elettrico; questi elettroni andranno a colpire i fosfori corrispondenti generando così luce.

Oggi il problema maggiore è posizionare i nanotubi di carbonio nelle desiderate *via hole* con un processo a bassa temperatura: nelle tecniche odierne la temperatura dei nanotubi può superare anche i 700 °C.

Flame pyrolysis

È una tecnica molto diffusa per la produzione di particelle ceramiche di dimensioni inferiori a 100 nm, caratterizzate da elevata purezza ed omogeneità anche su grandi quantitativi. Il processo consiste nella pirolisi di precursori, quali sali metallici, all'interno di un forno ad elevata temperatura. Il precursore viene introdotto in forma di soluzione acquosa all'interno di un forno rotante. Nella zona calda la soluzione, atomizzata, si essicca e il sale metallico costituente si decompone e forma una miscela di ossido metallico in forma di polvere. La polvere così sintetizzata viene raccolta e sottoposta a trattamenti post-sintesi, come calcinazione o *ball-milling*. I parametri tipici di questo processo sono la velocità di *feed* nel forno (8 litri/ora), la temperatura del forno (< 1200 °C) e la quantità di polvere prodotta (0,1-3 kg/giorno)

Funzionalizzazione

Modifica della composizione superficiale di uno strato di materiale o anche di una molecola, di nanoparticelle ecc. incorporando elementi o gruppi funzionali che producono gli effetti desiderati o migliorano le proprietà della superficie stessa.

Genomica

La genomica è una branca della biologia molecolare che si occupa dello studio del genoma degli organismi viventi. In particolare si occupa della struttura, contenuto, funzione ed evoluzione del genoma, cioè il patrimonio genetico degli esseri viventi. È una scienza che si basa sulla bioinformatica per l'elaborazione e la visualizzazione dell'enorme quantità di dati che produce.

Getters

Un *getter* è un componente utilizzato nella tecnologia del vuoto per prevenire la persistenza di gas residui allo stato libero dove è necessario mantenere uno stato di vuoto, quali ad esempio i tubi catodici dei televisori.

Normalmente si tratta di piccoli contenitori ad anello riempiti con metalli che si ossidano assai rapidamente, nella maggior parte dei casi bario.

Quando l'ambiente da trattare è stato portato allo stato di vuoto e sigillato, il *getter* viene riscaldato ad alta temperatura (spesso per induzione magnetica) provocando l'evaporazione del metallo, che reagisce con qualsiasi gas residuo e di solito lascia un deposito metallico di color argento all'interno del tubo. Se la tenuta viene a mancare, ad esempio per una piccola crepa nell'involucro, questo deposito reagisce con l'ossigeno atmosferico e diventa bianco.

Involucri per usi speciali, o di grandi dimensioni, usano *getters* di tipo particolare.

Grafting

Tecnica usata per legare chimicamente due o più polimeri. Il polimero con la struttura della catena principale è detto polimero *graft*.

Hydrothermal Synthesis (vedi **Sintesi Idrotermica**)

Joint venture

Una *joint venture* è un accordo di collaborazione secondo cui due o più imprese (mantenendo la propria indipendenza giuridica) decidono di collaborare per la realizzazione di un progetto di natura industriale o commerciale e che vede l'utilizzo sinergico delle risorse portate dalle singole imprese partecipanti ma anche un'equa suddivisione dei rischi legati all'investimento. In una *joint venture* possono esserci due tipi di accordi: contrattuale e societario: il primo non fa sorgere una società comune ma solo un accordo fra le parti per gestire un'iniziativa comune per poi dividerne successivamente gli utili;

il secondo è un contratto che si caratterizza per la disciplina dell'attività della società mista, del rapporto fra i soci e della ripartizione degli utili.

Nel caso di fallimento, le società che partecipano alla *joint venture* sono responsabili esclusivamente per il capitale sociale versato nella società mista e non rispondono ai creditori col loro patrimonio sul quale non può essere esercitato diritto di rivalsa e il pignoramento.

