



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA, SETTORE MATERIALI

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

TESI DI LAUREA

# FILM NANOSTRUTTURATI DI OSSIDI DI METALLI DI TRANSIZIONE PER SENSORI OTTICI DI GAS

*Relatore:* Prof. ALESSANDRO MARTUCCI

*Correlatore:* Ing. ENRICO DELLA GASPERA

*Laureando:* PREVIATELLO MICHELE

A.A. 2010/2011



*Ai miei genitori...*



# Indice

<b>INTRODUZIONE</b> .....	<b>1</b>
Scopo della tesi.....	2

## CAPITOLO 1

<b>SENSORI DI GAS</b> .....	<b>3</b>
1.1 Introduzione.....	3
1.2 Aspetti generali .....	4
1.3 Dinamica di funzionamento del sensore.....	7
1.4 I sensori ottici .....	9
1.4.1 Modellizzazione di un sensore .....	9
1.4.2 Sensori ottici basati su variazioni di assorbanza.....	10
1.4.3 Assorbimento superficiale di ossigeno .....	12
1.4.4 Reazione con il gas adsorbito.....	13
1.4.5 Sensibilità dei sensori .....	16
1.4.6 Selettività di un sensore.....	17
1.4.7 Rilevazione dei gas H <sub>2</sub> , CO e NO <sub>x</sub> .....	18
1.5 Sensori ottici SPR .....	20
1.6 Sensori per VOC .....	21

## CAPITOLO 2

<b>SINTESI COLLOIDALI DI METALLI E OSSIDI E SINTESI SOL-GEL.</b> .....	<b>27</b>
2.1 Introduzione.....	27
2.2 Sintesi di nanoparticelle metalliche .....	29
2.2.1 Influenza dell'agente riducente .....	31
2.2.2 Influenza del polimero stabilizzatore .....	31
2.2.3 Altri fattori .....	32

<b>2.3 Sintesi colloidali di ossidi metallici .....</b>	<b>32</b>
2.3.1 La sintesi sol gel .....	32
2.3.2 Sintesi mediante idrolisi forzata .....	35
2.3.3 Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni .....	36
<b>2.4 Tecniche di deposizione.....</b>	<b>37</b>
2.4.1 Il dip-coating .....	38
2.4.2 Spin-coating .....	39
<b>2.5 Il self-assembly.....</b>	<b>42</b>

## **CAPITOLO 3**

<b>NICHEL.....</b>	<b>47</b>
<b>3.1 Introduzione .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2 Sintesi di Nichel.....</b>	<b>48</b>
<b>3.3 Tentativi di ossidazione delle nanoparticelle di nichel .....</b>	<b>54</b>
<b>3.4 Reazioni di scambio cationico.....</b>	<b>64</b>
<b>3.5 Produzione di ossido di Nichel da oleato di Nichel .....</b>	<b>65</b>
3.5.1 Sintesi oleato di Nichel .....	65
3.5.2 I tentativi di ossidazione .....	66
<b>3.6 Conclusioni.....</b>	<b>70</b>

## **CAPITOLO 4**

<b>TUNGSTENO .....</b>	<b>75</b>
<b>4.1 Introduzione .....</b>	<b>75</b>
<b>4.2 Sintesi di film di triossido di tungsteno .....</b>	<b>76</b>
<b>4.3 Caratterizzazione morfologica.....</b>	<b>78</b>
<b>4.4 Caratterizzazione ottica.....</b>	<b>83</b>
4.4.1 Assorbimento ottico .....	83
4.4.2 Ellissometria .....	84
4.4.3 Band gap.....	86
<b>4.5 WO<sub>3</sub> e Oro.....</b>	<b>90</b>
4.5.1 Sintesi di Oro .....	90
4.5.2 Caratterizzazione ottica .....	92
4.5.3 Caratterizzazione morfologica .....	93

4.5.4 SEM.....	96
<b>4.6 Platino .....</b>	<b>98</b>

## **CAPITOLO 5**

<b>GAS SENSING .....</b>	<b>105</b>
--------------------------	------------

5.1 Introduzione.....	105
-----------------------	-----

5.2 Il sistema sperimentale .....	107
-----------------------------------	-----

5.3 Prove sperimentali.....	108
-----------------------------	-----

5.3.1 SCAN .....	109
------------------	-----

5.3.2 STEP .....	111
------------------	-----

<b>RINGRAZIAMENTI .....</b>	<b>123</b>
-----------------------------	------------





# Introduzione

Lo sviluppo tecnologico e industriale hanno portato a diversi benefici a livello socio ed economico dell'umanità, ma ha anche portato con sé un'enorme ombra che è rappresentata dall'inquinamento ambientale.

Tale inquinamento non è solamente frutto dell'attività industriale in sé ma deriva soprattutto dalla necessità di energia che viene spesa per l'utilizzo dei macchinari presenti nei vari impianti. L'energia prodotta ha origine dai combustibili fossili che sono relativamente economici (rispetto alle fonti rinnovabili oggi in uso) ma regalano all'ambiente diversi agenti tossici che sono anche responsabili di fenomeni di surriscaldamento del pianeta (gas-serra).

Questo trend di autodistruzione sembra essere inesorabile. Sono, però, in atto alcuni tentativi di limitare il fenomeno e garantire anche alle generazioni future di vivere in un ecosistema sostenibile (o quasi). Diversi sono i protocolli ambientali firmati da diversi stati (un esempio è Kyoto su tutti), ma sembrano essere inefficaci fintanto che alcune potenze economiche (ma soprattutto industriali) non firmano questi accordi internazionali o non cercano di attuarli con la legislazione nazionale.

Affinché la situazione a livello mondiale migliori, serve un adeguato e costante monitoraggio dei vari agenti inquinanti: CO, NO, H<sub>2</sub>, CFC. Oggi, questo controllo è affidato a stazioni di monitoraggio a UV o IR che sono sistemi che vanno ad analizzare la composizione chimica dell'aria e risultano essere molto ingombranti nonché dispendiosi anche a livello energetico. Una buona alternativa potrebbe essere proprio l'utilizzo di sensori a base di ossidi metallici sottoforma di nanoparticelle, che garantiscono dimensioni inferiori, minori consumi energetici che ne potrebbero facilitare la diffusione capillare nel territorio. Se collegati anche a sistemi di tipo elettronico, si possono realizzare anche dei piccoli circuiti e dispositivi in grado di essere collegati a sistemi d'allarme per i gas più pericolosi per la salute umana.

Gli sviluppi in merito sono orientati a migliorare la selettività sensoriale, all'allungamento della vita degli stessi sensori, ma anche al riconoscimento della singola specie gassosa.

## **Scopo della tesi**

L'obiettivo di questa tesi è quello di realizzare dei sensori che sfruttino il fenomeno della risonanza plasmonica superficiale localizzata (L-SPR). Sono strutture in grado di concentrare il campo magnetico localmente e di interagire con l'ambiente esterno, fornendo una variazione di segnale.

In questa tesi saranno sviluppati due filoni di ricerca. Il primo è orientato alla sintesi dell'ossido di nichel, il secondo tratterà l'ossido di tungsteno.

Molto importante è il ruolo ricoperto dalle nanoparticelle di oro, in quanto possiedono un picco plasmonico proprio all'interno della radiazione visibile, che consentiranno una caratterizzazione funzionale più fine.

Il lavoro qui riportato sarà sviluppato come segue:

- Studio sulla sintesi dei materiali da analizzare;
- Caratterizzazione dei prodotti di sintesi;
- Studio funzionale dei film prodotti.

# Capitolo 1

## Sensori di gas

<b>1.1</b>	<b>Introduzione</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2</b>	<b>Aspetti generali</b> .....	<b>4</b>
<b>1.3</b>	<b>Dinamica di funzionamento del sensore</b> .....	<b>7</b>
<b>1.4</b>	<b>I sensori ottici</b> .....	<b>9</b>
1.4.1	Modellizzazione di un sensore .....	9
1.4.2	Sensori ottici basati su variazioni di assorbanza.....	10
1.4.3	Assorbimento superficiale di ossigeno .....	12
1.4.4	Reazione con il gas adsorbito.....	13
1.4.5	Sensibilità dei sensori .....	16
1.4.6	Selettività di un sensore.....	17
1.4.7	Rilevazione dei gas H <sub>2</sub> , CO e NO <sub>x</sub> .....	18
<b>1.5</b>	<b>Sensori ottici SPR</b> .....	<b>20</b>
<b>1.6</b>	<b>Sensori per VOC</b> .....	<b>21</b>

### 1.1 Introduzione

Il corpo umano è dotato di vari sensori, l'uomo infatti, è in grado di riconoscere molti odori, ma è incapace di determinare la concentrazione degli stessi. Lo sviluppo tecnologico e industriale hanno comportato diversi e seri problemi ambientali, a causa del loro rilascio in atmosfera di molti agenti chimici inquinanti,

come possono essere ad esempio  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ , VOC (composto organici volatili) fluorocarburi; ma anche lo stile di vita dell'uomo contribuisce ad aggravare la situazione. Al fine di prevenire e minimizzare gli effetti dell'inquinamento è necessario ricorrere a sistemi che siano in grado di percepire in maniera precisa sia la presenza, sia la quantità di agente inquinante.

I metodi di determinazione sono diversi. Si può ricorrere all'utilizzo di spettroscopia ottica o a gas cromatografi o spettrometria di massa. Gli strumenti sopra riportati garantiscono un'analisi precisa ma sono spesso voluminosi e soprattutto costosi. I sensori che si vogliono sviluppare anche in questa sede sono piccoli, economici e soprattutto di facile utilizzo.

## 1.2 Aspetti generali

Un sensore è un dispositivo "multistrato". Dall'interazione tra sostanza da analizzare e superficie, riusciamo ad ottenere, mediante un settore trasduttivo che converte la variazione chimico-fisica superficiale, in un segnale elettrico oppure ottico.

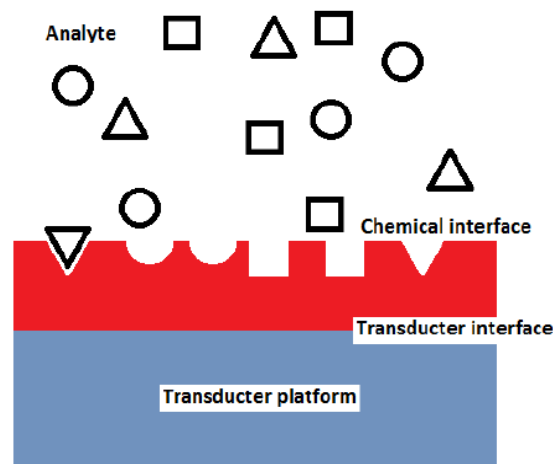


Fig. 1.1 – Schema di un sensore

I primi sensori sviluppati, secondo questo modello, sono stati quelli di tipo resistivo. Sono sistemi che registrano una variazione di conducibilità elettrica quando l'analita entra a contatto con la superficie del sensore. I primissimi ad essere sviluppati sono stati quelli a base di ossidi di metalli ( $\text{ZnO}$  e  $\text{SnO}_2$ ) e su questa base sono nati tutti i successivi sviluppi, al fine di migliorare le performance di tali strumenti. Sono stati studiati altri ossidi di metalli per vedere se garantivano migliori risultati e sono stati oggetto di particolari attenzioni

sistemi binari con metalli nobili (oro e platino soprattutto) e ossidi non stechiometrici.

Lo sviluppo non ha solo riguardato la composizione chimica del sensore, ma anche si è cercato di miniaturizzare il sistema e in tal senso lo sviluppo delle nanotecnologie garantiscono ampie prospettive.

Questi sopra riportati sono gli obiettivi per il futuro senza, però, perdere di vista quelle che devono essere le caratteristiche di base di un sensore chimico che sono ben sintetizzate da Stetter e Penrose [1]:

- la presenza di uno strato sensibile che sia in grado di interagire con l'ambiente;
- lo strato reattivo deve variare una o più proprietà chimico-fisiche;
- tempi immediati di risposta;
- dimensioni ridotte;
- costi contenuti nella realizzazione e nel funzionamento.

I sensori devono, però, possedere anche altre caratteristiche:

- essere selettivi (riconoscere una specie all'interno di una miscela);
- garantire la riproducibilità di una misura nel tempo;
- buone caratteristiche meccaniche.

L'aspetto fondamentale è l'interazione tra la superficie e l'ambiente. Proprio classificando quest'aspetto, possiamo andare a distinguere le diverse tipologie di sensori. Vediamo i diversi meccanismi di rilevamento:

Assorbimento	$A_{gas} + S_{Sup} \rightarrow AS_{Sup}$
Acido - Base	$HA + KOH \rightarrow H_2O + K^+ + A^-$
Precipitazione	$Ag_{acq}^+ + NaCl_{acq} \rightarrow AgCl_s + Na_{acq}^+$
Scambio ionico	$H_{acq}^+ + Na_{sup}^+ \leftrightarrow H_{sup}^+ + Na_{acq}^+$
Ossidoriduzione	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$

*Tabella 1 – Esempi di possibili reazioni all'interfaccia di un sensore chimico*

Sulla base di questa tabella possiamo andare a suddividere le varie tipologie di sensori oggi esistenti:

- **Sensori Piezoelettrici:** andando ad applicare un potenziale elettrico ad un cristallo piezoelettrico, si genera un'onda acustica. Questo cristallo, di quarzo solitamente, è rivestito di un film sensibile al gas da rivelare. L'assorbimento superficiale del gas comporta una variazione della massa (in aumento) che porta ad avere una diminuzione della frequenza di risonanza e questa variazione è rilevabile con apposita strumentazione;
- **Polimeri conduttori:** alcuni polimeri sono in grado di condurre l'elettricità e l'adsorbimento di gas può causare una variazione della resistività. Sono però sistemi molto sensibili all'umidità e alla temperatura [2];
- **Sensori calorimetrici:** è composto di due termometri di cui uno rivestito di un catalizzatore sul quale avviene la reazione di ossidazione del gas combustibile e la differenza di temperatura, rilevata tra i due termometri, indica il calore prodotto e di conseguenza la quantità di gas presente;
- **Sensori elettrochimici:** sono quei dispositivi che consentono di effettuare misure di conduttività, differenza di potenziale e/o amperometriche. Lo strumento completo è composto di due elettrodi e l'elettrolita che è allo stato solido (preferibile per la sua resistenza alle alte temperature) o liquido. I sensori amperometrici consentono di determinare la concentrazione dell'analita ricorrendo alla legge di Faraday e alla legge del trasporto di massa, quelli potenziometrici lavorano con la legge di Nernst all'equilibrio [1];
- **Sensori ottici:** si basano sulla variazione di proprietà ottiche come assorbimento o emissione. I primi sviluppati sono quelli con le fibre ottiche che danno vita a sensori intrinseci se il film è rivestito lungo la lunghezza della fibra, mentre sono estrinseci se la superficie attiva è posta sull'estremità della fibra. Si possono fare misure dirette (variazione di assorbimento o trasmittanza) o indirette, dove variano le proprietà ottiche. Sono di dimensioni relativamente piccole, economici e insensibili alle interferenze elettroniche.

In questa sede si vogliono sintetizzare e caratterizzare sensori ottici a base di ossidi di metalli di transizione con metalli nobili. Saranno depositate dei film sottili su quarzo e si vedranno variazioni di assorbanza, quando il gas viene adsorbito sulla superficie del sensore.

### 1.3 Dinamica di funzionamento del sensore

Il meccanismo di funzionamento di rilevamento del gas da parte del sensore viene ben descritto con due eventi principali: risposta (quando si verifica il passaggio da aria a gas) e recupero (il processo inverso).

Gli eventi principali sono due, ma la descrizione completa del fenomeno prevede tre processi ben distinguibili:

- Adsorbimento del gas sul sensore;
- Reazione sulla superficie del materiale attivo;
- Deadsorbimento del gas e degli eventuali prodotti di reazione.

Lundström fornisce una formulazione della dinamica di un detector, nell'ipotesi che la risposta e il recupero possano essere descritti con lo schema sotto riportato:

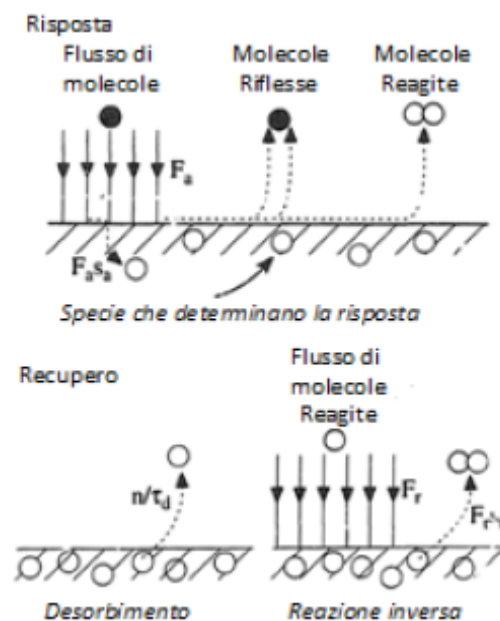


Fig. 1.2 – Schema dinamico del sensore

Servono alcune ipotesi a contorno per descrivere correttamente il fenomeno e darne una descrizione matematica. La prima è che la risposta non può essere più rapida dei fenomeni che consentono l'individuazione della specie. Tali fenomeni sono essenzialmente adsorbimento, deadsorbimento, reazioni chimiche all'interfaccia. E' però importante riscontrare che questi fenomeni sono descritti da cinetiche del primo ordine. La risposta dinamica (da aria a gas) viene così matematicamente espressa:

$$\theta' = \frac{\tau_r}{\tau_f + \tau_r} \cdot \left\{ 1 + \exp \left[ \left( \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_f} \right) \cdot t \right] \right\} \quad (1.1)$$

dove  $\theta'$  è il rapporto di occupazione dei siti attivi per la reazione di rilevamento del gas,  $\tau_f$  e  $\tau_r$  sono costanti temporali che descrivono le reazioni di adsorbimento e deadsorbimento nel meccanismo di rilevamento.

La risposta dinamica del processo inverso è così descritta:

$$\theta'' = \frac{\tau_r}{\tau_f + \tau_r} \cdot \exp \left( -\frac{1}{\tau_r} \right) \quad (1.2)$$

Se andassimo a derivare le equazioni precedenti per  $t=0$ , otterremo il tasso di variazione iniziale del segnale del sensore nei singoli passaggi:

$$\left( \frac{d\theta'}{dt} \right)_0 = \frac{1}{\tau_f} \quad (1.3)$$

e

$$\left( \frac{d\theta''}{dt} \right)_0 = \frac{1}{\tau_f + \tau_r} \quad (1.4)$$

Per i processi del primo ordine, il recupero è più veloce della risposta. In termini di sensibilità, una risposta rapida richiede che  $\tau_r$  sia più grande di  $\tau_f$ , e ciò implica che elevate sensibilità comportino riprese più lente [3]. Si arriva a stesse conclusioni se le cinetiche che descrivono le fasi di adsorbimento e deadsorbimento fossero del secondo ordine. Un esempio pratico è riportato nell'immagine sottostante.



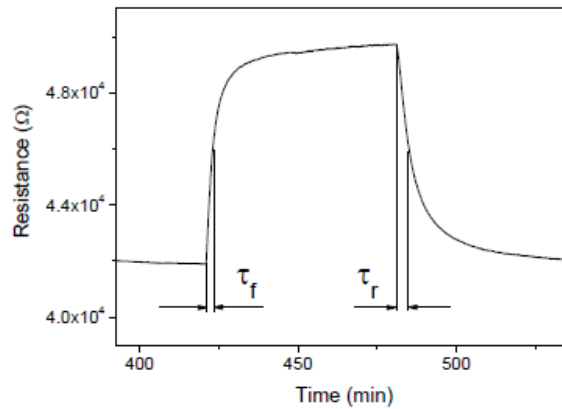


Fig. 1.3 – Risposta e recupero di un film sol-gel di silice contenente nanoparticelle di NiO esposte a CO. Sono indicati gli intervalli di tempo per il raggiungimento del 60% del livello di saturazione

Per comprendere bene la complessità del fenomeno servono specifiche analisi per caratterizzare i singoli processi. In letteratura non si trova una trattazione univoca. Il più delle volte ogni materiale sensibile è caratterizzato da un'unica struttura, microstruttura e natura morfologica, che possono dare meccanismi di reazione differenti e che rendono molto difficile effettuare delle valutazioni comparative.

Per tal motivo, quando sarà trattata la caratterizzazione funzionale, nei capitoli successivi, saranno fornite assunzioni indirette nei meccanismi di rilevamento.

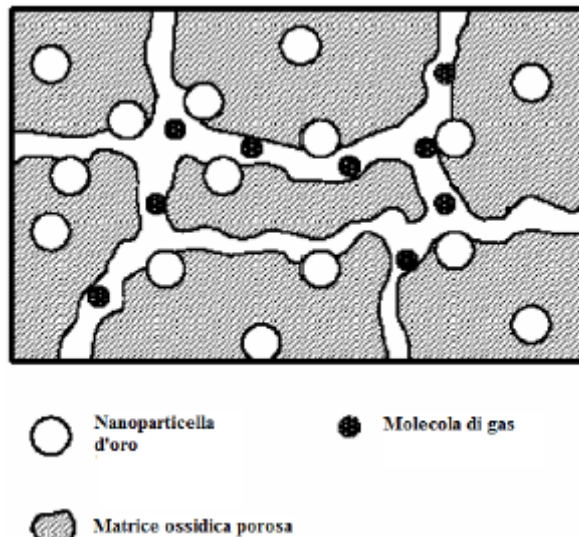
## 1.4 I sensori ottici

### 1.4.1 Modellizzazione di un sensore

Nei sensori ottici l'elemento attivo è composto di un supporto (o substrato) su cui viene depositato un indicatore. I substrati storicamente usati sono quarzo, silicio, ma anche polimeri (che sono stati abbandonati a causa della loro instabilità termica, al pericolo che il reticolo di base interagisca con i droganti, ma anche la possibile presenza di iniziatori di catena, solventi, monomeri e altre impurezze interne potessero interagire disturbando il segnale e possibili reazioni con l'ambiente [4-5]).

I vetri sono molto più stabili termicamente e chimicamente, ma la caratteristica fondamentale è che risultano otticamente trasparenti nel campo del visibile e del vicino-IR.

Su questo substrato di quarzo viene depositato un film nanocomposito di nanoparticelle di ossido di metallo di transizione e metallo nobile che formano un film poroso (simile a quello in figura), la cui superficie specifica elevata garantisce un'amplificazione del segnale nella rilevazione del gas.



*Fig. 1.4 – Modellizzazione del sensore*

Ovviamente è necessaria una buona dispersione delle particelle funzionali, così da ottimizzare il processo di rilevazione.

Un secondo aspetto importante è lo spessore. Se spessori maggiori consentono di aumentare gli elementi sensibili (migliorando questo aspetto), d'altro canto causa un ritardo di penetrazione del gas all'interno, rischiando di compromettere il dispositivo. Serve, quindi, trovare una giusta via di mezzo che consenta di massimizzare i due aspetti.

I primi sensori ottici sono stati utilizzati nella determinazione di gas esplosivi come ad esempio  $H_2$ ,  $CH_4$ , in impianti energetici e nello sviluppo di sistemi di rilevazione remoti. Garantivano buone proprietà di resistenza elettromagnetica e al fuoco e consentivano la rilevazione multi-gas.

#### **1.4.2 Sensori ottici basati su variazioni di assorbanza**

I sensori ottici possono essere classificati essenzialmente in due tipi: quelli basati sulla luminescenza (fotoluminescenza (PL) o chemiluminescenza (CL)) o quelli basati sull'assorbimento (assorbanza, trasmittanza, riflettanza o indice di rifrazione).

A parte troviamo quelli basati sulla risonanza plasmonica superficiale (SPR), in cui si verifica la variazione di frequenza di oscillazione degli elettroni superficiali.

I sensori che sfruttano il principio dell'assorbanza funzionano in trasmittanza o in riflettanza. Il meccanismo è relativamente semplice: a monte abbiamo una fonte di luce a lunghezza d'onda prefissata che emette una radiazione che passa attraverso il sensore e a valle viene posizionato un rilevatore, come avviene in ogni normalissima fibra ottica. Se è presente una variazione di segnale significa c'è un gas si è depositato sullo strato attivo.

Questa tipologia di sistemi è particolarmente adatta per compiere misurazioni in linea, con la successione di più apparecchi, in maniera tale da misurare in punti diversi dello spazio la presenza dello stesso gas o la presenza di altre specie chimiche.

Spesso, per compiere misurazioni più precise e selettive, serve portare il dispositivo a temperature elevate. Per questo serve posizionare all'interno del dispositivo anche degli elementi riscaldanti. Spesso, a tale scopo, si ricorre all'utilizzo di resistenze di materiale ceramico (SiC su tutti) che non devono dare alterazioni del segnale né corrodere il dispositivo.

L'immagine sotto riportata evidenzia le diverse modalità di costruzione del dispositivo in modalità trasmissione (a sinistra) e riflessione (destra).

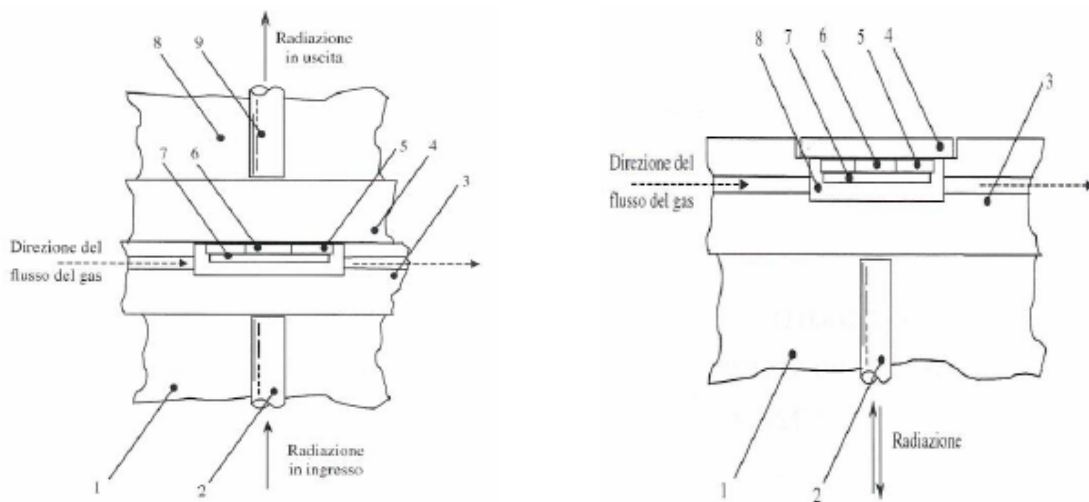
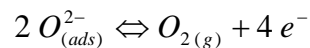
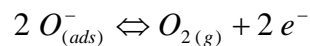
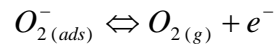


Fig. 1.5 – A sinistra sistema a trasmissione. 1: supporto; 2: fibra ottica d'ingresso; 3-4: supporto trasparente alla radiazione; 5: elemento riscaldante; 6: finestra per la radiazione; 7: sensore; 8: altro supporto, 9: fibra ottica d'uscita. A destra sistema a riflessione. 1: supporto; 2: fibra ottica; 3: supporto trasparente alla radiazione; 4: specchio riflettente; 5: elemento riscaldante; 6: finestra per la radiazione; 7: sensore; 8: camera di prova.

### 1.4.3 Assorbimento superficiale di ossigeno

L'adsorbimento superficiale di ossigeno si verifica ogni volta che il sensore viene esposto all'aria. Il film oggetto di studio è di ossido, su questa superficie avvengono alcune reazioni che sono sotto riportate:



Si ha quindi un acquisto di elettroni da parte dell'ossigeno dalla banda di conduzione. Si forma una carica superficiale che ne induce una opposta nel bulk con la relativa formazione di un campo elettrico. Si deve, perciò, considerare un contributo elettrostatico all'energia che provoca la curvatura delle bande [6].

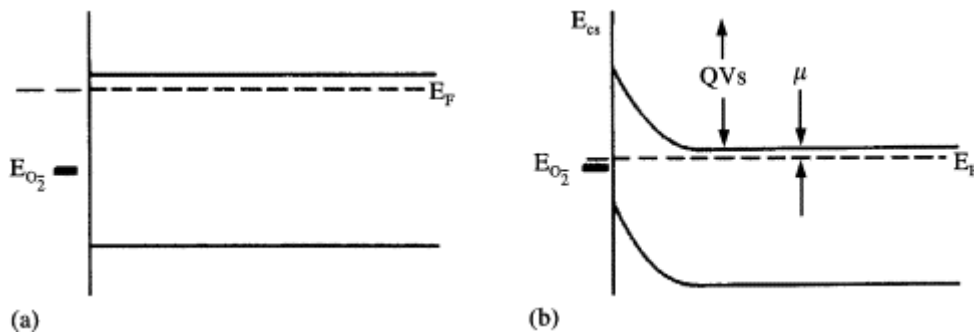


Fig. 1.6 – Piegamento delle bande energetiche causate dall'adsorbimento di ossigeno

Superato un determinato valore di soglia di adsorbimento di ossigeno, il livello energetico dello strato superficiale è pari al livello di Fermi.

Si forma quindi uno strato chiamato "depletion layer". Questo layer (nella figura successiva) induce una barriera energetica ( $eV_s$ ) tra le particelle detta barriera di Schottky.

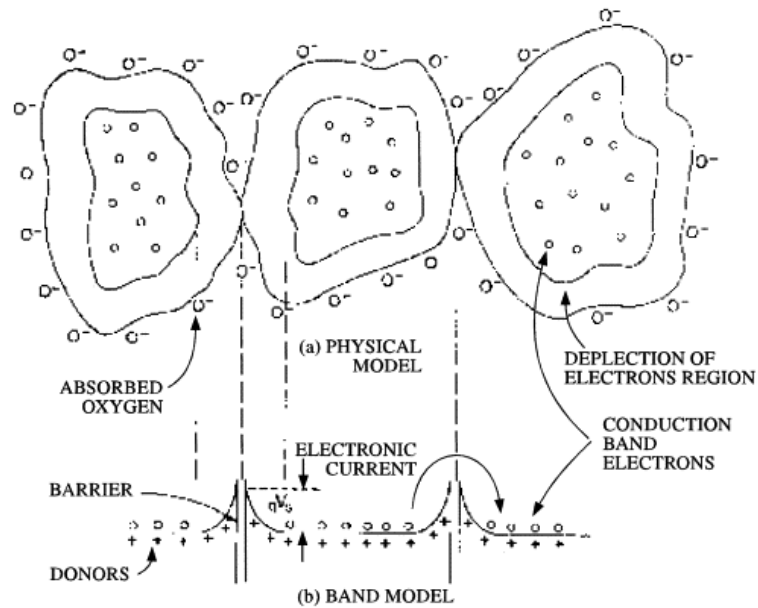


Fig. 1.7 - (a) struttura policristallina della superficie del sensore; (b) modello delle bande corrispondente alla struttura sovrastante [6].

Questa è in grado di variare la conduttanza  $G$  in funzione del tipo di semiconduttore:

$$G = G_0 \cdot \exp\left[-\frac{eV_s}{k_b T}\right] \quad (1.5)$$

Con  $G_0$  si intende la conduttanza massiva,  $V_s$  è il potenziale superficiale e  $k_b$  è la costante di Boltzmann.

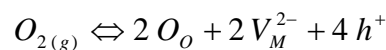
Serve una distinzione tra i semiconduttori di tipo n e p. Nei primi, ad esempio  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , la molecola di ossigeno cattura alcuni elettroni dell'ossido variando il numero di portatori di carica in banda di conduzione sviluppando barriere di potenziale con aumento della resistenza del materiale. Nei secondi, un caso è  $\text{NiO}$ , dove abbiamo il fenomeno di conduzione grazie alla presenza di lacune, verifichiamo un aumento di conduttanza.

