

Trattamento di superfici mediante tecniche di
deposizione chimica per la loro
funzionalizzazione in ambito biomedicale,
tribologico e fotocatalitico

Laura Crociani, Naida El Habra, Rosalba Gerbasi, Francesca Visentin
Alessandro Galenda

Istituto per l'Energetica e le Interfasi



Il gruppo:

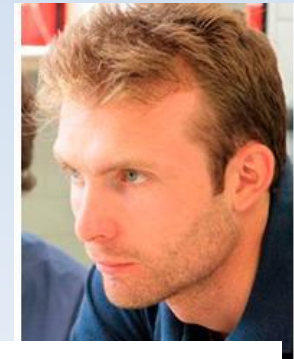
Laura Crociani



Naida El Habra



Alessandro Galenda



Rosalba Gerbasi

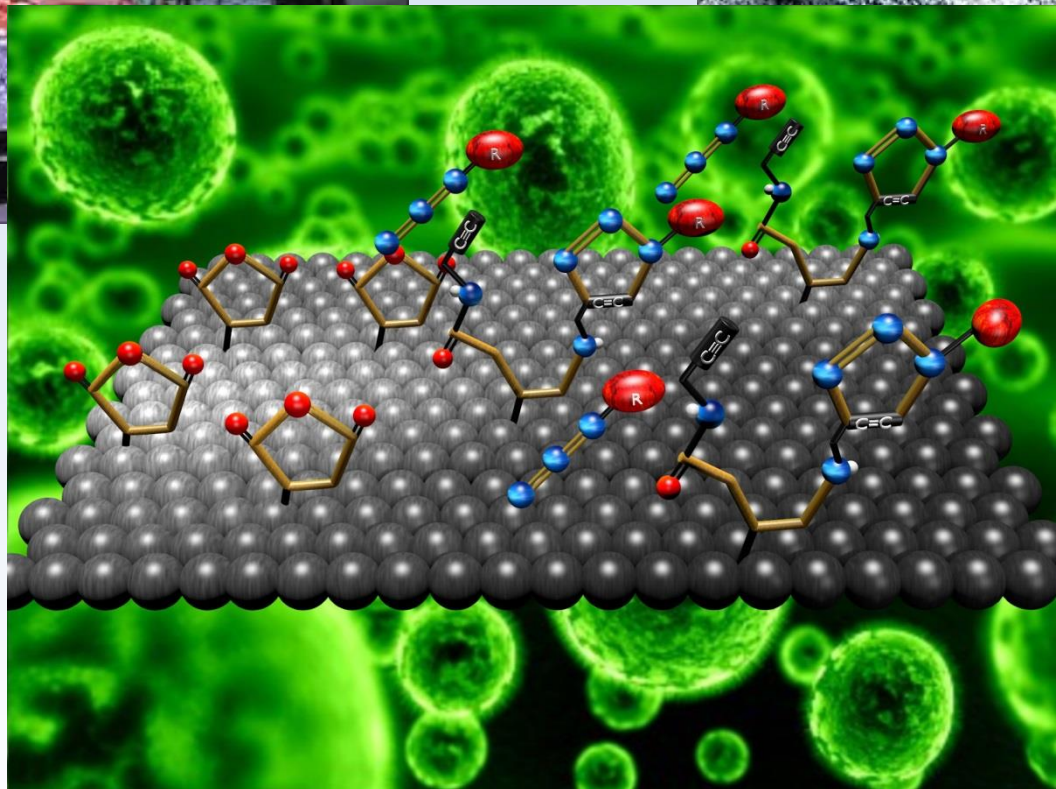
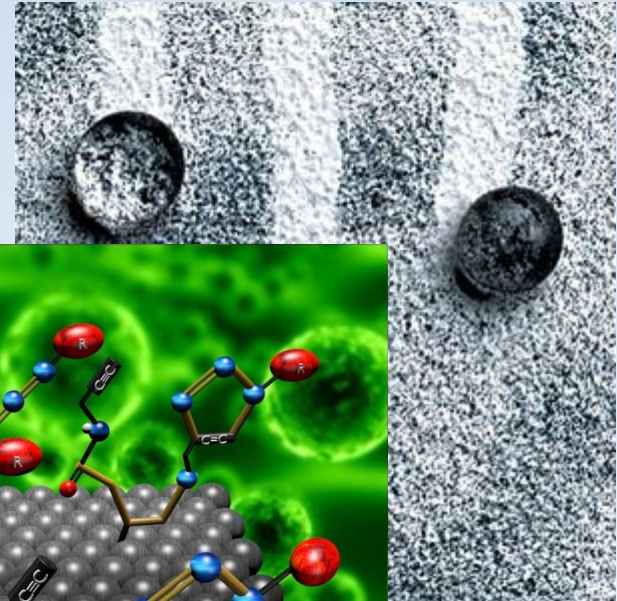


