

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA



Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di laurea magistrale in Ingegneria dei Materiali

TESI DI LAUREA

**SINTESI DI FILM NANOSTRUTTURATI DI NIO PER  
SENSORI DI GAS**

*Relatore:* Prof. Alessandro Martucci

*Correlatori:* Prof. Massimo Guglielmi

Dott. Marco Bersani

*Laureando:* Marco Sturaro

*Matricola:* n. 622352

Anno Accademico 2011/2012





# Indice

<b>Introduzione</b> .....	1
<b>Capitolo 1</b> .....	3
<b>1.1 Introduzione</b> .....	3
<b>1.2 Dinamica di rilevamento di un sensore</b> .....	5
<b>1.3 Sensori ottici di gas</b> .....	7
1.3.1 Sensori ottici di gas basati sull'assorbanza .....	9
1.3.2 Adsorbimento di ossigeno .....	10
1.3.3 Reazione con i gas .....	12
1.3.4 Sensibilità del sensore .....	14
1.3.5 Selettività del sensore .....	15
1.3.6 Rilevazione di H <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> .....	16
<b>1.4 Sensori ottici SPR</b> .....	17
<b>Capitolo 2</b> .....	21
<b>2.1 Introduzione</b> .....	21
<b>2.2 Sintesi di nanoparticelle metalliche</b> .....	23
2.2.1 Influenza dell'agente riducente .....	25
2.2.2 Influenza del polimero stabilizzatore .....	25
2.2.3 Altri fattori .....	26
<b>2.3 Sintesi colloidali di ossidi metallici</b> .....	26
2.3.1 La sintesi sol gel .....	26
2.3.2 Sintesi mediante idrolisi forzata .....	29
2.3.3 Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni .....	29

<b>2.4 Tecniche di deposizione</b> .....	30
2.4.1 Dip-coating.....	31
2.4.2 Spin-coating.....	32
<b>2.5 Il self-assembly</b> .....	34
<b>Capitolo 3</b> .....	39
<b>3.1 Introduzione</b> .....	39
<b>3.2 Produzione di NiO da oleato di Nichel</b> .....	41
3.2.1 Sintesi oleato di Nichel.....	41
3.2.2 Sintesi nanoparticelle di NiO da oleato di Nichel.....	42
<b>3.3 Sintesi di nanoparticelle di Nichel</b> .....	46
3.3.1 Sintesi di Nichel esagonale da Nichel acetilacetone .....	47
3.3.2 Sintesi di Nichel esagonale e cubico da Nichel acetilacetone.....	48
3.3.3 Sintesi di Nichel cubico da Nichel acetilacetone.....	50
<b>3.4 Ossidazione delle nanoparticelle di Nichel su Hot Plate</b> .....	53
<b>3.5 Tentativi di sintesi di NiO tramite sintesi 2-step</b> .....	60
<b>3.6 Conclusioni</b> .....	63
<b>Capitolo 4</b> .....	67
<b>4.1 Introduzione</b> .....	67
<b>4.2 Sintesi di film sottili</b> .....	68
4.2.1 Sintesi di film di NiO.....	68
4.2.2 Sintesi di Au .....	70
4.2.3 Sintesi di film di NiO/Au.....	74
<b>4.3 Caratterizzazione dei film</b> .....	75
4.3.1 Analisi XRD.....	75
4.3.2 Assorbimento ottico.....	76

4.3.3 SEM.....	78
4.3.4 XPS.....	81
<b>4.4 Conclusioni .....</b>	<b>84</b>
<b>Capitolo 5 .....</b>	<b>86</b>
<b>5.1 Introduzione .....</b>	<b>86</b>
<b>5.2 Il sistema sperimentale .....</b>	<b>87</b>
<b>5.3 Prove di sensibilità a CO, H<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>.....</b>	<b>89</b>
<b>5.4 Conclusioni .....</b>	<b>99</b>

# Introduzione

La presente Tesi si inserisce in un progetto di ricerca in ambito sensoristico per la rilevazione di gas, tipicamente gas inquinanti. L'obiettivo è la produzione di dispositivi sempre più economici, ma anche sempre più sensibili e selettivi nel riconoscimento di diversi gas come CO, H<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> ed anche composti organici (VOC, *volatile organic compounds*), diffusi in ambienti industriali ma anche in ambito domestico. Tali gas risultano dannosi per la salute dell'uomo e per l'ambiente circostante anche a basse concentrazioni, ed è quindi un obiettivo importante riuscire a produrre sensori in grado di individuarli prontamente.

In particolare le nanotecnologie rappresentano un nuovo approccio alla preparazione di materiali sensibili ai gas, permettendo anche la messa a punto di processi innovativi che permettono di innalzare notevolmente sensibilità e selettività: in particolare l'elevata superficie specifica delle nanoparticelle garantisce un'elevata sensibilità essendo il processo di gas sensing essenzialmente un processo superficiale.

La presente tesi rientra all'interno di un progetto sui sensori plasmonici (SPR) volto allo studio e allo sviluppo di nanostrutture in grado di sfruttare la propagazione di polaritoni plasmonici di superficie (SPP) e fenomeni di concentrazione del campo elettromagnetico per la realizzazione di sensori chimici e biochimici.

Gli obiettivi della ricerca attuale sono il miglioramento della sensibilità e della selettività dei sensori ottici con minimizzazione degli errori di rilevazione e, contemporaneamente, minimizzazione del tempo di risposta: è infatti assolutamente necessario che l'allarme per la presenza di eventuali gas pericolosi scatti immediatamente, soprattutto se si pensa alle perdite di gas nocivo in un ambiente di lavoro.

Come materiali sensibili utilizzabili sono particolarmente interessanti i semiconduttori perchè le loro superfici sono ricche di legami insaturi e mostrano una forte reattività nei confronti del vapor acqueo e dei gas in quanto, nel momento in cui le molecole di un gas entrano in contatto con il semiconduttore, stabiliscono dei legami caratterizzati da energie variabili, ma sufficienti ad alterare la struttura elettronica superficiale del materiale stesso.

Inoltre è stato provato che aggiungendo nanoparticelle d'oro al semiconduttore si riescono ad ottenere diversi benefici: innanzitutto l'oro potrebbe catalizzare la reazione migliorando la sensibilità e abbassando la temperatura di lavoro; inoltre l'oro in forma di nanoparticelle

grazie alla risonanza plasmonica nel visibile fornisce una sonda ottica per la rilevazione del gas.

Si può suddividere concettualmente il lavoro effettuato in tre diverse parti:

- 1) sintesi delle soluzioni colloidali e caratterizzazione dal punto di vista morfologico
- 2) sintesi dei film cristallini a bassa temperatura tramite spin-coating
- 3) caratterizzazione dal punto di vista funzionale con le prove di sensibilità ai gas

Nel primo capitolo vengono descritti sinteticamente i meccanismi di rilevazione dei sensori di gas, mentre nel secondo alcune tra le tecniche più utilizzate nella sintesi colloidale di nanoparticelle metalliche e alcune sintesi di nanoparticelle di ossidi metallici.

Nel terzo capitolo viene descritta la prima parte dell'attività sperimentale, in particolare la sintesi di nanoparticelle di NiO tramite l'utilizzo dell'oleato di Nichel come precursore e la sintesi di nanoparticelle di Ni utilizzando  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ; successivamente vengono descritti i tentativi di ossidazione del Nichel utilizzando un trattamento termico su hot-plate, oppure insufflando ossigeno o utilizzando un agente ossidante in soluzione.

Nel quarto capitolo vengono descritte le sintesi dei film sottili di NiO, le sintesi di nanoparticelle d'oro e l'ottenimento di film NiO/Au; segue la caratterizzazione ottica e morfologica; inoltre i campioni vengono osservati al SEM e viene effettuata l'analisi XPS.

Nel quinto capitolo vengono effettuate misure di gas sensing utilizzando  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{NO}_x$  sui diversi campioni, a diverse temperature di analisi.



# Capitolo 1

## Sensori di gas

<b>1.1 Introduzione</b> .....	3
<b>1.2 Dinamica di rilevamento di un sensore</b> .....	5
<b>1.3 Sensori ottici di gas</b> .....	7
1.3.1 Sensori ottici di gas basati sull'assorbanza.....	9
1.3.2 Adsorbimento di ossigeno.....	10
1.3.3 Reazione con i gas .....	12
1.3.4 Sensibilità del sensore.....	14
1.3.5 Selettività del sensore.....	15
1.3.6 Rilevazione di H <sub>2</sub> , CO, NO <sub>x</sub> .....	16
<b>1.4 Sensori ottici SPR</b> .....	17

### 1.1 Introduzione

Lo sviluppo industriale ha comportato un sempre più crescente rilascio di gas inquinanti, quali ad esempio NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HCl, CO<sub>2</sub>, composti organici volatili (VOCs) e fluorocarbonio. Spesso tali gas sono difficili da percepire con l'olfatto poiché inodori ed inoltre la loro concentrazione in aria può essere notevolmente bassa; per questo motivo è sempre più importante l'utilizzo di sensori di gas, soprattutto negli ambienti lavorativi dove sono presenti gas combustibili o tossici ma anche semplicemente all'interno di edifici o veicoli in cui vi sia la possibilità di sviluppo di tali gas. L'obiettivo attuale è di progettare sensori di gas economici e sempre più miniaturizzati aventi sensibilità, selettività e stabilità il più elevate possibili. In generale un sensore è costituito da due componenti, come

visualizzabile in figura 1.1: uno strato chimicamente selettivo, con funzione di recettore, avente una proprietà fisica che varia con l'interazione con l'analita (ad esempio modifica della conducibilità elettrica o variazione di assorbimento ottico), e un trasduttore che trasforma la variazione in segnale elettrico [1].

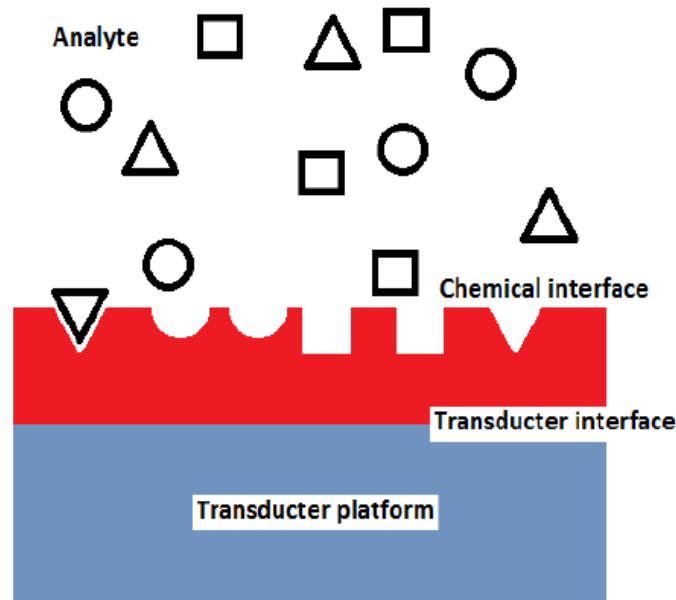


Figura 1.1 - Schematizzazione di un sensore

I primi dispositivi realizzati erano essenzialmente di tipo resistivo, cioè sistemi che registrano una variazione di conducibilità elettrica quando l'analita entra a contatto con la superficie del sensore. I primi ad essere sviluppati e che sono tuttora molto utilizzati sono a base di ossidi di metalli (ad es. ZnO e SnO<sub>2</sub>); successivamente sono stati oggetto di particolari attenzioni sistemi binari con metalli nobili (oro e platino) e ossidi non stechiometrici.

L'evoluzione dei sensori è avvenuta anche per quanto riguarda le dimensioni: da bulk massivi a film spessi, dell'ordine del  $\mu\text{m}$ , fino ai film sottili dove le nanotecnologie offrono una vasta gamma di soluzioni, con l'ulteriore vantaggio di avere una superficie attiva ulteriormente aumentata per il rilevamento del gas. Attualmente esistono una grande varietà di sensori basati su principi di rilevamento chimico-fisici differenti. Le tipologie più utilizzate sono:

1. **Sensori Piezoelettrici:** applicando una differenza di potenziale su di un cristallo piezoelettrico, viene a generarsi un'onda acustica. Tale cristallo, tipicamente di quarzo, è rivestito di un film sensibile al gas da rilevare. L'adsorbimento delle

molecole di gas causa un aumento della massa del sistema che causa un cambiamento nella frequenza di risonanza del cristallo

2. **Polimeri conduttori:** l'adsorbimento di molecole di gas causa una variazione della resistività. Sono però molto sensibili a variazioni di umidità e temperatura

3. **Sensori calorimetrici:** sono composti da due termometri di cui uno rivestito di un catalizzatore sul quale avviene la reazione di ossidazione del gas combustibile. La differenza di temperatura rilevata è proporzionale al calore prodotto e di conseguenza alla quantità di gas presente

4. **Sensori elettrochimici:** sono dispositivi che consentono di effettuare misure di conduttività, differenza di potenziale e/o amperometriche. Lo strumento completo è composto da due elettrodi e l'elettrolita, solitamente allo stato solido

5. **Sensori ottici:** attraverso questi sensori si possono effettuare misure dirette (variazione di assorbimento o trasmittanza) o indirette, dove variano le proprietà ottiche. Sono di dimensioni relativamente piccole ed insensibili alle interferenze elettroniche.

I sensori ottici sono molto promettenti in quanto permettono di monitorare determinati gas all'interno di una miscela complessa in maniera precisa e selettiva. C'è bisogno però di migliorare alcuni aspetti, come la riproducibilità e la stabilità nel tempo.

Questo lavoro di tesi si è dunque focalizzato sulla sintesi e caratterizzazione dei materiali base utilizzabile per il sensore ottico e successivamente sono state effettuate prove di gas sensing su tali materiali depositati come film sottili su quarzo.

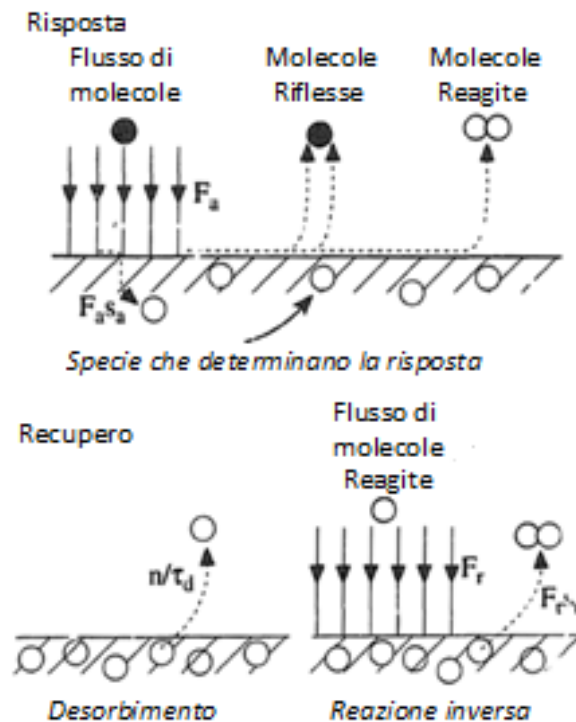
## 1.2 Dinamica di rilevamento di un sensore

Nel fenomeno di rilevazione di un gas da parte di un sensore si osservano sostanzialmente due eventi principali: la risposta (nel passaggio da aria al gas da rilevare) ed il recupero (nel passaggio dal gas all'aria).

In realtà avvengono almeno tre processi fisicamente distinguibili:

- adsorbimento delle molecole del gas target sul substrato
- reazione sulla superficie del materiale attivo
- deadsorbimento dei prodotti di reazione

Una modellazione del fenomeno viene proposta da Lundstrom [3]. Tale modello assume che la risposta ed il recupero possano essere schematizzati come in figura 1.2.



**Figura 1.** Errore. Nel documento non esiste testo dello stile specificato. **2 Schema dinamico del sensore**

Questo modello descrive i fenomeni di adsorbimento, deadsorbimento e reazioni all'interfaccia secondo cinetiche di primo ordine. La dinamica di risposta (passaggio aria-gas) è esprimibile come:

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

dove  $\theta'$  è il rapporto di occupazione dei siti attivi per la reazione di rilevamento, e  $\tau_f$  e  $\tau_r$  sono le costanti temporali che caratterizzano i processi di adsorbimento e deadsorbimento.

Le dinamiche di recupero (passaggio gas-air) sono invece descrivibili da:

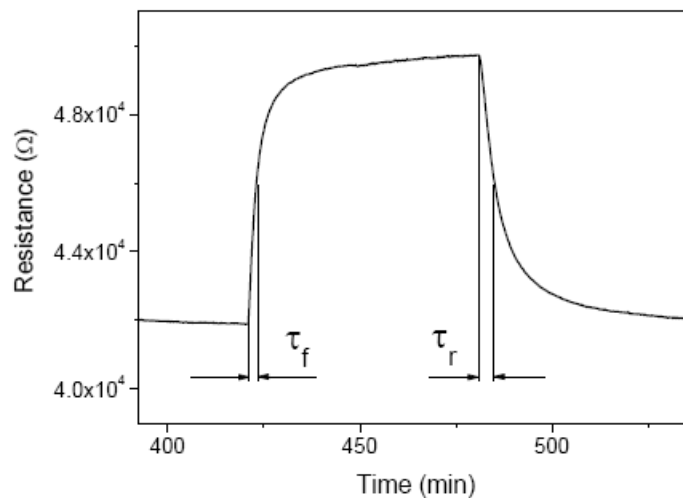
$$\theta'' = \frac{\tau_r}{\tau_f + \tau_r} \left\{ \exp \left[ -\frac{1}{\tau_r} t \right] \right\} \quad (1.2)$$

Derivando le equazioni precedenti per  $t = 0$  si ottengono i tassi iniziali di variazione del segnale del sensore:

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

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

Per i processi di primo ordine, il recupero è più veloce della risposta. In termini di sensibilità del sensore, una risposta rapida richiede  $\tau_r$  sostanzialmente più grande di  $\tau_f$ , il che implica che elevate sensibilità comportino riprese più lente [3]. Un esempio della cinetica di risposta e recupero è rappresentata in figura 1.3.



**Figura 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

Una descrizione dettagliata del meccanismo di rilevamento di un sensore di gas prevederebbe in realtà prove specifiche per caratterizzare processi di diffusione, le reazioni di catalisi, misure di spettrometria di massa, ecc. In letteratura non è presente una trattazione univoca: la modellizzazione del fenomeno è difficoltosa in quanto ogni materiale presenta una diversa struttura e meccanismi di reazione con i diversi gas.

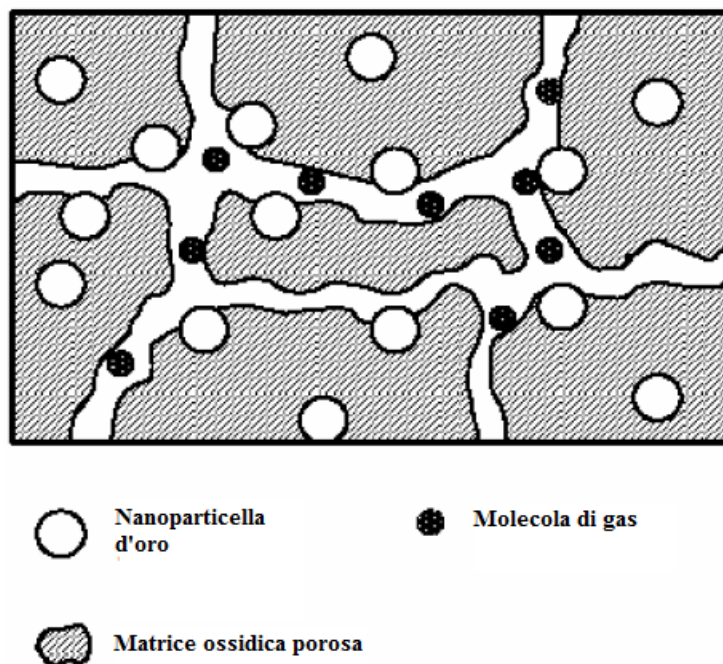
### 1.3 Sensori ottici di gas

I materiali di supporto utilizzati solitamente nei sensori di gas sono sia vetri che polimeri, ma questi ultimi sono stati progressivamente abbandonati, in quanto meno vantaggiosi rispetto ai primi. Difatti le possibili applicazioni dei substrati organici sono limitate dalla loro instabilità termica e fotochimica, e a ciò si aggiunge la possibilità che il reticolo stesso

interagisca con le molecole droganti, oppure con impurezze interne (iniziatori di catena, monomeri, solventi) o con agenti esterni (umidità, ossigeno)[4-5].

I vetri non presentano questi problemi, dimostrandosi materiali più adatti per applicazioni in sensoristica. Infatti sono otticamente trasparenti nel campo del visibile e del vicino infrarosso (il quarzo comincia ad assorbire per lunghezze d'onda inferiori a 250 nm), proprietà fondamentale ai fini di questo studio; inoltre sono molto stabili termicamente e chimicamente e facilmente si prestano alla modulazione di proprietà come, per esempio, rugosità superficiale e porosità.

L' oggetto di questa tesi è costituito da un substrato sul quale sono state depositate delle nanoparticelle di ossido e di metallo nobile, formando un film nanocomposito poroso, visualizzabile come in figura 1.4: questa procedura permette di ottenere una superficie specifica elevatissima per il materiale sensibile, amplificando il meccanismo di rilevazione del gas.



**Figura 1.4** *Modello di un sensore*

Per garantire la massima efficienza del processo di rilevazione delle sostanze gassose le particelle funzionali devono essere finemente disperse. Lo spessore del film è un altro parametro importante per questo scopo: sebbene uno spessore elevato garantisca una maggior disponibilità di elementi funzionali al suo interno, d'altro canto esso ritarda la penetrazione delle molecole del gas nelle zone più interne. Il rischio è quello di minimizzare l'utilità del sensore, in particolare per quanto riguarda il tempo di risposta in

atmosfera diverse. Si rende quindi indispensabile utilizzare uno spessore intermedio, in modo da ottenere un dispositivo ad alta sensibilità ma nel contempo prestante, con tempi di risposta brevi in caso di cambiamenti di atmosfera.

### **1.3.1 Sensori ottici di gas basati sull'assorbanza**

Le principali tipologie di sensori ottici sono:

- sensori basati sulla luminescenza;
- sensori basati sulle variazioni dello spettro di assorbimento (assorbanza, trasmittanza e riflettanza ottiche e indice di rifrazione);

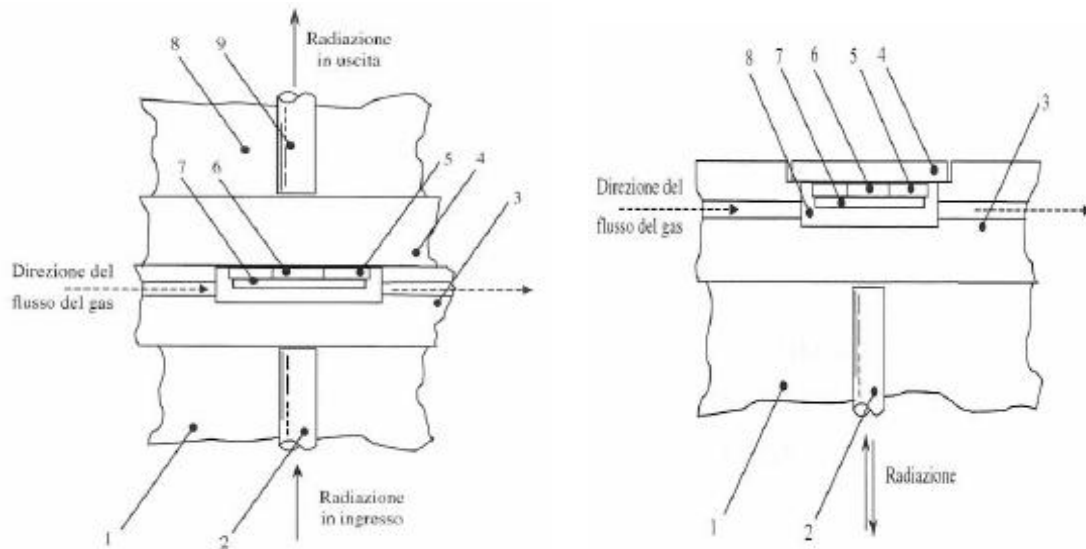
Un gruppo particolare di sensori ottici sono quelli basati sulla risonanza plasmonica di superficie (SPR), in cui si ha la variazione della frequenza di oscillazione degli elettroni conduttori superficiali del sottile film metallico.

I sensori basati sulle variazioni dello spettro di assorbimento possono avere configurazioni diverse, ma la maggior parte funzionano o in trasmittanza o in riflettanza.

Nel *layout* in trasmissione una sorgente luminosa (solitamente dei LED, Light-Emitting Diod) emette a una predeterminata lunghezza d'onda: la luce viene quindi rilevata sul lato opposto dell'elemento attivo.

Uno stratagemma intelligente consiste nell'usare le fibre ottiche: la luce giunge fino al sensore attraverso una fibra fissata su un supporto (per limitare al massimo lo scattering del segnale in uscita dalla fibra, il supporto viene realizzato preferibilmente in quarzo); all'uscita del segnale viene inserito un secondo supporto di quarzo contenente un'altra fibra ottica, la quale raccoglie il segnale e lo trasmette al detector. Il detector è in grado di analizzare le variazioni nell'intensità del segnale, generate dalla presenza del gas da rilevare. In questo caso sorgente ed analizzatore vengono disaccoppiati, in modo da ottenere una maggiore facilità d'uso. Questo sistema permette sia di fare misure in linea, disponendo di più apparecchi in successione per monitorare lo stesso gas in punti diversi dello spazio; sia di analizzare gas diversi utilizzando più elementi sensibili, anche a temperature diverse. Infatti per aumentare la sensibilità del sensore, può essere necessario operare a temperature elevate: esso deve quindi prevedere degli elementi riscaldanti a contatto con l'elemento sensibile.

Una soluzione alternativa è il *layout* in riflessione: un'unica fibra ottica invia il segnale all'elemento sensibile e, dopo riflessione su uno specchio posto dietro al sensore, raccoglie l'onda elettromagnetica in uscita.



**Figura 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.

### 1.3.2 Adsorbimento di ossigeno

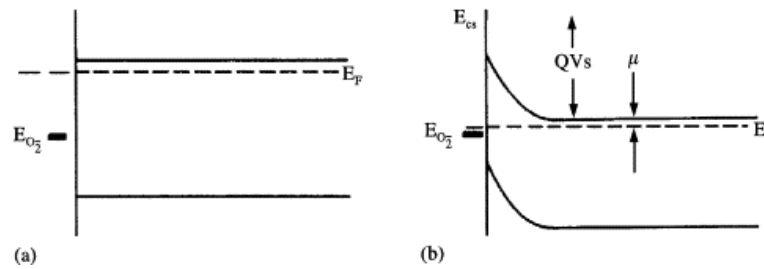
Sulla superficie di ogni materiale esposto all'atmosfera si verifica adsorbimento di ossigeno. Le reazioni di adsorbimento/deadsorbimento possono essere così descritte:



Alcuni elettroni della banda di conduzione vengono acquisiti dall'ossigeno, a formare specie  $O_2^-$ . L'occupazione di uno stato superficiale indotto dall'assorbimento dell'ossigeno si verifica perchè il livello energetico dello stato superficiale è inferiore al livello di Fermi del semiconduttore in assenza di ossigeno. 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],



come mostrato in figura 1.6: ad un certo punto la quantità di ossigeno assorbito sarà tale per cui il livello energetico della superficie uguaglierà quello di Fermi del semiconduttore.



