UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÁ DI INGEGNERIA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE, SETTORE MATERIALI
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

FILM NANOSTRUTTURATI PER SENSORI DI GAS PLASMONICI

Relatore: Prof. Alessandro Martucci
Correlatore: Ing. Michela Cittadini

Laureando: Crnkovic' Nikola
Matr. n. 622780

Anno Accademico 2011-2012

INDICE

Capitolo 1 **Introduzione e scopo della Tesi..... 9**

Capitolo 2 **Sensori di gas..... 15**

2.1 Introduzione..... 15
2.2 Dinamica di rilevazione di un sensore..... 16
2.3 Sensori di gas ottici..... 19
2.4 Sensori ottici basati sull'assorbanza..... 19
2.5 Adsorbimento di ossigeno..... 21
2.6 Reazione col gas adsorbito..... 23
2.7 Sensibilità e selettività dei sensori..... 27
2.8 Rilevazione dei gas H_2 e CO..... 29
2.9 Sensori ottici SPR..... 30
2.10 Bibliografia..... 35

Capitolo 3 **Sintesi colloidali di materiali nanostrutturati e sintesi di film sol-gel..... 41**

3.1 Introduzione..... 41
3.2 Sintesi di nanoparticelle metalliche..... 42
3.2.1 Influenza dell'agente riducente..... 44
3.2.2 Influenza del polimero stabilizzatore..... 45
3.2.3 Influenza di altri fattori..... 46
3.3 Sintesi colloidali di ossidi metallici..... 47
3.3.1 Sintesi Sol-Gel..... 47
3.3.2 Sintesi tramite idrolisi forzata..... 51
3.4 Deposizione di film sottili..... 52

3.5 Bibliografia..... 57

Capitolo 4 **Sintesi e caratterizzazione dei materiali usati nei sensori..... 61**

4.1 Introduzione..... 61
4.2 Procedura di sintesi di NR di Au..... 62
4.3 Procedura di sintesi di NP di Titania Anatase Nanocristallina..... 66
4.4 Procedura di sintesi di NP di Platino..... 68
4.5 Bibliografia..... 73

Capitolo 5 **Test di sensibilità dei sensori di gas in presenza di gas inquinanti..... 77**

5.1 Introduzione..... 77
5.2 Misure di sensibilità ai gas H_2 e CO..... 77
5.3 Prove di sensibilità dei campioni TiO_2/Au..... 79
5.3.1 Campione Au/Pt 1:1..... 80
5.3.2 Campione Au/Pt 10:2..... 88
5.3.3 Campione Au/Pt 10:1..... 91
5.3.4 Campione Au/Pt 20:1..... 94
5.3.5 Campione Au/Pt 40:1..... 96
5.3.6 Campione Au/Pt 100:1..... 99
5.4 Bibliografia..... 103

Capitolo 6 **Discussione dei risultati..... 103**

6.1 Conclusioni..... 108

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE E SCOPO DELLA TESI

L'inquinamento globale è uno dei più grandi problemi che si trova ad affrontare l'umanità in questi anni. La ricerca sfrenata del profitto o, quantomeno, del contenimento dei costi comporta l'utilizzo di risorse non rinnovabili nella stragrande maggioranza dei processi industriali e nell'alimentazione dei dispositivi di uso comune.

Da tutto questo consegue l'emissione di enormi quantitativi di gas inquinanti e prodotti reflui nell'atmosfera che sono causa di molteplici complicanze mediche più o meno gravi, come accertato da molteplici studi medici. Senza contare dei danni subiti dal pianeta col surriscaldamento del pianeta dovuto all'effetto serra, causa dell'estremizzazione dei fenomeni climatici.

Molteplici regolamentazioni e trattati internazionali sono stati ratificati al fine di ridurre le emissioni e avviare programmi di aumento delle efficienze energetiche e adozione delle risorse rinnovabili. Il più importante e famoso è senz'altro il Trattato di Kyoto del 1997: esso prevede una riduzione delle emissioni di elementi inquinanti (biossido di carbonio ed altri cinque gas serra, ovvero metano, ossido di azoto, idrofluorocarburi, perfluorocarburi ed esafluoruro di zolfo) in una misura non inferiore al 5% rispetto alle emissioni registrate nel 1990 per il periodo 2008-2012.

Per perseguire questi obiettivi risulta fondamentale l'ausilio di un sistema di monitoraggio pronto ed efficace al fine di mantenere costantemente sotto controllo la quantità di agenti inquinanti nell'aria. Come tutte le tecnologie anche quella dei sensori di gas ha avuto una sua evoluzione, partendo da dispositivi ingombranti e non particolarmente sensibili fino ad arrivare a strumentazioni sempre più contenute nelle dimensioni e affidabili nella rilevazione dei gas inquinanti. Ultimamente le nanotecnologie in questo campo sono di grande interesse in quanto il processo di rilevazione dei sensori di gas attualmente più preciso è di tipo superficiale, quindi rendono possibile ottenere dispositivi dotati di vasta area superficiale.

Il lavoro svolto in questa tesi rientra all'interno di un progetto sui sensori plasmonici (SPR) sfruttando lo sviluppo e la deposizione di strutture nanometriche in grado di concentrare localmente il campo elettromagnetico e di interagire con l'ambiente circostante tramite la propagazione di polaritoni plasmonici di superficie.
La ricerca negli ultimi anni si sta concentrando nel migliorare la sensibilità e la selettività nella risposta del sensore, mantenendo un segnale stabile ed efficace nel tempo e contemporaneamente minimizzando gli errori di rilevazione. Questi requisiti sono necessari non solo per avere un sensore affidabile nella misurazione e nel riconoscimento di una determinata specie gassosa, ma anche perché sia affidabile nella prontezza e nell'efficacia della risposta, in quanto spesso è di vitale importanza far sì che un gas pericoloso sia rilevato il prima possibile per salvaguardare l'incolumità delle persone presenti.

Questa Tesi si basa sulla sintesi di materiali e della loro deposizione in film nanometrici allo scopo di riprodurre dei campioni dei sensori di gas e, successivamente, caratterizzarli per via ottica e funzionale in modo da valutarne le proprietà. Questi film nanostrutturati possono anche essere definiti "nanocompositi" per la presenza al loro interno di una soluzione colloidale di un ossido metallico, TiO_2, mescolata con due soluzioni metalliche, una di oro e una di platino. L'oro in forma di nanoparticelle presenta il fenomeno della risonanza plasmonica nel visibile che ne fa una sonda ottica per la rilevazione del gas. Il platino, semplicemente, è un catalizzatore della funzione di rilevazione svolta dall'oro.
La Tesi è divisibile in due parti, la prima di teoria e la seconda di attività sperimentale. L'attività sperimentale prevede:

a) in primo luogo una sezione di descrizione delle sintesi delle soluzioni colloidali, seguita dalla loro caratterizzazione ottica, da cui si otterranno diversi tipi di nanoparticelle, le quali verranno utilizzate nella sintesi di film sottili cristallini dalle differenti composizioni;
b) a seguire una parte di caratterizzazione dal punto di vista funzionale, con prove di sensibilità ai vari gas target (H_2 e CO).

La Tesi inzia con una introduzione sui sensori di gas e sui fenomeni che avvengono al loro interno in modo da illustrare il loro principio di funzionamento. Nel capitolo successivo vengono elencate alcune delle tecniche più comuni per la sintesi colloidale di metalli e ossidi metallici, oltre ad una breve panoramica sulla deposizione dei film sottili. Dal quarto capitolo ha inizio la parte sperimentale dove vengono descritte le sintesi delle nanoparticelle

di platino, delle nanoparticelle di titania anatase nanocristallina e dei nanorods di oro.

Per l'oro il metodo usato è quello introdotto da Nikoobakht e El-Sayed, che prevede di partire dal precursore acido tetracloroaurico ($HAuCl_4$) per ottenere le particelle e di indirizzarne la crescita, in modo da ottenere dei rods finali, tramite un agente cappante, il CTAB (bromuro di esadeciltrimetilammonio).

La sintesi del platino parte dall'adozione del precursore acido cloro platinico (H_2PtCl_6) all'interno di una soluzione avente un agente riducente, un complessante e, cosa più importante, un agente adibito al controllo della forma delle NPs, il nitrato di sodio ($NaNO_3$); quest'ultimo componente è fondamentale per far raggiungere alle nanoparticelle le caratteristiche morfologiche necessarie a massimizzare l'azione catalizzatrice che il Pt andrà a ricoprire all'interno dei sensori.

Infine arriviamo alla titania, ovverosia l'ossido semiconduttore: il precursore usato è il titanio isopropossido (TiISO, $C_{12}H_{28}O_4Ti$) e viene aggiunto ad una soluzione dove avviene un fenomeno noto come idrolisi forzata, una sorta di variante di processo sol-gel.

Una volta terminata la sintesi delle soluzioni colloidali dei vari metalli e ossidi metallici è possibile depositare i componenti ottenuti in un film sottile tramite spin coating, a diverse composizioni a seconda dei campioni che si desidera ottenere per la caratterizzazione funzionale.

All'interno della struttura nanocristallina porosa data dalla titania anatase vi è un'estesa area superficiale su cui possono trovare siti di allocazione i nanorods di Au, responsabili della rilevazione dei gas target, e le nanoparticelle di Pt, necessarie per la loro funzione catalizzatrice che diminuisce i tempi di rilevazione. Tutti i substrati sono stati successivamente sottoposti ad un breve riscaldamento a 100°C per far evaporare il solvente e stabilizzare la struttura porosa del rivestimento.

Il capitolo 5 si riferisce alla caratterizzazione funzionale con prove di sensibilità ai gas riducenti H_2 e CO. Le prove sono state svolte tramite l'utilizzo di uno spettrofotometro JASCO V-570 a temperatura ambiente. Nel capitolo 6 sono presenti le conclusioni e le valutazioni delle misure ottenute nel capitolo di caratterizzazione.

CAPITOLO 2

SENSORI DI GAS

2.1 Introduzione

Gli enormi quantitativi di gas inquinanti (NOx, SOx, CO, CO2, Hcl, VOCs e altri) che vengono quotidianamente rilasciati stanno portando a sconvolgimenti climatici che rendono sempre meno improbabili le teorie più catastrofiste.
L'utilizzo di sistemi di monitoraggio, i sensori di gas, perciò, sta assumendo un ruolo sempre più cruciale, col loro utilizzo in ambiente industriale, ma anche in edifici dove sia richiesta una buona qualità dell'aria.
Questi strumenti sono dotati di uno strato chimicamente selettivo, con funzione di recettore, in grado di variare una sua proprietà fisica all'interazione con l'analita (ad esempio modifica di conducibilità elettrica o variazione di assorbimento ottico), e di un trasduttore capace di trasformare questo "cambiamento" in un segnale ottico o elettrico rilevabile [1].

I primi sensori erano di tipo resistivo e si basavano sulla variazione di conducibilità elettrica dei materiali sensibili in risposta ad una certa specie presente in atmosfera. Datati 1962, sfruttavano ossidi metallici come lo ZnO e, successivamente, SnO_2 [2], piuttosto economici e semplici da utilizzare e, per questo, conobbero una notevole diffusione. In seguito, negli anni '70, si misero a punto degli ossidi alternativi, sempre più prestanti ed efficaci, da utilizzare come substrati attivi per la rilevazione di gas, partendo da ossidi come CuO, Ga_2O_3, TiO_2, CoO, In_2O_3, fino ad arrivare a sistemi binari ottenuti dall'accoppiamento di altri elementi agli ossidi, come NiO-Au [3] o TiO_2-Pt [4]. Si realizzarono, inoltre, sensori dotati di ossidi misti come BaTiO2 e ossidi non-stechiometrici ($Sn_{1-x}Ti_xO_2$, Y:Ba:Cu:O, Bi:Sr:Ca:Cu:O), dotati di maggiore sensibilità e selettività rispetto agli ossidi visti sopra [4-6].
L'evoluzione dei sistemi di rilevazione non si limitò alla natura dell'ossido utilizzato, ma anche nelle dimensioni: si passò da bulk a film spessi (dell'ordine dei μm), fino ad arrivare ai film sottili, dell'ordine dei nm, in grado di offrire numerose soluzioni e col vantaggio di

offrire una superficie attiva molto vasta.
Tra le molteplici possibilità della nanotecnologia desta molto interesse il campo dei sensori ottici, i quali sono estremamente efficaci nel monitoraggio di determinati gas in una miscela complessa. Finora la loro diffusione sul mercato è stata ostacolata da una non ottimale affidabilità e stabilità nel tempo. Ad ogni modo, i vantaggi nel loro utilizzo sono già molteplici [6]:

- alta sensibilità nei confronti di specie molto importanti come H_2, CO, NOx e idrocarburi;
- elaborazione semplice del segnale;
- possibilità di miniaturizzazione;
- economicità della produzione;
- elevata resistività al rumore elettromagnetico;
- alta resistenza alle alte temperature e al fuoco;
- rilevamenti multi-gas tramite differenze di lunghezza d'onda, fase, intensità e polarizzazione del segnale luminoso di uscita.

2.2 Dinamica di rilevazione di un sensore

In un sensore che entra a contatto con un gas analita intervengono dei processi descrivibili in tre stadi:

1. adsorbimento del gas target;
2. reazione sulla superficie del materiale attivo;
3. desorbimento dei prodotti di reazione.

Può essere utile fornire una trattazione matematica di questi processi, legati ai meccanismi di rilevazione del sensore, per cui si racchiudono i tre stadi in due eventi principali: la *risposta*, data dal passaggio di esposizione della superficie sensibile da aria a gas, e il *recupero*, conseguenza del passaggio gas-aria.
La formulazione per la trattazione viene proposta da Lundstrom [7], e la relazione tra gli stadi e la risposta e il recupero può essere illustrata dallo schema seguente:

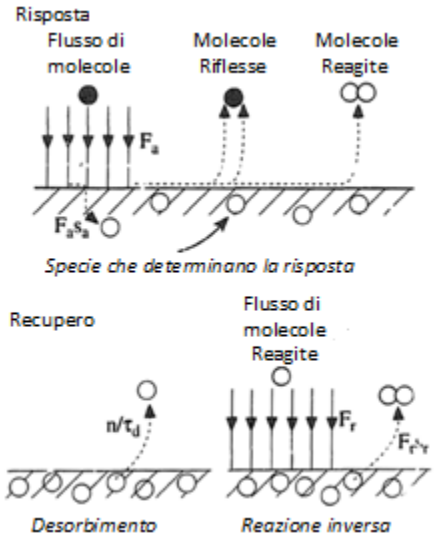


Fig. 2.1: rappresentazione schematica della reazione chimica che avviene durante le fasi di risposta e recupero

Vi sono delle assunzioni riguardo questo modello: la prima è che la risposta non può essere più rapida dei fenomeni di assorbimento/desorbimento o delle reazioni chimiche sulla superficie o nel bulk del materiale sensibile. La seconda ipotesi riguarda la cinetica di questi processi, che è del primo ordine, per cui Lundstrom descrive la dinamica della risposta:

$$\theta' = \frac{\tau_r}{\tau_r + \tau_f}\left\{1 + exp\left[\left(\frac{1}{\tau_f} + \frac{1}{\tau_r}t\right)\right]\right\} \qquad 2.1$$

con θ che è il rapporto di occupazione dei siti attivi per la reazione di rilevamento, e τ_f e τ_r sono le costanti temporali che caratterizzano i processi coinvolti nei transienti. La dinamica del recupero, cioè del transiente gas-aria è descritta da:

$$\theta'' = \frac{\tau_r}{\tau_r + \tau_f}\left(-\frac{1}{\tau_r}\right) \qquad 2.2$$

E' possibile, tramite derivazione dei rapporti di occupazione visti sopra, per t=0, calcolare i tassi di variazione iniziali del segnale del sensore, sia per la risposta:

$$\left(\frac{d\theta'}{dt}\right)_0 = \frac{1}{\tau_f} \qquad 2.3$$

che per il recupero:

$$\left(\frac{d\theta''}{dt}\right)_0 = -\frac{1}{\tau_r + \tau_f} \qquad 2.4$$

Come già detto, la cinetica che descrive questi processi è del primo ordine e questo comporta che la risposta sia più veloce del recupero. Considerato questo dato di fatto, in termini di sensibilità del sensore, una risposta rapida richiede una τ_r maggiore di τ_f e, di conseguenza, si avrà un recupero più lento [8].

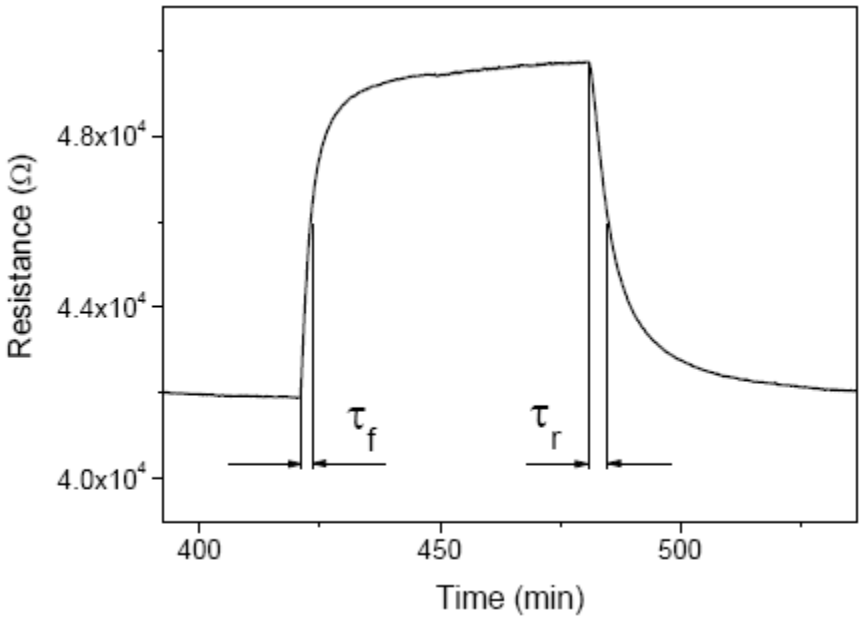


Fig. 2.2: Esempio di risposta e recupero di un film sol-gel di SiO_2 contenente nanoparticelle di NiO in seguito all'esposizione alla CO. Viene indicato l'intervallo di tempo tra il momento in cui viene introdotta la CO e il raggiungimento del 60% di saturazione del segnale.

Queste considerazioni sono valide sperimentalmente, ma sono generiche: in letteratura, spesso, non sono presenti descrizioni dei sistemi di rilevazione per uno specifico sensore. A questo scopo risultano imprescindibili specifici test atti a caratterizzare i processi di diffusione, la spettrometria di massa, le reazioni di catalisi e altro.

2.3 Sensori di gas ottici

Come già accennato si tratta di una delle categorie di sensori che suscita maggiore interesse per le proprie capacità di selezione e sensibilità in una miscela di gas con misurazioni precise di intensità, polarizzazione, lunghezza d'onda e fase del segnale luminoso in uscita.
Possiamo classificare i sensori di gas per via ottica tra quelli basati sulla luminescenza (a loro volta suddivisi tra foto-luminescenza o chemio-luminescenza) e quelli basati sull'assorbanza. Questi ultimi variano lo spettro di assorbimento della radiazione luminosa tramite rifrazione, trasmissione o indice di rifrazione.
I substrati che stanno alla base di questi rilevatori sono di vetro di silice (SiO_2) o di silicio per la loro capacità di variare le loro proprietà ottiche ed, eventualmente, elettriche. E' possibile anche l'adozione di substrati polimerici, ma ormai stanno venendo gradualmente abbandonati a causa di instabilità termica e fotochimica delle catene polimeriche, con la conseguenza di degradazioni termo-ossidative e foto-ossidative. Inoltre è nota la suscettibilità delle macromolecole organiche alle sostanze droganti che comportano un'azione di catalisi dei fenomeni degradativi [8-9].
Tutto il contrario, invece, dell'ossido di silicio o del silicio puro, molto stabili termicamente (operano anche a temperature nell'ordine dei 450°C) e chimicamente e idonei ad applicazioni sensoristiche nel campo del visibile e nel vicino infrarosso (N-IR, near infrared).
Una terza categoria di sensori ottici è quella basata sulla risonanza plasmonica di superficie (*Surface Plasmon Resonance*, SPR), che vedremo meglio successivamente.

2.4 Sensori ottici basati sulla variazione di assorbanza

I sensori funzionanti sulla base della variazione dell'assorbanza possono essere dotate di varie configurazioni, ma le più diffuse sono quelle operanti in riflettenza o trasmittanza.

- In riflettanza. Un fascio di luce viene emesso da un LED (*Light Emitting Diod*), cioè una sorgente luminosa a basso consumo di corrente, ad una determinata lunghezza d'onda. La luce deve raggiungere il materiale sensibile del sensore. Il sistema più adatto a tale scopo è quello delle fibre ottiche: guidano la radiazione luminosa al loro interno, realizzato preferibilmente in quarzo, consentendo una ottimale attenuazione

del fenomeno di *scattering* fino all'uscita dalla fibra. Il sensore è posto a contatto con l'atmosfera da analizzare all'interno di una canaletta dotata di finestre, sempre in quarzo (per evitare differenze nell'indice di rifrazione tra fibre e finestre), dove viene raggiunto dal fascio sorgente. La luce attraversa il mezzo sensibile e la radiazione in uscita così ottenuta viene raccolta dalla seconda finestra collegata alla fibra in uscita che condurrà il segnale luminoso al detector, il quale valuterà eventuali variazioni nell'intensità del segnale stesso collegate alla presenza del gas da rilevare. Di solito sorgente e detector vengono disaccoppiati per consentire una maggiore semplicità operativa.

Certe prove necessitano atmosfere a temperature anche di molto superiori a quella ambiente, per cui sono presenti elementi riscaldanti posti a contatto col mezzo sensibile, spesso resistenze ceramiche come il carburo di silicio (SiC), ed un sistema di termocoppie per una regolazione precisa della temperatura.

- In trasmittanza. Si opera tramite un'unica fibra ottica che guida la luce sul sensore, un accoppiamento di film attivi con film riflettenti (in genere uno specchio), e successivamente la raccoglie dopo riflessione fino a condurla al detector.

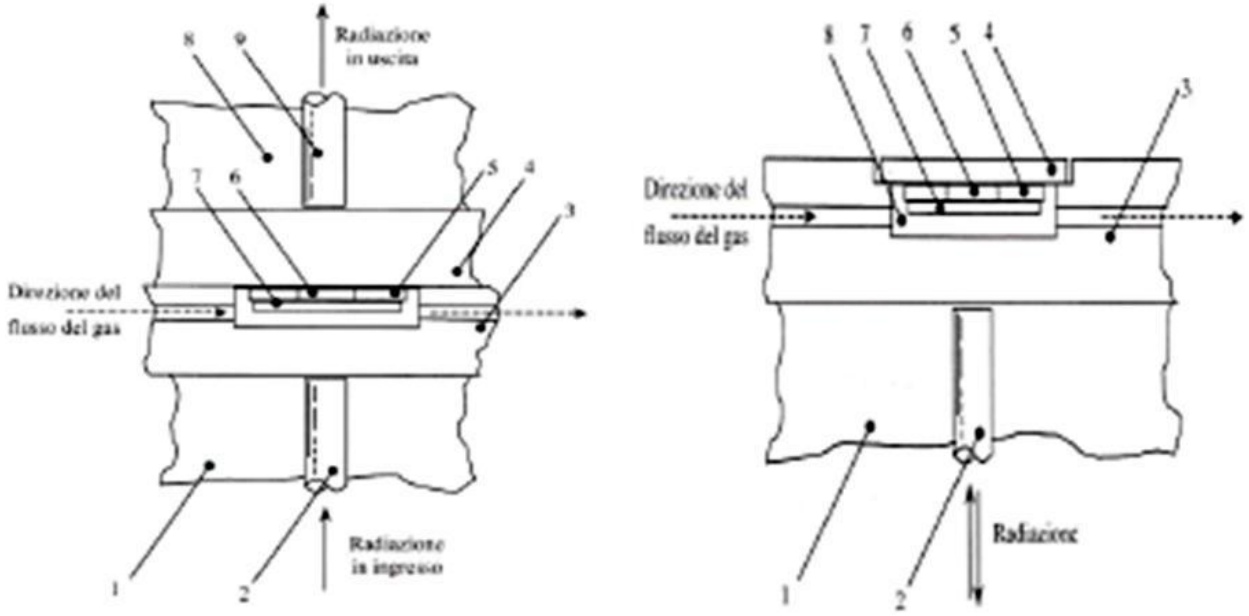


Fig. 2.3: (A sinistra) rappresentazione schematica della struttura del sensore a gas lavorante in trasmissione. 1: supporto; 2: fibra ottica d'ingresso; 3: supporto trasparente; 4: secondo supporto trasparente; 5: elemento riscaldante; 6: finestra per il passaggio della radiazione; 7: film contenente gli elementi sensibili; 8: secondo supporto; 9: fibra ottica per il segnale in uscita. (A destra) rappresentazione schematica della struttura del sensore a gas lavorante in riflessione. 1: supporto; 2: fibra ottica; 3: supporto trasparente; 4: specchio riflettente; 5: elemento riscaldante; 6: finestra per il passaggio della radiazione; 7: film contenente gli elementi sensibili; 8: camera di prova collegata all'atmosfera da analizzare.

2.5 Adsorbimento di ossigeno

Ogni qual volta un materiale viene a contatto con un atmosfera contenente ossigeno avviene un fenomeno conosciuto come adsorbimento superficiale di ossigeno. L'adsorbimento comporta una variazione della distribuzione elettronica nel materiale e, quindi, si osserva una modificazione della sua conducibilità elettrica, con conseguente alterazione dell'assorbimento ottico.
Nel nostro caso, la superficie di ossidi quando viene a contatto con l'ossigeno libero in atmosfera porta a reazioni interfacciali con adsorbimento di molecole o atomi con carica negativa sulla superficie, quali: O_2^-, O^-, O^{2-}.

Le reazioni chimiche legate all'adsorbimento si possono scrivere come:

$$O_{2(g)} + e^- \leftrightarrow {O_2}^-_{(ads)} \qquad 2.5$$

$$O_{2(g)} + 2e^- \leftrightarrow 2O^-_{(ads)} \qquad 2.6$$

$$O_{2(g)} + 4e^- \leftrightarrow 2O^{2-}_{(ads)} \qquad 2.7$$

Come si vede l'ossigeno che viene adsorbito acquisisce elettroni dalla banda di conduzione dell'ossido. Ciò è reso possibile dal fatto che lo strato superficiale occupato dall'ossigeno adsorbito si trova ad un livello energetico (E_{O2-}) inferiore a quello di Fermi relativo al semiconduttore puro (E_F), come è possibile vedere nella Fig. 2.4 qui sotto:

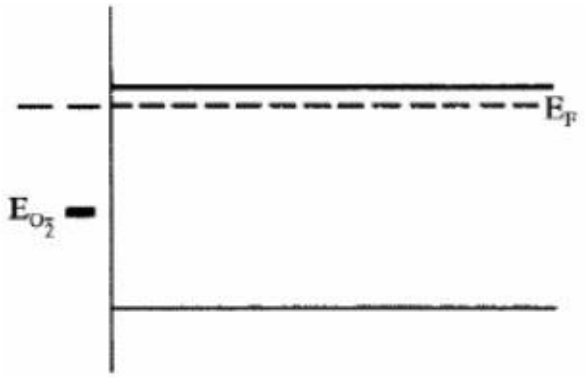


Fig. 2.4: Livelli energetici dell'ossigeno adsorbito (E_{O2-}) e del semiconduttore puro (E_F).

Le linee continue, sopra e sotto i due livelli energetici E_{O2-} e E_F, indicano rispettivamente il limite inferiore della banda di conduzione del semiconduttore ed il limite superiore della banda di valenza del semiconduttore.

Il trasferimento di carica comporta una deflessione della banda energetica del semiconduttore per formazione dello strato di carica superficiale. Una volta raggiunto e superato un certo valore di soglia di adsorbimento di ossigeno, si ha che il livello energetico E_{O2-} risulta uguale al livello energetico di Fermi del semiconduttore E_F.

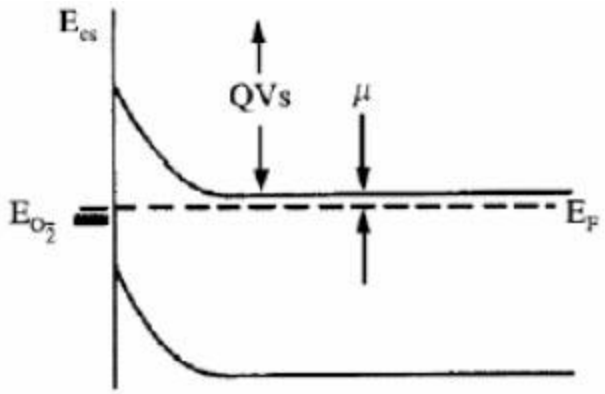


Fig. 2.5: Variazione del livello energetico dovuto all'adsorbimento di ossigeno in superficie.

A causa di questa deflessione la regione superficiale è povera di portatori liberi di carica, pertanto ciò porta alla formazione di un *"deplection layer"* , cioè uno strato superficiale che introduce una barriera energetica, detta di Schottky, *eVs* tra le singole particelle. Questa barriera è in grado di variare la conduttanza *G* del semiconduttore secondo la seguente relazione:

$$G = G_0 exp\left[-\frac{eVs}{Tk_B}\right] \qquad 2.8$$

G_0 indica la conduttanza massiva intergranulare ed effetti geometrici, *eVs* è il potenziale superficiale, *T* è la temperatura e $k_B=1{,}381*10^{-23}$ *J/K* = $8{,}85*10^{-5}$*eV/K* è la costante di Boltzmann.

Per valutare se la conduttanza aumenta o diminuisce è necessario sapere che tipo di semiconduttore è a contatto con l'ossigeno, ovverosia se è di tipo n (negativo) oppure p (positivo):

- Tipo n (TiO_2, ZnO). Il comportamento conduttivo è dovuto ad un eccesso di cariche negative, ovverosia elettroni dell'ossido. L'ossigeno cattura alcuni di questi elettroni della banda di conduzione sviluppando, al contempo, delle lacune. La conduttanza, di conseguenza, decrementa e quindi aumenta la resistenza del materiale.
- Tipo p (NiO). In questo caso il comportamento conduttivo è da riferirsi ad un eccesso di lacune elettroniche. L'ossigeno, come sempre, cattura elettroni con formazione consecutiva di lacune che andranno ad aggiungersi a quelle già presenti. In questo modo è ovvio che si incrementa la conduttanza del semiconduttore.