#### 1.4.4 Reazione con il gas adsorbito

Consideriamo un semiconduttore di tipo n, dove gli ioni sono negativamente caricati. La resistenza del dispositivo è alta e se nell'ambiente da analizzare viene introdotto un gas riducente ( $\text{CO}$  o  $\text{H}_2$ ) questo viene adsorbito e reagisce causando

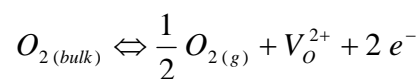
un abbassamento delle barriere di potenziale presenti dando, come prodotti di reazione, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, consumando l'ossigeno sul sensore. Durante l'ossidazione del gas sia ha una diminuzione della densità di carica dell'ossido che si riflette in una diminuzione dell'assorbimento del film.

Si viene a instaurare un equilibrio dinamico tra la velocità di deadsorbimento di ossigeno (causato dalla reazione con il gas riducente) e la velocità di adsorbimento dell'ossigeno dell'aria. Questo equilibrio ne genera un altro tra gas riducente entrante e prodotto ossidato uscente. Valutando nello specifico il processo:



Dove con h<sup>+</sup> si intende una lacuna elettronica e O<sub>o</sub> un atomi di ossigeno nella sua posizione reticolare, come prevede la notazione di Kröger-Vink.

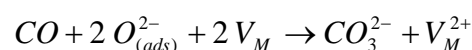
Esiste, però, un secondo meccanismo di reazione che prevede il chemiadsorbimento dell'O<sub>2</sub> che si attiva spontaneamente a più alte temperature (oltre i 400°C), che potrebbe causare vacanze positive di ossigeno secondo la seguente reazione:



Sono due processi opposti termodinamicamente, visto che si verificano a temperature diverse. Il fenomeno a bassa temperatura è caratterizzato da una diminuzione di entalpia e di entropia del sistema, mentre quello ad alta temperatura porta alla formazione di vacanze reticolari che hanno come conseguenza l'aumento di entalpia ed entropia.

Ovviamente dal punto di vista termodinamico, la reazione di assorbimento dell'ossigeno è favorita a basse temperature, mentre il rilascio di ossigeno avviene a temperature alte. Così viene rispettata la legge di Gibbs:  $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$ .

Nella seconda fase abbiamo la reazione chimica e questo causa uno sbilanciamento della densità di carica del sistema. Questo fenomeno è rilevabile perché si verifica una variazione delle proprietà elettriche e ottiche del sensore. Si vengono a formare specie intermedie come ad esempio nella reazione:



La variazione della trasmittanza è dovuta alla diminuzione di cariche positive associate alla vacanza dell'ossido, ma ciò porterebbe alla creazione di difetti reticolari di punto che inciderebbe negativamente sulla sensibilità del dispositivo, poiché questa variazione non è provocata dalla presenza del gas. Queste brevi considerazioni mostrano come sia importante la temperatura di utilizzo del sensore e sull'efficacia dello stesso. E', quindi, molto importante in fase di progettazione determinare le condizioni migliori di uso del dispositivo.

La reazione sopra riportata mostra la formazione di  $\text{CO}_3^{2-}$ , ma in realtà la forma è esemplificativa perché la struttura più corretta è  $(\text{CO}\cdot\text{O})^{\delta+}$  sugli ossidi semiconduttori di tipo n, mentre in quelli di tipo p  $(\text{CO}\cdot\text{O}_2)^{\delta-}$ . Susseguentemente alla formazione di questi complessi di transizione, viene rilasciata la molecola di  $\text{CO}_2$ .

Gli ossidi metallici hanno una struttura policristallina e la resistenza elettrica è dovuta alla barriera energetica presente a bordo grano che ostacola il libero cammino degli elettroni, inoltre atmosfere ricche di ossigeno possono formare ulteriori ostacoli per gli elettroni. Le cariche in più presenti a livello superficiale fanno sì che il livello della barriera di potenziale risulti modificata con l'interazione con il gas. Una variazione della densità di ioni negativi di ossigeno causa, quindi, una variazione nella conduttività dei film sottili.

Un meccanismo diverso è quello rappresentato dalle strutture monocristalline (consideriamo solo semiconduttori di tipo p), dove la conduttività elettrica è correlata alla movimentazione delle lacune, la cui reazione di ossidoriduzione è:



La densità di portatori di carica liberi è regolata dall'effetto ossidante o riducente del gas adsorbito sulla superficie del sensore, l'adsorbimento di ossigeno, invece, provoca una diminuzione degli elettroni posizionati nella banda di valenza per la formazione di specie ioniche quali  $\text{O}^-$  e  $\text{O}_2^-$  che consentono di aumentare la conduttività elettrica. Poniamo il caso che ci sia un gas riducente che viene adsorbito sulla superficie (esempio CO), gli elettroni compiono il movimento inverso e tornano in conduzione; per i semiconduttori di tipo p verifichiamo, quindi, un calo della conduttività; per i semiconduttori n vale tutto il processo opposto [7].

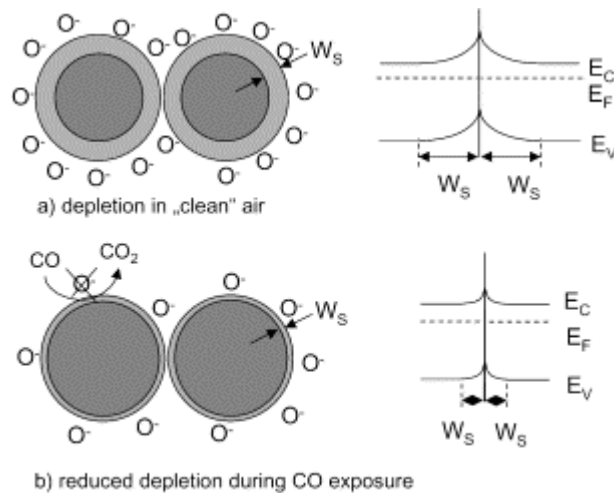


Fig. 1.8 – (a) modello di conduzioni in aria e in seguito all'esposizione di CO (b), per semiconduttori n (considerando la lunghezza di Debye molto minore della dimensione del grano).  $E_V$ : livello energetico della banda di valenza,  $E_C$ : quello della banda di conduzione,  $E_F$ : quello di Fermi;  $W_s$ : spessore layer.

#### 1.4.5 Sensibilità dei sensori

Per sensibilità di un sensore si intende la minima concentrazione di gas in grado di provocare un'alterazione che può essere rilevata dal segnale in uscita. Se la concentrazione del gas da rilevare fosse ancor minore, la variazione della proprietà sarebbe troppo piccola e si rischierebbe di confonderla con il rumore di fondo del dispositivo. Elevate sensibilità sono essenziali per rilevare la presenza di gas nocivi nell'atmosfera, al fine di prevenire situazioni critiche per la salute. Molto semplicemente per aumentare la sensibilità di questi strumenti è sufficiente promuovere la formazione di porosità a bordo grano o diminuire la dimensione dei grani stessi, in quanto aumenta la superficie utile.

Per i sensori che si basano su ossidi metallici, l'aspetto fondamentale che ci consente di percepire la presenza di un analita è la variazione di resistenza:

$$R_s = K \cdot C_s^{-\alpha} \quad (1.6)$$

Dove  $C_s$  è la concentrazione del gas da monitorare,  $K$  è il coefficiente di sensibilità,  $\alpha$  è un parametro esponenziale tra 0 e 1 che è ancora oggetto di studio, ma sembra dipendere da temperatura, tipo gas, stechiometria [8], ma anche da dimensione dei grani, porosità, morfologia [9].



Quello che, per semplicità, conviene fare è da considerare la resistività come una variabile. Dunque è possibile scrivere:

$$S_G = \frac{R_A}{R_S} \quad (1.7)$$

Dove con  $R_A$  si intende la resistenza del sensore in aria e  $R_S$  la resistenza del sensore con la presenza del gas. Questo rapporto vale per i semiconduttori di tipo n, mentre per quelli di tipo p vale l'inverso.

Per avere una maggiore sensibilità, conviene, quindi, scegliere una temperatura di lavoro ottimale, sintetizzare materiali con elevatissima area superficiale e introdurre additivi che riducano la barriera di Schottky.

#### **1.4.6 Selettività di un sensore**

Un altro problema importante per il funzionamento dei sensori è la selettività. Spesso accade che le proprietà chimico-fisiche dei sensori varino non solo in funzione della presenza o meno del gas, ma anche della natura stessa del gas. Le molecole che hanno un comportamento chimico-fisico simile entrano in competizione negli stessi siti localizzati che si trovano sulla superficie del semiconduttore [10].

Per ottenere elevata selettività, si può:

- **Agire sulla temperatura di lavoro:** è possibile che questa caratteristica cresca con l'aumentare della temperatura, purché non si vengano a verificare delle modifiche strutturali nel film (inferiore porosità, crescita della grana cristallina, ecc.), oppure la variazione termica può sensibilizzare lo strumento ad un gas piuttosto che ad un altro;
- **Costruire i "nasi elettronici":** sono sensori multistrato che permettono di distinguere un singolo gas all'interno di una miscela. L'idea è quella di combinare i segnali provenienti da diversi sensori. Sono apparecchiature molto costose;
- **Incorporare in uno stesso layer più catalizzatori:** tali catalizzatori, in opportune concentrazioni, sono in grado di convertire selettivamente i gas interferenti limitando o eliminando del tutto la loro competizione sulla superficie sensibile. E' stato riscontrato che film di nanoparticelle di NiO con Au sono maggiormente efficienti nella rilevazione di CO e H<sub>2</sub> [11-12].

Sembra che si venga ad instaurare una sinergia che porta all'individuazione di una lunghezza d'onda in cui risulta massimizzata l'interazione tra strato sensibile e CO rispetto all' $H_2$ , e una seconda lunghezza d'onda in cui avviene l'esatto opposto, quindi posso rilevare selettivamente uno dei due gas operando con una radiazione opportuna.

- **Introduzione di un filtro:** tra l'atmosfera e il sensore così da compiere una prima selezione. Ciò può avvenire sia fisicamente sia chimicamente. Nel primo caso si usa una membrana porosa, nel secondo si usa una miscela gassosa che va a reagire con una determinata sostanza così da toglierla.

#### ***1.4.7 Rilevazione dei gas $H_2$ , CO e $NO_x$***

Per questo lavoro di tesi, le prove funzionali sono state compiute con  $H_2$ , CO e  $NO_x$ . Questa scelta è fatta perché mostrano un meccanismo di reazione leggermente diverso. I primi due sono gas riducenti e danno come prodotti di reazione acqua e anidride carbonica. L'ultimo è un gas ossidante

Della particolarità del sistema NiO-Au con la presenza di CO e  $H_2$  si è già parlato in precedenza e nello specifico mostrano una generale variazione dell'assorbimento ottico in tutta la regione dello spettro visibile, con un minimo e un massimo nella regione in cui si ha la risonanza plasmonica dell'oro (550-600 nm).

Questo comportamento è il principio di base per la selettività e sensibilità dei sensori nano strutturati realizzati per la stesura di questa tesi.

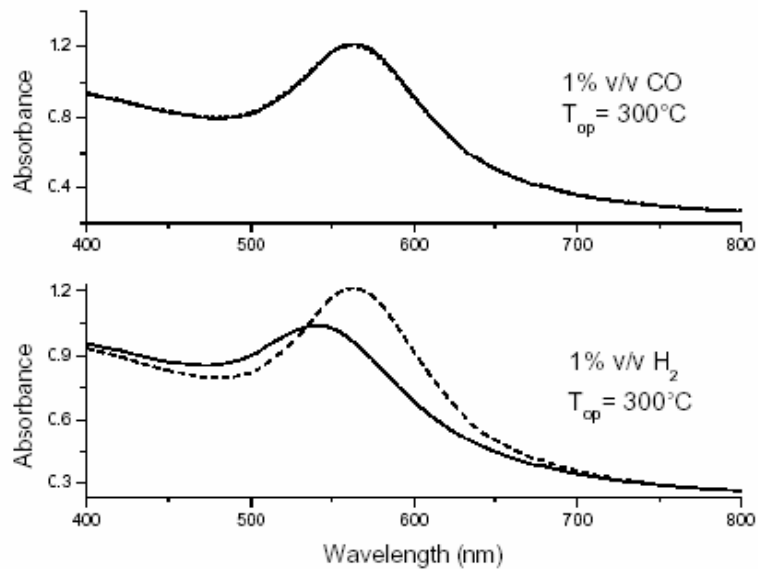


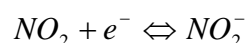
Fig. 1.10 – Spettri di assorbimento UV-VIS a 300°C in aria (linea tratteggiata) e dopo l'esposizione contenente 1% in volume di CO e H<sub>2</sub> (linea continua), in relazione al nanocomposito costituito da 70% di silice e 30% NiO con rapporto tra nichel e oro pari a 5.

I campioni che sono soggetti ad atmosfera di aria e H<sub>2</sub>, presentano un massimo della variazione di assorbimento ottico a lunghezze diverse rispetto al CO, ma sempre all'interno della regione di risonanza plasmonica dell'oro. Inoltre l'idrogeno provoca uno spostamento della posizione del plasmone dell'oro.

Un secondo studio ha analizzato i tempi di risposta dei sensori a base di titanio. Qui si è osservato che il tempo di risposta di H<sub>2</sub> è di gran lunga inferiore rispetto al monossido di carbonio. Questo porta a pensare che siano diversi i meccanismi di reazione: se il CO interagisce solo superficialmente con il sensore, l'idrogeno reagisce negli strati più interni.

Il modello proposto nei paragrafi precedenti si adatta bene per il caso del monossido di carbonio, mentre per il caso dell'idrogeno esistono modelli alternativi che descrivono la scissione della molecola di H<sub>2</sub> in due ioni di H<sup>+</sup> che penetrano agevolmente nel film e formando complessi come idruri metallici. Le ipotesi sono confermate dallo spostamento del picco plasmonico, infatti, la lunghezza d'onda del picco dipende dalle proprietà ottiche ed elettriche del mezzo.

Il biossido di azoto è facilmente rilevabile con il WO<sub>3</sub>. In letteratura sono riportati diversi articoli. L'assorbimento superficiale di tale gas, in realtà, è una reazione di chemio adsorbimento reversibile:



La struttura che si forma è  $\text{ONO}^-$  che si dissocia interagendo con altre molecole in  $\text{NO}^-$  e  $\text{NO}^+$ . Anche in questo caso la temperatura operativa gioca un ruolo determinante nei tempi di risposta e di recupero del sensore riducendoli notevolmente [14].

## 1.5 Sensori ottici SPR

La sigla SPR sta per risonanza plasmonica superficiale ed è un fenomeno che avviene quando un'onda elettromagnetica (generalmente polarizzata) interagisce con la superficie del film metallico in condizioni di riflessione totale interna trasferendo l'energia agli atomi superficiali.

La rappresentazione schematica più utilizzata per la geometria SPR è quella elaborata da Kretschmann. E' costituita da un film metallico a contatto con un prisma di vetro. L'onda incidente passa attraverso il prisma e subisce una riflessione totale quando la radiazione arriva all'interfaccia tra il prisma e lo strato di metallo, originando un'onda evanescente che va ad attenuarsi esponenzialmente nella direzione perpendicolare all'interfaccia metallo-vetro e, se lo strato metallico è sufficientemente sottile, l'onda non è completamente nulla quando raggiunge l'interfaccia metallo-aria ed è in grado di interagire con gli elettroni della shell più esterna eccitando il plasmon superficiale [13]. I metalli generalmente usati che supportano i plasmoni superficiali sono i metalli nobili.

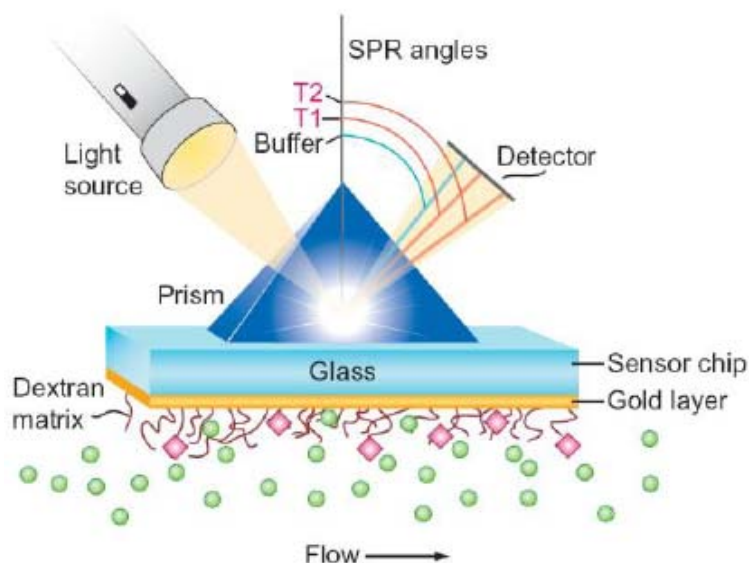


Fig. 1.11 – Configurazione Kretschmann con accoppiamento prisma. Variazione dell'intensità di luce rilevata in presenza di molecole di gas (sfere verdi) che interagiscono con siti attivi (rosa)

Con la descrizione sopra riportata possiamo definire la profondità di penetrazione  $d_e$  dell'onda evanescente come:

$$d_e = \frac{\lambda_i}{2\pi\sqrt{n_i^2 \sin^2 \theta_i - n_t^2}} \quad (1.8)$$

Dove  $\lambda_i$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $\theta_i$  è l'angolo di incidenza e  $n_i$  e  $n_t$  sono gli indici di rifrazione nei due mezzi. Se cambia l'indice di rifrazione del materiale a causa della presenza del gas, anche l'intensità dell'onda evanescente varia nelle sue proprietà di radiazione riflessa, intensità e polarizzazione. Molto importante è ricordare che l'indice di rifrazione è termosensibile.

La risonanza plasmonica viene sfruttata nel campo della sensoristica poiché essa dipende molto dalle caratteristiche dell'interfaccia e sono, quindi, molto sensibili alla presenza sulla superficie delle molecole. La variazione dell'indice di rifrazione viene, infatti, rilevata mediante lo spostamento della curva di risonanza.

Sfruttando tutto questo possiamo rendere un sensore molto selettivo e sensibile.

Per avere un dispositivo che sia in grado di rilevare anche altre specie gassose, serve sfruttare l'accoppiamento tra un semiconduttore e un metallo nobile. Qui entra in campo l'ambito progettuale del sensore al fine di renderlo il più possibile sensibile. Per far ciò serve concentrarsi su:

- Scegliere, per lo strato metallico, metalli che diano frequenza plasmonica nel visibile (Au, Ag)
- Lo spessore del metallo deve essere progettato in maniera tale da avere un minimo definito.

## 1.6 Sensori per VOC

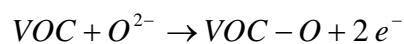
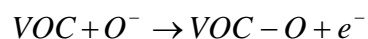
VOC è l'acronimo di Composti Organici Volatili. Sono quei composti chimici che possiedono il punto di ebollizione che varia tra i 50°C e i 250°C. Infatti, il termine volatile indica la capacità di tali sostanze di evaporare facilmente a temperatura ambiente. All'interno di questa grande famiglia ritroviamo alcoli (etanolo, propanolo...), esteri, aldeidi, chetoni (acetone), idrocarburi alifatici (n-esano e derivati) e aromatici (benzene e toluene sono i più conosciuti) e gli idrocarburi

alogenati (cloroformio...). Sono composti abbastanza caratterizzati da un forte odore anche a basse concentrazioni.

Le fonti di questi composti sono molteplici, in quanto presenti nelle emissioni industriali e automobilistiche ma anche in molti prodotti di largo consumo (come pitture, vernici, adesivanti vari).

Per rilevare tutti e determinarne anche le quantità servono sensori sofisticati. Si ricorre, soprattutto, a sensori a base di ossidi di metalli drogati con diversi metalli nobili o meno nobili, in maniera tale da influire soprattutto sulla cristallizzazione e crescita delle nanoparticelle.

La reazione tra VOC e superficie del sensore avviene in maniera del tutto simile a quanto descritto per CO e H<sub>2</sub> e dipende dalla quantità di ioni di ossigeno che sono presenti sulla superficie. Questo perché i VOC reagiscono proprio con gli ioni presenti in superficie e liberano elettroni che vanno ad occupare i livelli liberi nella banda di conduzione, così facendo nei semiconduttori di tipo n aumenta la conducibilità, mentre in quelli di tipo p diminuisce. A livello rappresentativo avviene:



L'aumento di temperatura di lavoro, aumenta la sensibilità in quanto viene raggiunta l'energia necessaria per superare la barriera di attivazione di reazione.

Nella rilevazione di questo tipo di composti chimici, i sensori ottici sembrano essere un'ottima alternativa per rilevare, ad esempio, la formaldeide con sensori costituiti da vetro poroso che con chetoni e ioni ammonio da incolore diventano gialli.

Si può anche sfruttare il fenomeno della fluorescenza dei quantum dots (CdTe), che diminuisce con l'aumentare della formaldeide.

Esistono diverse tecniche di individuazione degli agenti chimici pericolosi sia in acqua sia in aria. Spesso, però, i sensori sono costosi o non possono essere posizionati vicini alla sorgente inquinante. Una buona alternativa sembra essere proprio rappresentata dai sistemi che presentano i nasi elettronici che consentono di risparmiare tempo e denaro.

Anche i dispositivi SAW (onda acustica superficiale) sembrano essere interessanti perché sono di dimensioni relativamente piccole, economici, e dotati di alta

sensibilità e risposta rapida. Il VOC viene assorbito dalla pellicola sensibile e provoca un rigonfiamento della stessa che modifica la velocità di propagazione dell'onda acustiche che può essere misurata con uno strumento sufficientemente preciso. E' evidente che per funzionare, questo dispositivo richiede un circuito elettronico. Servono materiali piezoelettrici come l'ossido di zinco.





## Bibliografia

1. J.R. STERRER, W.R.PENROSE, S. YAO; Sensor, chemical sensors, electro-chemical sensors and ECS; *J. of the Electrochemical Society*, 150 (2), 2003, S11-S16.
2. <http://www.customsensorsolutions.com/ap-sensortypes.html>;
3. I. LUNDSTROM, *Sensors and Actuators B*, 35-36, 1996, 11-19;
4. ZUSMAN, R. ROTMAN, C. OTTOLENGHI, M. AVNIR, *Non-Cryst. Solids*, 122 (1990), pagg. 107-109
5. G. P. HARPER, *Anal. Chem.*, 47 (1975), pagg. 348-351
6. G. BLASER, TH. RUHL, C. DIEHL, M. ULRICH, D. KOHL, Nanostructured semiconductor gas sensor to overcome sensitivity limitation due to percolation effects, *Physica A* 266 (1999), pp 218-223;
7. U. HOEFER, J. FRANK, M. FLEISCHER; High temperature Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gas sensors and SnO<sub>2</sub>-gas sensors: A comparison, *Sens. and Actuators B*, 78 (2001), pp 6-11
8. P. CLIFFORD, D. TUMA, Characteristic of semiconducting gas sensors, *Sens. And Actuators B*, 3 (1983), pp 233-254
9. S.W. LEE, P.P. TSAI, H. CHEN, Comparison study of SnO<sub>2</sub> thin and thick film gas sensor, *Sens. and Actuators B*, 95 (2003), pp 90-96
10. A. CABOT, A. VILA', J.R. MORANTE, Analysis of the catalytic activity and electrical characteristics of different modified SnO<sub>2</sub> layers for gas sensors, *Sens. and Actuators B*, 84 (2002), pp 12-20;
11. 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
12. 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
13. K. NAGATA, H. HANDA: Relat-Time Analysis of Biomelecular Interactions, (2000)
14. S.H. WANG, T.C. CHOU, C.C. LIU, Nano-crystalline tungsten oxide NO<sub>2</sub> sensor, *Sensor and Actuators B* 94 (2003) 343-351



## Capitolo 2

### Sintesi colloidali di metalli e ossidi e sintesi sol-gel

<b>2.1 Introduzione</b> .....	<b>27</b>
<b>2.2 Sintesi di nanoparticelle metalliche</b> .....	<b>29</b>
2.2.1 Influenza dell'agente riducente .....	31
2.2.2 Influenza del polimero stabilizzatore .....	31
2.2.3 Altri fattori .....	32
<b>2.3 Sintesi colloidali di ossidi metallici</b> .....	<b>32</b>
2.3.1 La sintesi sol gel .....	32
2.3.2 Sintesi mediante idrolisi forzata .....	35
2.3.3 Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni .....	36
<b>2.4 Tecniche di deposizione</b> .....	<b>37</b>
2.4.1 Il dip-coating.....	38
2.4.2 Spin-coating.....	39
<b>2.5 Il self-assembly</b> .....	<b>42</b>

#### 2.1 Introduzione

Soprattutto negli ultimi decenni, si è cercato di sintetizzare materiali nelle dimensioni più piccole possibili. La tecnologia e le maggiori conoscenze di chimica

e fisica di base hanno consentito di arrivare a trattare ogni singolo atomo. In questa sede ci fermeremo ad un livello più alto arrivando alle nanoparticelle.

Esistono due approcci principali per sintetizzare nanoparticelle: il top-down e il bottom-up. Alla prima modalità appartengono tecniche di macinazione, usura e tempere ripetute. Il prodotto finale possiede granulometria differente (passiamo da decine a centinaia di nanometri) con distribuzione dimensionale ampia e con il pericolo (molto elevato) di presenza di impurità e di difetti. Queste nanoparticelle vengono usate nella produzione di nano compositi con temperature di sinterizzazione relativamente basse.

Per le applicazioni di nostro interesse, però, servono particelle di cui possiamo controllarne le dimensioni e la forma.

Per questo esistono gli approcci del tipo bottom-up. Possiamo avere nucleazione omogenea (da liquidi o vapori) o eterogenea (mediante micelle).

Le diverse sintesi sono sempre classificabili in due categorie: quelle che percorrono la strada dell'equilibrio termodinamico (raggiungimento della sovrasaturazione, nucleazione, accrescimento), quelle che percorrono la via cinetica. In quest'ultima la formazione delle nanoparticelle viene ottenuta perché si possono limitare le quantità dei precursori o gli spazi a disposizione (micelle).

Il lavoro esposto in questa tesi è caratterizzato da sintesi chimiche che prevedono l'approccio termodinamico. Così facendo, regolando i diversi parametri di reazione, possiamo ottenere il risultato voluto in termini di dimensioni, forma e composizione chimica. Molto importante è che le nanoparticelle siano immediatamente ridispersibili, per questo si ricorre a diversi metodi di stabilizzazione che possono essere sostanzialmente di due tipi: sterica o elettrostatica. Quello qui utilizzato sarà il metodo sterico. Le nanoparticelle sono rivestite di un composto chimico che consente di ottenere il respingimento tra le stesse, così facendo evitiamo l'aggregazione delle particelle.

Lo scopo della tesi è ottimizzare un film nano strutturato per rilevare eventuali gas riducenti presenti. Per questo serve che questi possiedano una porosità interconnessa tale da consentire al gas di entrare ed uscire agevolmente attraverso la matrice, in maniera tale che riesca a raggiungere i siti recettivi del sensore.

Una tecnica molto usata, in quanto semplice e che garantisce alte sensibilità e uniformità di risposta, è quella della sintesi di film da soluzioni sol-gel. Non si ha, però, un gran controllo delle dimensioni e della forma delle nanoparticelle e viene richiesto un trattamento termico a temperature relativamente elevate (almeno 400-500°C), necessarie per la cristallizzazione, ma che comporta diversi problemi

per la densificazione dei film. La deposizione di questi film deve essere compiuta su substrati che reggono la temperatura di trattamento e questo comporta l'esclusione di polimeri ma anche del vetro silico-sodico-calcico, in quanto superata una certa temperatura abbiamo la diffusione del sodio nel film sopra depositato.

Proprio per evitare questi problemi sarebbe meglio sintetizzare tali film ricorrendo a soluzioni colloidali che mantengono inalterate tutte le caratteristiche (forma, dimensione e distribuzione dimensionale), in quanto non viene richiesto per queste un trattamento termico.

## 2.2 Sintesi di nanoparticelle metalliche

Dalla riduzione di complessi metallici in soluzione diluita vengono ottenute le nanoparticelle di metallo in sospensione. Spesso possiamo giocare con la combinazione tra una bassa concentrazione di soluto e rivestimento con monostrati polimerici.

Nella sintesi di dispersioni colloidali sono stati utilizzati diversi precursori, riducenti, ritardanti e prodotti chimici per controllare le due fasi principali: la nucleazione e l'accrescimento.

La nucleazione delle nanoparticelle avviene quando viene raggiunto un raggio minimo che garantisce la sopravvivenza della stessa, senza che ci sia la sua dissoluzione. Avendo, nel nostro caso, considerato un approccio termodinamico, dobbiamo considerare l'energia libera di Gibbs:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad (2.1)$$

Dove  $\Delta G_v$  è la variazione di energia di Gibbs per unità di volume,  $r$  è il raggio della nanoparticella, e  $\gamma$  è l'energia superficiale.

Questa funzione ha un andamento che risulta essere come quello in figura:

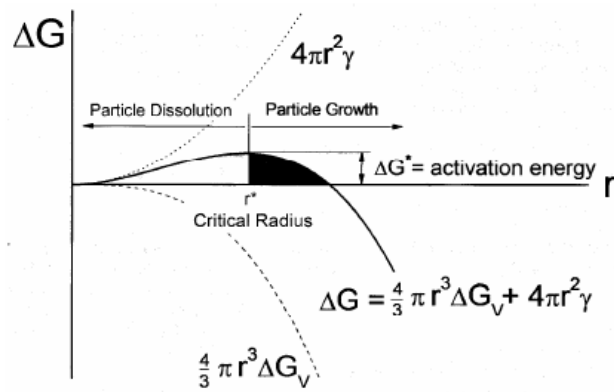


Fig. 2.1 – Andamento termodinamico della funzione di Gibbs

Raggiunto il valore di  $r^*$ , la nanoparticella sopravvive ed inizia a crescere.

Per molti anni si sono cercati metodi per la produzione delle nanoparticelle. Una delle prime sintesi è quella proposta nel 1857 da Faraday, riguardante l'oro colloidale. Oggi quella maggiormente utilizzata è il metodo Turkevich. Prevede la riduzione dell'acido tetracloroaurico con l'aggiunta di citrato di sodio in acqua a 100°C. Quando si ha il cambio di colore, al rosso, sono state ottenute le nanoparticelle. Possiedono una buona uniformità dimensionale (20 nm), grazie al fatto che si vengono a formare un gran numero di nuclei.

Sotto viene riportato un esempio grafico riferito proprio all'oro:

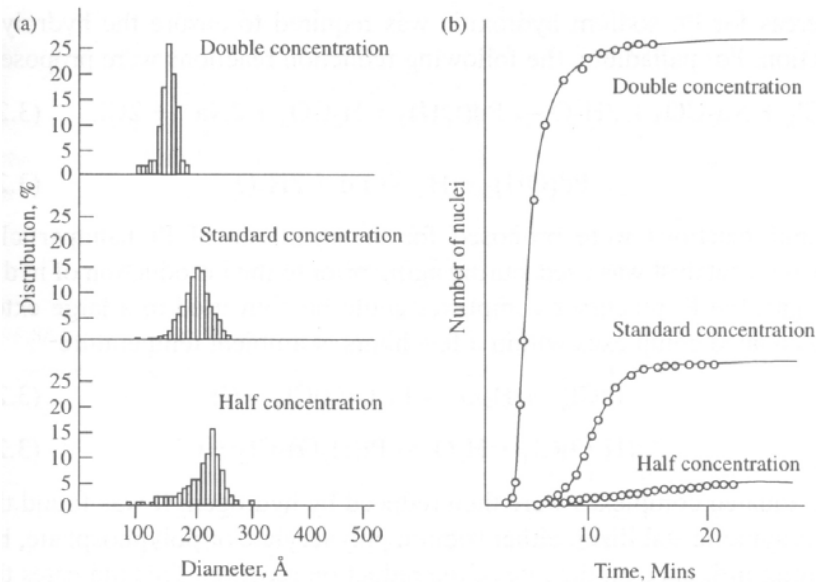


Fig. 2.2 – (a) distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di oro a differenti concentrazioni, (b) curve di velocità di nucleazione delle stesse nanoparticelle a diverse concentrazioni [1]

In realtà ci sono anche altri reagenti che possono partecipare attivamente, con ruoli diversi, alla formazione delle nanoparticelle e saranno illustrati in brevemente.