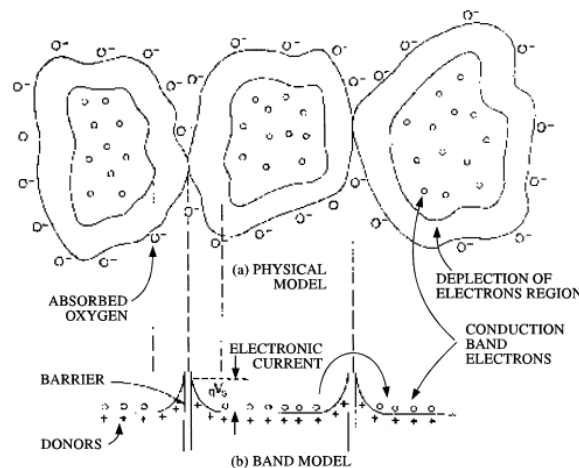
**Figura 1.6** Cambiamento delle bande a seguito dell'adsorbimento di ossigeno

Ciò porta alla formazione del *depletion layer*: uno strato superficiale che introduce una barriera energetica ( $eV_s$ ) tra le singole particelle, chiamata barriera di Schottky, riducendo o aumentando la conduttanza  $G$  a seconda del tipo di semiconduttore, secondo la relazione:

$$G = G_0 \cdot \exp\left(-\frac{eV_s}{k_b T}\right) \quad (1.6)$$

dove  $G_0$  è la conduttanza massiva,  $V_s$  è il potenziale superficiale e  $K_b = 1.381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} = 8.85 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$  è la costante di Boltzmann.

Nel caso in cui la molecola di ossigeno interagisca con semiconduttori di tipo n (come l'ossido di Stagno,  $\text{SnO}_2$ , l'ossido di Titanio,  $\text{TiO}_2$  o l'ossido di zinco  $\text{ZnO}$ ), cattura alcuni elettroni dell'ossido, grazie anche all'azione di catalisi svolta dalle eventuali piccole quantità di metallo nobile presenti. In questo modo varia il numero di portatori di carica in banda di conduzione e si sviluppano barriere di potenziale con conseguente aumento della resistenza del materiale. L'assorbimento di ossigeno negli ossidi semiconduttori di tipo p (come l'ossido di Nichel,  $\text{NiO}$ , il materiale oggetto di questo lavoro), dove la conduzione è dovuta alle lacune, determina una detrazione di elettroni dalla superficie del materiale, incrementando quindi la quantità delle lacune e di conseguenza la conduttanza.



**Figura 1.7** (a) struttura policristallina della superficie del sensore; (b) modello delle bande [6].

### 1.3.3 Reazione con i gas

La resistenza di un dispositivo formato da un semiconduttore di tipo n, come la  $\text{TiO}_2$  o lo  $\text{ZnO}$ , è inizialmente alta, perchè gli ioni ossigeno in superficie hanno ricevuto elettroni dal bulk e quindi sono negativamente caricati. Se un gas riducente, come ad esempio  $\text{CO}$  o  $\text{H}_2$ , viene introdotto nell'ambiente, venendo a contatto con gli ioni ossigeno adsorbiti sulla superficie reagisce con essi, abbassando le barriere di potenziale presenti e producendo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ; in questo modo l'ossigeno presente sulla superficie dell'elemento sensibile viene consumato.

La diminuzione degli anioni adsorbiti sulla superficie durante l'ossidazione catalitica del gas causa un aumento della conduttanza del sistema, grazie agli elettroni che risultano disponibili per la conduzione.

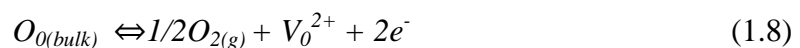
Si stabilisce un equilibrio dinamico tra la velocità di assorbimento dell'ossigeno dall'atmosfera in cui il semiconduttore si trova, e la velocità di desorbimento dell'ossigeno, per l'ossidazione che il gas riducente subisce. Si instaura anche un altro equilibrio dinamico tra il gas riducente che entra e il prodotto ossidato che esce. La conclusione è la riduzione della concentrazione di ossigeno alla superficie del sensore.

In dettaglio, il processo di adsorbimento è descrivibile come:



in cui con  $h^+$  si intende lacuna elettronica e  $\text{O}_0$  un atomo di ossigeno reticolare.

In parallelo al chemiadsorbimento dell' $\text{O}_2$  gassoso, si verifica un altro meccanismo generalmente attivato spontaneamente alle alte temperature, che può portare alla formazione di vacanze positive di ossigeno. Coinvolge gli atomi di ossigeno appartenenti al reticolo cristallino dell'ossido secondo la reazione:

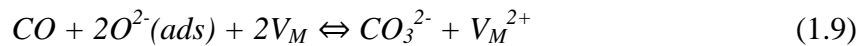


Il primo processo è favorito alle basse temperature ed il secondo alle alte, sono quindi opposti dal punto di vista termodinamico. I fenomeni di adsorbimento descritti dall'equazione 1.7 sono caratterizzati da una diminuzione sia di entalpia, a causa della formazione di nuove interazioni fra substrato e molecola adsorbita, che dell'entropia del sistema, dovuta al maggiore ordine delle molecole adsorbite rispetto a quello delle stesse in fase gassosa.

Al contrario la reazione espresso dall'equazione 1.8 porta alla formazione di vacanze reticolari, comportando variazioni positive dell'entropia come dell'entalpia.

Considerando che se una reazione comporta una variazione di energia libera di Gibbs negativa (cioè se è verificata l'equazione  $\Delta G = (\Delta H - \Delta TS) < 0$ ), allora la reazione avviene spontaneamente, si può affermare che la reazione di assorbimento dell'ossigeno dall'atmosfera è favorita a basse temperature, mentre l'equazione di rilascio dell'ossigeno reticolare in forma gassosa avviene maggiormente ad alte temperature.

Nella seconda fase del processo le molecole del gas riducente reagiscono con gli anioni ossigeno adsorbiti sulla superficie ossidandosi, causando uno sbilanciamento della densità di carica del sistema: il risultato è una variazione delle proprietà elettriche ed ottiche del sensore, ed è un fenomeno essenziale per il processo di rilevazione. In questa fase si verifica inoltre la formazione di specie intermedie; ad esempio, prendendo come gas riducente il monossido di carbonio può avvenire:



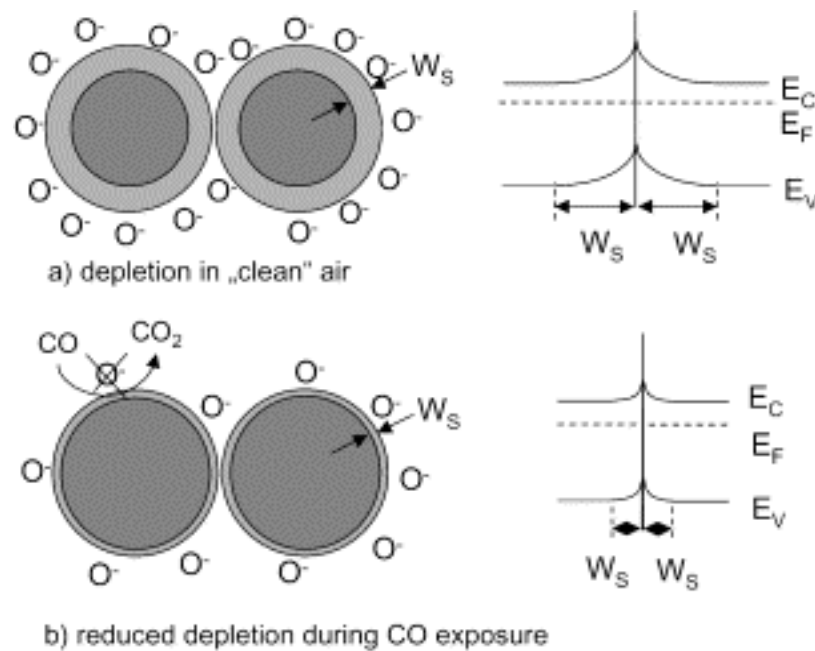
La reazione 1.9 evidenzia la formazione del composto intermedio sulla superficie di reazione; la presenza di tali composti è stata effettivamente riscontrata in forme quali  $(CO \cdot O)^{\delta+}$  sulla superficie di ossidi semiconduttori di tipo n e  $(CO \cdot O_2)^{\delta-}$  su semiconduttori di tipo p.

Molecole di  $CO_2$  formatesi irreversibilmente nel processo, vengono rilasciate dopo la formazione dei complessi di transizione, e abbandonano la superficie dell'ossido. Questo meccanismo, implicando reazioni che coinvolgono movimenti elettronici, aiuta a comprendere le variazioni delle proprietà elettriche (innanzitutto la resistenza) provocate dalle interazioni superficiali fra gas e ossido.

La resistenza elettrica, nelle strutture policristalline degli ossidi metallici, è dovuta alla barriera energetica presente ai bordi di grano che ostacola la libera circolazione degli elettroni; inoltre, in atmosfere ricche di ossigeno, le molecole chemiadsorbite generano ulteriori impedimenti per il movimento degli elettroni del bulk sulla superficie. La presenza di queste cariche extra determina il livello della barriera di potenziale che può essere modificata dalla presenza di interazioni superficiali con il gas: teoricamente qualsiasi variazione nella densità di anioni ossigeno chemiadsorbiti comporta un cambiamento rilevabile nella resistenza di film sottili policristallini.

Nei sensori di gas, i gas che vengono adsorbiti sulla superficie dell'ossido hanno un effetto ossidante o riducente, che modula quindi la densità dei portatori liberi di carica; ad esempio l'adsorbimento di ossigeno sulla superficie di un semiconduttore provoca, mediante la formazione di specie ioniche tipo  $O^{2-}$  e  $O^-$ , una diminuzione degli elettroni nella banda di valenza e di conseguenza un aumento della conduttività elettrica. Quando è

invece un gas riducente come CO ad essere adsorbito dal sensore, il moto elettronico segue la direzione inversa e gli elettroni ritornano nella banda di conduzione; nel caso quindi di semiconduttori di tipo p il fenomeno porta ad un calo della conduttività ed a un conseguente aumento della resistenza elettrica; per semiconduttori di tipo n vale invece l'opposto [7].



**Figura 1.8** modello di adsorbimento e variazione di bande di valenza e conduzione in aria (a) e in seguito all'esposizione di CO (b), per semiconduttori di tipo n.  $E_V$ : livello energetico della banda di valenza,  $E_C$ : banda di conduzione,  $E_F$ : Fermi;  $W_S$ : spessore layer.

### 1.3.4 Sensibilità del sensore

La sensibilità del sensore nel caso di sensori ottici di gas è la minima concentrazione di gas in grado di provocare un'alterazione rilevabile del segnale in uscita, e che quindi permetta di essere riconosciuta dagli strumenti di analisi. Una concentrazione inferiore a questa provocherebbe una variazione della proprietà che andiamo a misurare troppo piccola, indistinguibile dal rumore di fondo. Le perdite di gas nocivo in ambiente di lavoro andrebbero rilevate il più rapidamente possibile, per questo motivo un'alta sensibilità è essenziale. E' stato dimostrato che la sensibilità può essere aumentata attraverso il controllo della microstruttura dei film di materiale sensibile, in particolare favorendo la formazione di porosità a bordo grano o diminuendo la dimensione dei grani.

Le variabili utilizzabili per rilevare la concentrazione di gas riducenti nell'atmosfera possono essere la variazione della resistenza del sensore  $R_s$ , misurata a temperatura costante, o la variazione dell'assorbimento ottico. Considerando, per semplicità, la resistenza elettrica come variabile è possibile scrivere:

$$R_s = K \cdot C_s^{-\alpha} \quad (1.10)$$

Dove  $C_s$  è la concentrazione di gas da monitorare,  $K$  è una costante,  $\alpha$  è un parametro che varia tra 0 e 1 che dipende dalla temperatura e dal tipo di gas [8], ma anche dalla morfologia e porosità dell'ossido [9].

Possiamo quindi scrivere che:

$$S_G = \frac{R_A}{R_s} \quad (1.11)$$

ovvero la sensibilità  $S_G$  è il rapporto fra la resistenza in aria pulita ( $R_A$ ) e la resistenza misurata sperimentalmente ( $R_s$ ). Tale rapporto è valido per i semiconduttore di tipo n mentre per i semiconduttori di tipo p vale l'inverso.

### 1.3.5 Selettività del sensore

Spesso non è solo la presenza nell'atmosfera del gas da rilevare a far variare le proprietà dell'ossido metallico, ma anche di tutte le molecole aventi un comportamento chimico-fisico equivalente; che possono competere con il gas per i siti localizzati sulla superficie del semiconduttore [10].

Per ottenere un aumento di selettività si può:

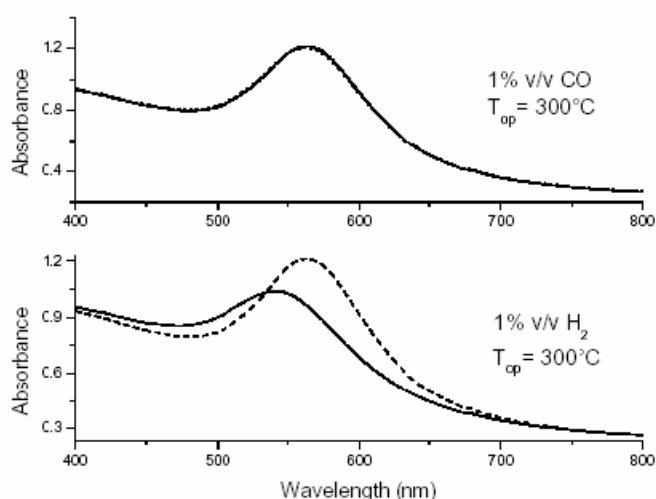
- i) Agire sulla temperatura di lavoro: aumentando la temperatura di lavoro (ad esempio da 225°C a 300°C) è possibile che la sensibilità aumenti, ponendo attenzione che ciò non causi modificazioni strutturali nel film sensibile (riduzione della porosità, aumento della dimensione della grana cristallina, ecc). In altri casi ad una determinata temperatura lo stesso sensore può essere, ad esempio, fortemente sensibile al monossido di carbonio piuttosto che all'idrogeno;
- ii) Utilizzare batterie di sensori in parallelo, o anche sensori multistrato (che però sono costosi e ad alto consumo energetico). Si tratta dei "nasi elettronici", che sono in grado di distinguere e identificare i gas all'interno di una miscela combinando i segnali provenienti da diversi sensori ed elaborandoli imitando i processi olfattivi naturali.
- ii) Limitare o addirittura eliminare la competizione sulla superficie sensibile, incorporando nello strato poroso dei catalizzatori in grado di convertire selettivamente i gas interferenti.

E' stato infatti osservato come sensori con film sottili contenenti oltre alle nanoparticelle di NiO anche particelle d'oro siano più efficienti e maggiormente selettivi nei confronti di CO e H<sub>2</sub>: operando con una radiazione a lunghezza d'onda opportuna è possibile rilevare preferenzialmente uno dei due gas rendendo di fatto il sensore selettivo [11-12]. Sembra che l'aggiunta di nanoparticelle metalliche all'ossido semiconduttivo porti il nanocomposito Au-NiO a presentare variazioni di assorbimento in presenza del gas anche a temperatura ambiente, quindi l'aggiunta, oltre a provocare l'aumento di selettività, provoca un notevole incremento di sensibilità. Da un lato quindi si ha una risposta diversa del sensore all'esposizione a due gas diversi (per esempio CO e H<sub>2</sub>, entrambi riducenti) e dall'altro si nota la variazione delle proprietà ottiche al variare della lunghezza d'onda quindi un massimo per un valore specifico di  $\lambda$ , che quindi potrà essere utilizzato per la rilevazione selettiva di quel particolare gas.

iv) Permettere solo al gas d'interesse di raggiungere la superficie dell'elemento sensibile, introducendo un filtro tra il sensore e l'atmosfera da monitorare. Il filtraggio può avvenire fisicamente, utilizzando una membrana porosa come filtro (ad esempio zeoliti), in cui la dimensione dei pori determina le molecole che possono raggiungere la superficie del sensore (utile se le dimensioni della molecola del gas che si deve monitorare sono inferiori a quelle del gas interferente). Oppure il filtraggio può essere chimico: viene usata una miscela gassosa che reagisca con una determinata sostanza, in modo da eliminarla dall'atmosfera da analizzare.

### *1.3.6 Rilevazione di H<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub>*

In questo lavoro di tesi sono stati utilizzati come gas per le prove di sensibilità l'idrogeno, il monossido di carbonio e ossidi di azoto. I primi due gas sono riducenti e si ossidano sulla superficie del materiale sensibile, dando come prodotti di reazione rispettivamente acqua e anidride carbonica, tuttavia mostrano un meccanismo di reazione leggermente diverso. E' stato dimostrato [11] che i sistemi NiO-Au, sottoposti ad atmosfera di azoto contenente CO mostrano una variazione generalizzata dell'assorbimento ottico in tutta la regione del visibile, presentando un minimo ed un massimo alle lunghezze d'onda caratteristiche della risonanza plasmonica dell'oro: di conseguenza modulando opportunamente la lunghezza d'onda è possibile massimizzare o minimizzare il contributo alla variazione del segnale da parte del monossido di carbonio.



**Figura 1.9** 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 un contenuto di nanoparticelle d'oro pari ad un quinto in peso rispetto a NiO

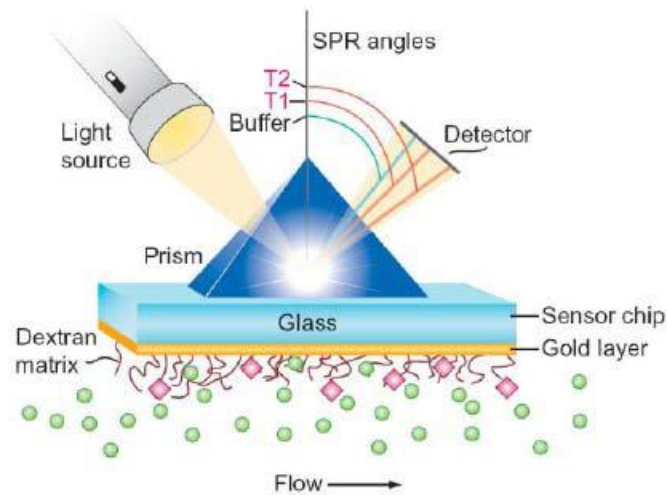
I campioni che vengono invece a contatto con un'atmosfera di aria contenente H<sub>2</sub> presentano un massimo della variazione di assorbimento ottico all'interno della regione della risonanza plasmonica dell'oro, ma a lunghezze d'onda leggermente differenti rispetto al CO, rendendo il sensore selettivo per i due gas in questione.

#### 1.4 Sensori ottici SPR

La risonanza plasmonica superficiale (SPR, *Surface Plasmon Resonance*) può avvenire quando un'onda elettromagnetica, generalmente piano-polarizzata, interagisce con la superficie di un film metallico in condizioni di riflessione totale interna trasferendo l'energia agli atomi superficiali, causando quindi una variazione di assorbimento.

Il fenomeno può essere visualizzato utilizzando come modello la configurazione Kretschmann: essa è costituita da un film metallico posto a contatto con un prisma di vetro; l'onda incidente che attraversa il prisma subisce una riflessione totale all'interfaccia tra il prisma e lo strato di metallo dando luogo ad un'onda evanescente che si attenua esponenzialmente in direzione perpendicolare all'interfaccia metallo-vetro. Se il metallo è abbastanza sottile, tale onda non è completamente nulla quando raggiunge l'interfaccia metallo-aria e riesce a interagire con gli elettroni della shell più esterna eccitando il plasmone superficiale [13].

I metalli tipici che supportano i plasmoni di superficie sono in generale i metalli nobili.



**Figura 1.10** 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)

Si può definire la profondità di penetrazione  $d_e$  dell'onda evanescente come:

$$d_e = \frac{\lambda_i}{2\pi\sqrt{n_i^2 \sin^2\theta_i - n_t^2}} \quad (1.12)$$

dove  $\lambda_i$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,  $\theta_i$  è l'angolo di incidenza, mentre  $n_i$  e  $n_t$  sono gli indici di rifrazione dei due mezzi. Se l'indice di rifrazione cambia per la presenza del gas, allora cambiano anche le proprietà dell'onda evanescente, in termini di intensità e polarizzazione.

La risonanza plasmonica può essere quindi facilmente sfruttata nella sensoristica per gas, poiché essa è dipendente dalle proprietà dell'interfaccia, e quindi molto sensibile all'adsorbimento di molecole: una variazione dell'indice di rifrazione genera uno spostamento della curva di risonanza.

Per ottenere perciò dei sensori sensibili e selettivi è solitamente sfruttato l'accoppiamento fra un semiconduttore in grado di interagire selettivamente con un certo gas, e un metallo nobile, che dia luogo alla risonanza plasmonica.



## BIBLIOGRAFIA

- [1] Peter A. Lieberzeit · Franz L. Dickert: Sensor technology and its application in environmental analysis, *Anal Bioanal Chem* (2007)
- [2] Tesi di dottorato: Enrico della Gaspera, Noble metal/metal oxide nanocomposite thin films for optical gas sensors, università di Padova ,2011
- [3] I. Lundström, *Sensors and Actuators B*, 35-36, 1996, 11-19;
- [4] Zusman, Rotman, Ottolenghi, Avnir, *Non-Cryst. Solids*, 122 (1990), pagg. 107-109
- [5] G.P. Harper, *Anal. Chem.*, 47 (1975), pagg. 348-351
- [6] G. Blaser, 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. Hofer, J. Frank, M. Fleisher; 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. Vilà, 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: Relaxation-Time Analysis of Biomolecular Interactions, (2000)



# Capitolo 2

## Sintesi colloidali di metalli e ossidi

<b>2.1 Introduzione</b> .....	21
<b>2.2 Sintesi di nanoparticelle metalliche</b> .....	23
2.2.1 Influenza dell'agente riducente .....	25
2.2.2 Influenza del polimero stabilizzatore .....	25
2.2.3 Altri fattori .....	26
<b>2.3 Sintesi colloidali di ossidi metallici</b> .....	26
2.3.1 La sintesi sol gel .....	26
2.3.2 Sintesi mediante idrolisi forzata .....	29
2.3.3 Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni .....	29
<b>2.4 Tecniche di deposizione</b> .....	30
2.4.1 Dip-coating.....	31
2.4.2 Spin-coating.....	32
<b>2.5 Il self-assembly</b> .....	34

### 2.1 Introduzione

Le tecniche per la sintesi delle nanoparticelle si suddividono in “*top down*” e “*bottom up*”. Alla tipologia “*top down*” appartengono le metodologie che da un materiale massivo, attraverso processi solitamente di tipo meccanico o termo-meccanico, come macinazione, usura mediante attrito o tempra ripetuta portano ad un materiale di dimensioni nanometriche o micrometriche. I vari metodi differiscono per le dimensioni delle particelle ottenute; se ad esempio si sceglie l'usura tramite attrito la granulometria varia da un paio di decine a diverse centinaia di nanometri di diametro con una distribuzione piuttosto

ampia e forma varia; un altro punto a sfavore è la quantità di impurezze e difetti creati dalla macinazione.

Se il materiale utilizzato è caratterizzato da bassa conducibilità termica, ma che presenta invece una variazione di volume considerevole in funzione della temperatura, esso si può rompere in piccoli pezzi mediante cicli ripetuti di tempra. Con questo metodo però è difficoltoso il controllo della forma e delle dimensioni delle particelle.

Gli approcci “*bottom-up*” sono invece i processi di sintesi per via chimica. Per fare degli esempi, le nanoparticelle possono essere sintetizzate mediante nucleazione omogenea da liquido o vapore, o per nucleazione eterogenea su substrati e crescita in uno spazio limitato, come le micelle.

I diversi metodi *bottom up* possono essere raggruppati in due grandi categorie: quelli che seguono l'equilibrio termodinamico o l'approccio cinetico. Nel caso termodinamico avvengono i seguenti passaggi:

1. raggiungimento della sovrasaturazione
2. nucleazione
3. crescita

Nell'approccio cinetico la formazione delle nanoparticelle viene ottenuta sia limitando la quantità di precursori disponibili per la crescita, oppure limitando lo spazio disponibile per il processo, ad esempio facendo avvenire la sintesi all'interno di micelle.

La sintesi deve essere effettuata controllando accuratamente i parametri principali, come distribuzione delle dimensioni, composizione chimica, struttura cristallina e forma. Nel caso di indesiderate agglomerazioni è necessario che le nanoparticelle siano prontamente ridispersibili.

In questo capitolo vengono descritti alcuni dei metodi disponibili per la sintesi di nanoparticelle di metalli e ossidi di metalli di transizione. L'obiettivo è l'ottenimento di film sottili per rilevare la presenza di gas: è quindi prioritario ottenere la massima superficie specifica di materiale sensibile, per offrire più siti disponibili all'adsorbimento del gas, ed inoltre ottenere porosità interconnessa in modo tale che le specie gassose riescano ad entrare ed uscire agevolmente dal film.

Una tecnica *bottom up* molto usata è la sintesi di film da soluzioni sol-gel, che però non permette un controllo accurato della forma e dimensione delle nanoparticelle ed inoltre, necessitando di un trattamento a temperature elevate, comporterebbe un'alterazione della

struttura del film, promuovendo densificazione e crescita delle particelle. Tale trattamento termico inoltre comporta l'abbandono dei polimeri e del vetro *soda-lime* come substrati utilizzabili.

Il nostro obiettivo è invece sintetizzare film cristallini a bassa temperatura, sfruttando la deposizione di soluzioni colloidali di ossidi e metalli, senza successivo trattamento termico, ottenendo così film sottili che mantengono inalterate tutte le caratteristiche della soluzione colloidale di partenza, in termini di forma, dimensione, e distribuzione dimensionale delle nanoparticelle.

Nei prossimi paragrafi vengono descritte alcune delle tecniche più comuni per la sintesi colloidale di metalli e ossidi metallici.