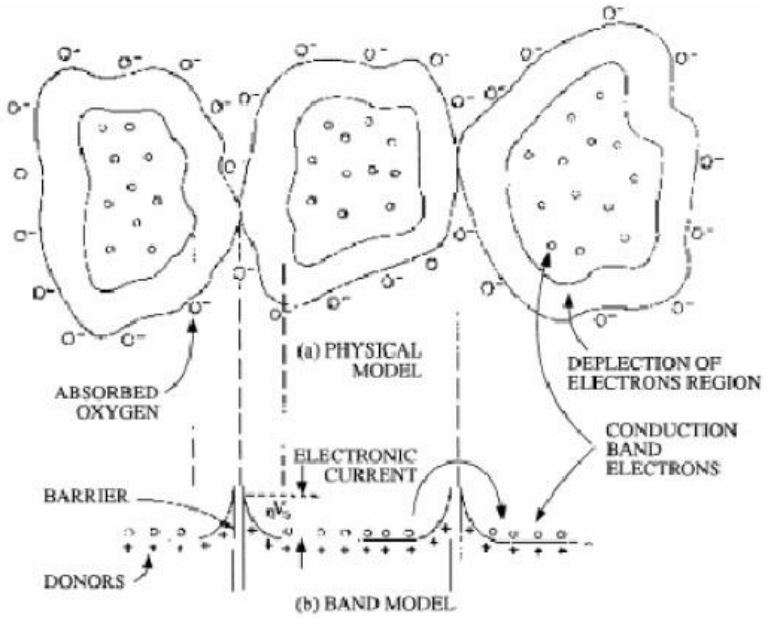


Fig. 2.6: (a) struttura policristallina della superficie del sensore; (b) modello delle bande corrispondente alla struttura sovrastante [14].

2.6 Reazione col gas adsorbito

Prendendo in considerazione un semiconduttore di tipo n, come il TiO_2 o il ZnO, abbiamo che la resistenza massiva del dispositivo è elevata a causa degli anioni ossigeno adsorbiti, che esprimono la loro carica negativa tramite sottrazione di elettroni dal bulk del materiale. Poniamo adesso di introdurre un gas riducente, come ad esempio H_2 o CO, tale gas verrà a contatto con l'ossigeno adsorbito sulla superficie sensibile del dispositivo e reagirà con esso: avverrà la formazione dei prodotti di reazione H_2O o CO_2 con contemporaneo abbassamento delle barriere di potenziale; in questo modo viene a consumarsi l'ossigeno

adsorbito superficiale [10-11].
L'allontanamento degli ioni ossigeno dalla superficie del semiconduttore consente la restituzione di elettroni nella banda di conduzione del bulk, con aumento della sua densità di carica. In questo modo aumenterà la conduttanza del sistema e di conseguenza diminuirà l'intensità dello spettro di assorbimento del film. Ogni variazione dell'assorbanza in seguito a reazione col gas analita è un fenomeno essenziale per la sua rilevazione.
In seguito a questo processo di ossidazione si vengono ad instaurare due dinamiche di equilibrio:

- Equilibrio dinamico tra la velocità di desorbimento dell'ossigeno e la velocità di adsorbimento della stessa specie dall'atmosfera in cui è immerso il semiconduttore;
- Equilibrio dinamico tra il gas riducente entrante e il gas ossidato uscente.

Entrambi questi fenomeni sono legati al consumo di ioni ossigeno dalla superficie sensibile del materiale [12].
Possiamo descrivere tutto il processo tramite le seguenti reazioni:

$$O_{2(g)} \leftrightarrow 2O^{2-}_{(ads)} + 4h^{+} \qquad 2.9$$

O anche:

$$O_{2(g)} \leftrightarrow 2O_O + 2V_M^{2-} + 4h^{+} \qquad 2.10$$

In cui h^+ è la lacuna elettronica, O_O è un atomo di ossigeno reticolare e V_M è una vacanza di atomo metallico.
Queste due reazioni sono caratterizzate da una diminuzione di entalpia (formazione di nuovi legami tra substrato e molecole adsorbite) e una diminuzione di entropia (passaggio di disordine delle molecole in fase gassosa all'ordine tipico delle stesse adsorbite in fase solida).
A temperature superiori di 400°C interviene un secondo meccanismo che genera spontaneamente vacanze di ossigeno. La reazione che descrive questo processo è:

$$O_{O(bulk)} \leftrightarrow \frac{1}{2} O_{2(g)} + V_O^{2+} + 2e^{-} \qquad 2.11$$

In questo caso l'entalpia aumenta (rottura di legami tra ossigeno del bulk, che passa in fase gassosa, ed il resto del substrato) ed un aumento di entropia (passaggio dell'ossigeno da uno stato relativamente ordinato nel substrato ad uno più disordinato in fase gassosa).
Per stabilire in che condizioni le reazioni dei due meccanismi avvengono spontaneamente, possiamo prendere in considerazione l'equazione dell'energia libera di Gibbs, che stabilisce la spontaneità tramite: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$
Sapendo che il meccanismo di adsorbimento dell'ossigeno dall'atmosfera ha ΔH e $\Delta S < 0$, è possibile affermare che tenderà ad avvenire a basse temperature; viceversa, il meccanismo di formazione di vacanze reticolari a causa dell'allontanamento dell'ossigeno del bulk ha ΔH e $\Delta S > 0$, quindi sarà favorito ad alte temperature.

Come già detto le molecole del gas riducente entrano a contatto con l'ossigeno adsorbito ossidandosi e causando uno sbilanciamento di carica e, di conseguenza, delle proprietà ottiche, consentendo la rilevazione [13]. In questo processo si ha un ulteriore meccanismo che prevede la formazione di specie intermedie (consideriamo come gas riducente il monossido di carbonio):

$$CO + 2O^{2-}_{(ads)} + 2V_M \rightarrow CO_3^{2-} + V_M^{2+} \qquad 2.12$$

L'ossidazione del *CO* comporta una diminuzione delle cariche positive associate alle vacanze nell'ossido e, quindi, induce una variazione della trasmittanza nel film sottile [14]. Tuttavia ciò porta alla formazione di difetti puntuali, e la conseguente comparsa di vacanze reticolari caricate positivamente dalla reazione di desorbimento dal bulk dell'ossigeno possono influire negativamente sulla sensibilità del dispositivo; questo perché tale variazione di carica non è causata dall'interazione col gas riducente, ma solo dalla temperatura. E' chiara, perciò, l'importanza della temperatura nell'utilizzo efficace dei sensori di gas [15].
Il composto intermedio CO_3^{2-} che si forma nella reazione di ossidazione catalitica del CO non ha una forma univoca, ma dipende dal tipo di semiconduttore che costituisce la superficie sensibile: $(CO{\cdot}O)^{\delta+}$ sulla superficie di semiconduttori di tipo n; $(CO{\cdot}O_2)^{\delta-}$ sulla superficie di semiconduttori di tipo p. Questi composti intermedi reagiscono con le molecole di ossigeno adsorbite con formazione di CO_2 come prodotto.

Anche il tipo di struttura (policristallina o monocristallina) costituente il materiale sensibile del sensore influisce sulla tipologia dei meccanismi in grado di alterare la resistività del sistema:

- Struttura policristallina. La resistenza elettrica è dovuta alla barriera energetica presente ai bordi grano che ostacola la libera circolazione degli elettroni. Inoltre la presenza degli anioni O^{2-} adsorbiti, sempre sulla superficie dei bordi grano, incrementa la resistenza elettrica grazie alla loro capacità di catturare elettroni del bulk dei grani.

  In una atmosfera di gas riducente, come la CO e l'H_2, vi sono interazioni chimiche superficiali con gli ioni ossigeno, con conseguente variazione della densità di carica ai bordi grano. La resistenza elettrica, quindi, avrà variazioni rilevabili.
- Struttura monocristallina. Nel caso di semiconduttori p, la conducibilità elettrica è correlata al movimento degli *"holes"* con carica positiva $Me^{\delta+}$ che si generano nella reazione di ossidoriduzione:

$$Me^{\delta+} \leftrightarrow Me^{(\delta+\eta)+} + \eta e^{-} \qquad 2.13$$

  Quando un gas riducente entra in contatto con la struttura delle lacune, ne turba il movimento di carica, in quanto gli elettroni tornano in banda di conduzione, con diminuzione della conduttanza del sistema.

Nello schema sotto viene illustrato il comportamento dell'effetto barriera sulla superficie dei sensori, basati su un semiconduttore di tipo n, a seconda della concentrazione di ioni ossigeno adsorbiti a seconda dell'effetto ossidante o riducente del gas in atmosfera [16-17]:

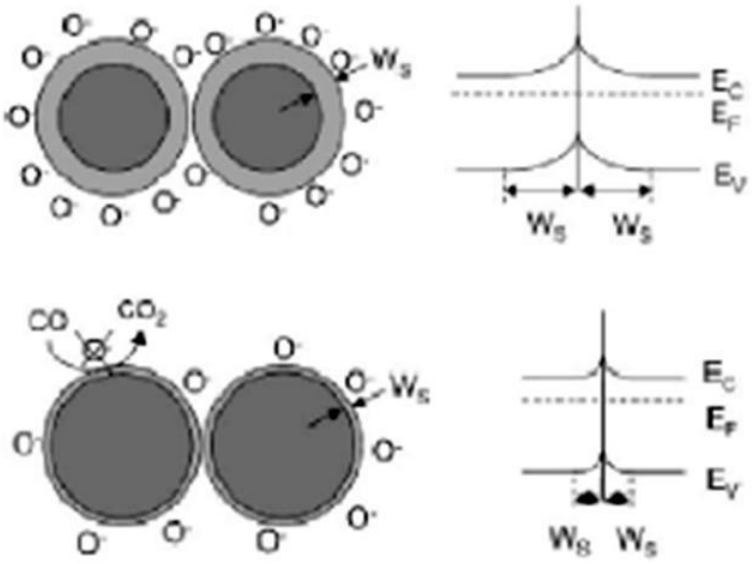


Fig. 2.7: Modello di conduzione in aria (a) e in seguito all'esposizione di CO (b), per semiconduttori di tipo n (si considera la lunghezza di Debye molto minore della dimensione del grano). E_V è il livello energetico della banda di valenza, E_C quello della banda di conduzione, E_F il livello di Fermi, W_S lo spessore del layer. Gli O^- rappresentano gli atomi di ossigeno ionizzati presenti sulla superficie della particella di ossido.

2.7 Sensibilità e selettività dei sensori

In un sensore di gas si definisce sensibilità del sensore la minima concentrazione di gas analita in grado di causare una variazione rilevabile del segnale in uscita, e quindi riconoscibile dal rilevatore. Tenori minori porterebbero a variazioni delle proprietà fisiche in esame troppo piccole, incapaci di distinguersi dal rumore di fondo del segnale in uscita.
Un'alta sensibilità è essenziale in ambiente di lavoro dove è richiesta la più rapida possibile rilevazione delle eventuali perdite di gas. A questo scopo, è stato dimostrato che la sensibilità può essere incrementata attraverso il controllo della microstruttura del film sottile con formazione di porosità a bordo grano oppure diminuendo la dimensione dei grani stessi [18-19].
Come sappiamo i parametri considerati per la rilevazione nei sensori di gas sono la resistenza elettrica o l'assorbimento ottico. Consideriamo la resistenza elettrica del sensore, R_s, misurata a temperatura costante:

$$S_G = \frac{R_a}{R_s} = \left(\frac{R_a}{R_0}\right)\left(\frac{R_0}{R_s}\right) \qquad 2.14$$

Dove S_G è la sensibilità del sensore e si esprime tramite il rapporto tra la resistenza elettrica in aria pulita R_a e la resistenza misurata sperimentalmente in presenza di gas R_s; R_0 è la resistenza misurata ad una precisa temperatura di lavoro o ad una specifica concentrazione di gas.

La selettività dei sensori è un aspetto molto delicato. Spesso l'atmosfera che permea la superficie sensibile è una miscela complessa di gas che potrebbe portare a difficoltà o impossibilità di rilevazione; di solito i motivi sono dovuti a comportamenti chimico-fisici estremamente simili tra il gas analita e uno di quelli presenti in atmosfera (con differenze minime o assenti nel segnale di uscita), oppure vi è presenza di reazioni competitive col risultato che potrebbe essere sfavorita, cineticamente o termodinamicamente, quella di nostro interesse.
Per ottenere una selettività più affidabile si può ricorrere ai seguenti accorgimenti:

- Temperatura di lavoro. Ad una determinata temperatura un sensore può essere marcatamente più sensibile ad una specie gassosa rispetto ad un'altra e viceversa. Tuttavia è necessario evitare di raggiungere temperature eccessive che potrebbero portare alla riduzione della porosità superficiale del film, alla variazione della dimensione della grana cristallina, e altro.
- Adozione dei *"nasi elettronici"*. Si tratta di dispositivi sensibili montati in parallelo, ognuno di essi "tarato" per una precisa specie gassosa, oppure di sensori con film multistrato. Questi dispositivi sono molto validi, ma presentano costi molto alti ed elevati dispendi energetici.
- Catalizzatori. Di solito presenti sotto forma di nanoparticelle nella struttura porosa della superficie sensibile, sono in grado di favorire la conversione selettiva di gas eliminando le interferenze e le reazioni competitive con altre specie gassose. Un esempio tipico è il NiO abbinato a nanoparticelle di Au; si raggiunge una maggiore selettività e sensibilità ai gas riducenti H_2 e CO, perfino a temperatura ambiente. L'effetto che si ottiene tra semiconduttore e metallo nobile è quello di un particolare effetto sinergico tra le bande energetiche dell'ossido di nichel e la banda plasmonica dell'oro, con massimizzazione dell'assorbimento luminoso, per delle specifiche lunghezze d'onda, per solo una delle due specie riducenti in atmosfera [20].
  Altro esempio di catalizzatore possono essere le nanoparticelle di platino, Pt, inserite

in un sistema binario composto da titania anatase nanocristallina, TiO_2, e nanorods di oro, Au; vedremo in dettaglio più avanti il principio di funzionamento di questo sensore in quanto oggetto della tesi.

- Filtri fisici e chimici. Disposti sull'interfaccia film sensibile-atmosfera, consentono l'arrivo sulla superficie del sensore solo della specie di interesse all'analizzatore. Un tipico filtro fisico sono le membrane microporose, come i zeoliti ceramici, che permettono il passaggio delle molecole in base alla dimensione dei pori (è ovvio che questo sistema è adatto solo nel caso che le specie da dividere abbiano dimensioni differenti delle particelle) [21-22]. Un filtro chimico, invece, sono delle miscele gassose reattive nei confronti di specie bersaglio in modo da eliminarle dall'atmosfera.

2.8 Rilevazione dei gas H_2 e CO

Come già sottolineato in precedenza questi due gas sono entrambi riducenti e si ossidano sulla superficie del sensore, portando via con sé gli ioni ossigeno adsorbiti, per formare come prodotti l'acqua per l'H_2 e l'anidride carbonica per il CO. I meccanismi di reazione quindi sono diversi tra loro e si sfrutta questa caratteristica a vantaggio di una maggiore selettività di rilevazione.

Per esempio, in un sistema NiO-Au immerso in un'atmosfera di azoto contenente CO [21] è possibile osservare una variazione dell'assorbimento ottico per tutto l'intervallo di lunghezza d'onda del visibile, con un massimo ed un minimo situati nella regione della risonanza plasmonica dell'oro, cioè circa 550-600 nm. La conoscenza di un valore preciso della lunghezza d'onda per la rilevazione del CO permette di massimizzare o minimizzare il contributo sull'assorbimento ottico per l'intera miscela gassosa.

Nel caso vi sia in atmosfera l'H_2, invece, si ha che il picco di massimo è sempre nella regione della risonanza plasmonica, ma presenta un valore maggiore e leggermente spostato verso il rosso (*red-shift*).

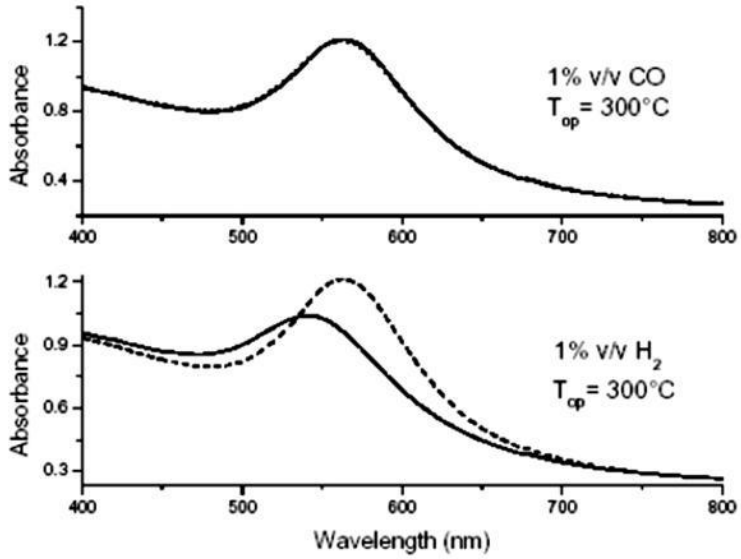


Fig. 2.8: Spettri di assorbimento UV-visibile misurati a 300°C in aria (linea tratteggiata) e dopo l'esposizione ad un'atmosfera di aria contenente l'1% in volume di CO e H2 (linea continua), in relazione al nanocomposito costituito da 70% di SiO_2 e 30% di NiO, con rapporto fra nichel e oro pari a 5.

Nel caso di un sistema basato su semiconduttore TiO_2 [23] è stato analizzato il tempo di risposta di quei sensori ed è stato dimostrato che l'H_2 reagisce molto più velocemente rispetto al CO, coi tempi di risposta, quindi, molto minori per il primo gas riducente. Questa differenza suggerisce diversi meccanismi di reazione: per il monossido di carbonio viene coinvolta la superficie del rivestimento sensibile, per l'idrogeno biatomico le reazioni avvengono a livello di bulk. Abbiamo già ampiamente illustrato nei paragrafi precedenti come reagisca il CO con la superficie del sensore, mentre per l'H_2 si ipotizza che nel momento di contatto del gas con il film avvenga una ossidazione catalitica con formazione di protoni H^+; questi ultimi riescono a penetrare in profondità nel materiale formando complessi come idruri metallici [24], oppure coppie elettrone-protone [25]. A conferma di tali ipotesi vi è il red-shift accennato sopra: la lunghezza d'onda del picco plasmonico dipende dalle proprietà ottiche ed elettriche del mezzo, che a variano a loro volta nel caso vi sia idrogeno all'interno del reticolo del semiconduttore.

2.9 Sensori ottici SPR

La risonanza plasmonica superficiale (*surface plasmon resonance*, *SPR*) è un processo

fisico che avviene quando un fascio di luce piana polarizzata collide con la superficie di un film metallico con riflessione totale interna (*total internal reflection, TIR*), con trasferimento di energia agli atomi superficiali e conseguente variazione di assorbimento.

La luce che entra a contatto con l'interfaccia tra la superficie di un metallo e un dielettrico può, sotto certe circostanze, dare origine ad una interazione di risonanza tra le onde luminose e gli elettroni mobili della shell più esterna e della banda di conduzione. I plasmoni di superficie sono onde elettromagnetiche superficiali che propagano parallelamente all'interfaccia metallo-dielettrico. Se il metallo è costituito da un film sottile (nell'ordine di decine di nm), è possibile che la propagazione di queste onde sia avvertibile fino all'estremo inferiore del metallo, a contatto con il mezzo esterno, di solito aria; inoltre l'ampiezza di queste onde è estremamente suscettibile a qualsiasi variazione nello spessore dello strato metallico.

Nelle applicazioni pratiche è prevalentemente usata una particolare configurazione dell'SPR, detta di Kretschmann, dove il dielettrico è costituito da un prisma di vetro. L'onda incidente subisce una riflessione totale interna all'interfaccia tra prisma e metallo (50 nm) generando una onda evanescente che si attenua esponenzialmente in direzione perpendicolare all'interfaccia e si propaga in direzione parallela ad essa. Il film è sottile quindi è molto probabile che all'interfaccia metallo-aria l'onda evanescente sia non nulla e che interferisca con gli elettroni della shell più esterna eccitando il plasmone superficiale [26].

In genere si utilizzano come metalli quelli nobili in quanto presentano elettroni nella banda di conduzione in grado di risuonare con la luce incidente a lunghezze d'onda adeguate; i migliori sono argento e oro, con preferenza per l'oro in quanto, anche se l'argento presenta uno spettro SPR più nitido, è meno sensibile all'ossidazione.

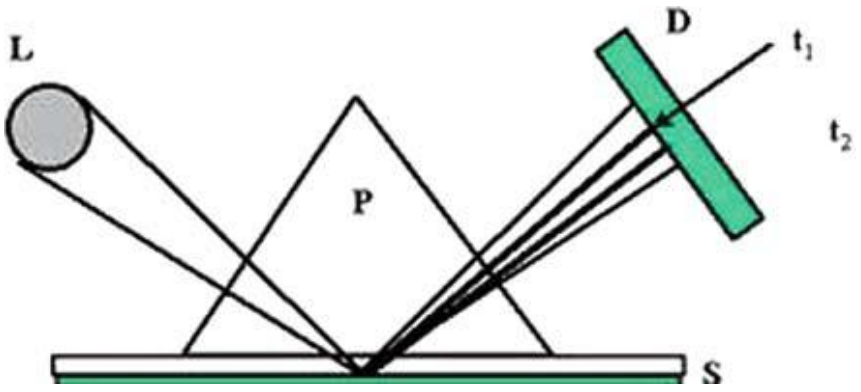


Fig. 2.9: Configurazione Kretschmann con accoppiamento prisma.

Definiamo la profondità di penetrazione dell'onda evanescente d_e:

$$d_e = \frac{\lambda_i}{2\pi\sqrt{n_i^2 \sin^2 \theta_i - n_t^2}} \qquad 2.15$$

Dove λ_i è la lunghezza d'onda della radiazione incidente, θ_i è l'angolo di incidenza, n_i e n_t sono gli indici di rifrazione dei due mezzi. Si nota come la profondità di penetrazione dipenda, tra gli altri, dall'indice di rifrazione del mezzo in cui penetra [27], cioè il materiale sensibile al gas in cui è immerso: se cambia l'indice di rifrazione per la presenza di gas differente dall'aria, a sua volta varierà l'intensità dell'onda evanescente, con differenze nell'intensità e nella polarizzazione dell'onda riflessa [28]. A livello costruttivo, quindi, si sfrutta questa caratteristica ricorrendo ad interfacce sensibili all'adsorbimento di molecole provenienti dal gas analita: si accoppiano un semiconduttore in grado di interagire selettivamente con un specifico gas, ed un metallo nobile che dia origine alla risonanza plasmonica. Si cerca di ottenere una nano struttura del sensore che permetta il più semplice raggiungimento di questi obbiettivi, cioè:

- Utilizzo, come già detto, di uno strato sottile di oro depositato su un substrato opportuno;
- Lo spessore deve essere progettato per avere un valore minimo e costante.

Storicamente la conoscenza dell'esistenza dei plasmoni superficiali risale sin dall'inizio del secolo scorso quando Wood, nel 1902 [29], osservò delle anomalie nello spettro di riflessione di un reticolo illuminato con luce in polarizzazione p. Pochi anni più tardi, nel 1907, Rayleigh dette la prima trattazione teorica sul fenomeno con un approccio basato sullo scattering, secondo il quale, in corrispondenza di certe lunghezze d'onda, la formazione di un nuovo ordine diffratto provoca una ridistribuzione di energia negli altri ordini, con conseguenti anomalie nello spettro di riflessione. Solo negli anni '50, tuttavia, venne introdotto il concetto eccitazione collettiva superficiale, prima da Pines e Bohm, poi da Ritchie. Infine Otto e Kretschmann realizzarono il dispositivo per la riflessione attenuata totale (*attenuated total reflection, ATR*) basato sull'accoppiamento col prisma per riprodurre in laboratorio l'eccitazione delle onde elettromagnetiche superficiali tramite fascio di luce.

2.10 Bibliografia

[1] Peter A. Lieberzeit, Franz L. Dickert: Sensor technology and its application in environmental analysis, *Anal Bioanal Chem* (2007)

[2] K. Ihokura, J. Watson: *The Stannic Oxide Sensor, principles and applications, CRC Press*, 1994

[3] D. Buso: Sol-Gel Films containing Metal and Semiconductor Nanoparticles for Gas Sensing, tesi di dottorato, Università di Padova, 2008

[4] R. P. Gupta, Z. Gergintschew, D. Schipanski, P. D. Vyas: YBCO-FET Room Temperature Ammonia Sensor, *Sensor and Actuators*, B63, (2000) pagg. 35-41

[5] R. P. Gupta, Z. Gergintschew, D. Schipanski, P. D. Vyas: New Gas Sensing Properties of High Tc Cuprates, *Sensor and Actuators*, B56, (1999) pagg. 65-72

[6] E. Della Gaspera: Ottimizzazione strutturale di film sottili nanocompositi per sensori ottici di gas, tesi di laurea, Università di Padova, A.A. 2006-2007, pag. 7

[7] I. Lundstrom, *Sensors and Actuators*, B 35-36, 1996, 11-19

[8] Zusman, R. Rotman, C. Ottolenghi, M. Avnir, Non-Cryst. Solids, 122 (1990), pag. 107-109

[9] G. P. Harper, *Anal. Chem*., 47 (1975), pagg. 348-351

[10] Duk-Dong Lee and Dae-Sik Lee: Environmental Gas Sensors, *Ieee sensors journal*, vol. 1, n° 3, october 2001

[11] D. Kohl: The Role of Noble Metals in the Chemistry of Solid-state, *Sensor and Actuators* BI (1990) 158-165

[12] G. Bläser, T. Rühl, C. Diehl, M. Ulrich, D. Kohl, *Nanostructured Semiconductor gas sensors to overcome sensitivity limitations due to percolation effects*, Physica A, 266

(1999), pag. 218-223

[13] D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld, J. Phys. Chem., 88 (1984), pagg. 5956-5959]

[14] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta: Combined effects of small gold particles on the optical gas sensing by transition metal oxide films, *Catalysis Today*, 36 (1997), pagg. 135-141]

[15] N. S. Allen, J. F. McKeller: Photochemistry of dyes and pygment polymers, *Applied Science Publ*., London, 1980].

[16] M-I. Baraton, L. Merhari: Determination of the gas sensing potentiality of nanosized powders by FTIR spectrometry, *Scripta Mater*. 44 (2001), pagg. 1643-164].

[17] U. Hoefer, J. Frank, M. Fleischer: High temperature Ga2O3 gas sensors and SnO2 gas sensors: a comparison, *Sensors and Actuators* B, 78 (2001), pagg. 6-11

[18] Wang, S.S. Yee, W.P. Carey, Transition between neck-controlled and grain boundary controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors, Sens. Actuators, B 24_1995.454–457

[19] N.J. Dayan, R.N. Karekar, R.C. Aiyer, S.R. Sainkar, Effects of film thickness and curing temperature on the sensitivity of ZnO: Sb thick-film hydrogen sensor, J. Mater. Sci: Mater. Electron. 8_1997. 277–279

[20] G. P. Harper, *Anal. Chem*., 47 (1975), pag. 348-351

[21] C. Pijolat, J. P. Viricelle, G. Tournier, P. Montmeat, *Application of membranes and filtering films for gas sensors improvements*, Thin Solids Films, 490 (2005) pagg. 7-16

[22] M. Hugon, M. Sauvan, P. Benech, C. Pijolat, F. Lafebvre, *Sensors and Actuators* B Chem. 67 (2000) pag. 235

[23] G. C. Mather, F. M. B. Marques, J. R. Frade: Detection Mechanism of TiO_2-based Ceramic H_2 Sensors, *Journal of European Ceramic Society*, **19** (1999), pagg. 887-891

[24] X. Bévenot, A. Trouillet, C. Veillas, H. Gagnaire, M. Clement: Surface plasmon resonance hydrogen sensor using an optical fibre, *Meas. Sci. Technol.*, **13** (2002), pagg. 118-124

[25] L. D. Birkefeld, A. M. Azad, S. A. Akbar: Carbon monoxide and hydrogen detection by anatase modification of titanium dioxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (1992), pagg. 2964-2968

[26] K. Nagata, H. Handa: Rela-Time Analysis of Biomelecular Interactions, (2000)

[27] BIACORE AB BIACORE Technology Handbook, (1998)

[28] U.S. Patent number 5436167 (1995)

[29] R.W. Wood, *Philosophical Magazine*, 4, 1902, 396402

CAPITOLO 3

SINTESI COLLOIDALI DI MATERIALI NANOSTRUTTURATI E SINTESI DI FILM SOL-GEL

3.1 Introduzione

Esistono sostanzialmente due tecniche di produzione delle nanoparticelle, il top-down ed il bottom-up. Nel primo caso abbiamo a che fare con processi di usura e macinazione tramite attrito e processi di tempra ripetuta. I tempi di lavorazione di queste tecniche sono relativamente brevi, tuttavia la granulometria delle particelle non è molto uniforme, non è possibile avere un buon controllo nella forma delle stesse e non di rado sono presenti impurità e difetti. Tutti questi difetti portano a preferire, nel campo delle sintesi, le tecniche di bottom-up. E' possibile ottenere le nanoparticelle tramite nucleazione omogenea da liquido o vapore, oppure per nucleazione eterogenea su substrati e crescita all'interno di micelle o strutture simili. Esistono due grandi categorie di sintesi bottom-up: una che si basa sull'equilibrio termodinamico e quella che si basa sull'equilibrio cinetico. La prima categoria prevede tre step fondamentali:

1. raggiungimento della sovrasaturazione
2. nucleazione
3. crescita

La seconda categoria, relativa all'approccio cinetico, comporta la formazione delle nanoparticelle sotto imposizione di un *rate determining step* (*rds*) come la limitazione della quantità di precursori disponibili per la crescita oppure limitando lo spazio disponibile per la sintesi, come all'interno di micelle. In questo lavoro di laurea è stato adottato il metodo termodinamico con controllo dei parametri di sintesi al fine di ottenere nanoparticelle con curva di distribuzione delle dimensioni ristretta, dalle forme ben controllate e uniformi e dalle composizioni chimiche e strutture cristalline omogenee. E' necessario inoltre che le particelle non vadano incontro ad agglomerazioni indesiderate e, nel caso ciò avvenga, che

sia possibile una loro ridispersione.
In questo capitolo della tesi si descriveranno i metodi per la sintesi di nanoparticelle di metalli e ossidi di metalli di transizione. Lo scopo è quello già illustrato di rilevazione di gas riducenti attraverso l'ottimizzazione strutturale di film sottili ottenuti partendo dalle varie nanoparticelle: a tale scopo si cerca di massimizzare la quantità di superficie specifica del materiale sensibile, perché il meccanismo di rilevazione si basa sull'interazione superficiale tra gas e materiale. Di notevole importanza, poi, è garantire una porosità interconnessa dotata di dimensione dei pori tale da garantire una efficace entrata ed uscita dei gas attraverso la matrice, per raggiungere quanti più elementi recettivi del sensore possibili.
Una tecnica molto semplice di preparazione per questi film nanostrutturati sarebbe la tecnica sol-gel, che garantisce alta sensibilità e uniformità di risposta, ma non permette un buon controllo della forma e della dimensione delle particelle e necessita di trattamenti termici ad alte temperature (400-500°C) per la cristallizzazione dei materiali, comportando una serie di problematiche nella densificazione del film e, di conseguenza, nella crescita del film. Senza contare che simili temperature di cristallizzazione escludono l'adozione di alcuni substrati, come i polimeri, in quanto si verificherebbero fenomeni di degradazione termica in grado di minare il requisito di stabilità termica. Per tutta questa serie di motivi è necessario sintetizzare film a bassa temperatura, attraverso la deposizione di soluzioni colloidali separate di metalli e ossidi da inserire successivamente nella struttura del semiconduttore. In questo modo si riesce a controllare agevolmente i parametri di forma e dimensione delle nanoparticelle e ad evitare la necessità di un trattamento termico nella cristallizzazione del film sottile.
Nei paragrafi seguenti verrà illustrata la preparazione delle sintesi colloidali di metalli e ossidi metallici, oltre alla tecnica di deposizione utilizzata per l'ottenimento del film di materiale sensibile.