### ***2.2.1 Influenza dell'agente riducente***

Le dimensioni delle nanoparticelle metalliche e la distribuzione dimensionale delle stesse, variano in maniera rilevante a seconda degli agenti riducenti utilizzati nella sintesi. Solitamente valgono queste regole: riducente forte, favorisce una reazione rapida e la formazione delle nanoparticelle, un riducente debole induce la formazione di pochi nuclei e, quindi, di particelle grosse e con una distribuzione dimensionale ampia.

Un secondo aspetto su cui operano gli agenti riducenti è la morfologia delle nanoparticelle. Nel caso di quelle di oro, se si ricorre all'utilizzo del citrato di sodio, esse risultano essere più sferiche rispetto a quelle maggiormente sfaccettate ottenute con l'uso dell'acido citrico.

### ***2.2.2 Influenza del polimero stabilizzatore***

Gli studi più accurati su questo tipo di agenti sono stati compiuti sulle dispersioni colloidali di argento [2]. I polimeri stabilizzatori vengono introdotti con lo scopo principale di formare un monostrato sulla superficie della particella, al fine di evitare l'agglomerazione favorendo una ristretta distribuzione dimensionale.

L'interazione tra polimero e particella varia a seconda della chimica degli elementi, dal solvente e dalla temperatura e incide molto sul fenomeno dell'accrescimento. Un forte adsorbimento potrebbe portare all'occupazione di siti di legame che sarebbero responsabili della crescita. Spesso, però, questi interagiscono con il soluto, catalizzatori e causano un aumento del pH della soluzione.

A livello di forma, influiscono solo in funzione della concentrazione presente nella soluzione. Esistono in letteratura studi sul platino colloidale, dove un maggior rapporto di cappante comporta la formazione di nanoparticelle tetraedriche al posto di cubiche.

Il cappante non è un agente necessario al fine di sintetizzare le nanoparticelle, in quanto la stabilizzazione delle stesse può essere compiuta per via elettrostatica.

### ***2.2.3 Altri fattori***

Un fattore importante è il pH. Valori elevati di pH favoriscono alte velocità di reazione e particelle relativamente grandi, mentre pH bassi particelle con dispersioni più stabili, fenomeno che si osserva, ad esempio nella sintesi dell'argento partendo dal suo sale di nitrato, quando varia la quantità di formaldeide. Anche la temperatura gioca un ruolo chiave sul diametro delle particelle. [5]

## **2.3 Sintesi colloidali di ossidi metallici**

La produzione di nanoparticelle di ossidi di metallo sono più semplici rispetto a quelle metalliche, ma risultano ancora non ben definite le metodologie per ottenere una distribuzione dimensionale sufficientemente ristretta. Soprattutto esiste una maggiore difficoltà nella gestione della reazione di formazione e di crescita delle nanoparticelle di ossido data la loro maggiore stabilità chimica rispetto a semiconduttori e metalli, nonostante valgano le considerazioni generali in merito di nucleazione e accrescimento.

### ***2.3.1 La sintesi sol gel***

Le sintesi sol-gel sono quelle maggiormente utilizzate per la produzione di nanoparticelle di ossidi (il capostipite fu la silice).

Alla base di tutto c'è l'utilizzo di composti metallorganici che in soluzioni liquide, attraverso reazioni di idrolisi e condensazione che porta alla formazione di dispersioni colloidali dalle quali possiamo ottenere polveri, fibre, film sottili che a seguito di un opportuno trattamento termico vengono densificati.



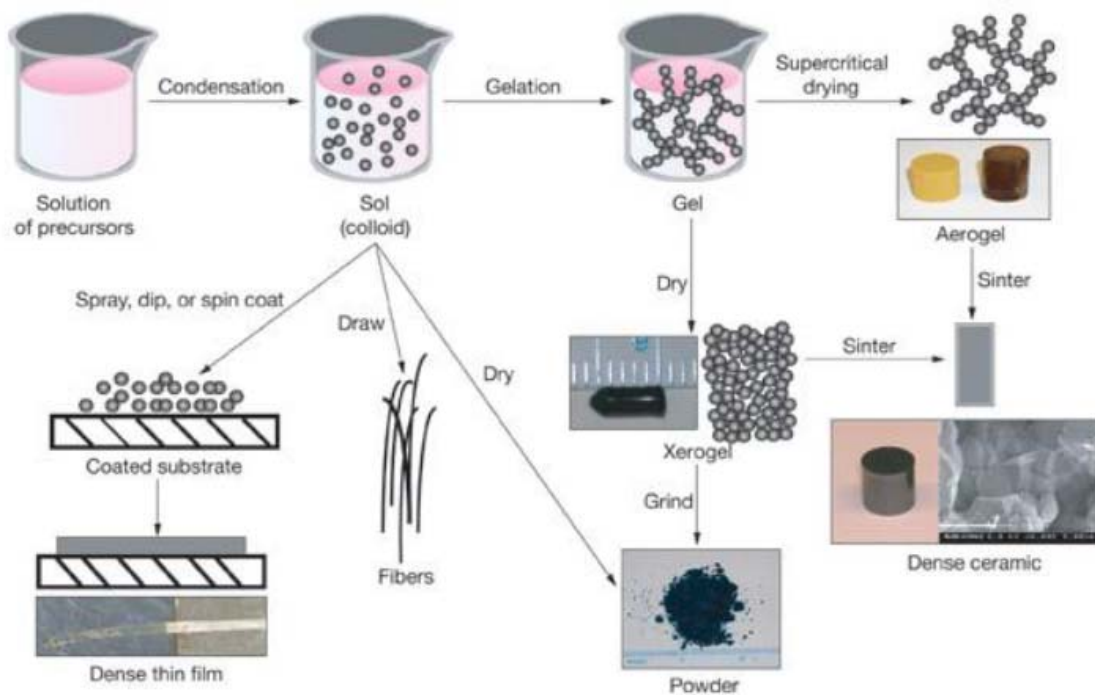


Fig. 2.3 – Evoluzioni delle soluzioni sol gel

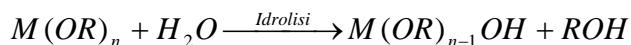
Ricorrere a questa tecnica consente di avere indubbi vantaggi: tra questi possiamo annoverare la bassa temperatura di trasformazione (molto utile per la preparazione di ossidi metallici complessi e il cui processo è termodinamicamente sfavorito).

Un altro aspetto a favore è la facile reperibilità di precursori ed elementi droganti e il loro elevato grado di purezza. Questo consente di ottenere un risultato ottimale riducendo al minimo la presenza di contaminanti.

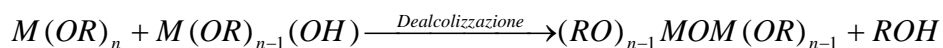
Il processo sol-gel consiste nell'idrolisi dei precursori e la loro successiva condensazione. Tali precursori possono essere alossidi metallici ma anche sali organici o inorganici e vengono sciolti in solventi organici e acquosi con l'aggiunta di altri additivi che facilitano la sintesi (catalizzatori).

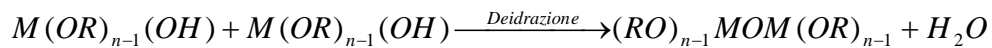
Le reazioni di idrolisi e condensazione seguono lo schema sotto riportato:

Idrolisi:



Condensazione:





Con queste due reazioni compiamo due passaggi importanti: la sostituzione dei gruppi -OR con gruppi ossidrilici, formando così sistemi R-OH; mentre la condensazione promuove la polimerizzazione dei monomeri e la struttura ROR identifica un reticolo vetroso.

Queste reazioni sono simultanee e le relative cinetiche di questi processi chiave determinano il tipo di matrice finale.

E' anche possibile evitare la formazione del gel e ottenere le particelle nanometriche o micrometriche. Il problema principale è quello di favorire, inizialmente, la nucleazione e poi la crescita controllata. Serve soprattutto avere una reazione di idrolisi molto rapida al fine di ottenere le condizioni di supersaturazione che garantiscono il boom di nucleazione e forma moltissimi piccoli nuclei che sopravvivono e formano particelle piccole. Le tecniche di velocizzazione del processo di idrolisi sono le seguenti: ricorrere a catalisi acide o basiche a seconda delle situazioni.

Nelle condizioni di catalisi acida, un monomero alcossido viene idrolizzato facilmente, ma la reazione degli altri gruppi è progressivamente più lenta. E' ancora probabile che la reazione di condensazione inizi prima che la reazione di idrolisi sia finita, quello che si rischia è la formazione di polimeri leggermente ramificati, con la formazione di strutture molto aggrovigliate e conseguentemente a film relativamente densi. La struttura essenzialmente lineare può essere facilmente compresa con la rimozione del solvente e i pori che si formano sono piccoli e la pressione capillare sale esponenzialmente causando una maggiore densificazione della matrice.

Per le condizioni di catalisi basica, l'idrolisi è molto più rapida della condensazione. Questo comporta la formazione di sistemi ad elevato grado di reticolazione. La conseguenza principale di tutto questo è la realizzazione di film estremamente porosi che comporta una minore pressione capillare.

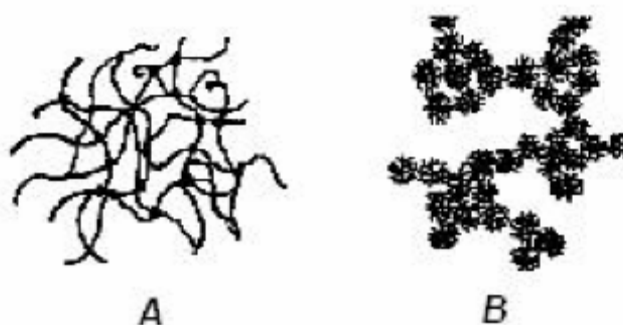


Fig. 2.4 – Le diverse strutture a seconda di: (A) condensazione acida, (B) basica

Durante la trasformazione da sol a gel aumenta la viscosità del sistema. Il gel ottenuto così, può essere pensato anche come un materiale composito costituito di una fase solida continua e una liquida, continua anch'essa, che è il solvente.

Il solvente, indipendentemente dall'ambiente scelto, non viene eliminato del tutto, serve pertanto una fase di cottura, dove eventualmente si verifica la fase di sinterizzazione/cristallizzazione. La fase di essiccazione, la prima, è molto critica, perché le forze capillari che portano alla contrazione di volume sono molto elevate e possono portare alla frattura del materiale. Questo è il motivo principale per cui dalle tecniche sol gel si realizzano film sottili e non materiali massivi. Le temperature più elevate promuovono un'ulteriore condensazione e la rimozione di tutti i solventi. In questa maniera si ottengono risultati del tutto simili a quelli ottenibili con le tecnologie tradizionali.

Il risultato finale è caratterizzato da stabilità chimica e meccaniche, matrici molto porose, idrofiliche e le variazioni di volume da idratazione, variazioni di pH e concentrazioni ioniche non sono apprezzabili.

Questa tecnica consente di controllare le caratteristiche strutturali e funzionali. Si possono agire su molteplici parametri (concentrazione e tipo dei precursori, catalizzatori, rapporto acqua/alcolossidi, trattamento termico e temperatura) per variare le proprietà in maniera del tutto controllata.

Esistono altri due tipologie di sintesi di nanoparticelle e verranno mostrate brevemente in seguito: sintesi mediante idrolisi forzata e per rilascio controllato di ioni.

### **2.3.2 Sintesi mediante idrolisi forzata**

E' utilizzata per ottenere una distribuzione dimensionale piuttosto ristretta. Si ricorre all'utilizzo di sali metallici che vengono deprotonati scaldando la soluzione

fino ad elevate temperature (90-100°C). L'effetto della temperatura accelera la deprotonazione delle molecole di acqua coordinate, ma anche influisce molto sulla solubilità e quando la concentrazione eccede molto il limite di solubilità, abbiamo la nucleazione degli ossidi.

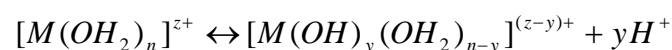
Proprio per questo motivo serve tenere la temperatura elevata, perché la reazione di idrolisi sia sempre più favorita e che ci siano le condizioni di supersaturazione che fanno formare nuclei che accrescono.

Un esempio di questa tipologia di sintesi è la produzione di  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> delle dimensioni di circa 100 nm. Viene preparata una soluzione di FeCl<sub>3</sub> con HCl in acqua calda (circa 95°C) mantenuta in agitazione. Il tutto viene conservato in una bottiglia sigillata a 100°C per un giorno e poi raffreddata velocemente in acqua fredda. In questa sintesi abbiamo tutti i fattori positivi per ottenere il risultato voluto: alta temperatura che favorisce l'idrolisi che consente di formare tanti piccoli nuclei; la diluizione prima del riscaldamento garantisce una nucleazione controllata e una crescita limitata; un lungo invecchiamento consente di avere una distribuzione dimensionale ristretta per il verificarsi del fenomeno di Ostwald ripening.

### ***2.3.3 Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni***

Il rilascio controllato di ioni influenza in maniera significativa le due fasi di produzione delle nanoparticelle. Un esempio in materia è il riscaldamento di soluzioni contenenti urea che libera ioni idrossido e che comporta la precipitazione dell'ossido o dell'idrossido metallico. Questa tecnica è utilizzata per la produzione di yttria drogata con europio [3-4]. Cloruri di yttrio ed europio vengono dissolti in acqua a pH 1 e in presenza di eccesso di urea. Se messa tale soluzione a scaldare, il pH sale fino a 4-5 e si verifica il boom di nucleazione.

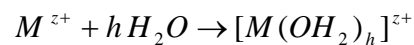
Anche altri ossidi di metalli possono essere realizzati in queste condizioni ma meglio valutare l'aspetto generale della sintesi. La reazione, quindi, può essere scritta così:



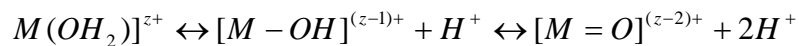
I complessi riportati tra i prodotti di reazione sono solubili e rappresentano i precursori per la nucleazione delle nanoparticelle. Aggiustando i valori di pH e di temperatura possiamo regolare i fenomeni di nucleazione e accrescimento. In

realtà entrano in gioco altri fattori: ad esempio l'aggiunta di ioni negativi diversi dagli idrossidi possono coordinarsi al metallo e finiscono nel precipitato solido che risulta difficile da eliminare, mentre altri anioni possono essere facilmente rimossi tramite la lisciviazione. La loro presenza può influenzare anche la morfologia delle particelle.

Vediamo, passo passo, come avviene questo processo. Un catione metallico di un metallo di transizione possiede una carica  $z+$ . Le molecole di acqua si coordinano e trasferiscono i loro elettroni:



Il trasferimento dell'elettrone comporta un indebolimento delle interazioni OH del legame dell'acqua e, in funzione del pH, possono essere indotti diversi gradi di idrolisi (o deprotonazione):



Nel caso di composti molto reattivi, risulta essere molto importante la quantità di acqua presente nel sistema e, in certi casi, si deve ridurre la reattività ricorrendo all'uso di solventi non acquosi.

Nel caso di composti dove i protagonisti sono dei metalli alcossidi (meno reattivi) e possono essere impiegati molto tranquillamente nei solventi acquosi, ma il ruolo del pH è cruciale. Condizioni di acidità spostano verso sinistra la reazione chimica e, quindi, la formazione di idrossidi, mentre quelle basiche lo spostano verso destra e la formazione di ossidi.

## 2.4 Tecniche di deposizione

Per capire se gli ossidi oggetto di studio sono validi o meno agli scopi prefissi si ricorre alla produzione di film sottili su substrati di silicio o di quarzo che sono utili per le diverse tecniche di caratterizzazione. Il silicio, essendo conduttivo è ottimo per analisi al SEM, mentre il quarzo è valido per analisi di assorbimento o all'ellissometro.

Le tecniche di deposizione sono essenzialmente due:

- Dip-coating;
- Spin-coating.

### 2.4.1 Il dip-coating

Questa tecnica è quella più semplice. Il substrato viene immerso in una soluzione sol-gel ed estratto a velocità costante in direzione verticale. Questo provoca la formazione di uno strato su ambo i lati del substrato. Lo strato depositato subisce una successiva fase di essiccamento e di cottura.

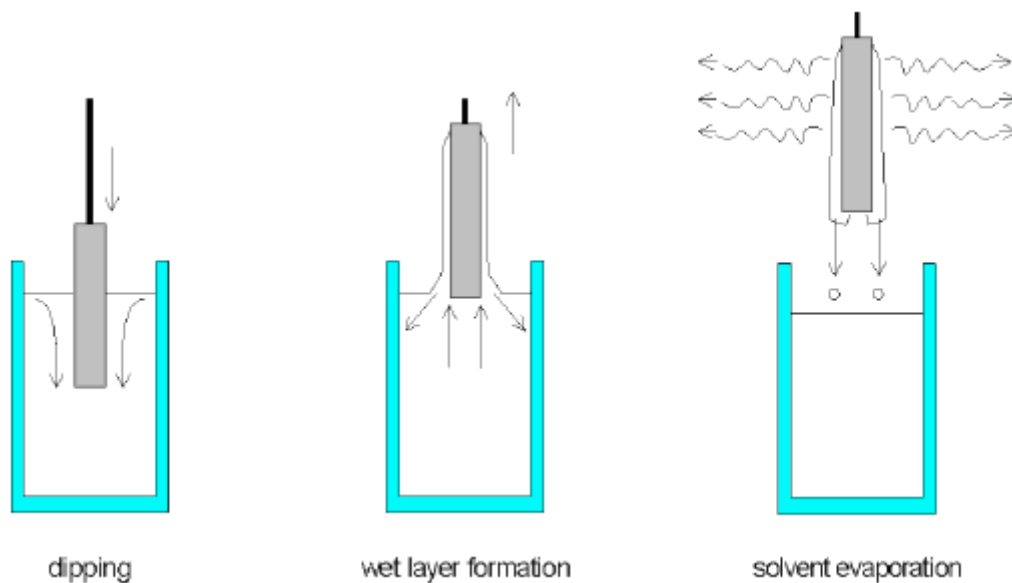


Fig. 2.5 – Il dip-coating

La fluidodinamica della formazione del film mediante dip-coating è molto complessa. Durante la deposizione il layer inizia e continua a polimerizzare aumentando la concentrazione di oligomeri, questo comporta un aumento della viscosità.

Lo spessore del rivestimento viene stimato mediante l'equazione di Landau-Levich:

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (2.2)$$

Dove  $\eta$  è la viscosità,  $v$  la velocità,  $\gamma_{LV}$  è la tensione superficiale liquido-vapore,  $\rho$  la densità e  $g$  è l'accelerazione di gravità. Questa equazione è valida in casi di velocità del substrato e viscosità basse. Scegliendo con precisione la viscosità

della soluzione, possiamo regolare lo spessore del film che può variare tra i 20 e i 50  $\mu\text{m}$ , mantenendo sempre elevata qualità ottica.

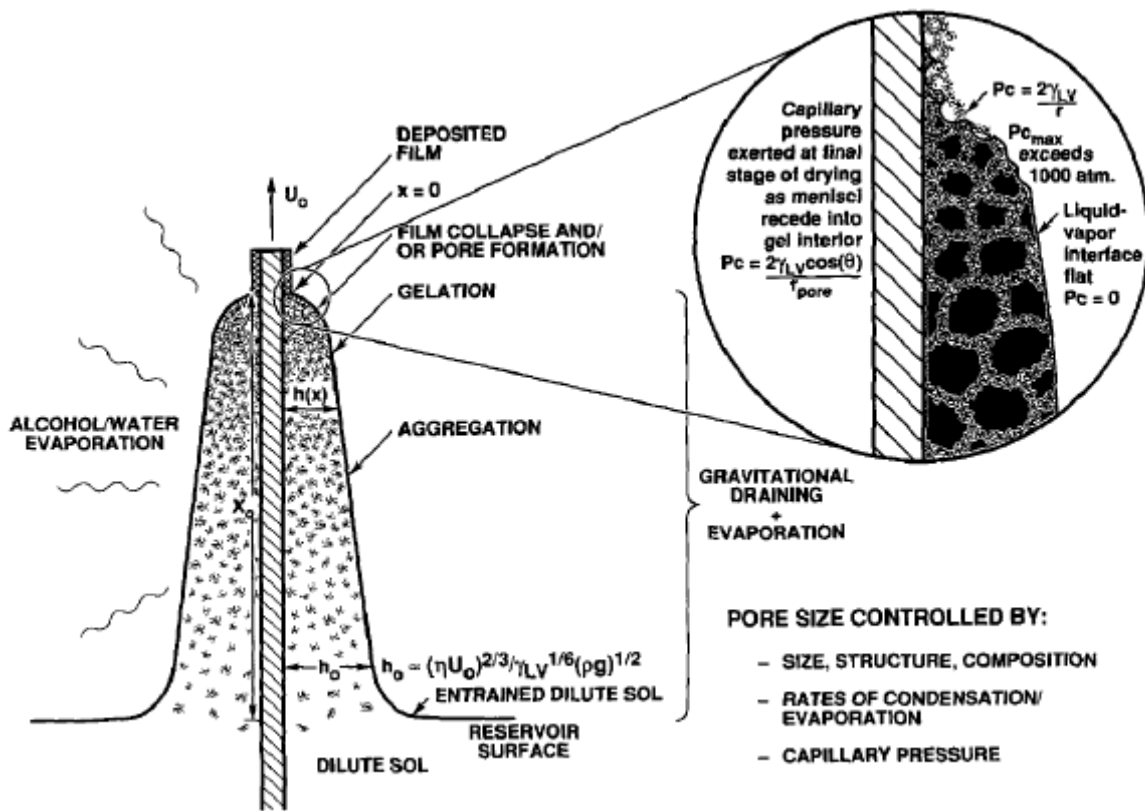


Fig. 2.6 – Evoluzione dello strato depositato dopo dip-coating

### 2.4.2 Spin-coating

E' la tecnica più utilizzata sia nei laboratori sia a livello industriale, grazie all'omogeneità del rivestimento anche su grandi superfici e con poco consumo di soluzione. Una piccola quantità di soluzione viene depositata sul substrato che viene posto in rapida velocità di rotazione. Lo spessore finale può variare da poche decine di nanometri fino a qualche micrometro.

Ci sono due aspetti fondamentali riguardanti questa tecnica:

- I substrati devono essere il più puliti possibile per ridurre al minimo il pericolo di difetti. In tal senso la pulizia dei substrati avviene con due step: il primo prevede 15 minuti immersi in acetone a sonicare così da togliere componenti grasse e solventi organici, poi sono immersi in una soluzione detta piraña basica (ammoniaca, acqua ossigenata in acqua

demineralizzata) che consente di eliminare tutte le impurità e la formazione sulla superficie di gruppi -OH.

- L'atmosfera di deposizione. Per alcune sol-gel servono condizioni di bassa presenza di umidità al fine di evitare di avere una rapida gelificazione. In qualche caso serve lavorare in atmosfera inerte.

L'intero processo di deposizione mediante spin-coating avviene in quattro stadi distinti:

- Deposizione del rivestimento sulla superficie del substrato un eccesso di soluzione. E' consigliabile ricoprire gran parte della superficie per aver una copertura completa.

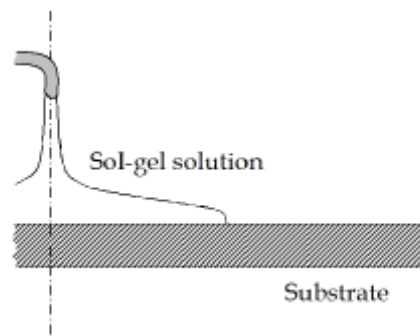


Fig. 2.7 – Deposizione della soluzione

- Accelerazione del substrato fino a raggiungere la velocità di rotazione scelta per distribuire uniformemente la soluzione su tutto il substrato. Qui si verifica anche l'espulsione rapida dell'eccesso di soluzione dalla superficie. Quando il substrato raggiunge la velocità desiderata, il film dovrà essere sottile al punto tale che la resistenza di taglio viscoso bilanci le accelerazioni di rotazione.

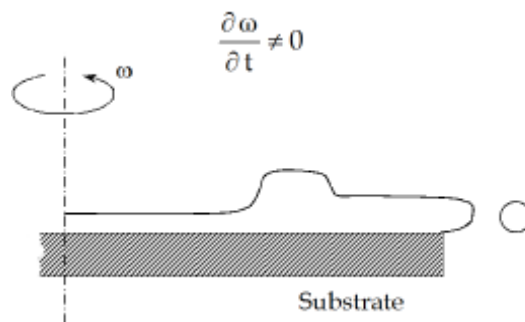
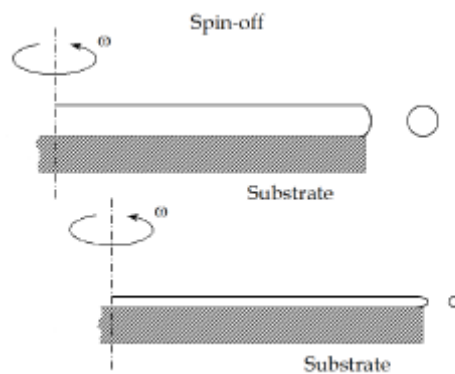


Fig. 2.8 – Accelerazione del substrato

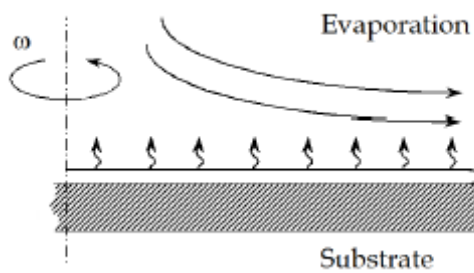


- Quando si arriva alla fase di velocità costante, si verifica un graduale assottigliamento controllato dalle forze viscosi. Si possono verificare degli effetti di bordo dovuti al fatto che il fluido forma delle goccioline all'estremità prima di essere gettato via con il rischio, a seconda della tensione superficiale, di avere delle disuniformità di spessore tra bordi e centro del film. Con solventi volatili si possono anche notare cambiamenti di colore del film dovute alle frange di interferenza che si formano dal centro all'esterno.



*Fig. 2.9 – Assottigliamento nella fase di rotazione a velocità costante*

- Nell'ultima fase continua l'assottigliamento del substrato e l'evaporazione del solvente.



*Fig. 2.10 – Evaporazione del solvente*

Queste ultime due fasi avvengono simultaneamente. Dal punto di vista matematico, imponendo il bilanciamento tra le forze viscosi e quella centrifuga, possiamo determinare il valore dello spessore in funzione della velocità angolare  $\omega$ :

$$h = C_0 \left( \frac{e}{2(1 - C_0)K} \right)^{1/3} \quad (2.3)$$

Dove  $h$  è lo spessore del film,  $C_0$  è la concentrazione in soluzione,  $e$  è il tasso di evaporazione che viene determinato ( $e = C_0 \cdot w^{0,5}$ ) e  $K$  è un parametro che dipende dalla densità e viscosità della soluzione e vale  $K = (\rho w^2) / 3\eta$ .

I film sono immediatamente stabilizzati a 250°C per pochi minuti, al fine di togliere il solvente residuo, prima di compiere il trattamento termico definitivo.

## 2.5 Il self-assembly

Self-assembly è un termine generico usato per descrivere un processo che consente di posizionare in maniera ordinata le particelle su un substrato, per mezzo di fattori chimici, elettrostatici e capillari. Nel caso qui in oggetto saranno interazioni di tipo chimico.

Questa tecnica di deposizione, si prefigge l'obiettivo di bypassare il problema della compatibilità chimica tra le soluzioni sol-gel e le sospensioni di nanoparticelle. Alla base di tutto c'è il riconoscimento tra le superfici che interagiscono tra di loro.

Il substrato viene rivestito con molecole che contengono uno specifico gruppo funzionale capace di legarsi con l'oggetto desiderato (nel nostro caso nanoparticelle). Il gruppo funzionale "guida" l'assemblaggio delle nanoparticelle mediante specifiche reazioni chimiche che portano alla formazione di un monolayer omogeneo che è stabile in aria. Una volta che lo strato è funzionalizzato con questo monolayer di particelle, può essere utilizzato come un normale substrato per soluzioni sol-gel per la deposizione di film sottili.

La procedura classica prevede una serie di passaggi:

- Sintesi delle nanoparticelle in sospensione;
- Deposizione di un monolayer molecolare legante
- Deposizione del monolayer self-assembly
- Deposizione dello strato sol-gel

Il surfattante deve possedere particolari caratteristiche per adempiere al nostro scopo. In primis devono avere una "testa" in grado di legarsi chimicamente con il substrato piranato, un corpo che sia apolare in maniera tale da distanziare tra di

loro le molecole mediante le interazioni di van der Waals e l'altra estremità deve essere in grado di legarsi con le nanoparticelle che si vogliono depositare.

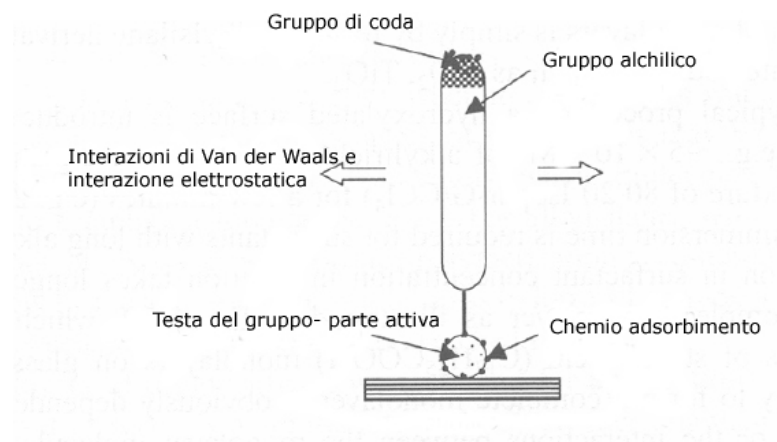


Fig. 2.11 – Struttura della molecola per il self-assembly

L'omogeneità finale del layer dipende fortemente dalle condizioni di silanizzazione. Concentrazione, qualità del solvente, temperatura e tempo di reazione giocano un ruolo importante nella morfologia finale. Questo processo può essere ripetuto, ottenendo un multilayer.

Il legante scelto per realizzare lo strato auto assemblante è solitamente un silano: 3-amminopropiltrimetossisilano (APTMS), solubilizzato in toluene.

Il processo viene schematizzato con le figure seguenti. Il substrato viene precedentemente pulito dai residui organici, poi viene pirafato e ben sciacquato. Questo passaggio è fondamentale per promuovere la formazione di gruppi ossidrilici sulla superficie che favoriscono la reazione di condensazione con l'APTMS.