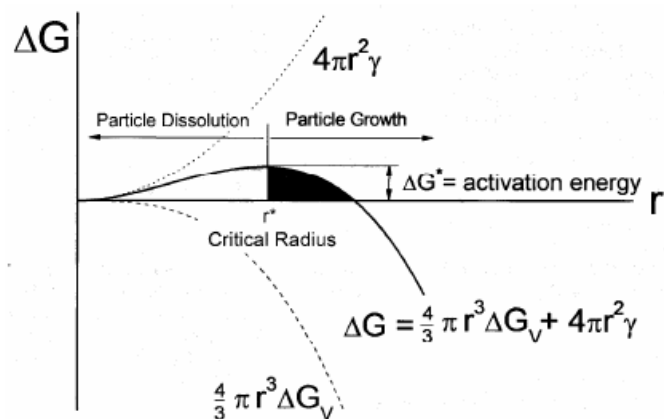
## 2.2 Sintesi di nanoparticelle metalliche

La sintesi di nanoparticelle metalliche avviene solitamente tramite la riduzione di un precursore del metallo in soluzione diluita, combinando una bassa concentrazione di soluto e l'utilizzo di un agente capping in grado di creare un monolayer molecolare sulla superficie della particella, impedendo l'eccessiva crescita dei nuclei già formati. Per la sintesi di dispersioni colloidali metalliche sono utilizzabili diversi tipi di precursori, agenti riducenti, e agenti capping: i precursori generalmente utilizzati sono metalli elementari, sali inorganici e complessi metallici, come Ni, Co, HAuCl<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, RhCl<sub>3</sub> e PdCl<sub>2</sub>; gli agenti riducenti sono ad esempio citrato di sodio, perossido di idrogeno, acido citrico, monossido di carbonio, fosforo, idrogeno, formaldeide, metanolo acquoso, carbonato di sodio e idrossido di sodio; gli agenti capping includono il polivinil-alcool (PVA) e il poliacrilato di sodio (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.

La formazione delle nanoparticelle avviene per nucleazione ed accrescimento: la nucleazione avviene quando la particella raggiunge un raggio critico minimo al di sopra del quale è termodinamicamente stabile. Analizzando infatti la variazione di energia libera di Gibbs per la formazione di una particella di raggio  $r$ :

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

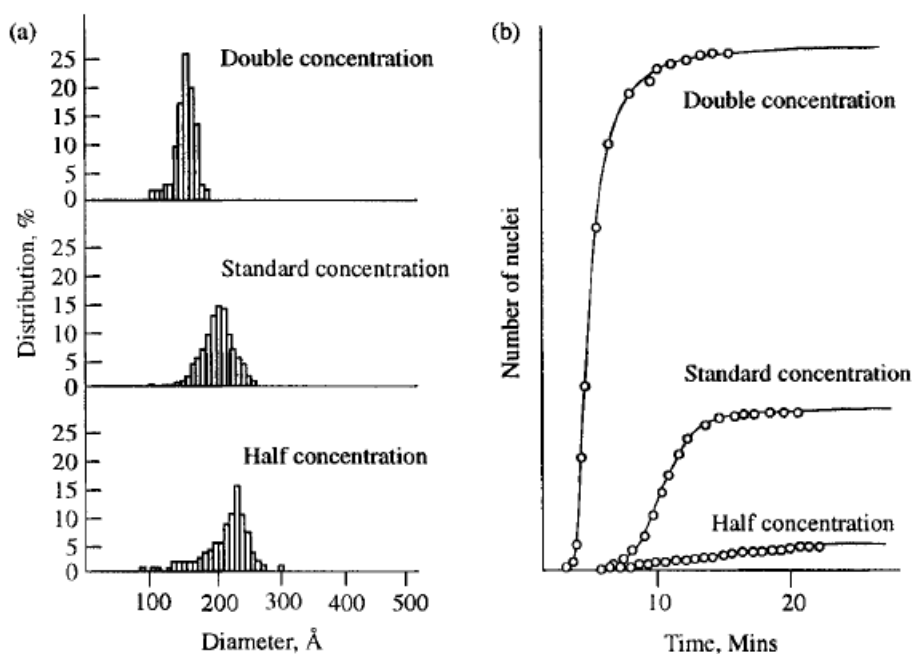
dove  $\Delta G_v$  è la variazione di energia libera di Gibbs per unità di volume e  $\gamma$  è l'energia superficiale. Tale equazione ha un andamento rappresentabile come in figura 2.1.



**Figura 2.1** Grafico della variazione di energia libera di Gibbs relativa alla creazione di una particella di raggio  $r$

Uno dei primi metalli utilizzati per la sintesi colloidale è stato l'oro. Tra tutti, il metodo più utilizzato per ottenerlo è la riduzione dell'acido tetracloroaurico con citrato di sodio, che assicura un'ottima stabilità ed uniformità dimensionale delle particelle. E' dimostrabile che alla formazione di un gran numero di nuclei in fase di nucleazione corrisponda un maggior numero di nanoparticelle di dimensioni più piccole e quindi distribuzione più ristretta.

In figura 2.2 si osserva la dipendenza della velocità di nucleazione e distribuzione dimensionale dalla concentrazione di precursore.



**Figura 2.2** A sinistra le distribuzioni dimensionali e a destra la velocità di nucleazione relative alla variazione di concentrazione [1]

### *2.2.1 Influenza dell'agente riducente*

Le caratteristiche dell'agente riducente incidono sulla distribuzione e dimensioni delle nanoparticelle; infatti una forte reazione di riduzione favorisce un boom di nucleazione e la creazione di moltissime e piccole particelle, un agente riducente debole induce una reazione più lenta e favorisce la formazione di nanoparticelle più grandi. In questo ultimo caso la distribuzione dimensionale dipende dalla concentrazione e dalla velocità di nucleazione: se la formazione di nuovi nuclei o nuclei secondari continua, si otterrà una distribuzione dimensionale ampia; se invece l'accrescimento prevale totalmente sulla nucleazione e non si verifica la formazione di nuovi nuclei, si otterranno nanoparticelle con distribuzione dimensionale stretta.

Inoltre l'agente riducente ha una notevole influenza sulla morfologia delle nanoparticelle: questo perché la molecola riducente può avere diversa affinità rispetto a diversi piani cristallini, portando in questo caso alla formazione di strutture allungate; se tale effetto è trascurabile si avrà invece la formazione di particelle per lo più sferiche.

### *2.2.2 Influenza del polimero stabilizzatore*

I polimeri cappanti vengono introdotti principalmente per formare un monostato sulla superficie delle nanoparticelle in grado di evitare l'agglomerazione delle stesse e favorire una distribuzione dimensionale ristretta limitando i processi di diffusione. Tali polimeri influenzano però anche il processo di accrescimento: un adsorbimento spinto di polimeri stabilizzanti può portare all'occupazione dei siti di crescita, e quindi ridurre il tasso di crescita delle nanoparticelle riducendo contemporaneamente la diffusione delle specie verso la particella in accrescimento.

I polimeri cappanti influiscono anche sulla forma delle particelle, solitamente in funzione della loro concentrazione: un esempio è l'influenza del polimero stabilizzatore sulle nanoparticelle di platino, portando la loro forma da cubiche a tetraedriche aumentando il rapporto molare tra cappante e precursore.

E' inoltre necessario ricordare che, nonostante gli stabilizzatori polimerici svolgano un ruolo molto importante nella sintesi delle nanoparticelle metalliche, possono in alcuni casi

non essere utilizzati [2-3] e la stabilizzazione affidata esclusivamente a forze di natura elettrostatica.

### **2.2.3 Altri fattori**

I meccanismi di sintesi colloidali sono influenzati da altri numerosi parametri. Uno dei più importanti è sicuramente il pH: un pH elevato favorisce alte velocità di reazione e particelle più grandi, un pH inferiore permette di ottenere nanoparticelle con una dispersione più stabile. Infine anche la temperatura influisce sulle dimensioni delle nanoparticelle [5].

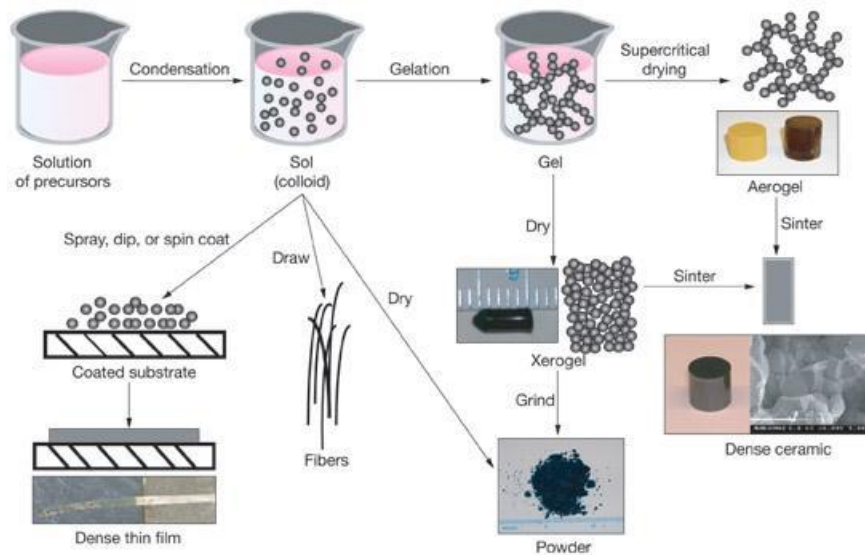
## **2.3 Sintesi colloidali di ossidi metallici**

I metodi utilizzabili per la sintesi di nanoparticelle di ossido non garantiscono un controllo preciso sulle proprietà, quali dimensioni e distribuzione, quanto le sintesi di *nanoparticles* metalliche. Bisogna infatti considerare che nucleazione e accrescimento sono più difficili da ottimizzare in quanto gli ossidi sono più stabili chimicamente e termicamente rispetto al metallo e ai semiconduttori. Le principali metodologie di produzione sono la *sol-gel*, tramite idrolisi forzata o rilascio controllato di ioni.

### **2.3.1 Sintesi Sol-gel**

Il metodo più usato per sintetizzare nanoparticelle di ossido è il processo sol-gel. Esso avviene attraverso reazioni di idrolisi e condensazione di composti metallorganici in soluzione, che portano alla formazione di dispersioni colloidali con cui si producono successivamente polveri, fibre o film sottili attraverso trattamenti termici.



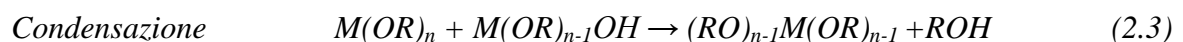
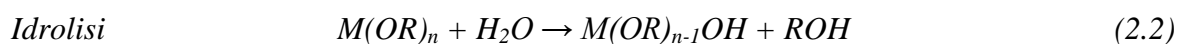


**Figura 2.3** Schematizzazione del metodo sol-gel [4]

Il metodo offre diversi vantaggi; in particolare la temperatura a cui avvengono le reazioni è abbastanza bassa da permettere l'ottenimento di ossidi complessi, i quali sono sensibili al variare della temperatura e termodinamicamente sfavoriti; inoltre le strutture ottenute sono solitamente prive di contaminanti per via della facile reperibilità di materie prime ad elevato grado di purezza.

Le reazioni tipiche di un processo sol-gel sono l'idrolisi e la condensazione dei precursori, solitamente alcossidi, sali organici o inorganici. Il solvente può essere organico o acquoso, e possono essere aggiunti catalizzatori.

Le reazioni possono essere schematizzate come segue:

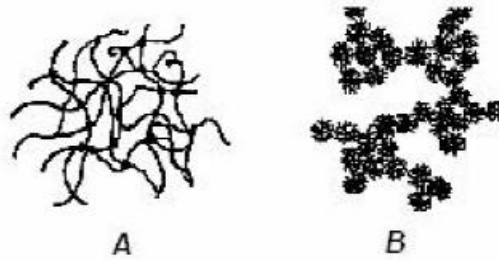


Con la reazione di idrolisi avviene quindi la sostituzione dei gruppi  $-OR$  con i gruppi ossidrilici, con la formazione di specie  $R-OH$ , mentre la reazione di condensazione permette la polimerizzazione dei monomeri, portando così alla formazione di un reticolo vetroso.

Le reazioni di idrolisi e condensazione non sono concatenate ma solitamente sovrapposte temporalmente. E' quindi fondamentale riuscire a controllare l'evolvere delle due reazioni per controllare la struttura finale: è infatti possibile evitare la formazione del gel ed ottenere grazie a questa tecnica particelle di dimensione nano o micrometrica.

Bisogna innanzitutto far avvenire la nucleazione e poi una crescita controllata: la reazione d'idrolisi deve procedere rapidamente ottenendo una supersaturazione e portando ad un

boom di nucleazione formando un gran numero di piccoli nuclei. Per velocizzare la reazione di idrolisi si può utilizzare una catalisi di tipo acido o basico.



**Figura 2.4** Esempi di strutture in caso di catalisi acida (a) o basica (b)

Nel caso di catalisi acida un monomero alcoxido viene idrolizzato molto facilmente, ma la reazione degli altri gruppi è progressivamente più lenta: è quindi ancora probabile le due reazioni avvengano contemporaneamente, e che il polimero formatosi sia solo leggermente ramificato portando alla formazione di film molto densi [6], essendo la struttura formatasi facilmente comprimibile e a pori di raggio molto piccolo.

Nel caso di catalisi basica l'idrolisi è molto più rapida della condensazione: si formano sistemi ad altissimo grado di reticolazione, e di conseguenza i film derivati da queste soluzioni risultano estremamente porosi, anche perché essendo i pori relativamente grandi la pressione capillare data dall'evaporazione del solvente è minore.

Al progredire delle reazioni sopraesposte, si osserva il progressivo aumento di viscosità del sistema: si può definire un *punto di gel*, ovvero il momento in cui la viscosità subisce un veloce aumento decretando l'effettiva transizione da *sol* a *gel*. Il solvente non viene totalmente eliminato e quindi è necessario un trattamento termico per eliminare tramite evaporazione i composti volatili intrappolati nei pori, e successivamente per densificare ulteriormente la struttura.

La prima fase di riscaldamento, di essiccazione, è particolarmente critica, poiché le forze capillari che portano alla contrazione di volume risultano essere molto elevate e possono portare facilmente a frattura del materiale; questo è il motivo per cui generalmente si realizzano film sottili e non campioni massivi mediante tecnica sol-gel. Successivamente si effettuano trattamenti a temperature più alte, ottenendo un materiale del tutto simile a quello ottenibile con le tecnologie tradizionali: i materiali realizzati risultano stabili chimicamente e meccanicamente, altamente porosi.

La tecnica *sol-gel* offre possibilità di controllo delle caratteristiche strutturali e funzionali del materiale: è possibile agire, infatti, su diversi variabili: concentrazioni dei precursori,

catalizzatore adottato, rapporto acqua/alossido o tipologia del trattamento termico e temperatura.

### 2.3.2 Sintesi mediante idrolisi forzata

E' una metodologia utilizzata per ottenere una precipitazione omogenea di particelle con distribuzione dimensionale ristretta. Si tratta di effettuare una reazione di idrolisi di una soluzione di sali metallici promuovendo la deprotonazione dei cationi idrati scaldando la soluzione a temperature nell'intorno dei 100°C. L'aumento di temperatura garantisce l'accelerazione della deprotonazione ed influenza anche la solubilità dei composti presenti: inizialmente si terrà la soluzione di metalli idrolizzati ad alta temperatura cosicché la reazione d'idrolisi proceda abbastanza velocemente e producendo supersaturazione porti un boom di nucleazione dando origine a un gran numero di piccoli nuclei che accrescendosi daranno origine a piccole particelle.

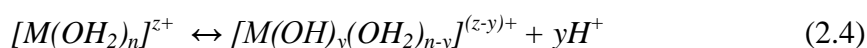
Un esempio di tale tipologia di sintesi è la preparazione di nanoparticelle sferiche di 100 nm di  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: una soluzione contenente FeCl<sub>3</sub> viene mescolata con HCl e aggiunta in acqua preriscaldata a 100°C sempre in agitazione. Dopo un periodo di mantenimento si raffredda velocemente in acqua fredda.

La temperatura utilizzata favorisce una reazione di idrolisi veloce che porta ad una elevata sovrasaturazione, che causa a sua volta la formazione di un gran numero di piccoli nuclei. Inoltre un lungo periodo d'invecchiamento permette l'evolversi dell'*Ostwald ripening* garantendo una distribuzione dimensionale ancora più ristretta.

### 2.3.3 Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni

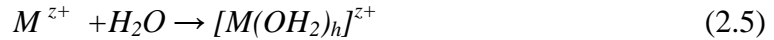
Il rilascio controllato di ioni influenza significativamente sia la cinetica di nucleazione che la successiva crescita di particelle di ossido. Un esempio di tale tecnica è il riscaldamento di soluzioni contenenti urea che libera ioni idrossido e che comporta la precipitazione di ossidi o idrossidi metallici.

In generale si può scrivere la reazione come:

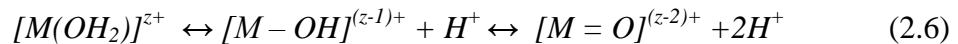


I composti prodotti sono solubili e rappresentano i precursori per la sintesi delle nanoparticelle. Le variabili più importanti che possiamo controllare sono la temperatura e il valore del pH.

Il processo è riassumibile come segue:



un catione metallico di un metallo di transizione possiede una carica  $z+$ ; le molecole di acqua si coordinano e trasferiscono i loro elettroni. In funzione del pH, possono essere indotti diversi gradi di idrolisi (o deprotonazione):



Nel caso di composti molto reattivi, la quantità di acqua risulta determinante e, in certi casi, bisogna ridurre la reattività del solvente ricorrendo a solventi non acquosi.

Nel caso dell'utilizzo come reagenti di metalli alcossidi (poco reattivi) può essere utilizzata senza problemi l'acqua come solvente, ma il ruolo del pH è cruciale. Condizioni di acidità spostano verso sinistra la reazione chimica e, quindi, portano alla formazione di idrossidi, mentre condizioni basiche spostano verso destra l'equilibrio e di conseguenza alla formazione di ossidi.

## 2.4 Tecniche di deposizione

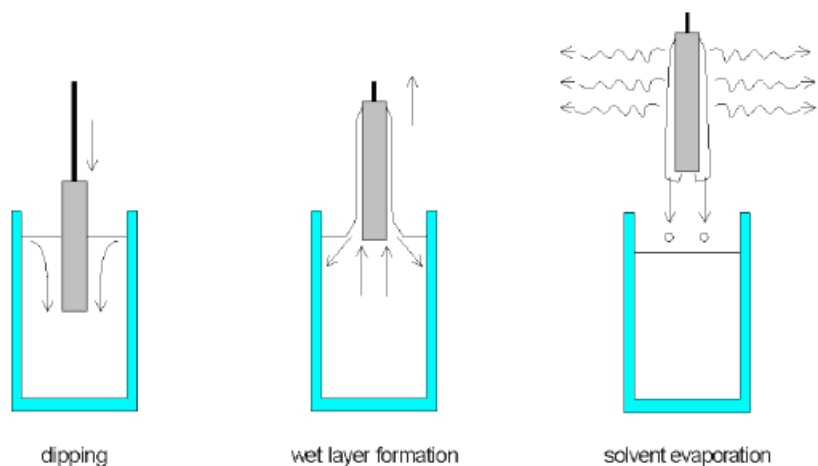
L'ottenimento di film sottili su substrati di silicio o di quarzo è indispensabile per effettuare prove di gas sensing e caratterizzazione. Il silicio è un substrato adatto per analisi SEM e XPS, mentre il quarzo è valido per analisi di assorbimento ottico e per il gas sensing.

Le tecniche di deposizione utilizzabili sono essenzialmente due:

- Dip-coating
- Spin-coating

## 2.4.1 Dip-coating

È la tecnica più semplice ed è effettuata immergendo il substrato in una soluzione *sol-gel* ed estratto a velocità costante in direzione verticale. Si forma uno strato su entrambi i lati del substrato che deve essere successivamente trattato termicamente.



**Figura 2.5** Schematizzazione della deposizione dip-coating

La fluidodinamica della formazione del film mediante dip-coating è molto complessa. Durante la deposizione nello strato estratto continua a polimerizzare ed aumenta la concentrazione di oligomeri, comportando un aumento della viscosità.

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

$$h = 0.94 \frac{(\eta * v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho * g)^{1/2}} \quad (2.7)$$

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. Tale equazione è valida in casi di velocità del substrato e viscosità basse. Scegliendo con precisione la viscosità della soluzione, si può regolare lo spessore del film tra i 20 e 50  $\mu\text{m}$ , mantenendo comunque una elevata qualità ottica.

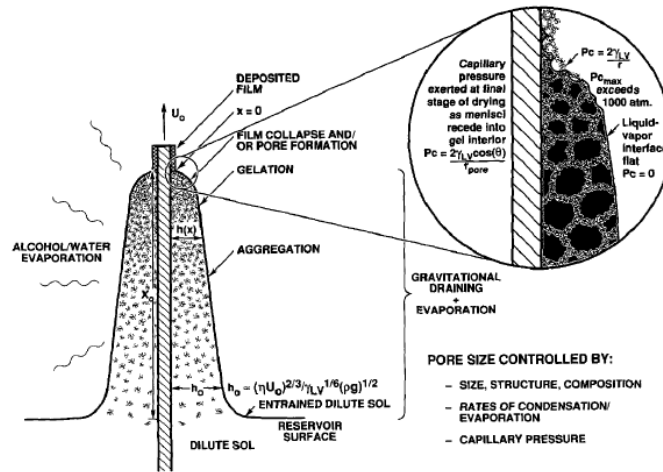


Figura 2.6 Sezione del film depositato sul substrato tramite dip coating

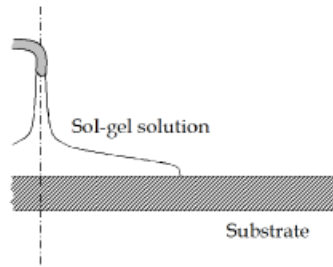
## 2.4.2 Spin-coating

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. In questa metodologia una piccola quantità di soluzione viene depositata sul substrato, solitamente ancorato grazie alla creazione di vuoto in una camera adiacente al portacampioni, che viene posto in rapida velocità di rotazione. Lo spessore finale può variare da poche decine di nanometri fino a qualche micrometro.

I substrati devono essere molto puliti per ridurre al minimo il pericolo di difetti. In tal senso la pulizia dei substrati avviene tramite 15 minuti a sonicare immersi in acetone così da eliminare componenti grasse e solventi organici, immersi poi in una soluzione detta piraña basica (ammoniaca, acqua ossigenata in acqua demineralizzata) che consente di eliminare tutte le impurità e comporta formazione sulla superficie di gruppi  $-OH$ , funzionalizzando di conseguenza la superficie.

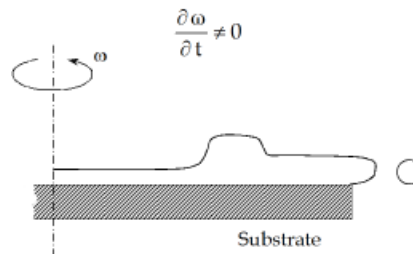
L'intero processo di deposizione mediante spin-coating avviene in quattro stadi distinti:

i) Deposizione del rivestimento sulla superficie del substrato soluzione in eccesso. Solitamente si ricopre gran parte della superficie per aver una copertura finale completa.



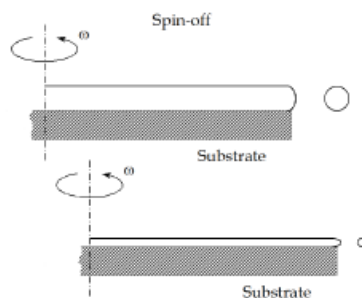
**Figura 2.7** Primo stadio: deposizione della soluzione sul substrato

ii) Accelerazione del substrato fino a raggiungere la velocità di rotazione scelta per distribuire uniformemente la soluzione su tutto il substrato. In questo stadio si verifica anche l'espulsione rapida dell'eccesso di soluzione dalla superficie.



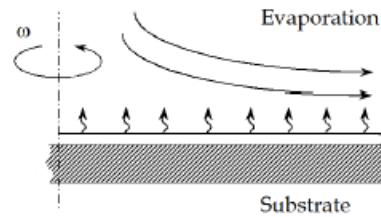
**Figura 2.8** Secondo stadio: accelerazione con espulsione dell'eccesso di soluzione

iii) Quando si stabilizza la velocità, si verifica un graduale assottigliamento. 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.



**Figura 2.9** Terzo stadio: Assottigliamento del film a velocità di rotazione costante

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



**Figura 2.10** Quarto stadio: Evaporazione del solvente

Imponendo il bilanciamento tra le forze viscoso e quella centrifuga, possiamo determinare il valore dello spessore [7], in funzione della velocità angolare  $\omega$ :

$$h = C_0 \left( \frac{e}{2(1-C_0)K} \right)^{1/3} \quad (2.8)$$

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 200-250°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. Questa tecnica di deposizione, si prefigge l'obiettivo di bypassare il problema della compatibilità chimica tra il substrato e le sospensioni di nanoparticelle.

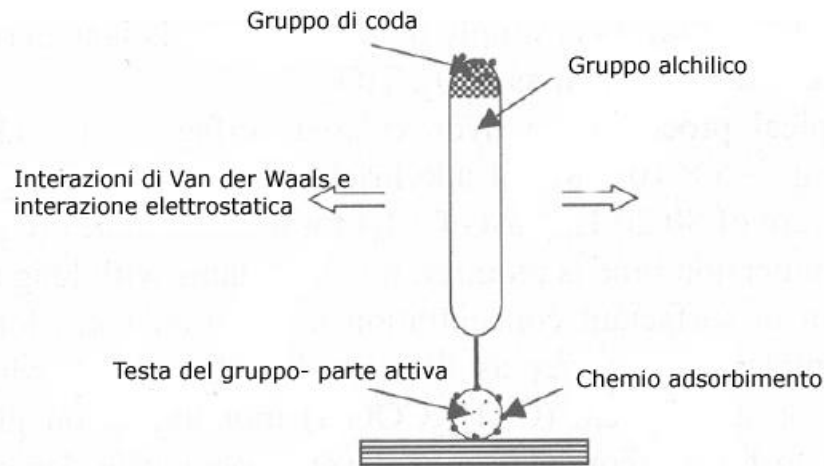
Il substrato viene rivestito con molecole che contengono uno specifico gruppo funzionale capace di legarsi con l'oggetto desiderato (nel nostro caso nanoparticelle). Il gruppo funzionale "guida" l'assemblaggio delle nanoparticelle mediante specifiche reazioni chimiche che portano alla formazione di un 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 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 delle nanoparticelle



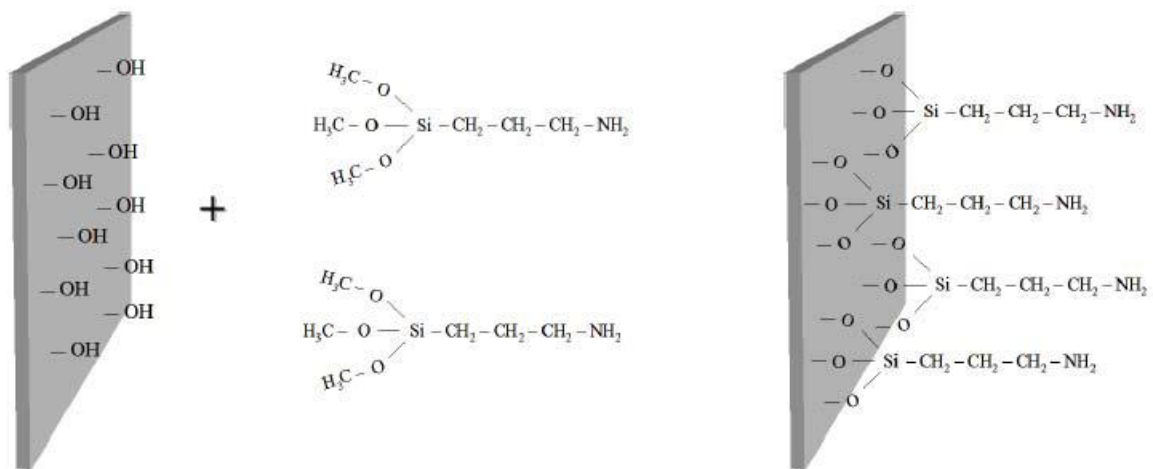
Le molecole utilizzate devono possedere particolari caratteristiche per adempiere allo scopo. Devono avere una “testa” in grado di legarsi chimicamente con il substrato piranato, un corpo che sia apolare in maniera tale da distanziare tra di loro le molecole mediante le interazioni di van der Waals e l'altra estremità deve essere in grado di legarsi con le nanoparticelle che si vogliono depositare.