3.2 Sintesi di nanoparticelle metalliche

Il metodo più comune per la sintesi di dispersioni colloidali è rappresentato dalla riduzione dei complessi metallici in soluzione diluita. In molte applicazioni sono richieste particelle monodimensionali, ottenibili tramite il controllo di una bassa concentrazione di soluto e l'adozione di rivestimenti polimerici in grado di guidare la crescita delle particelle. Nella sintesi di soluzioni colloidali metalliche sono generalmente fondamentali tre componenti: il

precursore del metallo, l'agente riducente e il polimero stabilizzatore. Questi reagenti, uniti al solvente (molto spesso acquoso), vengono inseriti nella soluzione attraverso vari metodi che puntano al controllo delle reazioni di riduzione, nucleazione iniziale e successivo accrescimento dei nuclei.

I precursori più utilizzati sono: metalli elementari, sali inorganici e complessi metallici come Ni, Co, $HAuC_{14}$, H_2PtCl_6, $RhCl_3$ e $PdCl_2$. Gli agenti riducenti sono: citrato di sodio, perossido di idrogeno, acido citrico, monossido di carbonio, fosforo, idrogeno, formaldeide, metanolo acquoso, carbonato di sodio e idrossido di sodio. Stabilizzanti polimerici possibili sono il PVA (polivinilacetato), il PVP (il polivinilpirrone), il CTAB (bromuro di esadeciltrimetilammonio) e il poliacrilato di sodio $(C_3H_3NaO_2)_n$.

Tra i metodi di sintesi di nanoparticelle di oro uno dei più diffusi è il metodo di Turkevich et al. del 1951 [1], che prevede la riduzione dell'acido tetracloroaurico tramite citrato di sodio. Il precursore di oro viene dissolto in acqua sotto riscaldamento ed agitazione, mentre il citrato viene dissolto in un piccolo volume d'acqua e successivamente aggiunto alla dispersione colloidale del precursore. Si lascia in riflusso per un'ora per permettere l'azione riducente del citrato sull'Au (trivalente). In questo metodo non viene usato stabilizzante polimerico in quanto il citrato ricopre anche questa funzione.

In un'altra sintesi, in questo caso di soluzione colloidale di rodio, Hirai et al. [2-3] hanno miscelato un precursore di cloruro di rodio e del PVA, in qualità di stabilizzante polimerico, con acqua e metanolo, quest'ultimo in funzione di agente riducente. La distribuzione dei diametri delle particelle si è dimostrata essere compresa tra 0,8 e 4 nm, tuttavia si è anche visto che, col passare del tempo di riflusso della soluzione, diminuisce il numero di particelle di piccolo diametro a favore di quelle di dimensioni maggiori a causa di un fenomeno conosciuto come Ostwald ripening (letteralmente maturazione di Ostwald).

Krehula et al. [4] hanno studiato invece un metodo di sintesi del palladio, componente molto importante in molte reazioni, come varie idrogenazioni, per le sue proprietà di catalisi, alla pari di quelle del platino. La sintesi si basa sull'aggiunta di idrossido di tetrametilammonio (TMAH) alla soluzione acquosa di $PdCl_2$, con precipitazione di quest'ultimo (il precursore) guidata in autoclave a 160°C per 24 ore. Le dimensioni previste per le particelle di palladio così ottenute sono di 18 nm.

La sintesi del nickel da sempre suscita molta attenzione nel tentativo di comprendere a fondo il meccanismo che regola una crescita di equilibrio o non-equilibrio delle particelle. Hu et al. [5] hanno illustrato due diversi metodi di sintesi a seconda che si desideri ottenere particelle dotate di forma a riccio di mare o sferica. Nel primo caso la soluzione colloidale è

composta da idrossido di sodio (NaOH) e solfuro di nickel ($NiSO_4$), successivamente l'aggiunta di carbonato di sodio (Na_2CO_3) serve ad aumentare la velocità di reazione, infine si aggiunge dell'idrazina monoidrata ($N_2H_4 \cdot H_2O$) con la soluzione a 85°C. Tutto il processo si svolge a pH di 13,5. Nel caso delle particelle sferiche, invece, non si usa il carbonato di sodio, ma l'n-butanolo ($CH_3(CH_2)_3OH$), con la soluzione mantenuta a temperatura ambiente e a pH più neutri. La crescita dendritica delle particelle nel primo metodo è dovuto a più fattori: la presenza del carbonato di sodio che favorisce nettamente la forma a riccio di mare rispetto a quella sferica; il pH molto elevato che porta alla formazione di nuclei di nickel dalle dimensioni molto ridotte, quindi dall'elevato potenziale di crescita, di conseguenza la crescita delle superfici avverrà in condizioni di non-equilibrio, situazione ideale per la formazione delle dendriti; la temperatura più elevata rispetto a quella di equilibrio che favorisce una velocità maggiore di reazione e, di conseguenza, di crescita delle particelle. Nella seconda soluzione, invece, si limitano tutti questi fattori e si evita l'uso del carbonato di sodio, con l'aggiunta di uno stabilizzante polimerico come l'n-butanolo per avere un ulteriore controllo nelle forma delle particelle.

3.2.1 Influenza dell'agente riducente

Generalmente un forte agente riducente favorirà una veloce reazione di riduzione e, quindi, la formazione di particelle di piccola dimensione. Al contrario, un agente riducente debole sarà promotore di una reazione lenta che porterà a particelle grandi (ovviamente in termini relativi).

Nel caso di una reazione lenta si può avere una distribuzione dimensionale delle particelle sia larga che stretta. Nel caso dalla reazione vi sia continua formazione di nuovi nuclei o nuclei secondari allora la distribuzione sarà ampia. Nel caso, invece, non vi sia formazione continua di nuclei si avrà una crescita della particelle controllata dalla diffusione limitata che porterà ad una distribuzione dimensionale più ristretta. In figura 3.1 è possibile osservare un confronto tra la distribuzione dimensionale e la velocità di nucleazione di particelle d'oro a concentrazioni diverse delle stesse:

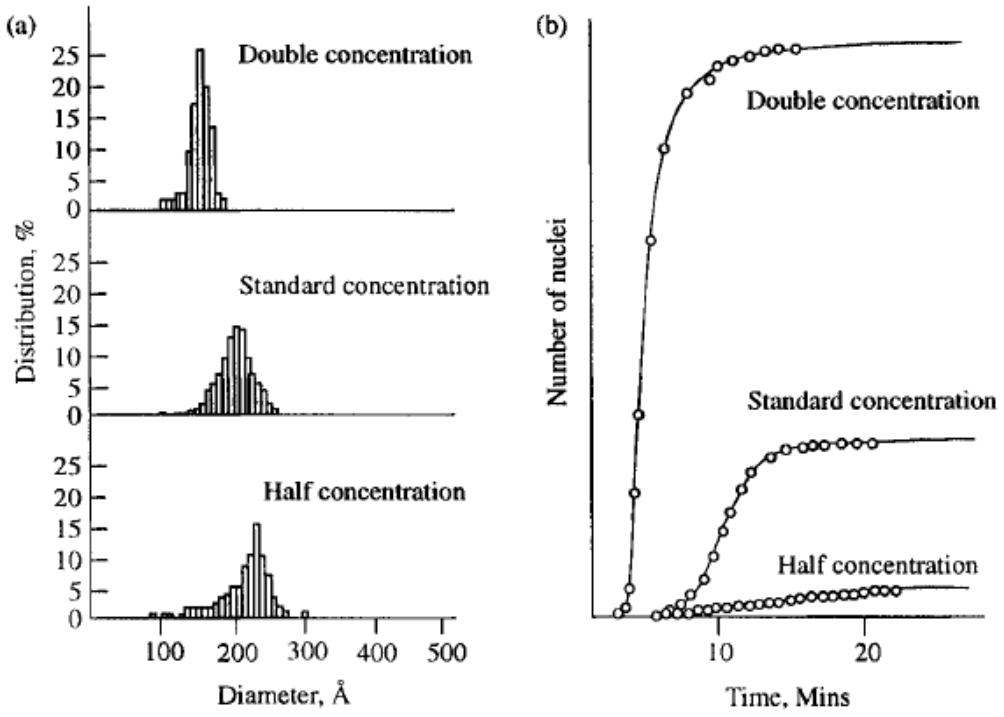


Fig. 3.1: (a) Curva di distribuzione dimensionale di una soluzione colloidale d'oro preparata a diverse concentrazioni; (b) Curva di velocità di nucleazione della medesima soluzione colloidale d'oro preparata a diverse concentrazioni [6].

L'influenza dell'agente riducente si può estendere anche al controllo della forma delle particelle stesse: nel caso di una soluzione di oro colloidale si è scoperto che il citrato di sodio favorisce una forma più sferica, l'acido citrico promuove particelle più sfaccettate, mentre il CTAB è responsabile della forma a bacchetta.

3.2.2 Influenza del polimero stabilizzatore

La funzione principale di un polimero stabilizzatore inserito in una soluzione colloidale è quella di ricoprire la superficie delle particelle in crescita con uno monostrato al fine di evitare agglomerazioni indesiderate tra le stesse e di controllarne la distribuzione dimensionale, in modo che sia la più ristretta possibile. Tuttavia la presenza del polimero stabilizzatore può portare ad una variazione del processo di accrescimento. Le interazioni tra la superficie della particella ridotta del precursore e il polimero sono soggette a molteplici variabili dovute alla chimica delle superfici della particella e del polimero, alla chimica del solvente e alla temperatura. Inoltre una forte adesione dello stabilizzante porterebbe

all'occupazione dei siti di crescita, con conseguente diminuzione del tasso di crescita delle particelle. Infine il polimero non interagisce solo con la superficie in crescita, ma con tutto il soluto, il solvente e i catalizzatori partecipando, quindi, attivamente alle reazioni che avvengono nella soluzione e variandone eventualmente il pH.
Ahmadi et al. [7] hanno illustrato la relazione tra la forma delle particelle e il polimero stabilizzatore tramite uno studio sulla crescita delle NPs di platino. Tramite la variazione del rapporto di concentrazione tra il cappante polimerico e il platino da 1:1 a 5:1, è stato dimostrato che nel primo caso si formano nanoparticelle cubiche, mentre nel secondo tetraedriche, come visibile in Fig. 3.2:

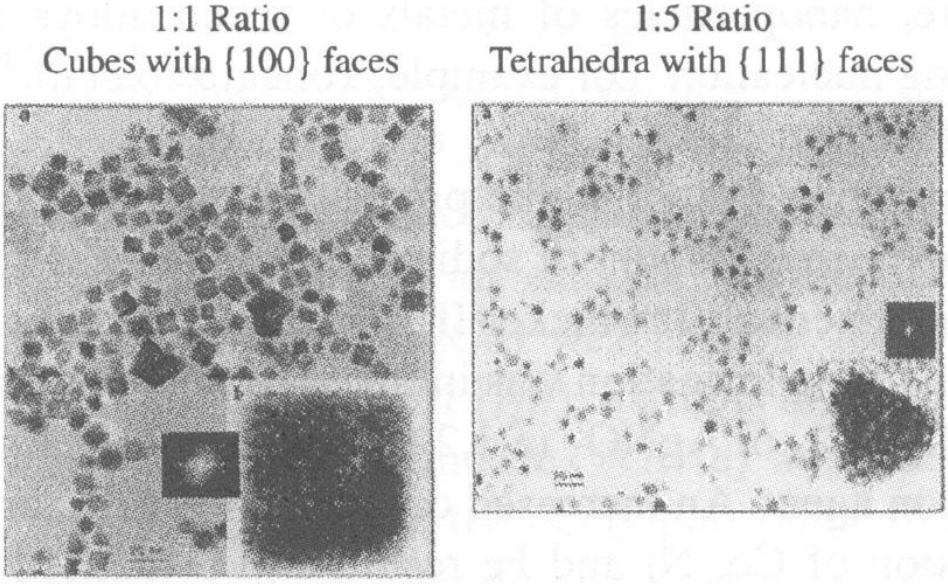


Fig 3.2: NPs di Pt sintetizzate in soluzione colloidale per differenti rapporti di concentrazione (11 nm di dimensione per i cubi, 7 nm per i tetraedri).

E' possibile anche evitare l'uso di cappanti polimerici e al suo posto usare la stabilizzazione elettrostatica [8, 9], ma non è una soluzione ideale nel caso sia necessario trasferire le particelle da un solvente all'altro a causa della loro naturale tendenza a diminuire l'energia superficiale che tenderebbe ad aggregarle.

3.2.3 Influenza di altri fattori

Come già visto in [5], il pH e la temperatura possono variare notevolmente i meccanismi delle sintesi colloidali: in genere alti valori di pH portano ad elevate velocità di reazione ed a particelle molto grandi, mentre vale il contrario per pH inferiori; considerazione simile per

la temperatura visto che a sua volta influenza la dimensione finale delle particelle, favorendo diametri sempre più grandi man mano che sale di gradi.

3.3 Sintesi colloidali di ossidi metallici

Le nanoparticelle di ossidi metallici, ottenute tramite sintesi di soluzioni colloidali, si basano sempre sui meccanismi di nucleazione e accrescimento allo stesso modo della sintesi di nanoparticelle metalliche. Tuttavia, in questo caso, le nanoparticelle che vengono ottenute sono più difficili da manipolare, a causa di una più spiccata stabilità termica e chimica: di conseguenza spesso non risulterebbe possibile ottenere una dispersione soddisfacente dell'ossido all'interno della soluzione. Non è un caso, quindi, l'adozione di differenti metodi di sintesi, spesso anche più semplici da riprodurre rispetto a quelli usati per i metalli. Alcuni dei metodi più diffusi sono la sintesi sol-gel e l'idrolisi forzata.

3.3.1 Sintesi Sol-Gel

Le sintesi sol-gel solitamente sono le più utilizzate per ottenere nanoparticelle di ossidi metallici. Si parte da soluzioni liquide metallorganiche dove avvengono reazioni di idrolisi e condensazione fino ad arrivare a dispersioni colloidali dalle quali è possibile ottenere polveri, fibre e film a seconda dei processi successivi che andremo a scegliere, come è possibile vedere in Fig 3.3:

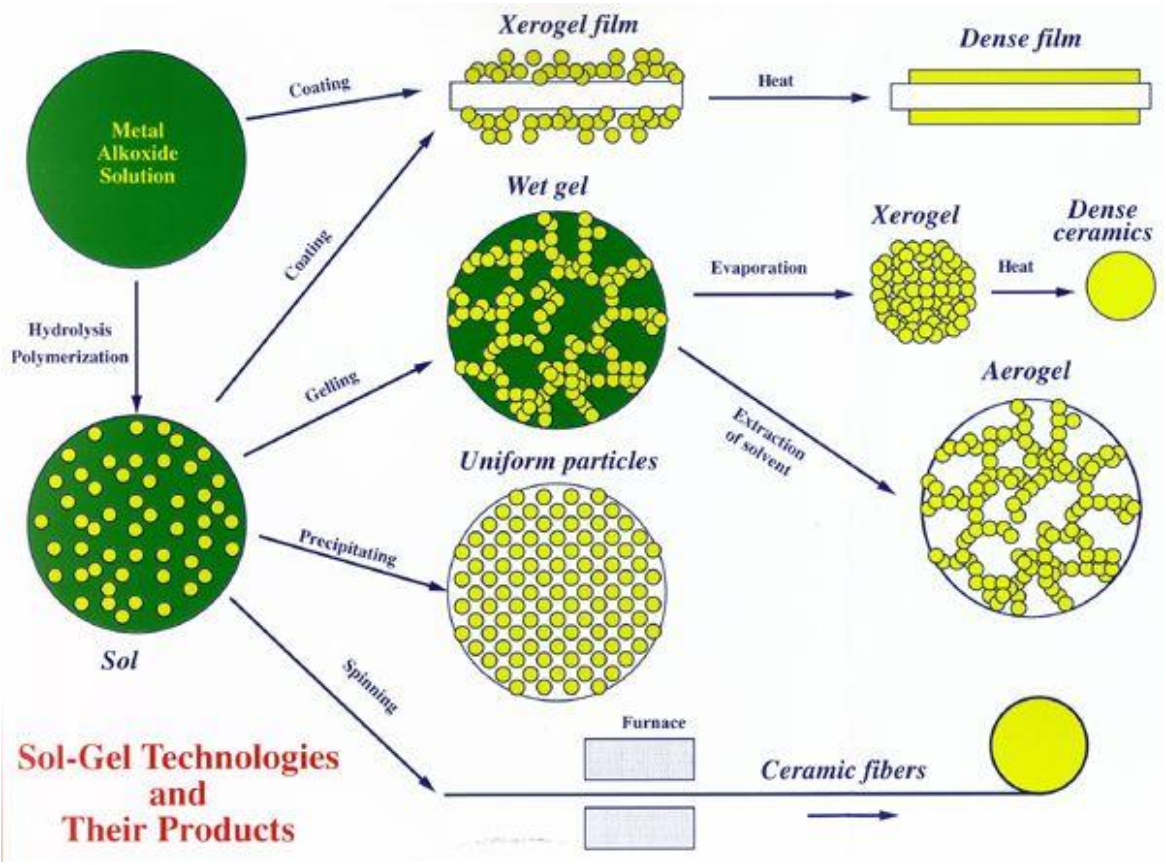


Fig 3.3: Tecnologie Sol-Gel e suoi prodotti [10]

I precursori usati nelle sintesi sol-gel in genere sono metalli alcossidi, ma possono anche essere Sali organici o inorganici, e vengono sciolti in soluzione da solventi sia organici che acquosi.

Come già detto le sintesi sol-gel sono caratterizzate dalla presenza delle reazioni di idrolisi e condensazione che possono essere genericamente schematizzate nel seguente modo:

- Idrolisi

$$MOR + H_2O \rightarrow MOH + ROH \qquad 3.1$$

- Condensazione

$$MOH + MOH \rightarrow MOM + H_2O \qquad 3.2$$

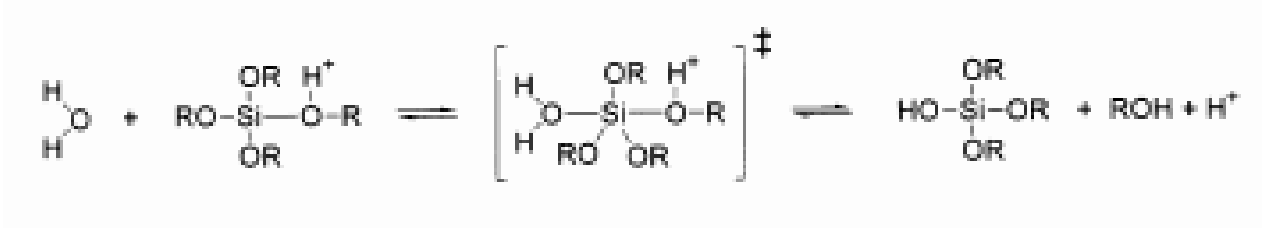
$$MOH + MOR \rightarrow MOM + ROH \qquad 3.3$$

Nell'ipotesi che il precursore sia un alcossido (caso più generale), si vede che nella reazione di idrolisi vi è la sostituzione dei gruppi –OR con i gruppi ossidrilici –OH con contemporanea formazione di una molecola R-OH (un alcool, dato che siamo in ipotesi di precursore alcossido). Nella reazione di condensazione, invece, viene promossa la polimerizzazione dei vari monomeri (con formazione di acqua o di alcoli), favorendo la

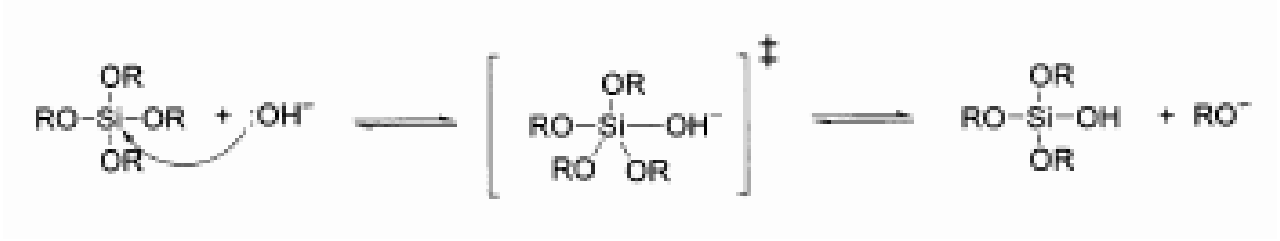
formazione di un reticolo vetroso.

Allo stesso modo della sintesi di nanoparticelle metalliche la formazione delle nanoparticelle di ossido si basa sui processi di nucleazione e accrescimento ed è nuovamente fondamentale riuscire a far avvenire sempre la nucleazione prima della crescita. Con gli ossidi questo comporta l'avere una reazione di idrolisi molto rapida in modo da avere una sovrasaturazione di alcoli e, di conseguenza, la formazione di un elevato numero di nuclei. Allo scopo di incrementare la velocità di reazione dell'idrolisi si ricorre alla catalisi acida o basica.

Nel caso di catalisi acida la reazione di idrolisi dei primi monomeri parte rapidamente salvo rallentare progressivamente man mano che avanza il processo nei restanti monomeri. In questo modo la reazione di condensazione ha modo di cominciare prima che sia terminata la reazione di idrolisi. Il polimero che si formerà sarà solo leggermente ramificato ed il sol corrispondente risulterà quindi essere molto aggrovigliato, con formazione di film piuttosto densi.



In presenza di una catalisi basica, invece, l'idrolisi è molto più rapida della condensazione. Il polimero quindi risulterà essere notevolmente ramificato, con formazione di cluster, non permettendo un buon aggrovigliamento nel sol, in quanto i cluster sono stericamente impediti nella compenetrazione reciproca; il film finale presenterà un alto grado di porosità, con pori dalle dimensioni relativamente elevate.



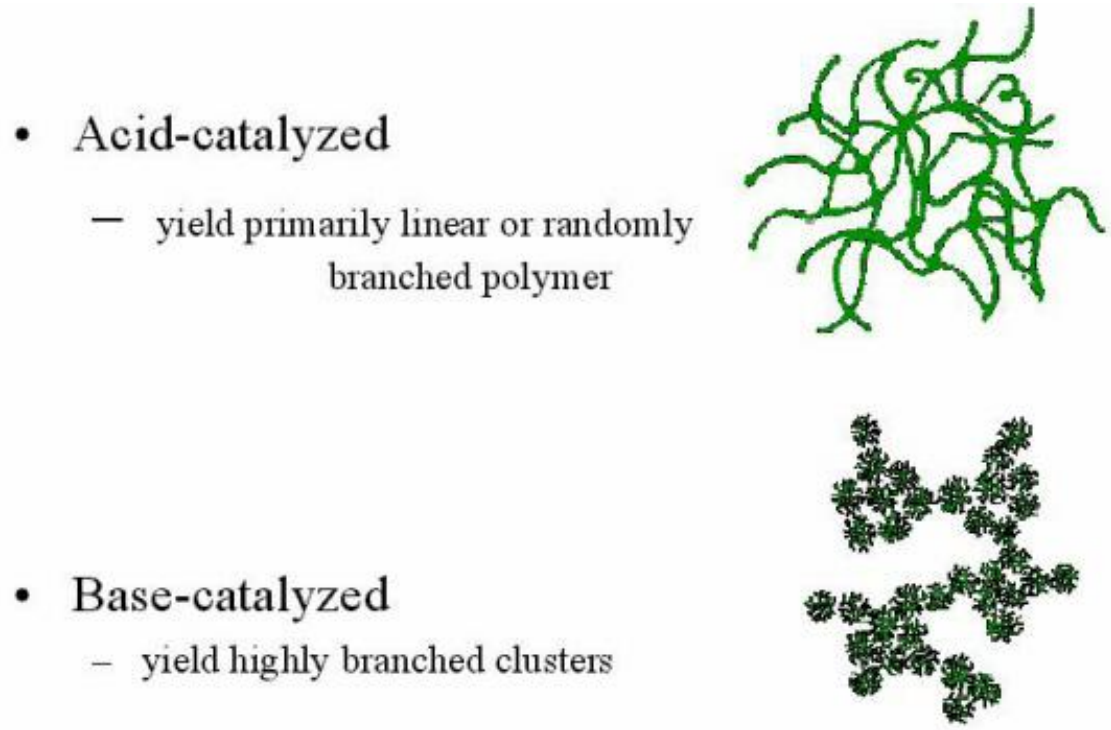


Fig 3.4: Catalisi acida/basica con corrispondente struttura sol [11]

Man mano che avanza la reazione di condensazione la viscosità del sistema aumenta a causa della crescita delle catene polimeriche; ad un certo punto si raggiunge un valore critico di viscosità, detto *punto di gel*, per cui il sistema possiede un valore di modulo elastico tale da poter essere tagliato. In corrispondenza del punto di gel si verifica anche una contrazione di volume. Nella struttura del gel il polimero si è diramato fino ad occupare tutto il volume della sospensione colloidale originale, quindi costituisce una fase solida continua; inoltre è presente una seconda fase liquida, anch'essa continua, di solvente e acqua che occupano i pori della matrice.

Con il processo di essiccamento è possibile raggiungere una struttura vetrosa, dotata di modulo elastico tale da poter parlare di struttura stabile. Questo processo comporta l'evaporazione della fase liquida data dal solvente e dall'acqua di reazione presente all'interno dei pori. Tuttavia la pressione capillare cresce al diminuire della quantità di liquido presente nei pori e, se si raggiungono valori troppo elevati di pressione, può insorgere frattura del materiale (in particolare questo fenomeno è maggiormente critico in catalisi acida a causa della minore dimensione dei pori). Proprio per questo motivo si preferisce la realizzazione di film sottili al posto di strutture massive tramite tecnica sol-gel.

Il processo Stober è tra i più citati in letteratura per descrivere la tecnica sol-gel. Il processo è stato scoperto nel 1968 da Stober et al. [12] ed è basato su un lavoro precedente di G. Kolbe del 1956 [13]. Questo lavoro prevede l'aggiunta di ortosilicato tetraetile ($SiC_8H_{20}O_4$,

TEOS) in una soluzione in eccesso d'acqua contenente un alcool a basso peso molare come l'etanolo (EtOH) e un catalizzatore (ammoniaca, NH_3). Si mette in agitazione la soluzione e si vengono a formare dei colloidi con variazione di colore del liquido. La dimensione delle particelle di silice è compresa in un intervallo che va dai 50 ai 2000 nm. Questo notevole range è dovuta alla dipendenza nelle dimensioni delle particelle nella scelta dei precursori, del solvente e nella quantità di acqua e precursori utilizzati [14].

3.3.2 Sintesi tramite idrolisi forzata

Gli ioni metallici sono normalmente idratati in soluzione acquosa. Per poter ottenere una precipitazione omogenea di particelle uniformi si può ricorrere alla tecnica basata sull'idrolisi forzata. Questo metodo è basato nel promuovere la deprotonazione di cationi idratati tramite il riscaldamento della soluzione a temperature nell'intervallo dei 90-100°C.
La reazione è esprimibile attraverso la seguente forma generica:

$$[M(OH_2)_n]^{z+} \leftrightarrow [M(OH)_y(OH_2)_{n-y}]^{(z-y)+} + yH^+ \qquad 3.4$$

Il complesso solubile idrossilato prodotto dalla reazione di idrolisi forma il precursore alla nucleazione delle particelle. Tramite aggiustamenti di pH e temperatura si possono fare gli adeguati aggiustamenti alle velocità di nucleazione ed accrescimento delle particelle in modo da avere dimensioni e forme uniformi.
Inoltre il processo è sensibile anche ad altri fattori, come la presenza di alcuni tipi di anioni in grado di coordinarsi fortemente ai cationi metallici fino a precipitare assieme in un solido dalla composizione stechiometrica fissata. Oppure questi anioni possono influenzare la morfologia delle particelle metalliche senza partecipare alla precipitazione.
A seconda della reattività del precursore usato nel processo si stabilisce il solvente che può essere usato: nel caso di un composto particolarmente reattivo è necessario l'uso di un solvente non-acquoso per il controllo della velocità di idrolisi; nel caso di un precursore debolmente reattivo, come può esserlo un alcossido metallico, è consentito l'uso di un solvente acquoso. In quest'ultimo caso si consideri uno ione metallico dotato di carica z+, le molecole d'acqua del solvente si coordineranno al metallo tramite un trasferimento elettronico dai loro orbitali di legame agli orbitali d vuoti del metallo:

$$M^{z+} + hH_2O \rightarrow [M(OH_2)_h]^{z+} \quad 3.5$$

dove h è il numero di coordinazione del catione. I trasferimenti elettronici indeboliscono le interazioni O-H dell'acqua di legame e, a seconda del pH del sistema, vari gradi di idrolisi (deprotonazione) possono essere indotti:

$$[M(OH_2)_h]^{z+} \leftrightarrow [M-OH]^{z+1} + H^+ \leftrightarrow [M=O]^{z+2} + 2H^+ \quad 3.6$$

A pH acidi spostano l'equilibrio a sinistra favorendo la formazione di legami idrossido, pH basici invece spostano l'equilibrio a destra favorendo i legami di tipo ossido. Tuttavia anche la carica del catione metallico sposta l'equilibrio appena descritto: all'aumentare della carica positiva il legame OH viene man mano indebolito favorendo la formazione di legami di tipo ossido.