Idrossiapatite

L'*idrossiapatite* è un minerale raro avente composizione chimica $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, fa parte del gruppo delle apatiti e contiene un gruppo OH. La polvere di idrossiapatite pura è bianca; tuttavia questo minerale può apparire in natura in altre colorazioni (marrone, gialla, verde). L'idrossiapatite è il

principale costituente minerale del tessuto osseo. Infatti, il 99% del calcio presente nell'organismo umano è immagazzinato nel tessuto osseo sotto forma di idrossiapatite. L'idrossiapatite ha svariati utilizzi in medicina: può essere usata come riempitivo per sostituire ossa amputate, oppure come rivestimento per stimolare la crescita ossea all'interno di impianti protesici. Alcuni impianti dentari moderni sono rivestiti di idrossiapatite allo scopo di stimolare l'osteointegrazione (ma questa è solo un'ipotesi ancora non confermata da sufficienti evidenze sperimentali). Di recente è stato introdotto in Italia il primo dentifricio al mondo con cristalli di idrossiapatite. Questo dentifricio promette una progressiva riparazione delle microfessure presenti sullo smalto dentale.

Inkjet printing

L'*inkjet printing* si basa sull'utilizzo di una serie di ugelli che spruzzano inchiostro sulla superficie di qualunque materiale. L'obiettivo comune a tutte le tecnologie *inkjet* è quello di portare ad una certa pressione la goccia di inchiostro da "sparare" sul materiale. La tecnologia più comune, meglio nota come *bubble-jet*, provvede a creare con il calore la pressione necessaria per proiettare l'inchiostro. Il principio di funzionamento del *piezoelectric inkjet printing* si basa sul fatto che alcuni cristalli possono deformarsi elasticamente se sottoposti a particolari campi elettrici (effetto piezoelettrico inverso). In questo caso è la deformazione dell'elemento piezoelettrico che provoca l'aumento di pressione nell'inchiostro per espellerlo attraverso gli ugelli.

Lab-on-chip

Il *lab-on-a-chip* è un micro-dispositivo miniaturizzato in grado di eseguire le analisi effettuate da apparecchiature convenzionali da laboratorio. Dal momento che generalmente l'analisi è fatta su campioni biologici (ad es. sangue, siero, plasma, urine,..) si rende necessaria una microfluidica in grado di trattare il campione (p.e. diluirlo e/o mescolarlo con opportuni reagenti) per poi inviarlo ai *microarray/nanoarray* di sensori. La realizzazione di un numero elevatissimo (da poche centinaia a qualche migliaio) di biosensori nella forma di gocce micrometriche immobilizzate su supporti planari, i cosiddetti *biochip*, ha permesso la realizzazione di strumentazioni che stanno diventando un elemento insostituibile nel campo della genomica (e recentemente della proteomica) per lo studio di nuovi farmaci e l'analisi dell'interazione fra proteine. La richiesta sempre più pressante negli ultimi anni da parte dei medici di determinare in tempi rapidi il valore di bioanaliti, al fine di effettuare una immediata diagnosi o di scegliere rapidamente la corretta terapia, ha portato alla richiesta da parte del mercato di strumentazioni compatte e in grado di misurare i parametri di interesse in tempi brevi e vicino al letto del paziente senza dover ricorrere all'invio di campioni ai laboratori centrali.

Questo ha condotto alla nascita di un nuovo filone di ricerca denominato *point of care testing* (POCT), che ha coinvolto aziende grandi e piccole del settore biomedicale e che ha sostituito oggi, come settore di punta, lo sviluppo di strumentazione per la proteomica o la genomica. In questo settore trovano ancora applicazioni i *biochip*, anche se qui caratterizzati da un numero assai più limitato di spot sensibili (dell'ordine di qualche decina).

Laser synthesis → ablazione laser

È uno dei metodi di deposizione da fase di vapore maggiormente utilizzato per la deposizione di strati sottili e spessi (film) su substrati. Da alcuni anni viene impiegato anche per la deposizione di nanoparticelle di diversi materiali, come ad esempio metalli (Co, Nb, Pt, Cu, Zn, Fe) e relativi ossidi.

