UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI MILANO-BICOCCA

# COURSE SYLLABUS

# Chemistry of Ceramic Materials

**2526-3-ESM01Q014**

## Obiettivi

L'obbiettivo primario del corso è lo sviluppo della conoscenza e comprensione dello studente dei concetti fondamentali della sintesi e delle proprietà chimico-fisiche dei materiali ceramici (ossidi, solfuri, carburi, ecc.), della teoria del campo cristallino e della struttura elettronica degli ossidi dei metalli di transizione. Lo studente verrà incoraggiato ad applicare la conoscenza e la comprensione di tali argomenti a problemi specifici e a sviluppare uno spirito critico. Durante la prova d'esame lo studente avrà modo di praticare le proprie capacità di comunicazione e la propria capacità di apprendimento.

## Contenuti sintetici

Il corso descrive la classe dei materiali ceramici (ossidi, solfuri, carburi, ecc.). Vengono richiamate nozioni di struttura cristallina e fornite informazioni sulla sintesi dei materiali ceramici in forma di cristalli singoli, policristalli, strutture amorfe, film sottili, fibre, materiali microporosi. Vengono descritte tecniche di sintesi diretta allo stato solido, sintesi in soluzione (sol-gel, precipitazione, sintesi idrotermale), sintesi da precursori gassosi (deposizione da vapore chimico, ecc. ).

La seconda parte è dedicata alle proprietà dei materiali ceramici: proprietà termiche e meccaniche, comportamento elettrico, proprietà magnetiche e ottiche. Vengono infine descritte alcune importanti classi di materiali inorganici: materiali a bassa dimensionalità (fenomeni di intercalazione), zeoliti e materiali porosi, ossidi e solfuri per applicazioni catalitiche, vetri, cementi, ceramici biocompatibili.

La terza parte è dedicata agli ossidi dei metalli di transizione. Dopo una analisi del legame ionico, il corso introduce la teoria del campo cristallino. Vengono poi descritte le teorie avanzate del legame negli ossidi dei metalli di transizione (modello di Mott-Hubbard, isolanti magnetici, ossidi metallici, ecc.) La natura del gap negli ossidi dei metalli di transizione viene analizzata con l'utilizzo di dati spettroscopici. Vengono descritte situazioni di difettività e non-stechiometria negli ossidi.

## Programma esteso

PARTE PRIMA

1. Strutture cristalline di solidi inorganici

1.1 Strutture di solidi inorganici (Strutture tipo cloruro di sodio (NaCl), sfalerite (ZnS), fluorite (CaF?) e antifluorite (Na?O) - Struttura del diamante - Struttura della wurzite (ZnS) e arseniuro di nichel (NiAs) - La struttura del cloruro di cesio (CsCl) - Altre strutture AX - Strutture del rutilo (TiO?), ioduro di cadmio (CdI?) e cloruro di cadmio (CdCl?) - La struttura delle perovskiti (SrTiO?) - Le strutture del triossido di renio (ReO?) e dei bronzi di tungsteno - La struttura degli spinelli - La struttura dei silicati)

1.2 Rapporto tra raggi ionici e strutture cristalline

2. Sintesi di materiali inorganici allo stato solido

2.1 Introduzione

2.2 Sintesi di cristalli singoli (Il metodo Bridgman - Il metodo dello stiramento - Il metodo Verneuil - Il metodo della zona fluttuante Cristallizzazione da soluzione acquosa - Sintesi idrotermale)

2.3 Sintesi di materiali policristallini e in polvere (Reazioni a stato solido - Reazioni di combinazione diretta - Soluzioni solide - Reazioni solido-gas e solido-liquido - Reazioni di evaporazione - Reazioni di ossidazione - Reazioni di decomposizione termica - Deposizione da vapore chimico - Trasporto di vapore chimico - Reazioni in fase liquida - Il metodo sol-gel - Precipitazione - Precipitazione con templati (sintesi di zeoliti) - Il metodo a spruzzo-essiccamento - Il metodo di essiccamento-congelamento)