Francesca Visentin



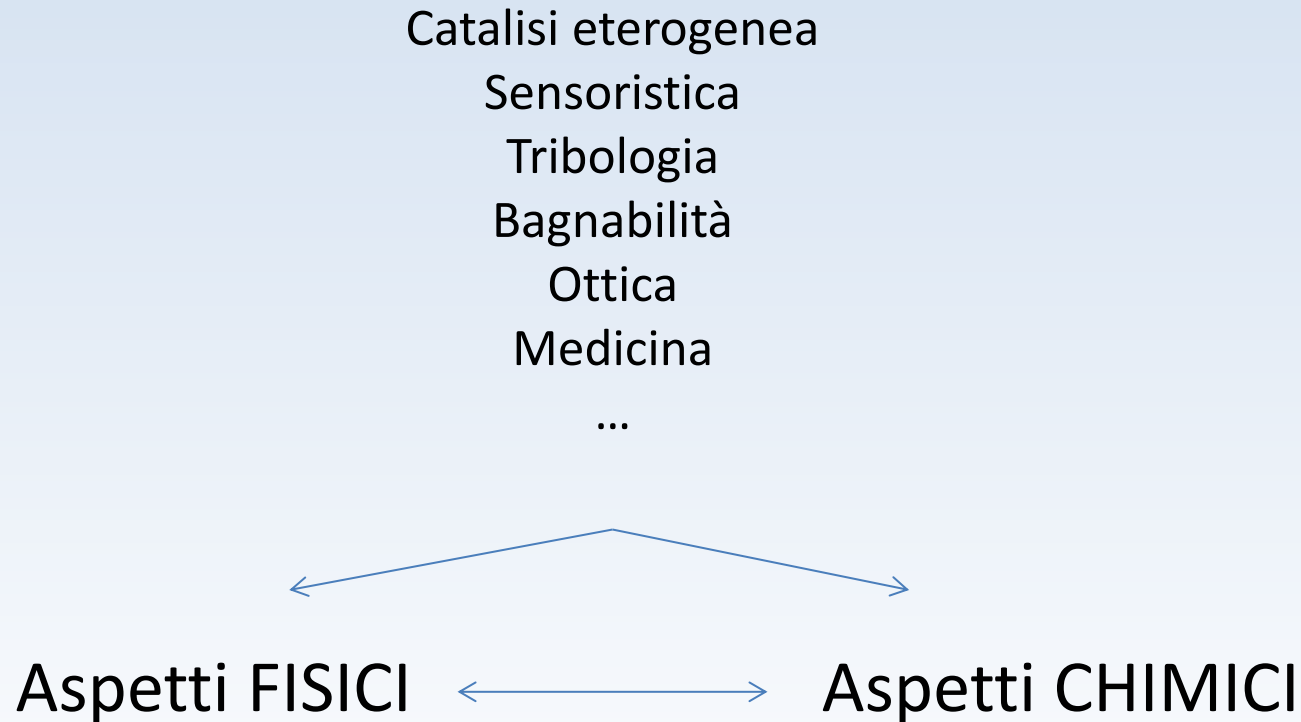
Trattamento di superfici mediante tecniche di deposizione chimica per la loro funzionalizzazione in ambito biomedicale, tribologico e fotocatalitico

Trattamento di superfici: modificare la superficie per un determinato uso



Trattamento di superfici: modificare la superficie per un determinato uso

La superficie è l'interfaccia di un materiale con il mondo circostante



Tecniche di deposizione chimica

Chemical Vapour Deposition - CVD

La reazione di un opportuno reagente sulla superficie di un materiale (detto substrato), all'interno di una camera di reazione, porta alla formazione di un nuovo strato di superficie con proprietà diverse dal substrato



Thermal CVD

Atomic Layer Deposition - ALD

Metal-Organic CVD - MOCVD

Plasma Enhanced CVD

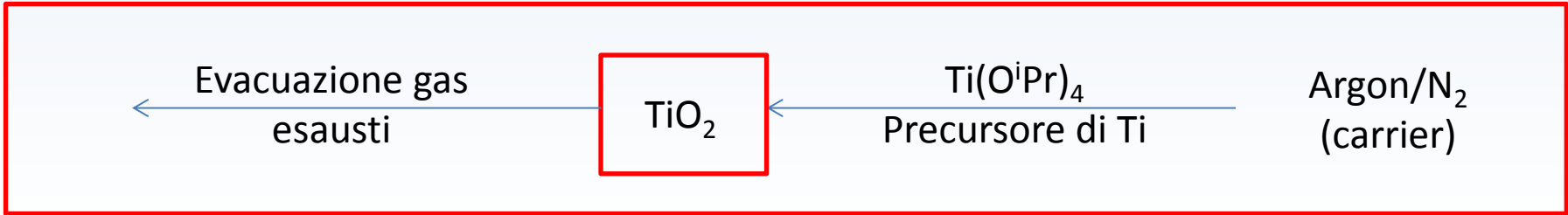
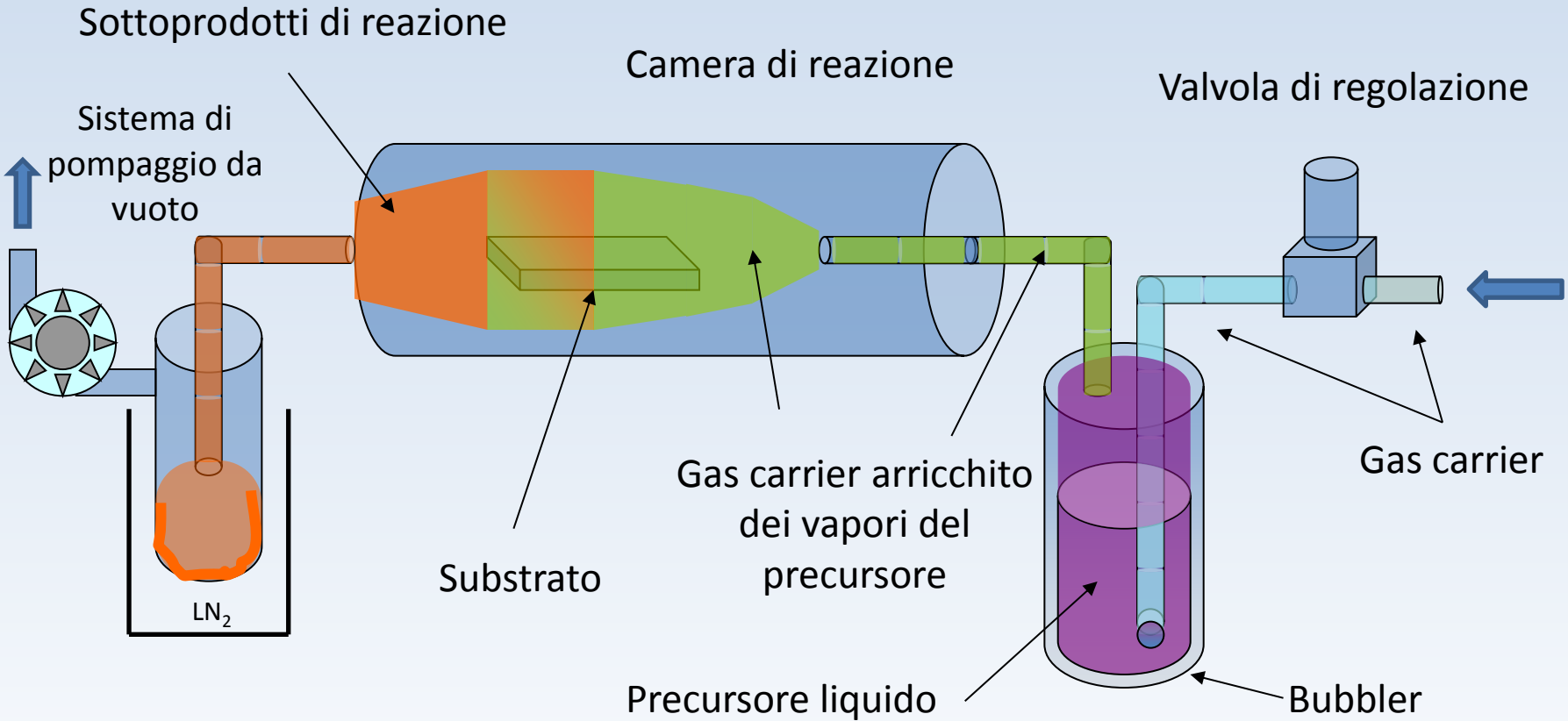
Laser assisted CVD