Il processo consiste nella rimozione (ablazione) di materiale da una superficie solida (*target*) irradiandola con un fascio laser. A bassi valori del flusso del laser il materiale viene riscaldato dall'impatto con il fascio laser ed alcune molecole evaporano o sublimano. A valori elevati del flusso del laser la deposizione procede mediante vaporizzazione per effetto della formazione di un plasma in presenza di un gas inerte, ad esempio di Argon. Il tipo di laser più usato è il laser a impulsi, la cui durata varia da qualche millisecondo ai femtosecondi (10^{-15} secondi). L'ablazione laser permette di depositare film con spessore variabile tra qualche decina di nanometro fino a qualche micron. È inoltre una tecnica che viene impiegata dal punto di vista industriale per trattamenti di superfici metalliche molto resistenti.

Micro Electro-Mechanical Systems o MEMs

I microsistemi elettromeccanici non sono altro che un insieme di dispositivi di varia natura (meccanici, elettrici ed elettronici) integrati in forma altamente miniaturizzata su uno stesso substrato di silicio, che coniugano le proprietà elettriche degli integrati a semiconduttore con proprietà opto-meccaniche. Si tratta dunque di sistemi "intelligenti" che abbinano funzioni elettroniche, di gestione dei fluidi, ottiche, biologiche, chimiche e meccaniche in uno spazio ridottissimo, integrando la tecnologia dei sensori e degli attuatori e le più diverse funzioni di gestione dei processi. I Nano Electro-Mechanical Systems o NEMS, riproducono su scala nanometrica le stesse proprietà dei MEMS.

Microscopia confocale

È una tecnica di microscopia ottica basata sulla fluorescenza, in cui si riesce ad eliminare la luce che viene emessa da parti di un dato campione che non sono nel punto focale delle lenti. Infatti, uno dei problemi che si incontrano nella microscopia a fluorescenza è il fatto che un campione illuminato emette a sua volta luce sia dalle parti del campione che si trovano nel fuoco delle lenti sia dalle parti non a fuoco, generando un diffuso background nelle immagini. Questo problema viene risolto nella microscopia confocale con l'introduzione

di un *pinhole* nel punto coniugato al fuoco delle lenti, da cui il nome confocale, e di uno schermo nella posizione del *pinhole*. La luce emessa dal punto del campione in posizione focale viene trasmessa attraverso il *pinhole*, mentre lo schermo blocca la luce diffusa dalle parti non a fuoco.

Motore molecolare

Proteine o complessi proteici che trasformano energia chimica in lavoro meccanico su scala nanometrica. Giocano un ruolo importante nella contrazione muscolare, nel trasporto di materiali cellulari e nella divisione della cellula.

MW RF plasma coating (vedi anche *Plasma spray coating*)

In questo tipo di *plasma coating* si utilizzano per generare il plasma sia le microonde che le radiofrequenze. Le microonde a frequenze maggiori di 300 MHz contribuiscono ad aumentare il numero di coppie elettrone-ione nella fase gassosa, mentre il ruolo della potenza RF è creare una tensione di self-bias negativa in corrente continua sul portacampioni isolato termicamente. Ciò fa in modo da accelerare gli ioni per caduta di potenziale alla loro energia cinetica massima. In altre parole, nei processi a doppia frequenza (MW e RF) il controllo indipendente della potenza RF permette di variare l'energia degli ioni che bombardano la superficie del substrato con valori che variano da pochi eV a centinaia di eV e con un alto flusso di ioni (10^{16} ioni/cm²).

Nanoimprint lithography

La Nanoimprint lithography è un nuovo metodo di fabbricazione di geometrie (*patterns*) su scala nanometrica. Si tratta di un processo semplice, a basso costo, elevata resa e ad alta risoluzione. I *patterns* vengono creati mediante deformazione meccanica del materiale da impressionare (*imprint resist*) e successivi trattamenti per il trasferimento del *pattern*. L'*imprint resist* è tipicamente un monomero o polimero, che è sottoposto a trattamento termico o irraggiato con luce UV durante l'*imprinting*. Ad esempio, nella *Photo Nanoimprint Lithography (P-NIL)*, un *resist* liquido sensibile alla luce UV è applicato sul campione e lo stampo è fatto con un materiale trasparente, in genere silice fusa. Dopo aver pressato lo stampo sul substrato, il *photoresist* liquido è irraggiato con luce UV e diventa solido solo nelle zone di trasparenza dello stampo. Dopo la rimozione dello stampo, lo stesso processo viene utilizzato per trasferire il *pattern* del *resist* sul materiale sottostante.