**Figura 2.11** Tipica molecola utilizzabile per il self assembly

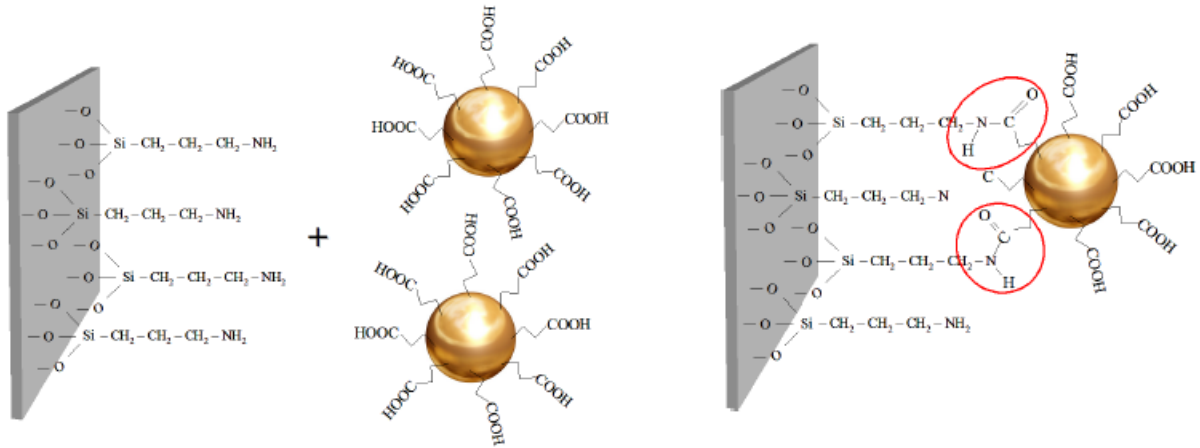
Un esempio che viene presentato è la funzionalizzazione con un silano, in particolare il 3-amminopropiltrimetossisilano (APTMS), solubilizzato in toluene. Il processo viene schematizzato con le figure seguenti. Il substrato deve essere precedentemente pulito dai residui organici, poi piranato e ben sciacquato.

Tale passaggio è fondamentale per promuovere la formazione di gruppi ossidrilici sulla superficie che favoriscono la reazione di condensazione con l'APTMS.



**Figura 2.12** Schematizzazione della reazione dei gruppi ossidrilici superficiali con il silano

Le teste amminiche vengono utilizzate per la deposizione delle nanoparticelle colloidali depositabili tramite spin coating. La reazione che si sviluppa è descrivibile come in figura 2.13.



**Figura 2.13** Reazione del MUA, agente capping delle nanoparticelle d'oro, con il silano depositato

Le nanoparticelle di oro sono in questo esempio rivestite di MUA. Il gruppo carbossilico reagisce per condensazione con i gruppi amminici.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Turkevich, *Gold Bull.* 18, 86 (1985)
- [2] R.A. Salkar, P. Jeevanandam, S.T. Aruna, Y. Koltypin and A. Gedanken, *J. Mater Chem.* 9, 1333 (1999)
- [3] Y. Yin, Z. Li, Z. Zhong, B. Gates, Y. Xia, and S. Venkateswaran, *J Mater Chem.* 12 522 (2002)
- [4] [www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html](http://www.llnl.gov/str/May05/Satcher.html)
- [5] Libro Cao, G. - Nanostructures and Nanomaterials. *Synthesis, Properties & Applications* (Imperial College Press, 2001)
- [6] G. W. Sherer: Structural Evolution of Sol-Gel Glasses, *Yogyo-Kyokai-shi*, **95**, (1987), pagg. 21-34
- [7] D. Meyerhofer, *Journal of Applied Physics*, 49(7), 1978, 3993-3997



# Capitolo 3

## Sintesi di nanoparticelle di Ni e di NiO

<b>3.1 Introduzione</b> .....	39
<b>3.2 Produzione di NiO da oleato di Nichel</b> .....	41
3.2.1 Sintesi oleato di Nichel.....	41
3.2.2 Sintesi nanoparticelle di NiO da oleato di Nichel.....	42
<b>3.3 Sintesi di nanoparticelle di Nichel</b> .....	46
3.3.1 Sintesi di Nichel esagonale da Nichel acetilacetato .....	47
3.3.2 Sintesi di Nichel esagonale e cubico da Nichel acetilacetato.....	48
3.3.3 Sintesi di Nichel cubico da Nichel acetilacetato.....	50
<b>3.4 Ossidazione delle nanoparticelle di Nichel su Hot Plate</b> .....	53
<b>3.5 Tentativi di sintesi di NiO tramite sintesi 2-step</b> .....	60
<b>3.6 Conclusioni</b> .....	63

### 3.1 Introduzione

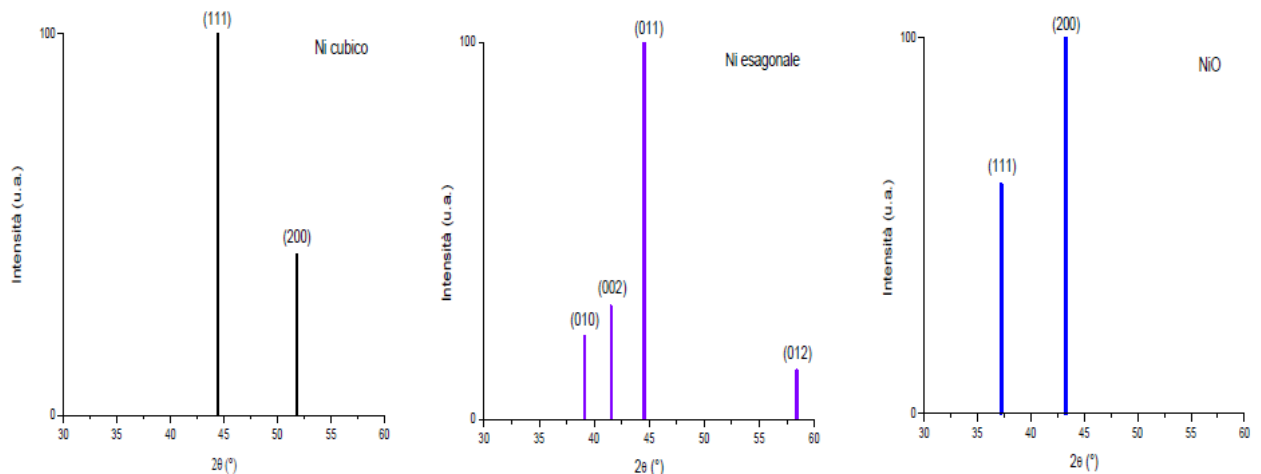
Il NiO è l'unico ossido di nichel stabile anche ad elevate temperature, ed è il prodotto che si forma più comunemente ossidando il nichel metallico. Tale ossido solitamente non è stechiometrico, poiché esso tende a presentare un eccesso di ossigeno con conseguente formazione di vacanze di  $\text{Ni}^{2+}$  adiacenti a due ioni nichel, e di lacune elettroniche, che causano quindi la formazione di un certo numero di ioni  $\text{Ni}^{3+}$ .

Ciò è importante perché il NiO non stechiometrico si comporta come un semiconduttore di tipo p, con una band gap di circa 4 eV, mentre l'ossido stechiometrico avrebbe una band gap troppo elevata, risultando isolante; la conducibilità dell'ossido aumenta all'aumentare della concentrazione degli ioni  $\text{Ni}^{3+}$  e della pressione parziale di ossigeno.

I tentativi di sintesi di ossido di Nichel in letteratura richiedono quasi sempre il trattamento del film ad alta temperatura, come nel caso della calcinazione di idrossido di nichel e carbonato di Nichel [1], oppure si effettuano sintesi sol-gel [2] seguite da trattamento termico.

Lo scopo della parte del lavoro di tesi racchiusa in questo capitolo è invece ottenere una sospensione colloidale di ossido di nichel, per poi depositare successivamente le nanoparticelle su di un substrato, tipicamente tramite spin-coating, il tutto senza raggiungere temperature troppo elevate, che causerebbero crescita troppo elevata dei grani, portando quindi alla formazione di strutture non più nanometriche e di conseguenza con una superficie specifica più bassa di quella desiderata (ed ottimale pre l'interazione tra il materiale ed un gas da rilevare). L'obiettivo principale della sintesi è quindi riassumibile in pochi punti: l'ottenimento di una sospensione sufficientemente concentrata, con una distribuzione dimensionale stretta; inoltre le particelle prodotte devono essere simili tra loro per forma e composizione.

I principali composti ottenuti con le sintesi di questo capitolo sono Ni(cubico, JCPDS 04-0850), Ni(esagonale JCPDS 45-1027) e NiO(JCPDS 47-1049) ed in figura 3.1 sono illustrate le posizioni e le intensità relative degli spettri XRD



**Figura 3.1** Posizione dei picchi negli spettri XRD di Ni cubico, esagonale e NiO

## 3.2 Produzione di NiO da oleato di Nichel

Il primo tentativo di sintesi è la diretta prosecuzione di una sintesi illustrata in [5] che sfrutta come precursore nell'ossidazione l'oleato di nichel ( $C_{36}H_{66}NiO_4$ ), ottenuto tramite una reazione di sostituzione tra il cloruro di Nichel e l'oleato di sodio.

In questa sede si dimostra la buona riproducibilità di questa sintesi e si vuole valutare la cinetica della reazione di ossidazione tramite l'analisi di aliquote ottenute a tempi e temperature differenti.

### 3.2.1 Sintesi oleato di Nichel

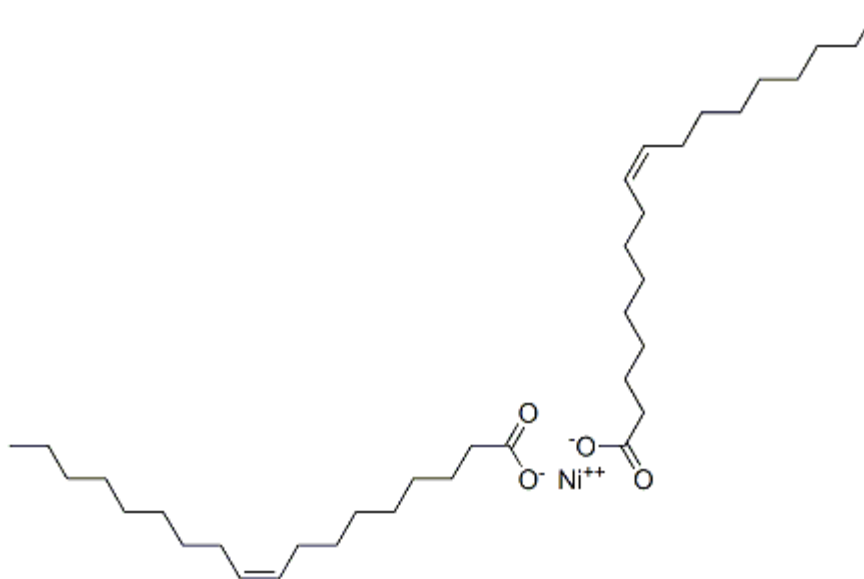
Per la produzione dell'oleato di Nichel si procede alla miscelazione dei reagenti nell'ordine riportato in tabella 3.1, come illustrato in [4].

NiCl <sub>2</sub>	1.18 g
H <sub>2</sub> O	6 ml
Etanolo	8 ml
Esano	14 ml
Na-oleato	3.04 g

**Tabella 3.1** Reagenti nella sintesi di oleato di Nichel

Il sale di Nichel infatti viene disciolto in acqua, mentre il Na-oleato si scioglie in esano; l'etanolo, che è compatibile con entrambi i solventi, garantisce che avvenga la reazione tra i due composti.

La soluzione ottenuta viene versata in un palloncino e riscaldata a 70°C e mantenuta a tale temperatura per 2h 30 sotto agitazione abbastanza vigorosa. A tale temperatura alcuni ioni Ni<sup>++</sup> dovuti alla dissociazione del sale vanno a sostituire gli ioni Na<sup>+</sup> del Na-oleato creando il composto voluto, il Ni-oleato, rappresentato in figura 3.2, mentre il Na<sup>+</sup> può ricombinarsi con lo ione Cl<sup>-</sup> creando cloruro di sodio.



**Figura 3.2** Rappresentazione dell'oleato di Nichel

Successivamente la soluzione viene ripulita con diversi lavaggi utilizzando esano come solvente e metanolo come “non-solvente”; viene filtrato, ottenendo un composto gelatinoso verde che viene seccato in acqua e se necessario in rota-vapor. E’ possibile a questo punto utilizzare il sonificatore per ottenere una disgregazione degli aggregati di particelle, e rifiltrarlo.

### 3.2.2 Sintesi di nanoparticelle di NiO da oleato di Nichel

Si utilizzano i reagenti elencati in tabella 3.2, come prevede la sintesi descritta in [4].

Ni-oleato	3 g
Octadecene	15 ml
Acido oleico	0.6 ml

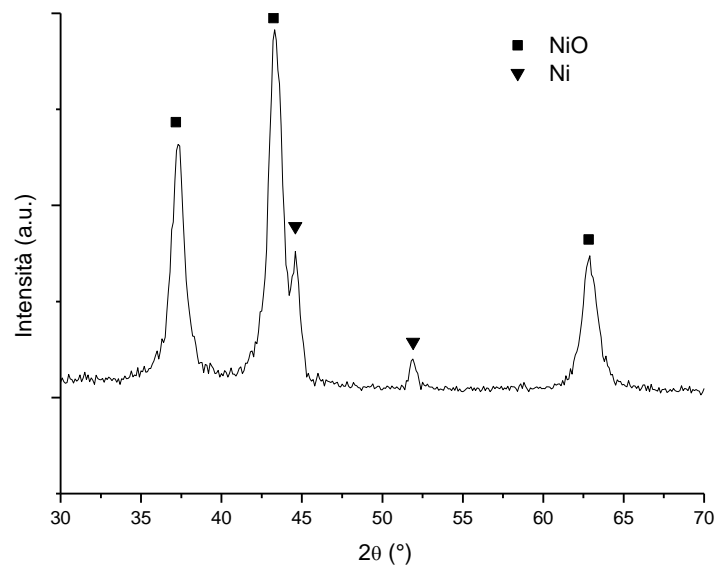
**Tabella 3.2** Reagenti della sintesi di NiO da Ni-oleato

Si inseriscono i reagenti in un palloncino e si riscalda la soluzione in un mantello fino a 315°C e si mantiene tale temperatura per 1 h in agitazione tramite ancora magnetica. Raggiunte le temperature dell’intorno di 200°C si osserva il repentino cambiamento di colore dal verde scuro al nero che caratterizza la formazione di nanoparticelle di Ni e successivamente di NiO. Dopo un veloce raffreddamento si passa al lavaggio eliminando i reagenti non reagiti e sottoprodotti utilizzando toluene come solvente e acetone come



“non-solvente”. Si procede quindi alla precipitazione delle nanoparticelle attraverso centrifugazione tipicamente a 4000 rpm per 5 min. Si ottiene un precipitato di colore nero che può essere risospeso tramite l’utilizzo di esano, che è caratterizzato da una bassa temperatura di ebollizione e quindi evapora molto facilmente, e depositato su di un vetrino per le successive analisi X.

Analizzando appunto il campione agli XRD (con  $\lambda = 0.154$  nm) si ottiene lo spettro raffigurato in figura 3.3.



**Figura 3.3** Spettro XRD del campione ottenuto con la prima sintesi da Ni-oleato

Si notano distintamente i picchi più intensi correlabili all’ossido di Nichel, e gli altri picchi al Nichel metallico residuo.

Si può ricorrere 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)

$$D_p = \frac{0.94 * \lambda}{\beta_{1/2} * \cos \theta} \quad (3.1)$$

per valutare la dimensione dei grani cristallini delle nanoparticelle. Applicandola ai picchi presenti nello spettro in figura 3.3 si ottiene la tabella 3.3.

Angolo	FWHD	Dimensioni particelle (nm)
37.29	0.9031	16.92
43.36	1	15.58
62.89	1.11	15.29

**Tabella 3.3** Diametri medi dei grani delle particelle prodotte con la prima sintesi da Ni-oleato

Tale risultato è abbastanza soddisfacente in quanto conferma che la sintesi di NiO utilizzando come precursore Ni-oleato è semplice ed efficace: al primo tentativo si è ottenuto l'obiettivo prefisso senza particolari problematiche; resta però da eliminare del tutto la presenza di Nichel metallico.

Si procede quindi producendo nuovamente l'oleato di Nichel seguendo in modo rigoroso la sintesi vista precedentemente, cambiando solamente le quantità per ottenere più oleato di Nichel e quindi avere la possibilità di eseguire più prove.

Si ritenta la sintesi delle nanoparticelle di NiO con i quantitativi di reagenti elencati in tabella 3.4:

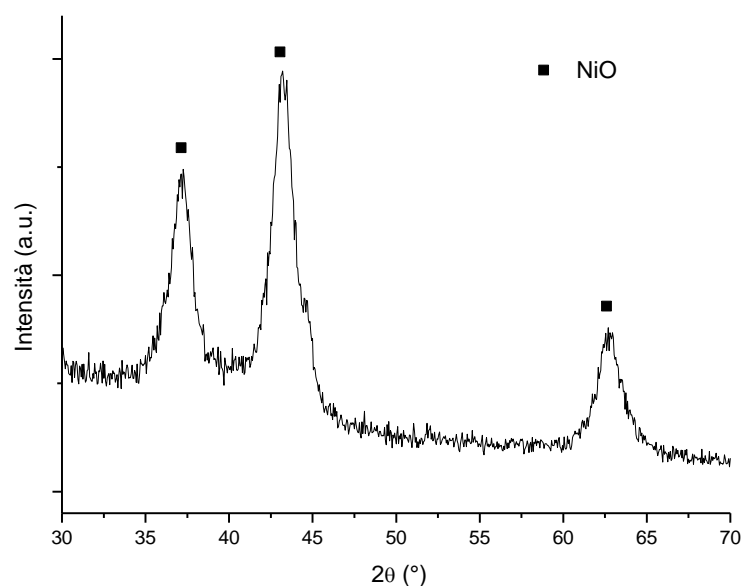
Ni-oleato	4.53 g
Octadecene	21.8 ml
Acido oleico	0.9 ml

**Tabella 3.4** Reagenti della seconda sintesi di NiO da Ni-oleato

L'ipotesi che è più tenuta in considerazione è che dapprima, superata una certa soglia di temperatura, avvenga la nucleazione di nanoparticelle di Nichel metallico, successivamente ossidate a NiO. Tale ossidazione è però probabilmente sfavorita dalla decomposizione dei reagenti organici presenti in soluzione, che crea gas come H<sub>2</sub>O e CO; quest'ultimo rende l'atmosfera di reazione riducente inibendo l'eventuale ossidazione del Nichel. Quindi è molto probabile che l'ossidazione avvenga prevalentemente al raffreddamento, quando le condizioni riducenti dell'atmosfera diventano più blande in quanto vi è minore CO prodotto.

E' utile quindi andare ad osservare cosa accade in soluzione nelle diverse fasi di raffreddamento: si riscalda la soluzione a 315°C e si mantiene tale temperatura per 15 min. Si preleva un'aliquota attraverso una siringa di vetro e si inietta la soluzione prelevata in un volume sufficiente di octadecene a temperatura ambiente così da avere un raffreddamento rapidissimo (*“quenching”*) *“cristallizzando”* la struttura ottenuta a tale temperatura. Si passa quindi al raffreddamento; si prelevano successivamente aliquote a diverse temperature (300°C, 250°C, 200°C, 100°C) attendendo ogni volta 5 minuti prima di prelevare perché la temperatura si stabilizzi.

Vengono utilizzati tali aliquote per le analisi X a cui si aggiunge anche il campione ottenuto dalla soluzione principale lasciata raffreddare lentamente. Questo ultimo campione presenta solamente i picchi del NiO, come si può osservare nello spettro seguente, in figura 3.4.



**Figura 3.4** Spettro XRD del campione ottenuto con la seconda sintesi da Ni-oleato

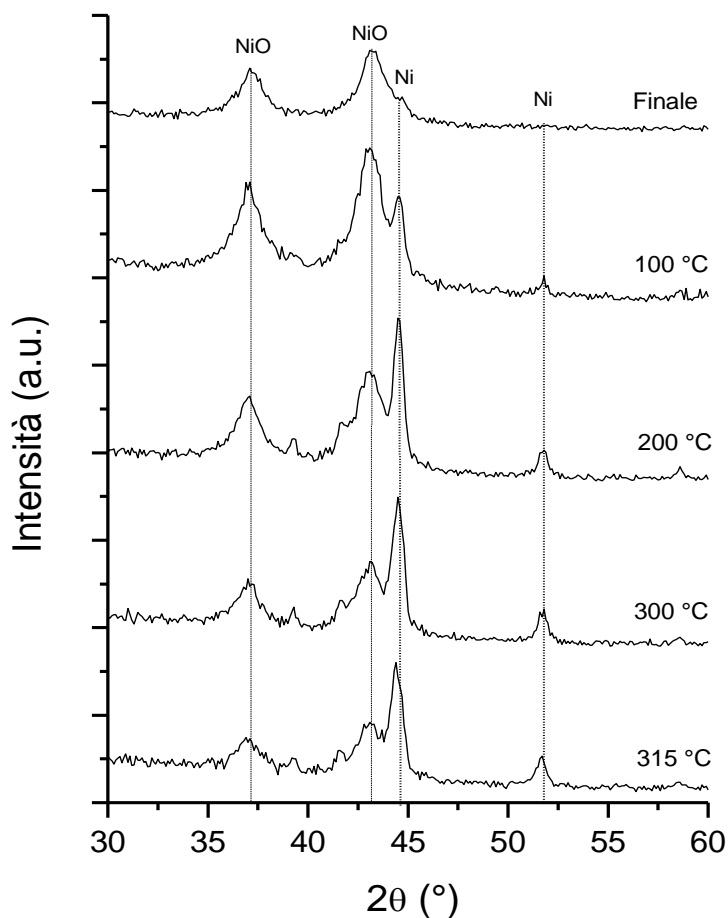
Utilizzando la formula di Scherrer si ottengono le dimensioni medie relative a tale campione:

Angolo	FWHD	Dimensioni particelle (nm)
37.15	1.49	10.25
43.23	1.50	10.38
62.75	1.70	9.97

**Tabella 3.5** Diametri medi dei grani delle particelle prodotte con la seconda sintesi da Ni-oleato

L'ossidazione più spinta rispetto alla sintesi precedente è con tutta probabilità dovuta allo stazionamento per maggior tempo alle temperature nel range di 150-300° C durante il raffreddamento che permette il completamento della reazione di ossidazione.

Come possiamo infatti osservare dal seguente diagramma, in figura 3.5, ottenuto sovrapponendo gli spettri delle aliquote a diverse temperature di raffreddamento, si ha una progressiva trasformazione del nichel metallico in ossido di Nichel. Si può notare che i nuclei delle particelle di NiO sono già formati a 315°C, temperatura di inizio raffreddamento, ma a tale temperatura sono ancora presenti le nanoparticelle di Nichel metallico. Al diminuire della temperatura, e quindi all'avanzare del raffreddamento, in particolare tra 200 °C e 100 °C, i picchi relativi al NiO superano in intensità i picchi relativi al Ni metallico, fino alla scomparsa di questi ultimi quando la soluzione arriva a temperatura ambiente.



**Figura 3.5** Evoluzione dello spettro XRD al calare della temperatura durante il raffreddamento

### 3.3 Sintesi di nanoparticelle di Nichel

Anche se lo scopo di questo lavoro è individuare una metodologia sicura ed efficace per la sintesi di nanoparticelle di ossido di Nichel, i tentativi effettuati con le più varie ricette ha portato all'individuazione di vari sistemi per la produzione di nanoparticelle di Nichel metallico. Essi sono suddivisibili in tre categorie a seconda della tipologia di reticolo del Nichel formato, che corrispondono ai prossimi tre paragrafi: Nichel esagonale, Nichel cubico od una combinazione tra le due strutture.

Il filo conduttore che però unisce questa parte del lavoro è l'abbandono del  $\text{NiCl}_2$  come precursore: esso è molto cancerogeno ed inquinante per l'ambiente; è quindi stato scelto come precursore alternativo il Nichel acetilacetato ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ).

