

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DEI PROCESSI INDUSTRIALI

E DEI MATERIALI

Tesi di laurea triennale

FILM A BASE DI NANORODS DI ORO PER SENSORI PLASMONICI DI GAS INQUINANTI

Relatore: Ch.mo Prof. Alessandro Martucci

Correlatore: Ing.Michela Cittadini

Laureando: GIANMARCO GIORDANO

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

Alla mia famiglia,

Per il loro quotidiano sostegno.

"In un momento difficile come il presente,

c'è chi dice che non possiamo permetterci di investire in ricerca,

che sostenere la scienza è un lusso

quando bisogna dare priorità a ciò che è assolutamente necessario.

Sono dell'opinione opposta."

[Barack Obama]

INTRODUZIONE	
CAPITOLO 1	
Sensori di Gas	
1.1 Rilevazione di un Sensore	
1.2 Assorbimento e Sensibilità di un sensore	5
1.3 Selettività	
CAPITOLO 2	9
SINTESI DI NANOPARTICELLE DI ZNO	9
2.1 Sintesi Sol-Gel	9
2.2 Sintesi	
2.3 Caratterizzazione	
CAPITOLO 3	15
Sintesi di Nanorods di Oro	
3.1 Sintesi	
3.2 Caratterizzazione	
3.3 Importanza del CTAB	
CAPITOLO 4	21
SINTESI DI NANOPARTICELLE DI PLATINO	21
4.1 Sintesi	
4.2 Caratterizzazione	
CAPITOLO 5	25
Preparazione dei film sottili	
5.1 Preparazione dei campioni	
5.2 Scelta della temperatura di trattamento termico	
CAPITOLO 6	29
GAS SENSING	
6.1 Prove a temperatura ambiente	
6.1.1 Campione di riferimento	
6.1.2 Campione con rapporto 10:0,7	
6.1.3 Campione con rapporto 10:1,5	
6.1.4 Campione con rapporto 10:3	
6.1.5 Campione con Platino non in matrice	
6.2 Prove a 80°C	
6.2.1 Campione con rapporto 10:1,5	
6.2.2 Campione con rapporto 10:3	
6.2.3 Campione con Platino non in matrice	
CONCLUSIONI	
NOTE BIBLIOGRAFICHE	43
RINGRAZIAMENTI	45

INDICE

Introduzione

La nanotecnologia è una branca della scienza che si occupa della manipolazione degli atomi e delle molecole, talvolta riuscendo a costruire strutture dell'ordine di qualche passo reticolare. Nel 1986 Kim Eric Drexler utilizzò il termine nanotecnologia nel suo libro "Engines of Creation: The Comic Era of Nanotechnology". Già si parlava di robot con capacità di auto-replicazione, proprio come le cellule del corpo umano, o, ancora più similmente, ai batteri. Ad oggi questo genere di ricerca risulta essere ancora allo stato embrionale.

Tuttavia tale scienza coinvolge molteplici indirizzi di ricerca, tra cui: biologia molecolare, chimica, scienza dei materiali, fisica, ingegneria meccanica, ingegneria chimica ed elettronica.

Gli approcci principalmente perseguiti sono due:

• Approccio bottom-up (dal basso verso l'alto): i dispositivi vengono realizzati tramite componenti molecolari che si auto-assemblano tramite legami chimici;

• Approccio top-down (dall'alto verso il basso): si utilizzano processi di miniaturizzazione partendo da macchinari macroscopici.

Le pubblicazioni diffuse nell'annata 1989-1990 furono circa un migliaio, mentre nel 1999-2000 sono state ben 80000.

Questa tesi è il risultato di una ricerca svolta in ambito sensoristico per gas inquinanti per il controllo dell'inquinamento atmosferico. Lo scopo è quello di abbattere i costi di produzione dei sensori, aumentando contemporaneamente la loro sensibilità e selettività ai vari gas quali CO, H_2 , NO_x , non solo all'esterno, ma anche all'interno degli edifici. Sono proprio le nanotecnologie a garantire tali pretese, in quanto esse aprono dei nuovi scenari per la produzione di materiali. Le nanoparticelle, avendo un'elevata superficie specifica, assicurano una buona sensibilità, perché, come vedremo, il gas sensing è sostanzialmente un processo superficiale. Un ultimo aspetto da non sottovalutare è la velocità di risposta del campione, infatti, per essere efficace, è necessario che l'allarme scatti in maniera repentina, soprattutto in un ambiente chiuso, quale quello di lavoro in cantiere.

La ricerca si è soffermata sulla sintesi di *nanorods*di Oro (Au) in matrice di Zinco Ossido (ZnO), con Platino (Pt) come catalizzatore della reazione. Sia dopo la sintesi, che a film ultimato, sono state effettuate diverse prove di caratterizzazione. Una volta trovata la concentrazione ottimale tra ZnO e NRs di Au, abbiamo valutato un diverso rapporto molare tra NRs e catalizzatore, creando tre film a diversa concentrazione. Un quarto film è nato dall'idea di *spinnare*su tre strati di ZnO e Au, due monolayers di Platino.

Nel capitolo 1 verrà spiegato più in dettaglio il funzionamento dei sensori, mentre i capitoli 2, 3 e 4, tratteranno rispettivamente e separatamente le sintesi di nanoparticelle di Ossido di Zinco, Nanorods di Oro e nanoparticelle di Platino. Il capitolo 5 si occuperà della creazione di film sottili tramite *spin coating*. Il capitolo 6 è dedicato al test di gas sensing, nel quale si effettueranno le

diverse conclusioni di volta in volta, campione per campione. Le prove sono state realizzate a due temperature, una a temperatura ambiente (all'incirca 26°C), mentre la seconda a 80°C. Ovviamente è preferibile, ove possibile, una risposta a temperatura ambiente, in quanto richiederebbe un maggior risparmio energetico e logistico nella costruzione del sensore. Mentre è stata scelta la temperatura di 80°C per due motivi: il primo per garantire la stabilità dei Nanorods che tendono a sferoidizzare a temperature elevate, invece il secondo è per la ragione suddetta.

Capitolo 1

Sensori di Gas

Un sensore di gas è un dispositivo in grado di convertire una quantità chimico-fisica da monitorare in un segnale facilmente analizzabile. Nel nostro caso, il segnale del sensore da captare è la variazione di assorbimento ottico che viene indotto dalla reazione che avviene tra il gas in questione e i recettori del sensore. Esistono molteplici tipologie di dispositivi che si basano su principi chimico-fisici differenti. Infatti, la presenza di un gas può essere rilevata non solo tramite le proprietà ottiche, ma anche mediante variazione di massa del materiale, misurazione del calore di reazione, variazione di resistenza elettrica.

1.1 Rilevazione di un Sensore

Quando viene illuminata una lastra metallica si forma un campo elettrico E_{app} che spinge gli elettroni di conduzione da un lato all'altro a distanza x (figura 1.1), su quest'ultimo lato quindi si avrà un'elevata densità di carica negativa, mentre sull'altro si avrà un accumulo di carica positiva.



Figura 1.1 -Lastra di materiale su cui è applicato un campo elettrico che causa separazione di carica.

Tale accumulo di carica genera una forza elettrostatica, F_s , che a sua volta genera una differenza di potenziale legata ad un campo elettrico, E_s , detto campo ristabilizzatore; E_{app} ed E_s causano un'oscillazione delle cariche.