2.4 Sintesi di film sottili (Metodi in fase gassosa - Deposizione da vapore chimico, CVD - Il metodo della reazione del substrato - Il metodo della pirolisi a spruzzo - Il metodo della evaporazione in vuoto - Il metodo di deposizione a spruzzo - Impiantamento ionico - Metodi in fase liquida - Metodo sol-gel - Epitassia da fase liquida - Epitassia da sali fusi - Metodi in fase solida)

2.5 Sintesi di fibre (Fibre di vetro - Fibre ottiche)

2.6 Produzione di materiali vetrosi

3. Proprietà chimico-fisiche di materiali ceramici

3.1 Proprietà termiche (Punto di fusione - Conducibilità termica - Espansione termica)

3.2 Proprietà elettriche (Isolanti elettrici - Ferroelettricità - Piroelettricità - Piezoelettricità - Superconduttori ceramici)

3.3 Proprietà magnetiche (Composti ferromagnetici: CrO? - Composti antiferromagnetici: ossidi di metalli di transizione - Composti ferrimagnetici: le ferriti (spinelli))

3.4 Proprietà ottiche (Fibre ottiche - Commutatori ottici - Materiali per ottica non lineare - Luminescenza e fosfori - Il laser)

3.5 Proprietà meccaniche (Deformazione e frattura – Durezza - Resistenza alla alte temperature (refrattari))

4. Solidi a bassa dimensionalità

4.1 Solidi mono-dimensionali (Composti di platino a catena)

4.2 Solidi bidimensionali: composti di intercalazione (Il meccanismo di intercalazione - Sintesi di composti di intercalazione - Intercalati di dicalcogenuri metallici - Intercalati di ossoalogenuri metallici - Intercalati di ossidi metallici Intercalati di grafite - Silicati lamellari e argille)

4.3 Nanotubi inorganici di materiali lamellari

5. Zeoliti

5.1 Struttura e composizione

5.2 Struttura da misure NMR

5.3 Uso delle zeoliti (Agenti deidratanti - Zeoliti come scambiatori di ioni - Zeoliti come adsorbenti - Zeoliti come catalizzatori)

6. Materiali per catalisi

6.1 Il ciclo catalitico

6.2 Attività e selettività

6.3 Siti attivi

6.4 Esempi di catalisi eterogenea (Catalisi di idrogenazione - La sintesi dell'ammoniaca - Catalisi asimmetrica - Catalisi acido-base - Catalisi di ossidazione)

6.5 Materiali per catalisi (Ossidi - Solfuri - Metalli supportati)

7. Vetri

7.1 Produzione e lavorazione dei vetri (Produzione di contenitori in vetro - Lastre di vetro - Tubi di vetro - Fibre di vetro)

7.2 Struttura di vetri e silicati

7.3 Proprietà chimiche e fisiche dei vetri

7.4 Proprietà meccaniche

8. Cementi

8.1 Leganti aerei e leganti idraulici

8.2 Cenni storici

8.3 Cementi Portland e le principali fasi costituenti (Nomenclatura nella chimica dei cementi e abbreviazioni - Metodo di preparazione - Formazione del clinker - Alite: polimorfismo - Belite: polimorfismo - La fase alluminatica)

8.4 Idratazione delle fasi del clinker (Idratazione del C?S: calorimetria - Strutture proposte del silicato di calcio idrato - Idratazione del C?A)

8.5 Proprietà fisiche e meccaniche (Cementi Portrland speciali)

8.6 Cementi alluminosi

8.7 Stabilità alle acque degli idrati (Cementi Protrland - Cemento alluminoso)

8.8 Additivi per cementi

8.9 Risonanza magnetica dello stato solido applicata ai cementi (Bassa risoluzione – Alta risoluzione – ²?Si NMR dei silicati e dei cementi)

9. Ceramici biocompatibili

9.1 Materiali inorganici biogeni

9.2 Classificazione dei ceramici biocompatibili

9.3 Proprietà meccaniche e biocompatibilità

9.4 Materiali biologici

9.5 Bioceramici: classificazione per composizione

9.6 Bioceramici: classificazione per applicazione

PARTE SECONDA

1. Legame nei solidi inorganici

1.1 Il legame ionico (Energia reticolare di cristalli ionici - Il ciclo di Born-Haber - I composti ionici puri esistono realmente?)