Organic Synthesis (vedi Sintesi Organica)

PECVD-Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (vedi Chemical Vapor Deposition)

Physical Vapor Deposition o PVD

È un metodo comune per la deposizione di film sottili.

Questa tecnica permette di ottenere in modo semplice film ad alta purezza e con buona struttura.

Gli stadi fondamentali del processo sono i seguenti:

- sublimazione di un solido od evaporazione di un liquido per formare una specie aeriforme
- trasporto degli atomi o molecole dalla sorgente al substrato da ricoprire
- deposizione delle particelle sul substrato e crescita del film

Per evaporare del materiale da una fase condensata è necessario fornirgli del calore. In un sistema chiuso si stabilisce una pressione di vapor saturo che sancisce l'equilibrio tra le particelle che lasciano la fase condensata e quelle che vi rientrano; la pressione di vapor saturo dipende dalla temperatura e aumenta fortemente all'aumentare di quest'ultima.

Durante la loro permanenza in fase aeriforme, le particelle viaggiano in linea retta finché non collidono con una molecola del gas residuo; entra quindi in gioco il cammino libero medio, che è tanto più elevato quanto più bassa è la pressione.

Ne consegue quindi l'importanza di depositare film sottili a pressioni più basse possibili.

Nella maggior parte dei sistemi di deposizione per evaporazione, la distanza tra sorgente e substrato è dell'ordine di qualche decina di centimetri, distanza che per l'aria a temperatura ambiente e a pressioni dell'ordine di 10^{-5} mbar è paragonabile al libero cammino medio.

Pirolisi laser

La pirolisi laser è un metodo che permette la sintesi di diverse nanoparticelle caratterizzate da una ben definita composizione chimica, dimensione e struttura. È una tecnica basata sull'interazione di un potente fascio laser con frequenze nell'infrarosso con una miscela di precursori liquidi o gassosi. Questa interazione porta ad un aumento di temperatura con la decomposizione dei precursori seguita dalla nucleazione e crescita delle nanoparticelle in una fiamma incandescente. La tecnica è stata sviluppata dalla società NanoGram Corporation e impiegata per produrre vari nanomateriali, metalli, ossidi metallici, carburi, nitruri, ossidi drogati con terre rare e vetri a più elementi.

Plasma processing

È una tecnologia di processo basata su un plasma opportunamente generato, mirata a modificare le proprietà chimiche e fisiche di una superficie. Include diversi aspetti, come l'attivazione o funzionalizzazione da plasma, in cui si utilizza un plasma da ossigeno debolmente ionizzato per migliorare le proprietà di adesione di una superficie prima di un *coating*. Un'altra appli-

cazione è data dalla polimerizzazione mediante plasma, in cui la scarica di gas generata da un plasma attiva il processo di polimerizzazione di monomeri.

Plasma spray coating (Thermal coating)

È un processo di ricoprimento (*coating*) su superfici diventato molto flessibile nel corso degli anni, per cui è attualmente impiegato per materiali metallici e loro leghe, ceramici, *cermets*, compositi e materiali plastici. Il principio di funzionamento è basato sul fatto che un gas inerte, in genere argon, quando viene eccitato da un arco elettrico, diventa parzialmente ionizzato e in questo stato è capace di trasportare una corrente elettrica per la generazione di un flusso di gas a temperature elevatissime (circa 12.000 °C). In questa fiamma ad alta velocità viene iniettato del materiale in forma di polvere, che viene riscaldato e successivamente indirizzato sull'oggetto (substrato) che si vuole ricoprire. Lo spessore dei *coating* va da un minimo di 50 micron a un massimo di 3 mm.