Questo stesso principio avviene nel caso di nanostrutture metalliche, èquindi possibile far interagire la radiazione luminosa con gli elettroni liberi della nanostruttura metallica (come ad esempio i nanorods di Au), generando dei movimenti oscillatori e collettivi degli elettroni. Le oscillazioni prendono il nome di *plasmoni*.

In formule:

il campo elettrico applicato genera una forza

$$\mathbf{F} = -\mathbf{e} \, \mathbf{E}_{\mathrm{app}} \tag{1.1}$$

le cariche si muovono lungo una direzione x, creando delle variazioni della densità di carica superficiale ad entrambi gli estremi

$$\sigma = \text{Nex} \tag{1.2}$$

la legge di Gauss dice che il campo creato tra due piani con carica superficiale è

$$E_s = \sigma/\epsilon_0(1.3)$$

tale campo di ristabilizzazione crea una forza opposta:

$$F_s = -e E_s = -Ne^2 x/\varepsilon_0 \tag{1.4}$$

allora gli elettroni si muovono seguendo:

$$\mathbf{F} = \mathbf{m} \left(\frac{d^2 x}{d^2 t} \right) = -\mathbf{N} \mathbf{e}^2 x / \varepsilon_0 \qquad (1.5)$$

oppure

$$(d^2x/d^2t) = -Ne^2x/m\varepsilon_0 \quad (1.6)$$

Queste equazioni differenziali di secondo ordine portano necessariamente alla soluzione:

$$\mathbf{x} = \mathbf{A}\cos(\omega t) \tag{1.7}$$

con frequenza

$$\omega = \mathrm{N}\mathrm{e}^{2}/\mathrm{m}\varepsilon_{0} \tag{1.8}$$

Ove:

F := Forza;

e := Carica Elementare;

E := Campo Elettrico;

 σ := Densità di Carica;

x := Distanza;

 $\varepsilon_0 := \text{Costante Dielettrica nel Vuoto;}$

m := Massa Efficace degli Elettroni Conduttivi;

N := Concentrazione degli Elettroni;

A := Costante;

 ω :=Frequenza.

Allora se gli elettroni oscillano a tale frequenza definita: "frequenza del plasma" si ha assorbimento alla lunghezza d'onda λ corrispondente a tale ω (frequenza), quindi un picco nello spettro di assorbimento.

Si possono avere diverse geometrie di particelle e da ciò dipende anche l'assorbimento:

se sono sferiche (figura 1.2 a sinistra) non si ha direzione preferenziale di oscillazione, una volta applicato il campo elettrico, E_{app} , ci si aspetterà un'unica frequenza del plasma, cioè un solo picco di assorbimento.



Figura 1.2 – Tipo di oscillazione elettronica nelle particelle sferiche di Au e relativo spettro di assorbimento (a sinistra), Tipo di oscillazione elettronica neinanorods di Au e relativo spettro di assorbimento (a destra).

Se invece si hanno altre forme come i "rods" (figura 1.2 a destra) ci sono due possibili direzioni lungo le quali gli elettroni possono oscillare, una è longitudinale l'altra è trasversale, in tal caso ci si aspetteranno due frequenze plasmoniche, quindi due picchi di assorbimento.

Tali plasmoni vengono sfruttati per applicazioni di gas sensing, vengono inglobati in matrici di ossidi metallici e depositati mediante tecnica di spin coating a formare film sottili su substrati di quarzo.

1.2 Assorbimento e Sensibilità di un sensore

La porosità è una proprietà fondamentale nei film per applicazioni di gas sensing:perché in questo modo il materiale sensibile presenta una superficie specifica elevatissima, e il meccanismo di rilevazione del gas viene così amplificato.



Figura 1.3 - Rappresentazione grafica della struttura interna del filmnanocomposito

Una volta che la superficie dell'ossido viene a contatto con l'ossigeno dell'aria, avvengono alcune reazioni interfacciali tra l'ossido e le molecole di O₂ dell'aria (reazione di riduzione):

$$MO_x + e^- \to MO_{x-1} + O^-(ads.)$$
 (1.9)

$$MO_x + e^- \to MO_{x-2} + O_2^-(ads.)$$
 (1.10)

$$MO_x + 2e^- \to MO_{x-1} + O^{2-}(ads.)$$
 (1.11)

con il risultato che tali molecole, O_2^- , $O^- e O^{2-}$, si adsorbono sulla superficie.

Tali molecole di ossigeno adsorbite catturano alcuni elettroni dell'ossido (matrice) variando il numero di portatori di carica in banda di conduzione, tale diminuzione della quantità di elettroni in superficie forma il cosiddetto *depletionlayer*, legato alla deflessione della banda energetica del semiconduttore, che crea una barriera di potenziale.



Figura 1.4 - (a) Struttura policristallina della superficie del sensore; (b) modello delle bande corrispondente alla struttura sovrastante.

Introducendo un gas riducente come H_2 o CO, si hanno due fasi nel meccanismo di sensing: risposta e recupero del sensore.

Nella fase di risposta si ha che il flusso di gas target arriva sulla superficie del film, dopodichè viene adsorbito, va a contatto con gli ioni ossigeno adsorbiti sulla superficie e reagisce (reazione di ossidazione):

$$\begin{array}{cccc} CO + & O^{-}(ads.) \rightarrow CO_{2} + e^{-} & (1.12) \\ 2CO + & O^{-}_{2}(ads.) \rightarrow 2CO_{2} + e^{-} & (1.13) \end{array} \qquad \qquad H_{2} + & O^{-}(ads.) \rightarrow H_{2}O + e^{-} & (1.15) \\ 2H_{2} + & O^{-}_{2}(ads.) \rightarrow 2H_{2}O + e^{-} & (1.16) \end{array}$$

$$CO + O^{2-}(ads.) \to CO_2 + 2e^{-} \quad (1.14) \qquad H_2 + O^{2-}(ads.) \to H_2O + 2e^{-} \quad (1.17)$$

Nella fase di recupero, invece, si ha desorbimento dei prodotti di reazione, in questo caso acqua o CO₂, che eliminano le molecole di ossigeno che erano adsorbite, ciò causa un assottigliamento del *depletion layer*, allora gli elettroni vengono restituiti all'ossido della matrice ed iniettati nelle NPs di oro, causando una variazione della quantità di carica che oscilla e quindi uno spostamento del plasmone.

In un sensore ottico basato sulla variazione di assorbimento si definisce "sensibilità del sensore" la minima concentrazione di gas in grado di provocare un alterazione rilevabile del segnale in uscita, e che quindi permetta di essere riconosciuta dagli strumenti di analisi. Mentre una variazione troppo piccola si potrebbe facilmente confondere con il rumore di fondo.