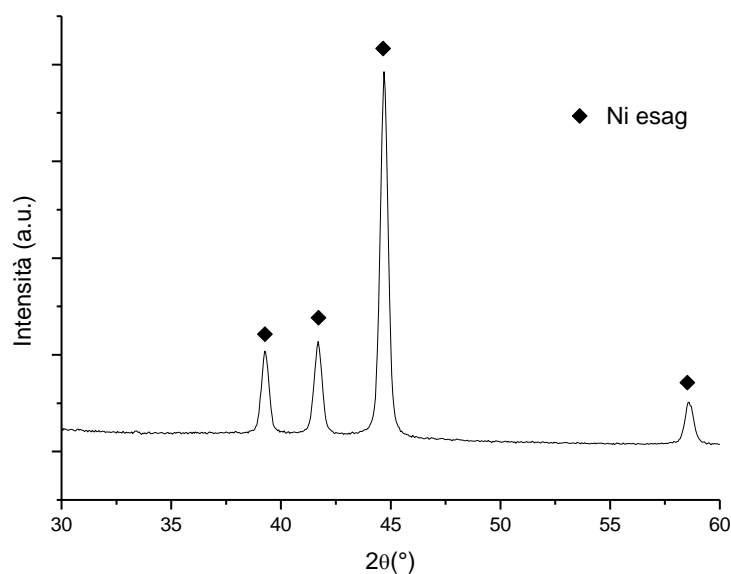
### 3.3.1 Sintesi di Nichel esagonale da Nichel acetilacetionato

Utilizzando come precursore  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  si è seguita la ricetta precedente (che utilizzava oleato di Nichel, acido oleico come cappante e octadecene come solvente), rinominata in questo lavoro “ricetta *NiHCPI*”, sostituendo l’oleato di nichel con il Nichel acetilacetionato e aggiustando i rapporti molari:

$\text{Ni}(\text{acac})_2$	1.28 g
Octadecene	15 ml
Acido oleico	3.79 ml

**Tabella 3.6** Reagenti utilizzati nella sintesi *NiHCPI*

Anche in questo caso si prelevano diverse aliquote a temperature differenti ma tutte restituiscono lo spettro seguente:



**Figura 3.6** Spettro XRD del campione ottenuto con la sintesi *NiHCPI*

I picchi corrispondono al Nichel esagonale ed evidenziano la formazione di particelle di dimensioni ragguardevoli. Si è ritentata tale sintesi ottenendo gli stessi spettri e confermando quindi la sua buona riproducibilità. La dimensione di tali particelle è stimabile attraverso Scherrer, ottenendo i dati riportati in tabella 3.7.

Angolo	FWHD	Dimensioni particelle (nm)
39.28	0.37	41.54
41.69	0.44	35.20
44.70	0.39	40.13
58.60	0.45	36.89

**Tabella 3.7** Dimensioni dei grani del campione ottenuto dalla sintesi NiHCP1 stimate con la formula di Scherrer

Le particelle ottenute attraverso tale sintesi sono quindi di dimensioni dell'ordine dei 35-40 nm.

### 3.3.2 Sintesi di Nichel esagonale e cubico da Nichel acetilacetato

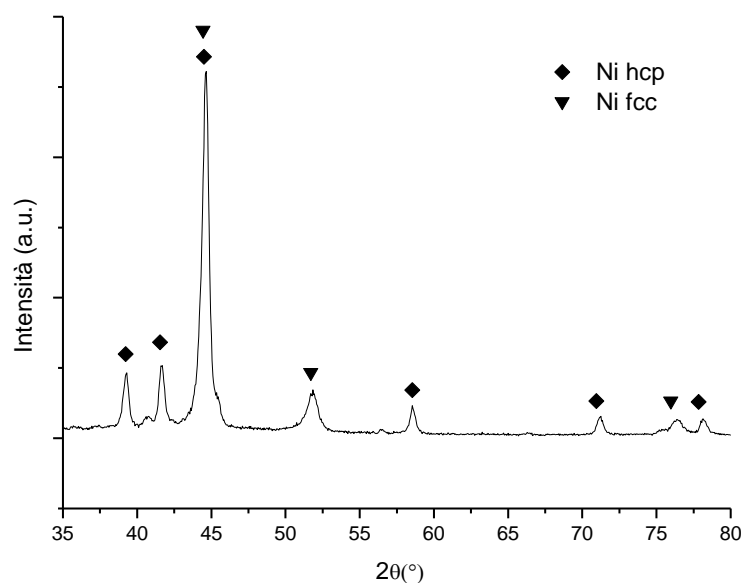
Un'altra sintesi è stata effettuata basandosi sulla ricetta messa a punto in [6] (denominata "ricetta NiHCPFCCI"), con la quale i ricercatori sono riusciti ad ossidare nanoparticelle di ferro ottenendo nanoparticelle di magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). I reagenti utilizzati sono riassunti in tabella:

Ni(acac) <sub>2</sub>	512 mg
Difenil etero	20 ml
Tetradecandiolo	2.3 g
Acido oleico	1.89 ml
Oleilamina	1.97 ml

**Tabella 3.8** Reagenti utilizzati nella sintesi NiHCPFCCI

I reagenti vengono miscelati in un palloncino in ambiente inerte (azoto) dopo aver opportunamente degasato attraverso una pompa da vuoto. La soluzione viene riscaldata fino a 70 °C per disciogliere il tetradecandiolo ( $T_f = 69^\circ\text{C}$ ); dopodiché si riscalda fino a temperatura di riflusso (260°C) e si mantiene tale temperatura per 1.30 h. Il raffreddamento viene sempre effettuato in ambiente inerte.

Le particelle vengono quindi disciolte in toluene e precipitate in acetone. Lo spettro XRD ottenuto è rappresentato in figura 3.7.



**Figura 3.7** Spettro XRD del campione ottenuto con la sintesi NiHCPFCCI

In cui sono presenti gli spettri di entrambi i reticoli cristallini, esagonale compatto e cubico a facce centrate. Anche in questo caso si utilizza la formula di Scherrer per stimare le dimensioni dei cristalli che compongono le particelle, ottenendo i dati riportati in tabella 3.9.

Angolo	FWHD	Dimensioni particelle (nm)
39.25	0.41	37.48
41.66	0.43	36.02
44.61	0.51	30.68
51.80	0.89	18.08
58.57	0.40	41.49
71.20	0.45	39.56
76.38	0.84	21.93
78.16	0.50	37.30

**Tabella 3.9** Dimensioni dei grani del campione ottenuto dalla sintesi NiHCPFCCI stimate con la formula di Scherrer

Sono riportati i valori relativi ai picchi corrispondenti al Nichel cubico ed al Nichel esagonale. Nel caso del Nichel cubico la dimensione media è dell'ordine dei 20 nm, mentre per il Nichel esagonale le dimensioni sono dell'ordine dei 35-40 nm.

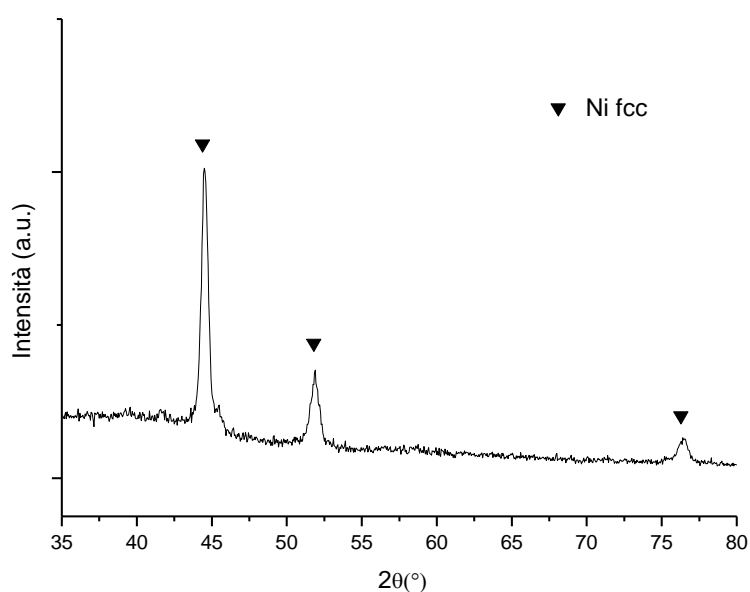
### 3.3.3 Sintesi di Nichel cubico da Nichel acetilacetonato

Utilizzando la stessa sintesi descritta nel paragrafo precedente ma eliminando la oleilammina, un noto riducente, è possibile ottenere un risultato molto diverso. I reagenti utilizzati sono riassunti in tabella 3.10.

Ni(acac) <sub>2</sub>	512 mg
Difenilettere	20 ml
Tetradecandiolo	1.3 g
Acido oleico	1.89 ml

**Tabella 3.10** Reagenti utilizzati nella sintesi NiFCCI

Il trattamento effettuato è identico al precedente. Tale ricetta è stata denominata “NiFCCI”. Agli XRD tale campione si presenta come nello spettro riportato di seguito:



**Figura 3.8** Spettro XRD del campione ottenuto con la sintesi NiFCCI

In questo caso si ha la presenza del solo Nichel cubico. In tabella 3.11 sono riportate le dimensioni medie dei cristalli relative al campione ottenuto con la sintesi NiFCCI.

Angolo	FWHD	Dimensioni particelle (nm)
44.53	0.46	34.00
51.86	0.65	24.76
76.41	0.77	23.92

**Tabella 3.11** Dimensioni dei grani del campione ottenuto dalla sintesi NiFCCI stimate con Scherrer



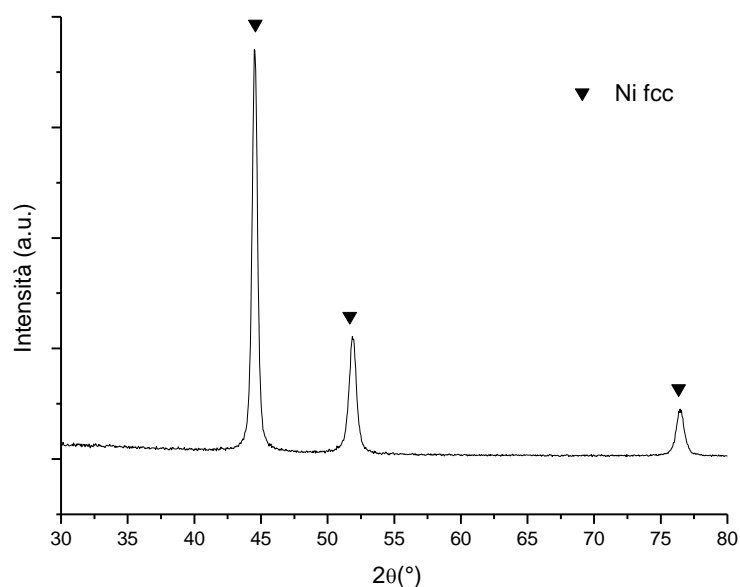
E' possibile ottenere Nichel cubico utilizzando come solvente/cappante il glicole etilenico ("ricetta NiFCC2"). La quantità di reagenti utilizzati sono riassunti in tabella 3.12.

Ni(acac) <sub>2</sub>	512 mg
Glicole etilenico	20 ml

**Tabella 3.12** Reagenti utilizzati nella sintesi NiFCC2

La soluzione viene riscaldata fino alla temperatura di riflusso (197°C) in ambiente inerte (N<sub>2</sub>) e poi raffreddata. Le nanoparticelle vengono precipitate con acetone e tramite centrifugazione.

Lo spettro XRD ottenuto è il seguente:



**Figura 3.9** Spettro XRD del campione ottenuto con la sintesi NiFCC2

Anche in questo caso si ha la formazione del solo Nichel cubico. La sintesi effettuata senza un vero e proprio cappante ha portato ad una dimensione dei grani piuttosto elevata. Tale dimensione è stimabile attraverso Scherrer:

Angolo	FWHD	Dimensioni particelle (nm)
44.53	0.41	38.15
51.88	0.58	27.75
76.45	0.67	27.50

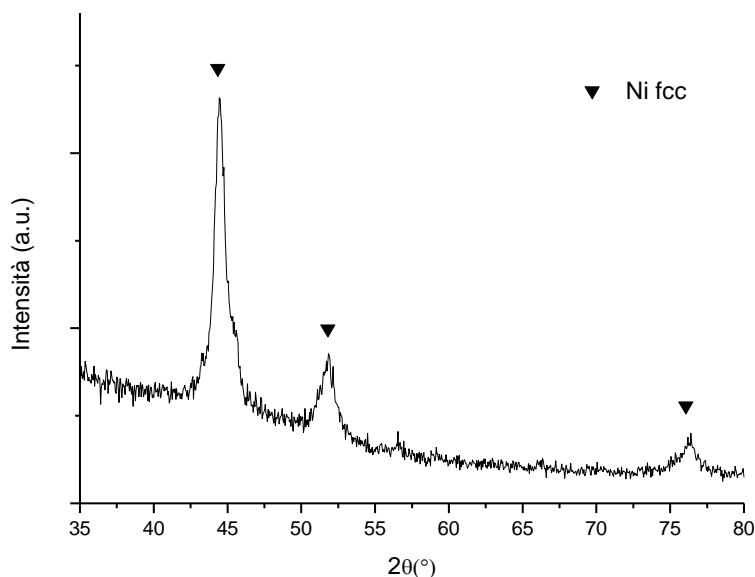
**Tabella 3.13** Dimensioni dei grani del campione ottenuto dalla sintesi NiFCC2 stimate con la formula di Scherrer

Una ulteriore sintesi di Ni fcc è detta “NiFCC3” e consiste nell’utilizzo di difenilettere come solvente e solfosuccinato di sodio come cappante. Le quantità di reagenti sono elencate di seguito:

Ni(acac) <sub>2</sub>	512 mg
Difenilettere	20 ml
Na-solfosuccinato	40 mg

**Tabella 3.14** Reagenti utilizzati nella sintesi NiFCC3

La soluzione viene scaldata alla temperatura di riflusso (260°C) in ambiente inerte (azoto) e poi raffreddata sempre in ambiente inerte. Lo spettro XRD ottenuto dal campione di questa ricetta è rappresentato in figura 3.10.



**Figura 3.10** Spettro XRD del campione ottenuto con la sintesi NiFCC3

Le dimensioni medie dei cristalli ottenute attraverso la formula di Scherrer sono riportate in tabella 3.15.

Angolo	FWHD	Dimensioni particelle (nm)
44.49	0.89	17.57
51.75	1.09	14.76
76.27	1.03	17.87

**Tabella 3.15** Dimensioni dei grani del campione ottenuto dalla sintesi NiFCC3 stimate con la formula di Scherrer

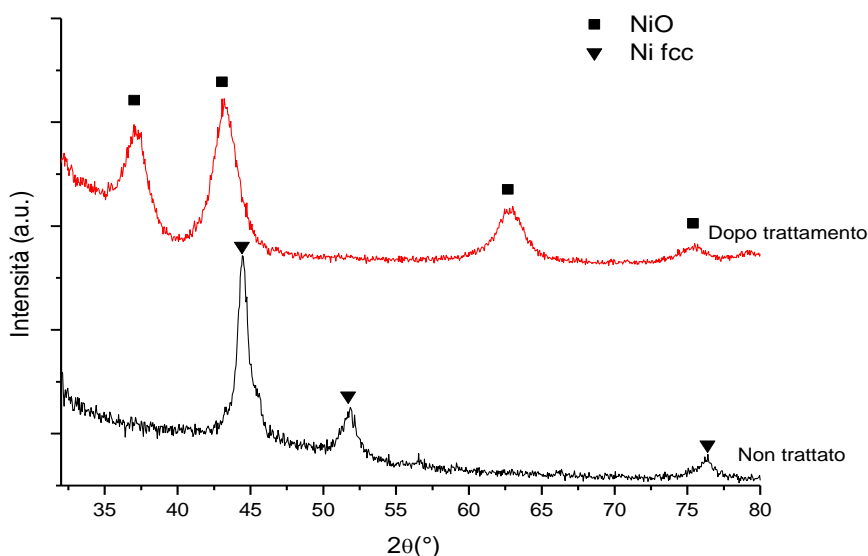
### 3.4 Ossidazione delle nanoparticelle di Nichel su Hot Plate

L'obiettivo primario di questa tesi è l'ottenimento di film sottili di NiO nanostrutturati ottenuti tramite la deposizione di nanoparticelle su un substrato. Ciò è possibile utilizzando nanoparticelle di NiO ottenute ad esempio attraverso la sintesi descritta al paragrafo 3.2 attraverso l'oleato di Nichel; e' possibile però in linea teorica ottenere film di Ni nanostrutturati depositando le nanoparticelle di Nichel ottenute attraverso le sintesi descritte nel paragrafo 3.3, e successivamente tentare di ossidare i film con riscaldamenti controllati su hot plate in ambiente ossidante. Si è utilizzata come sintesi di nanoparticelle di Nichel la ricetta *NiFCC3* :

Ni(acac) <sub>2</sub>	1 g
Difenilettere	20 ml
Na-solfosuccinato	100 mg

**Tabella 3.16** Reagenti utilizzati nella seconda sintesi *NiFCC3*

Ottenute le nanoparticelle attraverso centrifugazione, si ridisperdono in esano e depositate su un vetrino soda-lime per l'analisi XRD. Lo spettro che si ottiene è ovviamente del tutto simile a quello riportato nel paragrafo 3.3.3, ottenuto con la stessa ricetta e gli stessi rapporti molari tra i reagenti, e mostra distintamente i picchi caratteristici del Nichel metallico cubico. Tale campione viene poi riscaldato su Hot Plate fino a 270°C; viene lasciato a tale temperatura per 30 minuti e poi nuovamente analizzato agli XRD.



**Figura 3.11** Spettri XRD del campione ottenuto con la sintesi *NiFCC3* prima e dopo il trattamento termico

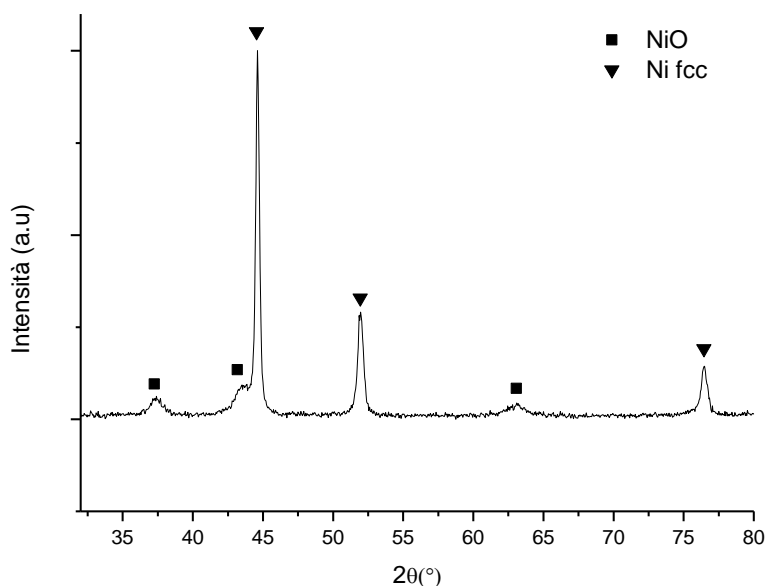
Il trattamento, come previsto, ha comportato la completa ossidazione del Nichel. Le dimensioni dei cristalli prima e dopo il trattamento sono espote in tabella 3.17.

Angolo	FWHD	Dimensioni particelle (nm)
44.49	0.89	17.57
51.75	1.09	14.76
76.27	1.03	17.87
37.01	2.87	5.32
43.24	2.02	7.71
62.79	2.30	7.37

**Tabella 3.17** Dimensioni dei grani del campione ottenuto dalla sintesi NiFCC3 prima (i primi tre valori) e dopo il trattamento termico (ultimi tre valori) stimate con la formula di Scherrer

I valori calcolati per il campione dopo che ha subito il trattamento termico sono di gran lunga inferiori ai valori relativi al campione non trattato. Ciò può essere dovuto al fatto che le particelle di ossido si suddividono in grani più piccoli rispetto al metallo.

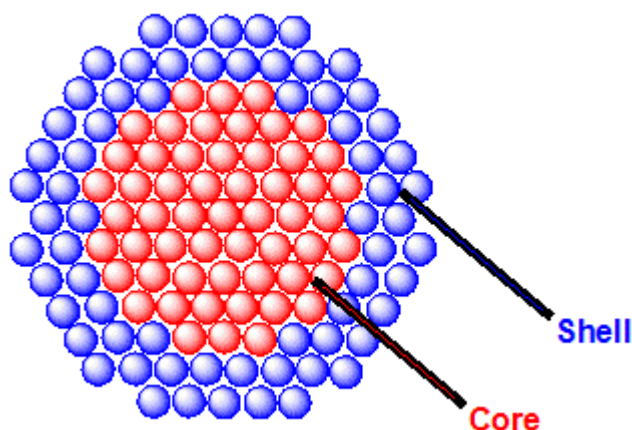
Lo stesso riscaldamento è stato effettuato su un film di Ni ottenuto tramite la sintesi NiFCC2. Lo spettro ottenuto dopo il trattamento è:



**Figura 3.12** Spettro XRD del campione ottenuto con la ricetta NiFCC2 dopo il trattamento termico

Rimangono quindi i picchi corrispondenti al Ni fcc ma fanno la loro comparsa i picchi del NiO. Tale differenza rispetto al trattamento precedente è sicuramente da attribuirsi alle diverse dimensioni delle particelle ottenute attraverso le due sintesi: le particelle ottenute tramite la sintesi NiFCC3 sono abbastanza piccole (15-20 nm) da permettere la completa

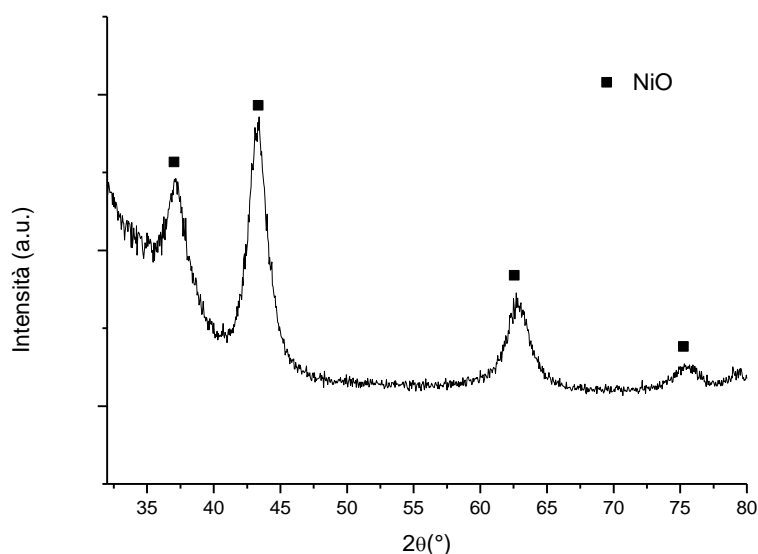
diffusione dell'ossigeno in tutto il volume della particella alla temperatura e tempo utilizzati. Le particelle ottenute tramite la ricetta *NiFCC2* sono invece troppo grandi (30-40 nm) per essere ossidate completamente e quindi viene a formarsi una struttura a core-shell, schematizzabile come in figura 3.13, in cui solo i primi strati atomici di Nichel della nanoparticella reagiscono con l'ossigeno.



**Figura 3.13** Schematizzazione della struttura Core-Shell

Tale struttura, anche se non è l'obiettivo primario di questo progetto di ricerca, sarebbe in linea teorica utilizzabile come strato chimicamente attivo in un sensore di gas, a patto di ottenere uno strato sufficientemente spesso di NiO.

Successivamente si prova ad ottenere l'ossidazione a temperature differenti. Si utilizza sempre la sintesi *NiFCC3* per ottenere le nanoparticelle di Nichel e si esegue il successivo trattamento a 270°C per 1h. Si effettua la diffrazione X che restituisce uno spettro simile:



**Figura 3.14** Spettro XRD del campione ottenuto con la sintesi *NiFCC3* dopo un trattamento a 270°C per 1 h

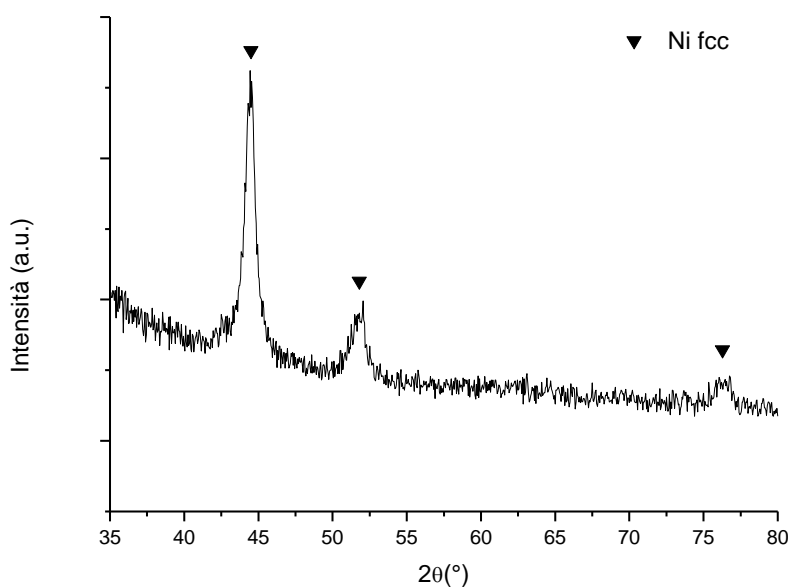
Di conseguenza a tale temperatura la cinetica di ossidazione è molto veloce, e dopo un breve lasso di tempo si ha già il completamento della ossidazione. Da notare però che la temperatura di trattamento, o il tempo concesso alla reazione, sono troppo bassi da innescare un notevole ingrossamento delle particelle.

Angolo	FWHD	Dimensioni particelle (nm)
37.08	1.03	14.82
43.27	1.65	9.44
62.82	2.24	7.57

**Tabella 3.18** Dimensioni dei grani del campione ottenuto dalla sintesi dopo il trattamento termico a 270°C per 1 h

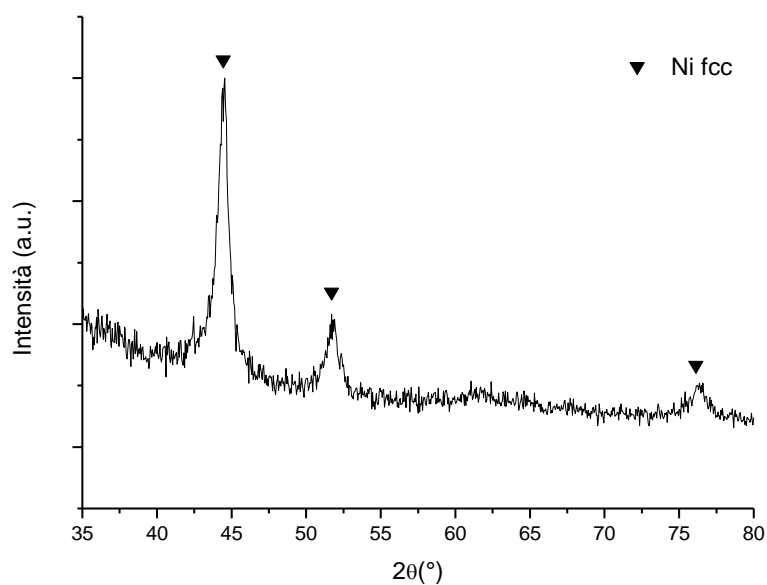
Si effettuano poi trattamenti di ossidazione a temperature diverse per riuscire ad individuare le giuste variabili di processo per standardizzare la procedura.