3.4 Deposizione di film sottili

Una soluzione sol-gel può essere depositata sulla superficie di un substrato (di vetro di silice per analisi ellissometriche o di assorbimento, di silicio per analisi al SEM). Abbiamo già sottolineato la convenienza nell'ottenimento di un film sottile al posto di una struttura massiva perché ciò permette di evitare il raggiungimento di pressioni capillari, durante l'essicazione, sufficientemente elevate da causare fenomeni di frattura del materiale. Esistono molteplici metodi di deposizione: spray coating, flow coating, capillary coating, ma i più popolari sono il dip coating e lo spin coating. Quest'ultimo è stato utilizzato nel presente lavoro e viene descritto in dettaglio.

Il metodo di spin coating si basa sulla rapida rotazione del substrato, durante la quale avviene la deposizione della soluzione, attorno all'asse perpendicolare all'area di deposizione. L'intero processo di questa tecnica viene descritto in quattro fasi, visibili in Fig. 3.5:

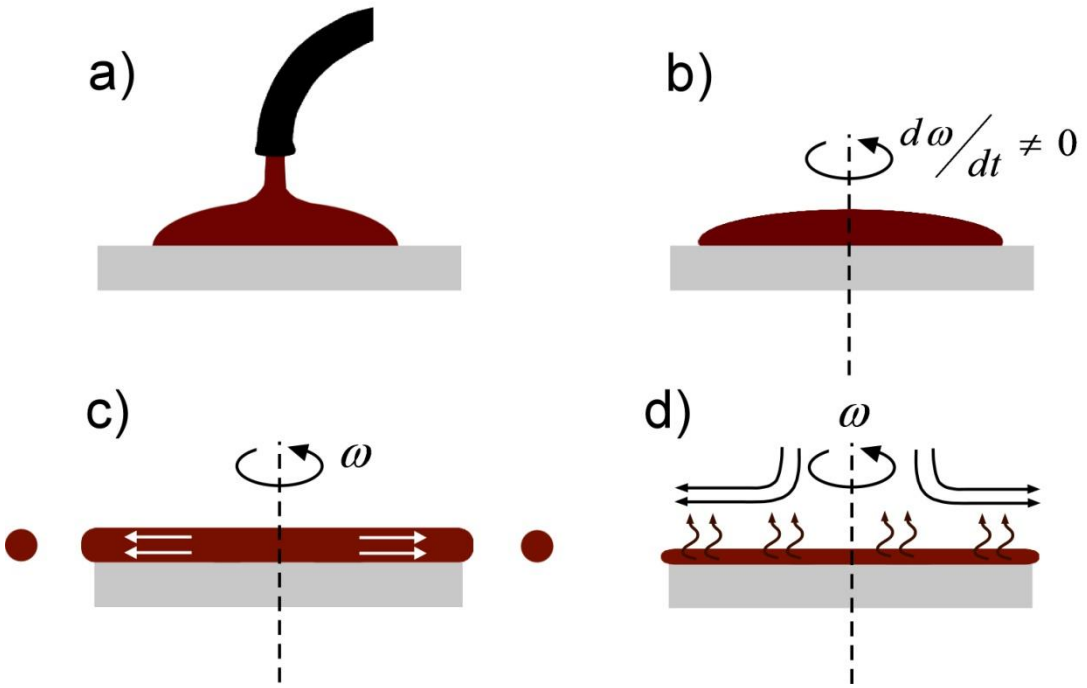


Fig. 3.5: Le quattro fasi della tecnica spin-coating: deposizione della soluzione sul substrato (a), spin-up (b), spin-off (c), evaporazione ed assottigliamento del film (d) [15]

a) La prima fase è data dalla deposizione della soluzione sul substrato, effettuata tramite un ugello. In genere viene versato un eccesso di fluido rispetto a quella che sarà effettivamente la quantità finale di materiale presente nel rivestimento. E' molto importante, inoltre, una completa copertura di tutta la superficie utile del substrato, per evitare eventuali problematiche negli stadi successivi o difetti nella struttura del rivestimento.

b) Una volta finita la deposizione della soluzione comincia la rotazione del substrato fino ad arrivare alla velocità finale ω. Questa fase è quindi caratterizzata da un'accelerazione nella velocità di rotazione esprimibile con

$$\frac{d\omega}{dt} \neq 0$$

Nel contempo, durante l'accelerazione, viene espulsa la quantità di liquido eccedente, fino a quando il film non raggiunge uno spessore tale per cui è solidale nella rotazione col substrato. La co-rotazione, una volta raggiunta la velocità ω, è resa possibile dal perfetto bilanciamento tra la resistenza alle tensioni di taglio viscoso e le accelerazioni di rotazione.

c) Nel terzo stadio la velocità di rotazione del substrato è costante, per cui i fenomeni di

assottigliamento del film sono dominati dalle forze viscose di taglio. Rispetto alla fase precedente l'assottigliamento del film è più graduale.

In genere il liquido fluisce uniformemente verso l'esterno, ma spesso si formano goccioline in prossimità dei bordi che poi vengono lanciate via a causa della rotazione. Questo fenomeno causa i cosiddetti effetti di bordo e sono influenzati da tensione superficiale, viscosità, velocità di rotazione, ecc. Alla fine si notano delle piccole differenze di spessore nel rivestimento tra il centro e i bordi del substrato.

Matematicamente è stato dimostrato che se il fluido ha comportamento Newtoniano (ovverosia lineare, dato da $\tau = \eta\dot{\gamma}^n$, con τ tensione di taglio, η viscosità, $\dot{\gamma}$ velocità di deformazione di taglio e n parametro della legge di potenza pari a 1) e se il film inizialmente ha spessore uniforme, allora il rivestimento avrà spessore uniforme in ogni momento successivo di rotazione, fino ad avere uno spessore finale ancora uniforme.

d) Il quarto stadio è caratterizzato dal dominio dell'evaporazione del solvente nell'assottigliamento del film. Con l'avanzare dello stadio precedente, lo spessore del film raggiungerà una dimensione tale per cui il flusso di fluido sarà sufficientemente basso da permettere all'evaporazione di diventare il processo dominante dell'assottigliamento. A questo punto la soluzione può finalmente gelificare dato che la viscosità cresce rapidamente.

Chiaramente il terzo ed il quarto stadio avvengono in contemporanea, ma dal punto di vista puramente ingegneristico c'è un primo intervallo di tempo dove domina il fenomeno viscoso ed un secondo intervallo dove invece prende il sopravvento l'evaporazione.

Esiste una trattazione matematica per calcolare lo spessore del film: richiede il bilanciamento delle forze viscose e delle centrifughe, oltre alla necessità di tenere conto della dipendenza della viscosità con il tempo:

$$h = C_0 \left(\frac{e}{2(1 - C_0)K} \right)^{1/3} \qquad 3.7$$

dove h è lo spessore del film, C_0 è la concentrazione del solido in soluzione, e è il tasso di evaporazione ($e = C_0\sqrt{\omega}$) e K è un parametro che dipende dalla viscosità, dalla densità e dal quadrato della velocità angolare $K = (\rho\omega^2)/3\eta$. La relazione mette in relazione lo spessore

con $\omega^{1/2}$ e $\eta^{1/3}$, quindi per ottenere film spessi sarà necessario avere basse velocità di rotazione e un fluido viscoso.

E' possibile ottenere film multistrato, ed è una pratica usata in questo lavoro, ma serve una sufficiente densificazione dello strato sottostante per evitare dissoluzione di quello successivo in esso.

3.5 Bibliografia

[1] John Turkevich, Peter Cooper Stevenson and James Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, Discuss. Faraday Soc., 1951, 11, 55-75

[2] H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, and K. Adachi, *Chem. Lett.* 905 (1976)

[3] H. Hirai, Y. Nakao, and N. Toshima, *J. Macromol. Sci.-Chern.* A12, 1 1 17 (1978)

[4] Stjepko Krehula, and Svetozar Musić, A novel route for the synthesis of nanosize particles of metallic palladium, *Materials Letters*, Volume 62, Issue 28, 15 November 2008, Pages 4369-4370

[5] Hailong Hu, Katsuyasu Sugawara, Selective synthesis of metallic nickel particles with control of shape via wet chemical process, *Materials Letters*, Volume 62, Issue 28, 15 November 2008, Pages 4339-4342

[6] J. Turkevich, *Gold Bull.* 18, 86 (1985)

[7] T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein, and M.A. El-Sayed, *Science* 272 1924 (1996)

[8] R.A. Salkar, P. Jeevanandam, S.T. Aruna, Y. Koltypin and A. Gedanken, *J. Muter Chem.* 9, 1333 (1999)

[9] Y. Yin, Z. Li, Z. Zhong, B. Gates, Y. Xia, and **S.** Venkateswaran, *J Muter Chem.* 12 522 (2002)

[10] http://sariyusriati.wordpress.com/2008/10/21/sol-gel-technology/

[11] http://www.psrc.usm.edu/mauritz/solgel.html

[12] Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range Journal of

Colloid and Interface Science, Volume 26, Issue 1, January 1968, Pages 62-69 Werner Stöber, Arthur Fink, Ernst Bohn

[13] Kolbe, G., Ph.D. thesis, Jena, Germany, 1956

[14] G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski IV, Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 104, Issue 1, August 1988, Pages 95-106

[15] http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/

CAPITOLO 4

SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI MATERIALI UTILIZZATI NEI SENSORI

4.1 Introduzione

L'applicazione di nanomateriali nei sensori, sulla spinta dell'innovazione, porta all'ottimizzazione nella capacità di rilevazione grazie all'aumento della superficie specifica, dell'attività e della riduzione delle dimensioni dei materiali attivi e, di conseguenza, della dimensione dei dispositivi sensibili [1]. I sensori ottici, come già ampiamente detto nei capitoli precedenti, presentano alcuni vantaggi rispetto a quelli elettrici [2-3] e, inoltre, in molti casi è possibile modificare alcuni parametri in modo da adattarli ad alcuni specifici gas target. In quest'ultimo caso, nell'esperienza di Ando et al. [4] è stata dimostrata la capacità di riconoscimento diretto dei gas target: nei film Au-Co_3O_4 si è notato che la variazione indotta dai gas mostrava dipendenza dalla lunghezza d'onda. Purtroppo non è ancora possibile ottenere un'elevata affidabilità, una buona durata e un basso costo in questi dispositivi. Per di più non è facilmente perseguibile la strada di un'alta sensibilità accoppiata ad elevata selettività: la diffusa adozione di catalizzatori [5] e filtri [6-7] accresce la capacità selettiva del sensore, ma ne incrementa anche la complessità con conseguenti allungamenti nei tempi di risposta.

Una delle ragioni per cui è sempre più richiesta un'adeguata selettività nei sensori è dovuta all'H_2: ultimamente è aumentata esponenzialmente l'importanza nella sua rilevazione a causa del suo utilizzo come agente riducente in industria chimica ed in altoforno [8], senza contare il suo impiego come vettore d'energia in tecnologie a celle combustibile.

Dal concetto espresso da Ando et al. visto prima siamo passati, nel presente lavoro, alla realizzazione di film nanometrici al cui interno sono distinguibili:

- nanoparticelle di un ossido di metallo di transizione, la titania-anatase (TiO_2) nanocristallina;
- nanorods di metallo nobile Au;
- nanoparticelle di Pt, il catalizzatore impiegato in questo lavoro.

La combinazione di questi nanomateriali avviene in una matrice sol-gel da depositare sotto forma di film su un substrato di vetro di silice o silicio, ottenendo un risultato come quello visibile in Fig. 4.1:

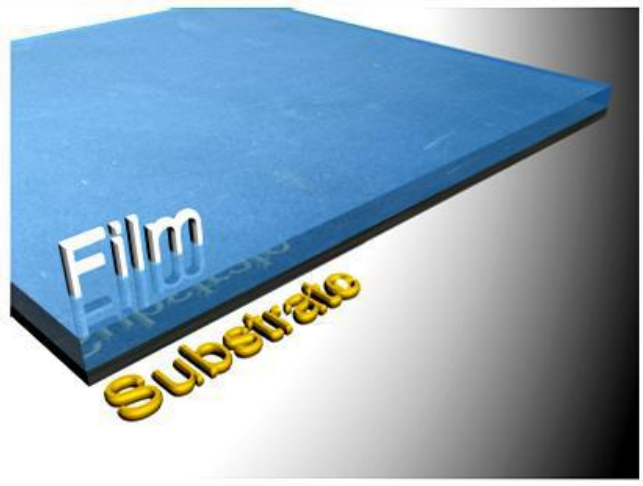


Fig. 4.1: Rappresentazione schematica del film sensore costituito da una matrice di ossido di metallo di transizione con disperse le nanoparticelle di oro e depositato su substrato di vetro di silice o silicio.

Per primi, Kobayashi et al. [9] hanno osservato una diminuzione reversibile di assorbimento da parte di film sottili di NiO con Co_3O_4 MnO_3 nell'intervallo di lunghezze d'onda del NIR-visibile, indotto dal contatto con il CO presente in atmosfera a temperature di 250-350°C. La variazione di assorbanza venne associata alla diminuzione di vacanze positive sulla superficie dell'ossido durante l'ossidazione col CO.

4.2 Procedura di sintesi di NR di Au

I nanorods (NR) di oro sono delle nanoparticelle a forma di bacchetta cilindrica, quindi, con fattore di forma (rapporto tra lunghezza longitudinale e trasversale) superiore a 1 (un fattore di forma pari a 1 è legato a nanoparticelle sferiche). La sintesi dell'oro colloidale è stato effettuata basandosi sul metodo *seed-mediated growth* esposto da Nikoobakht e El-Sayed

[10] che prevede la preparazione di due soluzioni separate, una di *seed* (semina) e una di *growth* (crescita), allo scopo di ottenere NR di Au di diametro pari a 7-12 nm e lato lungo di crescita preferenziale pari a 40-50 nm, con un massimo fattore di forma ottenibile pari a 5. L'agente cappante scelto in questa sintesi è il CTAB, cioè il bromuro di esadeciltrimetilammonio, ed è il responsabile della crescita delle nanoparticelle lungo l'unica direzione voluta. Precedentemente si usava come surnatante il trisodio citrato diidrato (suggerito dal lavoro di Jana et al. [11]), ma è stato ormai abbandonato perché presentava varie problematiche come la formazione di nanorods di forma non cilindrica, di nanoparticelle *ϕ-shaped* (a forma di manubrio) e di un alto numero di nanoparticelle sferiche che non venivano coinvolte nella crescita.

La soluzione di seed è stata preparata in una boccetta miscelando a temperatura ambiente 5 cc di CTAB 0,2 M (disperso in H_2O millipore, solvente unico per tutti i reagenti delle varie soluzioni) con 5 cc di acido tetracloroaurico ($HAuCl_4$) 0,0005 M. Messa in agitazione la soluzione si sono aggiunti 0,6 cc di sodio boro idruro ($NaBH_4$) 0,01 M, mantenuto fino a quel momento a 0°C, portando immediatamente la soluzione di seed ad una colorazione su una tonalità giallastra-marroncina. A questo punto si è messo il tutto in vigorosa agitazione per 2 minuti. Una volta fatto si è tenuta la soluzione di seed a riposo a 25°C.

La soluzione di growth è stata ottenuta partendo da 5 cc di CTAB 0,2 M a cui sono stati aggiunti, a temperatura ambiente e sotto agitazione, 0,25 cc di argento nitrato ($AgNO_3$) 0,004 M e 5 cc di acido tetracloroaurico 0,001 M. Infine si è miscelato alla soluzione di crescita l'acido ascorbico ($C_6H_8O_6$) 0,0788 M in quantità di 70 µl, la soluzione in questo modo sarebbe dovuta diventare trasparente, ma non è successo quindi sono stati aggiunti altri 35 µl ottenendo finalmente la perdita di colorazione.

L'ultimo passo è stato di aggiungere alla soluzione di growth 12 µl di soluzione di seed, sotto forte agitazione, all'interno di un bagno termostatato di olio siliconico alla temperatura di 30°C per 30 minuti; gradualmente la soluzione ha cambiato colore virando al nero. Alla fine si sono ottenuti NRs di Au con fattore di forma massimo pari a 5.

La Fig. 4.2 illustra la curva di variazione dell'assorbanza dell'oro in riferimento alla lunghezza d'onda; si vede come col passare del tempo si formino dei picchi di assorbimento e man mano crescano fino ad essere chiaramente distinguibili.

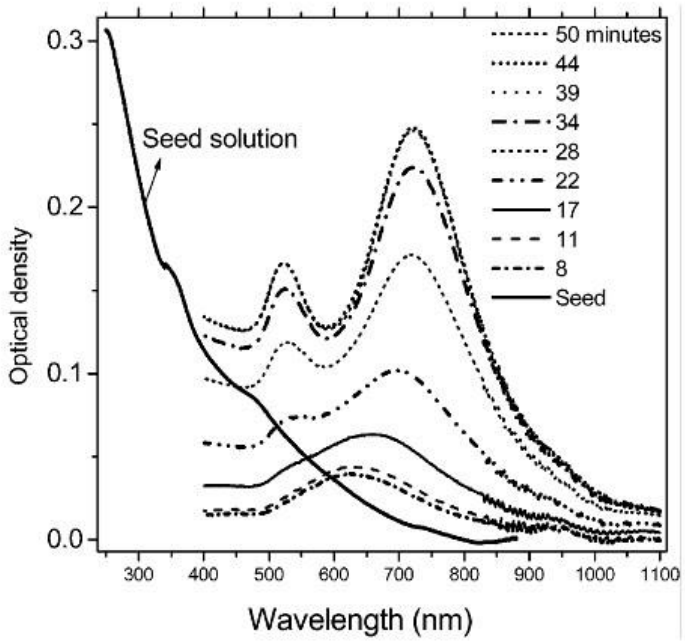


Fig. 4.2: Curve di variazione di assorbanza in funzione della lunghezza d'onda, per differenti tempi di crescita dei NRs di Au.

Alla fine dei 30 minuti di agitazione si è proceduto all'immediata precipitazione della soluzione di rods, preventivamente suddivisa in 4 provette da 15 cc, tramite centrifuga impostata a 6000 giri per 5 minuti, alla fine dei quali si è provveduto all'eliminazione del surnatante. Questa parte di tutto il processo appare banale, ma è importante rimuovere il più rapidamente possibile la soluzione contenente CTAB dai NR di Au precipitati, al fine di evitare la continua crescita incontrollata degli stessi; questo porterebbe ad avere dei picchi più elevati legati a valori di assorbanza maggiori, ma al tempo stesso estesi su una regione di lunghezza d'onda più vasta: in sostanza risultano essere più grossolani e quindi i rods perdono molto nella loro capacità di una rilevazione sensibile e selettiva.
Superata lo step di rimozione del CTAB, i rods sono stati cappati con un nuovo cappante, una soluzione di PVP (polivinilpirrone) 10000 g/mol: sono stati pesati 35 mg del polimero e disciolti in 3,5 cc di H_2O millipore. Di questa soluzione sono stati versati 0,5 cc per ogni provetta, messe in agitazione per disperdere adeguatamente i rods e infine il tutto è stato travasato in 4 heppendorf necessari per una seconda centrifuga a 8000 giri per 5 minuti. Come prima si è eliminato il surnatante e si sono ridispersi i rods in 300 µl di PVP per ogni heppendorf. A questo punto è stata fatta una terza e ultima centrifuga, sempre a 8000 giri per 5 minuti. Il surnatante è stato nuovamente rimosso e, al suo posto, versato etanolo (C_2H_5OH) in quantità di 100 µl per heppendorf.

L'immagine al TEM (Trasmission Electron Microscope) permette di vedere la forma

effettiva dei nanorods, con un lato longitudinale più lungo rispetto a quello trasversale:

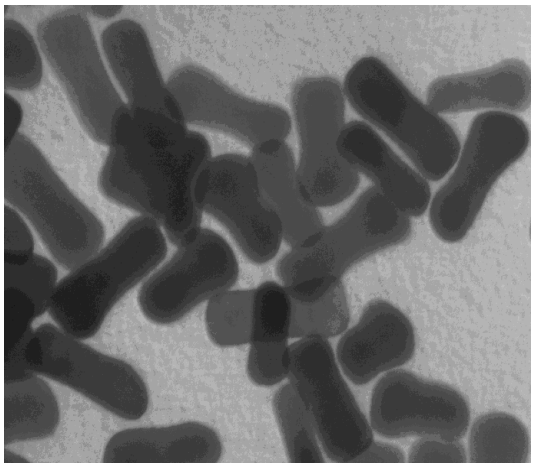


Fig. 4.3: Immagine al TEM dei NRs di Au preparati col metodo di Nikoobakht et al.

I rods hanno quattro piani di scorrimento {110} su cui il surnatante si lega preferenzialmente, favorendo così la crescita lungo una sola direzione [12-13].

Le proprietà ottiche dell'oro sono molto differenti a seconda che si tratti del metallo massivo o di nanoparticelle. E' risaputa l'esistenza di un picco di assorbimento, per le NPs, della radiazione elettromagnetica incidente nel campo del visibile nella regione dei 520 nm di lunghezza d'onda, fenomeno invece assente nell'oro massivo. Questo picco è legato al *plasmone di superficie* [14], che è originato dall'oscillazione degli elettroni liberi della banda di conduzione, eccitati dalla radiazione incidente. Per precise lunghezze d'onda gli elettroni entrano in risonanza e comportano il picco di assorbimento. Nel caso dell'oro gli elettroni coinvolti sono quelli dell'orbitale 6s della banda di conduzione.
Secondo la teoria di Mie [15] si ha la formazione di un picco di assorbimento quando

$$\varepsilon_{met}(\omega) = -2\varepsilon_{mezzo} \qquad 4.1$$

dove ε_{met} è la parte reale della costante dielettrica della nanoparticella del metallo e ε_{mezzo} è la parte reale della costante dielettrica del mezzo in cui sono immerse le nanoparticelle metalliche.
Tutto ciò ha valore nel caso di particelle; se consideriamo i nanorods usati in questo lavoro notiamo che il plasmone di superficie si divide in due picchi distinti, uno *trasversale* per valori di lunghezza d'onda minori che si riferisce al lato più corto dei rods, l'altro *longitudinale* per valori di lunghezza d'onda maggiori legato al lato più lungo dei rods [16].

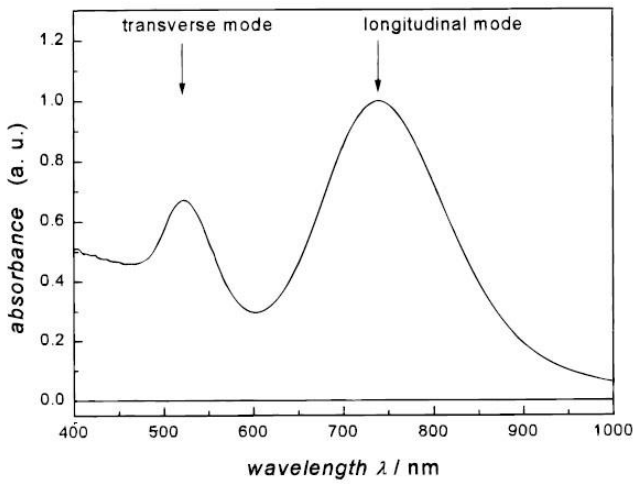


Fig. 4.4: Spettro di assorbimento di NRs di Au con fattore di forme 3,3. Il massimo relativo di assorbanza a 525 nm si riferisce al plasmone di risonanza trasversale, mentre il massimo assoluto a 740 nm è riferito al plasmone di risonanza longitudinale.

4.3 Procedura di sintesi di NP di Titania Anatase Nanocristallina

Nel settore del gas sensing l'interesse suscitato dalla titania è dovuta alle sue proprietà ottiche e alla sua attività fotochimica. In particolar modo, i nanocompositi aventi TiO_2 presentano interessanti proprietà di assorbimento delle radiazioni UV, trasparenza nel campo del visibile e un alto indice di rifrazione[17-20]. Da soluzioni colloidali di titania è possibile ottenere deposizione di film porosi nanocristallini, quindi dotati di alta superficie specifica che favorisce la sensibilità del sensore a gas.

La sintesi adottata in questo lavoro è quella esposta da Antonello et al. [21]; essa presenta una sintesi ex situ (sintesi delle nanoparticelle seguita dalla loro passivazione ed infine dispersione in un mezzo polimerico liquido), che permette di ottenere cristalli di anatase di dimensioni intorno ai 4 nm di diametro all'interno di soluzioni alcoliche estremamente concentrate senza il bisogno di aggiungere agenti stabilizzanti. Con una minima quantità di non solvente è inoltre possibile precipitare la frazione cristallina delle NP di titania riuscendo, quindi, a separarle dalla frazione amorfa.

Il processo di sintesi è partito con la preparazione di una prima soluzione di 9,35 cc di metanolo (CH_3OH), 1,28 cc di H_2O millipore, 1,47 cc di acido cloridrico (HCl) 37 wt%. I tre reagenti sono stati versati all'interno di un palloncino a collo unico, partendo dal metanolo e mettendo subito in vigorosa agitazione tramite ancoretta magnetica. Si è atteso qualche minuto per permettere alla reazione esotermica tra i componenti della soluzione di

avvenire e quindi liberare il calore in eccesso.

Una volta lasciato smaltire il calore nella soluzione si è proceduto all'aggiunta di 3cc di titanio isopropossido (TiISO, $C_{12}H_{28}O_4Ti$), sempre sotto agitazione. E' stato necessario versare ogni 2 minuti 0,5 cc di TiISO per volta tramite pipetta, stando attenti ad aggiungere lentamente il precursore goccia a goccia per non dargli modo di idrolizzare, con conseguente formazione di fiocchi bianchi nella soluzione. Finito di aggiungere il TiISO si è lasciato agitare il tutto a temperatura ambiente per un'ora a 70°C per 4 ore. Infine le NPs sono state precipitate con acetone (C_3H_6O) in rapporto 3:1 e centrifugate a 4000 rpm per 2 minuti. Il precipitato viene separato dalla parte liquida e disperso in 0,5 cc di metanolo ottenendo una soluzione colloidale di nanoparticelle di titania anatase, con resa di reazione del 40% circa e con concentrazione di circa 100 g/l.

Esami tramite la diffrazione ai raggi x (XRD) permettono di osservare l'evolversi della struttura cristallina della titania durante le 4 ore di agitazione a 70°C. La figura mostra le curve di diffrazione dopo 1, 2, 4 ore di agitazione per i pattern "a", "b" e "c" rispettivamente.

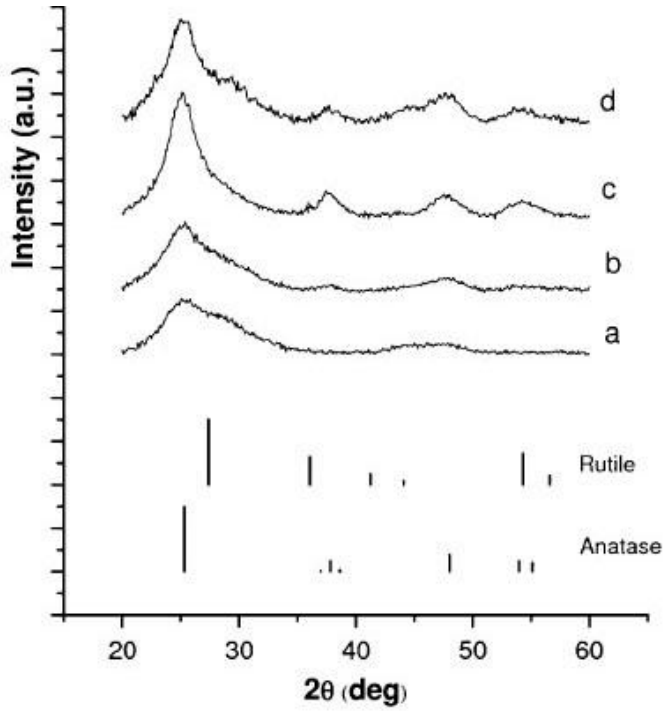


Fig. 4.5: Curve di diffrazione di evoluzione della struttura cristallina della titania. I profili "a", "b" e "c" si riferiscono a 1, 2, 4 ore di agitazione rispettivamente, in rapporto di acetone 3:1. Il profilo "d" si riferisce alle nanoparticelle di titania precipitate in rapporto di acetone 5:1.

Col passare del tempo i picchi della curva diffrattometrica della titania crescono in intensità e diventano più evidenti a causa del graduale raggiungimento della struttura della titania anatase nanocristallina. Il pattern "d" si riferisce alla curva di diffrazione di precipitazione delle NPs di titania con acetone in rapporto 5:1, invece che 3:1. Come si vede i picchi sono estesi su un intervallo di 2θ più largo, risultano perciò più grossolani, quindi è preferibile la precipitazione con una minore quantità di acetone.

4.4 Procedura di sintesi di NP di Platino

Con la sintesi delle nanoparticelle di platino si ottiene il catalizzatore da inserire nella struttura porosa del film composta da nanoparticelle di titania anatase nanocristallina e nanorods di oro, così da rendere più veloci i tempi di assorbimento e reazione del gas da rilevare con la superficie sensibile.
La sintesi utilizzata è quella dei polioli [22] (composti chimici dotati di più gruppi ossidrilici, OH^-) e da essa si ottengono NPs di Pt di circa 10 nm di diametro e dalle forme ben definite. Il poliolo utilizzato è di solito l'etilen glicole ($C_2H_6O_2$) ed è incaricato della riduzione del precursore del platino ad alta temperatura in presenza di un agente complessante (il PVP) e di un agente adibito al controllo di forma (il nitrato di sodio, $NaNO_3$).
La sintesi è partita dalla dispersione di 0,067 g di acido cloro platinico (H_2PtCl_6) in 3 cc di etilen glicole; tale soluzione è stata degasata e messa in atmosfera inerte di azoto.
Si è passati alla preparazione di una seconda soluzione contenente 0,150 g di $NaNO_3$ e 0,055 g di PVP disciolti in 13 cc di etilen glicole. Anche in questo caso si è provveduto alla degasazione e successiva collocazione della soluzione in atmosfera di azoto. Una volta fatto ciò si è portato il sistema a 160°C. Dopo 20 minuti si è iniettato la soluzione contenente il precursore di platino nella seconda soluzione con variazione di colore, nel giro di pochi minuti, da arancione pallido a nero.
Questa soluzione colloidale è stata mantenuta a 160°C in flusso di azoto per 30 minuti, per poi essere raffreddata a temperatura ambiente, precipitata con acetone in rapporto 2:1, centrifugata a 4000 rpm per 5 minuti. Dopo la consueta eliminazione del solvente (vista in tutte le sintesi precedenti) si è ridisperso il precipitato in etanolo raggiungendo una concentrazione nominale di 30 mM.