Spray-pirolisi

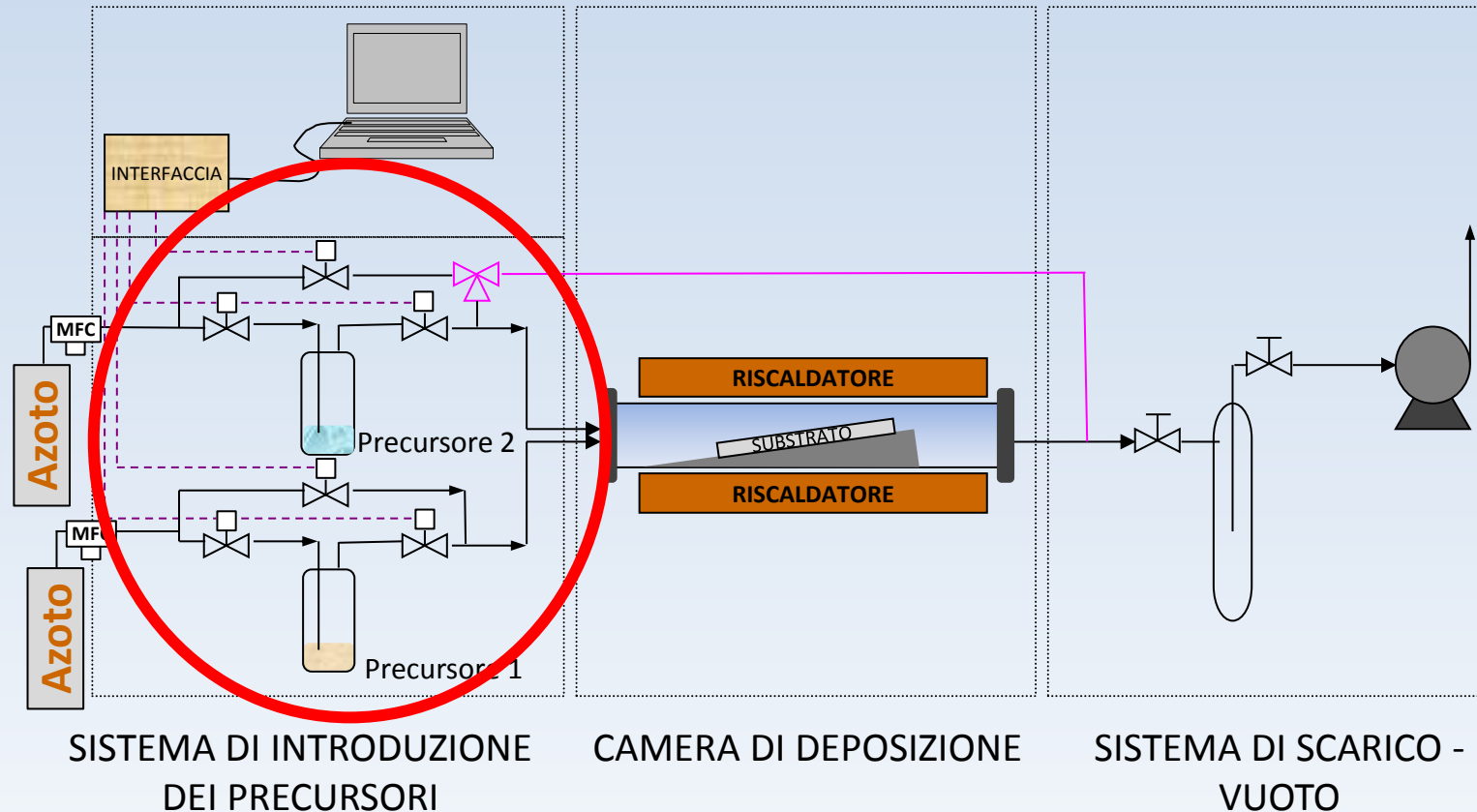
Ottenimento di layer adesivi, compatti ed uniformi
Versatilità
Riproducibilità
Alto conformal coverage

Molteplici varianti operative: pressione atmosferica o sotto vuoto, reattore orizzontale, verticale, a pareti freddi, a pareti calde...