Una caratteristica comune a tutti i *coating* effettuati per *spray* termico è la loro struttura a grani lenticolari o lamellari che risulta dalla solidificazione rapida di piccoli globuli caldi appiattiti dall'urto violento sulla superficie fredda del substrato.

Proprietà tribologiche

La Tribologia è la scienza che studia il moto dei corpi per quanto si riferisce alle loro superfici di contatto. Dalla Tribologia è stata sviluppata una tecnologia che si occupa di attrito, usura e lubrificazione.

Proteomica

La proteomica è una disciplina che studia il proteoma, cioè l'insieme delle proteine di un organismo vivente. La proteomica riguarda lo studio su grande scala della proteina, in particolare delle sue strutture e funzioni. Tale termine è stato coniato in analogia al termine genomica, disciplina rispetto alla quale la proteomica rappresenta il passo successivo, essendo molto più complessa. Infatti, mentre il genoma è un'entità pressoché costante, il proteoma differisce da cellula a cellula ed è in continua evoluzione nelle sue continue interazioni con il genoma e l'ambiente. Un organismo ha espressioni proteiche radicalmente diverse a seconda delle varie parti del suo corpo, nelle varie fasi del suo ciclo di vita e nelle varie condizioni ambientali.

Quantum dot

I *quantum dot* sono delle nanostrutture di materiale semiconduttore in cui il moto dei portatori di carica, lacune ed elettroni, viene limitato in tutte le direzioni dello spazio (confinamento quantistico). Più semplicemente, sono gruppi di atomi aggregati in forma cristallina in grani di dimensioni tra 1 e 10 nanometri, che corrispondono ad un numero di atomi da 100 a 100.000

all'interno del volume del *quantum dot* stesso. I *quantum dots* sono caratterizzati da uno spettro di energia quantizzato, a differenza dei corrispondenti sistemi macroscopici (*bulk*) che hanno uno spettro di energia continuo. Rispetto al *bulk* l'energia di assorbimento della luce UV nei *quantum dots* ha uno *shift* verso il blu a seconda delle loro dimensioni. Di conseguenza *quantum dot* dello stesso materiale che hanno dimensione diversa emettono luce di colore diverso.

Rapid Prototyping

Il termine *Rapid Prototyping* (RP) si riferisce ad un gruppo di tecnologie impiegate per fabbricare rapidamente un modello in scala di un componente utilizzando il CAD (*Computer Aided Design*) tri-dimensionale (3D). La stereolitografia è considerata il primo tipo di *Rapid Prototyping*. Il termine *Rapid Prototyping* è utilizzato anche per indicare in modo generale le tecnologie di fabbricazione automatizzate. I modelli realizzati con il RP possono essere usati per test o per generare prototipi, ma per lo più non sono abbastanza accurati e resistenti da poter essere utilizzati come componenti finali.

Scanning Tunnel Microscope o STM

Questo particolare tipo di microscopio consente di analizzare la superficie di un campione conduttore o semiconduttore drogato utilizzando, come sensore, una punta cresciuta su di un cristallo singolo di tungsteno e rastremata alla sommità fino allo spessore di un singolo atomo: a questa punta, posta ad una distanza molto ravvicinata dal campione, viene applicata una piccola tensione (circa 0,02 V) rispetto al campione. Data la particolare conformazione del sensore, si ha la certezza che gli elettroni fluiranno tutti dalla punta verso il campione per effetto tunnel. Poiché la corrente varia con la distanza della punta del sensore dalla superficie del campione, è possibile tramite un processo di retroazione mantenere costante tale distanza, muovendo la punta sull'asse ortogonale alla superficie del campione con la precisione garantita da un attuatore piezoelettrico. Effettuando quindi una scansione su tutta la superficie del campione e registrando punto per punto i valori della corrente, è possibile ricostruirne un modello tridimensionale. Mediante tale tecnica, si riesce a raggiungere precisioni molto elevate, fino a 4 Å.

