

Nanotecnologie

di Piero Baglioni e Massimo Bonini

La sintesi di materiali e dispositivi nanometrici rappresenta uno degli obiettivi primari della scienza dei materiali. Le proprietà del tutto peculiari di tali materiali li rendono infatti candidati ideali per applicazioni nel campo della meccanica, dell'elettronica, della biomedica. Riportiamo le principali metodiche per la loro sintesi soffermandoci in particolar modo su alcune metodiche potenzialmente trasferibili alle applicazioni industriali.

Con il termine materiali nanostrutturati generalmente si indica una classe di materiali in cui la microstruttura è caratterizzata, in una o più dimensioni, da lunghezze inferiori a 100 nm. I materiali convenzionali sono costituiti da grani le cui dimensioni spaziano dai micron ad alcuni millimetri, contenendo quindi miliardi di atomi ognuno. Grani di dimensioni nanometriche contengono invece circa 1.000 atomi. Chiaramente la diminuzione della granulometria provoca un significativo aumento nello sviluppo superficiale dei grani e influenza fortemente le proprietà sia chimiche sia fisiche del materiale. Inoltre la comparsa di effetti quantistici fa sì che anche altre proprietà (elettriche, ottiche, magnetiche,...) siano influenzate dalla struttura nanometrica di questi materiali. Un elenco completo delle proprietà e delle possibili applicazioni dei nanomateriali richiederebbe uno spazio molto ampio. È inoltre doveroso ricordare che sistemi nanofasici già industrialmente sviluppati sono rari. Qui ci limiteremo ad elencare soltanto alcuni degli esempi più significativi e potenzialmente d'immediato interesse applicativo.

Proprietà meccaniche

Ceramiche nanostrutturate presentano una resistenza e una durezza superiore alle ceramiche grezze convenzionali. Inoltre metalli nanofasici esibiscono un significativo aumento in proprietà meccaniche quali il modulo elastico [1, 2].

Proprietà elettroniche

Gli effetti di confinamento degli elettroni di valenza conferiscono ai nanoaggregati inusuali caratteristiche ottiche lineari e non lineari che li rendono candidati ideali per lo sviluppo di componenti opto-elettronici, emettitori di luce, materiali fotosensibili non-lineari, interruttori ottici e fibre ottiche [3, 4].

P. Baglioni e M. Bonini, Dipartimento di Chimica e Consorzio per lo Sviluppo dei Sistemi a Grande Interfase (CSGI) - Università di Firenze - Via Gino Capponi, 9 - 50121 Firenze. piero.baglioni@unifi.it

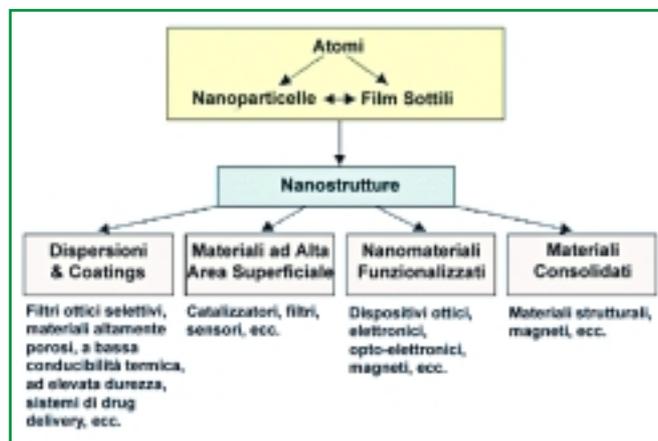


Figura 1 - Organizzazione allo stato attuale della ricerca nel campo delle nanotecnologie

Proprietà magnetiche

Sistemi metallici con granulometria iperfine esibiscono un'elevatissima magnetoresistenza; ciò li rende interessanti per l'industria della registrazione magnetica [5-7].

Proprietà catalitiche

Nanoparticelle di semiconduttori, metalli e ossidi possono essere utilizzati per la realizzazione di catalizzatori, ceramiche e materiali compositi [8, 9].