E’ già stata sottolineata l’importanza del controllo di forma nelle NPs di platino favorendo, in tal modo, la loro funzione catalitica. L’agente responsabile di questo aspetto è il nitrato di sodio che incrementa la sua azione all’aumentare del suo rapporto molare con il precursore di platino [22]; in particolar modo al raggiungimento del valore 11 del rapporto $NaNO_3$(M):H_2PtCl_6(M) si ottengono nanoparticelle di forma tetraedrica e ottaedrica, con le facce ben definite. Al TEM sono state ottenute immagini che mostrano chiaramente l’evoluzione delle strutture cristalline da sferiche a tetraedriche/ottaedriche man mano che il rapporto molare passa da 0 fino a 11.

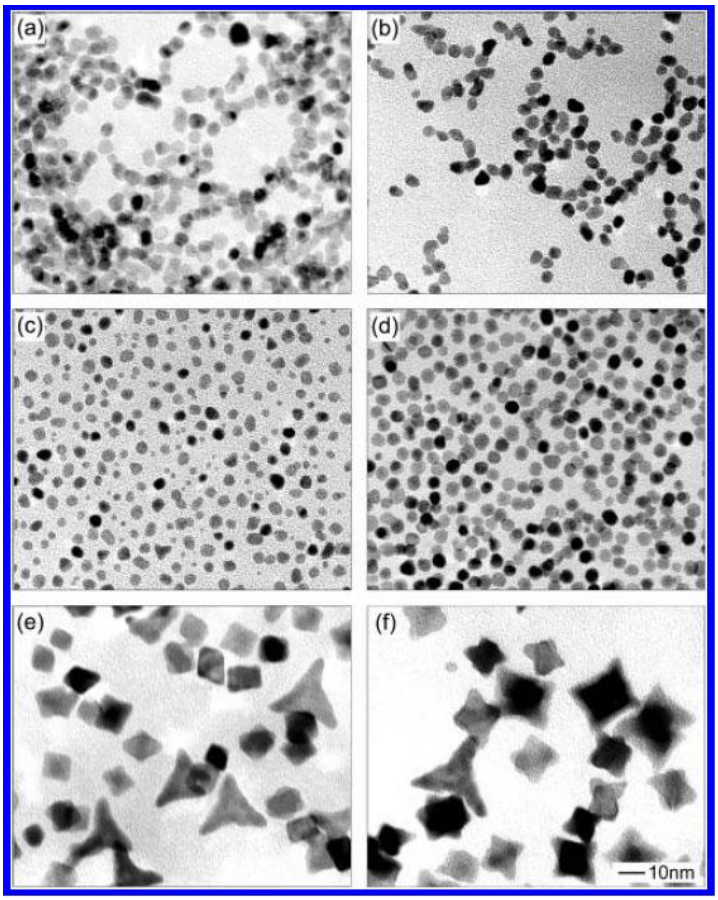


Fig. 4.6: Immagini al TEM di NPs di Pt sintetizzate con differenti rapporti molari tra $NaNO_3$ e H_2PtCl_6: (a) 0, (b) 0.3, (c), 1.6, (d) 3.3, (e) 5.5 e (f) 11.0.

La forma tetraedrica/ottaedrica delle NPs visibile nelle figure (e) e (f) corrisponde ad un sistema cristallino FCC (*face-center-cubic*, cubico a facce centrate).

E’ possibile notare anche un aumento nelle dimensioni dei nanocristalli da 3-5 nm fino a raggiungere la dimensione desiderata dei 10 nm. Questo è favorito dalla presenza del nitrato di sodio, in quanto gli ioni inorganici che ne derivano in soluzione hanno una dimensione relativamente minore rispetto ad eventuali ioni organici derivanti da surnatanti polimerici, e

questo conferisce una maggiore spinta alla nucleazione e alla formazione di complessi con le specie reattive in soluzione. E' assolutamente necessario, tuttavia, inserire nella soluzione anche il PVP, ossia l'agente complessante, che regolamenta la crescita degli agglomerati impedendo che raggiunga un sistema di strutture abnormi e prive di forma regolare.
Attraverso altre immagini ad alta risoluzione al TEM, è possibile vedere nei particolari la crescita preferenziale delle nanoparticelle di platino:

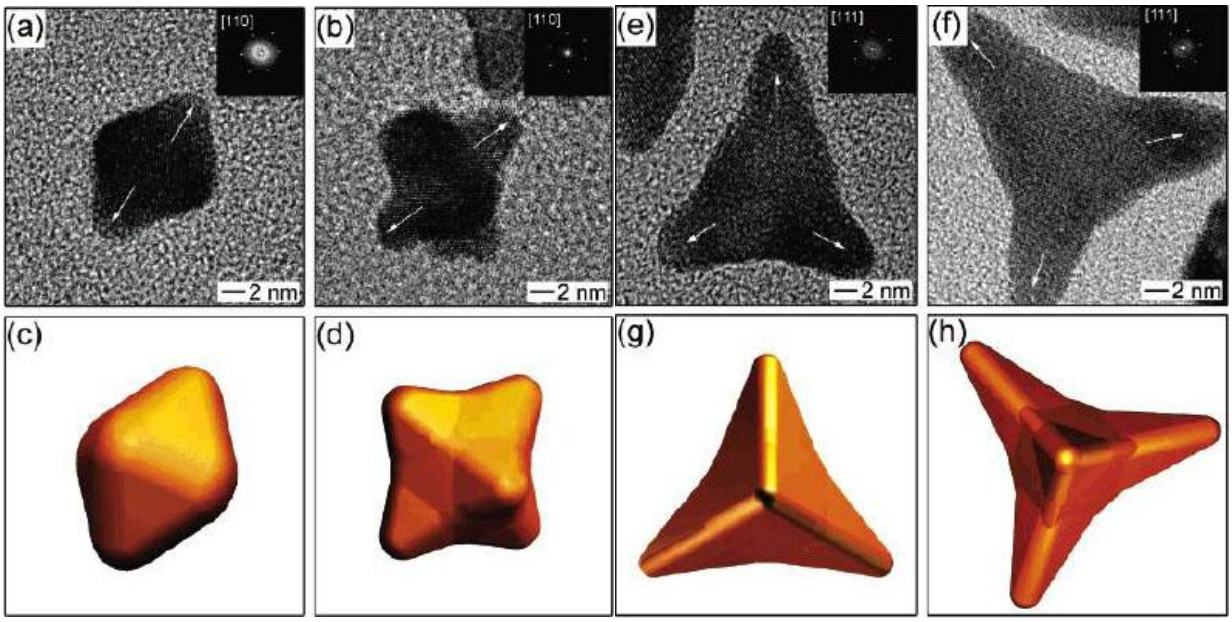


Fig. 4.7: Immagini al TEM ad alta risoluzione di NPs di Pt ottenute coi rapporti molari tra $NaNO_3$ e H_2PtCl_6: (a, e) 5.5 e (b, f) 11.0, rispettivamente. Le immagini (c, d, g, h) sono modelli 3D che illustrano al computer il modello di crescita delle particelle.

Le figure (a), (b), (c) e (d) si riferiscono alla struttura ottaedrica e mostrano le particelle disposte lungo l'asse [110] che crescono lungo la direzione ⟨100⟩. Le figure (e), (f), (g) e (h) sono correlate alla struttura tetraedrica ed illustrano le particelle in orientazione [111] che presentano una crescita preferenziale lungo la direzione ⟨111⟩. I rapporti molari tra nitrato e precursore di Pt sono pari a 5,5 per le figure (a), (c), (e) e (g) e a 11 per le restanti figure. Le particelle quindi crescono lungo due direzioni, ⟨100⟩ e ⟨111⟩, favorite dall'alto rapporto molare del nitrato di sodio. Ma per quale motivo, in presenza degli ioni inorganici, le particelle variano la propria forma da quella sferica di partenza? Un quesito a cui hanno risposto Chernov et al. [23] basandosi sul principio che regola la crescita delle dendriti. Nello specifico hanno indagato sulla variazione nella morfologia dei cristalli sotto due condizioni diverse:

1. la prima condizione prevede che la diffusione di un adatomo sia molto più veloce rispetto all'adsorbimento di un *add-atomo* (un atomo che viene adsorbito) alla superficie della particella in crescita. In questo caso il livello di sovrasaturazione nella soluzione è quasi identico sia in prossimità della superficie sia ad una certa distanza da essa, come potrebbe essere nel caso si formi un crinale sulla superficie. Risulta ovvia perciò una crescita uniforme della particella lungo tutte le direzioni, con mantenimento della forma sferica. Questo è ciò che si verifica per bassi rapporti molari di nitrato.
2. la seconda condizione prevede invece che la diffusione di un adatomo sia notevolmente più lenta rispetto all'adsorbimento dell'*add-atomo*. In questo caso la sovrasaturazione risulta differente a seconda della distanza relativa dalla superficie della particella; se in prossimità di essa la sovrasaturazione sarà bassa, a maggiori distanze sarà alta. Quindi gli eventuali crinali saranno favoriti nella crescita. Tuttavia entrano in gioco nella direzione di crescita delle creste diversi tipi di energie superficiali, tra cui la curvatura e l'anisotropia cristallina. Questa condizione si verifica per rapporti molari elevati, a partire dall'intervallo 3,3-5,5 in su.

4.5 Bibliografia

[1] J. Shi, Y. Zhu, X. Zhang, W. R. G. Baeyens, A. M. Garca-Campana, Trends in Analytical Chemistry, 23-5, 2004, 1-10

[2] M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta, The Chemical Society Faraday Trans- actions, 90, 1994, 1011-1016

[3] K. Eguchi, in: G. Sberveglieri (Ed.), Gas Sensors, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1992) 307

[4] M. Ando, T. Kobayashi, S. Iijima, M. Haruta, Journal of Materials Chemistry, 7, 1997, 1779-1783

[5] N. Yamazoe, Y. Muta, T. Seiyama, Journal of Surface Science, 5, (1984), 241-247

[6] K. Wada, M. Egashira, Sensors and Actuators B, 53, 1998, 147-154

[7] T. Hyodo, Y. Baba, K. Wada, Y. Shimizu, M. Egashira, Sensors and Actuators B, 64, (2000) 175

[8] Z. Zhan, D. Jiang, J. Xu, Materials Chemistry and Physics, 90, 2005, 250-254

[9] T. Kobayashi, M. Haruta, H. Sano, B. Delmon, Proceedings of the 3rd International Meeting on Chemical Sensors, Cleveland, 1990, 318-321

[10] Babak Nikoobakht and Mostafa A. El-Sayed, Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method, *Chem. Mater.* 2003, *15*, 1957-1962

[11] Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* 2001, *13*, 1389

[12] Wang, Z. L.; Mohamed, M. B.; Link, S.; El-Sayed, M. A. *Surf. Sci*. 1999, *440*, L809.

[13] Wang. Z. L.; Gao, R. P.; Nikoobakht, B.; El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* 2000, *104*, 5417.

[14] U. Kreibig, M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters, Springer-Verlag, Berlin, 1996

[15] B. Palpant, B. Pr_evel, J. Lerm, M. Treilleux, and J. Vialle, Physical Review B, 57, 1998, 1963-1970

[16] S. Link, M. B. Mohamed, and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103 (16), 3073–3077

[17] Wang B, Wilkes GL, Hedrick JC, Liptak SC, McGrath JE (1991), New high-refractive-index organic/inorganic hybrid materials from sol–gel processing, Macromolecules, 24:3449–3450

[18] Lee LH, Chen WC (2001), High refractive index thin films prepared from trialkoxysilane-capped poly(methyl methacrylate)-titania hybrid materials, Chem Mater, 13:1137–1142

[19] Nussbaumer RJ, Caseri WR, Smith P, Tervoort T (2003), Polymer-TiO2 nanocomposites: a route towards visually transparent broadband UV filters and high refractive index materials, Macromol Mater Eng, 288:44–49

[20] Liu Y, Lu C, Li M, Zhang L, Yang B (2008), High refractive index organic–inorganic hybrid coatings with TiO2 nanocrystals, Colloid Surf A, 328:67–72

[21] A. Antonello, G. Brusatin, M. Guglielmi, V. Bello, G. Mattei, G. Zacco and A. Martucci, Journal of Nanoparticle Research, Volume 13, Number 4, 1697-1708, DOI: 10.1007/s11051-010-9923-4

[22] Thurston Herricks, Jingyi Chen, and Younan Xia, Polyol Synthesis of Platinum Nanoparticles: Control of Morphology with Sodium Nitrate, *Nano Lett.*, 2004, 4 (12), 2367–2371

[23] Chernov. A, SoV. Phys.-Crystallogr. 1972, 16, 734.

CAPITOLO 5

TEST DI SENSIBILITA' DEI SENSORI DI GAS IN PRESENZA DI GAS INQUINANTI

5.1 Introduzione

Molti lavori hanno dimostrato la presenza in certi materiali di proprietà di assorbimento ottico misurabili e modificabili reversibilmente in presenza di alcune specie gassose target, sottolineandone inoltre le notevoli potenzialità applicative [1-4].
In particolare, lo studio di D. Buso, A. Martucci et al [5] ha evidenziato l'efficacia di sensori di gas ottenuti a partire da matrici di NiO con l'aggiunta di nanoparticelle di oro. Questi dispositivi mostravano variazioni reversibili nello spettro di assorbimento in presenza di CO dispera in aria a temperature di 330°C. Venne inoltre dimostrata la funzione catalizzatrice, nelle reazioni di riduzione della CO, da parte della SiO_2, presente come parte integrante della matrice assieme alla NiO su cui disperdere le NP di oro.
Nel presente capitolo verranno descritte le prestazioni di sensibilità di varie combinazioni di composizione di superfici sensibili in presenza di gas target. Gli obiettivi richiesti (o meglio le caratteristiche tecniche) ad un sensore perché sia considerato efficace ed attendibile sono le seguenti: sensibilità, selettività e stabilità del segnale.

5.2 Misure di sensibilità ai gas H_2 e CO

Le prove di sensibilità sono state svolte in modo da ricreare le condizioni in cui operano normalmente i sensori e sono servite a rilevare le variazioni ottiche indotte dall'esposizione dei campioni ai gas inquinanti. Lo strumento di misura è costituito da una piccola camera portacampioni in acciaio inossidabile posta all'interno dello spettrofotometro JASCO V570. La camera è dotata di un sistema di raffreddamento per eventuali misure effettuate a temperature elevate; il passaggio del fascio luminoso, che deve entrare in contatto col

campione, è garantito da due aperture circolari poste agli estremi opposti della camera, le quali sono sigillate da due finestre di SiO_2 (ottimale allo scopo in quanto trasparente per un ampio range di lunghezze d'onda), necessarie a mantenere isolato l'ambiente all'interno della camera.

In Fig. 5.1 è presente una descrizione dettagliata e una fotografia della camera portacampioni:

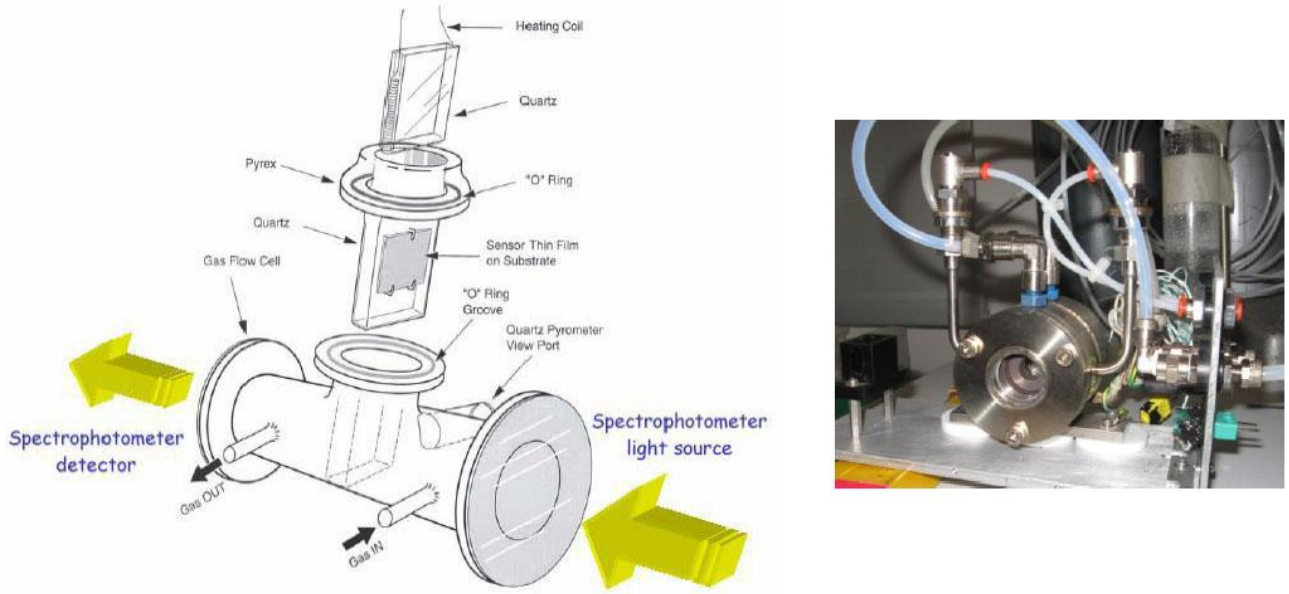


Fig. 5.1: a sinistra una schematizzazione dettagliata della cameretta per le misure; a destra una fotografia della stessa strumentazione.

Il campione viene fissato ad un supporto ad anello al centro della camera tramite una vite. Un circuito di controllo esterno è collegato al supporto ad anello assieme ad un sistema di termocoppie per poter regolare, tramite feedback, la temperatura interna della camera nel caso sia necessario effettuare prove ad alta temperatura (in genere si parla di 300°C).

L'irrorazione e l'espulsione dei gas di analisi nella camera avviene per mezzo di due fessure poste nella parte frontale e posteriore del cilindro metallico. L'introduzione dei gas è controllata da un flussimetro analogico (con un flusso costante di 0,4 l/min) ed i gas esausti sono convogliati al sistema di abbattimento allo scarico.

Le misure sono state ottenute con una scansione nell'intervallo di lunghezze d'onda tra i 200 e i 1200 nm in tre atmosfere diverse seguendo l'ordine aria-H_2-aria-CO-aria; in questa maniera, tramite la manifestazione dei picchi plasmonici longitudinale e trasversale, è stato possibile individuare dei valori di lunghezza d'onda significativi, ovverosia quei valori per cui si ha una variazione dell'assorbimento ottico dovuto al cambio di atmosfera diversa da zero. Queste prove sono dette SCAN, e da esse si ricava il parametro *OAC* (*Optical*

Absorbance Change), definito nella relazione seguente:

$$OAC = \Delta A = A_{gas} - A_{aria} \qquad 5.1$$

che semplifica notevolmente l'individuazione delle lunghezze d'onda significative del sistema in esame.
Successivamente si procede con la rilevazione delle misure STEP: l'esposizione del campione alle diverse atmosfere viene effettuata ad una lunghezza d'onda mantenuta costante, in relazione del tempo, in modo da poter valutare i tempi di risposta e di recupero della superficie al gas in atmosfera e, così, avere una valutazione del comportamento stesso del campione.
Nel paragrafo seguente si riporteranno gli spettri d'assorbimento sovrapposti *gas riducente/ aria* ed il loro corrispondente grafico *OAC* per evidenziare l'individuazione delle lunghezze d'onda significative. Fatto ciò verranno presentate le misure STEP per valutare l'efficacia dei campioni nella risposta ai gas riducenti, la rapidità di tale risposta e l'eventuale selettività verso uno dei sue gas.

5.3 Prove di sensibilità dei campioni TiO_2/Au

I campioni analizzati nelle misure di sensibilità sono i seguenti:

- TiO_2/NRs Au/NPs Pt 1:1
- TiO_2/NRs Au/NPs Pt 10:2
- TiO_2/NRs Au/NPs Pt 10:1
- TiO_2/NRs Au/NPs Pt 20:1
- TiO_2/NRs Au/NPs Pt 40:1
- TiO_2/NRs Au/NPs Pt 100:1

I rapporti numerici presenti a fianco del nome di ogni campione si riferiscono ai rapporti tra NRs di oro e NPs di platino nella composizione della superficie sensibile. Tutti i campioni sono stati stabilizzati termicamente a 100°C, per poter essere utilizzati, teoricamente, anche nel caso la temperatura di lavoro sia sugli 80°C; in questo lavoro, tuttavia, tutti i rilevamenti sono stati effettuati a temperatura ambiente.

I campioni sono stati ottenuti partendo dall'ottenimento di provini in vetro di silice (SiO_2) di dimensioni 2x2,5cm; successivamente si è proceduto con una prima pulizia dei pezzi in acetone con applicazione di ultrasuoni per 15 minuti. A seguire i vetrini sono stati immersi all'interno di una soluzione cosiddetta *piranha*: perossido di idrogeno (H_2O_2), ammoniaca e acqua distillata in rapporto 3:1:5. I pezzi sono stati lasciati all'interno della soluzione per 10 minuti a 70°C, per rimuovere eventuali residui organici e impronte e per funzionalizzare la superficie con gruppi ossidrilici –OH.
Finita la fase di preparazione dei provini si è proceduto con la deposizione dei film sottili con le seguenti composizioni dei componenti:

TiO_2+Au+Pt+etOH	**Au:Pt**
10 µl +60 µl +145 µl+ 0 µl	1:1
10 µl +60 µl +30 µl+ 0 µl	10:2
10 µl +60 µl +15 µl+ 15 µl	10:1
40 µl +480 µl +60 µl+ 0 µl	20:1
40 µl +960 µl +60 µl+ 0 µl	40:1
40 µl +2,4 ml +60 µl+ 0 µl	100:1

Tab. 5.1: Composizioni dei film sottili per i vari campioni

Ognuna di queste composizioni viene depositata tramite spin coating a 2000 giri per 30 secondi e successivamente trattata termicamente a 150°C in forno per 15 minuti, al fine di favorire la cristallizzazione dell'ossido e la totale rimozione del solvente. Il procedimento di deposizione viene ripetuto per 7 volte al fine di creare un film multistrato.

5.3.1 Campione Au/Pt 1:1

Nelle Fig. 5.2-5.3 è visibile il confronto tra gli spettri del campione Au/Pt 1:1 in presenza di aria ed in presenza del gas riducente H_2 (sull'asse delle ordinate è espressa l'assorbanza in a. u. ovverosia unità d'assorbimento, mentre sulle ascisse si trova la lunghezza d'onda in

nanometri):

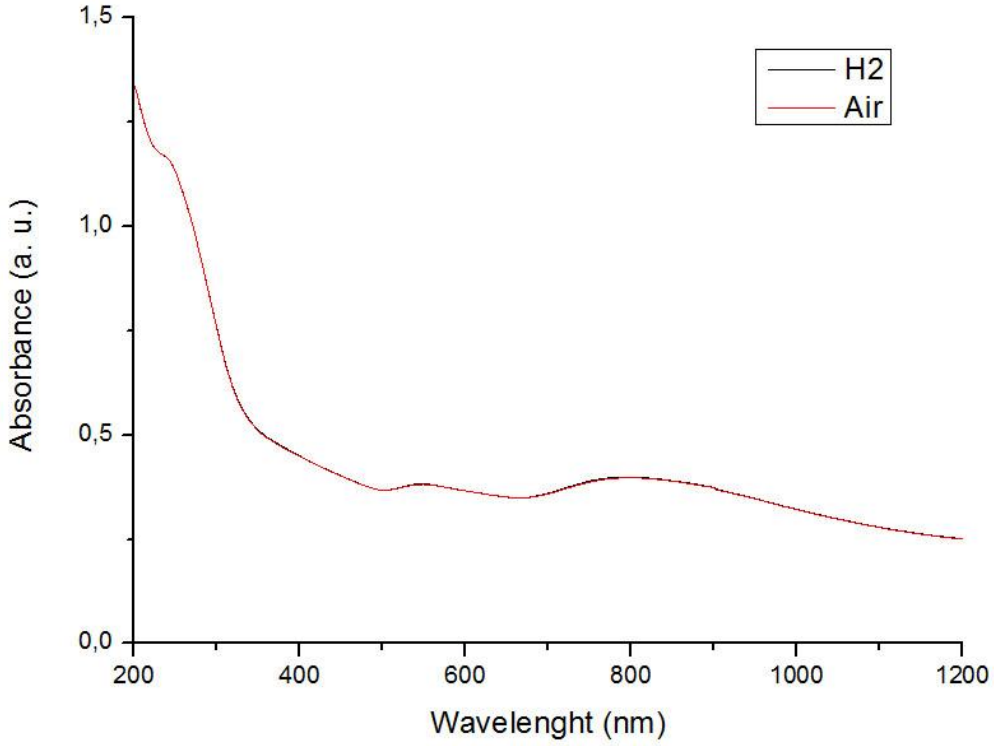


Fig. 5.2: Spettri di assorbimento in aria (linea rossa) e in H_2 (linea nera).

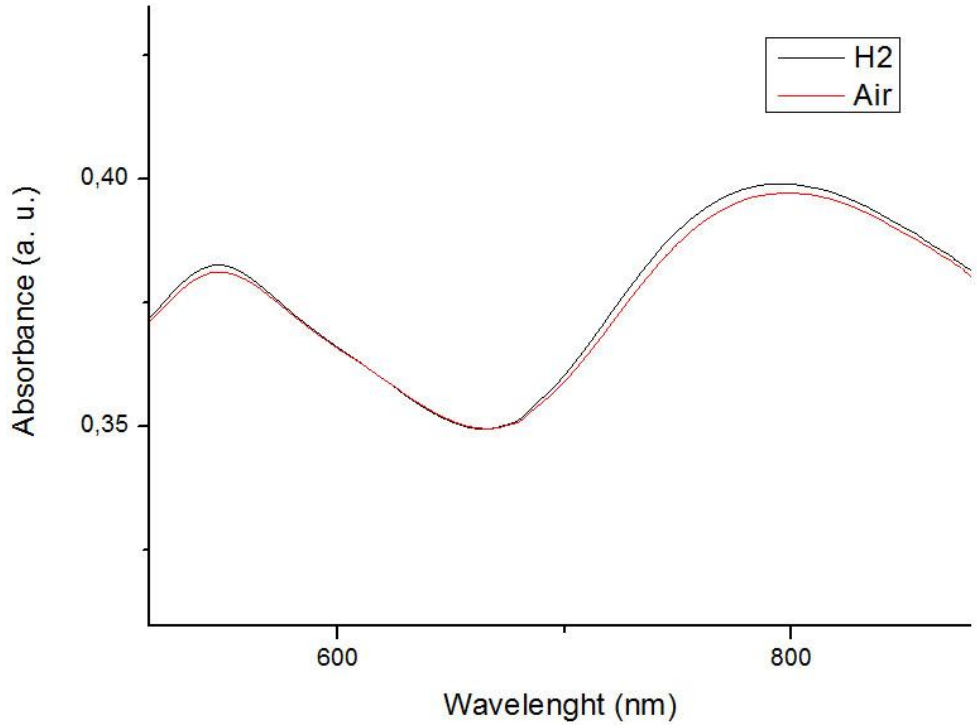


Fig. 5.3: Particolare dei due picchi plasmonici.

Come si vede, all'interno delle due regioni corrispondenti ai due picchi plasmonici dell'oro, si ha un massimo nella differenza di assorbimento ottico. Inoltre è visibile un red-shift dello spettro di assorbimento dell'idrogeno abbastanza evidente nel picco plasmonico

longitudinale (nei confronti dello spettro dell'aria): ciò è dovuto alla presenza dell'idrogeno all'interno del reticolo cristallino che influenza le proprietà elettriche e dielettriche del mezzo (costante dielettrica e indice di rifrazione).

Abbiamo già illustrato nei capitoli precedenti la natura di semiconduttore di tipo n del TiO_2, che comporta una resistenza relativamente alta, in presenza di aria in atmosfera, dovuta alla cessione di elettroni del reticolo all'ossigeno dell'aria con contemporaneo adsorbimento di alcuni anioni ossigeno sulla superficie, che viene quindi caricata negativamente. Non appena viene introdotto il gas riducente nella camera portacampioni, l'idrogeno reagisce con gli ioni ossigeno adsorbiti ossidandosi e portandoli via dalla superficie; in questo modo la conduttanza del mezzo aumenta dato che sono a disposizione del reticolo alcuni elettroni donati dall'idrogeno. E' evidente, quindi, a cosa sia dovuta la variazione nelle proprietà ottiche.

Queste considerazioni sono valide anche nel caso del passaggio del campione da un'atmosfera di aria ad una contenente CO, come è possibile vedere nelle Fig. 5.4-5.5-5

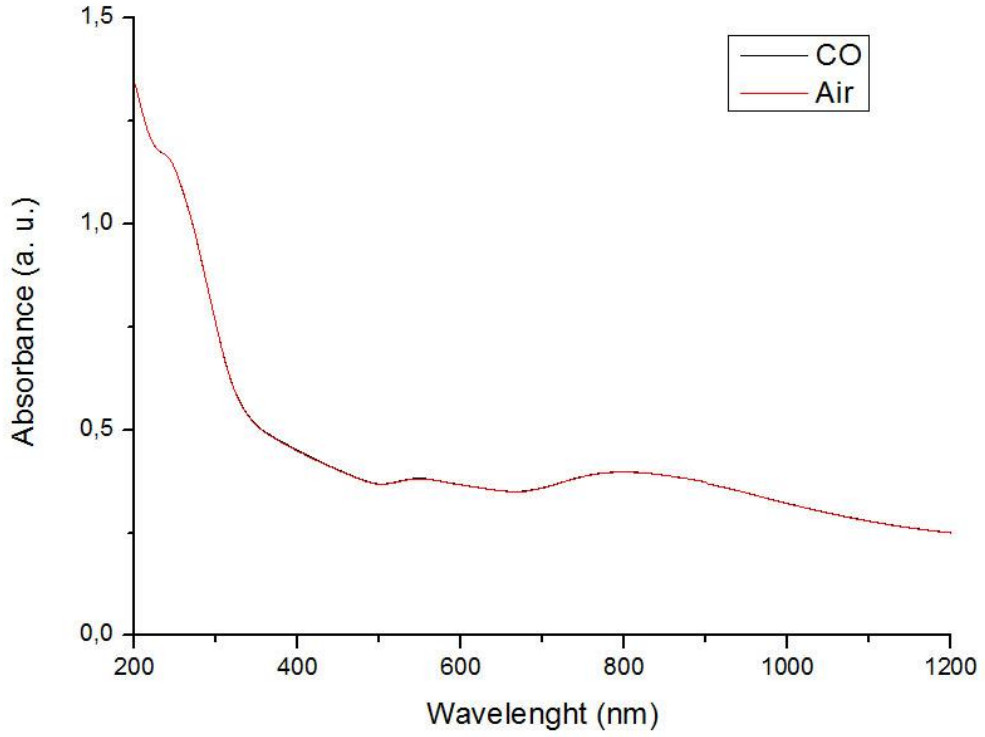


Fig. 5.4: Spettri di assorbimento in aria (linea rossa) e CO (linea nera).