Self-assembling o sistema auto-assemblante

Processo in cui alcune molecole si aggregano spontaneamente per formare uno strato "singolo" su un substrato (*self-assembling monolayer*). Lo strato viene depositato aggiungendo una soluzione della molecola desiderata sulla superficie del substrato e lavando via la parte in eccesso. Un esempio è costituito dai tioli alchilici che permettono la formazione di *monolayer* metallici, quali argento, oro, rame, palladio, platino.

Silicio poroso

Il silicio poroso è un materiale che si forma per dissoluzione chimica o elettrochimica di substrati di silicio cristallino in soluzione acquose di acido fluoridrico. Si presenta come una rete interconnessa di pori che penetra in maniera abbastanza casuale nel substrato di silicio. A seconda delle condizioni di lavoro (concentrazione di acido fluoridrico, densità di corrente e tempo di attacco) e del drogaggio del substrato di partenza, il silicio poroso presenta una morfologia assai varia, dai nano ai macropori (2-2000 nm). L'elevato rapporto superficie/volume ($> 500 \text{ m}^2/\text{cm}^3$), la notevole reattività chimica, l'alta efficienza di fotoluminescenza nel visibile a temperatura ambiente e la potenziale compatibilità con l'elettronica del silicio hanno reso il silicio poroso un materiale molto versatile. I diversi campi applicativi vanno dall'optoelettronica, alla sensoristica, alla microlavorazione del silicio e alla più recente integrazione nei dispositivi biocompatibili per il *drug delivery*. Inoltre affiancando il processo di attacco elettrochimico con tecniche di fotolitografia è possibile realizzare strutture ordinate di silicio poroso per un utilizzo nel campo dei cristalli fotonici.

Sinterizzazione

La sinterizzazione è un trattamento termico di un compatto di polveri che viene effettuata al di sotto del punto di fusione del componente principale. La temperatura raggiunta è compresa tra 0,7 e 0,9 volte la temperatura di fusione. Consiste nella rimozione della porosità tra le particelle della polvere di partenza, combinata con la crescita delle particelle, la formazione di robusti collegamenti (colli) tra di esse, e un ritiro dei componenti. La caratteristica di un componente realizzato per sinterizzazione è l'estrema durezza della superficie di lavoro unita alla relativa economicità nel produrlo in serie. Tra le principali applicazioni correnti vi è la produzione di inserti in carburo di tungsteno per il taglio dei metalli alle macchine utensili. Inoltre questo trattamento viene utilizzato per migliorare le "paste" delle superfici frenanti dei veicoli.

Sintesi idrotermica (Hydrothermal Synthesis)

Sotto il nome di *Hydrothermal synthesis* vengono incluse svariate tecniche di cristallizzazione di sostanze minerali disciolte in soluzioni acquose a temperatura e pressione elevate. La crescita dei cristalli avviene in un'autoclave (contenitore di acciaio pressurizzato) in cui viene immessa la soluzione. Un gradiente di temperatura è mantenuto agli estremi opposti della camera di crescita (autoclave) in modo che il minerale si sciogla nell'acqua all'estremità mantenuta a temperatura più elevata e la fase di condensazione-crescita del cristallo abbia luogo all'estremità a bassa temperatura.

Si possono far crescere fasi cristalline che risultano instabili vicino al punto di fusione e cristalli di materiali con elevata pressione di vapor saturo vicino al punto di fusione.

Sintesi in-situ

Riferito alla sintesi di nanoparticelle o altre nanostrutture in nanocompositi, indica la sintesi delle nanostrutture direttamente all'interno della matrice ospitante con cui formano il nanocomposito. Esempi di materiali usati come matrice sono i polimeri e i vetri. In contrapposizione alla sintesi *in situ* si parla di sintesi *ex situ* quando le nanostrutture vengono inglobate nella matrice dopo essere state sintetizzate. La scelta dell'uno o dell'altro metodo è dettato dal tipo di nanostruttura, in quanto la sintesi può risultare più semplice all'interno della matrice o al di fuori essa.

Sintesi organica

La sintesi organica è la costruzione di molecole organiche attraverso processi chimici. Le molecole organiche hanno spesso un grado di complessità superiore ai composti inorganici, perciò la sintesi di composti organici è via via diventata uno dei più importanti aspetti della chimica organica.