La sintesi di materiali e dispositivi basati su strutture nanometriche rappresenta quindi un obiettivo strategico di primario interesse per la scienza e la tecnologia dei materiali. Se da un lato la realizzazione di dispositivi di dimensioni nanoscopiche costituisce la naturale e necessaria evoluzione nel campo della microelettronica, della sensoristica e della registrazione magnetica, dall'altro la creazione di nuovi materiali a partire da precursori su scala nanometrica sta aprendo nuove prospettive per applicazioni industriali, biomediche e ambientali [10-12]. L'interesse in questo campo è anche dovuto all'opportunità di modellare o di mimare funzioni biologiche come la formazione-distruzione di componenti solidi del corpo umano (ossa e denti) o per simulare processi geologici come la formazione di carbonati in ambienti naturali (depositi continentali). Nanomateriali sono stati impiegati con risultati di grande rilevanza nel campo della conservazione dei beni culturali; in particolare la sintesi di particelle submicrometriche di $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e la preparazione di dispersioni in mezzo non acquoso [13] ha consentito di formulare nuove metodologie per il consolidamento di pitture murali *affresco*, sperimentate in numerosi cantieri di restauro in Italia e all'estero [14]. Analoghe formulazioni sono estremamente efficaci nei trattamenti di deacidificazione della carta e in particolare di carte antiche [15].

Tuttavia la produzione su larga scala, tale che possa rivolgersi quindi all'attenzione industriale, deve essere ancora in gran parte sviluppata. Esistono infatti diversi metodi per produrre materiali nanofasici sotto forma di polveri e/o coatings, ma

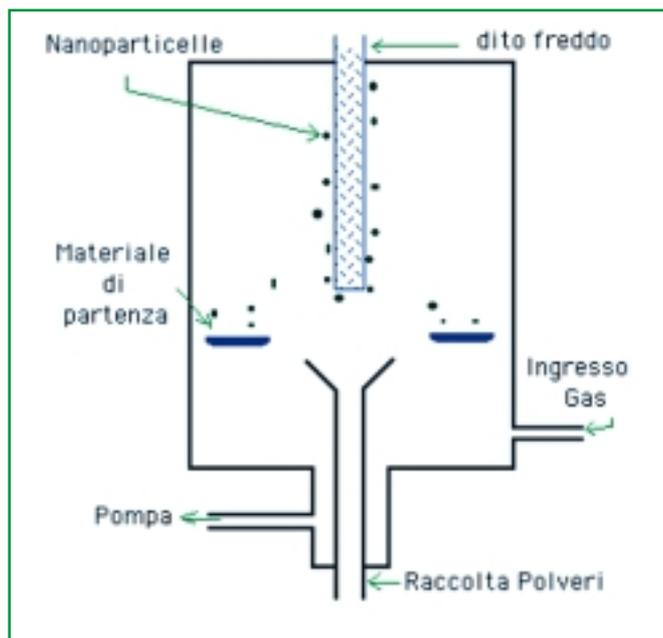


Figura 2 - Schema di una tipica camera per condensazione di vapori

ancora nessuno che consenta la produzione di grandi quantità a prezzi contenuti. Riportiamo brevemente alcuni dei sistemi nanofasici che presentano le maggiori potenzialità di applicabilità industriale a breve termine e alcuni dei metodi più utilizzati per la produzione di detti sistemi.

Sintesi di ossidi e metalli nanofasici

Nanocluster metallici vengono generalmente sintetizzati mediante condensazione di vapore (Figura 2), metodo che consiste essenzialmente nell'evaporazione di un metallo seguita da un rapido raffreddamento in modo da ottenere aggregati nanodimensionati sotto forma di polvere. Queste stesse polveri possono essere poi usate come fillers per materiali compositi oppure consolidate all'interno di fasi bulk. Il vantaggio principale di questo metodo consiste nella bassa contaminazione del prodotto ottenuto e nella possibilità di controllare la dimensione finale dei cluster attraverso parametri quali la temperatura, il tipo di ambiente e la velocità di evaporazione. Molti metodi sono stati sviluppati a partire dal concetto di condensazione di vapore [9, 16-19]. I principali sono:

- Chemical Vapor Condensation;
- Laser Ablation;
- Electron Beam Deposition;
- Arc Evaporation.

Un'altra via per la sintesi di materiali nanostrutturati è la cosiddetta sintesi chimica [20, 21]. Sia metalli sia ceramiche possono essere prodotti usando una varietà di approcci chimici quali la sol-gel o la thermal decomposition. Questi metodi permettono di ottenere discrete quantità di agglomerati nanometrici a basso costo. I processi chimici consentono inoltre un controllo effettivo sulla stechiometria del prodotto finale. Tuttavia i precursori chimici lasciano in genere "impurezze" sulla superficie delle particelle, che possono causare dei problemi in eventuali processi di sinterizzazione. Inoltre polveri prodotte mediante tecniche chimiche "bagnate" spesso presentano problemi per quanto riguarda l'agglomeramento.