1.3 Selettività

I sensori di gas allo stato solido sono per loro natura non selettivi. Quindi la selettività è uno dei problemi maggiori da fronteggiare nella progettazione di un sensore. Il problema che subentra particolarmente è che le proprietà dell'ossido metallico variano non solo a seguito della presenza nell'atmosfera del gas da rilevare, ma anche a causa della presenza di molecole aventi caratteristiche fisico-chimiche equivalenti che entrano in competizione negli stessi siti localizzati sulla superficie del semiconduttore. Tuttavia esistono diversi metodi per ottenere un aumento della selettività:

- Agire sulla temperatura di lavoro, studiando il comportamento dell'ossido alle varie temperature. Nel nostro caso, avendo Nanorods di Oro non è stato possibile superare gli 80°C a causa della loro eventuale sferoidizzazione. Nonostante ciò abbiamo registrato dei cambiamenti delle proprietà a seconda che la temperatura del test fosse a 25°C o 80°C.
- Incorporare, nello strato poroso, dei catalizzatori in grado di convertire selettivamente i gas interferenti e quindi di limitare o addirittura eliminare la loro competizione sulla superficie sensibile. E' stato osservato come sensori con film sottili contenenti oltre alle nanoparticelle di NiO anche quelle d'oro siano più efficienti e maggiormente selettivi nei confronti di CO e H₂.
- Introdurre un filtro tra il sensore e l'atmosfera da monitorare in modo da permettere solo al gas d'interesse di raggiungere la superficie dell'elemento sensibile. Il filtraggio può avvenire fisicamente o chimicamente. Nel primo caso si applica una membrana porosa, ed è proprio la dimensione dei pori che determina la dimensione delle molecole che possono raggiungere la superficie del campione. Oppure, viene usata una miscela gassosa con lo scopo di reagire con una determinata sostanza, in modo da eliminarla dall'atmosfera da analizzare.

Capitolo 2

Sintesi di nanoparticelle di ZnO

L'ossido di Zinco è un materiale semiconduttore che ha trovato interessanti applicazioniin svariati campi della ricerca, dalla medicina alle celle solari, sino ai sensori di gas. Ha un band gap di energia di 3.36eV a 25°C, un'ottima stabilità chimica, buone proprietà fotoelettriche e piezoelettriche, inoltre il suo basso costo lo rende un buon candidato per appliclazioni industriali. La forma nanocristallina ha proprietà ottiche superiori rispetto ai cristalli massivi per effetto del confinamento quantico, ed in particolare le proprietà ottiche sono strettamente collegate alla qualità della struttura cristallina e alla presenza di difetti.

2.1 Sintesi Sol-Gel

Il metodo più comunemente utilizzato per sintetizzare nanoparticelle di ossido è il processo sol-gel. Esso avviene in soluzioni liquide di composti metallorganici, che attraverso reazioni di idrolisi e condensazione portano alla formazione di dispersioni colloidali dalle quali vengono facilmente preparate polveri, fibre o film, come nel nostro caso. Tali film sottili, tramite opportuni trattamenti termici, vengono fatti densificare.

Una delle proprietà di questo processo è la bassa temperatura di trasformazione, che rende più semplice la preparazione di ossidi metallici complessi termodinamicamente sfavoriti. Si ottengono inoltre strutture prive di contaminanti indesiderati.

Tipicamente un processo sol-gel consiste nell'idrolisi e condensazione dei precursori. Questi ultimi possono essere sia metalli alcossidi che sali organici o inorganici; per sciogliere i precursori possono essere utilizzati solventi organici e acquosi, e spesso vengono anche aggiunti dei catalizzatori. La figura 2.4 schematizza il processo nelle sue fasi.



Figura 2.4 - Schematizzazione del processo sol-gel nelle sue diverse fasi.

Le reazioni di idrolisi e condensazione possono schematizzarsi in via del tutto generale come segue:

$MOR + H_2O \rightarrow MOH + ROH$	(idrolisi)	(2.1)
$MOR + MOX \rightarrow MOM + XOH$	(condensazione)	(2.2)

La reazione di idrolisi permette la sostituzione dei gruppi –OR con i gruppi ossidrilici, mediante la formazione di R–OH (un alcol, se R è un gruppo alchilico), mentre la reazione di condensazione promuove la polimerizzazione dei monomeri, portando così alla formazione del reticolo vetroso.

E' possibile evitare la formazione del gel per ottenere particelle della dimensione nanometrica. Il problema fondamentale è quello di far in modo che avvenga prima la nucleazione e poi la crescita controllata dalla diffusione, e in più che la reazione d'idrolisi proceda rapidamente per produrre una brusca super saturazione al fine di garantire il boom di nucleazione e formare un gran numero di piccoli nuclei che porteranno alla formazione di particelle di piccole dimensioni. Al fine di rendere l'idrolisi più rapida si può provvedere ad una catalisi di tipo acido o basico.

Durante la fase di trasformazione da sol a gel, che avviene con le due reazioni sopra descritte, si osserva il progressivo aumento di viscosità del sistema: viene definito *punto di gel* il momento in cui la viscosità subisce un repentino aumento, e ciò segna l'effettiva transizione da sol a gel, che si manifesta anche attraverso una contrazione di volume. Il gel così ottenuto può essere pensato come un materiale composito, costituito da due fasi: una solida continua e una liquida, anch'essa continua, data dalla presenza di solvente e acqua nei pori della matrice.

2.2 Sintesi

La procedura di sintesi prevede un'idrolisi forzata di un sale metallico che viene sciolto in DMSO (dimetilsolfossido). Per ottenere le nanoparticelle di ZnO si utilizza la prima parte del metodo solgel.

Prodotto chimico	Formula molecolare	PM (g/mol)	Funzione
Zinco acetato di-idrato	Zn(CH ₃ COO) ₂ 2H ₂ O	219.51	Precursore
(ZnAc)			
Dimetilsolfossido	$(CH_3)_2SO$	78.13	Solvente
(DMSO)			
Tetrametilammonio			Garantisce un Ph
idrossido penta idrato	(CH ₃) ₄ N(OH)5H ₂ O	181.23	basico che forza la
(TMAH)			reazione
Metanolo (MeOH)	CH ₃ OH	32.04	Solvente

Tabella 2.1 – Reagenti utilizzati nella sintesi

Si preparano due soluzioni:

a) Preparare una soluzione 0.1 M di ZnAc in DMSO

Reagenti	Quantità
DMSO	15 ml
ZnAc	331 mg

b) Preparare una soluzione TMAH in EtOH in modo da avere un rapporto Zn/TMAH=1/1.5

Reagenti	Quantità
Etanolo	5 ml
TMAH	405 mg

Tabella 2.2 – composizione delle soluzioni a) e b)

La procedura operativa consiste nel far sciogliere bene la soluzione b) per due minuti, quindi aggiungerla alla soluzione a) "goccia a goccia" controllando che non avvenga opacizzazione della soluzione finale (che corrisponderebbe ad una agglomerazione delle nanoparticelle). E' necessario lasciare in agitazione a 40°C per un'ora, per promuovere l'Ostwaltripening delle NPs, che avranno dimensioni finali intorno ai 6-7 nm.

Quando la soluzione è fredda è possibile aggiungere il solvente 2-butanone, in rapporto 3:1 rispetto alla soluzione, per far precipitare le nanoparticelle. Centrifugando poi a 1500 RPM per 3-4 minuti le NPs di ZnO precipitate si raccoglieranno sul fondo, potendole così separare dal solvente mediante semplice rimozione di quest'ultimo e ridispersione delle NPs in etanolo. La scelta del 2-butanone non è casuale: si è cercato un solvente che per le nanoparticelle "non fosse un solvente" in modo da renderle instabili e farle precipitare, ma allo stesso tempo che permettesse una ridispersione delle NPs in EtOH lasciando un guscio protettivo per la stabilizzazione elettrostatica. Il DMSO ha dimostrato essere certamente un buon solvente per la sintesi di nanoparticelle, in quanto permette un buon controllo ed è altobollente, però per quest'ultima caratteristica esso non è adatto per la deposizione dei film mediante spin-coating in quanto non evapora facilmente. Per questo è stato necessario usare un solvente più volatile come l'EtOH: la soluzione è stata concentrata circa 11 volte portando quindi la soluzione da circa 75 mM in DMSO a 0.8 M in EtOH. La struttura cristallina prende il nome di Wurtzite.