Si effettuano trattamenti a 125°C e 185°C per 1h su Ni ottenuto con la ricetta *NiFCC3*, e gli spettri XRD sono rispettivamente:



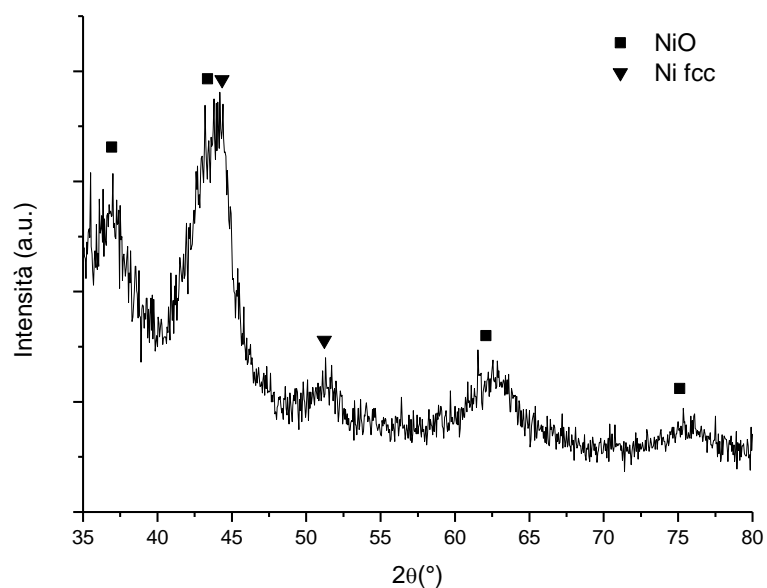
**Figura 3.15** Spettro XRD del campione ottenuto con la sintesi *NiFCC3* dopo un trattamento a 125°C per 1 h

Tali picchi sono tutti attribuibili al Nichel cubico, e non vi è la presenza di NiO. Di conseguenza a tali temperature non vi è reazione di ossidazione. Le dimensioni relative a tali particelle sono del tutto simili a quelle del campione non trattato.

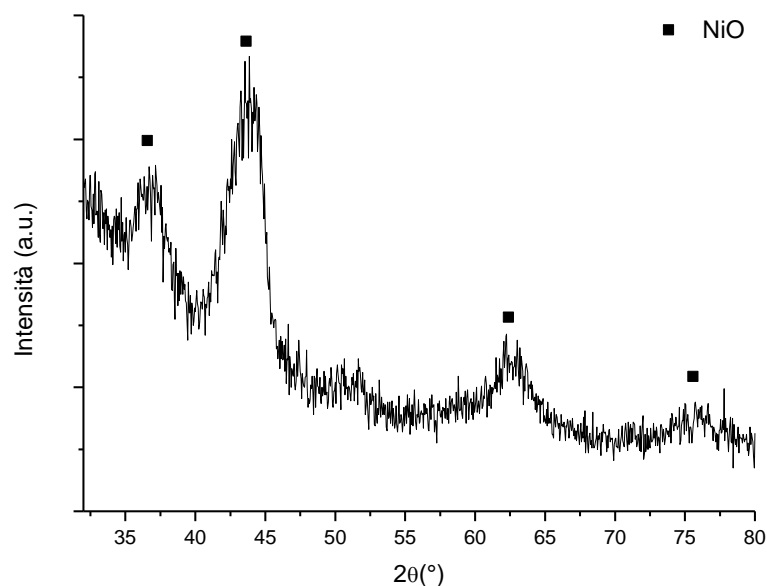


**Figura 3.16** Spettro XRD del campione ottenuto con la sintesi NiFCC3 dopo un trattamento a 185°C per 1 h

Anche in questo caso non vi è reazione di ossidazione. E' quindi interessante valutare che accade a temperature comprese tra 270° C, temperatura di sicura ossidazione di tutto il Nichel per la ricetta NiFCC3, e i 185° C, temperatura alla quale non si assiste alla reazione di ossidazione. Ripetiamo il trattamento a 220° C e 250° C per 1h :



**Figura 3.17** Spettro XRD del campione ottenuto con la sintesi NiFCC3 dopo un trattamento a 220°C per 1 h



**Figura 3.17** Spettro XRD del campione ottenuto con la sintesi NiFCC3 dopo un trattamento a 250°C per 1 h

A tali temperature si osserva la quasi scomparsa dei picchi del Nichel metallico.

Di conseguenza le temperature più appropriate per il trattamento di ossidazione sono nell'intorno dei 250 °C: in questo range è possibile, controllando accuratamente il tempo di trattamento, ottenere strutture Ni/NiO a spessori relativi controllati, e prolungando il trattamento in modo appropriato, dell'ordine di 1h-1.30h, ottenere l'ossidazione completa del Nichel metallico.

Le dimensioni stimate relative a questi due ultimi campioni sono riportate in tabella 3.19.

Campione	Angolo	FWHD	Dimensioni particelle (nm)
NiFCC3 220°C	43.53	3.78	4.12
NiFCC3 250°C	43.62	3.45	4.52

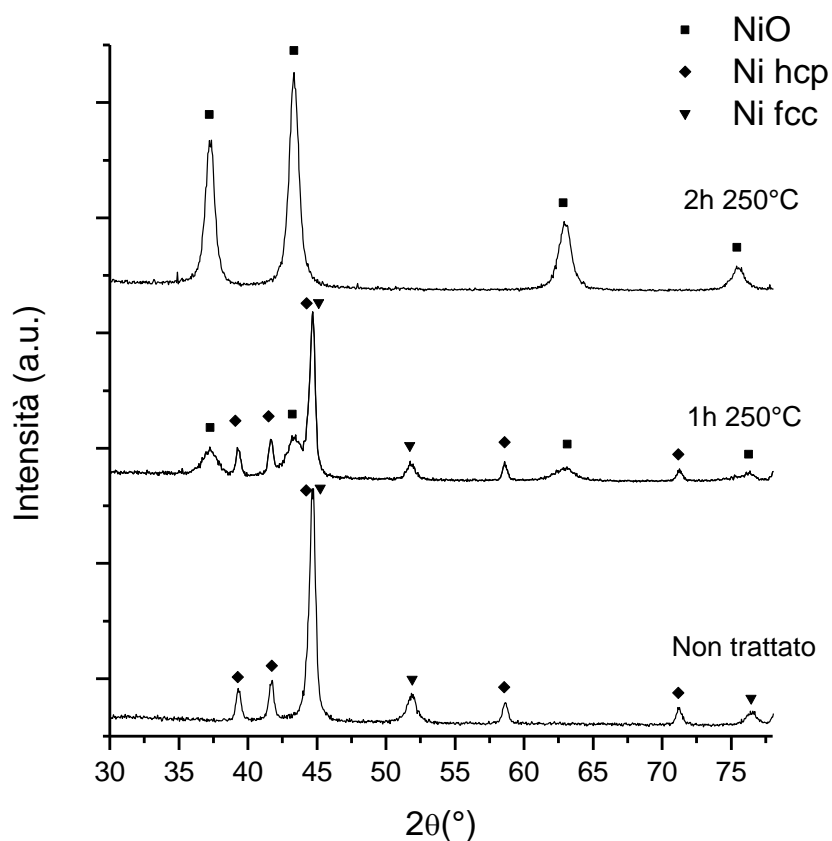
**Tabella 3.19** Dimensioni dei grani del campione ottenuto dalla sintesi dopo il trattamento termico a 220°C e 250°C per 1 h

Le dimensioni aumentano quindi leggermente all'aumentare della temperatura di trattamento.

Finora sono state utilizzate per il trattamento di ossidazione nanoparticelle di Nichel cubico. E' opportuno verificare che tale trattamento sia efficace anche per le nanoparticelle di Nichel esagonale.

Utilizzando le particelle ottenute con la sintesi NiHCPFCC1 ed effettuando il trattamento a 250° C si ottengono i seguenti spettri XRD, esposti in figura 3.18.





**Figura 3.18** Confronto degli spettri XRD del campione ottenuto con la sintesi *NiHCPFCCI* prima e dopo trattamento termico a 250°C

Il comportamento è simile al caso del solo Nichel cubico. L'intorno dei 250°C è anche in questo caso il range di temperatura ottimale per controllare il processo di ossidazione. L'ossidazione è in questo caso però più lenta per la maggiore dimensione delle particelle ottenute con la sintesi *NiFCCHCP1* rispetto a quelle ottenute con la sintesi *NiFCC3*.

La strategia di ossidare le nanoparticelle di Nichel dopo averle depositate su di un substrato è quindi efficace per tutti i tipi di Nichel e può rappresentare una valida alternativa all'ottenimento di una soluzione colloidale di nanoparticelle di NiO.

### 3.5 Tentativi di sintesi di NiO tramite sintesi 2-step

Contemporaneamente ai tentativi di ossidazione delle particelle di Nichel su Hot Plate, si è cercato di ottenere NiO come soluzione colloidale utilizzando come precursori le nanoparticelle di Nichel ottenute con una delle sintesi descritte nel paragrafo 3.3.

In particolare sono state utilizzate nanoparticelle di Nichel prodotte tramite la sintesi *NiFCC3*. I reagenti utilizzati sono stati:

Ni(acac) <sub>2</sub>	500 mg
Difenilettere	20 ml
Na-solfosuccinato	20 mg

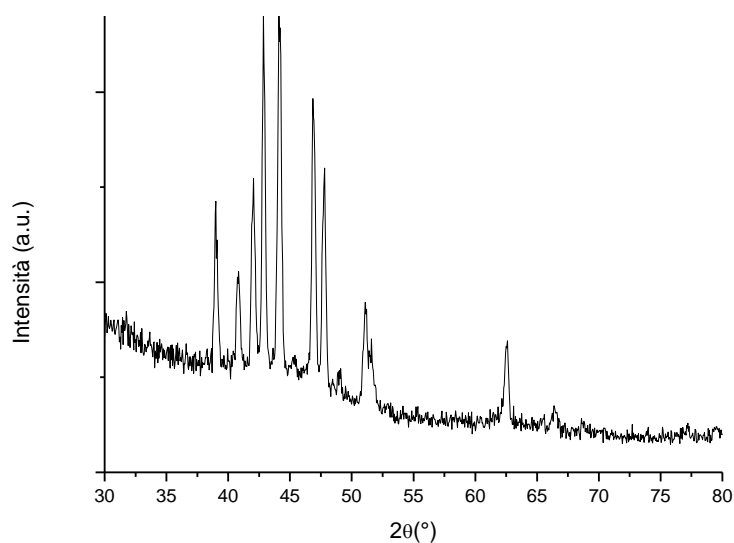
**Tabella 3.19** Reagenti utilizzati nella sintesi *NiFCC3*

Viene tutto mescolato in un palloncino di vetro, e dopo aver degasato l'ambiente all'interno del palloncino tramite una pompa da vuoto si regola efficacemente il flusso di azoto, per rendere inerte l'ambiente di reazione. Raggiunta la T di riflusso ( $\pm 260^{\circ}\text{C}$ ) si mantiene tale temperatura per 1h.

Dopo aver provveduto al raffreddamento, si preleva un'aliquota e si verifica la formazione di nanoparticelle di Ni cubico.

Fatto ciò, si provvede all'utilizzo di un tubo di vetro collegato all'erogatore di aria compressa, che inserito opportunamente all'interno del palloncino garantisce un continuo afflusso di ossigeno all'interno della soluzione. L'obiettivo che ci si propone è la reazione dell'ossigeno con le particelle di Nichel formando NiO: per facilitare tale reazione si riscalda la soluzione nuovamente fino a  $200^{\circ}\text{C}$  e si mantiene per 2h. Lo spettro ottenuto dal campione trattato in questo modo è rappresentato in figura 3.19.

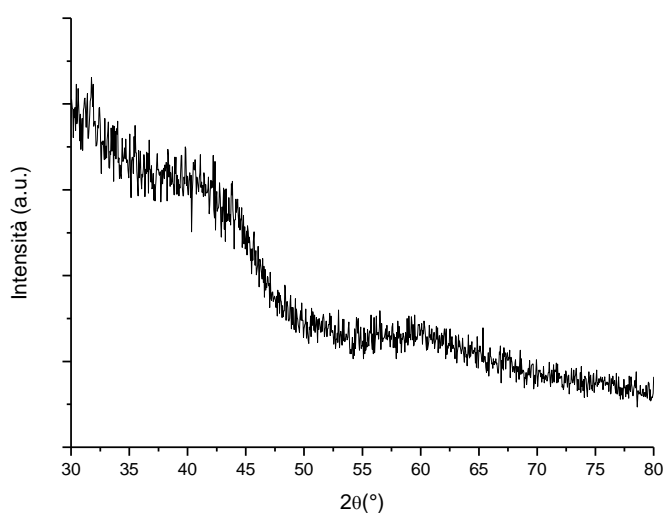
Il trattamento non è andato a buon fine, infatti i picchi non corrispondono a nessun composto del Nichel. E' probabile che i sottoprodotti della decomposizione dei composti organici durante la sintesi di nanoparticelle di Nichel portino all'instaurarsi di un ambiente riducente al riscaldamento durante la sintesi di NiO, depauperando di ossigeno l'ambiente di reazione.



**Figura 3.19** Spettro XRD del campione ottenuto tramite il primo tentativo di sintesi 2-step

E' da sottolineare comunque la formazione di uno strato di colore nero sulla superficie interna del palloncino in prevalenza sulla zona del menisco, dove l'agitazione della soluzione causata dall'ancora magnetica è meno efficace e dove è favorita la deposizione dei composti prodotti in soluzione.

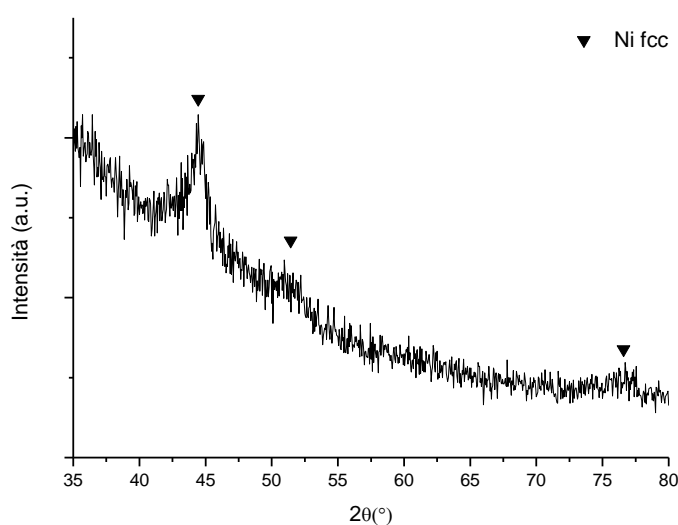
Si tenta allora di caratterizzare i composti formatasi dopo averli disciolti in esano e riprecipitati tramite centrifugazione e l'aggiunta di un non-solvente, come acetone. Lo spettro XRD ottenuto è il seguente:



**Figura 3.20** Spettro XRD del campione ottenuto dai composti precipitati nel palloncino durante il primo tentativo di sintesi 2-step

In questo caso lo spettro ha picchi troppo spancati per poter essere univocamente associati ad un composto.

Successivamente è stato effettuato un trattamento simile al precedente, ma in questo caso le nanoparticelle di Nichel sono state precipitate e lavate prima di essere ridissolte in 20 ml di difeniletere. Viene nuovamente insufflata aria compressa e riscaldato il palloncino fino a 250°C per 1h. Lo spettro XRD ottenuto è:



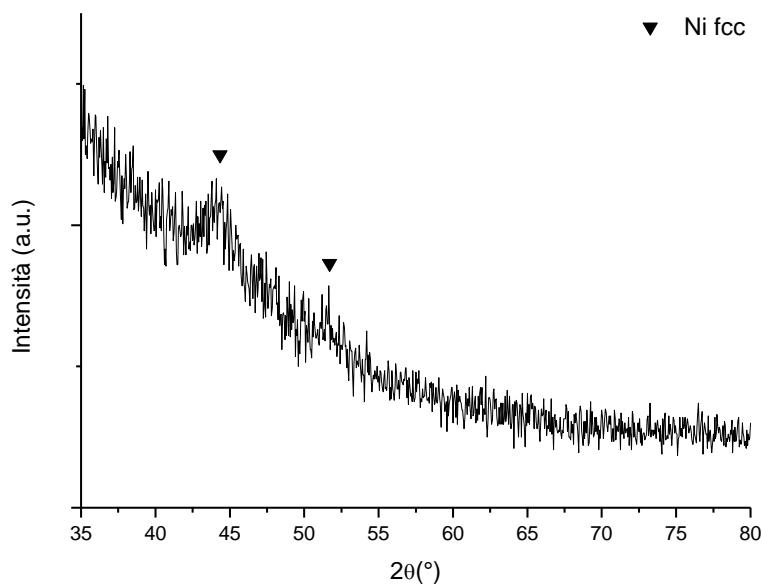
**Figura 3.21** Spettro XRD del campione ottenuto tramite il secondo tentativo di sintesi 2-step

Il trattamento quindi non ha portato all'ossidazione del Nichel presente. Con altri tentativi di ossidare attraverso l'insufflaggio di aria compressa variando le temperature e i tempi di trattamento si ottengono i medesimi risultati. Tale metodo sembra non essere adatto alla formazione di NiO.

Una diversa strategia consiste nell'utilizzare un agente ossidante all'interno della soluzione: un buon candidato a questo compito è la trimetilammina n-ossido, di formula bruta  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ .

Si utilizzano nanoparticelle di Nichel ottenute tramite la sintesi *NiFCC3*, trimetilammina n-ossido in rapporto molare 1:1 con il Nichel e Octiletere come solvente.

Si mescolano i reagenti e, in atmosfera inerte, si riscalda fino a 230°C e si mantiene per 4h. Lo spettro XRD ottenuto è visualizzabile in figura 3.22.



**Figura 3.22** Spettro XRD del campione ottenuto tramite il terzo tentativo di sintesi 2-step

Anche in questo caso sono visibili solo i picchi corrispondenti al Nichel metallico, il trattamento non ha avuto effetto.

### 3.6 Conclusioni

L'ottenimento di nanoparticelle di ossido di Nichel attraverso l'oleato di Nichel, ottenibile dal  $\text{NiCl}_2$ , è stato studiato e perfezionato e fornisce risultati ripetibili.

Utilizzando invece  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  come precursore non si è riusciti ad ottenere risultati completamente soddisfacenti, infatti non è stato possibile individuare una sintesi diretta efficace di nanoparticelle di  $\text{NiO}$ .

Tuttavia, nel tentativo di ottenere l'ossido, sono state messe a punto diverse sintesi per la produzione di nanoparticelle di Nichel: alcune forniscono Nichel a struttura cristallina cubica a facce centrate, alcune a struttura esagonale, ed altre combinano entrambe le strutture.

Ottenute le nanoparticelle di Nichel si sono seguite due strade: da una parte tentare di ossidare il Nichel depositato su un vetrino attraverso un trattamento termico in aria, dall'altra effettuare una seconda sintesi in soluzione tentando di ossidare le particelle con l'insufflaggio di aria o utilizzando un agente ossidante.

Il primo metodo ha portato ad ottimi risultati, e l'affinamento delle variabili di processo ha permesso di ottenere un buon controllo sull'ossidazione, riuscendo anche ad ottenere strutture core-shell di Ni/NiO.

Il secondo metodo, anche se sulla carta simile al primo, non ha invece portato all'ossidazione del Nichel, probabilmente per la scarsa solubilità dell'ossigeno nei solventi utilizzati e la creazione di composti riducenti all'interno dell'ambiente di reazione.

## 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 nichel 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] Z. Chen, A. Xu, Y. Zhang, N. Gu, Preparation of NiO and CoO nanoparticles using M<sup>2+</sup>-oleate (M=Ni, Co) as precursor, *Current Applied Physics* (2010) 967-970
- [5] Tesi magistrale Michele Previatello, Film nanostrutturati di ossidi di metalli di transizione per sensori ottici di gas, Università di Padova, 2011
- [6] S. Sun, H. Zeng, Size-Controlled Synthesis of Magnetite Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124 (28), pp 8204–8205





# Capitolo 4

## Sintesi e caratterizzazione di film sottili di NiO e Au

<b>4.1 Introduzione</b> .....	67
<b>4.2 Sintesi di film sottili</b> .....	68
4.2.1 Sintesi di film di NiO.....	68
4.2.2 Sintesi di Au .....	70
4.2.3 Sintesi di film di NiO/Au.....	74
<b>4.3 Caratterizzazione dei film</b> .....	75
4.3.1 Analisi XRD.....	75
4.3.2 Assorbimento ottico.....	76
4.3.3 SEM.....	78
4.3.4 XPS.....	81
<b>4.4 Conclusioni</b> .....	84

### 4.1 Introduzione

Sintetizzato l'ossido di Nichel, si tratta ora di riuscire ad ottenere dei film sottili da poter essere utilizzati come strato attivo nel sensore di gas. Tali film dovranno essere il più possibile omogenei e uniformi in spessore, e per ottenere tali caratteristiche si è ricorso in questo lavoro alla tecnica dello spin-coating.

I film vengono depositati su substrati differenti (principalmente vetro di silice e silicio) in modo da ottenere campioni caratterizzabili attraverso le principali tecniche di analisi: in

particolare si è utilizzato il vetro come substrato nel caso di analisi XRD e assorbimento ottico, mentre il silicio nel caso di analisi XPS e SEM.

## 4.2 Sintesi di film sottili

### 4.2.1 Sintesi di film di NiO

Ottenute le nanoparticelle di Nichel, tipicamente tramite la sintesi *NiFCC3* descritta nel precedente capitolo, si procede alla creazione di un film sottile attraverso la tecnica di spin-coating, inizialmente su vetrini soda-lime per prendere confidenza con la procedura, ed utilizzando come solvente toluene.

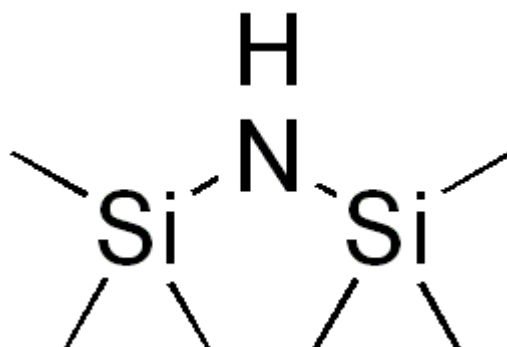
La problematica che insorge è principalmente una scarsa omogeneità del film che comporta la non riproducibilità di deposizione: la superficie idrofilica del vetro non è bagnata efficacemente dal solvente organico e di conseguenza si creano zone a differente concentrazione di nanoparticelle sul vetrino.

Sono inoltre presenti difetti sul film, come striature e comete, dovute alla decisa tendenza delle nanoparticelle a riaggregarsi dopo essere state disciolte e ben disperse in toluene tramite l'utilizzo del vortex.

Se da un lato è quindi necessaria una più accurata e particolare preparazione del substrato, dall'altra è necessario individuare un solvente (o una combinazione di solventi) insieme ad una procedura ottimale per ottenere una soluzione colloidale più stabile per ottenere un film più uniforme e senza difetti.

Per preparare i substrati si utilizza la soluzione *piraña*. Si procede innanzitutto alla pulizia dei substrati attraverso la loro immersione in un becher contenente acetone ed utilizzando un sonicatore per 15 minuti. Successivamente i substrati devono essere lavati con acqua deionizzata per rimuovere l'acetone e depositati su di una piastra di Petri di vetro in cui vengono *pirañati*: si utilizzano ammoniaca e perossido di idrogeno in rapporto di volume 3:1 (tipicamente 12 ml di ammoniaca e 4 ml di acqua ossigenata). La loro reazione causa l'esposizione da parte del vetro dei gruppi ossidrilici -OH che da un lato rendono estremamente idrofilica la superficie del vetro e dall'altro rendono possibile una sua funzionalizzazione.

Viene quindi a questo punto preparata una soluzione di toluene e HMDS (esametildisilazano) e depositata tramite spin coating sul substrato.



**Figura 4.1** Molecola di esametildisilazano (HMDS)

Il silazano reagisce con i gruppi  $-OH$  del substrato e forma un layer monomolecolare uniforme, che rende la superficie del vetrino idrofobica e quindi pronta alla deposizione delle nanoparticelle, disperse in toluene.

L'altro punto cruciale è la stabilizzazione della soluzione colloidale: si sciolgono circa 200 mg di nanoparticelle di Nichel ottenute tramite la sintesi *NiFCC3* in 4 ml di toluene, ottenendo, dopo mescolamento tramite vortex, una soluzione marrone/nera torbida e con evidenti agglomerati. Si prepara quindi una soluzione di toluene contenente il 10% in volume di acido oleico: si mescolano 2 ml di tale soluzione con la soluzione precedente e si utilizza, per ridisperdere gli aggregati, un sonicatore a punta per un minuto. Dopo questi accorgimenti la soluzione, nera trasparente, è pronta per essere spinnata. Le variabili utilizzabili durante lo spin coating sono sostanzialmente la velocità di rotazione nel primo e nel secondo stadio, e i relativi tempi di permanenza. Data la rapidità ad evaporare del solvente, e quindi il possibile rischio di eterogeneità del film, si riduce la permanenza al primo stadio al minimo, in modo di garantire il rapido raggiungimento della velocità di rotazione finale, 3000 rpm, e la sua stabilizzazione per 30 secondi.

Solitamente successivamente alla deposizione per spin-coating si esegue un trattamento termico per eliminare totalmente il solvente utilizzato. In questo lavoro il trattamento non solo è indispensabile per eliminare il solvente organico, ma anche per permettere l'ossidazione delle nanoparticelle di Nichel a NiO, come precedentemente spiegato nel capitolo 3. Si esegue quindi un unico trattamento nell'intorno dei 250°C per 15 minuti.

## 4.2.2 Sintesi di Au

La sintesi di nanoparticelle d'oro è una delle sintesi colloidali più semplici e più studiate, essendo tali particelle caratterizzate da proprietà ottiche ed elettroniche estremamente interessanti per i più svariati campi applicativi.

L'oro è un metallo nobile che in forma *bulk* si presenta chimicamente inerte, tuttavia quando esso è nanostrutturato si assiste ad una discretizzazione dei livelli energetici, con la formazione di bande di valenza e conduzione, ma con un gap energetico minore rispetto a quello che presentano i semiconduttori [2], e ciò comporta una notevole attività catalitica [3-4]: tale attività è dipendente dal numero di coordinazione dell'atomo, aumentando tanto più il numero di coordinazione è basso.

Questo è uno dei motivi che spinge a cercare di ottenere nanoparticelle molto piccole, dell'ordine di qualche nm di diametro, oltre al fatto che in questo modo gli atomi superficiali, cioè quelli effettivamente responsabili della reazione con il gas, sono moltissimi, essendo il rapporto superficie/volume molto elevato. In più le particelle più piccole presentano discontinuità (gradini) molto più spiccati che particelle più grandi, e tali zone sono sedi preferenziali di reazione con i gas [5]

Inoltre l'oro sottoforma di nanoparticella presenta una elevata risonanza plasmonica nella regione dell'assorbimento fra l'ultravioletto e il visibile: le nanoparticelle d'oro (così come altri metalli nobili) risultano quindi adatte in applicazioni di sensoristica ottica [6], poiché affiancati ad ossidi semiconduttivi contribuiscono ad aumentare sensibilità e selettività del sensore.