Un metodo comunemente usato nella produzione di polveri nanostrutturate è la mecano-sintesi, per esempio mediante macinazione o deformazione da shock [22, 23]. Questi processi producono materiali nanostrutturati mediante elevate deformazioni meccaniche di un materiale precursore costituito da una polvere grezza. I grani di dimensioni nanometriche si formano nelle dislocazioni presenti nelle zone dove si ha una maggiore forza di taglio. La dimensione finale dei grani è funzione della quantità di energia immessa durante la macinazione, del tempo, della temperatura e della composizione atmosferica della camera di macinazione. Attraverso la macinazione meccanica è possibile produrre polveri nanostrutturate di materiali altrimenti immiscibili. Il problema principale di questa tecnica è la possibile contaminazione da parte del mezzo macinante dovuta alle grandi forze implicate nel processo di macinazione e del fatto che in genere si ottengono polveri di dimensioni micrometriche che però contengono al loro interno domini nanostrutturati, cioè i materiali finali sono una via di mezzo tra quelli effettivamente nanostrutturati e quelli microstrutturati.

Materiali che presentano una struttura nanometrica nelle tre dimensioni possono essere ottenuti mediante cristallizzazione termica di un materiale amorfo. Controllando la nucleazione e la crescita durante la fase di annealing di un materiale amorfo si può ottenere un materiale con una fase massiva costituita da grani di dimensioni mediamente inferiori a 20 nm, senza la necessità delle fasi di consolidamento e sinterizzazione. In ogni modo questo processo è limitato a sintesi di materiali che sono ottenibili in forma di vetri metallici, caratterizzati da una microstruttura amorfa.

Un metodo che consente di ottenere coating e polveri nanostrutturate è il cosiddetto thermal spraying [24]. Questo metodo combina l'iniezione di particelle, la fusione, il raffreddamento e il consolidamento in un unico processo complesso. Le particelle fuse vengono "sparate" (nel caso di coatings) su di un substrato dove si depositano violentemente e si raffreddano in un tempo estremamente breve o, nel caso di polveri, in una camera di raccolta. I gas di combustione o il plasma sono le sorgenti di energia termica e cinetica che permettono di scaldare e spingere le particelle sul substrato. Come accade in qualsiasi processo di coating, le proprietà del rivestimento sono funzione dei vari componenti del processo. I parametri chiave sono le caratteristiche dello spray, la composizione chimica, la preparazione della superficie e la temperatura del substrato, le proprietà fisiche del materiale di feeding, specialmente la densità, il punto di fusione e il calore latente di fusione. Allo stesso modo, la temperatura della fiamma e la potenza del plasma sono fondamentali.

Uno dei più comuni metodi di thermal spraying consiste nell'uso di polveri come materiale di partenza in un sistema flame o plasma spraying (Figura 3) [8, 25-27]. Con questo metodo le condizioni operative possono essere imposte in modo che i singoli grani non fondano prima di impattare il substrato. Il principale problema di questa metodica è il fatto che richiede polveri con granulometria maggiore di 1-5 μm a causa della difficoltà nel maneggiare polveri con granulometria inferiore. In processi di plasma spraying convenzionali generalmente si usano polveri con dimensioni di 10-100 μm . Usando infatti particelle più piccole, si osserva la tendenza ad agglomerarsi e a fluire con difficoltà. L'uso di soluzioni liquide permette in linea di principio di superare questo problema. Ciò nonostante, questo metodo ha ottenuto uno scarso suc-