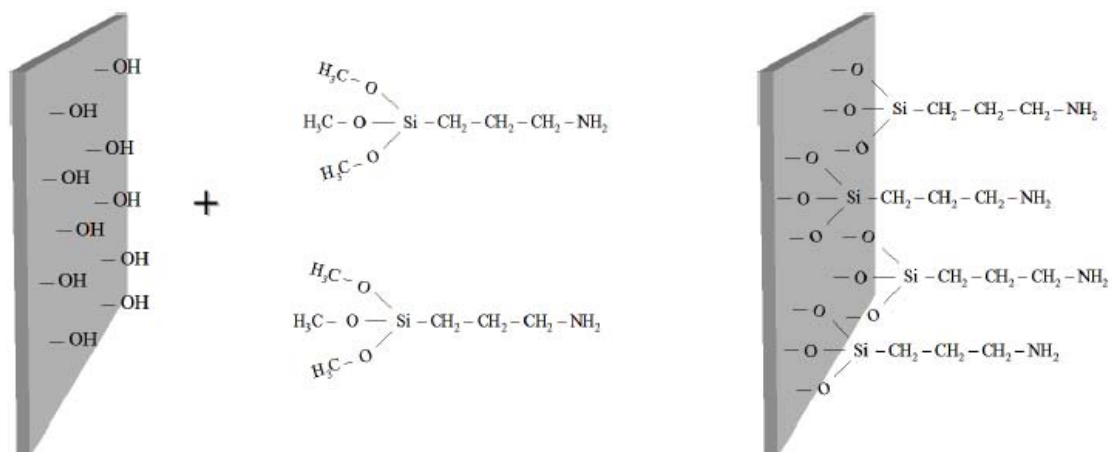
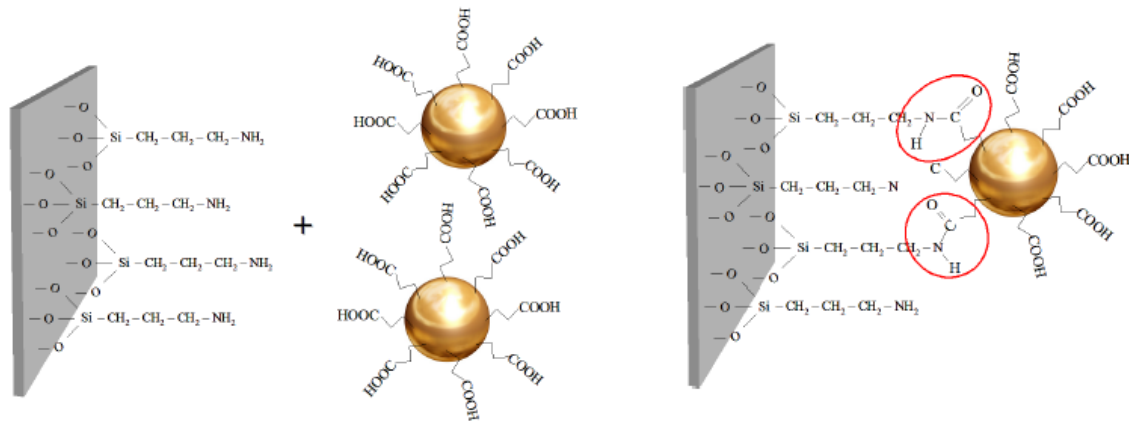


Fig. 2.12 - Silanizzazione

Le teste amminiche servono per garantire la deposizione delle nanoparticelle colloidali. Queste vengono depositate mediante lo spin-coating. La reazione che si sviluppa è ottimamente descritta dalla seguente figura:



*Fig. 2.13 – Deposizione dell'oro*

Le nanoparticelle di oro sono rivestite di MUA che con il loro gruppo carbossilico reagiscono per condensazione con i gruppi amminici.

Siccome ogni substrato non è uguale agli altri, successivamente a questa fase è consigliabile compiere uno spettro di assorbimento così da sapere bene come sono disposte le particelle e, soprattutto, quanto sono vicine tra di loro.

Sul substrato così realizzato possiamo ora depositare la nostra soluzione sol-gel.

## Bibliografia

1. J. Turkevich, *Gold Bull.* 18, 86 (1985)
2. A. Henglein, *Chem. Mater.* 10, 444 (1998)
3. E. Matijevic and W.P. Hsu, *J. Colloid Interf. Sci.* 118, 506 (1987)
4. G. Wakefield, E. Holland, P.J. Dobson, and J.L. Hutchison, *Adv. Mater.* 13, 155 (2001)
5. Libro Cao, G. - Nanostructures and Nanomaterials. *Synthesis, Properties & Applications* (Imperial College Press, 2001)



## Capitolo 3

### Nichel

<b>3.1 Introduzione</b> .....	<b>47</b>
<b>3.2 Sintesi di Nichel</b> .....	<b>48</b>
<b>3.3 Tentativi di ossidazione delle nanoparticelle di nichel</b> .....	<b>54</b>
<b>3.4 Reazioni di scambio cationico</b> .....	<b>64</b>
<b>3.5 Produzione di ossido di Nichel da oleato di Nichel</b> .....	<b>65</b>
3.5.1 Sintesi oleato di Nichel.....	65
3.5.2 I tentativi di ossidazione .....	66
<b>3.6 Conclusioni</b> .....	<b>70</b>

#### 3.1 Introduzione

L'ossido di Nichel è stato già ampiamente studiato come semiconduttore per sensori di gas inquinanti.

Sono conosciute due modalità nella produzione di ossido di nichel. La prima di queste è la calcinazione (trattamento termico ad alta temperatura) dell'idrossido di nichel e del carbonato di nichel [1]. Una seconda tecnica, molto più diffusa e conosciuta, è la sol-gel [2]. Diverse sono le ricette reperibili in letteratura, dove

variano solamente il precursore del nichel o le condizioni in cui avviene la reazione. Anche se si producono soluzioni sol-gel, si ricorre ad un successivo trattamento termico.

Come sensori di gas, sono utilizzati nella rilevazione di CO e H<sub>2</sub>, con buoni risultati anche alle basse concentrazioni di agente inquinante.

In questo capitolo si vuole cercare di ottenere una sospensione colloidale di nanoparticelle di ossido di nichel. Le strade percorse in questa sede sono diverse tra di loro e i materiali ottenuti sono stati caratterizzati ricorrendo alla diffrazione dei raggi X (d'ora in poi XRD) per vedere se si sono effettivamente formate le fasi volute, andando a valutare i piani cristallini che interagiscono dando diffrazione alla Bragg. I campioni studiati sono semplicemente dei vetrini tipo soda-lime, sui quali venivano depositate alcune gocce di sospensione di nanoparticelle in un solvente che volatilizza facilmente, ad esempio il cloroformio.

Nell'immagine seguente sono riportati i pattern di diffrazione X di Ni (cubico, JCPDS 04-0850), Ni (esagonale JCPDS 45-1027) e NiO (JCPDS 47-1049), nostro obiettivo finale.

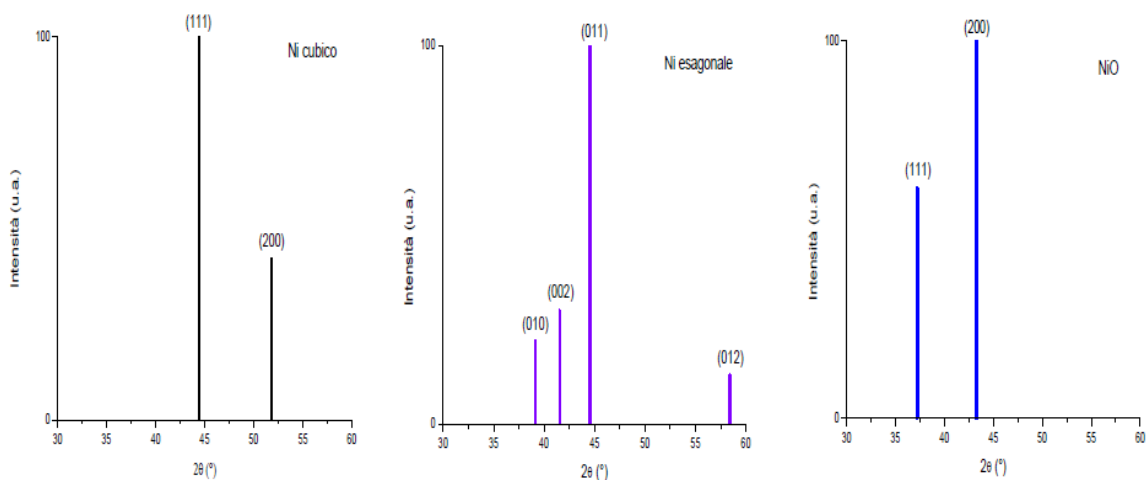


Fig. 3.1 – Pattern XRD di riferimento

## 3.2 Sintesi di Nichel

La prima idea è di ricorrere alla produzione di nanoparticelle di nichel metallico e provocarne una successiva ossidazione. I precursori utilizzati per tale fine sono diversi e sono tutti sali metallici.

La prima sintesi prevedeva l'utilizzo dei reagenti riportati in tabella 3.1.



Reagente	Quantità
Ni(acac) <sub>2</sub>	0,800 g
TOP	1,12 ml
Oleilammina	20 ml

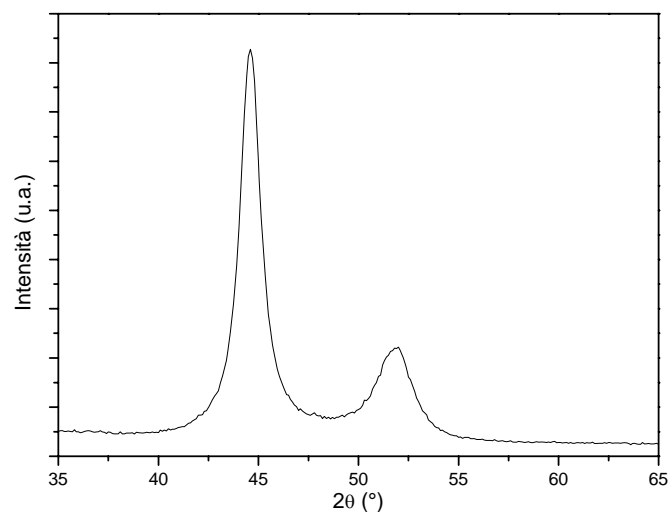
*Tab. 3.1 – Ricetta 1*

Questi tre reagenti sono messi all'interno di un palloncino a tre colli a scaldare a circa 150°C (la temperatura qui ha poca importanza, si scalda un po' semplicemente per favorire la solubilizzazione del sale di nichel e la formazione del complesso Ni-TOP). La soluzione viene degasata per togliere l'ossigeno presente e mantenuta in atmosfera inerte in N<sub>2</sub> o Ar. La soluzione ora viene rapidamente scaldata a 240°C e raggiunta tale temperatura, viene lasciata stabile per 10 minuti e poi raffreddata a temperatura ambiente.

Durante il riscaldamento si nota il viraggio del colore della soluzione alla temperatura di 225-230°C fino al nero.

Le nanoparticelle così prodotte vengono precipitate utilizzando acetone come non-solvente e centrifugate a 4000 giri al minuto per 4-5 minuti. Tolta tutta la fase liquida, le nanoparticelle impaccate sul fondo, nel nostro caso, di un provettone vengono facilmente disperse in cloroformio.

In figura 3.2 si riporta il pattern XRD ottenuto dalla ricetta 1.



*Fig. 3.2 – Pattern XRD ricetta 1*

I picchi sono posizionati agli angoli 44,6 e 51,7 che corrispondono agli angoli caratteristici del Nichel cubico.

Se ricorressimo alla formula di Scherrer, sotto riportata, (dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda del fascio incidente,  $\beta$  è la larghezza del picco a mezza altezza, e  $\theta$  è il valore dell'angolo al picco)

$$D_p = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta_{1/2} \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

per valutare la dimensione dei grani cristallini delle nanoparticelle otterremo i valori riportati in tab. 3.2.:

Angolo	FWHM	D (nm)
44,6	1,25	9
51,7	2,09	6

*Tab. 3.2 – con Diametro medio delle nanoparticelle ottenute con la ricetta 1 valutato con la formula di Scherrer*

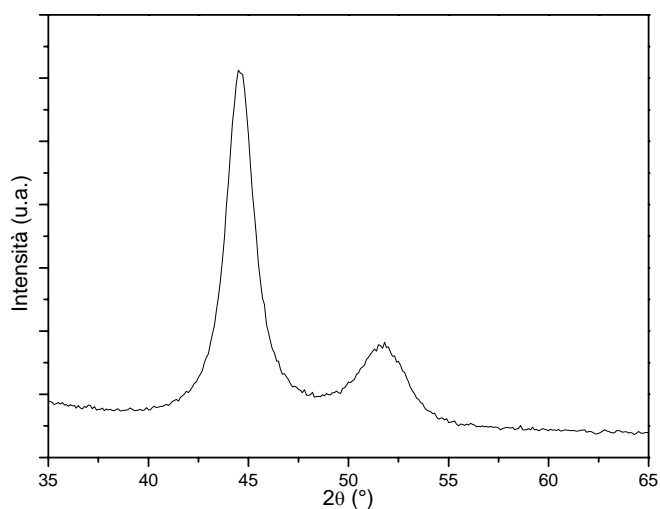
Da sottolineare che il rapporto tra precursore e complessante è Ni:TOP=1:0,8. Si potrebbe provare, per ridurre le dimensioni delle nanoparticelle, ad aumentare il quantitativo di TOP, ad esempio raddoppiandolo.

La procedura di sintesi è identica a quella sopra riportata e, l'unica variazione, come mostra la tabella seguente, è la quantità di TOP.

Reagente	Quantità
Ni(acac) <sub>2</sub>	0,800 g
TOP	2,24 ml
Oleilamina	20 ml

*Tab. 3.3 – Ricetta 2*

Teoricamente la reazione dovrebbe consentire di ottenere delle nanoparticelle più piccole. Il pattern ottenuto è riportato in fig. 3.3:



*Fig. 3.3 – Pattern XRD ricetta 2*

Dal grafico si evince che si è formato nichel cubico i picchi sono ben definiti, anche se l'intensità di segnale è leggermente inferiore e le larghezze a metà altezza sono maggiori, da qui se calcoliamo mediante Scherrer la dimensione cristallina:

Angolo	FWHM	D (nm)
44,6	1,68	7
51,6	2,54	5

*Tab. 3.4 – Diametro medio delle nanoparticelle ottenute con la ricetta 2 valutato con la formula di Scherrer*

Le dimensioni cristalline ottenute sono inferiori, come nelle aspettative, ma non sono indicative dell'effettiva grandezza delle nanoparticelle, dato che queste sono solitamente composte di due o tre cristalli

Una valida alternativa, alla procedura sopra proposta, è quella di iniettare a caldo la soluzione contenente il precursore del Nichel complessato, riscaldato a temperature non troppo elevate, in oleilamina a caldo. Mantenendo costante il rapporto tra Nichel e TOP (1:1,6), proviamo la seguente ricetta.

Nel primo palloncino sono introdotti i seguenti reagenti:

Reagente	Quantità
Ni(acac) <sub>2</sub>	0,800 g
TOP	2,24 ml
Oleilamina	5 ml

Tab. 3.5 – Ricetta 3

Questi sono portati alla temperatura di circa 150°C e degasati con cicli di vuoto e gas inerte.

Nel secondo palloncino di reazione 15 ml di oleilamina sono riscaldati a 240°C, con lo step intermedio di degasaggio a 150°C al fine di rimuovere l'ossigeno.

Quando sono compiute queste due fasi, ricorrendo all'uso di una siringa calda (80-90°C) il contenuto del palloncino 1 viene aspirato e iniettato all'interno del secondo palloncino il più velocemente possibile. Si verifica un calo della temperatura non molto marcato e la soluzione vira molto velocemente al nero. Dopo la precipitazione con acetone in centrifuga e la dispersione in cloroformio, il pattern XRD è quello in figura 3.4:

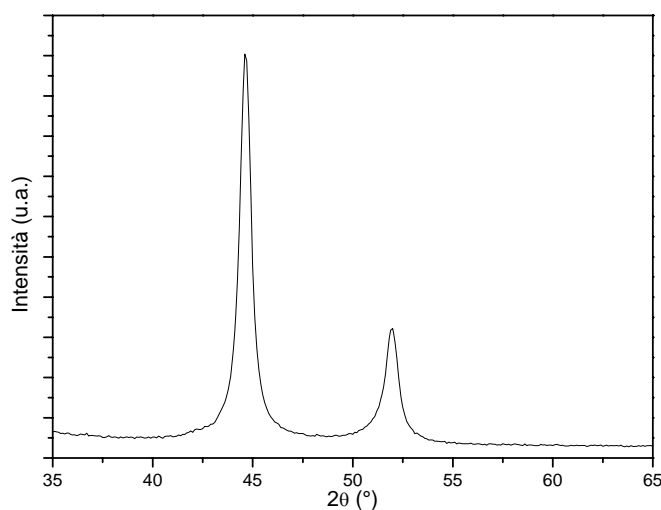


Fig. 3.4 – Pattern XRD ricetta 3

La posizione dei picchi identifica chiaramente la formazione di Nichel metallico con struttura cubica. Le intensità sono molto elevate e le larghezze a mezza altezza dei picchi sono molto piccole. Questo identifica un reticolo cristallino abbastanza grande, infatti, mediante Scherrer, ricaviamo i valori riportati in tabella:

Angolo	FWHM	D (nm)
44,6	0,66	18
51,9	0,68	17

*Tab. 3.6 – Conti con Scherrer della ricetta 3*

I valori di D sono molto elevati. Per mantenere valida questa procedura di sintesi serve, quindi, modificare qualche parametro se non si vogliono ottenere nanoparticelle molto grosse. Quello che si può facilmente pensare, è modificare il rapporto Ni:TOP, aumentando la concentrazione del secondo. Nel tentativo seguente si è anche provato a sostituire il precursore del Nichel per vedere se era migliorata la dissoluzione del sale e la successiva formazione del complesso.

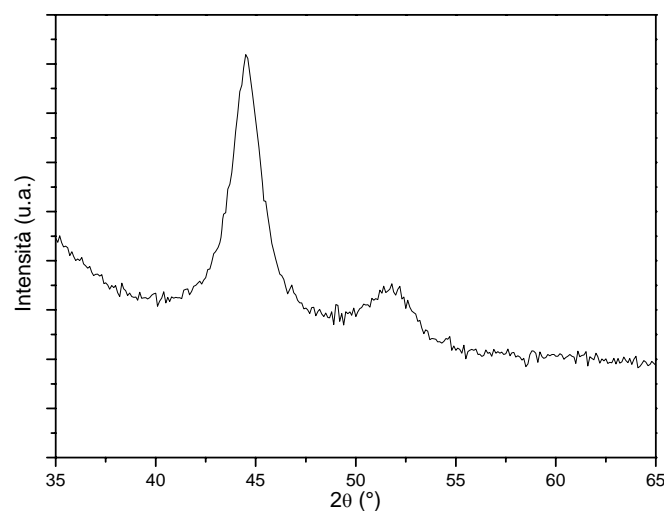
La nuova ricetta prevede i reagenti riportati in tab. 3.7:

Ingrediente	Quantità
NiCl <sub>2</sub>	0,220 g
TOP	2 ml
Oleilamina	3 ml

*Tab. 3.7 – Ricetta 4*

Nel secondo palloncino sono sempre presenti 15 ml di oleilamina degasata a 100°C e successivamente riscaldata fino a 240°C.

Il rapporto qui tra Ni:TOP è 1:2,64 e ciò dovrebbe consentire di ottenere particelle molto più piccole di quelle precedentemente prodotte.



*Fig. 3.5 – Pattern XRD della ricetta 4*

Ricorrendo a Scherrer:

Angolo	FWHM	D (nm)
44,5	2,13	5,46
51,6	1,39	9,61

*Tab. 3.8 – Conti con Scherrer della ricetta 4*

L'effetto desiderato è stato ottenuto: una maggiore concentrazione di TOP ci ha consentito di ottenere nanoparticelle più piccole, ma il segnale è molto sporco e i conteggi sono, in termini assoluti, molto inferiori a quelli determinati con le precedenti ricette.

### **3.3 Tentativi di ossidazione delle nanoparticelle di nichel**

Un sensore, come abbiamo visto nei capitoli precedenti, composto di nanoparticelle funziona bene se è composto di ossidi di metalli. L'obiettivo da raggiungere è quello di ossidare le nanoparticelle.

La letteratura ci offre alcune idee per ossidare le nanoparticelle di Nichel prodotte con modalità del tutto simili a quelle sopra esposte.

Yi Ren et al. [3] hanno ottenuto l'ossido ricorrendo a trattamenti termici in aria a temperature superiori ai 400°C per tempi lunghi (circa 10 ore). Questo tipo di

trattamento non consente, però, di avere una completa ossidazione. Si notano, infatti, dal pattern X, che sono ancora presenti i picchi caratteristici del nichel metallico:

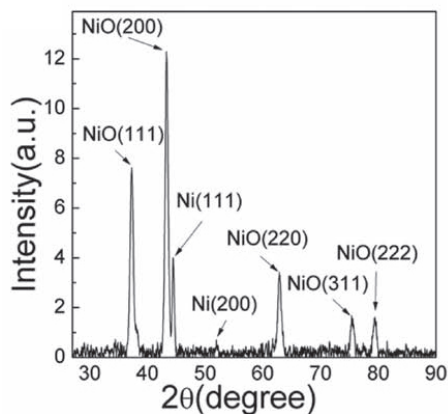


Fig. 3.6 – Pattern XRD ottenuto in [3]

In realtà le temperature in gioco sarebbero più alte rispetto all'idea di base che si vuole sviluppare in questa sede.

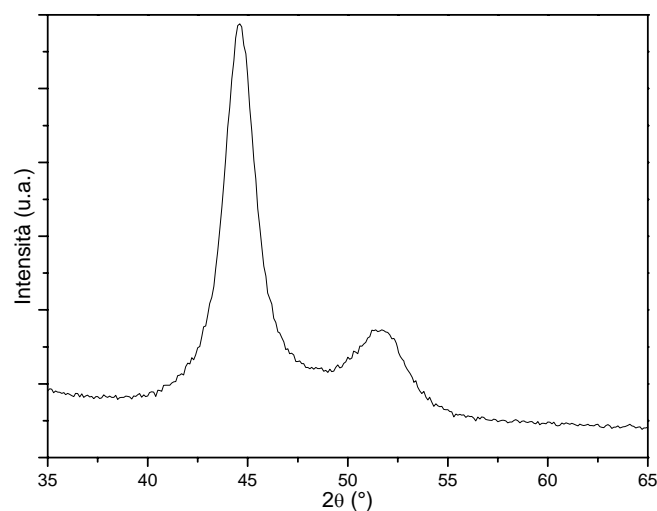
Un'alternativa che la letteratura riporta è quella che afferma che l'ossidazione delle nanoparticelle avviene per semplice esposizione all'aria per un tempo quantificabile in una notte.

Secondo la ricetta in tab. 3.9 sono state prodotte le nanoparticelle di Ni:

Reagente	Quantità
Ni(acac) <sub>2</sub>	0,872 g
TOP	4 ml
Oleilammina	6 ml

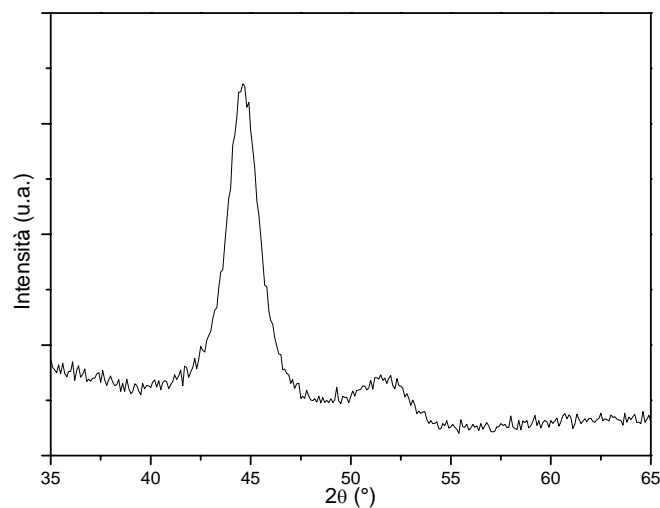
Tab. 3.9 – Ricetta 5

Sempre degasata, e iniettata in un secondo palloncino contenente 30 ml di oleilammina a 240°C in atmosfera inerte.



*Fig. 3.7 – Pattern XRD delle nanoparticelle appena fatte con la ricetta 5*

Lo stesso campione è stato lasciato all'aria per circa venti giorni e rianalizzato per vedere se si è effettivamente formato l'ossido.



*Fig. 3.8 – Pattern XRD delle stesse nanoparticelle dopo venti giorni in aria*

Il segnale è più rumoroso, la causa più plausibile è che il raggio incidente ha interagito con una zona leggermente diversa nella seconda analisi, e anche meno intenso, ma gli angoli caratterizzati dai maggiori conteggi sono gli stessi. La semplice esposizione all'aria, quindi, non sortisce nessun effetto.



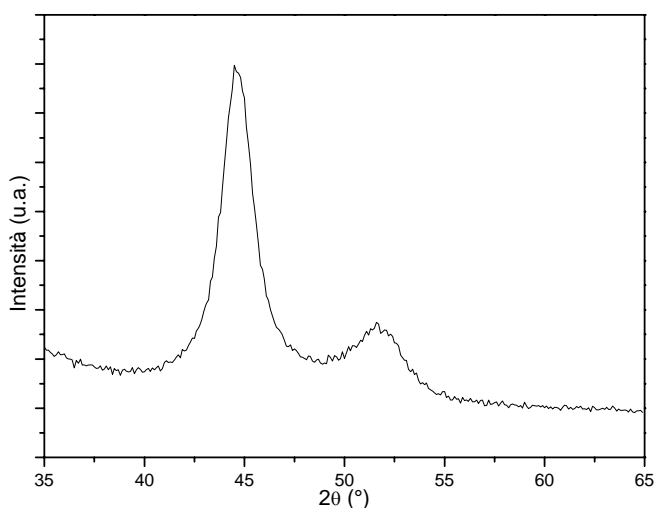
A questo punto possiamo provare a ricorrere a dei trattamenti con dei solventi organici in grado di solubilizzare le nanoparticelle di Ni, che sono cappate con il TOP, ma che abbia anche una buona stabilità termica fino alle temperature di 350°C, limite massimo che vogliamo porci per provare ad ottenere l'ossido di Nichel.

Alzare la temperatura in questi casi è sempre un'arma a doppio taglio. Se da un lato la temperatura favorisce la cinetica di reazione, dall'altro riduce la solubilità dell'ossigeno, serve dunque cercare un giusto compromesso. Per questo sono state tentate diverse strade.

Parte delle nanoparticelle prodotte con la ricetta 5, disperse in cloroformio per realizzare i campioni da analizzare, sono state precipitate e solubilizzate in 20 ml di 1-Octadecene, che è un solvente alto bollente (315°C) e ha una buona solubilità dell'ossigeno.

Questa nuova soluzione viene messa all'interno di un palloncino, con un collo aperto per rimanere a contatto con l'atmosfera, a scaldare a 200°C e lasciata un'ora in temperatura.

Il risultato è quello riportato in figura 3.9.



*Fig. 3.9 Pattern XRD dopo un'ora di trattamento a 200°C in 1-Octadecene*

Lo spettro è sempre descrittivo del Nichel metallico cubico. Questo processo, dunque, non ci consente di ottenere il risultato da noi voluto.

Le cause potrebbero essere molteplici: temperatura di trattamento, tempistica, solvente, cappante, ma questi sono solamente alcuni esempi.

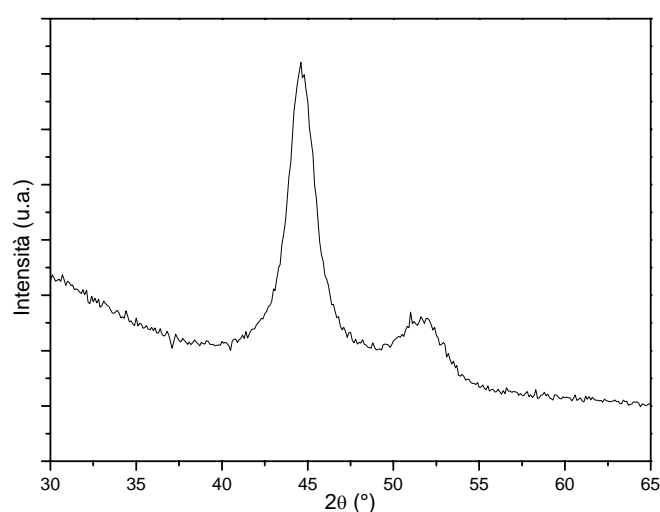
Si è deciso di modificare un parametro alla volta per studiare l'influenza dei diversi parametri.

Partiamo dal cambio di capping, una seconda quota delle particelle prodotte con la ricetta 5 sono state prelevate per eseguire un trattamento termico che prevede l'aggiunta di alcuni componenti nelle quantità riportate in tabella:

Reagente	Quantità
1-Octadecene	20 ml
TOPO	0,250 g
Acido oleico	0,5 ml

*Tab. 3.10 – Secondo tipo di trattamento*

Il tutto viene messo all'interno di un palloncino, con un collo aperto, e lasciato a 200°C per un'ora. L'aggiunta della trioctilfosfinaossido dovrebbe andare a sostituire il TOP che "riveste" le nanoparticelle di Ni e la presenza dell'atomo di ossigeno nella molecola di capping, potrebbe essere la chiave per ottenere l'ossido metallico perché, riscaldando a temperature relativamente elevate possiamo distruggere la struttura della molecola capping che viene sostituita dall'acido oleico. Tutto questo è teorico e solamente lo spettro ci consentirà di capire se l'obiettivo è stato raggiunto.



*Fig. 3.10 – Pattern XRD dopo il secondo trattamento*

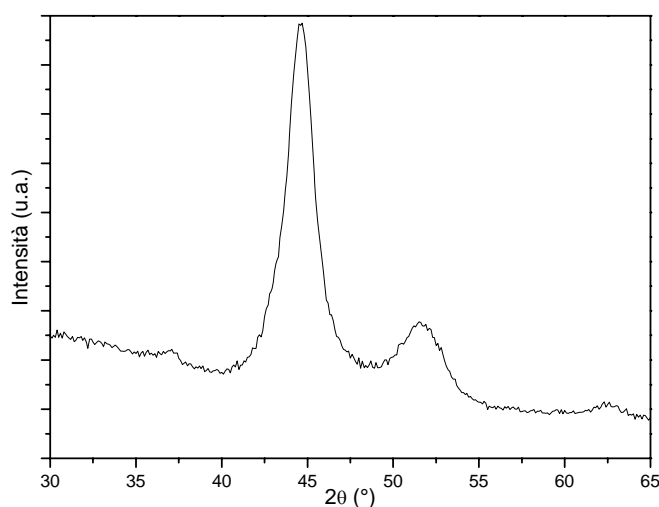
Anche questo secondo trattamento non è andato a buon fine. I picchi sono caratteristici sempre del Nichel metallico cubico. Le possibili cause sono imputabili a temperatura, tempo, inefficacia del TOPO. Probabilmente per ottenere qualcosa di utile si deve compiere la sintesi sin dalla partenza con il TOPO al posto del TOP, il problema è la minore reattività del primo rispetto al secondo.

Un'altra idea è di provare ad utilizzare un solvente che contenga un atomo di ossigeno. Per questo proviamo a trattare le nanoparticelle con il difeniletere.

Questo solvente solubilizza con maggiore difficoltà le nanoparticelle, infatti, si deve ricorrere al sonicatore per diversi minuti. Una volta ben solubilizzate le nanoparticelle, la soluzione viene messa all'interno di un palloncino con un collo sempre aperto e riscaldato a 250°C per due ore.

Quello che ci si aspetta è che il riscaldamento alla temperatura prefissata distrugga la struttura molecolare del solvente, liberando l'ossigeno che dovrebbe reagire con la nanoparticella di nichel.

Il pattern X che si ottiene è quello in figura 3.11:



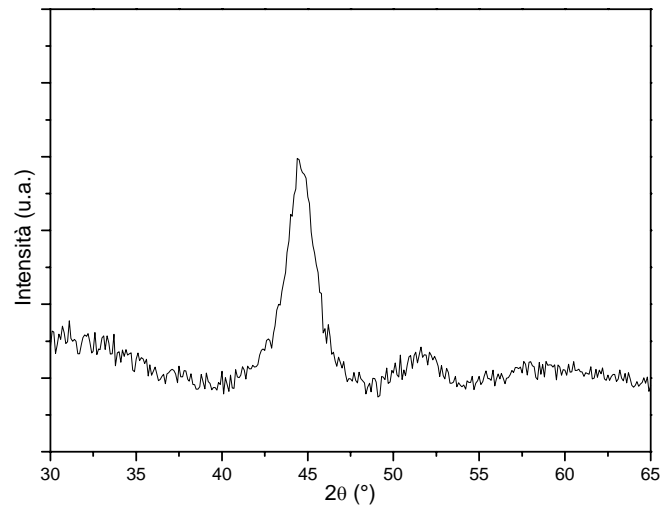
*Fig. 3.11 – Pattern XRD dopo trattamento in Difeniletere a 250°C per 2 ore*

Lo spettro sopra riportato sembra essere promettente. Si nota un leggero aumento di segnale per gli angoli di diffrazione alla Bragg riferiti al Nichel ossido e il picco principale del Nichel metallico mostra un'asimmetria che induce a pensare alla formazione di ossido.