Sono stati sintetizzati due tipi di nanoparticelle d'oro, uno caratterizzato da dimensioni di circa 15 nm, ottenute con metodo Turkevich e uno caratterizzato da dimensioni inferiori a 10 nm, attraverso il metodo Brust.

### Metodo Turkevich

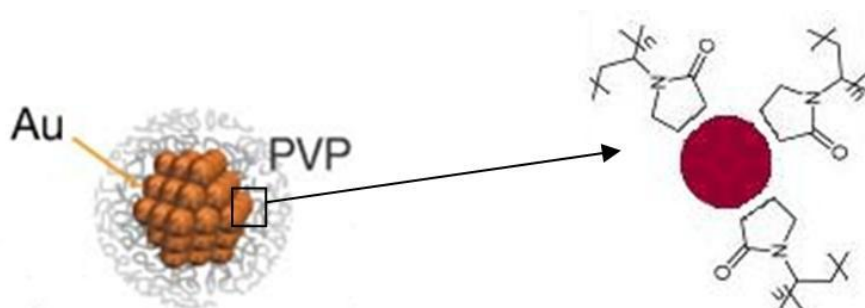
La metodologia più utilizzata è stata messa a punto da Turkevich et al.[1], e permette di ottenere nanoparticelle d'oro di circa 15 nm con una stretta distribuzione dimensionale.

La sintesi prevede l'aggiunta di 1 ml di una soluzione 0,1 M di  $\text{HAuCl}_4$  in acqua, in 200 ml di  $\text{H}_2\text{O}$  purissima ed il riscaldamento su hot-plate, in agitazione vigorosa, ad una temperatura tale da permettere l'ebollizione della soluzione. Nel frattempo si prepara la soluzione con il riducente, in questo caso 120 mg di sodio citrato ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) in 16 ml di

acqua, preriscaldandola in modo che non causi un abbassamento troppo brusco di temperatura quando verrà aggiunto alla soluzione precedente. Dopo l'aggiunta del riducente, si lascia agire per 15 minuti abbassando leggermente la temperatura.

Avviene quindi la riduzione del sale, e quindi degli ioni  $\text{AuCl}_4^-$ , ad atomi di Au grazie all'azione riducente del sodio citrato. All'aumentare della concentrazione di atomi di oro la soluzione diventa soprassatura, e avviene la formazione dei nuclei delle nanoparticelle contemporaneamente, garantendo in linea teorica una distribuzione mono-dimensionale. In realtà bisogna che la soluzione sia agitata in modo sufficientemente vigoroso in modo che le particelle risultino di dimensioni uniformi.

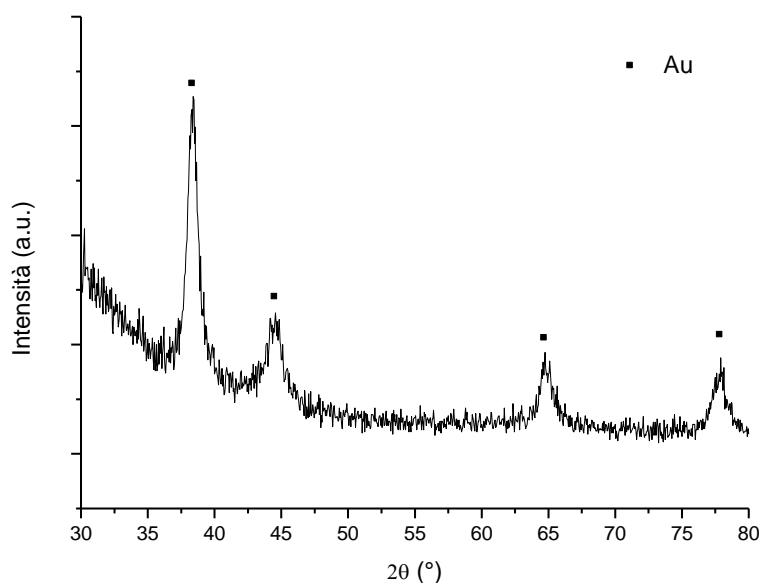
Il ruolo del sodio citrato, in realtà non è solo quello di agente riducente, ma anche di stabilizzante per le nanoparticelle formatesi. In realtà si tratta di stabilizzazione elettrostatica, in quanto gli ioni citrato vengono adsorbiti sulle nanoparticelle d'oro, formando delle cariche superficiali che tengono separate le particelle impedendone l'aggregazione. Quando la soluzione d'oro è raffreddata si aggiungono i cappanti, in questo caso, polivinilpirrolidone (PVP), aggiungendo una soluzione di 100 mg in 3 ml di  $\text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 4.2** Schematizzazione di una nanoparticella d'oro cappata dal PVP

Il PVP è in grado di creare interazioni deboli di natura elettrostatica, grazie alla presenza dell'anello contenente ossigeno e azoto, con la nanoparticelle d'oro, mentre le catene apolari si dispongono verso l'esterno favorendo la stabilizzazione sterica. In questo modo le due componenti di stabilizzazione, sterica ed elettrostatica, preservano le nanoparticelle da aggregazioni con altre particelle.

Un problema di questa sintesi è che si ottengono soluzioni colloidali molto diluite; è quindi necessario procedere ad una evaporazione del solvente (attraverso l'utilizzo del rota-vapor) seguita da centrifugazione per far precipitare le particelle.



**Figura 4.3** Spettro XRD del campione contenente nanoparticelle d'oro prodotte con il metodo Turkevich

Le dimensioni delle particelle d'oro ottenute con il metodo Turkevich sono stimabili con la formula di Scherrer. I dati ottenuti sono esposti per ogni picco rilevabile in tabella 4.1.

Angolo	FWHD	Dimensioni particelle (nm)
38.35	0.87	17.616444771
44.40	1.56	10.022445179
64.83	1.15	14.911171198
77.81	1.20	15.501817014

**Tabella 4.1** Dimensioni delle particelle d'oro del campione ottenuto dalla sintesi Turkevich

Come previsto e già ampiamente descritto in letteratura le dimensioni medie delle particelle ottenute con il metodo Turkevich sono dell'ordine dei 15 nm.

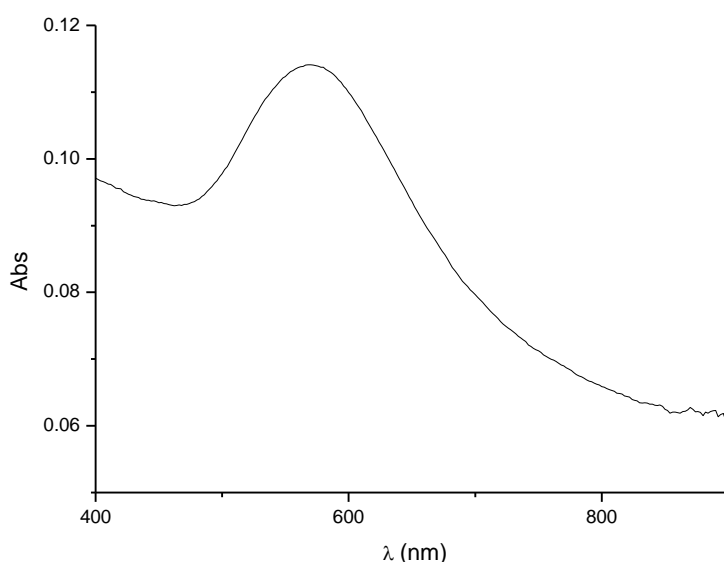
### Metodo Brust

Tale metodo, descritto in [7], permette la sintesi di nanoparticelle di Au di dimensioni minori di 10 nm, tipicamente di 3-4 nm. Tale effetto è ottenuto utilizzando come agente riducente il sodio boroidruro, che è riducente più forte del sodio citrato, utilizzato nella sintesi precedente. In questo caso si avrà la contemporanea formazione di tutti i nuclei di particelle d'oro, portando ad un alta concentrazione di nanoparticelle di piccolo diametro.

Un ulteriore vantaggio garantito da tale sintesi è l'ottenimento delle particelle in solvente organico, che ci garantisce la compatibilità di tale soluzione colloidale con la soluzione

contenente particelle di Nichel e quindi la possibilità di mescolarle e spinnarle contemporaneamente.

Si utilizza una soluzione acquosa di acido cloro aurico come precursore per l'oro metallico, in particolare si uniscono 3 ml di  $\text{HAuCl}_4$  0.1 M a 7 ml di acqua millipore. Dopodichè si mescola con una seconda soluzione, di 25 ml di toluene in cui sono stati precedentemente disciolti 726 mg di TOAB (tetraoctylammonium bromide), che ha la funzione di trasportare il composto contenente l'oro dalla fase acquosa a quella organica. La soluzione contenente le due fasi viene vigorosamente mescolata per 10 minuti, dopodiché vengono aggiunti 67,06 ml di dodecantiolo, utilizzato come agente stabilizzante. Infine viene aggiunta molto lentamente e sempre mantenendo in agitazione la soluzione principale la soluzione contenente il sodio boroidruro (126 mg in 8 ml di acqua millipore), l'agente riducente. Si assiste al cambiamento di colore dal giallo al trasparente e poi al marrone scuro, segno che le nanoparticelle d'oro si sono formate. Le nanoparticelle vengono precipitate e poi ridisperse in toluene; la soluzione colloidale viene depositata per spin coating su un vetro *soda-lime* ottenendo lo spettro di assorbimento rappresentato in figura 4.4, con in evidenza il plasmon dell'oro tra 550 e 600 nm.



**Figura 4.4** Spettro di assorbimento del campione contenente nanoparticelle d'oro prodotte con il metodo *Brust*

### 4.2.3 Sintesi di film di NiO/Au

L'aggiunta di nanoparticelle metalliche all'ossido semiconduttivo provoca un notevole incremento sia di sensibilità che di selettività. Essendo l'oro in grado di generare assorbimenti selettivi nello spettro ottico (risonanza plasmonica superficiale, SPR), fornisce un valore massimo di variazione di assorbanza, e quindi rende possibile individuare diversi gas scegliendo la lunghezza d'onda più opportuna.

L'oro, depositato sottoforma di nanoparticelle assieme a nanoparticelle di ossidi semiconduttori, è ad esempio in grado di sviluppare una intensa attività catalitica per l'ossidazione del CO comportando quindi un aumento della sensibilità e una diminuzione delle temperature di lavoro.

In generale, un vantaggio dei film sottili prodotti mediante *spin-coating* dalle soluzioni colloidali è, che, una volta evaporato il solvente, generano uno strato poroso che permetterà la diffusione del gas da rilevare all'interno fino alla superficie delle nanoparticelle e poi anche dei prodotti della reazione verso l'esterno. In quest'ambito la dimensione delle nanoparticelle è fondamentale in quanto un maggior rapporto tra superficie e volume, significa una maggiore area superficiale disponibile e quindi un maggior numero di atomi superficiali responsabili della reazione con il gas.

Ottenuti singolarmente film di NiO e Au, come visto nei precedenti paragrafi, si tratta ora di produrre film con entrambe le specie chimiche. Dapprima si è tentato di depositare le nanoparticelle d'oro prodotte tramite metodo Turkevich utilizzando come solvente H<sub>2</sub>O, ma i substrati resi idrofobici per la deposizione di NiO causano, ad alte velocità di spinning, la non adesione del solvente e quindi la sua completa eliminazione, mentre a basse velocità la produzione di un film eterogeneo e con molti difetti.

E' per questo che le sintesi successive di nanoparticelle d'oro sono state effettuate utilizzando il metodo Brust, in modo le particelle prodotte fossero facilmente disperdibili in solvente organico. In questo modo è possibile disciogliere nanoparticelle di Nichel e di Oro nello stesso solvente, tipicamente toluene, e depositare entrambi contemporaneamente tramite spin coating.

In particolare sono stati utilizzati circa 500 mg di nanoparticelle di Nichel e 25 mg di nanoparticelle di Au Brust, disciolte in 4 ml di toluene. Tale soluzione assume una colorazione marrone scura.



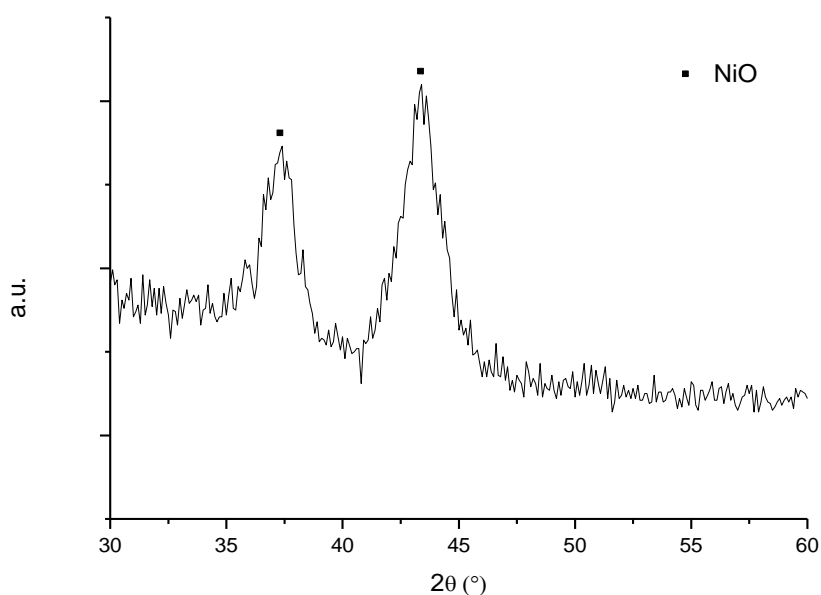
A tale soluzione se ne aggiunge una seconda, di acido oleico in toluene, similmente alla procedura per la produzione di film di NiO, e si utilizza un sonicatore a punta per 1 minuto, in modo da ottenere una soluzione stabile ed evitare aggregati.

Tale soluzione viene poi depositata su di un substrato, quarzo o silicio, che ha subito il trattamento descritto precedentemente, ovverosia l'utilizzo della soluzione *piranina* e dell'esametildisilossano per ottenere un substrato idrofobico, utilizzando una velocità di rotazione di 3000 rpm per 30 secondi.

I film vengono poi trattati termicamente a 250°C per 15 minuti in modo da ottenere l'ossidazione del Nichel, ed ulteriormente stabilizzati effettuando un trattamento termico a 300°C per un'ora.

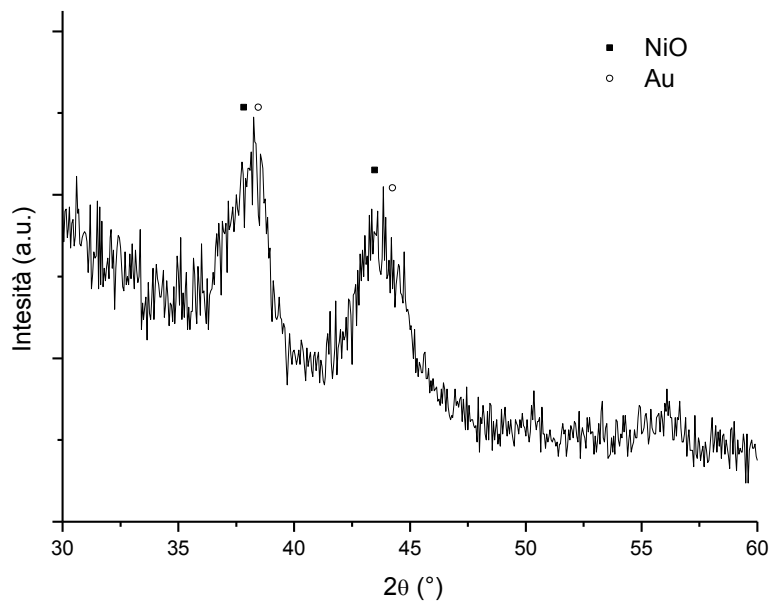
### 4.3 Caratterizzazione dei film

#### 4.3.1 Analisi XRD



**Figura 4.5** Spettro XRD del film di NiO

Agli XRD i campioni contenenti NiO si presentano come in figura 4.5. Il trattamento termico a 300°C non comporta un sostanziale mutamento di tale spettro. Aggiungendo nanoparticelle d'oro ottenute con il metodo Brust alla soluzione colloidale di Ni e trattando il campione termicamente per 1h a 300°C, si ottiene invece lo spettro in figura 4.6.

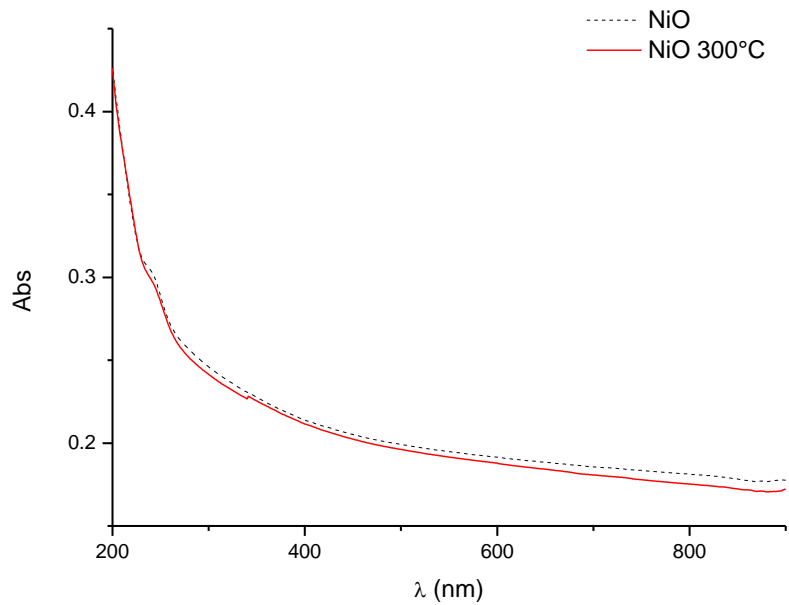


**Figura 4.6** Spettro XRD del film di NiO contenente nanoparticelle d'oro prodotte con il metodo Brust

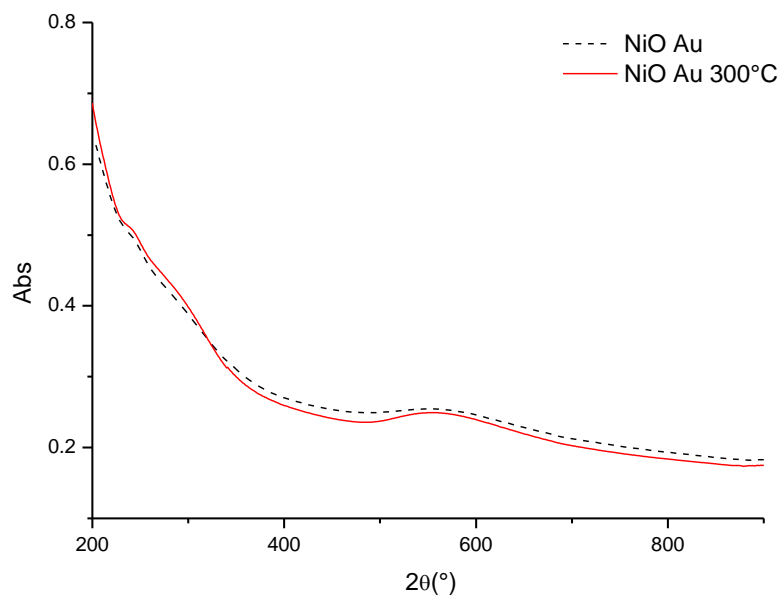
Esso presenta gli stessi due picchi caratteristici dello spettro del NiO, ma il picco centrato a  $2\theta = 38^\circ$  risulta più intenso; ciò può essere dovuto al contributo dell'oro, il cui picco principale è a  $2\theta = 38^\circ 35'$ . Stesso ragionamento può essere esteso al secondo picco, che viene modificato per la presenza del picco dell'oro a  $2\theta = 44^\circ 40'$ .

#### 4.3.2 Assorbimento ottico

I primi film prodotti ed analizzati erano caratterizzati da una superficie di colore nero/grigio eterogenea e striata, leggermente opaca. Con il perfezionamento della preparazione del substrato e della soluzione, come evidenziato nel paragrafo inerente alla sintesi dei film, questi ultimi si presentano invece trasparenti ed omogenei ad occhio nudo. La caratterizzazione è stata effettuata tramite uno spettrofotometro, e gli spettri riportati riguardano i campioni depositati su quarzo.



**Figura 4.7** Confronto spettri di assorbimento di NiO prima e dopo il trattamento termico



**Figura 4.8** Confronto spettri di assorbimento di NiO/Au prima e dopo il trattamento termico

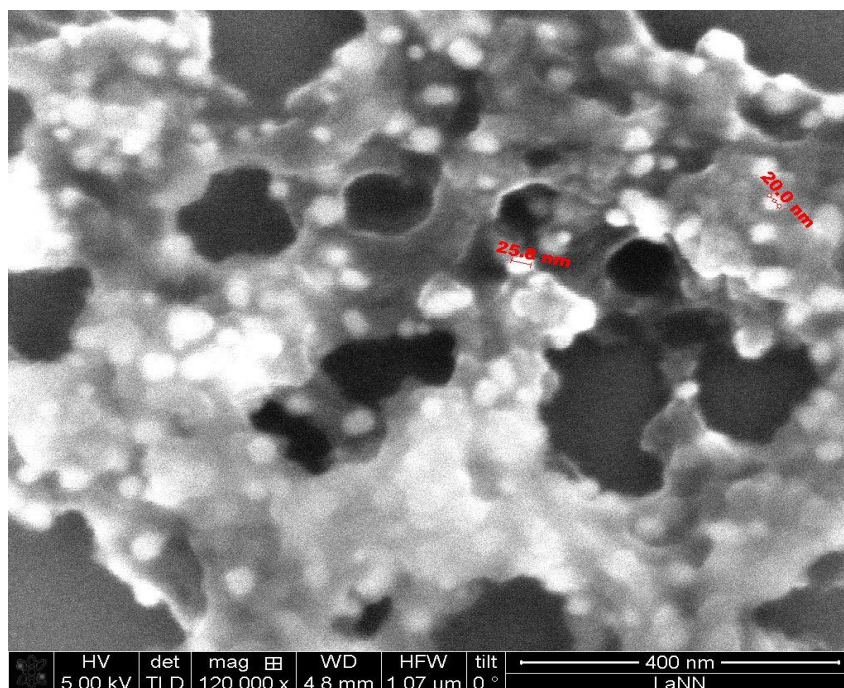
I film di ossido di Nichel sono caratterizzati da uno spettro di assorbimento caratteristico di un semiconduttore, rappresentato in figura 4.7, con un elevato assorbimento in corrispondenza del valore energetico della *band gap*. In particolare l'ossido di Nichel è caratterizzato da una *band gap* piuttosto elevata, dell'ordine di 4 eV[8], ovvero circa 300 nm, e ciò è consistente con gli spettri ottenuti.

Il trattamento a 300 °C per 1 h non modifica la forma dello spettro, ma tende ad abbassarlo leggermente per lunghezze d'onda maggiori di 350 nm. Probabilmente ciò è dovuto alla maggior pulizia del campione grazie alla decomposizione dei composti organici utilizzati per la deposizione delle particelle.

Nel caso dei film di ossido di Nichel con l'aggiunta del 5% in peso di nanoparticelle d'oro nello spettro di assorbimento rappresentato in figura 4.10 sono visibili sia l'assorbimento caratteristico del comportamento del NiO sia il picco di risonanza plasmonica dell'oro, che si posiziona tra i 550 nm e 600 nm, valori confrontabili con quelli reperibili in letteratura. In questo caso non solo il trattamento abbassa lo spettro di assorbimento nel range di lunghezze d'onda compreso tra 350 e 900 nm, ma comporta una variazione della forma della curva: in particolare il plasmone relativo alle nanoparticelle d'oro risulta più evidente e pronunciato.

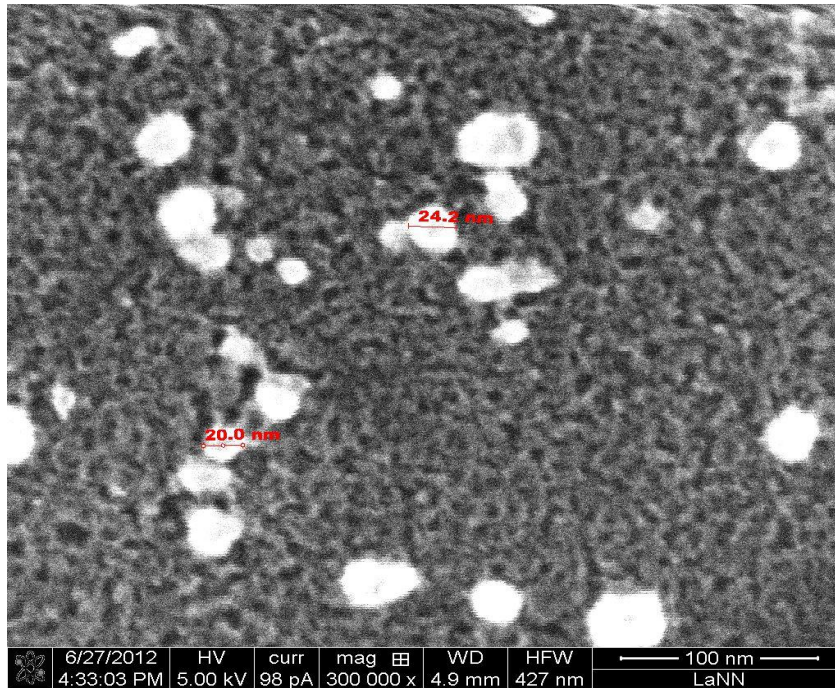
### 4.3.3 SEM

Per verificare la struttura e la morfologia dei campioni, essi sono stati analizzati utilizzando un microscopio elettronico a scansione, ottenendo le seguenti immagini. La presenza di una considerevole componente organica nei film prodotti, in particolare nei film non trattati a 300°C, comporta che il campione, per il suo carattere parzialmente isolante, tenda a caricarsi rendendo difficoltosa un'analisi al SEM, in particolare ad alti ingrandimenti.