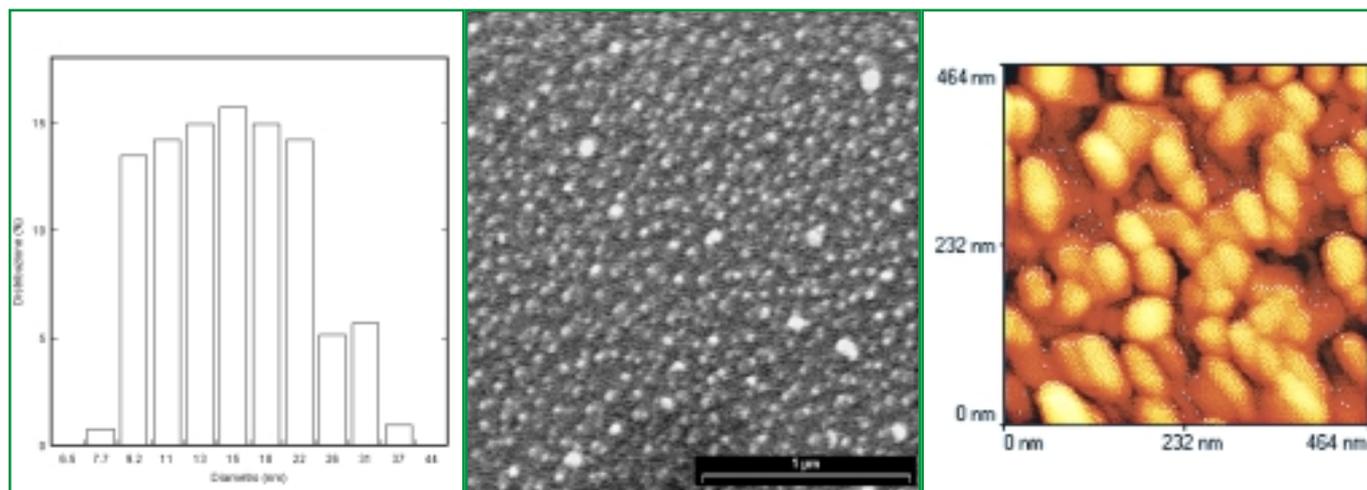


Figura 3 - A sinistra: istogramma delle dimensioni delle nanoparticelle di oro disperse in una microemulsione caratterizzata da $w_0=2,2$ ottenuto mediante Quasi Elastic Light Scattering. Al centro: immagine SEM del rivestimento ottenuto mediante flame spraying della medesima emulsione. A destra: immagine AFM dello stesso campione. Mediante QELS si ottiene un diametro medio di circa 15 nm, mentre l'immagine SEM ci fornisce un valore di circa 25 nm. L'accordo tra i risultati delle due tecniche è piuttosto buono se si considera che nel processo di coating sulla superficie di silicio le nanoparticelle vanno incontro ad un processo di schiacciamento dovuto all'impatto sul substrato che ne aumenta il diametro

cesso industriale a causa del pessimo controllo sulla struttura del film ottenuto mediante le tecnologie comunemente usate. In particolare, l'unica strada per controllare la granulometria del film ottenuto mediante flame spraying di un liquido è il controllo delle dimensioni delle gocce, il che è un obiettivo tutt'altro che facile da raggiungere. Inoltre, quando le gocce si trovano all'interno della fiamma, possono andare incontro a complessi fenomeni estremamente difficili da controllare. Al fine di ottenere un flusso omogeneo di gocce di dimensioni il più simili possibile sono stati usati degli ink jet printers, imponendo inoltre un disturbo periodico in un high velocity ink stream. Inoltre sono state usate dispersioni di polveri in vari solventi, ma in ogni caso non sono mai stati ottenuti materiali con granulometria inferiore a 5 μm .

Recentemente è stata brevettata una variante per la produzione di materiali nanofasici per coatings o per polveri basato sulla combinazione del metodo di "flame spraying" e della sintesi chimica in sistemi microcompartimentalizzati quali le microemulsioni.

Flame spraying di microemulsioni

L'uso delle microemulsioni nella produzione di materiali nanostrutturati [28-30] consiste nell'impiego delle stesse come microreattori, in modo da controllare la crescita delle particelle ottenute. Le micelle inverse (microemulsioni acqua in olio, w/o) sono dei microcompartimenti acquosi che possono essere sfruttati per la riduzione o precipitazione *in situ* di sali metallici [31, 32] (Figura 3). I parametri che influenzano la dimensione finale dei cluster metallici sono molteplici: la concentrazione dei reagenti, la natura dell'agente riducente e, soprattutto, il contenuto in acqua e in tensioattivo della microemulsione. Questi ultimi in genere si indicano tramite il parametro W_0 , definito come:

$$W_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{tensioattivo}]$$

Una volta che le particelle hanno raggiunto le dimensioni finali vengono stabilizzate dal tensioattivo che, adsorbendosi sulla

superficie delle nanoparticelle, ne impedisce l'ulteriore accrescimento, permettendo quindi la formazione di una sospensione stabile.

Tale sospensione può essere destabilizzata usando un agente flocculante, in modo da precipitare le nanoparticelle. Tuttavia la separazione delle nanopolveri dal tensioattivo che costituisce le gocce della microemulsione è un processo estremamente complicato e, anche dopo un lungo e laborioso procedimento, la quantità di polvere ottenuta è scarsa.