Le metodologie della sintesi organica possono essere impiegate per funzionalizzare nanomateriali in soluzione, per esempio vari tipi di leganti organici, surfattanti ecc. vengono utilizzati in soluzioni contenenti nanoparticelle per controllarne la reattività superficiale, per funzionalizzarne o rivestirne la superficie o per creare strutture complesse determinando l'assemblaggio delle nanoparticelle stesse. In linea di principio si tratta di metodologie semplici, poco costose e scalabili.

Sol-gel

Con il termine sol-gel si indica una sospensione colloidale in grado di solidificare formando un gel. Il prodotto poroso ottenuto può essere purificato chimicamente e scaldato ad alte temperature, formando ossidi di elevata purezza. Il gel può anche essere addizionato di sostanze dopanti con lo scopo di conferire particolari proprietà al solido vetroso ottenuto.

Più in dettaglio, si prepara una soluzione di precursori opportuni (organometallici) che, mediante reazioni di idrolisi e condensazione, portano alla formazione di una nuova fase, il cosiddetto SOL. Il SOL è costituito da particelle solide di diametro di qualche centinaio di nanometri che sono sospese in una fase liquida. Successivamente, le particelle condensano nella fase di GEL in cui alcune macromolecole solide sono immerse nella fase liquida costituita dal solvente. Uno dei più vasti campi di applicazione riguarda la produzione di *film sottili*, depositabili su un substrato solido tramite *spin coating* (vedi voce dedicata). Per colata del fuso in uno stampo, e successivo essiccamento e trattamento termico, si possono invece ottenere dei pezzi

ceramici o vetrosi densi (lenti e specchi). Essiccando il GEL a basse temperature (25-100 °C) è possibile ottenere matrici solide porose chiamate *xerogel* caratterizzate da una contrazione strutturale. La gelatina e il gel di silice sono due esempi di xerogel. Quando invece il liquido viene rimosso in condizioni supercritiche, la struttura non tende a restringersi e si ottiene un aerogel, materiale altamente poroso (90%) e con densità estremamente bassa.

Sonochemistry (sonochimica)

La sonochimica è una branca della chimica che si occupa degli effetti delle onde acustiche sui sistemi chimici. In particolare, sono interessanti le applicazioni di ultrasuoni, onde capaci di generare fenomeni quali la sonoluminescenza, la cavitazioneonica, la *sonolisi* e la *sonocatalisi*. Con il termine *sonicazione* si indica l'utilizzo di onde sonore per vari scopi. Gli ultrasuoni riescono ad aumentare la reattività chimica, anche fino a quasi un milione di volte, grazie al loro effetto catalitico dovuto all'incremento delle energie traslazionali, rotazionali e vibrazionali. In sistemi liquidi omogenei e sistemi liquido-liquido e solido-liquido eterogenei, l'uso degli ultrasuoni origina reazioni fra radicali grazie agli alti valori di pressione e temperatura raggiunti nelle zone di collasso delle bolle di cavitazione formatesi. La *sonolisi* è una scissione molecolare generata dall'energia prodotta dagli ultrasuoni.

La sonochimica è una delle prime tecniche utilizzate per produrre nanoparticelle di ossido di ferro *sonicando* il precursore $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in soluzione liquida.

Può essere utilizzata anche per depositare nanoparticelle su superfici (ceramiche o polimeriche) inducendo la formazione di legami chimici con il substrato.

Spark plasma sintering

È una nuova tecnica di sinterizzazione nota anche come *Field Assisted Sintering Technique* o *Pulsed Electric Current Sintering*. Consiste nel far passare una corrente DC direttamente nella polvere che si vuole sinterizzare, permettendo di raggiungere temperature elevate in tempi brevi. Rispetto a tecniche convenzionali, come l'*hot press sintering* o forni ad alta temperatura, presenta il vantaggio della rapidità del processo, uniformità dei prodotti sinterizzati, un uso ridotto di additivi e costi limitati.