2.3 Caratterizzazione

Le misure di assorbimento ottico sono state fatte utilizzando uno spettrofotometro JASCO-570 ponendo nel portacampioni una cuvetta di policarbonato larga 1 cm e con all'interno la soluzione colloidale.



Figura 2.1 - Spettro d'assorbimento di ZnO in EtOH

Lo spettro di assorbimento è caratterizzato dal fatto di esser nullo nel range tra 400-900 nm, mentre nell'UV, precisamente ad una lunghezza d'onda di 350 nm, l'assorbanza cresce. Infatti la soluzione risulta trasparente nel visibile.

La struttura tipo wurtzite ha una cella ideale esagonale con i due parametri reticolari, a e c, in rapporto c/a = 1.604. Tale struttura è formata da due reticoli esagonali compatti (hcp), formati

ciascuno da uno dei due tipi di atomi (Zn o O), che si compenetrano e sono spostati uno rispetto all'altro lungo l'asse c di una quantità u, che nel modello ideale vale u = 3/8c.



Figura 2.2 - Struttura cristallina wurtzite



Figura 2.3 – Diffrattometria a raggi X di ZnO in DMSO

La struttura della polvere nanometrica di ZnO è stata studiata mediante difrattometria a raggi X con radiazione incidente Cu K α . L'analisi è stata fatta nell'intervallo di 2 θ 27°-60° con passo 0.1, angolo d'incidenza 0.5° e tempo di rilevazione 10 s.

I picchi che tale ossido presenta sono essenzialmente 5: il più intenso relativo al piano (101) a 36,25°, i successivi in ordine di intensità sono per il piano (100) a 31.77°, (002) a 34.42°, (110) a 56.60°, (103) a 62.864° (che nel grafico non viene raggiunto), (102) a 47.54° riconoscibili nella figura 2.3. E' presente, quindi, una singola fase esagonale attribuibile alla struttura della Wurtzite.

Angolo	Piano
31.77°	100
34.42°	002
36.25°	101
47.54°	102
56.60°	110
62.864°	103

Tabella 2.3 – Caratterizzazione dei picchi relativi all'Ossido di Zinco in DMSO.

Capitolo 3

Sintesi di Nanorods di Oro

L'oro (Au) è un metallo nobile. Quando è strutturato in nanoparticelle, presenta una discretizzazione dei livelli energetici. Inoltre, sempre in nanoparticelle, presenta un'elevata risonanza plasmonica fra l'ultravioletto e il visibile (520 nm).

3.1 Sintesi

Si prepara prima la soluzione necessaria per sintetizzare i seed di oro, cioè i semi di nucleazione, che sono particelle di oro di 3-4 nm. Quindi preparo le seguenti soluzioni separatamente:

a) Soluzione 0.2 M di CTAB (Esametilammonio), in un volume di 50 ml di acqua millipore

Reagente	Quantità
Esametilammonio (CTAB)	3,6446 g

La soluzione ottenuta viene agitata per far sciogliere il soluto. In seguito viene messa in un becher pieno di acqua molto calda per favorire il discioglimento.

- b) Soluzione 0.0005 M di precursore dell'oro HAuCl₄, volume 5 ml. Si parte da una soluzione di 0.1 M per poi diluirla 200 volte, cioè prelevando 25 μl e diluendo in 5 ml di acqua millipore.
- c) Soluzione 0.01 M di Sodio Boro Idruro, in un volume di 10 ml di acqua millipore

Reagente	Quantità
Sodio Boro Idruro	0.00378 g

Tale soluzione viene messa in un becher contenente acqua fredda e ghiaccio fino al momento dell'utilizzo.

Ora si miscelano i 5 ml della soluzione a) a 5 ml della soluzione b) mettendoli in forte agitazione mediante ancoretta magnetica. Poi unisco 600 µl della soluzione c)e lascio sotto forte agitazione per due minuti a temperatura ambiente.

Per quanto riguarda la soluzione di crescita, si preparano le seguenti soluzioni:

- 1) Soluzione 0.2 M di CTAB, volume 50 ml di acqua millipore (uso quella preparata precedentemente per i seed)
- 2) Soluzione 0.004 M di Argento Nitrato, volume 10 ml di acqua millipore

Reagenti	Quantità
Argento Nitrato	0.0679 g

Preparata questa soluzione, si preleva un millilitro e si diluisce ancora in 9 ml di millipore.

- Soluzione 0.001 M di precursore dell'oro HAuCl₄ in un volume di 10 ml di millipore. Si parte da una soluzione di 0.1 M, deve essere portata a molarità 0.001, allora devo diluirla 100 volte, quindi prelevo 100 μl e diluisco in 10 ml di millipore.
- 4) Soluzione 0.0788 M di Acido Ascorbico, in un volume di 10 ml di acqua millipore

Reagenti	Quantità
Acido Ascorbico	0.1388 g

Preparate queste quattro soluzioni, bisogna miscelare 10 ml della soluzione 1) a 0.5 ml della soluzione 2), a temperatura ambiente sotto agitazione. A tale soluzione aggiungo 10 ml della soluzione 3), sempre sotto agitazione e infine aggiungo 140 μ l della soluzione 4), continuando ad agitare mediante ancoretta magnetica a temperatura ambiente. La soluzione di crescita dovrebbe diventare trasparente, se ciò non accadesse aggiungo altri 70 μ l della soluzione 4).

L'ultimo passo è quello di aggiungere alla soluzione di crescita 24 microlitri della soluzione contenente i seed sotto forte agitazione. Infine lasciamo la soluzione finale per 30 minuti a 30°C in un bagno termostatato.

3.2 Caratterizzazione

A questo punto, verifichiamo la qualità dei NRs facendo uno spettro di assorbimento con 2 ml di soluzione, per vedere la posizione e l'altezza relativa ai due picchi:



Figura 3.1 – Spettro di assorbimento dei nanorods di Au in acqua millipore.

Vengono riportati di seguito due controesempi. La figura 3.2 mostra dei Nanorods che presentano due picchi quasi alla stessa altezza. Ciò significa che il rapporto tra la lunghezza trasversale e quella longitudinale è pressocchè 1 (quasi sferici):



Figura 3.2 – NRs di Au in millipore, sintesi errata.

Mentre un secondo problema che si può presentare durante la sintesi dei Nanorods consiste nella doppia crescita di NRs con nanosfere di oro. Si nota subito dallo spettro di assorbimento in figura 3.3, in quanto i due picchi caratteristici non sono più distinguibili, poiché il picco delle nanosfere che si trova a 550 nm copre completamente il picco di risonanza trasversale del plasmone.



Figura 3.3 – Presenza contemporanea di Nanorods e nanosfere di oro.

3.3 Importanza del CTAB

Il meccanismo di formazione dei NRs è tuttora poco chiaro. Secondo la teoria di Murphy i gruppi di testa del $C_{16}TAB$ si legano preferenzialmente alle facce di Au sui lati lunghi di NRs. Si ipotizza perciò che la crescita di NR di Au sia governata dall'adsorbimento preferenziale di $C_{16}TAB$ sulle differenti facce cristalline durante la crescita, piuttosto che agendo come un soffice stampo micellare (figura 3.4).