Un metodo innovativo, recentemente proposto, consiste nella combustione, in particolari condizioni, di una microemulsione. Questo metodo permette di ottenere una grande quantità di nanoparticelle e un buon controllo del film. Inoltre può essere usato sia per produrre nanopolveri sia coating nanostrutturati [33]. Un esempio di un coating di oro nanostrutturato ottenuto mediante flame spraying è riportato in Figura 3, dove sono chiaramente evidenti i nanocluster metallici presenti all'interno delle gocce della microemulsione che rimangono quasi inalterati durante in processo di flame spraying e nel rivestimento ottenuto. Questa nuova metodologia è altamente versatile sia per la produzione di coatings che polveri di metalli, leghe, ossidi ecc.

Fluidi magnetici

Sospensioni colloidali ferromagnetiche vengono comunemente indicate come fluidi magnetici. I fluidi magnetici più comuni sono formati da particelle ultra-fini superparamagnetiche disperse mediante un tensioattivo in un solvente. In linea generale, i fluidi magnetici sono caratterizzati da un'elevata magnetizzazione di saturazione e da un'ottima stabilità alle temperature di lavoro comuni [34].

I fluidi magnetici possono essere impiegati in svariate applicazioni quali gli altoparlanti, i lubrificanti, i cuscinetti, la registrazione magnetica ecc. Inoltre possono essere impiegati nel campo medico come elementi selettivi per il drug delivering o come materiale di contrasto per raggi X o risonanza magnetica nucleare a scopi diagnostici.

Al fine di preparare nanoparticelle magnetiche possono esse-

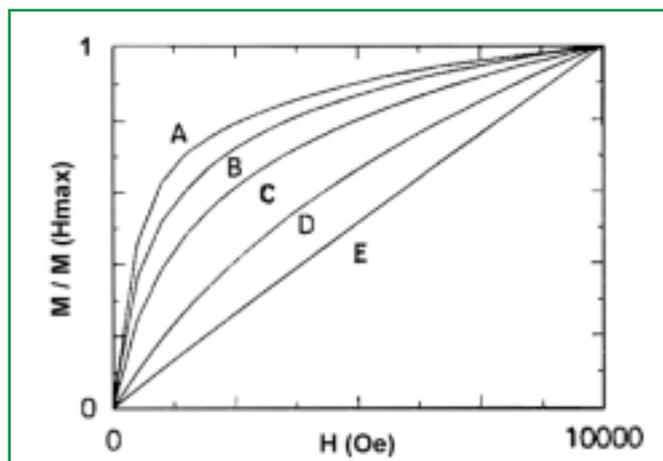


Figura 4 - Magnetizzazione in funzione del campo magnetico applicato per nanoparticelle di diverse dimensioni

re usati vari metodi, quali la meccano-sintesi, la coprecipitazione di Fe(II) e Fe(III), o la sintesi in microemulsioni [35]. Queste nanoparticelle vengono poi disperse in un solvente mediante l'aiuto di un tensioattivo [36, 37]. Come è logico attendersi, sia la quantità di tensioattivo utilizzato sia la concentrazione delle particelle magnetiche influenzano sia la stabilità sia la magnetizzazione del fluido magnetico.

Tra questi metodi nell'ultimo decennio il metodo delle microemulsioni è stato quello forse maggiormente investigato e appare come uno strumento estremamente potente e versatile. Svariati composti sono state sintetizzati attraverso questa metodologia e ne sono state studiate le proprietà magnetiche: γ -Fe₂O₃, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe_xCo_{1-x}, composti Au-Fe-Au, nanoparticelle di Co, Ni e Fe metallici, ZnFe₂O₄, NiFe₂O₄, CoFe₂O₄, MnFe₂O₄, Cd_{1-y}Mn_yS, SmCo₅ ecc.

Con questo metodo si possono agevolmente controllare le dimensioni delle particelle prodotte. Una diminuzione delle dimensioni si riflette in una diminuzione della massima magnetizzazione e in una diminuzione della curvatura dell'andamento M vs H (Figura 4). Da tale andamento mediante la legge di Langevin si può ottenere la dimensione media delle nanoparticelle. In Tabella sono riportati per ogni campione i diametri ottenuti mediante il fitting di Langevin la distanza interplanare e i diametri ottenuti mediante diffrattometria X.

Nanocluster organici

In questi ultimi anni si è sviluppato un grande interesse nei confronti dei materiali nanofasici di natura organica. Il campo delle possibili applicazioni di questi materiali è infatti enormemente vasto: si va infatti da quelle di carattere biologico (sistemi drug-carrier, cosmetici ecc.) a quelle a carattere tecnologico.