Il difeniletere sembra essere, quindi, la strada giusta per provare ad ossidare il Nichel. Questo tentativo, però, non ha comportato il completamento del processo

e potrebbero essere necessari dei cambiamenti nei parametri di temperatura e tempo.

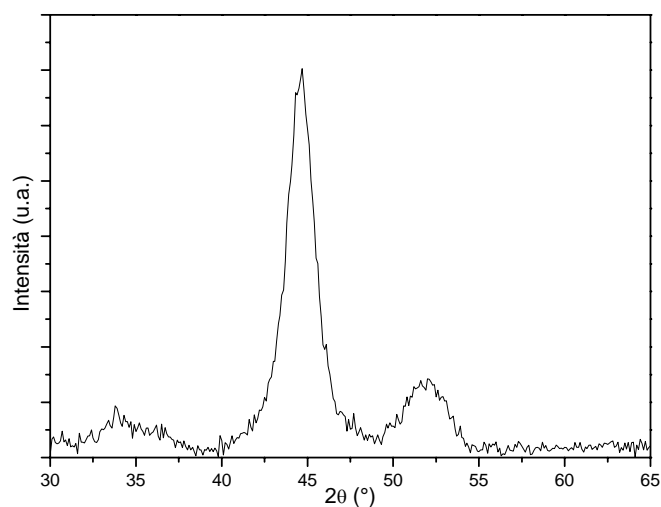
Proviamo, quindi, a cambiare la tempistica di trattamento. Se due ore hanno dato lo spettro sopra riportato, proviamo, mantenendo costante la temperatura, ad allungare la durata. Il primo tentativo è farlo durare 6 ore.



*Fig. 3.12 – Pattern XRD dopo trattamento in Difenilettere a 250°C per 6 ore*

Il trattamento a 6 ore non ha consentito di ottenere i risultati sperati. I picchi caratteristici del Nichel metallico, nonostante il segnale abbastanza rumoroso, sono ben distinguibili, mentre quelli dell'ossido non si notano.

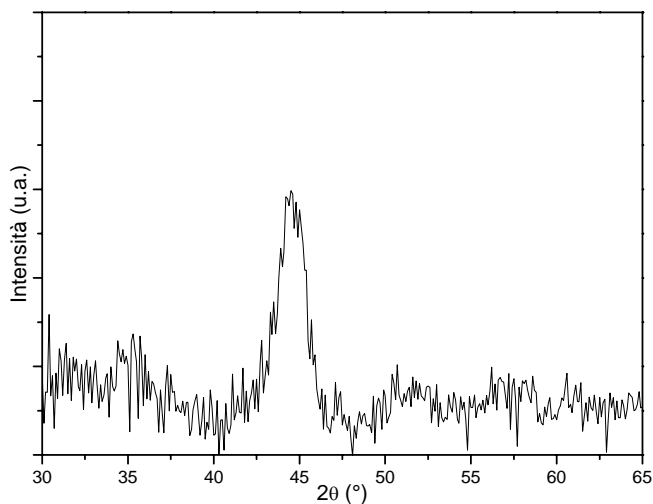
Proviamo, quindi, ad allungare il tempo di trattamento fino a 12 ore. Mantenendo le stesse condizioni.



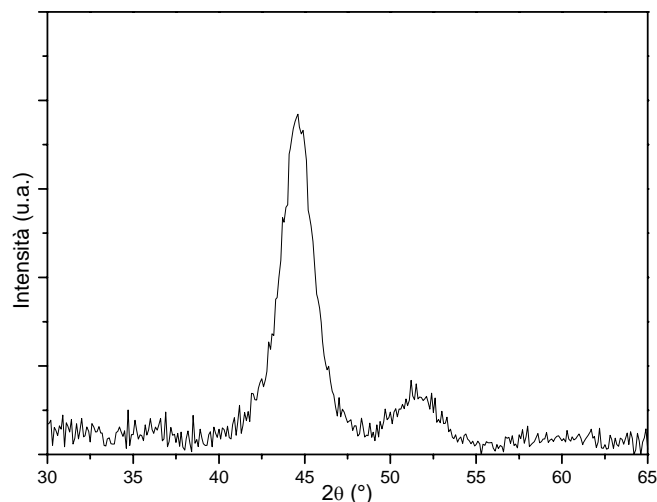
*Fig. 3.13 – Pattern XRD dopo trattamento in Difeniletere a 250°C per 12 ore*

Anche a 12 ore non si nota nulla. I picchi sono sempre quelli del Nichel metallico e l'incremento di segnale che riscontriamo tra i 32,5° e i 35°C sono solamente impurità.

Il trattamento a 250°C non ha portato ai risultati sperati. Per questo motivo proviamo a vedere se variando la temperatura di trattamento, si riescono ad ossidare queste nanoparticelle. Passiamo a temperature inferiori per aumentare la solubilità dell'ossigeno: consideriamo 150°C sempre con 6 e 12 ore di trattamento.



*Fig. 3.14 – Pattern XRD dopo trattamento in Difeniletere a 150°C per 6 ore*



*Fig. 3.15 – Pattern XRD dopo trattamento in Difeniletere a 150°C per 12 ore*

Sia il pattern di diffrazione a 6 ore e 12 ore non mostrano crescita di nanoparticelle di NiO.

Risulta molto strano che nessuno di questi trattamenti abbia portato al risultato sperato. Sembra che il primo tentativo compiuto con il difeniletere che ha portato alla rilevazione minima di ossido, sia stata frutto solamente di un caso.

Dalle analisi così compiute, possiamo credere che il Nichel metallico in struttura cubica cappato con queste molecole sia particolarmente stabile contro i processi di ossidazione che sono stati tentati.

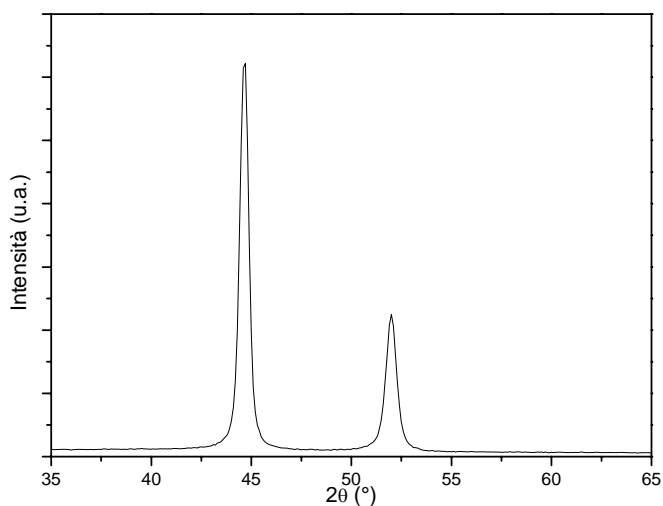
Poiché il TOP ha dato qualche problema per ossidare le nanoparticelle metalliche possiamo provare ad utilizzare come cappante il TOPO. Avendo un atomo di ossigeno in più che è posizionato vicino alla nanoparticella di Nichel, possiamo forse ottenere, mediante trattamento termico, l'ossido.

La modalità di sintesi è sempre la stessa:

Reagente	Quantità
Ni(acac) <sub>2</sub>	0,436 g
TOPO	3,47 g
Oleilammina	5 ml

*Tab. 3.11 – Ricetta 6*

Nel primo palloncino, sono introdotti gli ingredienti e messi in atmosfera inerte a 150°C, nel secondo palloncino ci sono 15 ml di oleilammina in atmosfera inerte a 240°C e il contenuto del primo palloncino viene iniettato nel secondo.



*Fig. 3.16 – Pattern XRD della ricetta 6*

Il pattern presenta picchi molto ben definiti e con intensità molto elevate. Questo ci porta a pensare che le particelle prodotte siano particolarmente grandi. Infatti:

Angolo	FWHM	D (nm)
44,6	0,45	26
51,9	0,56	24

*Tab. 3.12 – Conti con Scherrer della ricetta 6*

La dimensione dei cristallini è molto elevata e ciò denota particelle che sono molto grandi. La causa di questo fenomeno è la minore efficacia del TOPO rispetto al TOP nell'azione complessante, per risolvere questo problema si dovrebbe aggiungere elevate quantità di TOPO, ma potrebbe essere un problema anche perché in parte potrebbe non reagire e rimanere in soluzione.

E' inutile provare ad ossidare queste nanoparticelle perché sarebbero troppo grandi e non sarebbero utili ai nostri scopi

### 3.4 Reazioni di scambio cationico

Ning et al. [4], in un articolo pubblicato nel dicembre 2010, sostengono di poter ottenere le nanoparticelle di ossidi di alcuni metalli di transizione (tra questi il Ni) tramite una reazione di scambio cationico. Sono stati compiuti un paio di tentativi per vedere se effettivamente si ottengono i risultati sperati. Nell'articolo sono riportati i pattern di diffrazione X dei diversi ossidi e quello concernente il Nichel è riportato in figura 3.17.

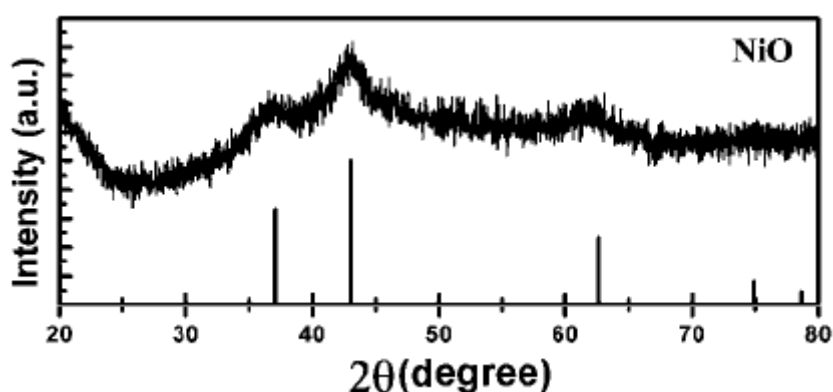
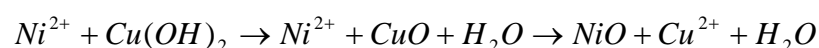


Fig. 3.17 – Pattern XRD riportato in [4]

Le nanoparticelle prodotte sono molto piccole, infatti, l'analisi da loro compiuta al TEM consente di affermare che le dimensioni ottenute si aggirano intorno ai 5,1 nm. Questo valore sarebbe molto interessante per i nostri scopi.

I reagenti utilizzati sono  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ , Oleilammina e 1-Octadecene.

La reazione che si sviluppa è la seguente:



Entriamo nel dettaglio. Questi sono gli ingredienti utilizzati:

Reagente	Quantità
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	0,312 g
$\text{NiCl}_2$	0,622 g
Oleilammina	7,73 ml
1-Octadecene	11,5 ml

Tab. 3.13 – Ricetta della reazione di scambio cationico



Sono stati messi tutti all'interno di un palloncino scaldati a 110°C e degasati al fine di portare il tutto in atmosfera inerte. Successivamente si deve scaldare il tutto a 160°C e lasciata in temperatura per 20 minuti. Quando la soluzione viene poi esposta all'aria, si dovrebbe osservare il viraggio della soluzione fino al colore nero, anche se il colore di partenza è già scuro, nel giro di pochissimi secondi.

I due tentativi compiuti, però, non hanno dato i risultati sperati. La soluzione, dopo i 20 minuti alla temperatura di 160°C, non è di colore scuro ma rimaneva sul verde. Nonostante l'aspetto cromatico non tornasse con quanto riportato nell'articolo, la soluzione è stata messa a contatto con l'atmosfera, ma non è stata riscontrata nessuna variazione di colore della stessa, e non si è formata nessuna nanoparticella.

Nel secondo tentativo è stato prolungato il tempo di 20 minuti a 160°C, ma anche in questo caso, non è stato ottenuto nulla. Anzi, la maggiore permanenza ha comportato la formazione di una soluzione molto viscosa di colore verdastro.

Non è stato possibile compiere nessuna misura, in quanto non c'è stato materiale utile per compere uno spettro.

Anche questa possibilità, non ha consentito di ottenere i risultati sperati. Molto probabilmente la causa potrebbe risiedere nella mancanza di alcuni dettagli (rimasti segreti) non pubblicati nell'articolo.

## **3.5 Produzione di ossido di Nichel da oleato di Nichel**

### ***3.5.1 Sintesi oleato di Nichel***

Tutti i tentativi fino ad ora compiuti non hanno avuto buoni esiti. Un'idea diversa è quella di trattare ad alta temperatura sali di acidi grassi, in maniera tale da rompere la parte grassa e ossidare con diverse tecniche.

L'oleato di Nichel non esiste in commercio e quindi bisogna produrlo.

La prima ricetta provata è piuttosto datata [5] (1930): in 25 ml di etanolo vengono solubilizzati 2 g di acido grasso (nel nostro caso 2,25 ml di acido oleico) e questa soluzione leggermente acida viene neutralizzata con NaOH, aggiunto goccia a goccia in agitazione. Arrivati a questo punto, è necessario far evaporare l'alcool e poi aggiungere 150 ml di acqua. Nel caso in cui risultasse opaca, si deve aggiungere un po' di etanolo fino a chiarificare la soluzione.

In un becher a parte deve essere solubilizzato il sale metallico di Nichel in 30 ml di acqua e successivamente aggiunto goccia a goccia con forte agitazione.

Si ottiene l'immediata precipitazione dell'oleato, facilmente osservabile dalla soluzione che diviene verde.

La soluzione così prodotta viene filtrata e lavata con etanolo e acqua al fine di ridurre la presenza di impurità e reagenti non reagiti. Si ottiene una sostanza gelatinosa, verde chiaro, ricca di acqua da eliminare, per questo viene messa a 60°C per una notte e successivamente qualche ora in essiccatore. Tale sostanza rimane sempre gelatinosa e il colore vira ad un verde più scuro. La resa di reazione è piuttosto bassa (attorno al 50%).

Esiste una seconda modalità di sintesi dell'oleato di Nichel, molto più facile [6]. Il tutto viene riepilogato nella tabella 3.14:

Reagente	Quantità
NiCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	1,18 g
H <sub>2</sub> O	6 ml
EtOH	8 ml
n-esano	14 ml
Na-oleato	3,04 g

*Tab. 3.14 – Ricetta per l'oleato di Ni*

I reagenti devono essere introdotti nel rigoroso ordine qui riportato, messi in forte agitazione a 70°C per 4 ore. Si ottiene una sostanza solida verde che viene lavata con acqua e etanolo, successivamente viene macinata con un mortaio e seccata per alcune ore.

### **3.5.2 I tentativi di ossidazione**

Le prove compiute per provare ad ossidare sono tre.

La prima idea è quella di provare ad esterificare, così scaldando possiamo rompere i legami tra ossigeno e carbonio ed ottenere l'ossido.

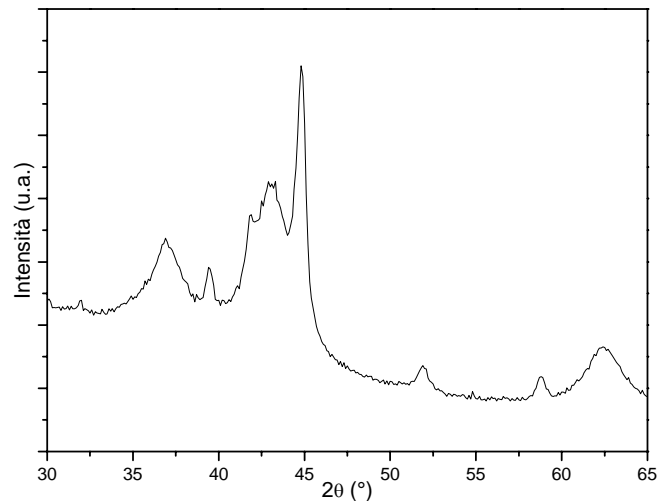
L'oleato ottenuto con la prima ricetta viene solubilizzato in 1-Octadecene, e scaldato in ambiente inerte fino a 200°C. A parte, sempre in atmosfera inerte, viene scaldato del dodecanolo in eccesso a 150°C.

Reagente	Quantità
Ni-oleato	0,500 g
1-Octadecene	7 ml
Dodecanolo	3 ml

*Tab. 3.15 – Primo tentativo di ossidazione*

Raggiunte queste due condizioni, con una siringa calda si estrae il dodecanolo e lo si inietta dove c'è l'oleato. Si lascia in temperatura per un'ora, sempre in atmosfera inerte. Non sono stati trovati dei riferimenti in letteratura, è quindi un tentativo completamente nuovo.

Dal pattern di diffrazione X si ottiene il seguente risultato:



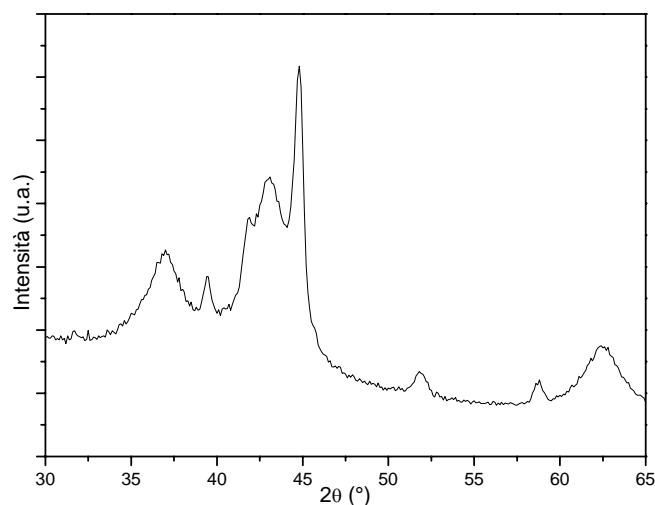
*Fig. 3.18 – Spettro XRD del tentativo di esterificazione*

I picchi ottenuti dallo spettro sono molti. Tutti, però, sono riconducibili a Nichel metallico e a carburi di Nichel in forme diverse (NiC e Ni<sub>3</sub>C, JCPDS 06-0697).

Ora possiamo provare ad ossidare in aria il carburo con solventi organici alto bollenti, ipotizzando che questo sia solamente un intermedio di reazione.

Le nanoparticelle di carburo di Nichel, sono quindi solubilizzate in 1-octadecene e trattate termicamente per 12 ore.

Il risultato ottenuto è riportato in figura 3.19.



*Fig. 3.19 – Pattern XRD relativo al tentativo di ossidazione del NiC con l'octadecene*

Le differenze tra i due pattern tra prima e dopo il trattamento sono minime. Quindi non siamo riusciti ad ottenere l'ossido.

Chen et al. [6], sono riusciti ad ottenere l'ossido di Nichel ricorrendo all'ossidazione in aria dell'oleato, proprio l'idea di base che è stata illustrata all'inizio di questo paragrafo.

In primis si è testato l'oleato ottenuto con la prima ricetta, che non ha portato a risultati soddisfacenti, poi anche la seconda.

L'oleato di Nichel viene solubilizzato con 1-Octadecene e acido oleico.

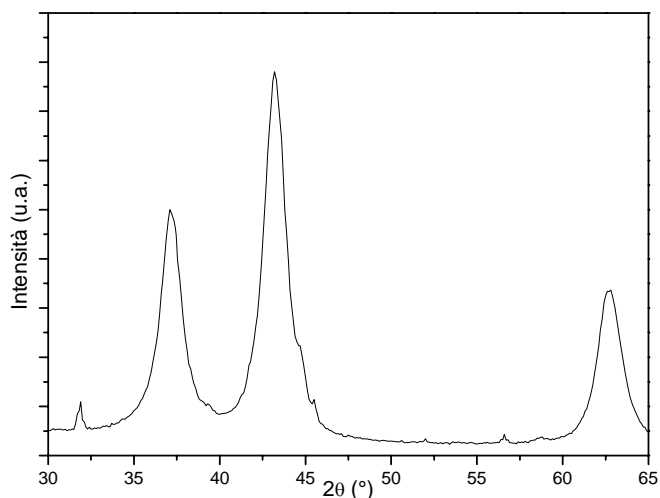
I quantitativi corretti sono questi:

Reagente	Quantità
Ni-oleato	3,11 g
1-Octadecene	15 ml
Acido oleico	0,63 ml

*Tab. 3.16 – Secondo tentativo di ossidazione*

Questi tre ingredienti sono messi in un palloncino con un collo aperto, riscaldato a 320°C e lasciato in temperatura per mezz'ora.

I risultati ottenuti sono riportati in figura 3.20 e 3.21:



*Fig. 3.20 – Pattern XRD ottenuto con l'oleato di nichel prodotto con la ricetta più recente*

I tre picchi più intensi corrispondono tutti all'ossido di Nichel. Il risultato è sicuramente molto buono ma non è ancora perfetto. Se si osserva attentamente il picco principale, notiamo che, sul lato destro dello stesso, sono presenti due "spallettine". Queste sono associabili a interazioni tra il fascio incidente e carburi di Nichel che si sono formati con questo trattamento. Anche i due picchi meno intensi (31,9° e 56,6°) sono correlabili a diverse forme di carburo.

Visto che il risultato prefisso è stato raggiunto, proviamo a vedere le dimensioni con Scherrer:

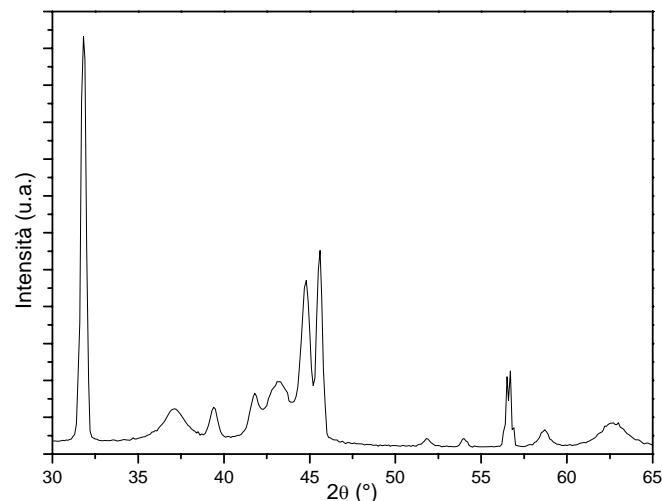
Angolo	FWHM	D (nm)
37,15	1,53	7
43,23	1,49	8
62,73	1,50	12

*Tab. 3.17 – Conti con Scherrer dell'ossido di Ni*

Le dimensioni sono relativamente piccole (eccetto l'ultimo dato) il che è confortante.

L'acido oleico, introdotto nel processo di ossidazione, ha lo scopo di cappare le nanoparticelle di ossido. Se andassimo ad aumentare la presenza di acido oleico, potremo probabilmente ottenere delle nanoparticelle più piccole e con l'assenza di formazione di carburi. In realtà, l'aggiunta di questo ingrediente comporta diversi problemi di stabilità della soluzione nel raggiungimento della temperatura prestabilita e non si ottengono nanoparticelle utili a qualunque analisi.

Per provare ad eliminare le "spallette" di carburo di Nichel, si è provato a ripetere questo trattamento con una tempistica maggiore (45 minuti). In realtà il mantenimento per tempi più lunghi ha comportato la formazione di carburi e solo in minima parte di ossido.



*Fig. 3.21 – Pattern XRD ottenuto con l'oleato di nichel prodotto con la ricetta più recente e tempi maggiori di trattamento*

### 3.6 Conclusioni

Questa sintesi, quella del secondo tentativo di ossidazione del nichel oleato, è relativamente facile, anche se risulta essere piuttosto lunga.

Presenta, però, alcune problematiche: la prima risiede nella difficoltà nel raggiungimento della temperatura prefissa e nel mantenimento della stessa. Durante la fase di raffreddamento si viene a formare una sostanza cerosa che tende ad "inglobare" al suo interno le nanoparticelle prodotte. La "liberazione" di

queste richiede elevate quantità di toluene (che è in grado anche di disperdere le nanoparticelle) e di etanolo che riveste la funzione di non solvente.

Un secondo problema è l'invecchiamento del precursore. L'oleato di Nichel che viene utilizzato deve essere riprodotto per ogni sintesi, perché se ne viene prodotto in quantità tale da averne a disposizione per prove da compiere in giorni diversi, nelle date successive il risultato non è mai ripetibile.





## Bibliografia

1. PORTA et al., Synthesis and full characterisation of nickel(II) colloidal particles and their transformation into NiO, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 155 (1999) 395–404
2. E. DELLA GASPERA, D. BUSO, M. GUGLIELMI, A. MARTUCCI et al., Comparison study of conductometric, optical and SAW gas sensors based on porous sol–gel silica films doped with NiO and Au nanocrystals, *Sensors and Actuators B* 143 (2010) 567–573;
3. YI REN et al., Formation of nickel oxide nanotubes with uniform wall thickness by low temperature thermal oxidation through understanding the limiting effect of vacancy diffusion and the kirkendall phenomenon, *Advanced Functional Material* (2010) 3336-3342;
4. J. NING et al., Facile synthesis of magnetic metal (Mn, Fe, Co and Ni) oxides nanocrystals via a cation-exchange reaction, *The Royal Society of Chemistry* (2010).
5. W. F. WHITMORE, M. LAURO, Metallic soaps – Their uses, preparation, and properties, *Industrial and engineering chemistry* (1930);
6. Z. CHEN, A. XU, Y. ZHANG, N. GU, Preparation of NiO and CoO nanoparticles using  $M^{2+}$ -oleate (M=Ni, Co) as precursor, *Current Applied Physics* (2010) 967-970



## Capitolo 4

### Tungsteno

<b>4.1 Introduzione</b> .....	<b>75</b>
<b>4.2 Sintesi di film di triossido di tungsteno</b> .....	<b>76</b>
<b>4.3 Caratterizzazione morfologica</b> .....	<b>78</b>
<b>4.4 Caratterizzazione ottica</b> .....	<b>83</b>
4.4.1 Assorbimento ottico .....	83
4.4.2 Ellissometria .....	84
4.4.3 Band gap .....	86
<b>4.5 WO<sub>3</sub> e Oro</b> .....	<b>90</b>
4.5.1 Sintesi di Oro .....	90
4.5.2 Caratterizzazione ottica .....	92
4.5.3 Caratterizzazione morfologica .....	93
4.5.4 SEM .....	96
<b>4.6 Platino</b> .....	<b>98</b>

#### 4.1 Introduzione

In letteratura sono riportati numerosi studi in merito ai film di tungsteno per sensori di gas. La tecnica produttiva maggiormente utilizzata al fine di ottenere il

$WO_3$  è quella sol-gel. Anche in questa sede il triossido di tungsteno verrà prodotto in questa maniera. Esistono diversi processi di sintesi, in condizioni acide [1] e basiche [2]. Sono entrambi metodi molto semplici e relativamente veloci.

All'interno di questo lavoro di tesi, vogliamo produrre un sensore ottico di gas che lavori bene all'interno di lunghezze d'onda della radiazione visibile. Mediamente tutti gli ossidi di metalli sono incolori. Per ovviare a questo problema, potremo dotare il film di nanoparticelle di oro che consentono di avere un assorbimento marcato nel visibile.

In letteratura sono presenti diversi articoli che trattano questo ossido come sensore ottico e elettrico di gas inquinante. Viene molto utilizzato per la produzione di sensori per rilevare anche concentrazioni molto basse di CO [3], di ossidi di azoto ( $NO_x$ ) [1, 4]. Questo aspetto specifico verrà trattato nel prossimo capitolo, mentre in questo capitolo ci occuperemo solamente della preparazione del sensore.

In natura il triossido di tungsteno, si trova in minerali ma sono piuttosto rari. L'aspetto è di una polvere gialla, è insolubile in acqua e a temperatura ambiente possiede un reticolo cristallino monoclinico.

## 4.2 Sintesi di film di triossido di tungsteno

I precursori utilizzati nella sintesi di  $WO_3$  sono:

- Cloruro di tungsteno ( $WCl_6$ );
- 2-4 Pentandione (PTN) ( $CH_3COCH_2COCH_3$ );
- Etanolo ( $C_2H_5OH$ );
- Acqua ( $H_2O$ ).

Ricorrendo all'utilizzo di questi ingredienti compiamo la sintesi in condizioni acide. Il problema risiede nell'elevata igroscopicità del cloruro di tungsteno di partenza. Per questo motivo si deve compiere la sintesi in un ambiente, dove il tasso di umidità relativa sia al più basso valore possibile: in glove-box.



*Fig. 4.1 – La glove-box*

I campioni realizzati per questo lavoro di tesi sono tutti preparati con la percentuale di umidità relativa compresa nell'intervallo 10-15%. L'elevata igroscopicità del cloruro è un problema per due motivi: il danneggiamento del precursore e la non corretta pesata per ogni singola sintesi.

Il secondo fattore importante per questa sintesi è l'acqua. Non partecipa attivamente alla sintesi, ma il suo ruolo è di garantire una elevata bagnabilità della superficie. Sono stati provati diversi quantitativi di acqua nella sintesi per capire quale fosse quello migliore.

Reagente	Quantità
WCl <sub>6</sub>	0,1 g
EtOH	1,0 ml
PTN	78 µl
H <sub>2</sub> O	10 µl

*Tab. 4.1 – Ricetta di riferimento per la sintesi di film di WO<sub>3</sub>*

Il cloruro viene solubilizzato nell'etanolo. Dal colore blu di partenza del sale, si ottiene una soluzione gialla, che indica il passaggio dal W<sup>6+</sup> al W<sup>5+</sup>. La solubilizzazione richiede diversi minuti e forte agitazione, compiuta con un'ancoretta magnetica. Quando questa prima fase si è compiuta, deve essere aggiunto il PTN. La soluzione passa dal colore rosso, che si forma non appena viene aggiunto l'acetilacetone, fino al colore verde bottiglia che identifica la

formazione del complesso tra tungsteno e PTN. Questa fase richiede diversi minuti, alla quale segue l'aggiunta di acqua e il colore vira immediatamente a blu. Viene lasciata in agitazione per qualche minuto e poi viene depositata su silice pura e silicio, precedentemente piranati, mediante spin coating per 30 secondi a 2500 giri/min.

Molto importante è che la soluzione sol gel rimanga il minor tempo possibile esposta all'aria e la fase di deposizione deve avvenire in ambiente inerte (è stato flussato azoto) al fine di ridurre al massimo le interferenze con l'umidità atmosferica nella fase di evaporazione del solvente. Importante è compiere, nel tempo più breve possibile, la stabilizzazione del campione. Viene compiuta a 250°C per pochi minuti in forno, al fine di eliminare il solvente, prima di effettuare il trattamento termico alle temperature prestabilite.

Il substrato di silicio serve per capire la qualità del film e per fare le misure di microscopia elettronica.

I trattamenti termici compiuti, singolarmente, per questi campioni sono stati i seguenti: 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C tutti della durata di un'ora.

Le caratterizzazioni compiute sono state le seguenti:

- Diffrazione raggi X;
- Assorbimento ottico;
- Ellissometria;

### **4.3 Caratterizzazione morfologica**

Sui campioni trattati alle diverse temperature, sono stati caratterizzati mediante diffrazione a raggi X, è stata, quindi, realizzata una sorta di analisi termica per capire quale fosse la temperatura di trattamento migliore per avere la formazione dell'ossido da noi voluto.

I picchi caratteristici dell'ossido di tungsteno sono moltissimi, ma non tutti si manifestano sempre perché dipende dalla metodologia di sintesi. Per questo motivo prendiamo come riferimento quello che riporta la bibliografia con questa ricetta. Nishide et al. [1], riportano nel loro articolo, alcuni pattern XRD per diverse temperature di trattamento termico. Nella loro analisi, sotto riportata, si evince come si inizi a formare un reticolo cristallino di ossido di tungsteno solamente con il trattamento a 500°C.