Figura 3.4 – Processo di formazione del nanorod governato dalla presenza di CTAB (a sinistra); struttura del CTAB (a destra).

E' stato rilevato che la lunghezza della coda del surfattante è critica non solo per controllare la lunghezza dei NR ma anche per controllarne la resa, con catene più corte che producono NR più corti e catene più lunghe che ne producono di più lunghi in rese più alte. E' stato inoltre proposto il meccanismo di *"zipping"* per tener conto delle interazioni di Van Der Waals tra le code dei surfattanti all'interno del bistrato di surfattanti sulla superficie di Au. Esse possono promuovere la formazione di NR più lunghi da *bilayer* più stabili [cit.].



Figura 3.5 – Rappresentazione schematica delfenomeno di zipping.

Quindi, dopo aver lasciato la soluzione a 30°C per circa 30 minuti verrà immediatamente precipitata in due provette a 6000 giri per 10 minuti. Verrà poi prelevato il surnatante con attenzione. Ora è necessario *cappare* i nanorods col PVP (Poli-Vinil-Pirrolidone) a 10000 g/mol, quindi mantengo una concentrazione di 35 mg in 3.5 ml di acqua millipore. Si aggiungono 0.5 ml di tale soluzione per ogni provetta di NRs precedentemente ottenuti, vengono agitate sul tambler e si versa tale soluzione in un heppendorf, che verrà nuovamente centrifugata a 8000 giri per 10 minuti. Si ripete il passaggio eliminando di volta in volta il surnatante prima con 600 μ l della soluzione PVP e infine

con altri 200 μ l di etanolo. In questo modo ho ottenuto una soluzione di NRs con concentrazione di 50 mM.

Tramite una caratterizzazione al TEM possiamo subito notare la forma allungata delle nanoparticelle di oro:



Figura 3.6 - Caratterizzazione dei NRs al TEM

Capitolo 4

Sintesi di nanoparticelle di Platino

4.1 Sintesi

Per ottenere nanoparticelle di 10 nanometri di diametro viene usato il metodo di sintesi dei polioli. L'idea che sta dietro tale metodo è la riduzione del precursore del metallo (di solito un sale del metallo) da parte di un poliolo (etilen glicole) ad alta temperatura in presenta di un agente complessante (PVP). Tale sintesi è semplice e versatile, perché i polioli dissolvono molti Sali precursori, inoltre hanno potere riducente fortemente dipendente dalle temperature.

Si preparano due soluzioni:

1) Sciolgo in 13 ml di etilen glicole

Reagente	Quantità
NaNO ₃	0.150 g
PVP	0.055 g

Tale soluzione viene messa in un palloncino a tre colli con ancoretta grande e messa nel mantello, si inserisce la termocoppia nel collo di destra e viene impostata a 160°C, in flusso di azoto (per avere atmosfera inerte).

2) A parte sciolgo in 3 ml di etilen glicole

Reagente	Quantità
Hexachloroplatinic acid (H ₂ PtCl ₆)	0.067 g
NaCl	0.0187 g

Si pesa in provetta di vetro prima il precursore del Platino, essendo acido, per prenderlo si usa una pipetta pasteur tagliata a spatoletta, si prende un granello alla volta facendo attenzione che il Platino non reagisca con l'aria. Finito di usarlo riempio la boccetta di azoto, si mette un ancoretta piccola e si lascia sciogliere sulla piastra agitante.

Dopo che la prima soluzione ha raggiunto i 160°C, le viene velocemente iniettata quest'ultima e si ha un cambiamento di colore da arancione pallido a nero, in pochi minuti.

La soluzione colloidale di Platino viene tenuta a 160°C in flusso di azoto per trenta minuti, poi viene raffreddata fino a temperatura ambiente, precipitata con acetone in rapporto 3:1, centrifugata a 4000 giri al minuto per cinque minuti e ridi spersa in etanolo portandola ad una concentrazione

nominale di 30 millimolare. Tale soluzione è stabile per 3 mesi, dopo tale periodo inizia la precipiitazione di grossi aggregati.

In tale modo le nanoparticelle di Platino da usare per fare i film sono già pronte, perché il cappante, PVP, è già presente nella sintesi.

4.2 Caratterizzazione

La spettroscopia ottica non è utile per valutare qualitativamente le nanoparticelle di platino, poiché esse nonpresentano un picco di risonanza plasmonica di superficie nel visibile, come accadeinvece per i nanorods di Oro. Infatti presentano solo un picco di assorbimento centrato nella regione dell'ultravioletto, la cuicoda di assorbimento è riportata in Figura 4.1. Il colore della soluzione è marrone scuro-nero, a seconda della concentrazione delle particelle.

La dimensione delle NP è stata valutatasui $9,5 \pm 0,3$ nm.



Figura 4.1 – Spettro di assorbimento della soluzione ultimata. Si può osservare il picco nell'ultravioletto e la zona piatta nel visibile.



Figura 4.2 - Picco di assorbimento delle nanoparticelle di Platino, tramite diffrattometria a raggi x.

L'analisi al TEM effettuata sulla soluzione colloidale rivela che le nanoparticelle di Platino presentano una forma sferica o sfaccettata (cubica), anche se c'è la presenza di una piccola quantità di particelle anisotrope come tripodi, tetrapodi o ottapodi. Queste forme particolari sono state osservate anche in passato, e sono abbastanza comuni per i nanocristalli prodotti dal processo dei polioli: il fatto che solo poche particelle con taliforme siano state rilevate, conferma che la sintesi funziona correttamente. La dimensione media valutata analizzando circa 150 particelle è 9.6 ± 1.98 nm, quindi in perfetto accordo con le dimensioni dei cristalli valutatedai diffrattogrammi XRD,ciò suggerisce che le nanoparticelle di Pt sono monocristalline.



Figura 4.3 – caratterizzazione delle nanoparticelle di Platino tramite microscopio elettronico a trasmissione

Capitolo 5

Preparazione dei film sottili

Per i campioni preparati (tabella 5.1) sono stati utilizzati substrati di quarzo. Il metodo di deposizione viene detto *spin coating* con velocità di rotazione di 2000 giri per 20 secondi, a temperatura ambiente, in aria. Questo metodo garantisce un'omogenea distribuzione della soluzione sul substrato.

Per pulire e rimuovere l'organico, si immergono i substrati in un becher pieno di acetone e posti in un bagno di ultrasuoni per 15 minuti. In seguito si prepara un soluzione *piranha basica* aggiungendo in un becher prima dell'acqua ossigenata, poi dell'acqua e per ultima l'ammoniaca, con rapporto rispettivamente 3:5:1 fino a coprire completamente i substrati di quarzo. Si lasciano in ebollizione per 20 minuti e infine si risciacquano accuratamente con acqua distillata.

5.1 Preparazione dei campioni

Per questa ricerca sono stati preparati 5 campioni: uno di riferimento con una soluzione di ZnO e Au, senza l'aggiunta del Platino come catalizzatore, tre campioni con differenti concentrazioni di ZnO-Au-Pt con Platino in matrice, per l'ultimo campione è stato deciso di "spinnare" il Platino separatamente, sopra tre layers preventivamente depositati di soluzione ZnO-Au.