A queste ultime è stata rivolta un'attenzione particolare allo studio della crescita di film sottili organici, principalmente per le potenzialità di questi materiali in applicazioni che non sono accessibili ai semiconduttori inorganici. La recente dimostrazione della elettroluminescenza prodotta da dispositivi basati su film sottili organici apre nuovi orizzonti all'industria degli schermi [38-40], grazie alla possibilità di sostituire gli schermi a cristalli liquidi con una nuova generazione di apparecchi basati su dispositivi organici capaci di emettere luce. In studi ancor più recenti i film sottili organici hanno dimostrato di poter

essere usati come *thin film transistors* (TFTs), che potrebbero sostituire i TFTs amorfi in polisilicio attualmente usati negli schermi a cristalli liquidi a matrice attiva [41-43]. Questi nuovi sviluppi devono essere inseriti all'interno dei tentativi che sono stati fatti per lungo tempo e dei risultati ottenuti nel campo dell'uso dei film sottili organici nella conversione dell'energia solare e dei sensori di vario genere [44-45].

Sintesi di hollow spheres nanostrutturate

La sintesi di microsfeere cave di dimensioni uniformi (da decine di nanometri fino ad alcuni millimetri) ha guadagnato un'attenzione crescente negli ultimi anni. Le sfere cave rappresentano infatti una classe speciale di materiali che interessa la medicina, la farmaceutica, la scienza dei materiali, l'industria delle vernici ecc. Le applicazioni di questi materiali spaziano dall'incapsulamento di prodotti (per il rilascio controllato di farmaci, cosmetici, inchiostri e coloranti), la protezione di componenti sensibili alla luce, catalisi, coatings, materiali compositi e filler.

Esistono numerosi metodi che permettono di ottenere un ampio spettro di microsfeere cave. Tra questi quello forse più innovativo consiste nell'uso di un cosiddetto "sacrificial core": in pratica un rivestimento viene depositato sul core, il quale viene poi rimosso mediante riscaldamento o disciolto in un opportuno solvente [46-48].

A titolo di esempio riportiamo qui di seguito la sintesi di microsfeere cave mediante assorbimento di multistrati di nanoparticelle di silice preformate (diametro di circa 30 nm) e PDADMAC (poli-diallil-dimetil-ammonio cloruro) sulla superficie di una particella di melammina formaleide (MF) [49]. Prima dell'assorbimento degli strati di SiO₂/PDADMAC, la particella di MF viene condizionata mediante la deposizione di un film di sodio 4-stiren-solfonato polimerico (PSS) e PDADMAC. Successivamente vengono fatti assorbire strati di nanoparticelle di SiO₂ e di PDADMAC fino a raggiungere il numero di strati desiderato. In Figura 5a è riportata una micrografia TEM di una microsfera ottenuta mediante questa metodica. In Figura 5b è invece riportata la micrografia TEM di una microsfera ottenuta dopo la rimozione del core interno.

INSERIRE CHI_gen_baglioni_figura5

In modo del tutto analogo si possono preparare hollow spheres nanostrutturate inorganiche [49]. In questo caso gli strati di nanoparticelle di silice e il poli-diallil-dimetil-ammonio cloruro vengono depositati su un lattice polistirenico. Le microsfeere cave di silice vengono infine prodotte mediante calcinazione

Tabella - Diametri ottenuti mediante il fitting di Langevin e la distanza interplanare e i diametri ottenuti mediante diffrattometria X

Campione	d (Å)	Diametro (RX) (Å)	Diametro (magnetiz.) (Å)
A	2,511	73	70
B	2,512	56	63
C	2,511	36	41
D	2,527	24	30
E	2,542	19	24

Per ogni campione sono riportati da sinistra a destra la distanza interplanare, il diametro medio ottenuto mediante diffrattometria di raggi X e mediante il fitting di Langevin

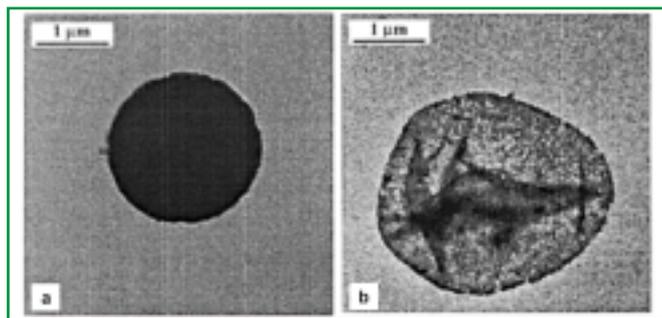


Figura 5 - Micrografie TEM di (a) una particella di MF ricoperta con strati di SiO₂/PDADMAC e PSS/PDADMAC e (b) la corrispondente hollow sphere ottenuta mediante trattamento con HCl 0,1 M

del lattice polistirenico a 400 °C. Tra i possibili utilizzi di questo tipo di materiali uno dei più interessanti è sicuramente la possibilità di usare le cavità come microambienti di reazione [50].