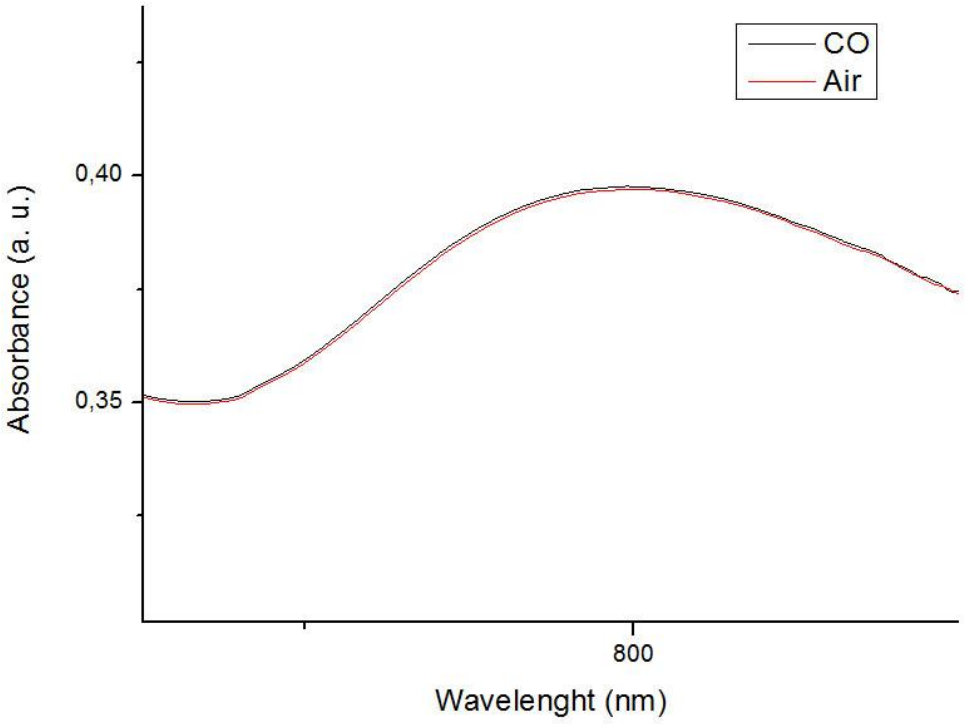


Fig: 5.5: Particolare del picco plasmonico longitudinale.

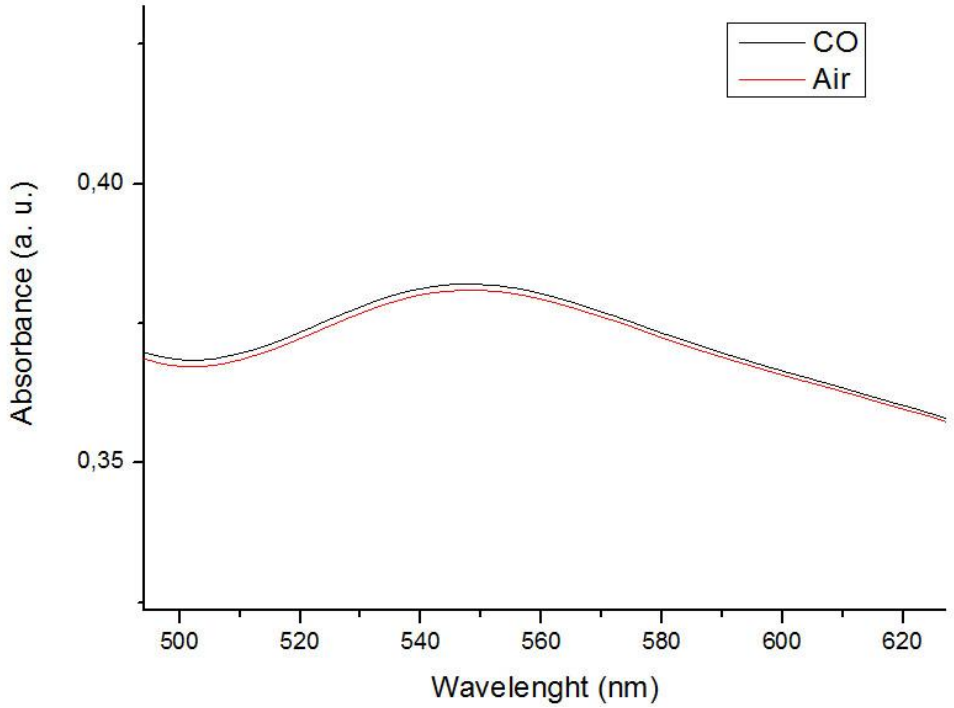


Fig: 5.6: Particolare del picco plamonico trasversale.

In questo caso, tuttavia, la variazione di assorbimento è meno accentuata rispetto a quella visibile nel passaggio aria-H_2, ed anche il red-shift è quasi impercettibile. In effetti il CO è meno efficace rispetto all'H_2 nel ridurre l'ossigeno adsorbito superficiale e, di conseguenza, l'aumento di conduttanza nel mezzo è meno marcato come per il cambiamento nelle

proprietà ottiche. Tutti i campioni di questo lavoro hanno dimostrato questa minore sensibilità in presenza di una atmosfera di CO.

I risultati acquisiti in questi spettri di assorbimento possono essere utilizzati nei grafici di variazione di assorbanza, cioè nell'adozione del parametro OAC, ottenuto dalle differenze di assorbimento H_2-aria e CO-aria. In questa maniera è molto più semplice individuare le lunghezze d'onda più significative per le successive misure STEP. In Fig. 5.7 è possibile vedere il grafico di variazione dell'assorbimento per il campione Au/Pt 1:1:

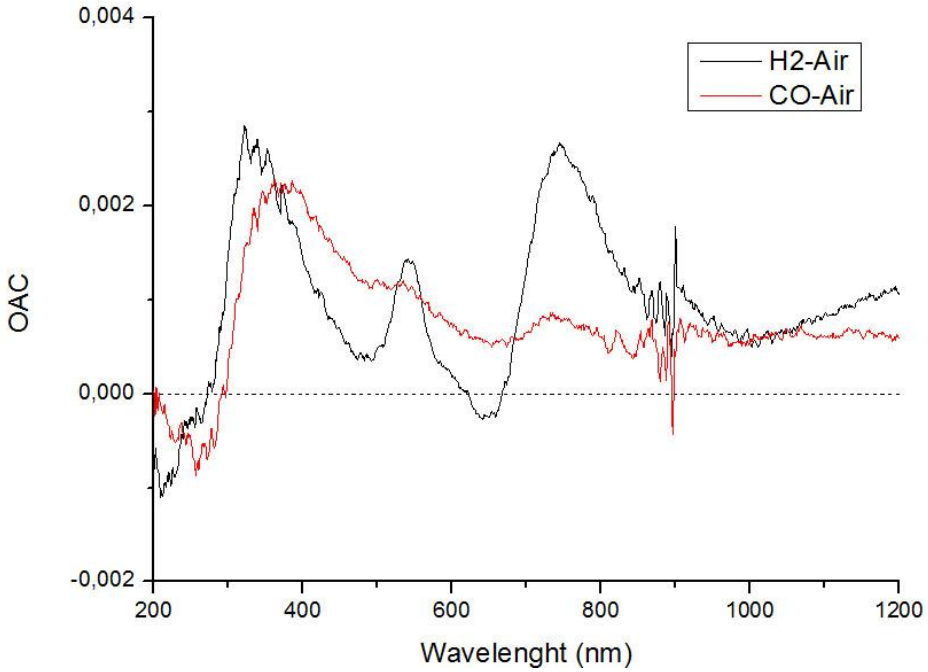


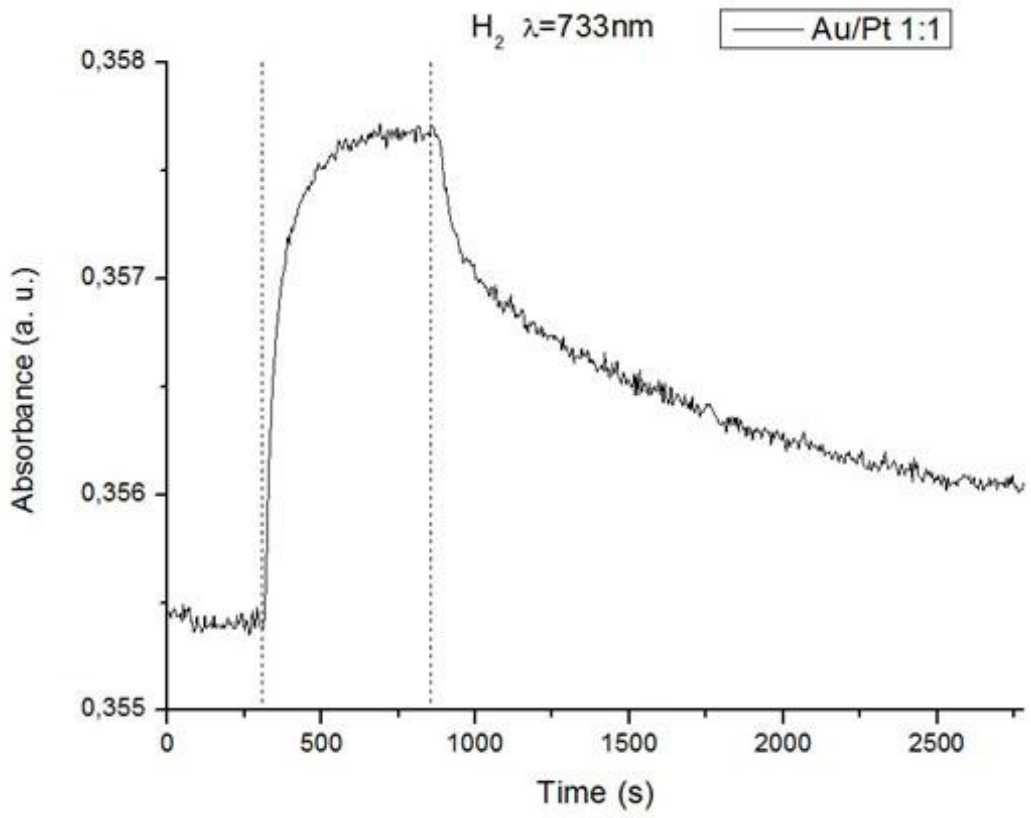
Fig. 5.7: Spettri di variazione di assorbanza in relazione alla lunghezza d'onda; la linea rossa si riferisce alla CO, quella nera all'H_2 e la linea tratteggiata alla variazione di assorbimento nulla.

La curva relativa alla differenza H_2-aria è quella che evidenzia maggiormente la presenza dell'oro e dei suoi picchi plasmonici. La scelta di una lunghezza d'onda di riferimento ricade nel picco longitudinale, in quanto il valore di massimo è decisamente più elevato rispetto al picco trasversale. Per la scelta del valore preciso ci si basa sulla curva CO-aria ed al suo massimo relativo nella regione plasmonica longitudinale. In questa maniera la lunghezza d'onda scelta è stata di 733 nm.

Apparentemente il range di lunghezze d'onda compresa tra i 300 e i 450 nm parrebbe interessante per un'analisi STEP, soprattutto per la CO, tuttavia le misure effettuate in queste regioni hanno evidenziato spettri dal comportamento decisamente instabile a causa di fenomeni di rumore negli strumenti di misura. Per questa ragione è sempre preferibile

scegliere i massimi (o minimi) delle regioni plasmoniche, anche nel caso siano relativi e non assoluti.

Una volta fatta la scelta della lunghezza d'onda di riferimento, è possibile procedere con le prove dinamiche per valutare le variazioni ottiche al cambio di esposizione ai vari gas e i tempi di risposta e recupero, senza dimenticare di evidenziare eventuali differenze nell'entità della risposta tra i gas riducenti. I grafici ottenuti da questo tipo di analisi presentano la variazione di assorbimento in relazione del tempo di esposizione, fatti in presenza di H_2 e CO.



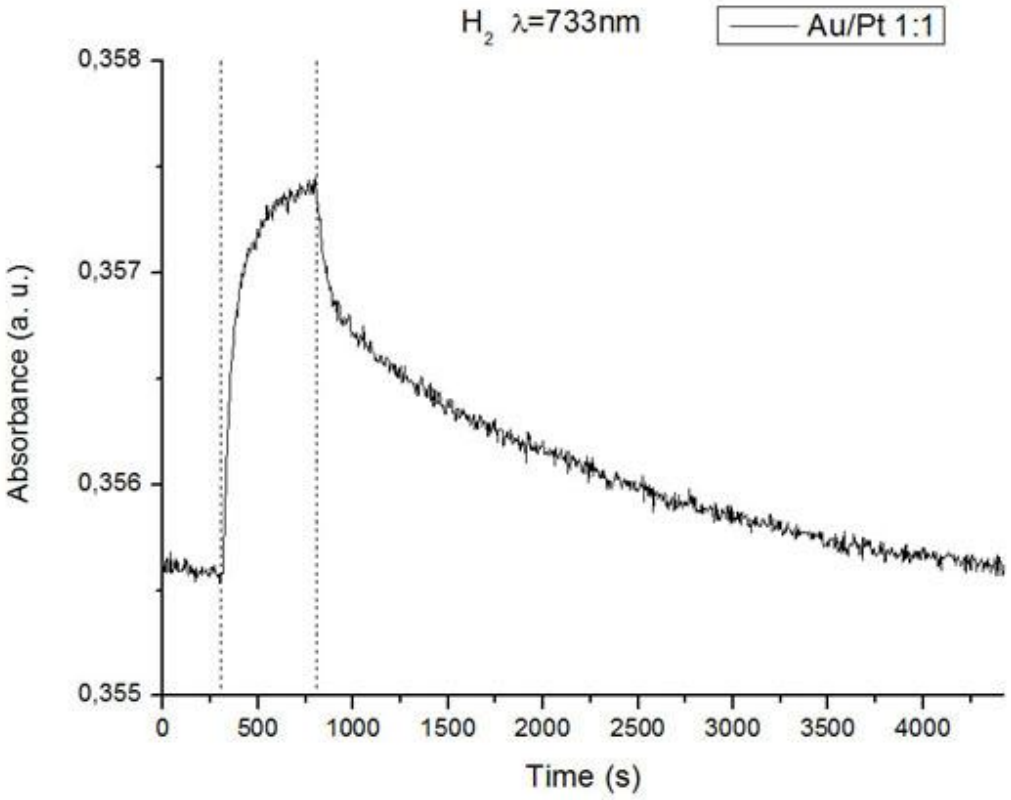


Fig. 5.8: Grafici relativi al campione Au/Pt 1:1 della variazione di assorbimento in funzione del tempo di esposizione in due cicli H_2/aria separati. La lunghezza d'onda di riferimento è 733 nm.

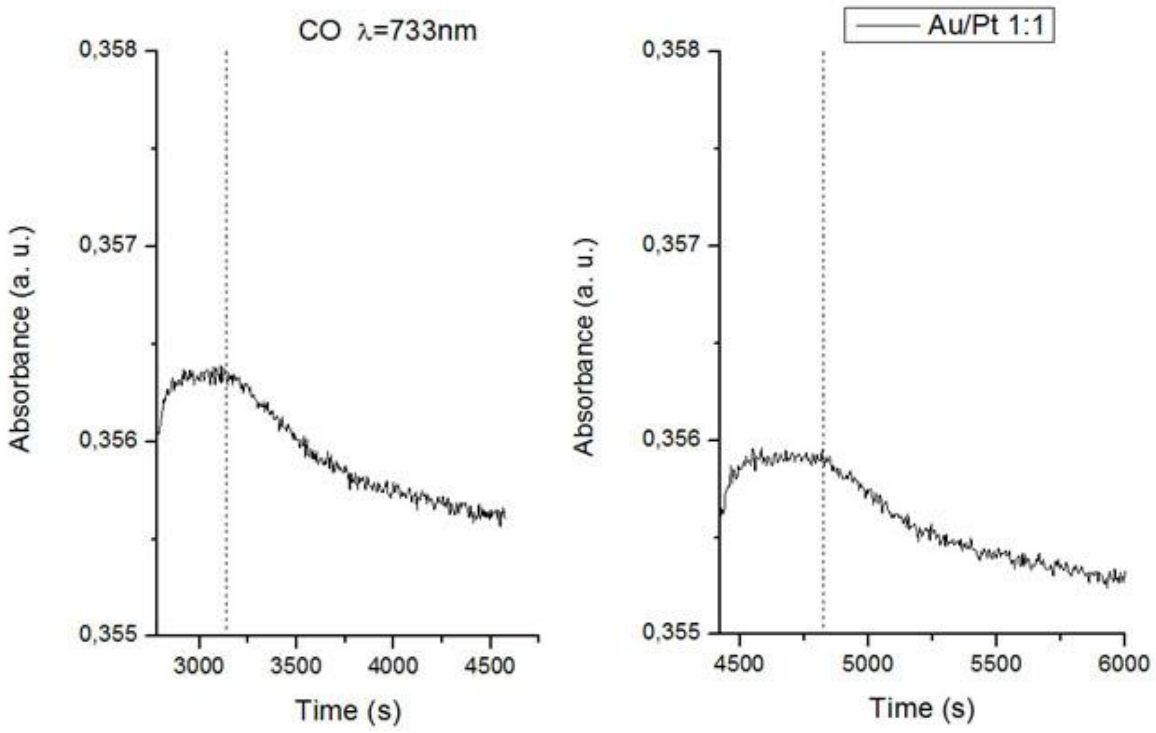


Fig. 5.9: Grafici relativi al campione Au/Pt 1:1 della variazione di assorbimento in funzione del tempo di esposizione in due cicli separati CO/aria. La lunghezza d'onda di riferimento è 733 nm.

I grafici nelle Figg. 5.8 e 5.9 si riferiscono, rispettivamente, ad un paio di cicli H_2/aria e CO/aria eseguiti alla lunghezza d'onda di riferimento 733 nm. In ordinata del grafico si ha la variazione di assorbimento espresso in unità di assorbimento (a. u.), mentre in ascisse si ha il tempo espresso in secondi. Le linee tratteggiate verticali si riferiscono al momento in cui è stato effettuato il cambio di atmosfera.
Da questi grafici è possibile individuare i due eventi principali che avvengono nei sensori di gas: la risposta (nel passaggio da aria a gas riducente) ed il recupero (nel passaggio da gas ad aria). Come è stato già descritto nel secondo capitolo, questi due eventi si manifestano con:

- adsorbimento di molecole dal gas target
- reazione sulla superficie del materiale attivo
- desorbimento dei prodotti di reazione

I tempi di risposta e recupero si ottengono dai grafici STEP e sono valutati come il tempo necessario a raggiungere il 90% del massimo (o minimo) del segnale.
Le risposte del campione Au/Pt 1:1 sono relativamente rapide per entrambi i gas riducenti, tra i 3 minuti e i 3 minuti e 30 secondi per l'H_2, tra i 2 minuti e i 2 minuti e 30 secondi per il CO. Si nota chiaramente una maggiore intensità nella risposta del campione all'esposizione in atmosfera di H_2 rispetto al CO, con una percentuale di variazione di assorbanza

$$\Delta A\% = \frac{A_{gas} - A_{aria}}{A_{gas}} * 100 \qquad 5.2$$

compresa tra i 0,5% e 0,63%, mentre per il CO è di 0,08% (dove A_{gas} si riferisce al massimo valore di assorbanza in presenza del gas riducente, A_{aria} al valore di assorbimento in atmosfera di aria). Questo favorisce una rilevazione selettiva dei due gas in quanto hanno comportamento differente nei confronti del sensore.
Per quanto riguarda il recupero si vede come per il CO i tempi sono relativamente più brevi rispetto a quelli dell'H_2: dai 15 minuti ai 17 minuti per il CO contro i 21 minuti (con un picco di 40 minuti) dell'H_2. Nel caso dell'idrogeno il comportamento nel recupero non è quello ideale, tuttavia viene considerato accettabile per i requisiti di un sensore efficace e affidabile.

5.3.2 Campione Au/Pt 10:2

Il procedimento è similare per tutti i campioni contenenti una percentuale maggiore di oro rispetto al platino. Si può vedere in Fig. 5.10 il grafico OAC per il campione Au/Pt 10:2:

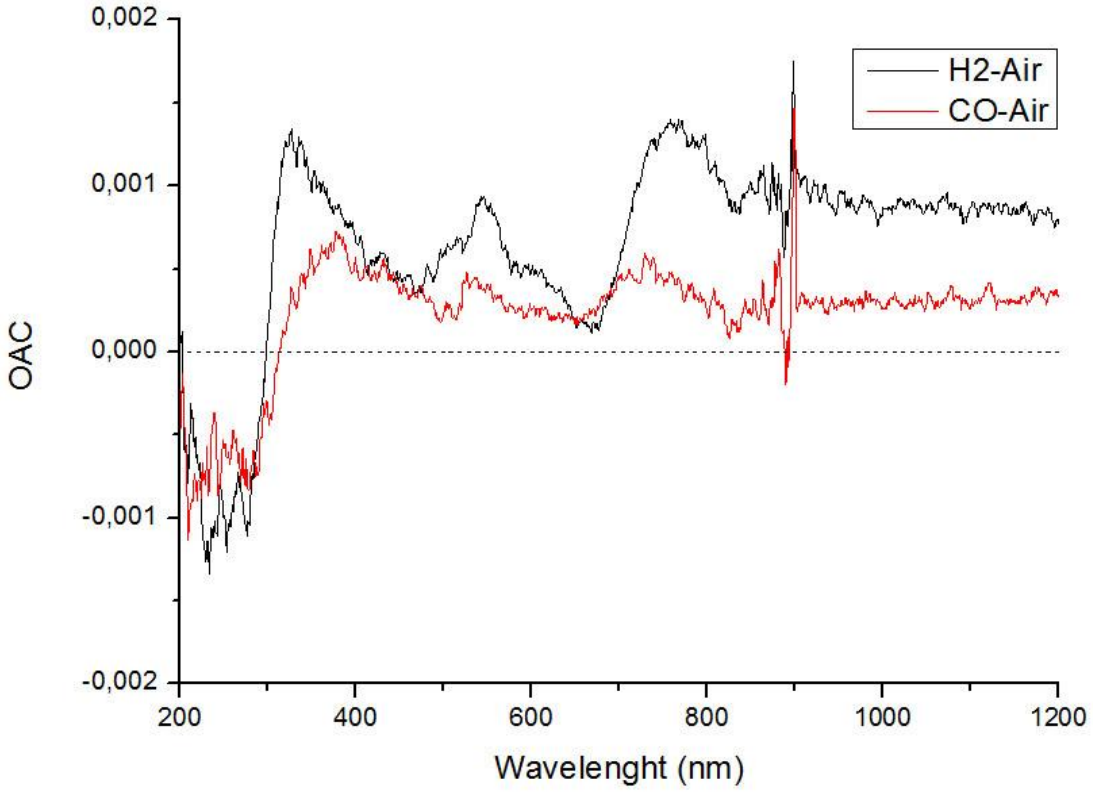


Fig. 5.10: Spettro di variazione di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda per il campione Au/Pt 10:2. La linea rossa si riferisce alla CO, quella nera all'H_2.

Anche in questo caso, come è stato per il campione precedente, la scelta della lunghezza d'onda di riferimento ricade sulla regione plasmonica longitudinale, dove, per la curva dell'H_2, risiede un massimo assoluto e per la curva del CO un massimo relativo. I valori di λ corrispondenti ai due picchi longitudinali non coincidono (raramente però questo succede), per cui si sceglie una lunghezza d'onda compresa tra questi due estremi. Si è optato per i 750 nm e quindi si è proceduto con le prove dinamiche:

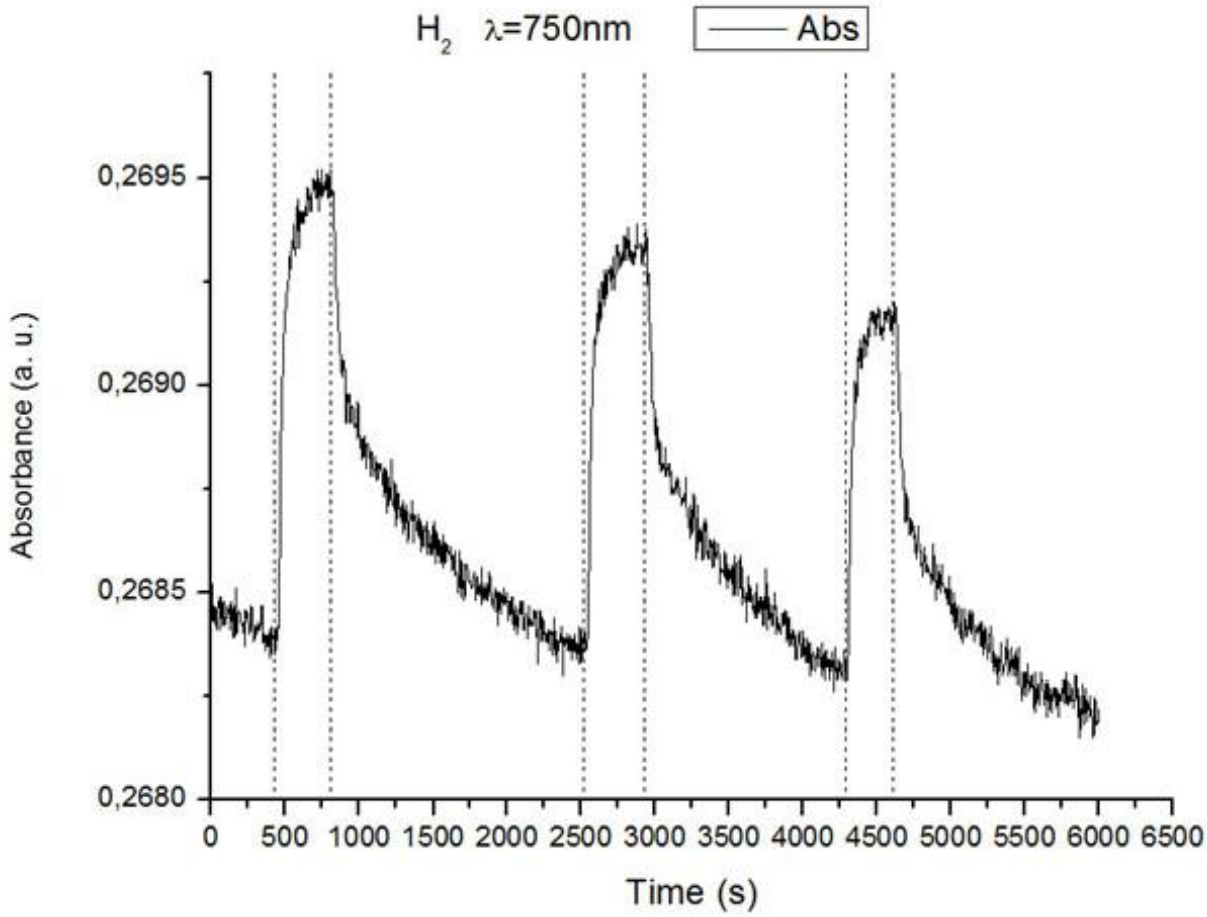


Fig. 5.11: Grafico relativo al campione Au/Pt 10:2 della variazione di assorbimento in funzione del tempo di esposizione in tre cicli H_2/aria. La lunghezza d'onda di riferimento è 750 nm.

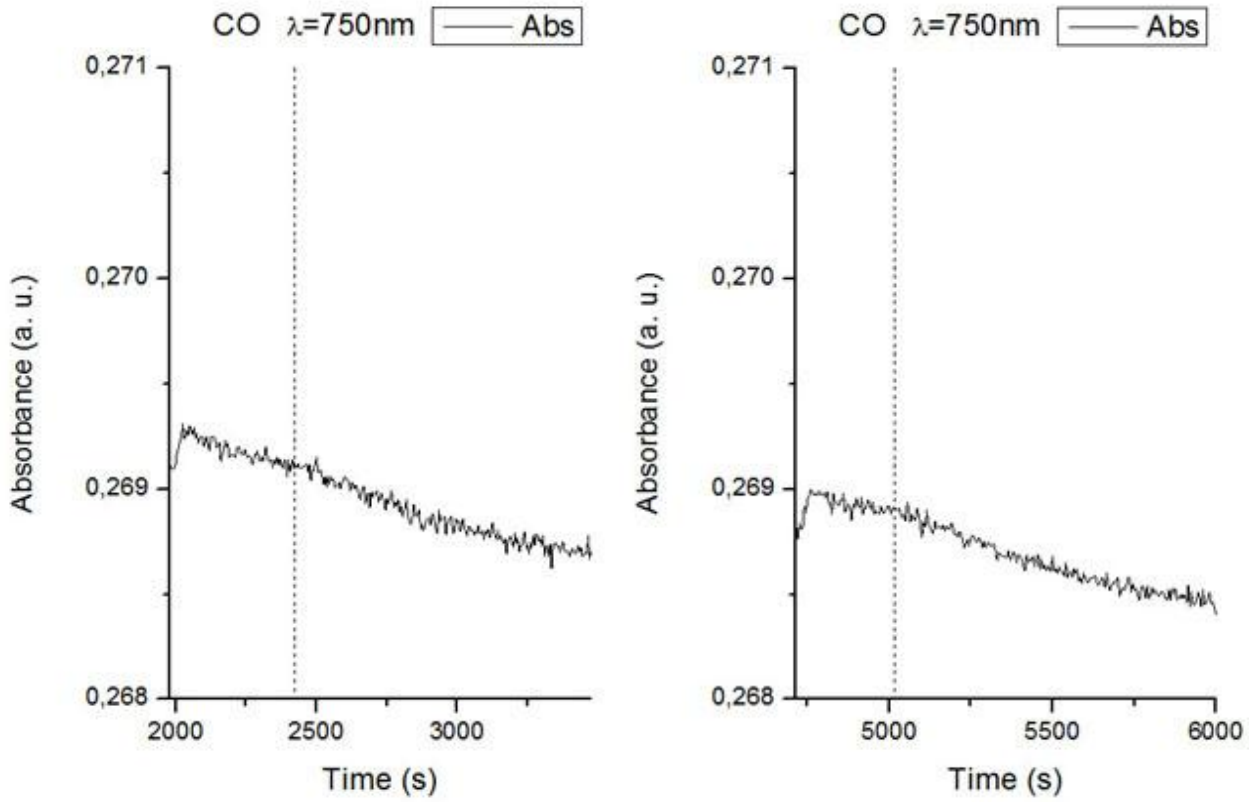


Fig. 5.11: Grafici relativi alla variazione di assorbimento in funzione del tempo di esposizione in due cicli separati CO/aria. λ di riferimento 750 nm.