Spin coating

È una procedura utilizzata per applicare un film sottile e uniforme ad un substrato solido. In breve, una quantità in eccesso di una soluzione molto diluita della specie che si vuole depositare (ad esempio, un polimero) viene posta sul substrato, che è successivamente messo in rapida rotazione tramite un apposito *spin coater* (brevemente *spinner*), al fine di spargere il fluido sul substrato per effetto della forza centrifuga. I solventi utilizzati sono di solito

molto volatili (clorobenzene ecc.), dunque il film si assottiglia durante il processo anche per effetto dell'evaporazione del solvente. La rotazione viene fermata non appena si raggiunge lo spessore desiderato, che può andare al di sotto dei 10 nm.

Sputtering

Lo sputtering è un processo per il quale si ha emissione di atomi, ioni o frammenti molecolari da un materiale solido detto bersaglio (*target*) allorché viene bombardato con un fascio di particelle energetiche (generalmente ioni). Gli atomi emessi dal *target* si ricondensano sulle superfici interne della camera da vuoto; questo fenomeno può essere sfruttato per il ricoprimento di substrati/manufatti etc. che siano stati introdotti nella camera da vuoto per un tempo sufficiente alla formazione di uno strato di materiale.

Start-up

Con il termine *start-up* si identifica la fase di avviamento di un'impresa. Si tratta di solito di imprese appena costituite, nelle quali vi sono ancora processi organizzativi in corso. Nello *start-up* possono avvenire operazioni di acquisizione delle risorse tecniche correnti, di definizione delle gerarchie e dei metodi di produzione, di ricerca di personale, ma anche studi di mercato con i quali si cerca di definire le attività e gli indirizzi aziendali. Lo *start-up* può anche essere collegato ad un'offerta pubblica di vendita, ovvero a quell'operazione con la quale un'impresa immette sul mercato titoli propri, come le azioni. Questa operazione può essere concomitante per lo *start-up*, in quanto un'azienda può decidere di quotarsi alla borsa valori proprio per agevolare la raccolta di capitale per i propri processi produttivi. Le *start-up companies*, solitamente, presentano un alto rischio, ma anche una maggiore prospettiva di guadagno. Infatti questo tipo di compagnie, in caso di successo, possono essere vantaggiose in quanto, essendo state appena avviate, utilizzano una limitata quantità di capitale, lavoro e terreni.

Superplasticità

La superplasticità è la capacità dei materiali policristallini di esibire allungamenti rilevanti ed uniformi prima della rottura. L'ampiezza di tali allungamenti è generalmente dell'ordine di alcune centinaia o perfino alcune migliaia di percento. Le elevate duttilità associate alla superplasticità si manifestano: 1) con piccole dimensioni dei grani (di solito inferiori a circa 10 micrometri), 2) con valori relativamente bassi di velocità di deformazione ($<10^{-3} \text{ s}^{-1}$), e 3) con valori di temperatura al di sopra di $0,5-0,6 T_m$, dove T_m rappresenta la temperatura assoluta di fusione. In queste condizioni, i materiali a grani fini si deformano principalmente attraverso i meccanismi di scorrimento ai bordi di grano.

Elenco degli acronimi

AFM: Atomic Force Microscopy

CNTs: Carbon nanotubes

CVD: Chemical Vapour Deposition

DLC: Diamond Like Carbon

FED: Field Emission Display

HIPing: Hot Isostatic Pressing

MEMs: Micro Electro-Mechanical Systems

MWCNT: Multi-Walled Carbon NanoTube

MW RF PLASMA: Micro Wave Radio Frequency Plasma

N&N: Nanoscienze e Nanotecnologie

PVD: Physical Vapour Deposition

RNM: Roadmap on Nanomanufacturing

SWCNT: Single-Walled Carbon NanoTube

SWOT: Strengths, Weakness, Opportunities and Threats

Edito dall'ENEA
Unità Comunicazione
www.enea.it

Edizione del volume a cura di Giuliano Ghisu
Copertina: Cristina Lanari, Bruno Giovannetti

Stampa: Primaprint (Viterbo)
Finito di stampare nel mese di dicembre 2008