Polimerizzazione in mini e micro-emulsioni

La polimerizzazione di miniemulsioni (mEP) è una tecnica estremamente potente per la preparazione di sistemi polimerici dispersi. Questa tecnica trova la sua maggiore applicazione nelle dispersioni in acqua di molecole organiche caratterizzate da una solubilità in acqua molto bassa.

La combinazione di un tensioattivo con elevata attività superficiale (alta stabilizzazione dell'emulsione) e di uno ad alta mobilità in acqua (stabilizzazione veloce), unita ad una sonicazione ad elevata energia, consente di ottenere miniemulsioni ad alto contenuto solido (contenuto di monomero maggiore del 60% in peso) con una dimensione media delle gocce compresa tra 50 e 500 nm. L'uso di uno stabilizzante inibisce drasticamente la coalescenza mediante Oswald Ripening dell'emulsione (Figura 6). Le ridotte dimensioni delle gocce non solo conferiscono elevata stabilità al sistema, ma anche un alto grado di nucleazione di nuove particelle. La polimerizzazione viene generalmente effettuata attraverso l'aggiunta di un iniziatore radicalico solubile in acqua, quale persolfato di sodio, oppure attraverso irraggiamento UV.

INSERIRE CHI_gen_baglioni_figura6

Sino dai primi anni Ottanta l'attenzione di molti ricercatori si è rivolta allo studio della polimerizzazione di microemulsioni, come logico proseguimento e ampliamento dei risultati otte-

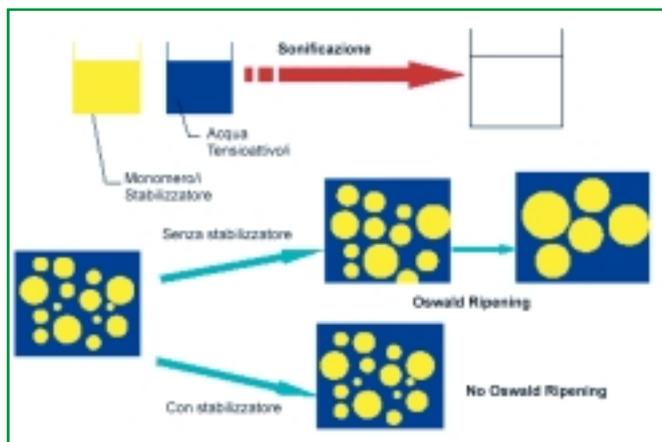


Figura 6 - Rappresentazione schematica del processo di polimerizzazione di miniemulsioni

nuti nel campo delle miniemulsioni [51]. Le microemulsioni più usate per la polimerizzazione consistono da miscele di acqua e sodio metacrilato (NaMA) disperse in toluene in presenza di didecil-dimetil-ammonio metacrilato (DDA+MA⁻) come tensioattivo. Nella formulazione di una microemulsione giocano un ruolo fondamentale la scelta del monomero e del tensioattivo. Candau e collaboratori hanno studiato approfonditamente come questi fattori influenzino la polimerizzazione della microemulsione [52]. Importanti fattori sono la percentuale in peso di tensioattivo necessaria per la transizione emulsione-microemulsione e il valore HLB del tensioattivo che influenza le dimensioni finali delle particelle ottenute.

La versatilità dei sistemi nanofasici sopra descritti ne consente le più disparate applicazioni, alcune a livello preindustriale, altre a livello di laboratorio. Mentre gli altri Paesi, primi fra tutti gli Stati Uniti, la Germania e la Francia si sono "attrezzati" per la prossima rivoluzione industriale che sarà prodotta dalle nanotecnologie, l'Italia è, purtroppo, ancora una volta ancorata ad una "chimica" accademica antica che ben resiste nelle posizioni di potere ma che ignora quasi del tutto la rivoluzione che si è già prodotta da tempo altrove.