Apparato CVD



Apparato ALD



Metodo di crescita ciclico: esposizione alternata delle specie chimiche in maniera *layer-by-layer* per un numero prestabilito di volte.

Metodo di crescita **self-limiting**
(chemisorbimento con saturazione dei siti attivi di superficie).



Apparati MOCVD



Precursori molecolari per deposizioni CVD

Caratteristiche di un precursore:

- Elevata tensione di vapore a RT
- Assenza di reazioni parassite indesiderate in fase gas
- Decomposizione «pulita»
- Elevata stabilità a RT ma decomposizione a temperature relativamente basse

Principali tipologie di precursori per la deposizione di ossidi, metalli, nitruri, solfuri, carburi, etc:

METALLORGANICI

M-alcossidi
M-ammidi
M-fosfuri
M-solfuri
M-acetilacetoni

ORGANOMETALLICI

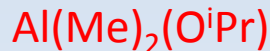
M-Alchil-derivati
M-Alil-derivati
M-Ciclopentadienil-derivati
M-Carbonil-derivati

Qualche esempio pratico:

Deposizione di TiO_2 da precursori commerciali quali $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ o $\text{Ti}(\text{OBut})_4$

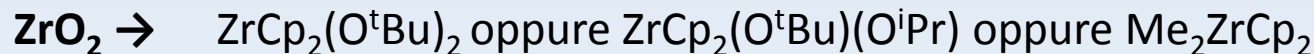
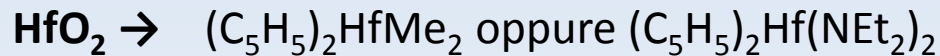
Deposizione di Al_2O_3 dal precursore commerciale $\text{Al}(\text{Me})_3$

Sintetizzato ad-hoc un
precursore migliore:



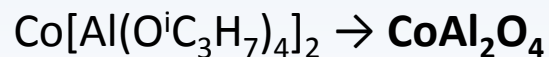
Pericoloso e difficile da maneggiare

Sono stati preparati ex-novo altri numerosi precursori di differenti metalli:



Ossidi misti e sistemi complessi

Precursori multielemento **single-source**: un'unica molecola precursore fornisce tutti i costituenti del sistema complesso.



Precursore con stechiometria propedeutica
a quella finale $\text{Co}:\text{Al} = 1:2$

Fondamentale il «**tailoring**» dei precursori



Sintesi spesso condotte in ambiente controllato: uso di **GLOVE-BOX**

Caratterizzazione via:

FT-IR

TGA-DSC

Analisi elementare

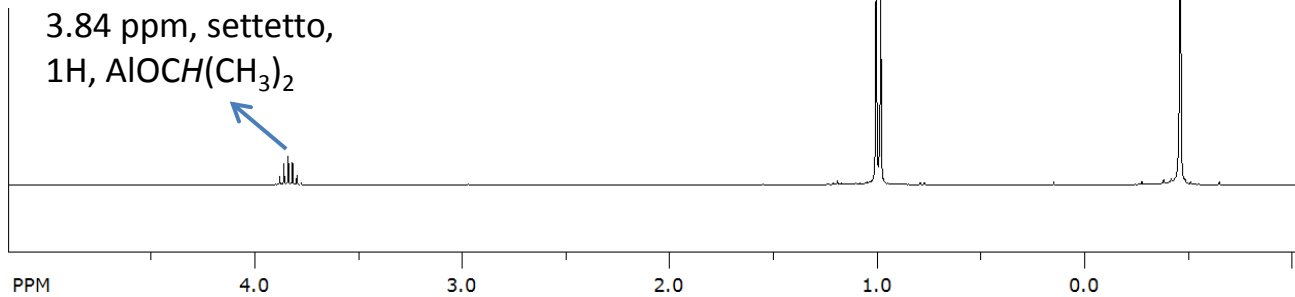
NMR



0.99 ppm, doppietto
6H, $\text{AlOCH}(\text{CH}_3)_2$

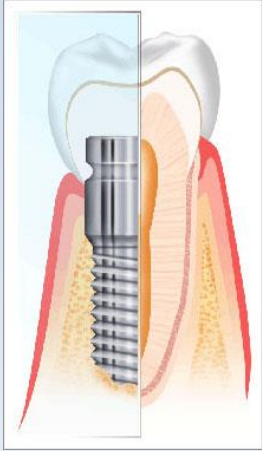
-0.46 ppm, singoletto,
6H, $\text{Al}(\text{CH}_3)_2$

3.84 ppm, settetto,
1H, $\text{AlOCH}(\text{CH}_3)_2$



Applicazioni **Biomedicali**

Miglioramento delle prestazioni di impianti odontoiatrici



Miglioramento delle proprietà di osteointegrazione dell'impianto:
riduzione dei tempi d'intervento

Modifica della superficie dell'impianto con strati anticorrosione e
propedeutici al deposito di facilitatori della crescita ossea

Punti critici: da ottimizzare l'adesione dei depositi, i
trattamenti termici, l'ottenimento di fasi specifiche, grado di
ricoprimento, rugosità della superficie...