	ZnO	[3M]	Au	NRs	[0.1M]	Pt	[0.03M]	Etoh	Layers	TT
	(ul)		(ul)			(µl)		(µl)		
1	40		60						3	100°C per 30 min
2	40		60			14		46	3	100°C per 30 min
3	40		60			14		46	3	150°C per 30 min
4	40		60			30		30	3	100°C per 30 min
5	40		60			30		30	3	150°C per 30 min
6	40		60			60			3	100°C per 30 min
7	40		60						(3+2)	(100°C+100°C) per 30
										min

Tabella 5.1 – Concentrazione dei campioni e loro trattamento termico.

- Riferimento 40ml ZnO (3M) 60ml Au (0.1M) + TT @100° x 30min [3 layers];
- Film con rapporto molare 10:0,7 Au:Pt 40ml ZnO (3M) + 60ml Au (0.1M) + 14ml Pt (0.03M) + 46ml Etoh,TT a 100°Cper 30minuti [3 layers];
- Film con rapporto molare 10:0,7 Au:Pt 40ml ZnO (3M) + 60ml Au (0.1M) + 14ml Pt (0.03M) + 46ml Etoh, TT a 150°C per 30minuti [3 layers];
- Film con rapporto molare 10:1,5 Au:Pt 40ml ZnO (3M) + 60ml Au (0.1M) + 30ml Pt (0.03M) + 30ml Etoh,TT a 100°C per 30minuti [3 layers];
- Film con rapporto molare 10:1,5 Au:Pt 40ml ZnO (3M) + 60ml Au (0.1M) + 30ml Pt (0.03M) + 30ml Etoh, TT a 150°Cper 30minuti [3 layers];
- Film con rapporto molare 10:3 Au:Pt 40ml ZnO (3M) + 60ml Au (0.1M) + 30ml Pt (0.03M) + 30ml Etoh, TT a 100°C per 30minuti [3 layers];
- Film 40ml ZnO (3M) + 60ml Au (0.1M) [3 layers] + TT a 100°C per 30minuti + Pt (0.03M) [2 layers] +TT a 100°C per 30minuti.

Per tutti i campioni è stato riservato un trattamento termico a 100°C per trenta minuti per far evaporare il solvente (etanolo) e rendere più denso il film. Mentre per i campioni 2) e 4) è stato riservato anche un secondo trattamento a 150°C poiché non avevano presentato una risposta soddisfacente nel test di gas sensing. Il prossimo capitolo conterrà i grafici assieme ai risultati ottenuti per ogni campione.

5.2 Scelta della temperatura di trattamento termico

Prima di preparare i campioni è stata effettuata una prova su un campione creato appositamente con la stessa concentrazione di ZnO e Au (cioè 40µl di ZnO e 60µl di Au) per studiare come variano i nanorods all'aumentare della temperatura.



Figura 5.1 – Trattamenti termici su un campione con concentrazione volumentrica in μl ZnO:Au=40:60

Dal grafico possiamo notare come il primo trattamento termico a 100°C è servito solo a densificare il film, mantenendo invariate forma e struttura dei nanorods. Quest'ultimi iniziano a risentire del trattamento già a 150°C, al quale avviene un sostanziale blue shift che ci indica che i nanorods cominciano a sferoidizzare, nonostante ciò questo trattamento è ancora accettabile. Mentre a 200°C la forma dei NRs è totalmente compromessa.

Capitolo 6

Gas sensing

Prima di cominciare una misura nel tempo occorre scegliere la lunghezza d'onda da fissare. Dobbiamo immaginare il grafico come se fosse tridimensionale con le seguenti variabili: assorbimento, lunghezza d'onda e tempo. Per creare un grafico bidimensionale tagliamo lo spazio tridimensionale con un piano (la nostra lunghezza d'onda fissata). Per sceglierla opportunamente è necessario effettuare degli spettri sul campione nelle diverse atmosfere (aria, idrogeno, NOx e monossido di carbonio). Tramite un opportuno programma possiamo farne la differenza (analicamente parlando). La curva che avrò in uscita potrebbe presentare un massimo e un minimo, a seconda dello shift dei plasmoni.Ad esempio il campione con due layers di Platino non in matrice ha presentato il seguente grafico:



Figura 6.1 – Differenza analitica dello spettro del campione 7) (vedi tabella 5.1) in aria e dello stesso campione in miscela di idrogeno in assorbimento.



Figura 6.2– Differenza analitica dello spettro del campione 7) (vedi tabella 5.1) in una miscela di idrogeno e dello spettro dello stesso campione in aria in dessorbimento.

Già da questi spettri si può notare che il campione presenterà una buona risposta all'idrogeno alla lunghezza d'onda di 708 nm, che coincide con il picco massimo, mentre il desorbimento non sarà tanto veloce quanto l'assorbimento, poiché la differenza tra i due spettri risulta essere minore.

6.1 Prove a temperatura ambiente

Come spiegato nel capitolo precedente i campioni da analizzare sono cinque: uno di riferimento, uno con il Platino non in matrice, e tre con concentrazioni differenti tra nanorods di Au e nanoparticelle di Pt, precisamente con rapporto molare 10:3, 10:1,5 e 10:0,7. La necessità di farne tre consiste nel capire quanto influisce il platino come catalizzatore, e quindi qual è il rapporto ottimale, a parità di volume, tra ZnO:Au:Pt. Per mantenere lo stesso volume è stato aggiunto dell'etanolo, in modo da avere spessori confrontabili tra i diversi campioni.

Per confronto riporto i tre spettri nello stesso grafico:



Figura 6.3 – Spettri sovrapposti dei campioni 2), 4), 6)

6.1.1 Campione di riferimento

Il campione di riferimento è stato preparato con le seguenti quantità volumentriche:

- 40 microlitri di ZnO
- 60 microlitri di NRs di Au

Dopodiché è stato sottoposto ad un trattamento termico a 100°C per densificarlo e far evaporare il solvente (etanolo). Allo spettrofotometro risulta:



Figura 6.4 – Spettro del campione di riferimento su substrato di quarzo.

Dopo il trattamento termico il campione ha subito una traslazione verso lunghezze d'onda minori (blue shift) ed è aumentata la sua assorbanza, in quanto il film, essendo più denso, filtra maggiormente la luce.

In via del tutto generale, una caratterizzazione morfologica di un campione composto solo da ZnO e Au è la seguente:



Figura 6.5 –Immagine al SEM di un campione composto da ZnO e NRs di Au (a sinistra), ingrandimento a 120000 x (a destra).

Questo campione, ovviamente, non ha risposto al test a temperatura ambiente né ad idrogeno, né a CO, né ad una miscela di NO_x:



Figura 6.6 – Grafico nel tempo del campione di riferimento, variazione di assorbanza.

6.1.2 Campione con rapporto 10:0,7

Questo campione ha un volume di ZnO:Au:Pt di 40:60:14 microlitri. Poiché dopo il trattamento termico a 100°C ancora non rispondeva, è stato effettuato un secondo trattamento a 150°C per 30 minuti per rendere il film ancora più denso:



Figura 6.7 - Spettri sovrapposti dello stesso campione con concentrazione 10:0,7 tra Au e Pt.

La sua risposta nel tempo è stata:



Figura 6.8 – Grafico nel tempo del campione Au:Pt 10:0,7.

La risposta dopo il trattamento a 150°C è rimasta invariata. Possiamo concludere che col rapporto Au:Pt 10 a 0,7 non si ha Platino a sufficienza per catalizzare la reazioni.