Bibliografia

et al., *Journal of European Ceramic Society*, 2001, **21**, 959.
 [2] S. Hwang et al., *Scripta mater.*, 2001, **44**, 2457.
 [3] S.L. Westcott et al., *Chemical Physics Letters*, 1999, **300**, 651.
 [4] N. Del Fatti et al., *Chemical Physics*, 2000, **251**, 215.
 [5] R.H. Kodama, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1999, **200**, 359.
 [6] J.A. Lopez-Perez et al., *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 8045.
 [7] C.J. O'Connoret al., *Synthetic Metals*, 2001, **122**, 547.
 [8] L. Pranevicius et al., *Surface and Coatings Technology*, 2000, **123**, 122.
 [9] J.-C. Hierso et al., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998, **135**, 321.
 [10] S. Gibaud et al., *Journal of Controlled Release*, 1998, **52**, 131.
 [11] G.M. Pajonk, *Catalysis Today*, 1999, **52**, 3.
 [12] H.-L. Lien, W.-X. Zhang, *Colloids and Surfaces A*, 2001, **191**, 97.
 [13] M. Ambrosi et al., *Langmuir*, 2001, **17**, 4251.
 [14] P. Baglioni et al., *Studies in Conservation*, 2000, **45**, 154.
 [15] R. Giorgi et al., In IIC Baltimore Congress - Works of Art on Paper, Books, Documents and Photographs: Techniques and Conservation, in preparazione, 2002.
 [16] C.L. Haynes, R.P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 5599.
 [17] C.J. Choi et al., *Scripta Mater.*, 2001, **44**, 2225.
 [18] H. Cai et al., *J. Aerosol. Sci.*, 1998, **29**, 627.
 [19] M.F. Becker et al., *Nanostructured Materials*, 1998, **10**, 853.
 [20] D. Sen et al., *Materials Research Bulletin*, 2000, **35**, 1243.
 [21] M.H. Magnusson et al., *Nanostructured Materials*, 1999, **12**, 45.
 [22] T. Tsuzuki, P.G. McCormick, *Nanostructured Materials*, 1999, **12**, 75.
 [23] B.K. Kim, C.J. Choi, *Scripta Mater.*, 2001, **44**, 2161.
 [24] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal*

- Spray Coatings, John Wiley & Sons, New York, 1995.
- [25] J. Karthikeyan *et al.*, *Materials Science and Engineering*, 1997, **A238**, 275.
- [26] J. Karthikeyan *et al.*, *Nanostructured Materials*, 1997, **8**, 61.
- [27] C.R. Bickmore *et al.*, *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, **18**, 287.
- [28] M.A. Lopez-Quintela, J. Rivas, *J. Colloid Interface Sci.*, 1993, **158**, 446.
- [29] M.P. Pileni *et al.*, *Prog. Colloid Polymer Sci.*, 1993, **93**, 1.
- [30] *US Pat.* 5,147,184, 1992.
- [31] J.P. Wilcoxon *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 12.
- [32] D.R. Huffman, in *Optical Properties Associated with Small Particles*, World Scientific: Singapore, 1990.
- [33] *Eur. Pat.* 00105673, 2000.
- [34] N. Moumen, M.P. Pileni, *Chem. Mater.*, 1996, **8**, 1128.
- [35] L.Q. Yu *et al.*, *Materials Chemistry and Physics*, 2000, **66**, 6.
- [36] L. Shen *et al.*, *Langmuir*, 2001, **17**, 288.
- [37] J.P. Stevenson *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2001, **225**, 47.
- [38] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913.
- [39] P.E. Burrows, S.R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, **64**, 2285.
- [40] J.H. Burroughes *et al.*, *Nature*, 1990, **347**, 539.
- [41] A. Dodabalapur *et al.*, *Science*, 1995, **268**, 270.
- [42] A. Dodabalapur *et al.*, *Science*, 1995, **269**, 1560.
- [43] F. Garnier *et al.*, *Supramolec. Sci.*, 1997, **4**, 155.
- [44] D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.*, 1991, **3**, 129.
- [45] C.W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 183.
- [46] N. Kawahashi, E. Matjevic, *J. Colloid Interface Sci.*, 1991, **143**, 103.
- [47] H. Bamnolker *et al.*, *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, **16**, 1412.
- [48] M. Giersig *et al.*, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 570.
- [49] F. Caruso *et al.*, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 3309.
- [50] L. Dahne *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5431.
- [51] M.P. Pileni *et al.*, *Colloids and Surfaces A*, 1999, **151**, 4097.
- [52] F. Candau *et al.*, *Colloids and Surfaces A*, 1999, **153**, 47.