Impiego di MOCVD e Spray Pirolisi

Realizzazione di strati barriera in contenitori ad uso farmaceutico per la
conservazione di farmaci

Necessità di realizzare strati barriera tra
parete interna del contenitore ed il
farmaco per preservarne le
caratteristiche

Impiego di AP-MOCVD



Applicazioni Tribologiche

Progetto «LOTOTUBO» NUOVA GENERAZIONE DI TUBI ANTISPORCO BIOMIMETICI
PER IL SISTEMA CASA CON NANOMATERIALI, NUOVE FORMULAZIONI E NUOVI
PROCESSI

INDUSTRIA 2015

Sviluppo di rivestimenti innovativi adesi a tubi in PVC rigidi con
funzionalità idrorepellenti e antisporco

→ ottenere l'effetto LOTO sulle pareti interne di tubazioni rigide in PVC

Lo studio ha portato a **l'elaborazione di un protocollo utilizzando una resina termoplastica** che, attraverso **il mescolamento con un'altra polvere nanometrica funzionalizzata** in rapporti precisi, consente a quest'ultima di esser **efficacemente soffiata via spray nella testa dell'estrusore**, di essere contenuta all'interno del medium reticolante alle temperature e secondo i parametri tipici dei processi di estrazione e di **indurre nelle superfici interne del prodotto finito la caratteristica autopulente**.



Applicazioni Tribologiche

Realizzazione di coatings protettivi per
superfici di leghe metalliche orafe

Aumento della resistenza all'usura e all'invecchiamento

Requisiti fondamentali del coating: PRESERVARE LE QUALITA'
ESTETICHE (brillantezza, colore, evitare interdiffusione...) e le
PROPRIETA' MECCANICHE.



Particolare attenzione alla temperatura di
deposizione
Deposizioni di multilayer di diversi ossidi
Trattamenti termici post deposizione



Tarnishing test:
esposizione a
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$

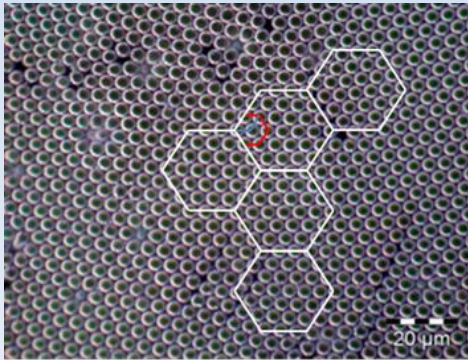
Impiego di ALD

Atomic Layer Deposition:

approccio ibrido organico inorganico per la funzionalizzazione di superfici

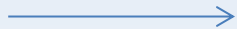


Superfici periodiche microporose (honey-comb)

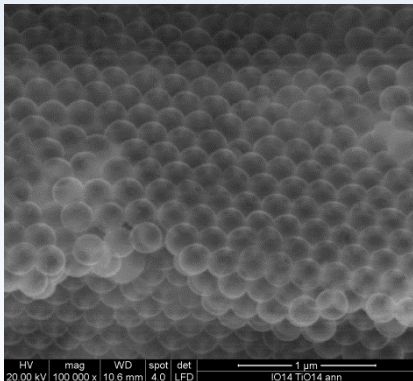


Sviluppo di strutture polimeriche templanti con morfologia ad honey-comb (HC)

Deposizione di un ossido ceramico via ALD su un layer metallico per potenziali applicazioni alla sensoristica



Superfici periodiche nanostrutturate (opali diretti)



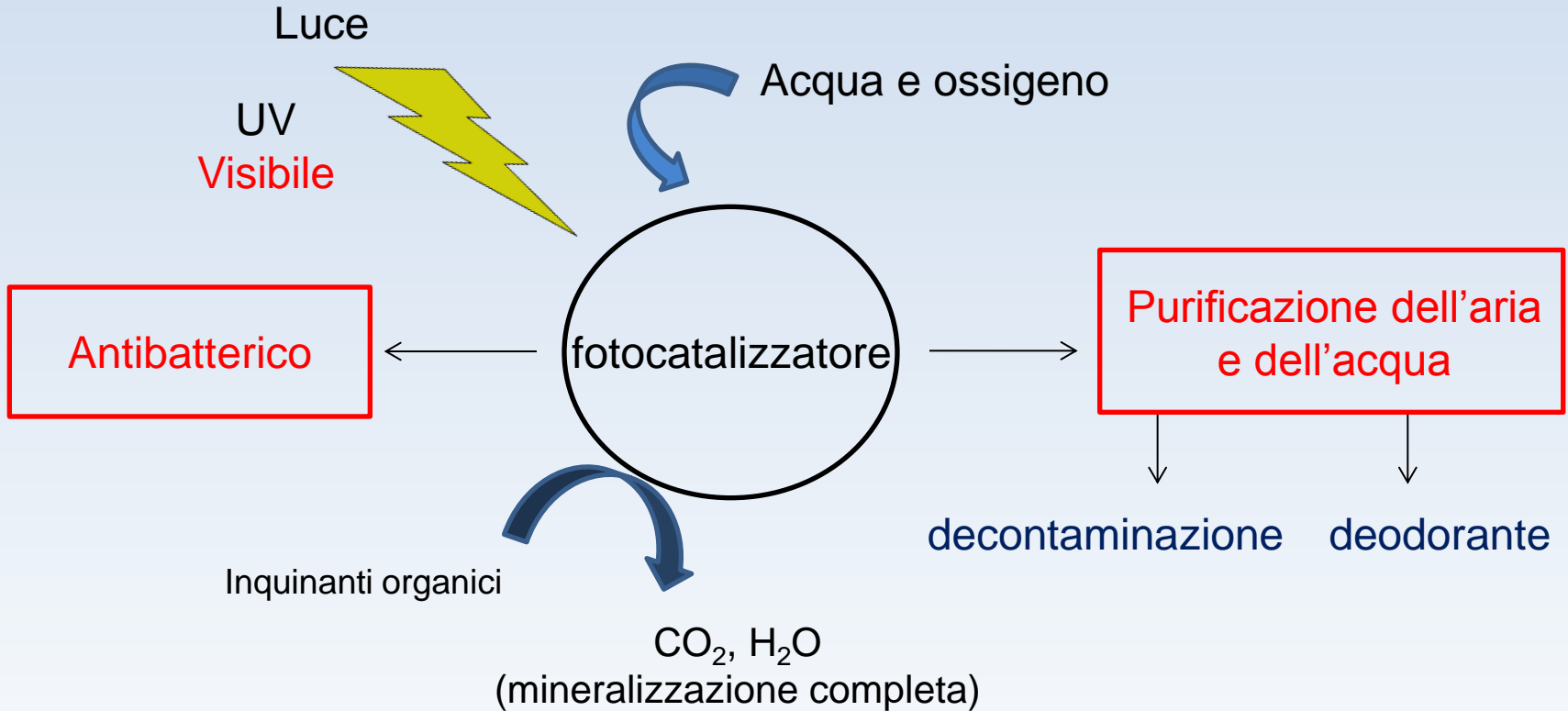
Preparazione di pattern polimerici altamente ordinati e periodici ad elevato surface-to-volume ratio con struttura ad opale diretto (e HC)