1.2 Carattere covalente in solidi ionici (Legame covalente polare nei solidi)

1.3 Teoria del campo cristallino (Energia di stabilizzazione in campo cristallino - Campo cristallino in simmetria tetraedrica - L'energia di accoppiamento degli elettroni, P - Fattori che influenzano la separazione 10Dq - Conseguenze della stabilizzazione da campo cristallino - La stabilizzazione da campo cristallino e la struttura degli spinelli - Distorsione tetragonale e effetto Jahn-Teller - La coordinazione quadrato planare - Campi cristallini in altre simmetrie - L'effetto nefelauxetico)

1.4 La teoria dell'orbitale molecolare

1.5 Spettri a trasferimento di carica

**2. Spettroscopie di stato solido

2.1 Introduzione

2.2 Spettroscopie vibrazionali: IR e Raman

2.3 Spettroscopia visibile e ultravioletta

2.4 Risonanza magnetica nucleare

2.5 Risonanza di spin elettronico

2.6 Spettroscopie a raggi-X: XRF, AEFS, EXAFS (Tecniche di emissione - Tecniche di assorbimento - AEFS - EXAFS)

2.7 Spettroscopie elettroniche: ESCA, XPS, UPS, AES, EELS

3. Ossidi dei metalli di transizione

3.1 Il modello a bande

3.2 Il modello di Hubbard (La U di Hubbard e i lantanidi - Il modello di Hubbard applicato ai composti dei metalli di transizione)

3.3 Ossidi isolanti (Eccitoni - Composti d? -Altri ossidi di metalli di transizione a guscio chiuso)

3.4 Composti a valenza mista

3.5 Impurezze di metalli di transizione (Il laser a rubino - Interazione tra impurezze magnetiche)

3.6 Isolanti magnetici (Ordinamento magnetico di elettroni localizzati)

3.7 Ossidi metallici (Transizione metallo/non metallo)

3.8 Solfuri di metalli di transizione

3.9 Oltre i modelli empirici (La struttura di NiO: confronto HF-DFT - Il metodo dell'interazione di configurazione)

4. Difetti e non-stechiometria

4.1 Difetti negli ossidi

4.2 Composti non-stechiometrici (La wustite - Biossido di uranio - Il monossido di titanio - Proprietà elettroniche di ossidi non-stechiometrici)

4.3 Conducibilità ionica nei solidi

## Prerequisiti

Conoscenze di base della chimica generale inorganica; strutture cristalline

## Modalità didattica

Il corso verrà offerto in forma di Didattica erogativa, mediante lezioni frontali in aula in italiano con possibilità di domande da parte degli studenti nel corso delle presentazioni.

## Materiale didattico

Libro di testo:

P. A. Cox "Transition metal oxides", Oxford.

G. Pacchioni “Dispense del corso”.

## Periodo di erogazione dell'insegnamento

Primo semestre

## Modalità di verifica del profitto e valutazione

Esame orale. L'esame verte sui concetti fondamentali del corso: sintesi di materiali ceramici, loro struttura, proprietà chimico-fisiche, struttura elettronica di ossidi, teoria del campo cristallino, applicazioni (ferroelettrici, materiali a bassa dimensionalità, zeoliti, catalisi, vetri e cementi, materiali ceramici biocompatibili).
L'esame è finalizzato a verificare che lo studente abbia sviluppato metodi di ragionamento che lo rendano in grado di risolvere problemi semplici nell'ambito della chimica dei materiali.

## Orario di ricevimento

Sempre previo appuntamento

## Sustainable Development Goals

ENERGIA PULITA E ACCESSIBILE