6.1.3 Campione con rapporto 10:1,5

La quantità volumetrica di questo campione è ZnO : Au : Pt = 60 : 40 : 30 microlitri. Anche su questo campione è stato effettuato dapprima un trattamento termico a 100°C, dopodiché un secondo trattamento a 150°C.

Il suoi spettri d'assorbimento sono:



Figura 6.9 – Spettri sovrapposti dello stesso campione con concentrazione 10:1,5.

La risposta prima del trattamento termico a 150°C è nulla per tutte e tre le miscele, come si può notare dal grafico:



Figura 6.10 – Grafico nel tempo del campione 10:1,5 pre TT a 150°C.

Mentre dopo il trattamento termico si può notare una leggera risposta quando è stato sottoposta ad atmosfera NO_x:



Figura 6.11 – Grafico nel tempo del campione 10:1,5 post TT a 150°C.

Questa risposta, però, non è quella che cerchiamo, in quanto il campione non è in grado di compiere dei cicli completi di assorbimento e desorbimento, in altre parole sente la differenza tra aria e miscela di NO_x , ma la reazione è irreversibile.

6.1.4 Campione con rapporto 10:3

Il campione è caratterizzato da un volume di ZnO : Au : Pt = 40 : 60 : 60 microlitri. In questo caso è stato necessario solo un trattamento termico a 100°C.



Figura 6.12 – Spettro del campione con concentrazione molare Au:Pt 10:3.

La sua risposta a temperatura ambiente è stata:



Figura 6.13 - Grafico nel tempo del campione 10:3 con TT a 100°C



Figura 6.14 - Ingrandimento ciclo Aria-Idrogeno.

Questo campione ha risposto già a temperatura ambiente sia a NO_x , ché alla miscela di idrogeno. La risposta all' NO_x non è rapida, mentre la reazione con la miscela di idrogeno è stata repentina, ed è abbastanza chiaro dal grafico che la reazione è anche reversibile. Sono stati perciò fatti tre cicli per dimostrare sia la sensibilità del campione, ché la sua reversibilità.

6.1.5 Campione con Platino non in matrice

Sono stati realizzati dapprima 3 layers di ZnO e Au con un volume rispettivamente di 40 e 60 microlitri. Su questi tre strati, con trattamento termico intermedio di 100°C sono stati depositati due altri layers di Platino. Infine è stato realizzato un ulteriore trattamento termico a 100°C.



Figura 6.15 – Spettri di assorbimento sovrapposti per i vari step del campione con Pt non in matrice.

La risposta a temperatura ambiente è la seguente:



Figura 6.16 – Grafico nel tempo del campione con Platino non in matrice.

Si osserva una leggera risposta sia all'idrogeno ché all' NO_x , ma ancora non è sufficiente per delle applicazioni industriali.

6.2 Prove a 80°C

Per le prove a 80°C sono stati scelti i campioni con rapporto molare 10:1,5, 10:3, e il campione con i monolayers di Platino separati.

6.2.1 Campione con rapporto 10:1,5

Dopo il trattamento termico a 150°C questo campione ha dimostrato una certa sensibilità all' NO_x . Infatti:



Figura 6.17 – Grafico nel tempo del campione 10:1,5 a 80°C dopo il trattamento termico a 150°C.



Figura 6.18 – Ingrandimento.

Sia assorbimento che desorbimento avvengono velocemente, indice di una reazione reversibile.

6.2.2 Campione con rapporto 10:3

Stranamente questo campione ha dato una risposta peggiore a 80°C, quando invece ci si aspettava che il Platino catalizzasse maggiormente la reazione con l'aumentare della temperatura.



Figura 6.19 - Grafico nel tempo del campione 10:3 a 80°C dopo il trattamento termico a 100°C.

Ha addirittura mostrato una sensibilità maggiore alla miscela NO_x che all'H₂, contrariamente a quanto avveniva a temperatura ambiente e comunque resta una risposta poco soddisfacente rispetto a quella che aveva dato a temperatura ambiente. Sembra che la reazione con l' NO_x sia catalizzata dalla temperatura, mentre la reazione dell'H₂ è efficacemente catalizzata dal Pt a temperatura ambiente, invece a 80°C sembra esserci un effetto negativo della T sulla catalisi.

Provando ad un'altra lunghezza d'onda:



Figura 6.20 – Grafico nel tempo del campione 10:3 a 80°C ad una lunghezza d'onda minore.

A questa lunghezza d'onda dimostra avere una sensibilità maggiore all'idrogeno, ma anche questa risposta non è soddisfacente.

6.2.3 Campione con Platino non in matrice

Infine una delle risposte più soddisfacenti è stata data proprio da quest'ultimo campione che ha dimostrato una certa sensibilità all'idrogeno, mentre non presenta alcuna risposta né al CO né all'NO_x.



Figura 6.21 – Grafico nel tempo del campione con Platino non in matrice a 80°C.

Conclusioni

La sintesi di film sottili nanocristallini è alla base di questa ricerca. Sono state effettuate le seguenti sintesi:

- Sintesi di Ossido di Zinco, descritta nel paragrafo §2.2. E' stata preparata una soluzione in etanolo avente concentrazione 3 M di ZnO, che svolgerà il ruolo di matrice all'interno della soluzione finale;
- Sintesi di Nanorods di Oro, descritta nel paragrafo §3.1. La frequenza di oscillazione degli elettroni (in direzione longitudinale o trasversale) caratterizza l'assorbimento. Tale frequenza è detta frequenza plasmonica.
- Sintesi di Nanoparticelle di Platino, descritta nel paragrafo §4.1. Quest'ultime catalizzano le reazioni di ossido-riduzione che avvengono in superficie, a causa delle diverse atmosfere a cui è stato sottoposto il campione. Questo è stato dimostrato sia da un'analisi di risposta del campione di riferimento (che non conteneva nanoparticelle di Pt), che dalla diversa risposta che hanno dato i tre campioni con rapporti molari differenti tra Oro e Platino.

In tabella 5.1 sono riportate le diverse concentrazioni volumetriche utilizzate per preparare i film sottili. Sono state effettuate diverse prove di caratterizzazione: diffrattometria a raggi x e analisi dello spettro per la soluzione di ZnO; immagini al TEM e spettrofotometro per i Nanorods e per le nanoparticelle di Platino; immagini al SEM, analisi dello spettro e ellissometria per lo studio dei film sottili.

Nel capitolo 6 sono state svolte le prove di sensibilità nelle diverse atmosfere a temperatura ambiente: H_2 , CO, NO_x . Per i campioni che hanno dimostrato avere una maggiore sensibilità è stata riservata anche una seconda prova a 80°C, temperatura alla quale presumibilmente (ma come si può vedere dai risultati non è stato così per tutti i campioni) la reazione sarebbe dovuta essere più repentina.

Il campione con rapporto molare tra Oro e Platino di 10 a 3 ha mostrato una certa sensibilità all' H_2 già a temperatura ambiente; a 80°C, il campione con concentrazione 10 a 1,5 si è dimostrato sensibile alla miscela NO_x, mentre il campione con Platino non in matrice, sempre alla stessa temperatura, è sensibile all' H_2 .

Queste risposte, anche se di per sé potrebbero essere soddisfacenti, possono essere migliorate con i seguenti accorgimenti:

- 1. aumentare la concentrazione dei nanorods per avere picchi plasmonici più intensi e di conseguenza una sensibilità migliore;
- 2. raddoppiare la concentrazione molare delle nanoparticelle di Platino per aumentare l'effetto catalitico.