Ottimizzazione del processo di deposizione ALD del semiconduttore d'interesse per avere in primis la riproduzione del pattern sottostante

F. Visentin, N. El Habra, M. Favaro, S. Battiston, R. Gerbasi, L. Crociani, A. Galenda, Chem. Vap. Deposition 21 (2015) 300-306

N. El Habra, F. Visentin, R. Gerbasi, M. Favaro, M. M. Natile, L. Colazzo, M. Sambì, Phys. Status Solidi A, 212 (2015) 1588-1598

Applicazioni Fotocatalitiche



Applicazioni **Fotocatalitiche**

Funzionalizzazione di supporti quali reti d'acciaio a maglia micrometrica con titania cristallina per il trattamento di acque reflue

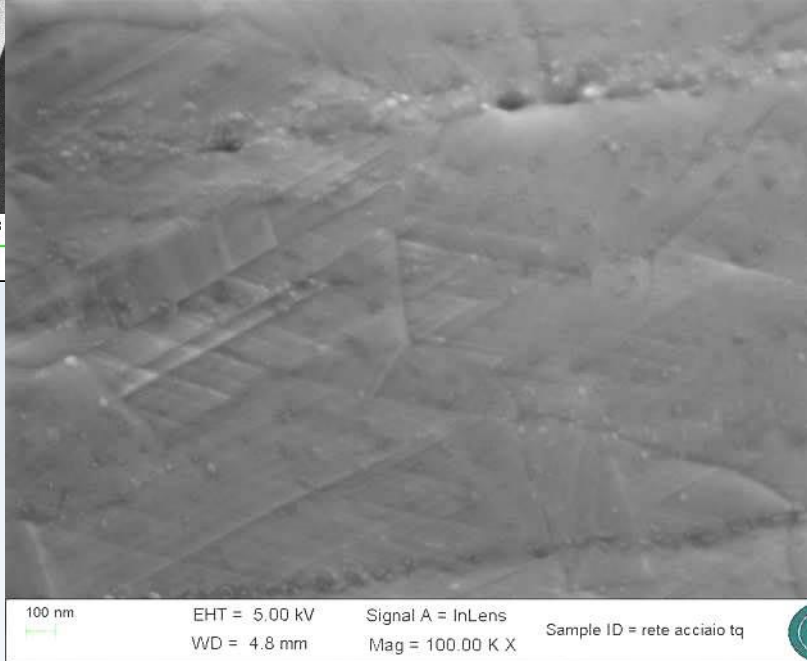
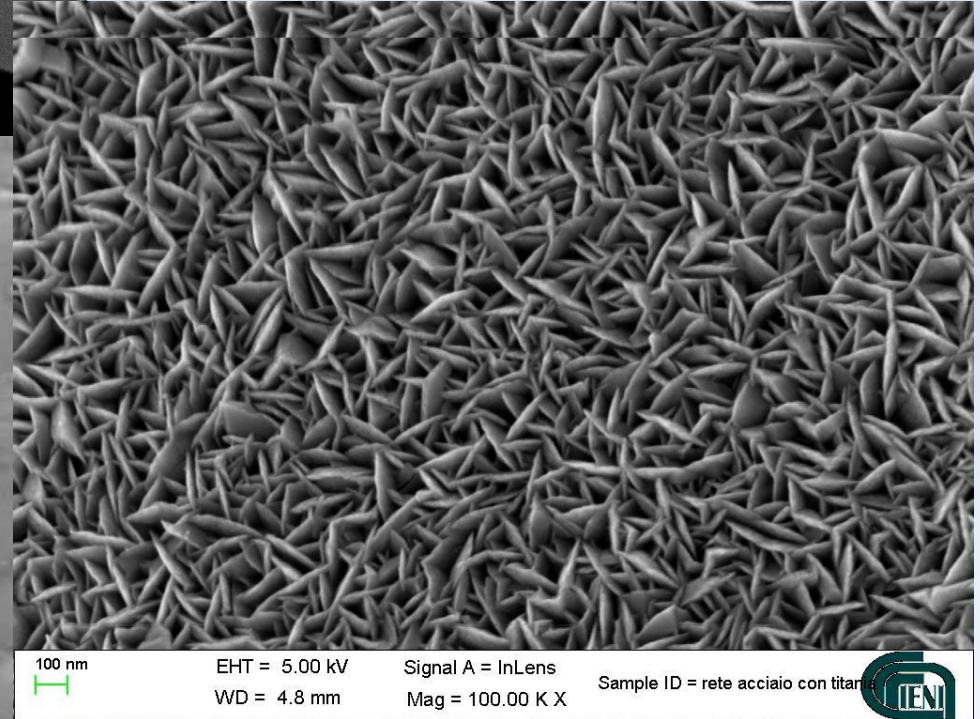
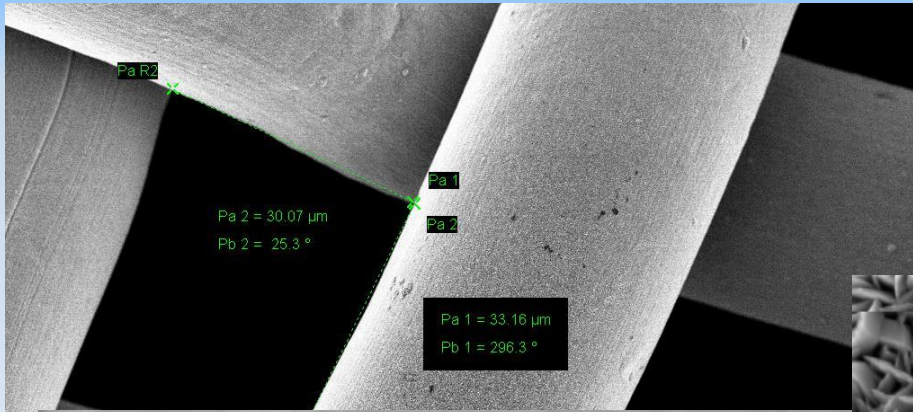