Anche in questo campione i tempi di risposta sono piuttosto rapidi, 2 minuti e 30 secondi per l'H_2 e 2 minuti per il CO; così come si ripete una maggiore intensità di risposta per l'H_2 con un $\Delta A\%$ compreso tra 0,31% e 0,41%, mentre per il CO l'intensità di risposta è decisamente minore: 0,06%. La selettività in risposta ai due gas è quindi ottimale, vista la palese differenza di reazione alla loro presenza in atmosfera.

Il campione, inoltre, dimostra un buon comportamento nel recupero da H_2 impiegando dai 22 ai 28 minuti a raggiungere un valore costante nel rapporto fra assorbanza misurata e assorbanza in aria, indicante il termine del processo di desorbimento nella superficie sensibile del sensore. Per quanto riguarda il CO non abbiamo un buon comportamento nel recupero: la curva all'apertura del rubinetto dell'aria non presenta nessun cambio di inclinazione o altra perturbazione che permetta di evidenziare il cambio di atmosfera. Per questa ragione, nonostante una discreta variazione di assorbanza percentuale nella risposta, non possiamo considerare il campione come buon sensore del CO.

5.3.3 Campione Au/Pt 10:1

In Fig. 5.12 è possibile vedere lo spettro di variazione di assorbimento (OAC) del provino Au/Pt 10:1:

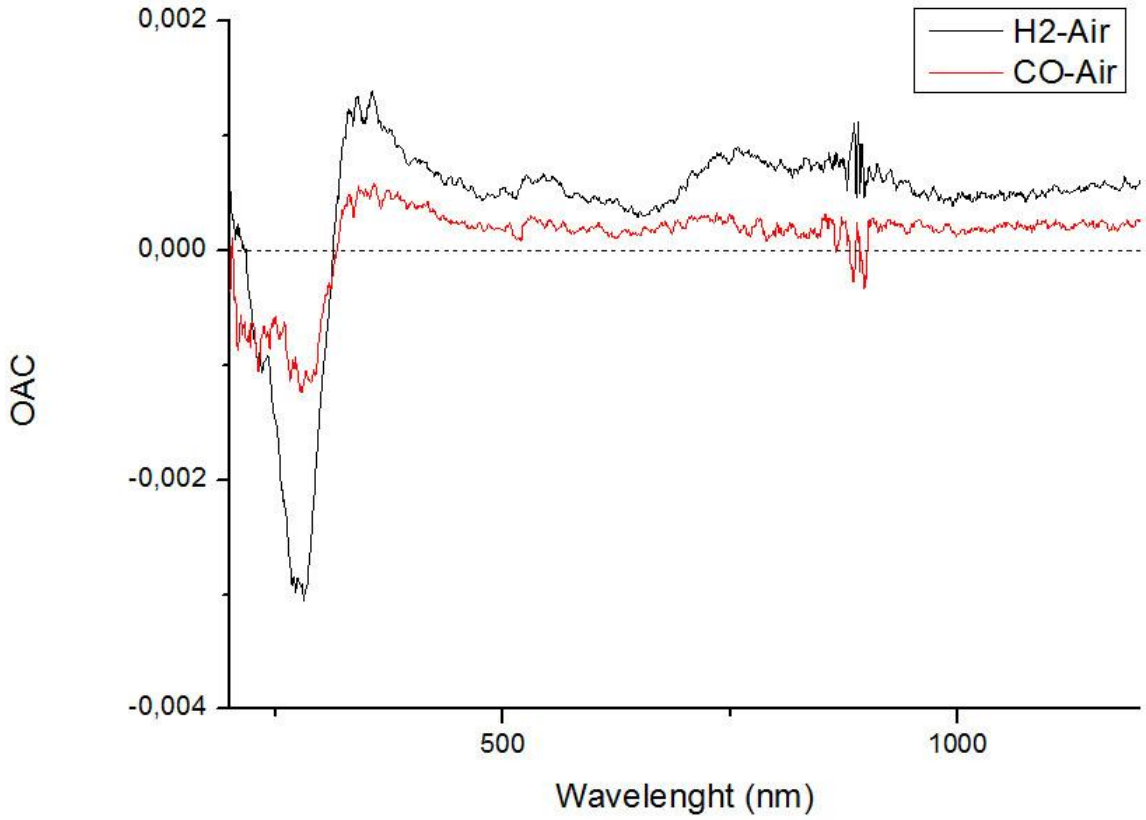


Fig. 5.12: Spettro di variazione di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda per il campione Au/Pt 10:1. Linea rossa per il CO, linea nera per l'H_2.

La scelta della lunghezza d'onda di riferimento è nuovamente ristretta alla regione plasmonica longitudinale. In questo caso, tuttavia, il minimo assoluto attorno ai 280 nm ha suscitato una certa curiosità, dato l'alto valore di *OAC* espresso, per cui si è deciso di fare una prova dinamica anche per quella λ; tutto questo nella consapevolezza che simili lunghezze d'onda non sono le migliori per un'analisi STEP a causa del rumore delle strumentazioni.

Le λ di riferimento scelte per le prove dinamiche, dunque, sono state 756 nm e 280 nm:

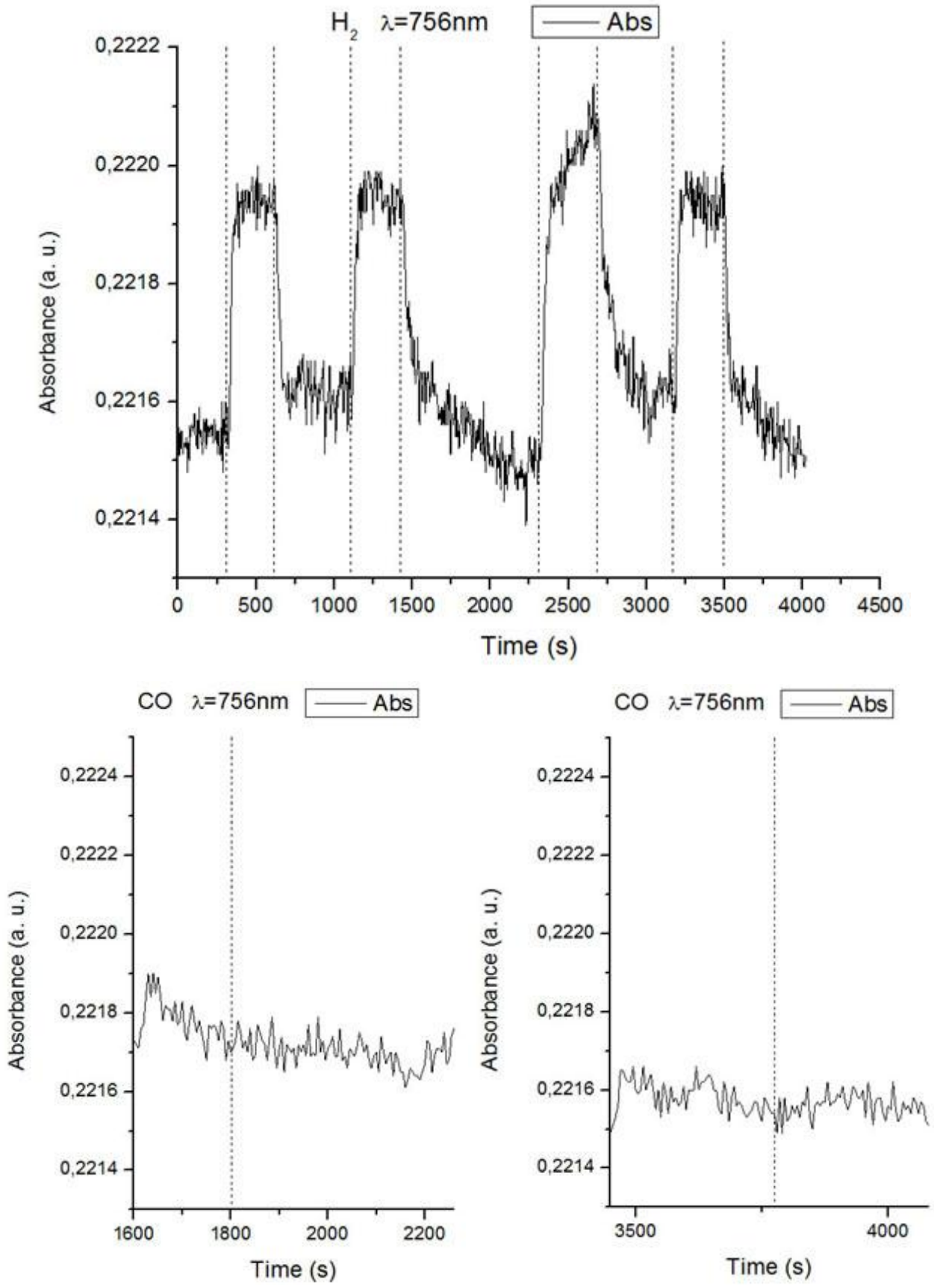


Fig. 5.13: Grafici relativi alla variazione di assorbimento in funzione del tempo di esposizione in quattro cicli H_2/aria nel grafico in alto, ed in due cicli separati CO/aria nei grafici in basso. λ di riferimento 750 nm.

Per la lunghezza d'onda di riferimento 756 nm, si vede per l'H_2 una risposta molto rapida e stabile (intorno al minuto e 30 secondi, con un'eccezione di nell'ordine dei 5 minuti) seguita da un recupero similarmente veloce per tutti i cicli di prova (dai 4 minuti e mezzo ai 9 minuti), fatta eccezione per un tempo di recupero leggermente più lento nel secondo ciclo. Nel comportamento a risposta la variazione di assorbanza percentuale ha valori che si estendono da 0,14% a 0,27%.

Per quanto riguarda il CO la risposta riporta valori compresi tra 0,05% e 0,07%, con tempi nell'ordine dei 20-30 secondi). Tuttavia, come per il campione precedente, il comportamento a recupero al momento dell'apertura del rubinetto dell'aria non permette di stabilire alcuna variazione di assorbimento tra CO e aria. Anche per questo campione, quindi, non possiamo considerare soddisfacente la sensibilità al CO.

In Fig. 5.14 è rappresentato il grafico di variazione di assorbimento in funzione del tempo relativamente alla lunghezza d'onda di riferimento 280 nm:

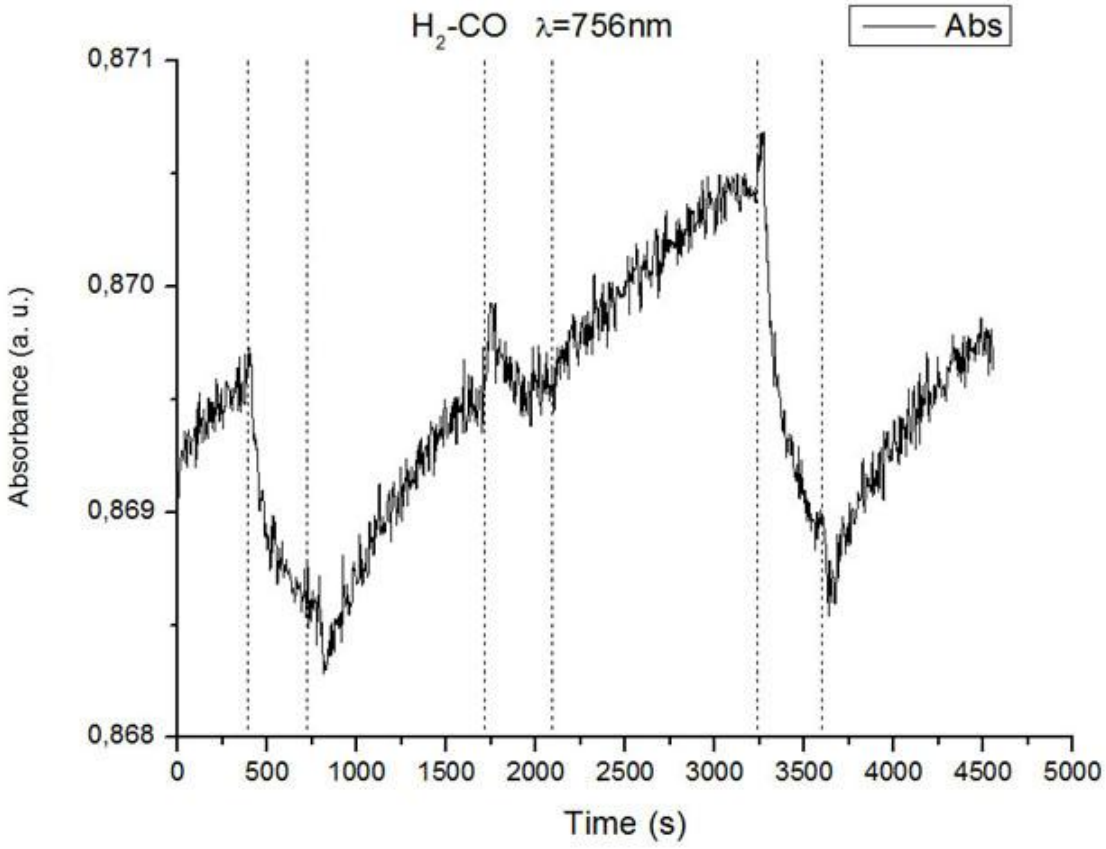


Fig. 5.14: Grafico della variazione di assorbimento in funzione del tempo di esposizione nella sequenza di atmosfere aria/H_2/aria /CO/aria/H_2/aria. Lunghezza d'onda di riferimento 280 nm.

Il rumore è chiaramente visibile nella risposta dell'H_2 dove la curva non riesce a raggiungere un valore di assorbanza costante in un tempo breve (più che sufficiente nel caso

dei 756 nm). Inoltre ad ogni cambio di atmosfera si verifica un momentaneo movimento della curva in direzione opposta a quella della successiva risposta o del successivo recupero. Si guardi a titolo di esempio il recupero nel primo ciclo H_2/aria: nel minuto successivo all'immissione dell'aria nella camera del campione la curva assume una pendenza decrescente, per poi cambiare pendenza e cominciare a crescere verso valori maggiori di rapporto di assorbanza. Queste anomalie comportano una certa mancanza di stabilità nella rilevazione da parte del sensore per queste lunghezze d'onda, sconsigliandone l'utilizzo pratico.

5.3.4 Campione Au/Pt 20:1

Per il campione Au/Pt 20:1 lo spettro di variazione di assorbimento è il seguente:

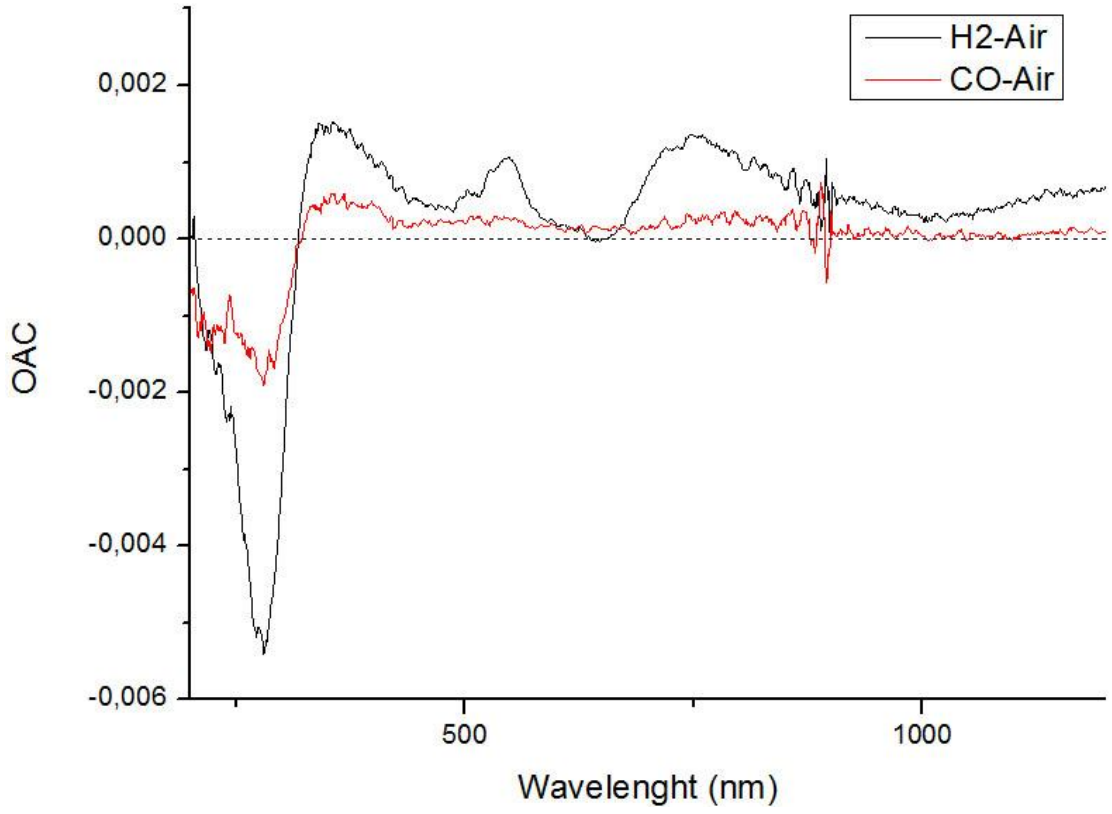


Fig. 5.15: Spettro di variazione di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda per il campione Au/Pt 20:1. Linea nera per l'H_2, linea rossa per il CO.

Per la scelta della lunghezza d'onda di riferimento ci si basa solo sulla curva H_2/aria in quanto quella relativa al CO non presenta picchi significativi in nessuna delle due regioni plasmoniche; il massimo relativo che ci interessa per lo spettro dell'H_2 si trova all'interno

dell'area del plasmone dell'oro longitudinale.

Per le prove dinamiche abbiamo scelto una λ pari a 743 nm:

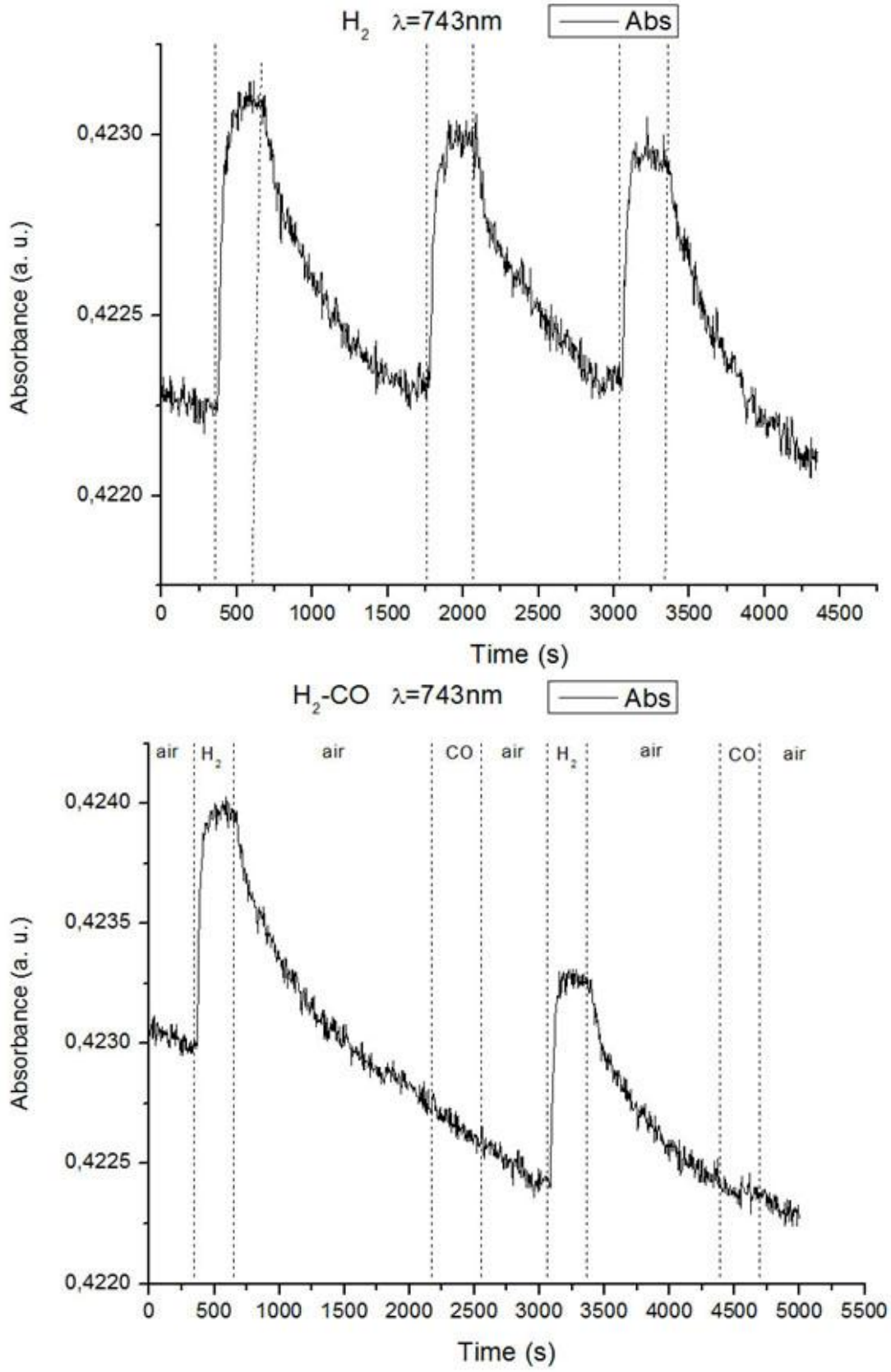


Fig. 5.16: Grafici relativi alla variazione di assorbimento in funzione del tempo di esposizione in tre cicli H_2/aria nel grafico in alto, ed in due cicli H_2/aria/CO/aria nel grafico in basso. λ di riferimento 743 nm.

La risposta dell'H_2 presenta valori di $\Delta A\%$ che vanno da 0,16% a 0,23% (valori presi da entrambi i grafici in Fig 5.16), con tempi di risposta rapidi (dai 2 ai 3 minuti). I tempi di recupero hanno valori oscillanti nei 12 minuti, decisamente buoni.
Per quanto riguarda il CO, si vede chiaramente come non vi sia alcuna risposta all'immissione del gas all'interno della camera del campione, così come al passaggio in atmosfera di aria non vi è alcuna variazione di segnale che faccia pensare ad un qualche tipo di recupero. Si può sostenere, quindi, la totale insensibilità da parte del sensore al CO.

5.3.5 Campione Au/Pt 40:1

In Fig. 5.17 è visibile lo spettro di variazione di assorbimento per il campione Au/Pt 40:1:

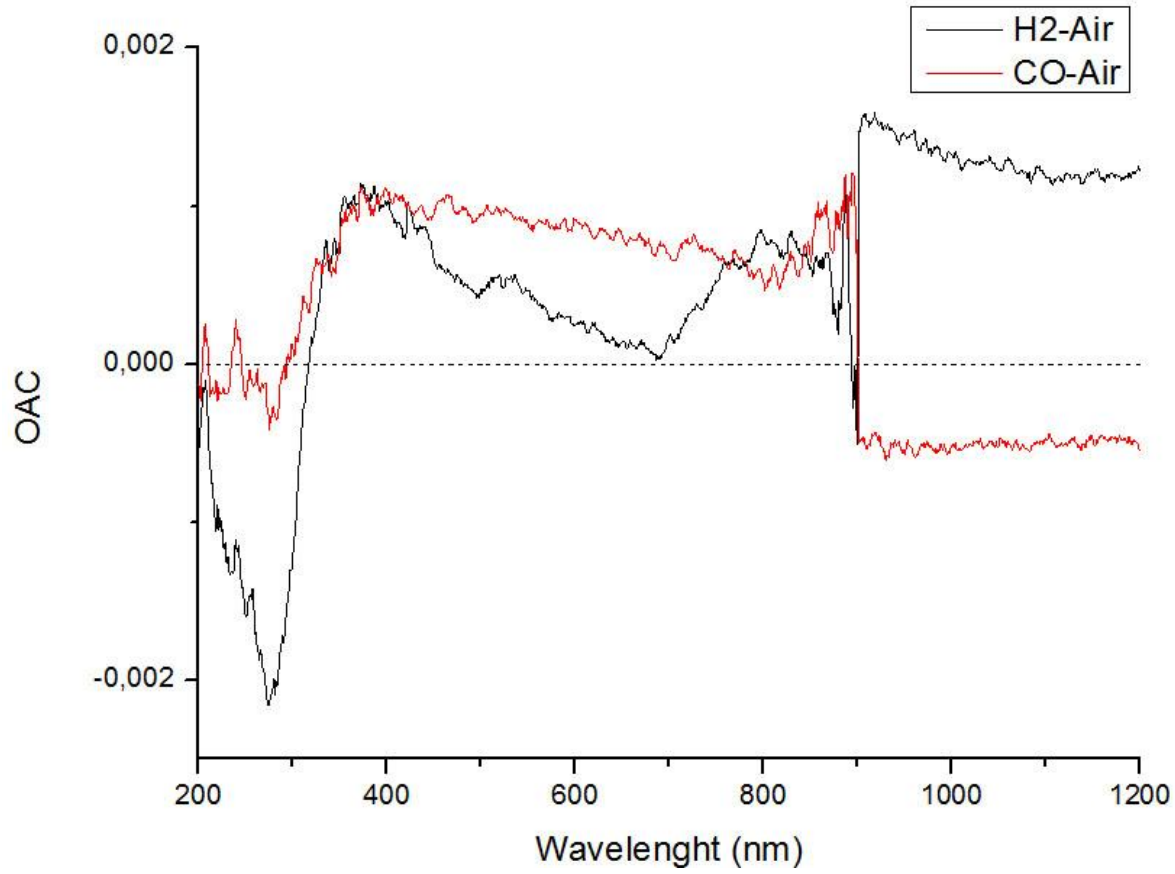


Fig. 5.17: Spettro di variazione di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda per il campione Au/Pt 40:1. La curva rossa si riferisce al CO, la curva nera all'H_2.

A parte la consueta scelta di una lunghezza d'onda di riferimento presa dalla regione plasmonica longitudinale (800-900 nm), si è deciso di considerarne un'altra dalla regione

trasversale (attorno ai 500 nm). Le λ scelte sono, quindi, 517 nm e 797 nm.

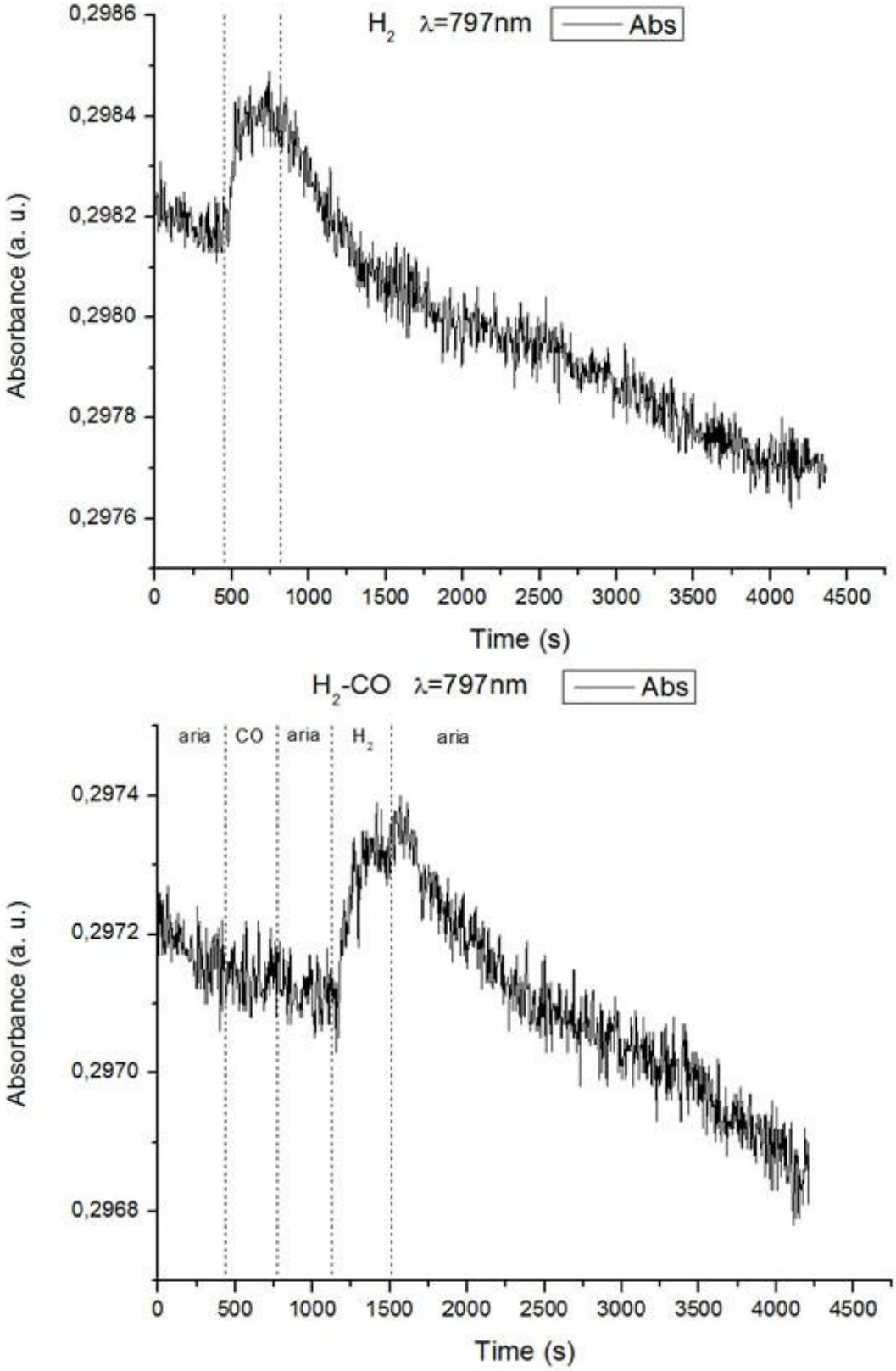


Fig. 5.18: Grafici relativi alla variazione di assorbimento in funzione del tempo di esposizione in due cicli separati H_2/aria ed un ciclo CO/aria. λ di riferimento 797 nm.