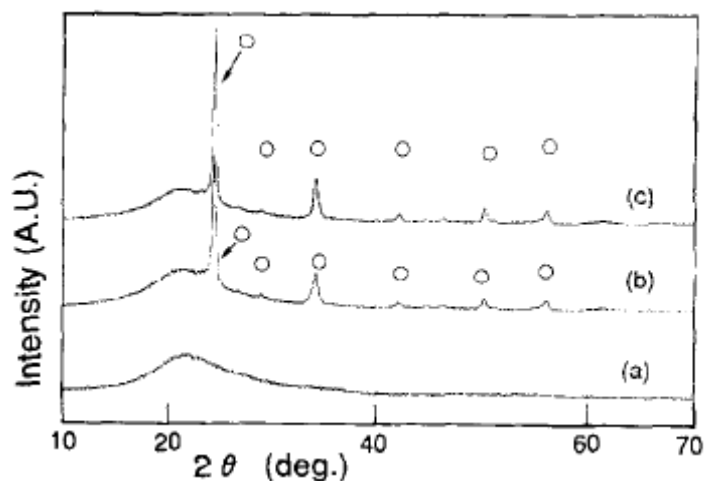


Fig. 4.2 – Pattern XRD per diversi trattamenti termici (a) 300°C, (b) 500°C, (c) 700°C [1]

Proprio per questo motivo, sapendo di partenza che a 300°C non si ha la formazione di una struttura cristallina ben definita, siamo partiti da 100°C sopra.

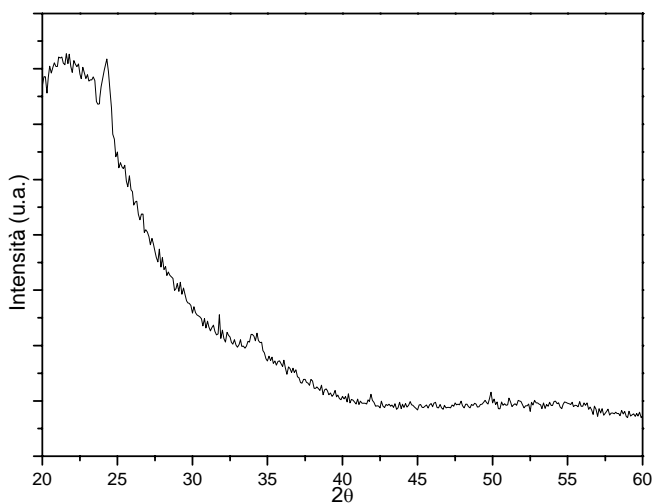


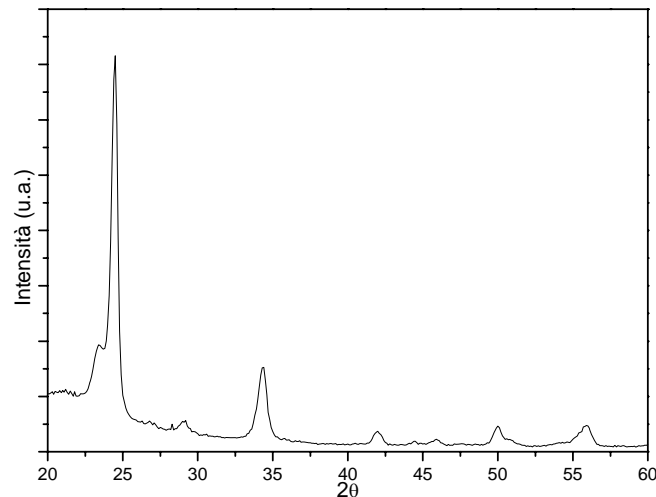
Fig. 4.3 – Pattern di diffrazione XRD del campione trattato a 400°C

Nello spettro sopra riportato, notiamo che dopo un'ora a 400°C si ha solamente l'inizio della formazione dei cristalli di ossido. Questo è facilmente riscontrabile dai due piccoli picchi che si vedono a 24,3° e 34,3°. Sostanzialmente il campione è ancora amorfo.

Il fatto che non si siano sviluppati cristalli ben definiti può essere dovuto essenzialmente da due fattori: la temperatura bassa o la permanenza in temperatura troppo breve. Se vogliamo pensare ad una possibile realizzazione in

larga scala di questi sensori e, quindi, una possibile industrializzazione del processo di produzione, non possiamo pensare di mantenere il campione per tempi troppo lunghi perché il processo perde di economicità.

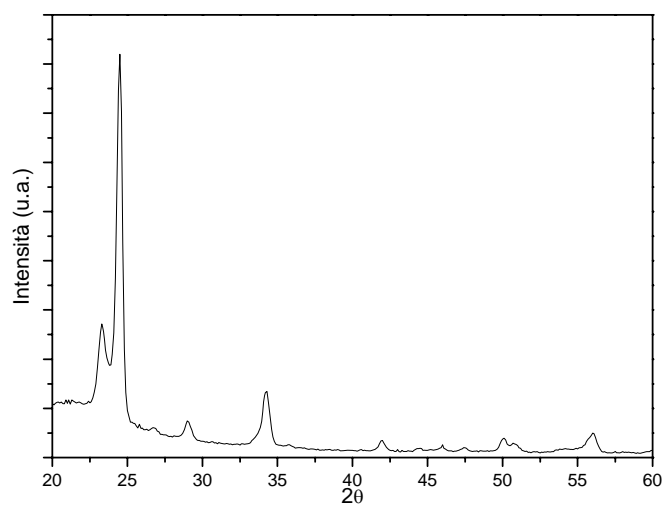
Passiamo alla prova a 500°C. Il relativo pattern XRD è riportato in figura 4.4.



*Fig. 4.4 – Pattern XRD del campione trattato a 500°C*

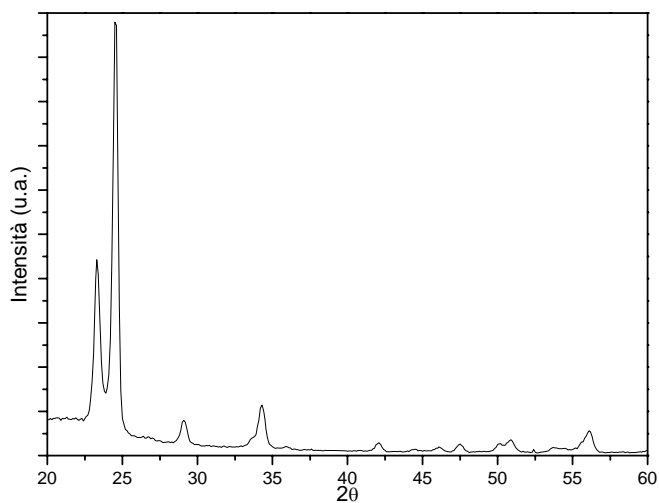
Il trattamento a 500°C è il primo che ci consente di osservare diversi picchi ben definiti. Il picco principale è quello posizionato a 24,5°, ma presenta una spallettina ad un angolo leggermente inferiore. Si sta venendo a formare un nuovo piano cristallino di  $\text{WO}_3$ , che ci aspettiamo sempre più marcato con i trattamenti alle temperature più alte. La fase che si forma è monoclinica.





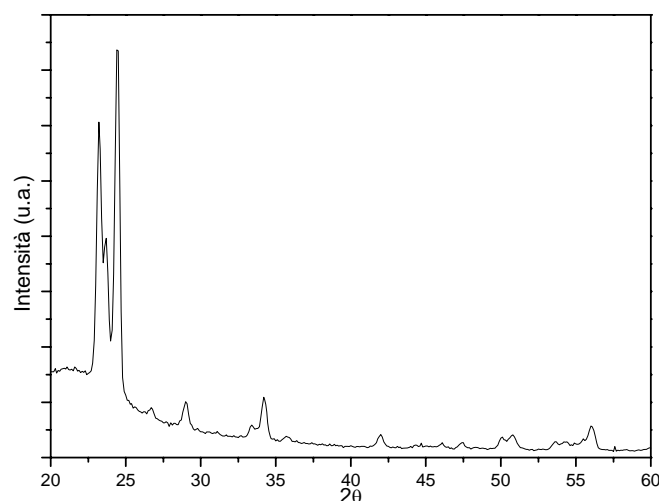
*Fig. 4.5 – Pattern XRD del campione trattato a 600°C*

All'aumentare della temperatura di trattamento termico notiamo sempre più una maggiore definizione dei picchi e la crescita di altri secondari.



*Fig. 4.6 – Pattern XRD del campione trattato a 700°C*

Con la crescita di temperatura si ha la conferma dell'andamento anticipato sopra, mentre a 800°C, si ha una piccola variazione:



*Fig. 4.7 – Pattern XRD del campione trattato a 800°C*

A 800°C notiamo la crescita di alcuni picchi e la diminuzione, in termini assoluti di conteggi, di altri e si osservano anche la comparsi di altri picchi di diffrazione.

Dalle analisi così compiute, si intuisce facilmente che il trattamento a 400°C è da scartare in quanto non si forma l'ossido che a noi serve per il fine del gas sensing.

Dalla larghezza dei picchi di diffrazione possiamo ricavare, ricorrendo alla formula di Scherrer, la dimensione dei cristalliti. Nella tabella seguente sono riportati i valori medi determinati considerando i picchi meglio risolti:

Temperatura trattamento	Dimensione (nm)
500°C	17 ± 3
600°C	21 ± 5
700°C	22 ± 4
800°C	23 ± 7

*Tab. 4.2 – Diametro medio della grana cristallina*

Questi valori risulteranno molto importanti per descrivere il fenomeno di valutazione del band gap.

## 4.4 Caratterizzazione ottica

### 4.4.1 Assorbimento ottico

I film prodotti sono trasparenti e incolori, tranne quello trattato a 800°C che è leggermente traslucido. Ci si può aspettare, quindi, un comportamento leggermente differente.

La caratterizzazione è stata compiuta mediante uno spettrofotometro. Questa misura ci consente di valutare il comportamento del film di ossido. I campioni analizzati sono quelli realizzati sul substrato di pura silice.

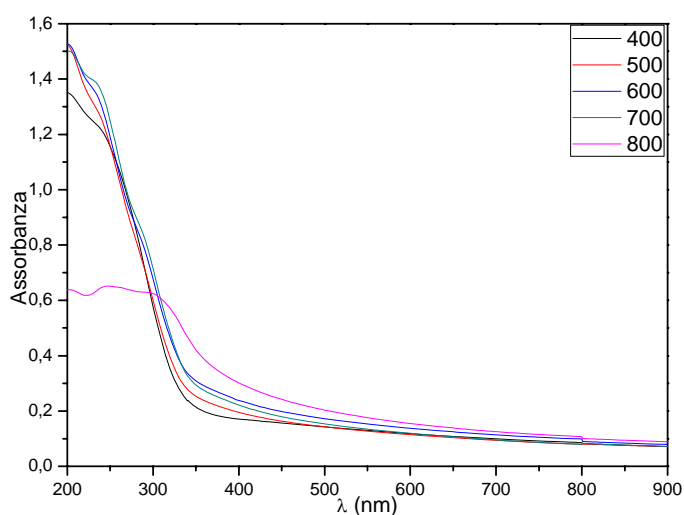


Fig. 4.8 – Spettri di assorbimento matrice dei film di WO<sub>3</sub> depositati su vetro di silice

Dagli spettri sopra riportati notiamo facilmente un andamento crescente dell'assorbimento in funzione dell'aumento di temperatura di trattamento. Questo può portare a pensare a strutture maggiormente compatte che comportino delle variazioni delle caratteristiche ottiche.

Complessivamente l'andamento delle curve è tipico di un semiconduttore, con valori di assorbimento nella zona del visibile sono piuttosto elevati a partire da lunghezze d'onda corrispondenti al band gap, tuttavia da questi da questi spettri non è facile una stima della valore del band gap.

L'unico campione che presentava, anche a occhio nudo, un aspetto diverso (film a 800 °C), dimostra di avere effettivamente un comportamento diverso. La curva di assorbimento è più alta di tutte e a circa 300 nm presenta un comportamento

completamente differente, con valori di assorbanza notevolmente inferiori agli altri campioni. Questo potrebbe identificare una struttura diversa che ha comportato una differente distribuzione dei livelli energetici tra le bande di conduzione e di valenza o anche l'instaurazione di livelli energetici intermedi tra le due bande. Non è escluso, inoltre, un contributo dovuto allo scattering.

#### 4.4.2 Ellissometria

Le prove ellissometriche sono quelle che ci consentono di determinare altre caratteristiche ottiche dei film: indice di rifrazione e coefficiente di estinzione e ci consente di stimare anche lo spessore del film.

Lo strumento misura  $\psi$  e  $\Delta$  che sono due parametri sui quali andiamo a costruire due modelli che ci consentono di ottenere le informazioni che sopra sono state elencate.

Il primo dato che possiamo ricavare facilmente dal fitting del modello sui dati sperimentali è lo spessore (vedi tabella 4.3).

Temperatura (°C)	Spessore (nm)
400	47
500	42
600	41
700	44
800	41

Tab. 4.3 – Valori di spessore del film di matrice

L'indice di rifrazione, per i materiali che assorbono luce, non può essere descritto più come un numero reale semplice, ma riportata mediante un numero complesso:

$$\tilde{n} = n + ik$$

Dove  $n$  è la parte reale e rappresenta l'indice di rifrazione, mentre  $k$  è il coefficiente di estinzione.

Dai modelli elaborati dalle misure ellissometriche, ricaviamo le curve di dispersione per  $n$  e  $k$  riportate in figura 4.9 e 4.10.

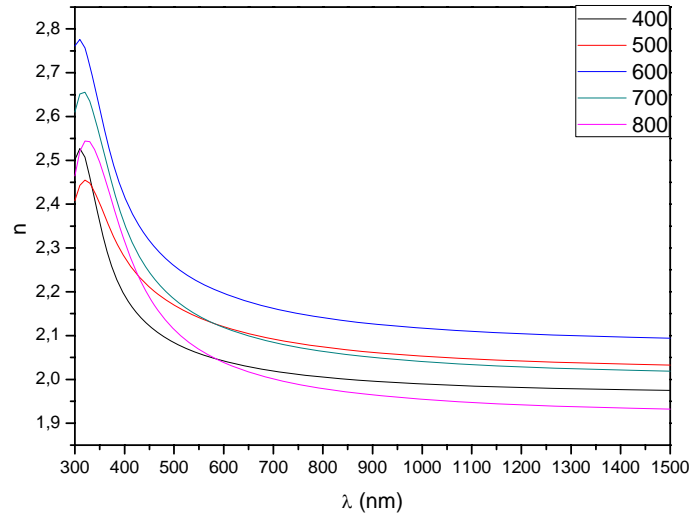


Fig. 4.9 – Andamento dell'indice di rifrazione reale

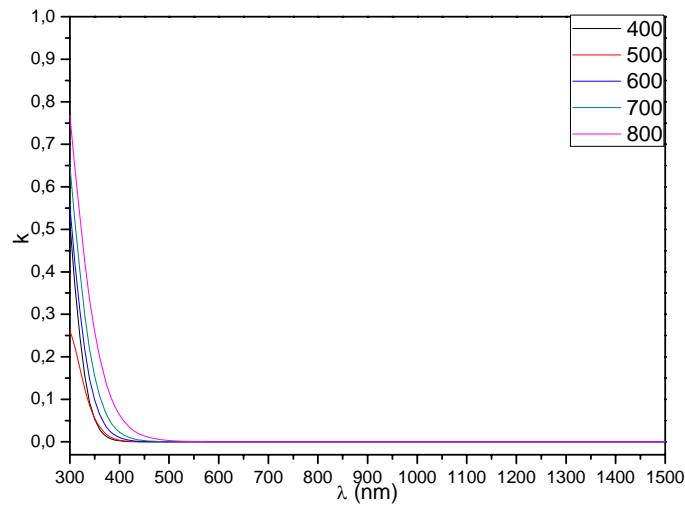
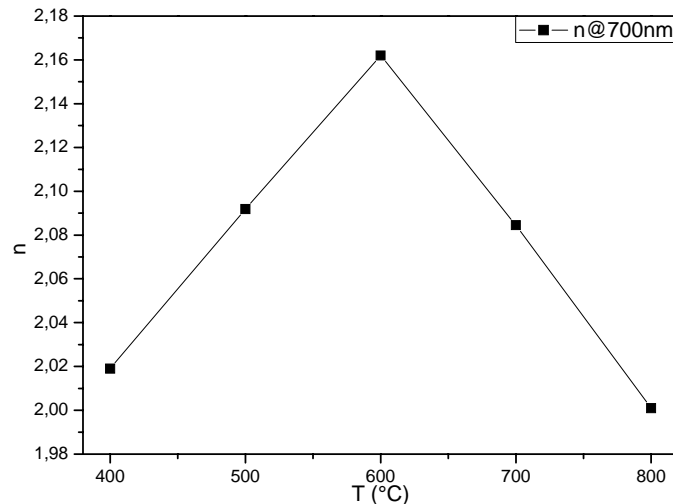


Fig. 4.10 – Andamento del coefficiente di estinzione

Se per i valori di  $k$  possiamo riscontrare un andamento crescente con l'aumento della temperatura, lo stesso non possiamo dire per quanto riguarda  $n$ . Se escludiamo dal ragionamento il campione trattato a 400°C, in quanto amorfo, notiamo un aumento del valore di indice di rifrazione dal campione trattato a 500°C a quello a 600°C, mentre cala per trattamenti a temperature più elevate.

Se andiamo a graficare l'andamento di  $n$  per una ben determinata lunghezza d'onda (700nm) otteniamo l'andamento riportato in figura 4.11.



*Fig. 4.11 – Andamento di  $n$  con la temperatura di trattamento termico*

Questo andamento dell'indice di rifrazione ci consente di valutare anche la porosità del film. A 600°C si viene a formare una struttura che presenta porosità non molto elevata, mentre a 800°C riscontriamo il valore minimo di indice di rifrazione il che potrebbe portare a pensare di avere una struttura molto porosa. In realtà non è propriamente detto che sia così. La modellizzazione che viene compiuta prevede la formazione di strati. Se per i film trattati a 500°C e a 600°C, questa approssimazione può essere veritiera, per i campioni trattati a temperature maggiori possiamo ottenere una struttura maggiormente granulosa che non ci consente di schematizzarla facilmente con un modello a layer e, quindi, il valore di indice rifrazione medio sentito è inferiore, in quanto sono presenti delle "zone vuote" in superficie e, di conseguenza, la stima della porosità ne risente. La porosità è utile ai nostri scopi, perché consente al gas da rilevare di andare a posizionarsi in questi siti dove, interagendo con il film, possiamo rilevare una variazione di segnale.

#### **4.4.3 Band gap**

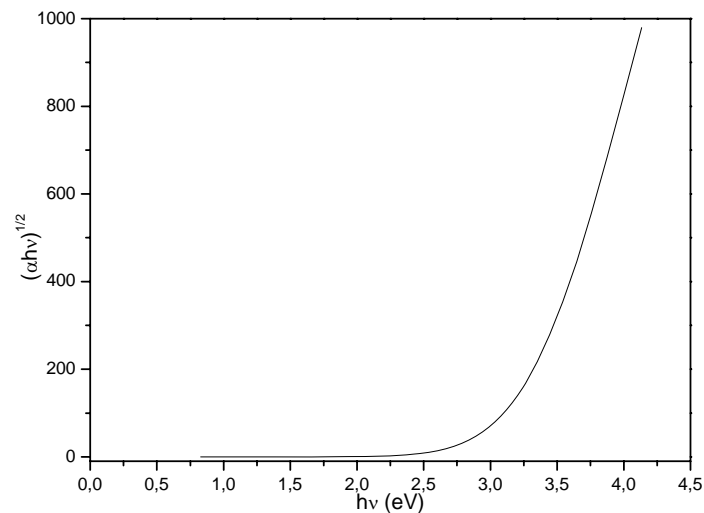
L'ossido di tungsteno è un semiconduttore che possiede un band gap indiretto. Il calcolo di questo è piuttosto articolato. Non si può ricorrere in maniera classica

dallo spettro di assorbimento, ma si deve ricorrere alle misure ellissometriche e più nello specifico alle misure di k. Ricorriamo alla formula che viene usata in questi casi.

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = A(h\nu - E_g)$$

Le assunzioni che vengono fatte in questa sede sono le seguenti:  $A=1$ , mentre  $\alpha$  corrisponde al valore del coefficiente di estinzione k.

Facendo l'analisi in tutto l'intervallo di lunghezza d'onda in cui è stata compiuta l'analisi ellissometrica, andiamo a plottare in un grafico in ordinata  $(\alpha h\nu)^{1/2}$ , mentre in ascissa  $h\nu$  e otteniamo un grafico come quello sotto riportato:



*Fig. 4.12 – Andamento del campione trattato a 600°C*

Viene tracciata una retta che prolunga il tratto obliquo e fatta intersecare con l'asse delle ascisse. Il valore di ascissa in cui tale retta interseca l'asse è il valore di band gap dell'ossido.

Questo processo viene compiuto per tutte le temperature.

In tabella vengono tabulati i valori così ottenuti:

Temperatura (°C)	Band gap (eV)
400	3,37
500	3,17
600	3,23
700	3,12
800	2,93

*Tab. 4.4 – Stima del band gap*

La letteratura riporta, nel maggior numero di casi, il valore di band gap del WO<sub>3</sub> a 2,6eV. E' facile notare che tutti i valori, sopra riportati, sono maggiori rispetto al valore di riferimento. In precedenza sono state riportate le dimensioni medie dei cristalli di ossido e sono tutte notevolmente piccole. Ciò porta a pensare al verificarsi del fenomeno del confinamento quantico che si manifesta con un maggiore intervallo energetico tra la banda di valenza e di conduzione elettronica.

Un altro approccio prevede il ricorso alle misure spettroscopiche con la sfera integratrice, andando a determinare la riflessione totale e la trasmissione totale del campione, ottenendo l'assorbimento totale che viene così determinato:

$$A = 100 - R - T$$

Il valore di A viene usato come valore di  $\alpha$ , utilizzando sempre la formula riportata in precedenza.

Andando a graficare i valori ottenuti si ottengono risultati come quelli riportati in figura 4.13.



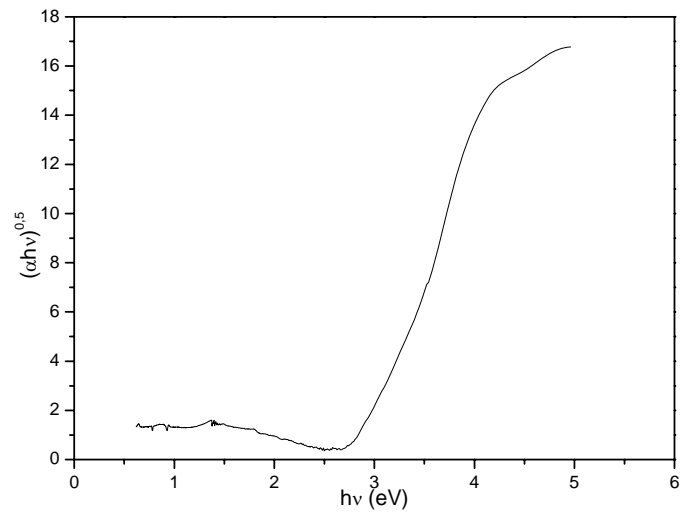


Fig. 4.13 – *Variazione del coefficiente di assorbimento in funzione di  $h\nu$  del film trattato a 700°C*

Sempre con lo stesso metodo possiamo determinare il valore del band gap che viene riportato nella tabella 4.5.

Temperatura (°C)	Band gap (eV)
400	3,23
500	3,15
600	3,13
700	2,91
800	2,76

Tab. 4.5 – *Stima del band gap dalla sfera integratrice*

I valori sono un po' più vicini a quelli riportati in letteratura, ma sono superiori anche con questo metodo di determinazione. Questo è motivabile con le minori dimensioni medie dei cristalli che porta ad un allontanamento tra le bande di conduzione e di valenza elettronica.

## 4.5 WO<sub>3</sub> e Oro

I sensori, che sono qui realizzati, sono di tipo ottico e questo ossido, non assorbe (o meglio, assorbe poco) nel campo della radiazione visibile.

Per ovviare a questo problema possiamo abbinare a questo film le nanoparticelle di oro. Queste possono essere unite al WO<sub>3</sub> in due maniere:

1. Miscelando le due soluzioni;
2. Self-assembly.

La prima metodologia non dovrebbe presentare, viste le condizioni leggermente acide delle due soluzioni, dei problemi, ma in realtà i campioni realizzati non presentavano un film utile alle nostre analisi, in quanto pieni di difetti superficiali e con l'oro che non riusciva a rimanere sul substrato e veniva perduto all'atto di spinning.

La seconda tecnica è, invece, quella più sicura. L'obiettivo da raggiungere è stato già descritto nel capitolo 2, ora vediamo praticamente con si preparano i substrati.

Dopo essere stati piragnati e ben sciacquati e asciugati, i substrati vengono messi su un hot plate a 100°C per una decina di minuti al fine di rimuovere il più possibile l'umidità superficiale. Una volta raffreddati si prepara la soluzione che consente la funzionalizzazione della superficie.

All'interno di una Petri di vetro viene preparata una soluzione all'1% in volume di amminopropiltrimetossisilano in toluene messa a 60°C e i substrati ci devono rimanere per 5-6 minuti. Successivamente si devono lavare con abbondante toluene, asciugare con azoto e scaldare su hot plate a 70°C al fine di togliere tutte le ultime tracce di toluene presenti in superficie.

### 4.5.1 Sintesi di Oro

Le nanoparticelle di oro sono realizzate con il metodo Turkevich [5]. E' una tecnica conosciuta da diversi anni e che consente di ottenere nanoparticelle di oro della dimensione di 15 nm circa con una buona distribuzione dimensionale.

La produzione di nanoparticelle di oro è abbastanza semplice e avviene con la ricetta riportata di seguito:

Reagente	Quantità
H <sub>AuCl<sub>4</sub></sub> ·3H <sub>2</sub> O (100mM)	1 ml
Acqua	200 ml

*Tab. 4.6 – Soluzione con il precursore di oro*

Questa soluzione viene portata ad ebollizione. A parte preriscaldata viene preparata la seconda soluzione:

Reagente	Quantità
Citrato di sodio	140 mg
Acqua	12 ml

*Tab. 4.7 – Soluzione con l'agente riducente*

Quando la soluzione 1 bolle, viene versata velocemente la soluzione 2. Si nota immediatamente una serie di passaggi di colore: dal giallo di partenza (caratteristico dello ione Au<sup>3+</sup>, si passa all'incolore (Au<sup>+</sup>), al rosso (Au<sup>0</sup>). Viene lasciata in temperatura per 15 minuti e poi raffreddata a temperatura ambiente. Le nanoparticelle, così prodotte non sono cappate.

Per questo si ricorre all'aggiunta del MUA (11 acido mercapto undecanoico) in acqua leggermente basica (con un po' di NH<sub>3</sub>), che garantisce la stabilizzazione sterica delle nanoparticelle. La precipitazione avviene acidificando la soluzione con HCl 0,1N e viene eliminato il solvente e dispersa nuovamente in acqua leggermente basica.

La soluzione viene, quindi, concentrata fino al valore voluto, nel nostro caso 60 mM.

Le nanoparticelle di oro sono ora depositate sui substrati silanizzati per completare la procedura di self-assembly. La deposizione avviene sempre mediante spin-coating. Visivamente abbiamo la conferma della deposizione dell'oro in quanto il film si colora blu, che è indice anche dell'avvicinamento delle particelle essendo la soluzione di partenza rossa.

Successivamente vengono messi in hot plate a 100°C per qualche minuto.

### 4.5.2 Caratterizzazione ottica

Per avere la certezza del risultato è bene realizzare degli spettri di assorbimento:

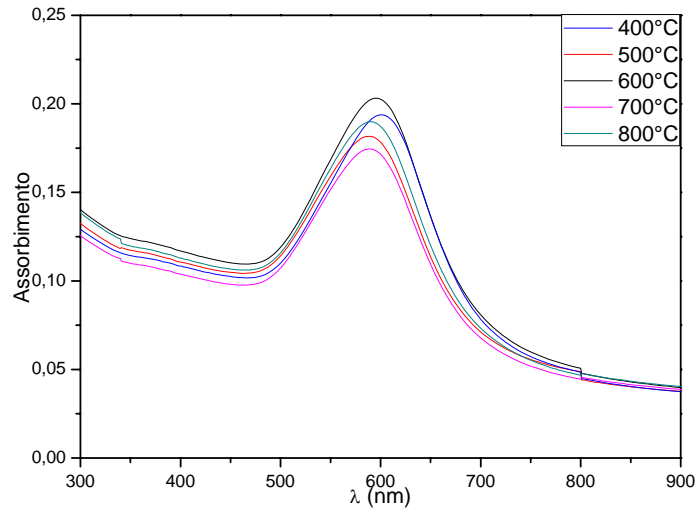


Fig. 4.14 – Spettri di assorbimento del monolayer di oro

Si osserva facilmente che le variazioni tra i substrati sono minime. I nomi che sono stati attribuiti sono quelli dei trattamenti termici successivi alla deposizione del  $\text{WO}_3$ . I campioni con lo strato di oro sono già pronti per la deposizione del film sottile di ossido di tungsteno. La soluzione sol-gel spinnata è quella che è stata già caratterizzata nei paragrafi precedenti.

Su questi campioni sono state compiute misure di assorbimento ottico e di diffrazione X.

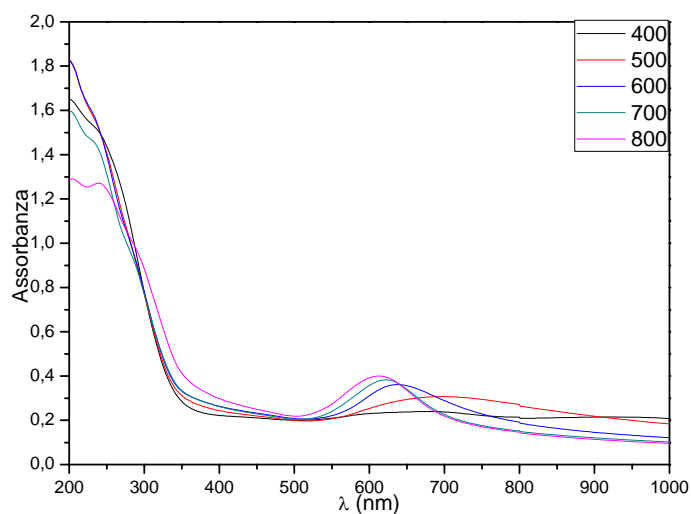


Fig. 4.15 – Spettri di assorbimento dei campioni con  $WO_3$  e Au

La deposizione del film di  $WO_3$  porta ad una notevole modifica dello spettro di assorbimento. Dagli spettri, sopra riportati, si evince facilmente come i trattamenti a  $400^\circ\text{C}$  e  $500^\circ\text{C}$  fanno sparire (o quasi) il picco plasmonico dell'oro, mentre negli altri campioni il picco è molto deformato e anche subisce un leggero shift verso lunghezze d'onda maggiori, ma rimane presente in maniera piuttosto nitida. Questo ci porta a pensare che, per le prove di caratterizzazione funzionale che saranno descritte nel prossimo capitolo, il campione che potrebbe offrire le caratteristiche migliori è quello trattato a  $600^\circ\text{C}$ .

#### 4.5.3 Caratterizzazione morfologica

Gli spettri di diffrazione non dovrebbero essere molto diversi rispetto a quelli riportati in precedenza. L'unica differenza dovrebbe essere la presenza dell'oro nei due suoi picchi (JCPDS 04-0784), non molto intensi in quanto si trova sotto lo strato di ossido di tungsteno, posizionati a  $38,2^\circ$  e  $44,4^\circ$ . Questi picchi si dovrebbero notare anche nel campione trattato a  $400^\circ\text{C}$  nonostante la sua natura prevalentemente amorfa.