Impiego di MOCVD



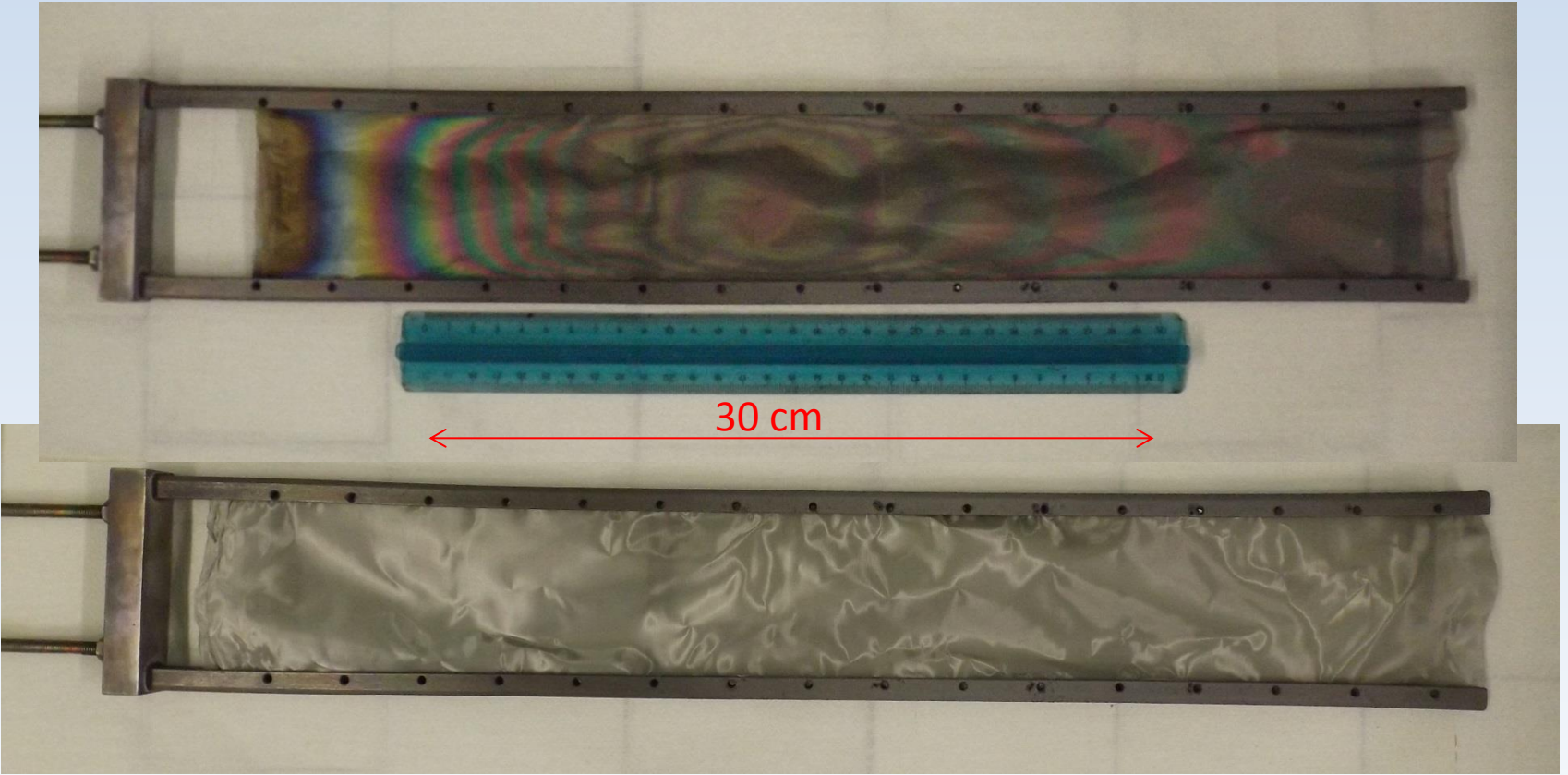
Il reattore permette di lavorare su substrati fino a 10x40 cm con ottima omogeneità di deposizione