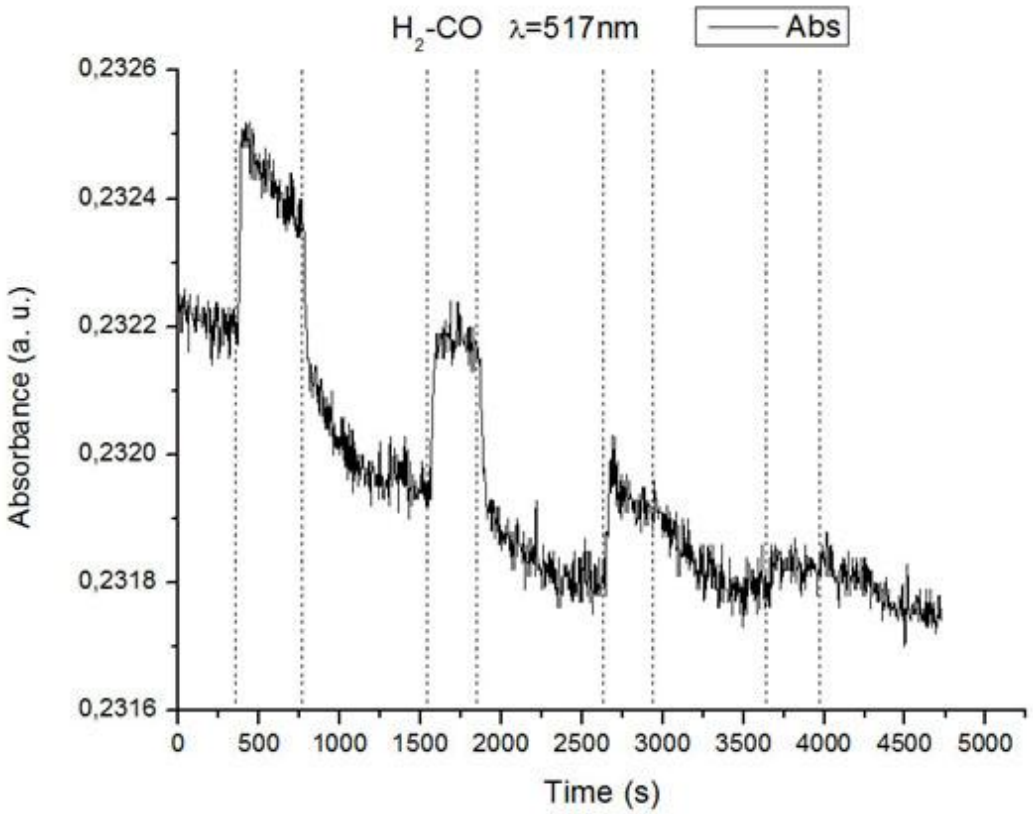


Fig. 5.19: Grafico relativo alla variazione di assorbimento in funzione del tempo di esposizione in due cicli H_2/aria seguiti da due cicli CO/aria. λ di riferimento 517 nm.

Si nota subito l'insensibilità dimostrata dal CO nella lunghezza d'onda di 797 nm, non è presente nessun accenno di risposta o recupero; per quanto riguarda i 517 nm, si vede nel primo ciclo CO/aria una risposta seguita da un recupero, tuttavia nel ciclo successivo non avviene niente di tutto ciò. E' probabile che il desorbimento nel primo ciclo non sia stato completo con la conseguenza di inficiare la sensibilità del sensore nell'esposizione successiva.

Nel caso dell'H_2 si vede come nei 517 nm risposta e recupero siano ottimali: le variazioni di assorbanza percentuale nella risposta sono comprese tra 0,11% e 0,12% (i tempi di risposta sono compresi tra i 40 secondi e i 2 minuti e mezzo), mentre i tempi di recupero sono intorno ai 5 minuti. Per la lunghezza d'onda di riferimento di 797 nm abbiamo dei tempi di risposta relativamente meno rapidi (5 minuti), ma comunque dotati di discreta variazione di assorbanza percentuale: 0,08%. I tempi di recupero invece sono decisamente più dilatati rispetto a quelli dei 517 nm (dai 41 minuti ai 47 minuti), con la stabilizzazione del segnale che viene raggiunta solo dopo quasi un'ora di tempo.

5.3.6 Campione Au/Pt 100:1

L'ultimo campione caratterizzato è l'Au/Pt 100:1, ed in Fig. 5.20 è visibile lo spettro di variazione di assorbimento:

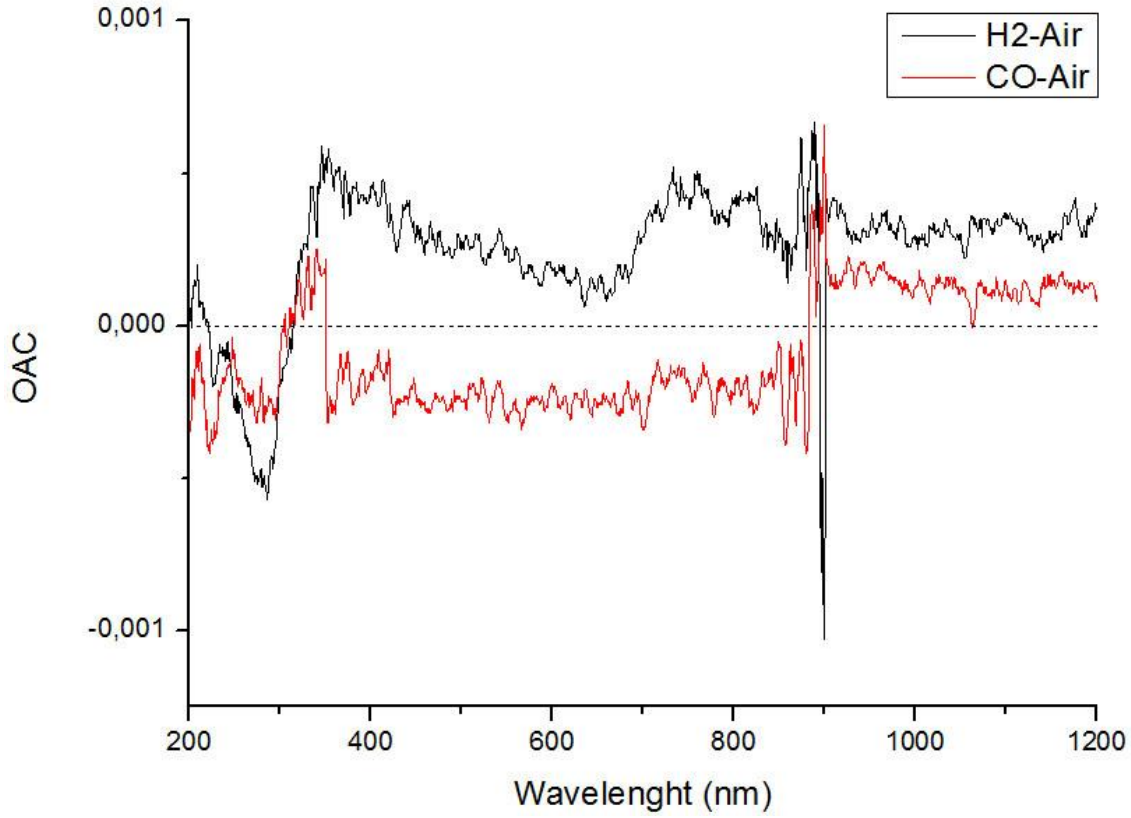


Fig. 5.20: Spettro di variazione di assorbimento in funzione della lunghezza d'onda per il campione Au/Pt 100:1. La curva rossa si riferisce al CO, la curva nera all'H_2.

La scelta della lunghezza d'onda di riferimento si limita alla regione plasmonica longitudinale, in quanto quella trasversale non presenta alcun picco di particolare interesse. La λ scelta è 761 nm e in Fig. 5.21 è possibile vedere i grafici ad essa associata:

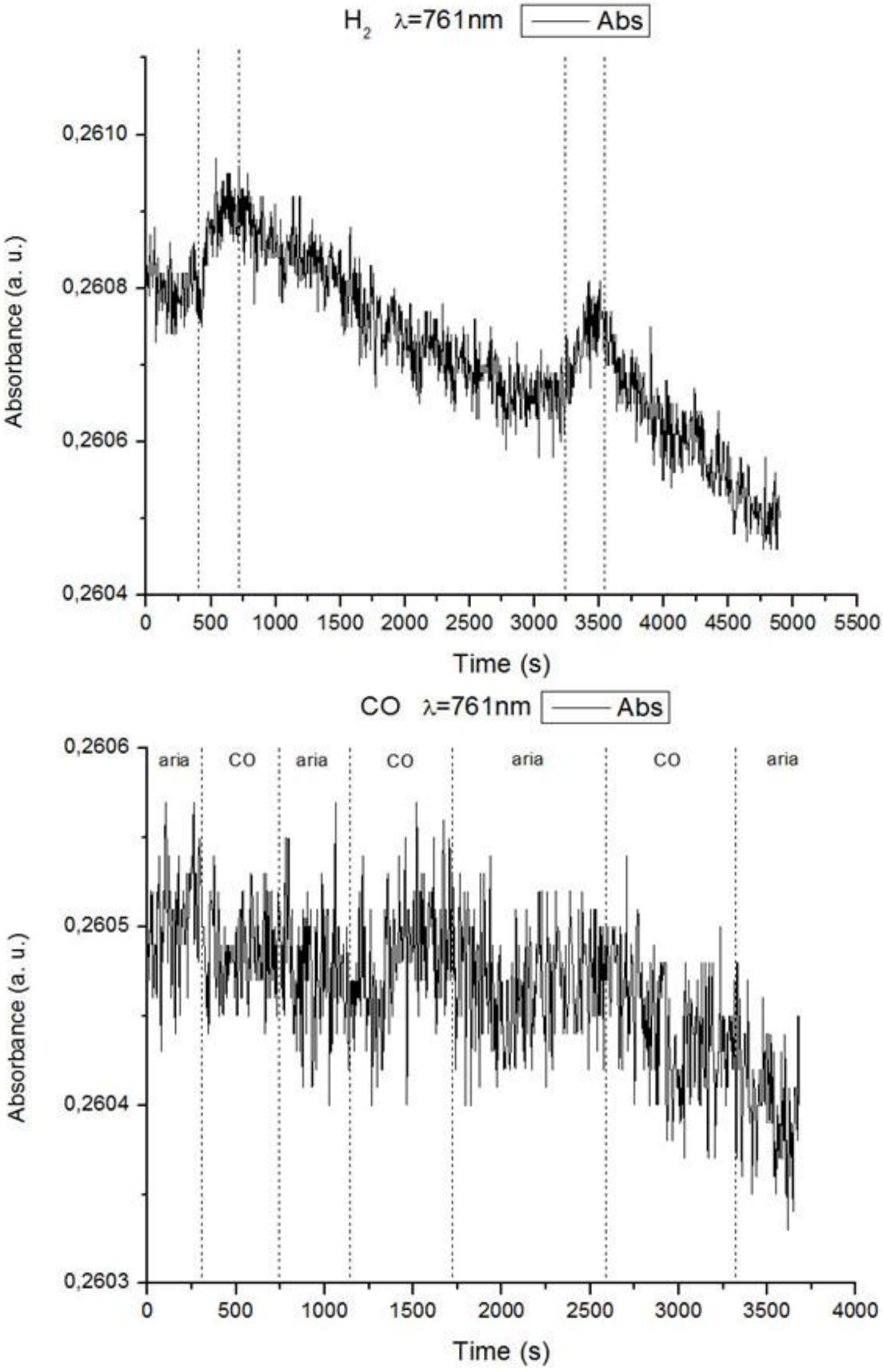


Fig. 5.21: Grafici relativi alla variazione di assorbimento in funzione del tempo di esposizione in due cicli separati H_2/aria nel grafico in alto, e tre cicli CO/aria nel grafico in basso. λ di riferimento 761 nm.

Il comportamento all'H_2 si presenta simile al precedente campione, Au/Pt 40:1: una discreta variazione di assorbanza percentuale nella risposta (0,04% in entrambi i cicli), con tempi compresi tra i 2 e i 3 minuti, seguita da un lungo tempo di recupero (con un massimo di 34 minuti). Il motivo di un comportamento così poco soddisfacente è dovuto al basso contenuto di platino all'interno della superficie sensibile, che non permette una buona azione catalizzatrice dei fenomeni di assorbimento e desorbimento al cambio di atmosfera gassosa.
Lo spettro del CO non si discosta da quello visto col precedente campione: non vi è alcun segnale nella curva del grafico che dimostri sensibilità del sensore nei confronti di questo gas riducente.

Campione Au/Pt	**λ [nm]**	**ΔA% H_2**	**ΔA% CO**	**Tempo risposta H_2**	**Tempo recupero H_2**	**Tempo risposta CO**	**Tempo recupero CO**
1:1	733	0,63%	0,08%	3 min	21 min	2 min	15 min 30 s
10:2	750	0,41%	0,06%	2 min 30 s	12 min	45 s	12 min 30 s
10:1	756	0,27%	0,07%	1 min 30 s	4 min 30 s	20 s	/
20:1	743	0,23%	/	2 min	12 min	/	/
40:1	517	0,12%	/	40 s	5 min	/	/
100:1	761	0,04%	/	2 min	16 min 30 s	/	/

Tab. 5.2: Tabella riassuntiva dei vari risultati ottenuti con le prove dinamiche

Nella Tab. 5.2 sono riportati tutti i risultati ottenuti tramite le misure STEP dei vari campioni. Per il campioni aventi dati per più di una lunghezza d'onda di riferimento si è scelto la λ avente i risultati complessivamente migliori. Il simbolo " / " sta ad indicare l'assenza di dati per quella particolare misura. Nel capitolo successivo verranno discussi i risultati presenti in questa tabella.

5.4 Bibliografia

[1] T. Kobayashi, M. Ando, M. Haruta, B. Delmon: Optical Detection of CO in air through catalytic cromism of metal-oxide thin films, *Proc. 3rd Int. Meet. Chemical Sensors*, Cleveland, OH (1990), pagg. 318-321

[2] I . Hotovy, J. Huran, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, V. Rehacek: The influences of prepapration parameters on NiO thin films properties for gas sensing application, *Sensors and Actuators B*, **78** (2000), pagg. 126-132

[3] N. Brilis, C. Foukaraki, E. Bourithis, D. Tsamakis, A. Giannoudakos, M. Kompitsas, T. Xenidou, A. Boudouvis: Development of NiO-based thin film structures as efficient H2 gas sensors operating at room temperatures, *Thin Solid Films* (2007)

[4] N. Koshizaki, K. Yasumoto, T. Sasaki: A gas-sensing CoO-SiO_2 nanocomposite, *Nanostructured Materials*, **12** (1999), pagg. 971-974

[5] D. Buso, L. Parlmer, V. Bello, G. Mattei, M. Post, P. Mulvaney, A. Martucci, *Self assembled gold nanoparticles monolayers in sol-gel matrices: synthesis and gas sensing applications*, journal of materials chemistry (2008)

CAPITOLO 6

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Nel capitolo precedente abbiamo ottenuto molteplici risultati dalle prove statiche e dinamiche di variazione di assorbimento; ora illustriamo il procedimento usato per ricavare quei dati, prima di procedere con la discussione.

Le proprietà statiche e dinamiche di un sensore di gas vengono valutate per mezzo di apparati sperimentali in grado di effettuare rapidi cambiamenti della pressione parziale del gas "i" (p_i). La Figura 6.1 mostra i segnali di risposta tipica x'(t) di un sensore di gas durante la sua esposizione a due gas differenti ("1" e "2") alle pressioni parziali p_1 e p_2, rispettivamente. La risposta ai rapidi aumenti e diminuzioni di p_1 e p_2 (illustrati in Fig. 6.1a) di un sensore definito "ideale" è mostrata in Figura 6.1b: la linea di base non ha alcuna deriva ("C"); l'aumento del segnale $(dx'/dt)_{t0}$ in seguito all'esposizione al gas nell'istante t_0 è rapido; il tempo di risposta complessivo Δt o il 90% del tempo di risposta Δt_{90} in seguito all'esposizione a p_1 ("D") è breve; il segnale di misura x' è stabile ed è funzione di p_1; il decadimento del segnale dopo la rimozione di p_1 ("F") è veloce.

Nel caso di sensori non-specifici, il sensore produce un segnale in presenza del gas 2 ("G") introdotto al tempo t_0'. La figura 6.1c evidenzia alcuni problemi tipici di sensori di gas reali, che sono ad esempio derive/scostamenti della linea di base che si verificano o subito all'accensione del sensore ("H") o anche durante il funzionamento del sensore per tempi più lunghi ("I"). Come mostrato nella Figura 6.1b, possono essere ottenuti anche segnali indipendenti dalle pendenze $(dx'/dt)_{t0}$ o $(dx'/dt)_{t'0}$.

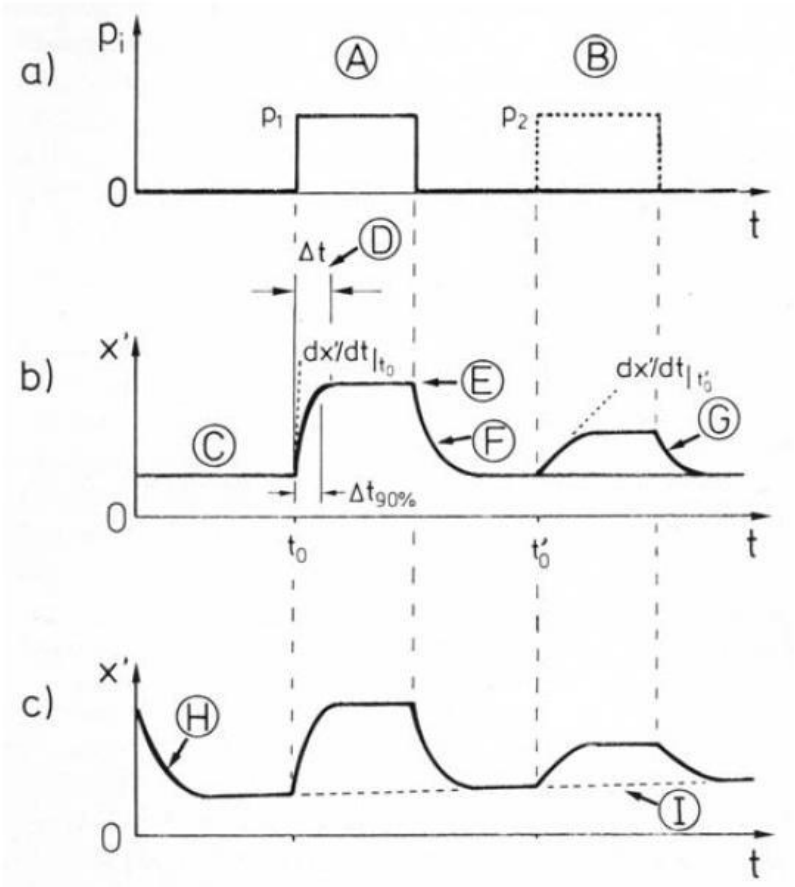


Fig. 6.1: (a) variazioni di pressione parziale p_1 e p_2 a cui corrispondono il comportamento di un sensore"ideale" (b) e di un sensore "reale" (c).

Nei casi semplici, la curva di calibrazione di un sensore di gas, ad esempio rispetto al gas "1" è data da:

$$x' = f(p_1) \qquad 6.1$$

Come mostrato nella Fig. 6.2 la sensibilità parziale è data da:

$$\gamma_1 = \frac{\partial x'}{\partial p_1} \qquad 6.2$$

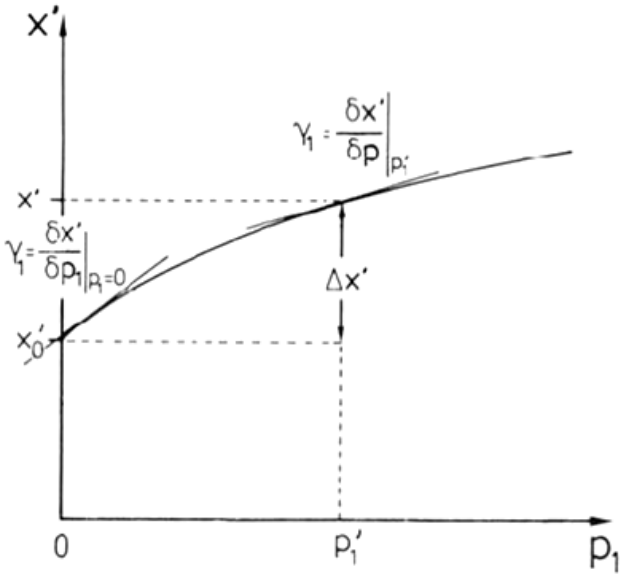


Fig. 6.2: Curva di calibrazione di un sensore di gas in seguito ad esposizione a differenti pressioni parziali p_1 di un gas "1".

In questo lavoro valutiamo la sensibilità attraverso la variazione di assorbimento percentuale che abbiamo già visto nel capitolo di caratterizzazione funzionale dei sensori; considerando la curva di calibrazione possiamo anche esprimere la sensibilità in questo modo:

$$S_i = \frac{x' - x'_0}{x'} * 100 \qquad 6.3$$

Si vede come tutti i campioni fino al Au/Pt 40:1 presentano una buona sensibilità all'H_2, mentre il 100:1, in confronto, presenta solo una mediocre variazione di assorbimento percentuale. Per il CO, invece, abbiamo valori bassi di sensibilità per tutti i primi tre campioni, mentre per gli ultimi tre campioni non si è verificato assolutamente alcun fenomeno di risposta. Una spiegazione per questo comportamento può essere imputata alla diminuzione di concentrazione di platino all'interno della superficie sensibile, cioè man mano che cala la quantità di Pt, si riduce a sua volta il fenomeno catalizzatore nei processi di riduzione atti al desorbimento degli anioni O^- dalla superficie del sensore. Il platino, inoltre, è un catalizzatore molto efficace in atmosfera di H_2, mentre col CO risulta assai molto meno valido, a meno di non salire con la temperatura di lavoro.

Altro parametro molto importante è il tempo di risposta Δt, definito come il tempo impiegato dal sensore per raggiungere una determinata percentuale di variazione di assorbimento (il 90%, infatti molto spesso si scrive Δt_{90}, come in figura 6.1b) in seguito all'esposizione del gas "1" alla pressione parziale p_1. Allo stesso modo si definisce il tempo

di recupero, ovvero il tempo impiegato dal sensore per recuperare una certa variazione di assorbimento dopo rimozione del gas "1". In generale i tempi di risposta non sono mai particolarmente elevati, con il CO che ha valori un po' più bassi (60 sec di media) rispetto a quelli dell'H_2, attorno ai 2 minuti di media (ma va sottolineato che solo la metà dei campioni presenta una risposta tale da poterne ricavare i tempi). I tempi di recupero sono decisamente più lenti rispetto a quelli di risposta, ma questo non è un particolare problema in quanto è decisamente più importante che un sensore sia rapido ed efficace nel rilevare la presenza di un gas pericoloso in atmosfera, in modo da far partire prontamente il segnale di allarme.
Nel quinto capitolo abbiamo già sottolineato la buona selettività dei primi tre campioni (1:1, 10:2, 10:1), in quanto dotati di sensibilità alla risposta decisamente differenti di entità tra H_2 e CO: 0,44% di media per l'idrogeno contro lo 0,07% per il CO. Di sicuro questo è uno degli aspetti più positivi di questi campioni, a patto di tenere alta la concentrazione di platino, pena la perdita di troppa intensità nel segnale di risposta e la mancata rilevazione del CO.

6.1 Conclusioni

L'attività sperimentale svolta in questa Tesi ha avuto come scopo la sintesi di film nanostrutturati, costituiti da ossidi di metallo di transizione e metalli nobili, per sensori di gas.
Questo è stato ottenuto a partire dalla sintesi di una soluzione di oro colloidale basato sul metodo *seed-mediated growth* esposto da Nikoobakht e El-Sayed, da cui sono stati ottenuti dei nanorods con rapporto di forma 5, col lato trasversale compreso tra i 7 e i 12 nm e col lato longitudinale lungo tra i 40 e i 50 nm. La forma particolare di queste particelle porta alla divisione in due picchi del plasmone di superficie: uno trasversale, solitamente compreso nelle lunghezze d'onda tra i 500 e i 550 nm, e uno longitudinale, tra i 700 e gli 800 nm.
La seconda soluzione colloidale sintetizzata in questo lavoro è stata quella del platino, che ha permesso di ottenere nanoparticelle di 10 nm di dimensione all'interno di una atmosfera di azoto alla temperatura di 160°C. Il nitrato di sodio usato nella sintesi ha permesso alle NPs di raggiungere forme ottaedriche e tetraedriche regolari, al fine di massimizzare la funzione catalizzatrice del platino.

L’ultima sintesi di soluzione colloidale è quella della titania anatase nanocristallina: da essa si ottengono cristalli di 4 nm di dimensione tramite idrolisi forzata, dotati di trasparenza nel campo del visibile, assorbimento negli UV e alto indice di rifrazione.
Queste proprietà sono di fondamentale importanza in quanto, nella deposizione del film nanostrutturato (ultimo step di sintesi dei campioni), dall’ossido semiconduttore si ottiene una struttura porosa cristallina che non deve interferire con le proprietà ottiche dell’oro e del platino e, al tempo stesso, deve fornire dei siti di alloggiamento per le loro nanoparticelle. La deposizione viene attuata tramite spin coating e prevede l’ottenimento di un film multistrato con 7 strati sovrapposti. I film ottenuti hanno composizioni differenti a seconda della quantità delle varie soluzioni colloidali usate nella deposizione.
Ottenuti i campioni desiderati, si è proceduto con la caratterizzazione funzionale tramite spettrofotometro al fine di quantificare le proprietà di sensibilità ai gas. Le prove hanno stabilito l’effettiva presenza dei picchi plasmonici dell’oro, nonché la loro maggiore sensibilità rispetto al restante range di lunghezze d’onda. E’ risultata essere di grande importanza anche la presenza del platino nella struttura della superficie sensibile: man mano che ne cala la concentrazione nei campioni, a sua volta diminuisce l’intensità della risposta all’esposizione dei due gas target, H_2 e CO; inoltre, a partire dal rapporto 20:1 tra Au e Pt, la sensibilità al CO viene completamente a mancare. Da questi comportamenti si intuisce la notevole importanza del ruolo svolto dal platino e dalla sua funzione di catalisi: così come sono realizzati questi campioni non è possibile andare al di sotto del rapporto 10:1, pena una severa perdita di sensibilità. Tuttavia anche i campioni 10:2 e 10:1 non presentano un comportamento in presenza di CO ottimale: l’intensità alla risposta è minima, ma soprattutto non si riesce a distinguere chiaramente un fenomeno di recupero al ritorno in atmosfera di aria. Il campione 1:1, al contrario, presenta un comportamento accettabile anche nel recupero del CO. In definitiva, nel campo della selettività (e della sensibilità), risulta essere il campione migliore.
Per i 3 campioni più “validi” (1:1, 10:2, 10:1) si è notato come i tempi di risposta si siano dimostrati molto rapidi, con i risultati migliori ottenuti per il 10:1. Per quanto riguarda i tempi di recupero, tuttavia, manca il dato per il recupero dal CO per il campione sopracitato, e risulta, quindi, preferibile il provino 10:2. Sostanzialmente, considerando sia i tempi di risposta che quelli di recupero, la scelta del campione migliore ricade sul 10:2 (i campioni 20:1, 40:1 e 100:1 non presentano nessun fenomeno di recupero, perciò non è stato possibile ottenere alcun dato per i tempi di recupero).
E’ curioso notare come il miglior campione nella sensibilità e nella selettività, l’1:1, presenti

dei tempi di recupero dall'H_2 insolitamente lunghi rispetto ai campioni 10:2 e 10:1 (21 minuti contro 12 minuti e 4 minuti e mezzo rispettivamente). Va, però, sottolineato come il recupero ricopra decisamente molta meno importanza rispetto alla risposta per quello che viene considerato un sensore pronto ed affidabile a far scattare l'allarme in presenza di un gas pericoloso. Per questo la scelta del sensore più adatto a usi pratici risulta essere l'1:1.

RINGRAZIAMENTI

Ed ora eccoci qua, questa fase della mia vita si è ormai conclusa, e si è trattato di un percorso lungo, difficile e impegnativo. Se mi guardo indietro, tuttavia, la maggior parte dei miei ricordi sono legati a momenti piacevoli, soddisfacenti, talvolta buffi o di grande gioia.

Un sentito ringraziamento va al Prof. Alessandro Martucci per la sua infinita disponibilità nei confronti di ogni mia necessità, nonostante i suoi molteplici impegni. Ringrazio anche Michela Cittadini per avermi seguito e indirizzato durante l'esperienza di laboratorio. Un grazie va anche agli altri dottorandi e borsisti del laboratorio, sempre pronti e disponibili a fornirmi consigli tecnici e teorici.

Per quanto riguarda il periodo di insegnamento ringrazio tutti i docenti del Dipartimento di Ingegneria Industriale, Settore Materiali, per essere sempre venuti incontro alle mie esigenze e difficoltà uditive. Sempre per questo motivo un incommensurabile grazie va ai miei colleghi e carissimi amici Daniele, Davide, Enrico, Martino e Paolo, di importanza fondamentale per avermi permesso di avere sempre il materiale didattico completo e privo di refusi.

Ringrazio mia madre per avermi sempre sostenuto e spronato in ogni momento così da perseguire i miei obbiettivi con impegno e determinazione e mio padre per la sua cieca fiducia nei miei mezzi, senza mai mettere in dubbio le mie scelte, al di là dei miei sbagli.

Un grazie va ai miei zii Oscar e Laura, ai miei cugini Valentina, Tomislav e Branimir, e a mia nonna, il cui orgoglio nei miei confronti è a dir poco commovente.

Infine ringrazio tutti i miei amici come Federico, Francesco, Moreno, Marco, Luca e tutti gli altri che non ho spazio e tempo per citare tutti