Per cui lascio ai miei futuri colleghi (o magari me stesso, in vista di una tesi magistrale) la continuazione del lavoro di ricerca, augurando dalle mie più rosee aspettative, dei risultati altrettanto appaganti.

Note Bibliografiche

- Drexler, K. E., *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*, Anchor Books, ISBN 978-0-385-19973-5 1986
- A. Cabot, A. Vilà, J. R. Morante: Analysis of the catalytic activity and electrical cahracteristics of different modified SnO2 layers for gas sensors, Sensors and Actuators B, 84 (2002), pagg. 12-20
- M. Ando, T. Kobayashi, M. Haruta: Enhancement in the optical CO sensitivity of NiO film by the deposition of ultrafine gold particles, J. *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90 (1994), pagg. 1011-1013
- 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
- T. Kobayashi, M. Haruta: Enhancing effect of gold deposition in the optical detection of reducing gases in air by metal oxide thin films, *Sensors and Actuators*, 13-14 (1997), pagg. 545-546
- 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
- O. Hugon, M. Sauvan, P. Benech, C. Pijolat, F. Lafebvre, *Sensors and Actuators* B Chem.
 67 (2000) pag 235
- S. Ben Yahia, L. Znaidi, A.Kanaev, J.P.Petitet, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomulecolar Spectroscopy, Spectrochimica Acta Part A 71 (2008) 1234-1238
- LOU Xiao-bo, SHEN Hong-lie, ZHANG Hui, LI Bin-bin, Optical properties of nanosized ZnO films prepared by sol-gel process, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) s314-s817
- <u>www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html</u>
- P. V. Kamat: Photophysical, Photochemical and Photocatalytic aspects of Metal Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) pagg. 7729-7744
- M. Ando, Y. Sato, S. Tamura, T. Kobayashi: Optical humidity sensitivity of plasma-oxyzed nickel oxide films, *Solid State Ionics*, 121 (1999), pagg. 307-311
- M. Matsumiya, F. Qiu, W. Shin, N Izu, N. Murayama, S. Kanzaki: Thin Film Li-doped NiO for thermoelectric hydrogen gas sensor, *Thin Solid Films*, 419 (2002), pagg. 213-217
- Jorge Pérez-Juste, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzàn, Paul Mulvaney: Gold Nanorods: Synthesis, characterization and applications, pag 1871-1972
- B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, Langmuir 17 (2001) 6368
- B. Nikoobakht, M.A. El-Sayed, Langmuir 17 (2001) 6368
- G.-T. Wei, F.-K. Liu, C.R.C. Wang, Anal. Chem. 71 (1999) 2085
- J. Gao, C.M. Bender, C.J. Murphy, Langmuir 19 (2003) 9065

- Tecniche sperimentali per la caratterizzazione dei materiali, Roberto Montanari, Associazione Italiana di Metallurgia
- T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, Nano Lett., 2004, 4, 2367-2371
- J. Chen, T. Herricks, Y. Xia, Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44, 2589-2592
- F. Fievet, J.P. Lagier, M. Figlarz, MRS Bull., 1989, 14, 29
- B. Wiley, Y syn, B. Mayers, Y. Xia, Chem Eur. J., 2005, 11, 454-463
- S. Alayloglu, A.U. Nilekar, M.Mavrikakis, B. Eichhorn, Nature Materials, 2008, 7, 333-338

Ringraziamenti

È con immenso piacere che ringrazio le persone che hanno reso gradevoli, e tremendamente brevi, questi primi tre anni di Università. Infatti, al suo interno, ho conosciuto professori e compagni di un certo spessore che mi hanno insegnato tanto, non solo a livello culturale, ma anche a livello umano. Inizierò proprio da queste.

Primo fra tutti il mio relatore Alessandro Martucci, professionale, instancabilmente disponibile, alla mano; uno di quei professori che non ti vede dall'alto verso il basso, ma che ti fa sentire del suo stesso livello.

Non possono di certo mancare i ringraziamenti a Michela, tra non molto Dott.! Sapevo di poter contare su di te in questo periodo tra tirocinio e tesi. Infinite grazie per la disponibilità, la professionalità e per tutte le volte che ti ho disturbata al telefono.

Tutto il team di ricercatori/borsisti/dottorandi/laureandi/professori/addetti del laboratorio. Era piacevole entrare la mattina in quel clima, tutti disponibili e di buon umore; grazie per avermi dato tanto.

I miei compagni più cari di Università: Giacomo, Margherita, Caterina, Enrico e Alessandro per tutte le giornate passate assieme, le ore di studio, le consulenze e gli appunti scambiati. Mentre Luca, Francesco e Ascanio grazie per le partite a briscola e scopone nelle pause (anche se Ascanio è un pessimo compagno!).Siete unici! Son proprio felice di avervi incontrato!

Sento inoltre il dovere di ringraziare i professori Fabio e Sandra, oltre per le materie insegnatemi anche per tutti i consigli sugli esami a scelta e le lunghe chiacchierate filosofiche e non.

Ci sono diverse persone che mi sono state accanto in questi tre anni, che fanno parte della mia vita quotidiana.

Innanzitutto i miei genitori e mio fratello. E' inutile dire che son qui grazie a voi. So che ci sarete sempre, anche se distanti 990 km. Vi siete sempre fidati di me come persona, ma la cosa più importante è che non avete mai avuto dubbi sulle mie scelte più rilevanti (cosa non ovvia).

Grazie ai miei nonni, zii, cugini per tutto quello che hanno fatto e che faranno in futuro.

Ringrazio Simona, una persona speciale, che da tre anni mi sta accanto. Grazie per tutte le volte che mi hai rincuorato e hai ascoltato i miei sfoghi pre e post esami!

Ringrazio i miei ex coinquilini: Giancarlo, Bianca, Serena e Gloria. Da voi ho imparato a vivere a Padova, ma soprattutto mi avete sopportato nel periodo di esami, che non è semplice!

Grazie Brù per le lunghe chiacchierate e le serate passate all'insegna del divertimento (costruttivo). Sei lo scrittore e il futuro fumettista migliore al mondo. Lo sai.

Grazie ai miei amici di una vita: Jacopo, Stefania, Matteo, Stefano*, Antonio, Emilio, Andrea. Se sono quello che sono è anche per colpa vostra! (*è grazie a te che son riuscito a impostare la tesi su Word) Special Guest David, in arte Bango; tu sei il secondo scrittore migliore al mondo! Senza i tuoi rompicapo la mia media sarebbe superiore di un paio di voti ahaha! Scervellarsi un po' di tanto in tanto fa solo che bene! Grazie mille per questi ultimi mesi passati assieme, son sicuro che ci divertiremo ancora molto.

E per ultimi, ma non per questo meno importanti,mancano all'appello i miei attuali coinquilini Gabbibele e Bart. Gab per tutte le risate che ci fa fare ogni giorno e per l'aiuto che non dà nel lavare i piatti. Bart per avermi insegnato a cucinare, a fare le lavatrici, stendere i panni, cambiare il letto, pulire casa, insomma quasi tutto. Ma soprattutto grazie per aver intrapreso la pazza strada di essere miei coinquilini.

Potrebbe sembrare una contraddizione, ma ultimamente sono stato colpito da questa frase che ho deciso di regalarvi; sono sicuro che vi farà riflettere:

"È pigrizia passare troppo tempo negli studi."

Francis Bacon