Perfetto conformal coverage della rete
con mantenimento della tessitura
originale



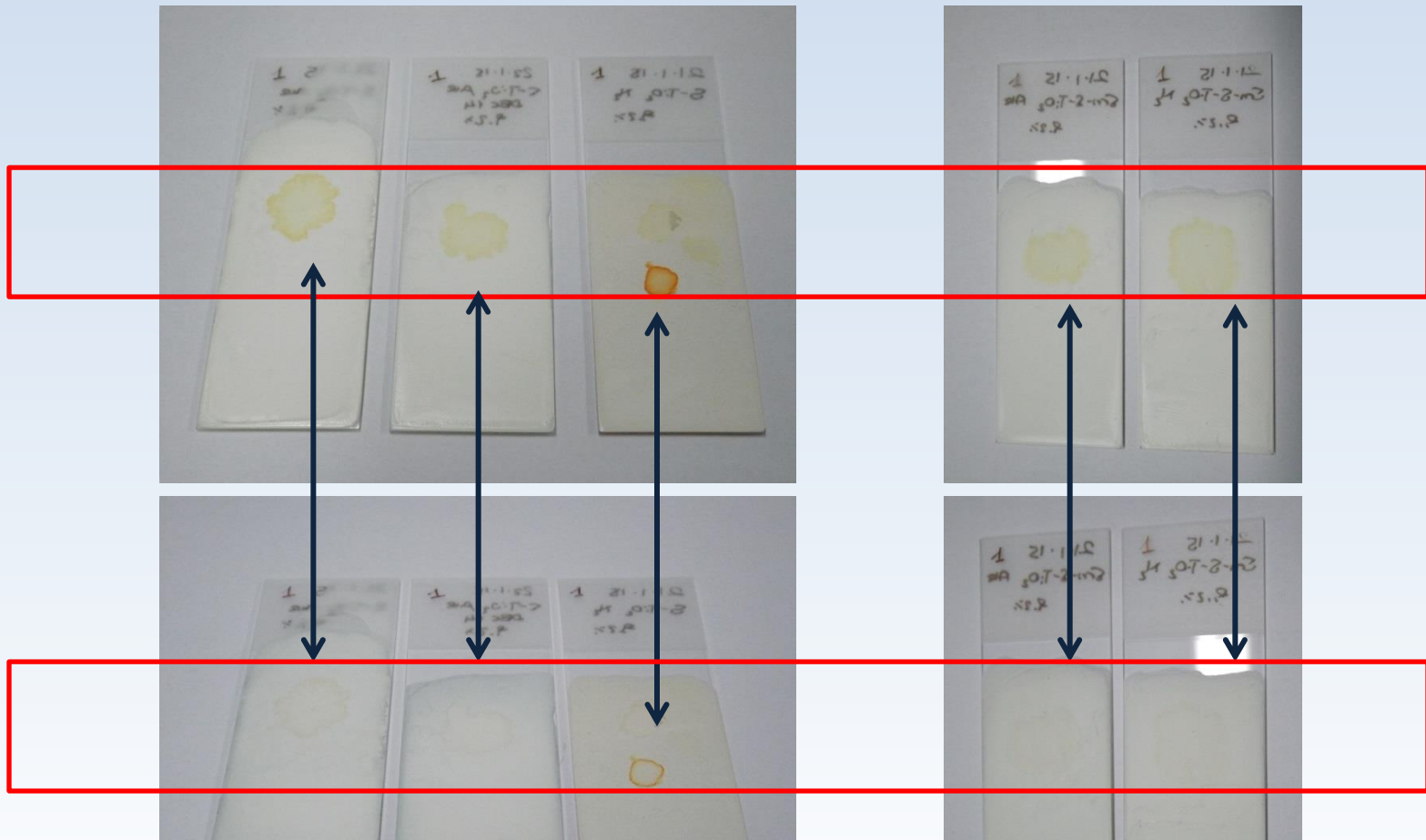
Superficie della rete non trattata

Superficie della rete con deposito tra i
350 e 500 nm di TiO_2



Applicazioni Fotocatalitiche

Sintesi per via umida di **polveri fotocatalitiche** a base di TiO_2 e TiO_2 drogato per la **rimozione di inquinanti** da acque reflue e per la realizzazione di **pitture fotocatalitiche** indoor ed outdoor



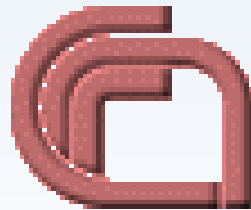
A. Galenda, L. Crociani, N. El Habra, M. Favaro, M.M. Natile, G.L. Rossetto, *Applied Surface Science*. **2014**, 314, 919

EcoShopping project: Energy efficient & Cost competitive retrofitting solutions for Shopping buildings.

Work programme topics addressed: EeB.NMP.2013-6. Grant agreement No 609180

**GRAZIE PER LA VOSTRA CORTESE
ATTENZIONE!**

**ISTITUTO DI CHIMICA DELLA MATERIA
CONDENSATA E DI TECNOLOGIE PER L'ENERGIA**



ICMATE