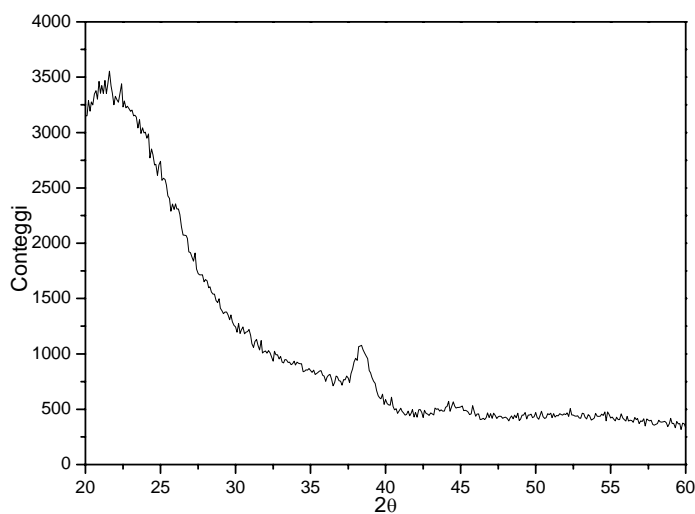


Fig. 4.16 – Pattern XRD del campione trattato a 400°C

L'unico picco presente nello spettro è proprio quello riferito all'oro e la sua presenza non ha per nulla favorito la nucleazione di cristalli di ossido di tungsteno. L'andamento che ne consegue con i trattamenti alle temperature successive è il seguente:

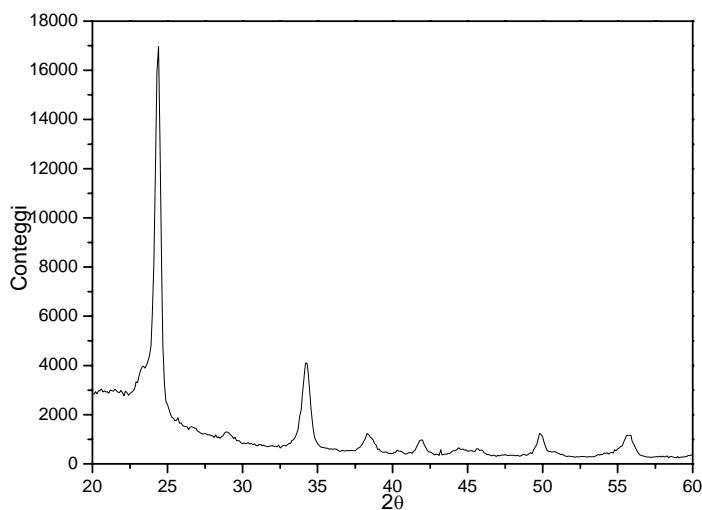


Fig. 4.17 – Spettro XRD del campione trattato a 500°C

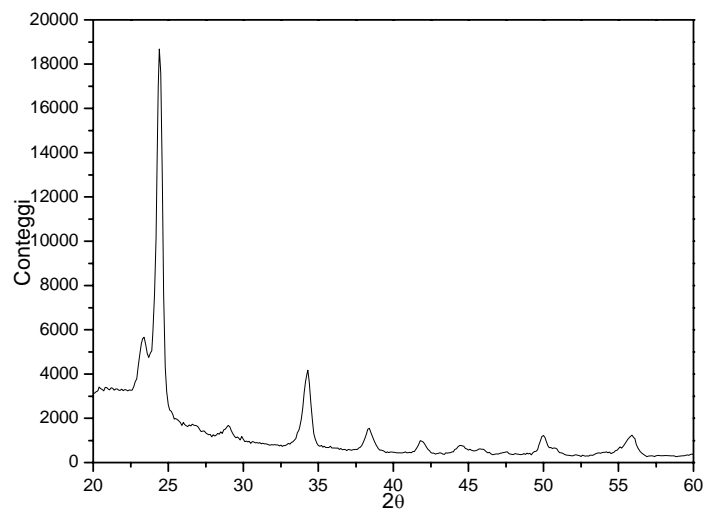


Fig. 4.18 – Spettro XRD del campione trattato a 600°C

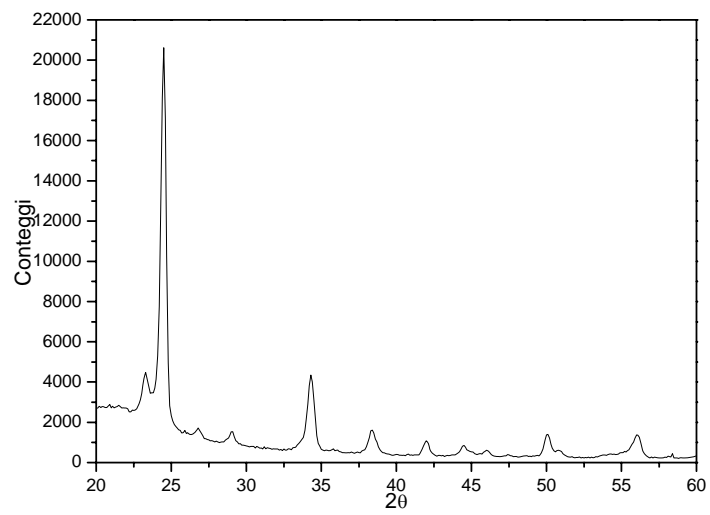


Fig. 4.19 – Spettro XRD del campione trattato a 700°C

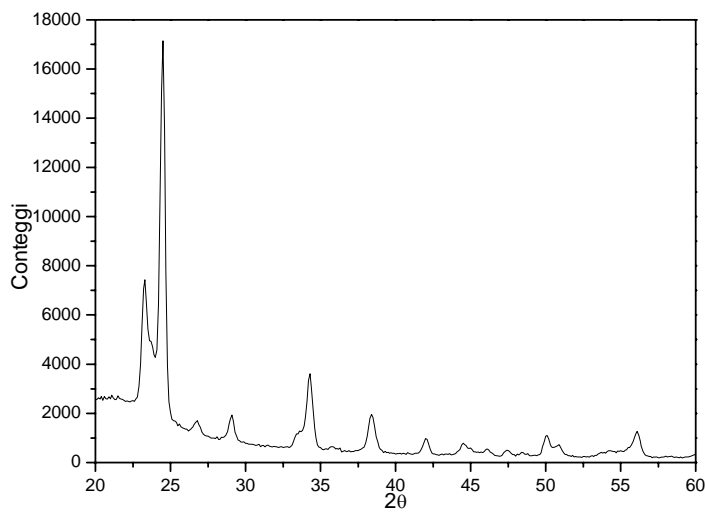


Fig. 4.20 – Spettro XRD del campione trattato a 800°C

Nella sequenza degli spettri, osserviamo lo stesso andamento che avevamo riscontrato anche per i campioni senza di oro. Le dimensioni dei cristalli sono rimaste nello stesso ordine di grandezza, a conferma del fatto che l'oro non ha influito sulla nucleazione e accrescimento delle nanoparticelle.

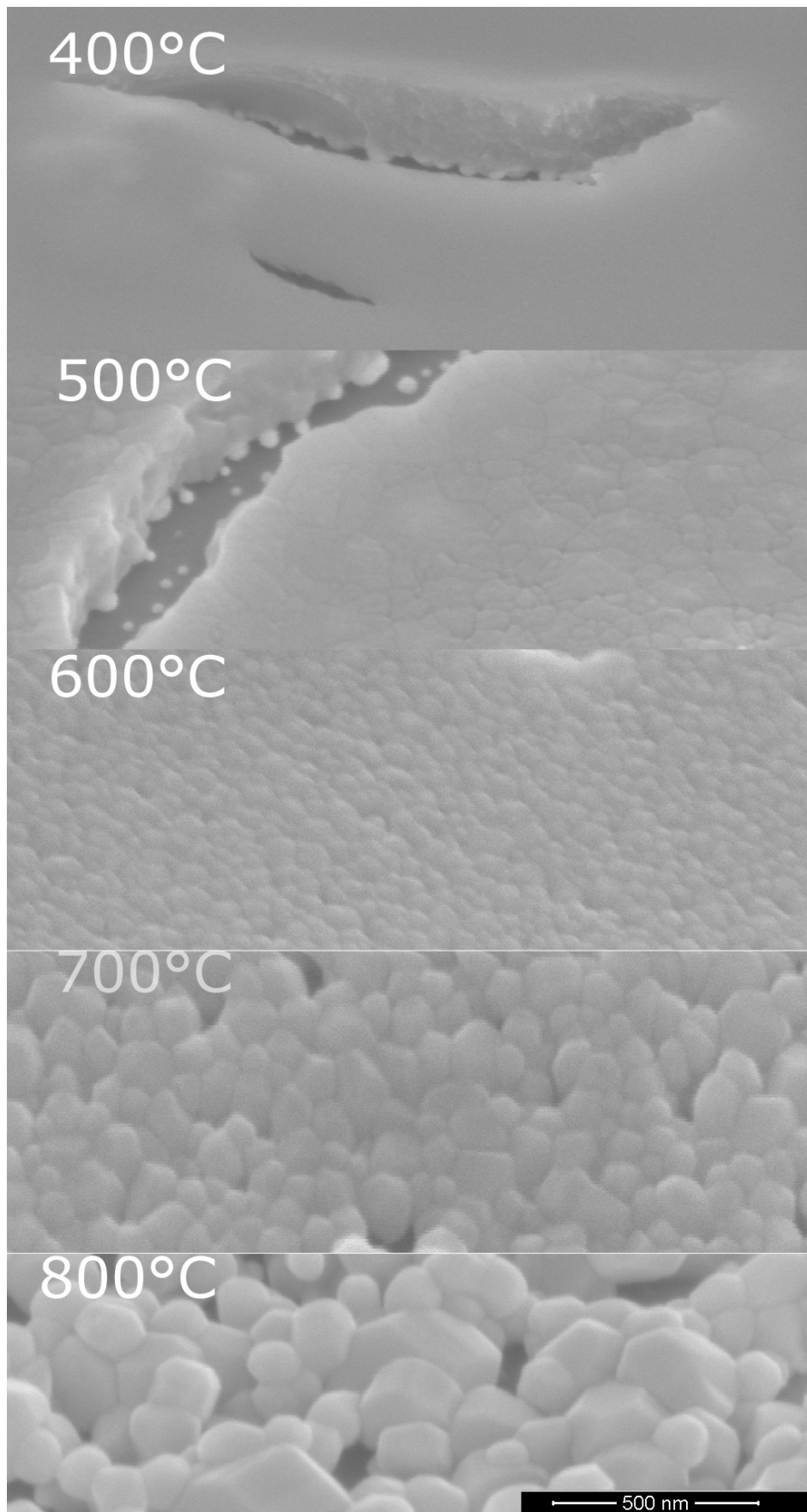
Temperatura trattamento	Dimensione (nm)
500°C	19 ± 3
600°C	19 ± 5
700°C	23 ± 3
800°C	23 ± 7

Tab. 4.8 – Dimensioni medie dei cristalli

#### 4.5.4 SEM

A completare la caratterizzazione morfologica, sono state compiute delle analisi al SEM, dove sono state realizzate le immagini riportate nelle figure seguenti.





*Fig. 4.21 – Immagini al SEM dei vari campioni*

La foto, sopra riportata, mostra la struttura dei campioni di  $\text{WO}_3$  trattati alle diverse temperature. La prima dall'alto è relativa al campione trattato a  $400^\circ\text{C}$ . Appare evidente che la struttura è amorfa. Non si vedono, infatti, grani cristallini. In questo preciso punto il film presenta una crepa, si riesce a notare la presenza di sferette chiare sotto lo strato di  $\text{WO}_3$ . Quelle sferette sono le nanoparticelle di oro.

La seconda è la foto del campione a  $500^\circ\text{C}$ . In maniera nitida si notano le nanoparticelle di oro e la loro dimensione abbastanza uniforme, di quelle qui evidenziate. Per quanto riguarda lo strato di  $\text{WO}_3$ , si osserva l'inizio di una struttura a grani ancora piuttosto compatta e senza porosità, eccetto dove sono presenti queste fratture sul film superficiale.

A  $600^\circ\text{C}$  (terza immagine) la grana cristallina è sempre più definita e si inizia ad intravedere un minimo di porosità, mentre a  $700^\circ\text{C}$ , prima, e  $800^\circ\text{C}$ , poi, ci attendiamo la continuazione di questo trend: una grana sempre più fine che potrebbe portare la maggiore presenza di porosità all'interno della matrice.

L'ultima figura è quella del campione trattato a  $800^\circ\text{C}$ . Si osservano una grana molto fine e l'elevata presenza di porosità all'interno della matrice che, almeno in linea teorica, risultare molto utile ai nostri scopi di gas sensing.

## 4.6 Platino

Per svolgere le misure di gas sensing a temperatura ambiente, potrebbe risultare utile la presenza di un catalizzatore che aumenti la sensibilità ai gas. In tal senso si decide di ricorrere all'aggiunta di nanoparticelle di platino per impregnazione.

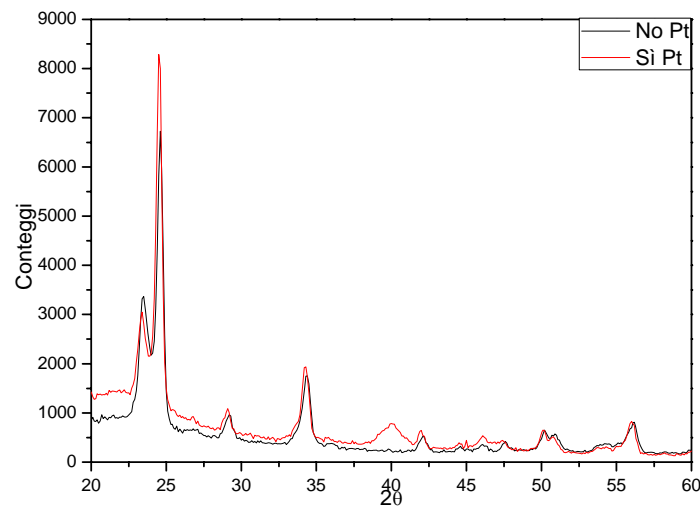
Un sale di platino  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  viene solubilizzato in etanolo, per ottenere la concentrazione di 10mM.

Al fine di ottenere il miglior risultato possibile, i campioni sono stati immersi in una soluzione piraña molto diluita (1 ml di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,3 ml di  $\text{NH}_3$  in 30 ml di  $\text{H}_2\text{O}$ ) a  $60^\circ\text{C}$ , immersi per 10 secondi, sciacquati con abbondante acqua e asciugati immediatamente con aria compressa. Questo breve, ma importante, trattamento consente di andare a formare qualche gruppo ossidrilico sulla superficie che dovrebbe facilitare l'adesione superficiale e la successiva impregnazione del platino nel campione.

Il procedimento prevede la deposizione sul sensore, dopo che lo strato ossido di tungsteno è già depositato (sia nei campioni con oro, sia senza), di 20  $\mu\text{l}$  di

soluzione di platino e lasciata 90 secondi, trascorso tale tempo, il campione viene messo in rotazione sullo spinner al minimo dei giri per 30 secondi al fine di facilitare l'evaporazione del solvente in eccesso e poi viene posizionato in forno a 400°C per mezz'ora. Questo trattamento è stato riservato per i campioni cristallini (cioè quelli trattati da 500°C in su). Dallo spettro di diffrazione X riscontriamo per tutti i campioni, il picco del platino a 39,8°, proprio a fianco dell'oro, e a 46,2° (JCPDS 04-0802).

Di seguito vengono riportati gli spettri dei campioni la cui matrice è stata trattata a 600°C, ma sono del tutto simili anche gli altri.



*Fig. 4.22 – Confronto tra i pattern dei campioni trattati a 600°C senza oro*

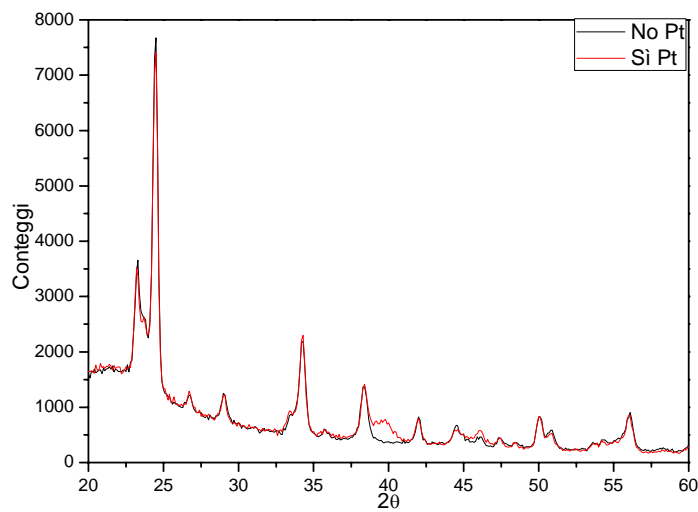


Fig. 4.23 – Confronto tra i pattern dei campioni trattati a 600°C con oro

Il picco secondario, a 46,2° non si riscontra ma è presente, e in maniera piuttosto nitida, il picco principale. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che la temperatura di trattamento (400°C), forse, è troppo bassa per la crescita di altri piani cristallini in grado di diffrarre il raggio X, oppure, molto semplicemente, è troppo debole il segnale e non si vede a causa della presenza nella stessa posizione di un picco inferiore del WO<sub>3</sub>.

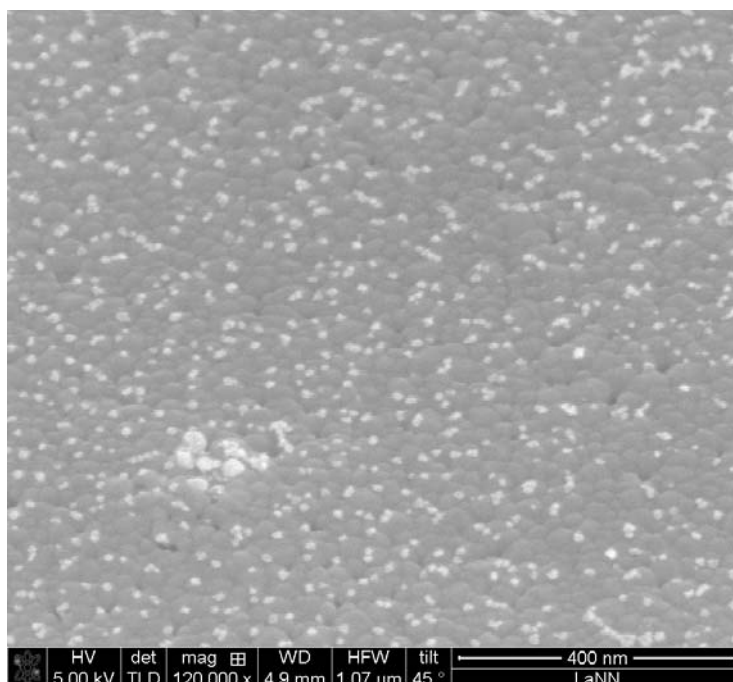


Fig. 4.24 – Immagine al SEM del campione con il Platino depositato sopra un film di WO<sub>3</sub> trattato a 600°C

La foto sopra riportata è un'immagine al SEM di un campione impregnato con la soluzione di platino. Si osserva facilmente la presenza di tante sferette chiare e ben disperse sulla matrice e posizionate tra i vari cristalliti di  $WO_3$ .



## Bibliografia

1. T. NISHIDE, F. MIZUKAMI; Crystal structures and optical properties of tungsten oxide films prepared by a complexing-agent-assisted sol-gel process, *Thin Solid Films* 259 (1995) 212-217;
2. S. WANG, T. CHOU, C. LIU; Nano-crystalline tungsten oxide NO<sub>2</sub> sensor, *Sensors and Actuators B* 94 (2003) 343-351;
3. M. HÜBNER, C.E. SIMION, A. HAENSCH, N. BARSAN, U. WEIMAR; CO sensing mechanism with WO<sub>3</sub> based gas sensors; *Sensors and Actuators B* 151 (2010) 103-106;
4. L.G. TEOH, Y.M. HON, J. SHIEH, W.H. LAI, M.H. HON; Sensivity properties of a novel NO<sub>2</sub> gas sensor based on mesoporous WO<sub>3</sub> thin film; *Sensor and Actuators B* 96 (2003) 219-225;
5. J. TURKEVICH; Coagulation of colloidal gold; *Journal of the American chemical society* 85, 21 (1963);
6. A. SUBRAHMANYAM, A. KARUPPASAMY; Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) thin films; *Solar Energy Materials and SolarCells* 91 (2007) 266-274





# Capitolo 5

## Gas sensing

<b>5.1 Introduzione.....</b>	<b>105</b>
<b>5.2 Il sistema sperimentale .....</b>	<b>107</b>
<b>5.3 Prove sperimentali.....</b>	<b>108</b>
5.3.1 SCAN .....	109
5.3.2 STEP .....	111

### 5.1 Introduzione

I materiali che presentano le caratteristiche di assorbimento ottico e che mostrano modifiche a seconda delle specie gassose che sono presenti nell'atmosfera, sono materiali molto interessanti per possibili applicazioni come sensori optochimici.

Uno degli aspetti più importanti di un sensore è il tempo di risposta. Nel gas di sensori di gas pericolosi, questo intervallo di tempo deve essere il più breve possibile, al fine di garantire la sicurezza dell'ambiente in cui il sensore viene installato. Per convenzione viene riportato il valore del 90% del segnale massimale. I vari stadi di funzionamento sono ben rappresentati dello schema riportato in figura 5.1:

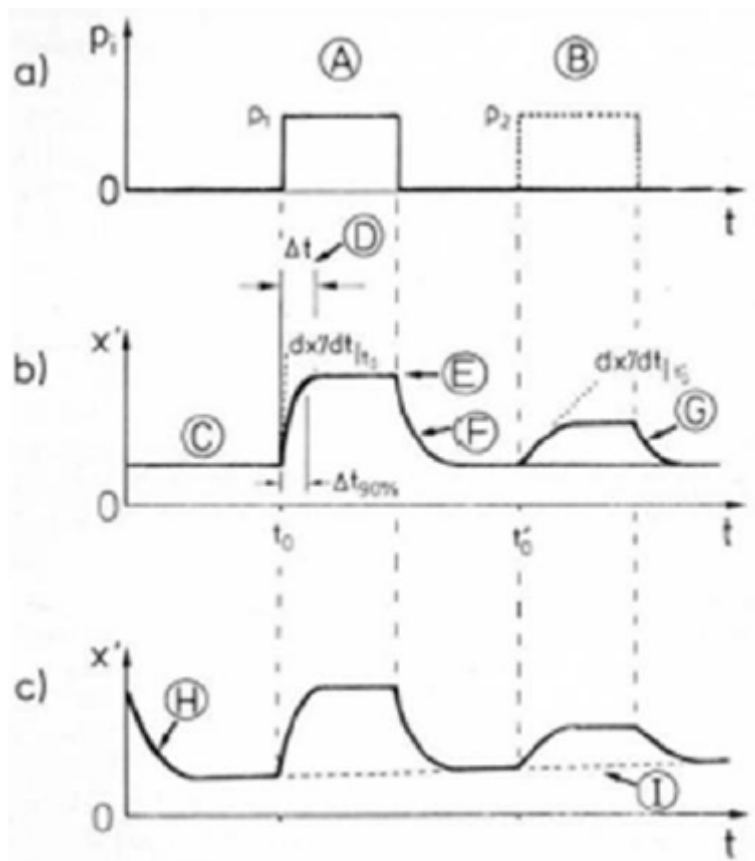


Fig. 5.1 – Andamento tipico del segnale di un sensore[1]

Nella parte a della figura viene riportato il diverso comportamento del sensore quando è presente un gas in concentrazioni diverse in un comportamento ideale. In realtà si verifica uno stadio di transizione, quando si ha il passaggio da un'atmosfera ad un'altra. Possiamo verificare un aumento o una diminuzione del segnale a seconda della matrice e del gas. L'aspetto più importante è ridurre al minimo l'intervallo di tempo in cui si raggiunge il 90% del segnale. Dopo aver raggiunto tale livello il valore di assorbimento, nel nostro caso, si stabilizza a valori leggermente superiori. Quando cessa la presenza del gas da rilevare e si ritorna allo standard, si osserva un secondo stato di transizione detto di recupero. Anche questo dovrebbe essere abbastanza piccolo come intervallo di tempo, ma è difficile da riscontrare un uguale andamento tra risposta e recupero.

In letteratura sono riportati diversi studi di ossidi di metalli di transizione come sensori di gas. Quasi tutte le prove sono realizzate ad una ben determinata temperatura operativa (solitamente attorno ai 300°C), mentre in questa sede saranno compiute le analisi a temperatura ambiente. Ci si aspetta dei

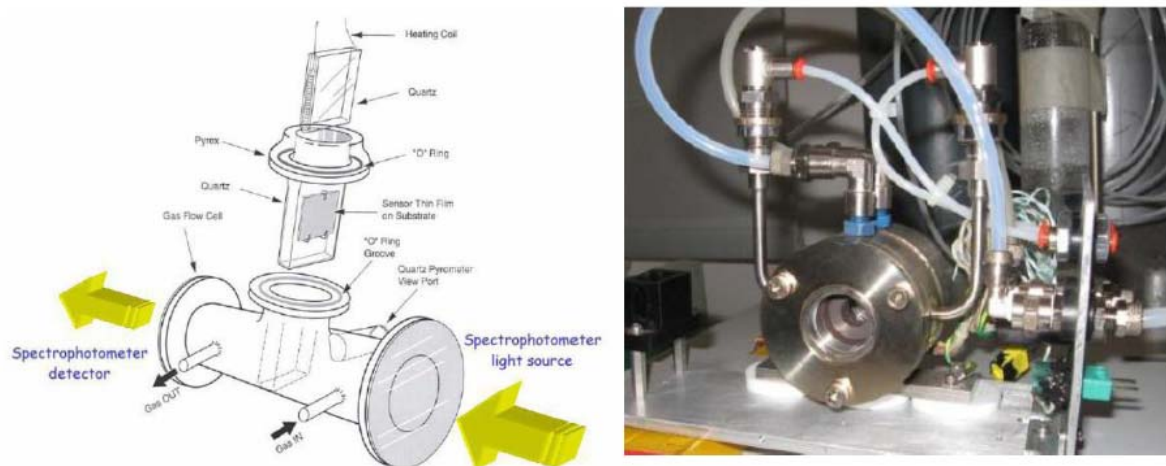
comportamenti più lenti a causa delle inferiori cinetiche di interazione, causate proprio dalle condizioni termiche.

## 5.2 Il sistema sperimentale

Il sistema sperimentale è costituito da una camera di analisi in acciaio inox con un portacampioni incorporato che viene inserita all'interno di uno spettrofotometro, in maniera tale da andare a rilevare le differenze di comportamento ottico del materiale. La camera è anche dotata di un sistema di riscaldamento a controllo esterno che consente di effettuare delle analisi in temperatura, non oggetto di questa tesi.

Il passaggio della radiazione luminosa è garantito da due finestre di silice pura che consentono di mantenere l'ambiente particolarmente sigillato.

Uno schema e una foto del sistema utilizzato sono riportate in figura 5.2.



*Fig. 5.2 – Sistema sperimentale utilizzato per le misure di gas sensing*

Le analisi compiute avvengono in due fasi. La prima è rappresentata dalle misure chiamate "SCAN". Sono misure compiute analizzando l'andamento dell'assorbimento in funzione della lunghezza d'onda. Queste misure vengono realizzate dopo che, per un certo intervallo di tempo, il campione è sottoposto ad una determinata atmosfera.

Così facendo, valutando le differenze con l'ambiente di riferimento (aria), possiamo riscontrare una variazione di segnale per determinate lunghezze d'onda. Ogni gas interagisce in maniera diversa con il film di ossido e questo comporta che potrebbero essere necessarie analisi in diverse lunghezze d'onda per il fenomeno della selettività o della diversa sensibilità al gas da analizzare.

Osservando, quindi, le variazioni nello spettro di assorbimento, mediante il parametro OAC (Optical Absorbance Change):

$$OAC = \Delta A = A_{gas} - A_{ref} \quad (5.1)$$

Dove  $A_{gas}$  è l'assorbimento del campione nell'atmosfera con il gas analita, mentre  $A_{ref}$  è l'assorbimento misurato in atmosfera di riferimento (l'aria). Dove viene massimizzato (in termini di valore assoluto) il valore di OAC, troviamo la lunghezza d'onda dove possiamo compiere le misure di "STEP", quelle, cioè, nel tempo. Per una determinata lunghezza d'onda, dove è massimizzato OAC per un determinato gas, è possibile avere anche una variazione di segnale per un secondo gas interferente. Se la variazione di assorbimento è diversa per i due gas è possibile ottenere un sensore selettivo.

I campioni che, dalle caratterizzazione precedenti, sembrano essere i migliori, sono quelli il cui trattamento termico è stato compiuto a 600°C. Sono, quindi, stati studiati i quattro campioni trattati a tale temperatura e poi si è studiato l'andamento termico della sola matrice con il platino in superficie. I gas che sono stati utilizzati nelle analisi di seguito riportate sono:

- H<sub>2</sub> (1%);
- CO (1%);
- NO<sub>x</sub> (1000 ppm)

Tutti bilanciati con aria.

### 5.3 Prove sperimentali

Per comodità, i campioni oggetto di caratterizzazione funzionale avranno una denominazione particolare che viene identificata dalla seguente tabella, dove i numeri identificano la temperatura di trattamento della matrice:

Nome campione	Descrizione
Au-600	Monolayer di oro e matrice di WO <sub>3</sub>
Pt-600	Matrice di WO <sub>3</sub> con platino depositato
Au-Pt-600	Monolayer di oro e matrice di WO <sub>3</sub> e platino depositato
WO <sub>3</sub> -600	Matrice di WO <sub>3</sub>
Pt-500	Matrice di WO <sub>3</sub> con platino depositato
Pt-700	Matrice di WO <sub>3</sub> con platino depositato
Pt-800	Matrice di WO <sub>3</sub> con platino depositato

Tab. 5.1 – Denominazione campioni

### 5.3.1 SCAN

Le misure di "scan" sono state realizzate ad intervalli regolari di 10 minuti di esposizione del campione al gas. Da queste, come precedentemente illustrato, sono state determinate le curve OAC.

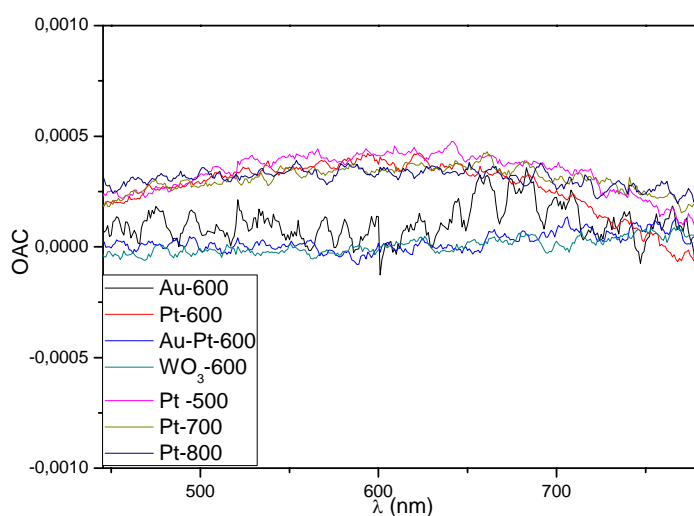


Fig. 5.3 OAC per i campioni in analisi con il CO

Il grafico riportato in figura 5.3 mostra come la variazione di segnale di assorbimento ottico per il CO è pressoché nulla. Sono, infatti, da escludere le lunghezze d'onda vicine agli estremi di misura, in quanto il segnale è molto rumoroso. Attorno a 600 nm, per alcuni campioni, sembrerebbe esserci una minima variazione di segnale come mostra lo spettro in figura 5.3.

La variazione è veramente minima, molto vicina alla sensibilità dello strumento e questo rende difficile la rilevazione del gas con le configurazioni da noi adottate.

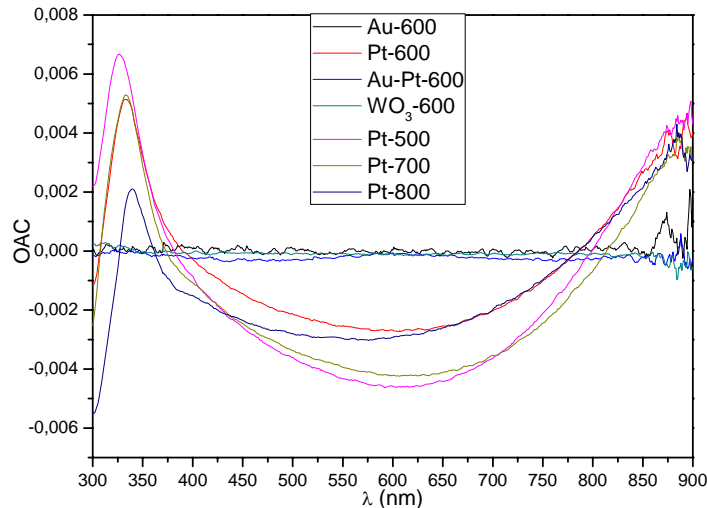


Fig. 5.4 – OAC per i campioni in analisi con  $H_2$

Il comportamento con l'idrogeno è particolare. I campioni che presentano anche le nanoparticelle di platino consentono la rilevazione di  $H_2$ . Questo era facilmente pronosticabile perché il platino è un ottimo catalizzatore (anche a livello massivo) dell'idrogeno scindendo la molecola per ottenere gli atomi singoli che vanno ad interagire con lo strato sensibile. Attorno ai 600 nm abbiamo la massima differenza. La lunghezza d'onda coincide con il massimo del CO, ma ci sono valori diversi, il primo con differenza positiva, il secondo negativa, quindi non risulterebbe un problema in quanto facilmente rilevabili entrambi. I campioni senza platino sono, invece, insensibili alla presenza dell'idrogeno. Un caso particolare sembra essere il campione con oro e platino trattato a 600°C. Il parametro OAC per questo campione è pressoché nullo e questo è un fenomeno del tutto inatteso.

Per quanto riguarda il gas ossidante  $NO_x$  abbiamo un comportamento molto netto:

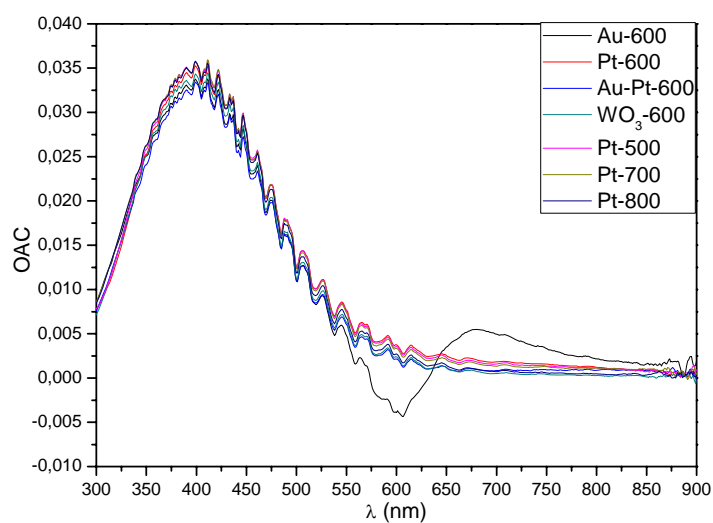


Fig. 5.5 – OAC per i campioni in analisi con  $NO_x$

Attorno ai 400 nm osserviamo la massima variazione. In termini di valori assoluti la differenza è molto più marcata, oltre un ordine di grandezza, rispetto agli altri gas. Anche a 600 nm, dove otteniamo il massimo per gli altri gas, riscontriamo uno scostamento dallo zero, quindi possiamo verificarne il comportamento anche a questa lunghezza d'onda.

I vari campioni si comportano tutti in maniera simile, tranne il campione trattato a 800°C che presenta un andamento differente per lunghezze d'onda nell'intervallo tra i 550 nm e i 750 nm.

### 5.3.2 STEP

Per le misure di step, sonostate compiute molte analisi e sono stati compiuti anche alcuni calcoli in merito ai tempi di risposta e di recupero, dove ovviamente possibile.

Partiamo dall'analisi dei diversi campioni trattati a 600°C.

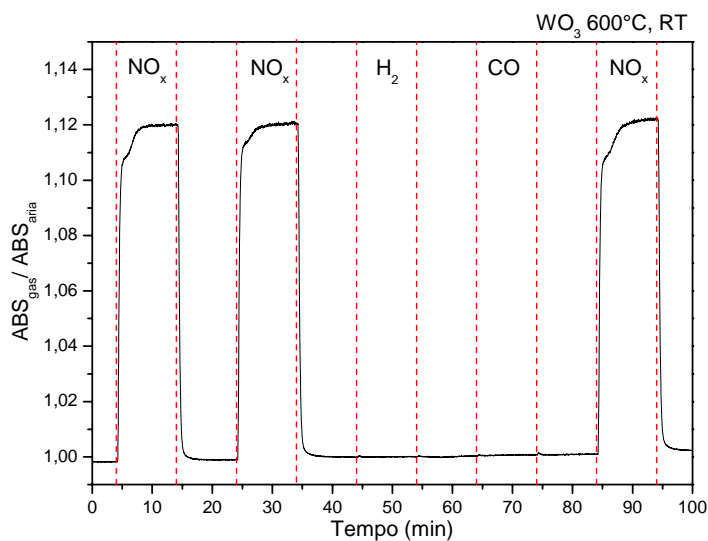


Fig. 5.6 – Misure step per il campione WO<sub>3</sub> 600°C a 400nm, a temperatura ambiente

Come si osserva dal grafico sopra riportato, riscontriamo, per quanto concerne la sola matrice, un ottimo segnale per l'ossido di azoto, mentre non abbiamo lo stesso comportamento per idrogeno e monossido di carbonio, come era nelle attese visti gli andamenti del parametro OAC. Lo spettro è stato normalizzato al valore di assorbimento dell'aria visto che il recupero ci consente di tornare facilmente a valori di assorbimento molto vicini a quelli di partenza.

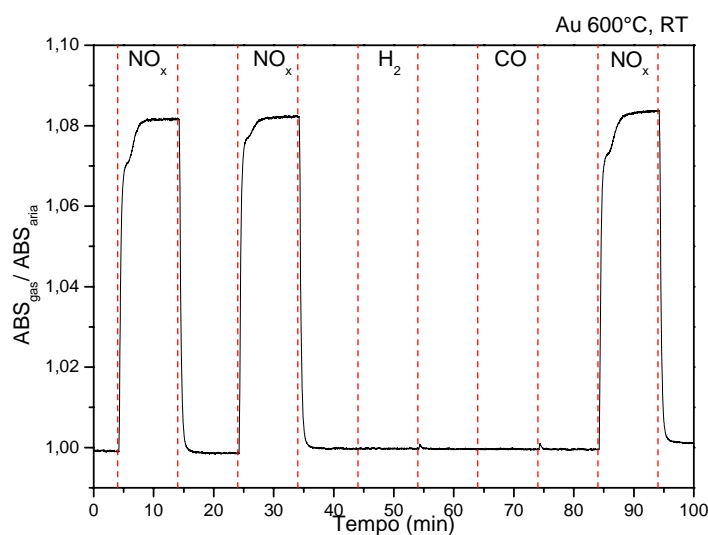


Fig. 5.7 – Misure step per il campione Au 600°C a 400nm, a temperatura ambiente



L'aggiunta di oro alla matrice, come monolayer sottostante al  $\text{WO}_3$ , non porta a sostanziali variazioni nel comportamento del sensore ai vari gas. L'unica differenza risiede nella minore variazione di segnale tra aria e  $\text{NO}_x$ .

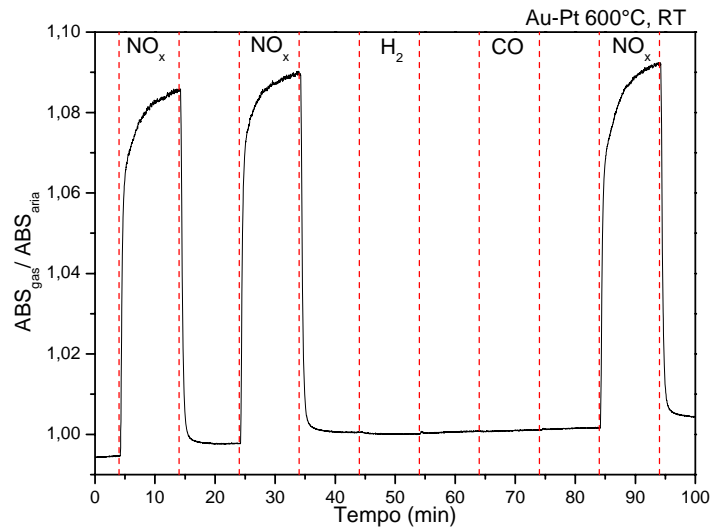


Fig. 5.8 – Misure step per il campione Au-Pt 600°C a 400nm, temperatura ambiente

L'aggiunta di platino al sistema comporta nessuna variazione sostanziale, a meno di una crescita un po' più lenta del segnale che significa anche una risposta più lenta del sensore verso l'ossido di azoto, mentre il segnale rimane pressoché nullo per idrogeno e CO.

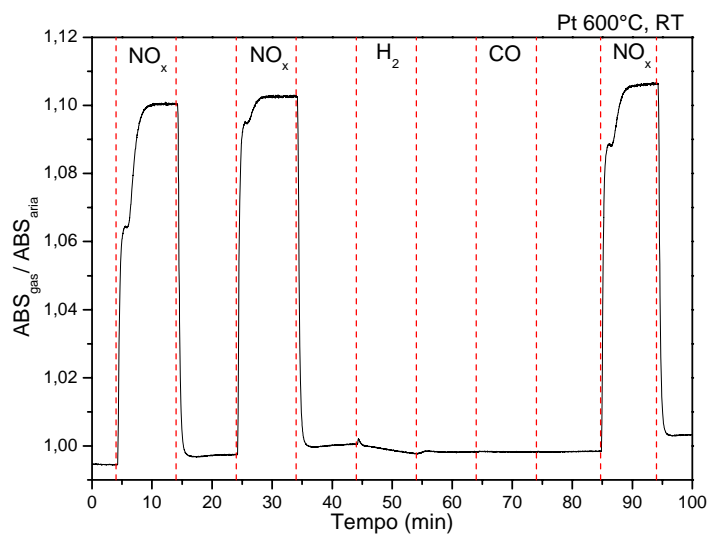
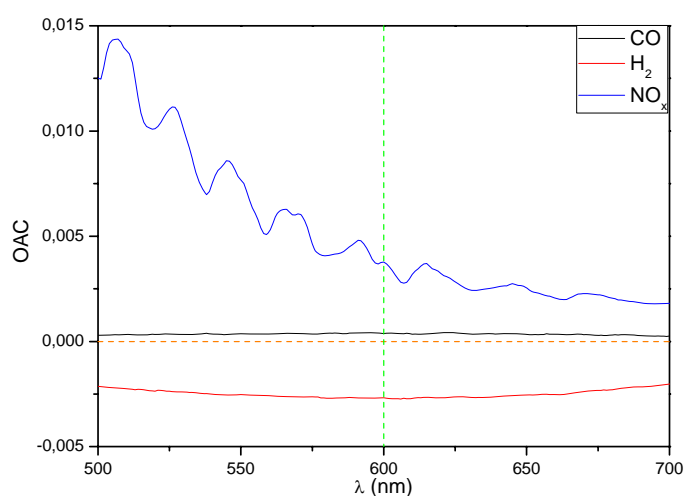


Fig. 5.9 – Misure step per il campione Pt 600°C a 400nm, temperatura ambiente

La differenza di segnale tra gas e aria, in questo caso, amplia nuovamente. Si riscontra, però, una stranezza: una sorta di gradino susseguente all'apertura del gas da rilevare. Il comportamento è indubbiamente particolare e questo è un problema per quanto riguarda la tempistica di risposta nel raggiungere il 90% del segnale massimo. Osserviamo, anche, un leggero drift di assorbimento quando viene aperta l'aria. Il nuovo standard cresce sempre anche se lentamente, ma anche il segnale massimo con l'ossido di azoto ha, circa, lo stesso comportamento, mantenendo la differenza di segnale in termini assoluti.



*Fig. 5.10 – Particolare della misura di OAC Pt 600*

Questo campione, però, è il primo che ci consente di compiere un'analisi anche a lunghezza d'onda differente, perché nelle misure di SCAN, abbiamo riscontrato anche un buon comportamento anche nella rilevazione di idrogeno, come mostra il grafico in figura 5.10.

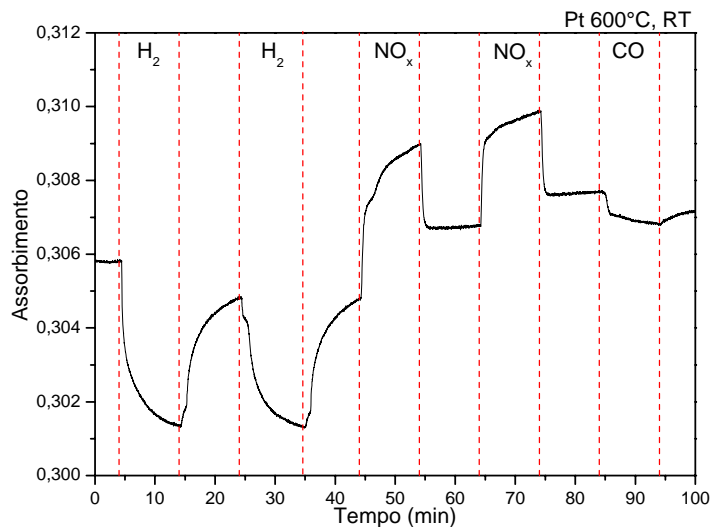


Fig. 5.11 – Misure step per il campione Pt 600°C a 600nm, temperatura ambiente

Lo spettro della figura 5.12, dimostra come possiamo rilevare facilmente due gas che hanno comportamenti molto diversi (in termini di segnale di assorbimento) tra di loro.

Osserviamo che, anche su questo campione, c'è il fenomeno del drift della linea di base. Il segnale dell'aria risente sempre del comportamento al gas cui il sensore è stato precedentemente esposto: quindi se il segnale con il gas è in discesa, anche il nuovo "zero" dell'aria è in calo, se in salita, anche il nuovo "zero" è in salita. E' stato fatto un tentativo, per studiarne il comportamento, anche con il CO. Si osserva effettivamente una variazione ma non è elevata e soprattutto risulta difficile valutare la tempistica di risposta e recupero.

Sembra da quanto esposto fino ad ora, i campioni che sembrano dare maggiori risposte sono quelli che presentano il platino senza il monolayer di oro. In tal senso conviene studiare i diversi trattamenti termici.

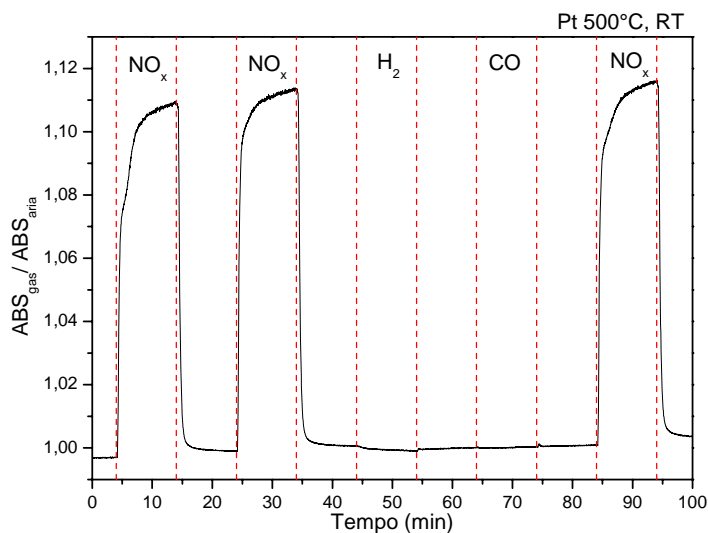


Fig. 5.12 – Misure step per il campione Pt 500°C a 400nm, temperatura ambiente

La prova compiuta a 400 nm, del campione la cui matrice è stata trattata a 500°C, ha dato una risposta molto simile agli altri campioni. C'è una buona differenza con standard rispetto all'aria e risponde solamente all'ossido di azoto e non agli altri gas.

In figura 5.13, viene riportata la variazione di assorbanza a 600 nm del film di WO<sub>3</sub> contenente Pt.

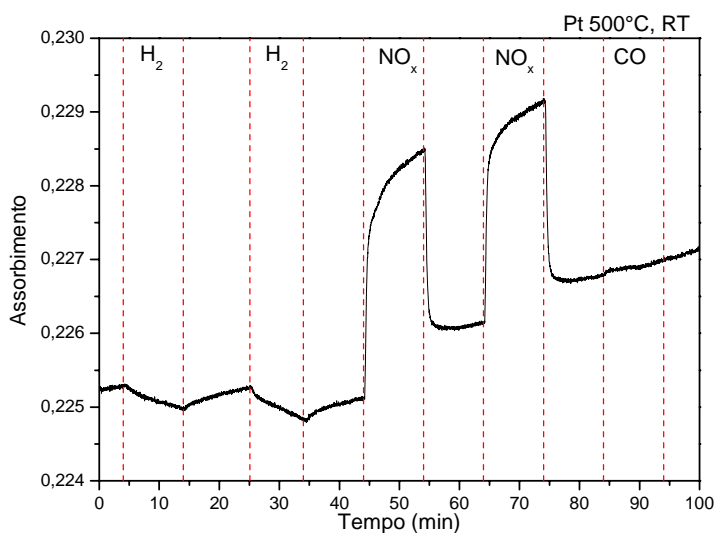


Fig. 5.13 – Misure step per il campione Pt 500°C a 600nm, temperatura ambiente

In questo caso notiamo che la risposta all'idrogeno è inferiore rispetto al campione trattato a 600°C. Anche riguardo il CO il comportamento è peggiorato rispetto a quello precedentemente esposto. La risposta all'NO<sub>x</sub> è, invece, sempre buona anche se l'intensità di variazione del segnale è inferiore rispetto alla lunghezza d'onda di 400 nm.

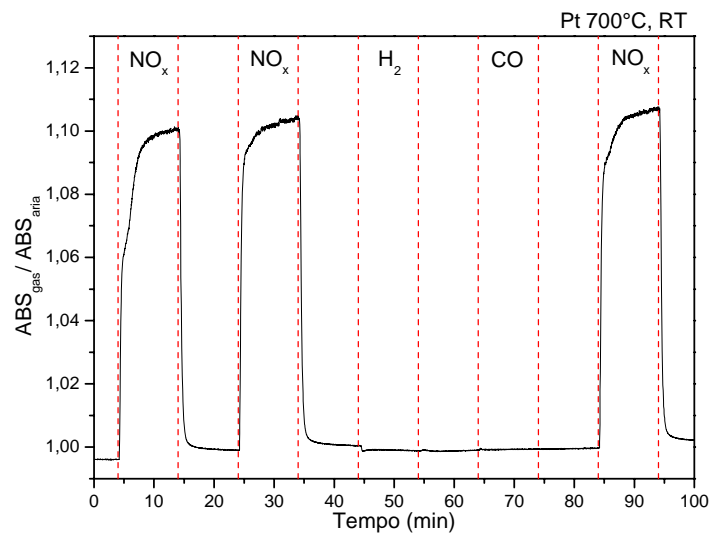


Fig. 5.14 – Misure step per il campione Pt 700°C a 400nm, temperatura ambiente

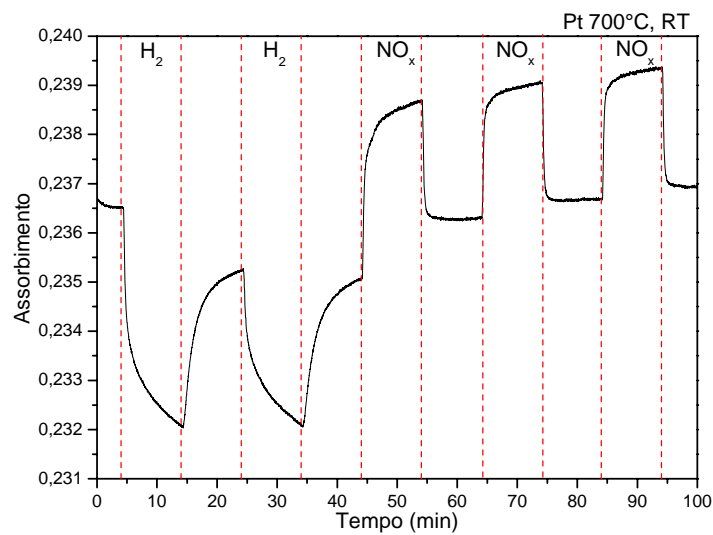


Fig. 5.15 – Misure step per il campione Pt 700°C a 600nm, temperatura ambiente

Il campione trattato a 700°C si comporta in modo del tutto simile al campione trattato a 600°C. Non è stata compiuta l'analisi sulla CO a 600 nm perché la variazione di segnale è quasi impercettibile.

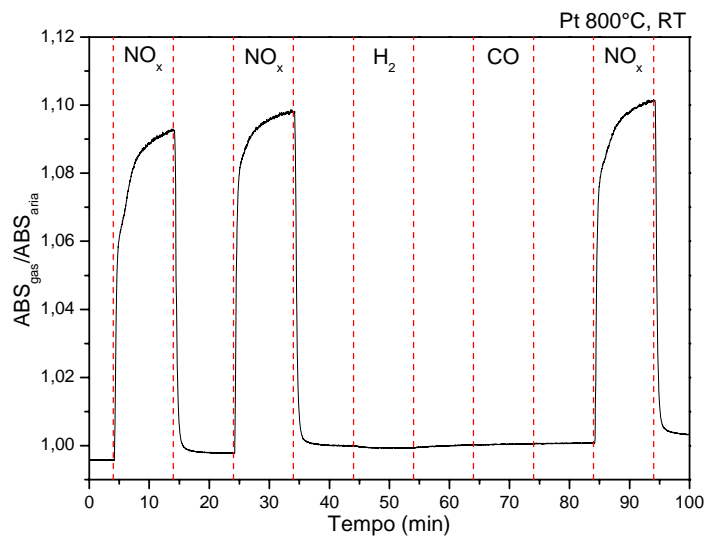


Fig. 5.16 – Misure step per il campione Pt 800°C a 400nm, temperatura ambiente

Si riscontra ancora lo stesso comportamento alla lunghezza d'onda di 400 nm con una buona variazione di segnale.

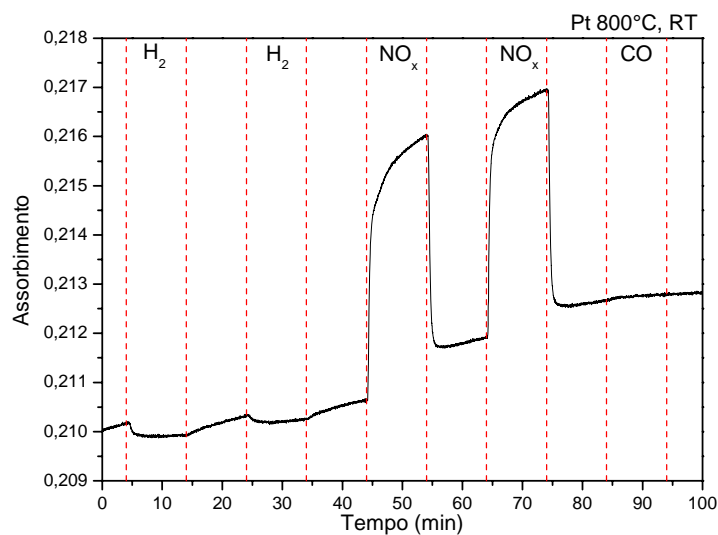


Fig. 5.17 – Misure step per il campione Pt 800°C a 570nm, temperatura ambiente

La variazione massima è stata riscontrata ad una differente lunghezza d'onda. A 570 nm il campione non da risposta sufficiente all'idrogeno, nonostante le misure di SCAN avessero mostrato un comportamento differente, e al monossido di carbonio. Il segnale dell' $\text{NO}_x$  è, invece, molto buono.

Da tutte le misure sopra riportate, si può facilmente dire che i campioni con il miglior comportamento sono quelli di  $\text{WO}_3$  contenuti Pt e trattati a  $600^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ . Infatti, tale materiale consente di rilevare anche a temperatura ambiente ben due gas in maniera chiara e nitida. Se si volesse rilevare solamente l'ossido di azoto, anche gli altri sensori sono validi, visti i buoni comportamenti ottenuti dagli stessi a 400nm.

Per completare l'analisi su questi sensori, è importante valutare anche i tempi di risposta e di recupero. Per alcuni campioni è stato possibile fare una sola valutazione di tempo, mentre per altri sono stati presi due o tre valori su cui viene calcolata la media:

Campione	$\lambda$ (nm)	$t_{\text{risposta}}$ (s)	$t_{\text{recupero}}$ (s)	Gas
$\text{WO}_3 - 600^\circ\text{C}$	400	$57 \pm 8$	$37 \pm 1$	$\text{NO}_x$
Au – $600^\circ\text{C}$	400	$105 \pm 24$	$41 \pm 1$	$\text{NO}_x$
Au-Pt – $600^\circ\text{C}$	400	$164 \pm 20$	$43 \pm 2$	$\text{NO}_x$
Pt – $600^\circ\text{C}$	400	$129 \pm 35$	$38,3 \pm 0,3$	$\text{NO}_x$
Pt - $600^\circ\text{C}$	600	474	343	$\text{H}_2$
Pt – $600^\circ\text{C}$	600	217	33	$\text{NO}_x$
Pt – $500^\circ\text{C}$	400	$139 \pm 22$	$57 \pm 4$	$\text{NO}_x$
Pt – $500^\circ\text{C}$	600	144	48	$\text{NO}_x$
Pt – $700^\circ\text{C}$	400	$128 \pm 24$	$46 \pm 2$	$\text{NO}_x$
Pt – $700^\circ\text{C}$	600	382	354	$\text{H}_2$
Pt – $700^\circ\text{C}$	600	106	36	$\text{NO}_x$
Pt – $800^\circ\text{C}$	400	$162 \pm 21$	$44,3 \pm 0,3$	$\text{NO}_x$
Pt – $800^\circ\text{C}$	570	170	39	$\text{NO}_x$

*Tab. 5.2 – Tempi risposta e recupero*

Dalla tabella sopra riportata si evince facilmente che il campione con le migliori caratteristiche di tempistica nella rilevazione del gas inquinante è quello che costituito dalla sola matrice di  $\text{WO}_3$ . La rilevazione dell'ossido di azoto avviene in

tempi relativamente veloci con un discreto recupero. Tutti gli altri campioni hanno tempi di risposta molto più lunghi (nonostante vengano mantenuti dei buoni recuperi), nella rilevazione dello stesso gas.

La molecola di  $\text{NO}_2$  viene assorbita a livello superficiale dal  $\text{WO}_3$  e cambia la sua struttura in  $\text{ONO}^-$  che si dissocia molto velocemente in  $\text{NO}^+$  e  $\text{NO}^-$  con la perdita da parte del tungsteno di un ossigeno. Questo consente di dire che la risposta del sensore all'ossido di azoto è originata dalla maggiore presenza di  $\text{NO}^+$  assorbiti, rispetto agli ioni  $\text{NO}^-$ . Di conseguenza il trasferimento elettronico tra superficie e  $\text{NO}_2$  chemioadsorbito, causa un innalzamento della barriera energetica superficiale [2].

L'aggiunta delle nanoparticelle di platino ha consentito la rilevazione dell'idrogeno (1% in volume) alla lunghezza d'onda di 600 nm, a discapito della tempistica di rilevamento dell'ossido di azoto. La funzione del platino è, essenzialmente, quella di catalizzatore. La molecola di  $\text{H}_2$  viene adsorbita superficialmente dal platino che la scinde in due ioni di idrogeno positivi che occupano i difetti superficiali del film andando a legarsi con l'ossigeno e causando, quindi, una variazione nello stato di ossidazione del tungsteno che passa dal valore  $6^+$  a  $5^+$  [3].

Il problema risiede, però, nel fatto che il raggiungimento del 90% del segnale richiede tempi molto lunghi. Il campione che si comporta meglio, in tal senso, è quello la cui matrice è stata trattata a  $700^\circ\text{C}$ , ma il  $t_{90}$  è di oltre 6 minuti. Questo è un valore eccessivo se si vuole utilizzare questo tipo di sensore in ambienti a rischio.

Una possibile soluzione a tale problema è proprio lavorare sulla cinetica di reazione e quindi sulla temperatura operativa del sensore. In futuro potrebbe risultare interessante compiere studi relativi a questi sensori, facendoli lavorare a  $300^\circ\text{C}$ .



## Bibliografia

1. W. GÖPEL, K.D. SCHIERBAUM in *Sensors: A comprehensive survey*, Eds. W. GÖPER, T.A. JONES, M. KLEITZ, J. LUNDSTRÖM, T. SEIYAMA, *VCH Publishers Inc.*, New York, 1991, Vol. 2, p.1.
2. L.G. TEOH, Y.M. HON, J. SHIEH, W.H. LAI, M.H. HON; Sensitivity properties of a novel NO<sub>2</sub> gas sensor based on mesoporous WO<sub>3</sub> thin film; *Sensors and Actuators B* 96 (2003) 219-225;
3. M. H. YAACOB, M. BREEDON, K. KALANTAR-ZADEH, W. WLODARSKI; Absorption spectral response of nanotextured WO<sub>3</sub> thin films with Pt catalyst towards H<sub>2</sub>; *Sensors and Actuators B* 137 (2009) 115-120.



# Ringraziamenti

Beh, so che molti (e quando dico molti intendo quasi tutti) non avranno letto una sola riga di tutte le pagine precedenti, ma siete venuti direttamente a leggere questa parte per capire se riesco a stupirvi.

Il primo ringraziamento va a chi ha reso possibile questo lavoro e qui è d'obbligo citare il Prof. Alessandro Martucci, sempre disponibile a chiarire i miei dubbi e a spiegare quei risultati che sembravano demolire a picconate questo lavoro.

Non può assolutamente mancare l'Ing. Enrico Della Gaspera, che mi ha seguito tantissimo dal punto di vista teorico e pratico, nonché per avermi sopportato quando in certi giorni ponevo domande stupide che io stesso, dopo che avevo ottenuto la risposta, mi dicevo: "Michele, ma che domanda era???".

Un ringraziamento va anche a Marco Bersani per avermi fornito alcune idee per questo lavoro e per l'allegria che porta quotidianamente in laboratorio con le sue battute taglienti e a Marta Dai Prè che continuava a chiedermi dei risultati che ottenevo.

La citazione d'onore per la parte strettamente legata alla tesi va al SILICONE UNIVERSALE BOSTIK, la sua presenza ha consentito di svolgere più della metà di questo lavoro, dopo il "botto" di metà novembre che aveva pericolosamente minato i miei 6 mesi di laboratorio. Il botto è riferito all'esplosione della glove-box, strumento FONDAMENTALE per la sintesi del  $WO_3$  (se aveste letto la tesi lo sapreste già...), riparata da me grazie all'esistenza del silicone, in compagnia del buon Mauro Gobbin che, sempre disponibile, veniva a controllare come svolgevo il mio lavoro.

Un ringraziamento va a chi in questi cinque anni ha condiviso con me questa esperienza universitaria. I nomi che dovrei fare sono tanti, per questo cito solo quelli con cui ho condiviso più tempo (in rigoroso ordine alfabetico): Damiano, Marco, Pigi (compagno anche di tanti laboratori), Stefano, ma ci sono anche tutti gli altri qui non scritti! Mettere 40 nomi mi sembra eccessivo... E poi ci sono quelli con cui ho passato giorni in laboratorio Eddy, Giulia, Michela, Tommaso ma anche i ragazzi della triennale Gianmarco e Nicola.

Un ringraziamento va anche alla pallacanestro vera valvola di sfogo, gioia e dolori allo stesso tempo. Tramite questo sport ho trovato, sia quando giocavo sia da quando arbitro, un bel gruppo di amici, prima, e di colleghi, poi, con i quali condivido l'amore per questo sport e tante pizze!! Qui sicuramente dimentico qualcuno, quindi niente nomi, non vorrei mai che quelli che non scrivo si offendessero!

Non può mancare la mia Fender! Quei 5 minuti, previsti, diventavano sempre e inspiegabilmente 2-3 ore... Ma il suono della chitarra acustica è energia allo stato puro...

Infine ringrazio la mia famiglia (parenti compresi) per avermi cresciuto fino a diventare quello che sono adesso, non facendomi mancare mai nulla.

Un ringraziamento speciale va a mia madre che negli ultimi 5 anni e mezzo siamo diventati l'uno il bastone dell'altro...