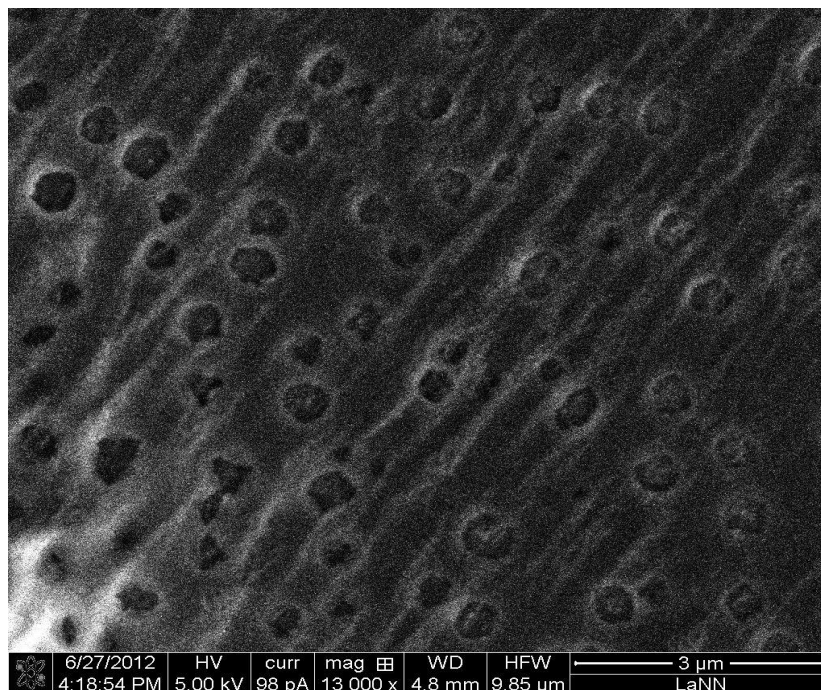
**Figura 4.9** Immagine SEM del campione NiO a 120000x, sono visibili le nanoparticelle



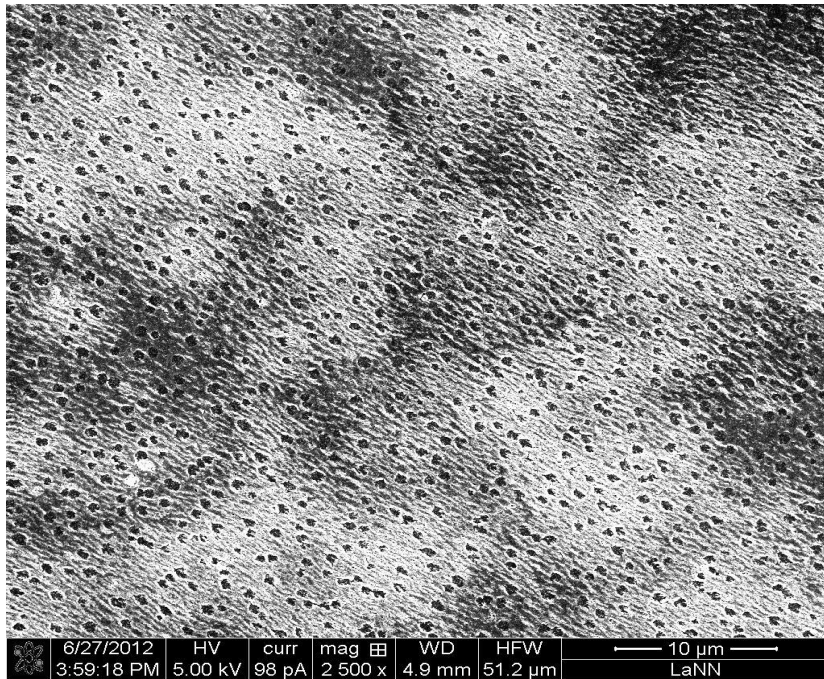


**Figura 4.10** Immagine SEM del campione NiO 300°C a 300000x

Per quanto riguarda i campioni di NiO, rappresentati in figura 4.9 e in figura 4.10, rispettivamente il campione non trattato e trattato a 300°C, è evidente nel primo caso che le nanoparticelle siano avvolte da una matrice organica, che, dopo il trattamento, decompone, causando il rilascio delle nanoparticelle di ossido. Inoltre le dimensioni medie delle particelle (20-25 nm) rimangono invariate prima e dopo il trattamento.

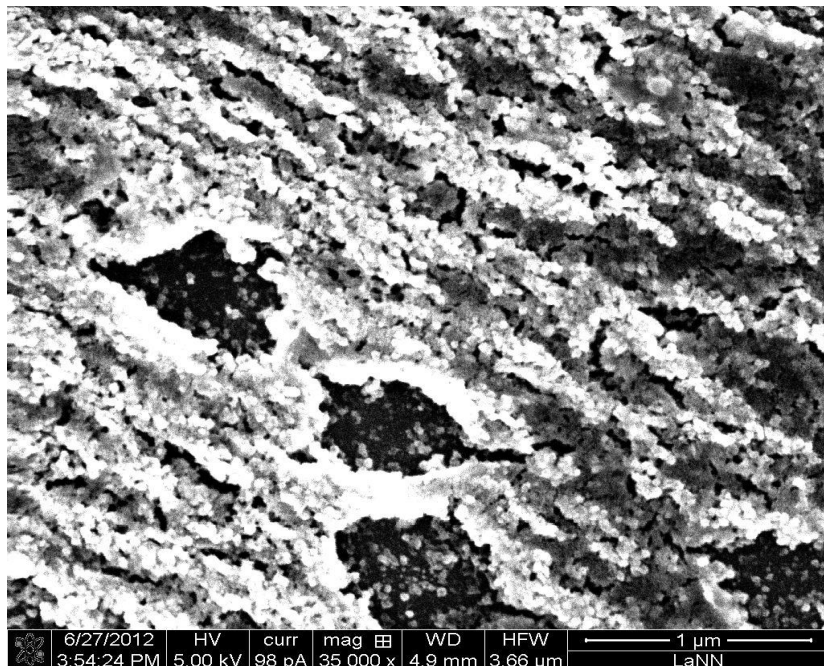


**Figura 4.11** Immagine SEM del campione NiO/Au a 13000x

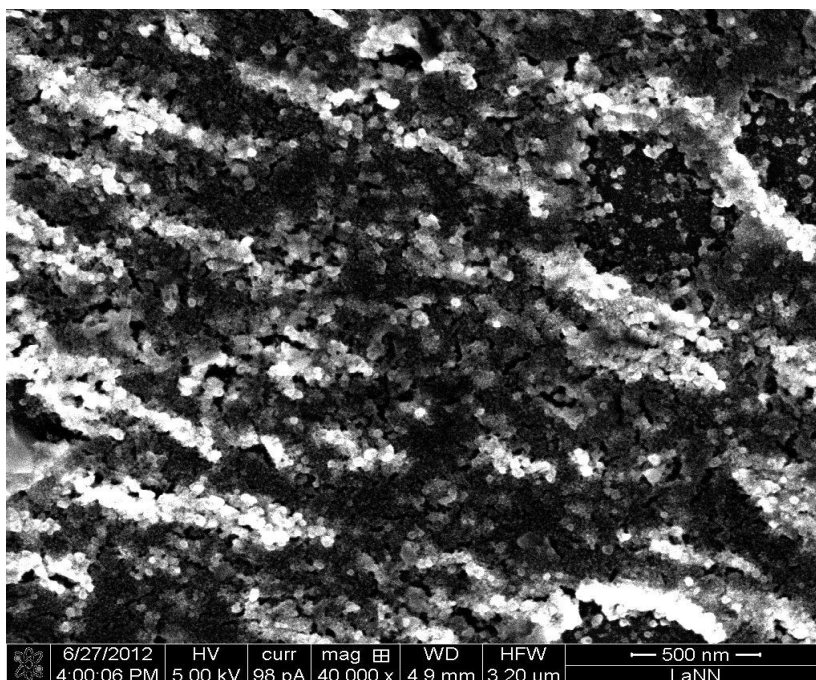


**Figura 4.12** Immagine SEM del campione NiO/Au 300°C a 2500x

Le figure 4.10 e 4.11 rappresentano invece rispettivamente i campioni di NiO/Au prima e dopo il trattamento a 300°C, a bassi ingrandimenti. Entrambi mostrano un film poroso con una morfologia a crateri.



**Figura 4.13** Immagine SEM del campione NiO/Au 300°C a 35000x



**Figura 4.14** Immagine SEM del campione NiO/Au 300°C a 40000x

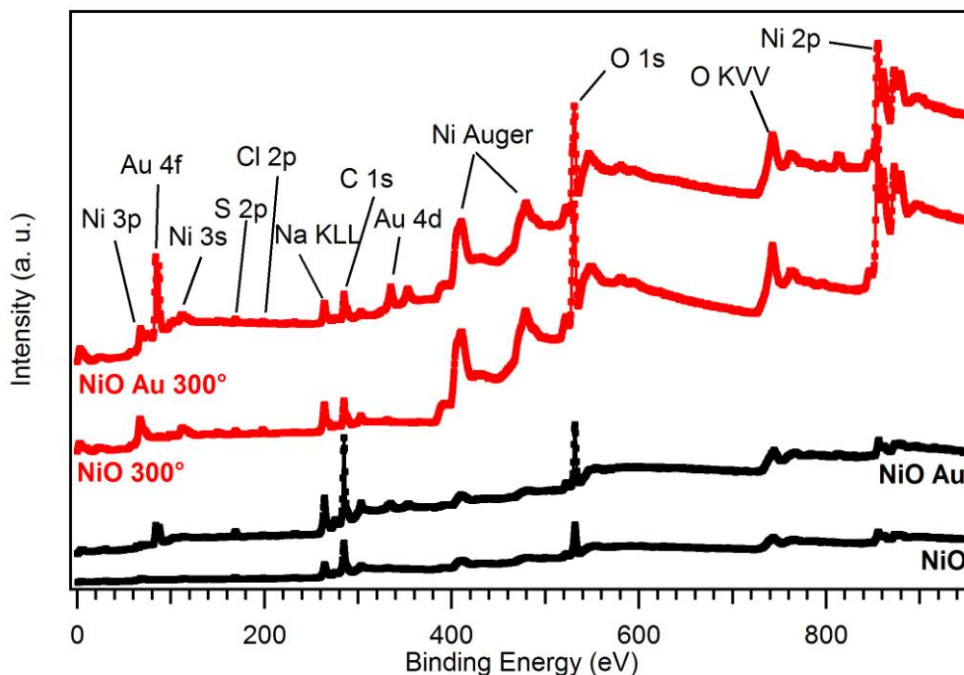
Osservando a maggiori ingrandimenti il campione NiO/Au 300°C, le figure 4.13 e 4.14 evidenziano la struttura del film, composto dalle nanoparticelle di NiO. Non sono invece facilmente distinguibili le nanoparticelle d'oro, in quanto ottenute con il metodo Brust, e quindi di dimensioni inferiori a 10 nm.

#### 4.3.4 Analisi XPS

La spettroscopia fotoelettronica indotta da raggi X (XPS) è un metodo analitico che permette di determinare le specie chimiche presenti sulla superficie di un campione. Attraverso la misura dell'energia cinetica degli elettroni colpiti dai fotoni incidenti è quindi possibile valutare l'energia di legame degli atomi origine (BE, *binding energy*), e quindi stabilire l'elemento chimico di provenienza. Bisogna sottolineare comunque che tale tecnica ci fornisce informazioni strettamente legate solo ai primi strati atomici del campione, che possono essere influenzati da contaminazioni ambientali.

Gli spettri XPS sono state acquisite con radiazione incidente ad energia 1253.6 eV (Mg  $K_{\alpha}$ ). In figura 4.15 sono riportati gli spettri per tutti i campioni analizzati, in particolare NiO e NiO/Au prima e dopo il trattamento a 300°C. Tutti i campioni analizzati hanno mostrato caricamento, maggiore nel caso dei campioni non trattati.



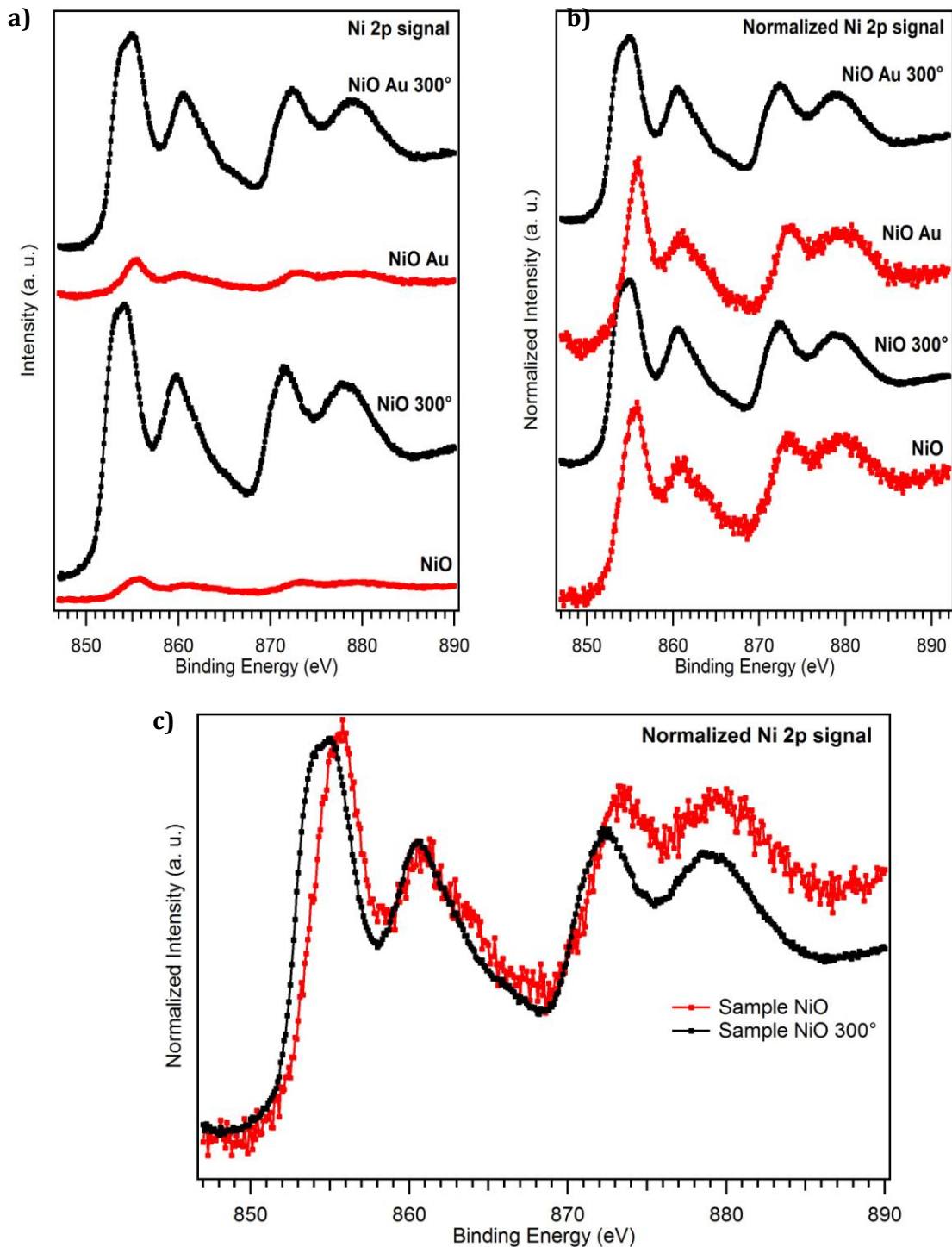


**Figura 4.15** Confronto degli spettri XPS dei campioni NiO, NiO 300°C, NiO/Au, NiO/Au 300°C

Il confronto tra gli spettri mette subito in evidenza che i picchi *Ni 2p* e *O 1s*, associabili all'ossido di Nichel, nei campioni trattati termicamente sono molto più intensi. Si osserva anche la diminuzione del segnale relativo al *C 1s*, relativo ai legami delle catene idrocarburiche dei composti organici. Da questi due elementi si può quindi dedurre che il trattamento a 300°C comporta una notevole ossidazione del Nichel e comporta inoltre campioni più puliti (con meno componente organica). Oltre al carbonio permangono sempre altri contaminanti, come Na e Cl, probabilmente dovuti all'acqua utilizzata per la pulizia dei substrati non perfettamente deionizzata.

In figura 4.16a sono riportati gli spettri relativi al segnale *Ni 2p*. Considerando le variazioni considerevoli nell'intensità dei picchi tra i campioni trattati e non trattati, gli spettri sono stati normalizzati rispetto al valore massimo per evidenziare meglio le differenze, ottenendo la figura 4.16b. In figura 4.16c sono inoltre riportati gli spettri del segnale *Ni 2p* normalizzati relativi ai campioni senza Au, per mettere ancora meglio in risalto le differenze dell'ampiezza e posizione dei picchi.

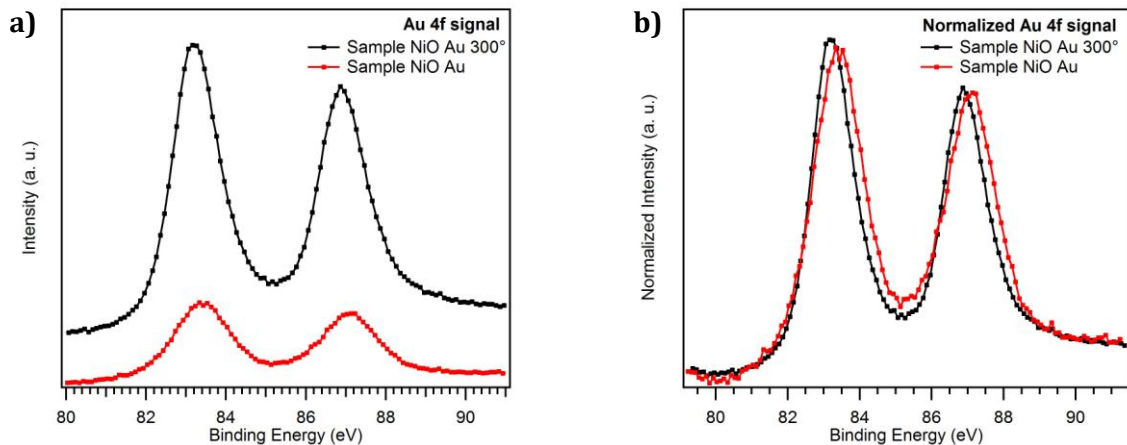




**Figura 4.16** a) Spettri XPS relativi al segnale Ni 2p b) Spettri XPS relativi al segnale Ni 2p normalizzati c) Confronto spettri XPS normalizzati di NiO e NiO 300°C relativi al segnale Ni 2p

I campioni NiO ed NiO Au hanno spettri pressoché identici e compatibili con NiO stechiometrico per la posizione dei main peaks (picco  $2p_{3/2}$  centrato a 855.7 eV, in buon accordo con dati precedentemente pubblicati [9])

I campioni NiO 300° e NiO Au 300° presentano invece picchi spostati a BE inferiore di circa 0.8 eV. Tale spostamento potrebbe essere in accordo con una riduzione dell'ossido durante la decomposizione dei composti organici creando con tutta probabilità sistemi eterogenei NiO/Ni<sub>x</sub>O. E' da escludere un contributo dell'oro depositato in termini di band bending in quanto i campioni NiO e NiO Au presentano spettri del Ni 2p sovrapponibili.



**Figura 4.17** a) Spettri XPS relativi al segnale Au 4f b) Spettri XPS relativi al segnale Au 4f normalizzati

Il segnale dell'Au 4f relativo al campione NiO/Au 300° è centrato ad 83.2 eV mentre quello relativo a NiO Au ad 83.4 eV. Una volta effettuata la normalizzazione risulta evidente lo shift esistente tra i picchi. Forse esso è attribuibile alla formazione di strutture NiO/Au già documentate in letteratura [10].

## 4.4 Conclusioni

La sintesi di film di NiO attraverso la funzionalizzazione del substrato, la deposizione della sospensione colloidale di Nichel attraverso spin coating e trattamento termico di ossidazione ha portato a risultati soddisfacenti. L'aggiunta di nanoparticelle d'oro utilizzando il metodo Brust garantisce la sintesi di film colorati trasparenti con proprietà ottiche ottimali per l'utilizzo come sensori di gas, garantendo un aumento in sensibilità e selettività.

E' necessario d'altronde ottimizzare la temperatura e il tempo di trattamento, così da ottenere l'ossidazione completa del Nichel a NiO e la decomposizione del materiale organico, il quale potrebbe interferire nelle reazioni di adsorbimento delle molecole di gas e nelle reazioni redox tra il gas ed il semiconduttore.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Turkevich; Coagulation of colloidal gold; *Journal of the American chemical society* 85, 21 (1963);
- [2] P. V. Kamat: Photophysical, Photochemical and Photocatalytic aspects of Metal Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) pagg. 7729-7744
- [3] G. C. Bond, and D. T. Thompson, Catalysis by gold, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **41**(3-4), 319-388 (1999)
- [4] M. Haruta, Gold as a catalyst in the 21st century: Preparation, working mechanism and applications, *Gold Bull.* **37**(1-2), 27-36 (2004)
- [5] Tesi di dottorato: Cristina Gentilini, Nanoparticelle di oro: sintesi, proprietà del monostrato protettivo e applicazioni in catalisi
- [6] N. Koshizaki, K. Yasumoto, T. Sasaki: Mechanism of optical transmittance change by NO<sub>x</sub> in CoO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites films, *Sensors and Actuators B*, 66 (2000), pagg. 122-124
- [7] Brust et al., Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system, *Chem. Soc. ,Chem.* 1994
- [8] RJ Powell, Optical properties of NiO and CoO, *Physical Review B*, 1970
- [9] Radnick et al., On the origin of binding energy shifts of core levels of supported gold nanoparticles and dependence of pretreatment and material synthesis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2003, 5, 172-177
- [10] Giovanni Mattei, Paolo Mazzoldi, Michael L. Post, Dario Buso, Massimo Guglielmi, and Alessandro Martucci, Cookie-like Au/NiO Nanoparticles with Optical Gas-Sensing Properties, *Adv. Mater.* 2007, 19, 561-564

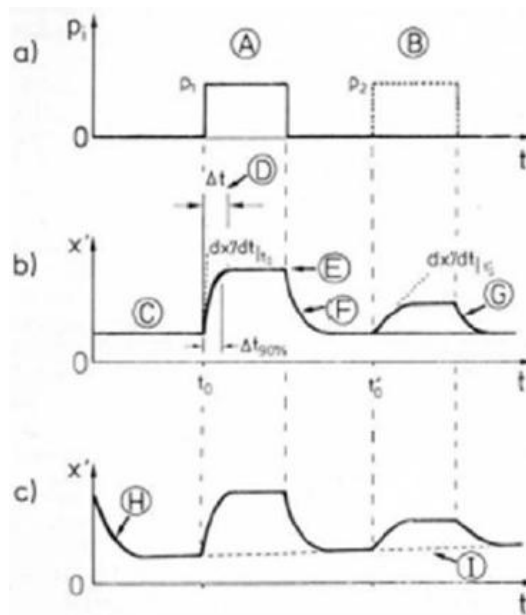
# Capitolo 5

## Gas sensing

<b>5.1 Introduzione</b> .....	86
<b>5.2 Il sistema sperimentale</b> .....	87
<b>5.3 Prove di sensibilità a CO, H<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub></b> .....	89
<b>5.4 Conclusioni</b> .....	99

### 5.1 Introduzione

Ottenuti i film sottili di NiO e di NiO-Au è ora necessario verificare la variazione di assorbimento ottico che presentano tali materiali quando vengono a contatto e reagiscono con le specie gassose di interesse, in questo caso monossido di ossigeno, idrogeno e ossidi di azoto. Ottenuta e accertata tale sensibilità uno dei parametri più importanti da considerare è il tempo di risposta: esso è convenzionalmente il tempo impiegato dal sensore per raggiungere il 90% del segnale massimo ottenuto con il gas che si sta utilizzando; più questo tempo si riduce, più il nostro sensore sarà adatto all'individuazione di specie pericolose in atmosfera. Il funzionamento di un sensore è ben rappresentato in figura 5.1:



**Figura 5.1** Andamento caratteristico del segnale di un sensore di gas a) sensore ideale b,c) sensore non ideale con transitori [1]

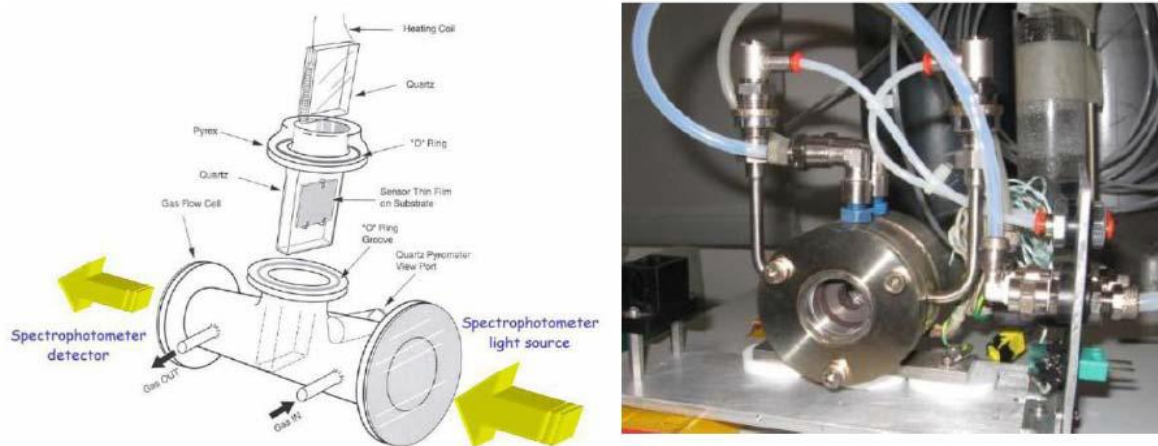
La parte superiore della figura mostra il comportamento ideale del sensore, ovvero sia nel momento in cui il gas entra a contatto con il materiale sensibile e successivamente quando viene eliminato, la risposta e il ritorno al valore di assorbimento originario sono istantanei. Nella realtà si assiste a degli stadi di transizione quando vi è il passaggio tra un gas ed un altro e vi sono dei più o meno estesi tempi di risposta e di recupero; inoltre è molto difficile che con il recupero si ritorni al valore di assorbimento precedentemente misurato. In questa parte del lavoro si vogliono effettuare misure di gas sensing sui campioni di NiO e di NiO-Au così da evidenziarne la differente capacità di utilizzo come strato chimicamente attivo in un sensore ottico. Le misure, nel caso del campione contenente nanoparticelle d'oro, sono state effettuate a varie temperature per individuare la temperatura di lavoro ottimale.

## 5.2 Il sistema sperimentale

Il sistema sperimentale è composto da una camera portacampioni in acciaio inox dotata di finestre in quarzo, collegato al sistema di bombole contenenti i gas oggetto di studio e ad un sistema di riscaldamento che permette di controllare molto accuratamente la

temperatura all'interno della camera e quindi la temperatura del campione. Tale camera viene inserita all'interno di uno spettrofotometro che permette di caratterizzare le variazioni di proprietà ottiche dei campioni al passaggio dei gas.

Il disegno schematico e una foto del sistema sperimentale sono rappresentati in figura 5.2:



**Figura 5.2** a sinistra la schematizzazione del sistema sperimentale, a destra foto della camera porta campione

Le misure avvengono principalmente in due fasi distinte: dapprima si effettuano delle misure “SCAN”, ovvero si valuta l'andamento dello spettro di assorbimento al variare della lunghezza d'onda. Queste misure vengono effettuate dopo un certo periodo di tempo in modo da permettere una stabilizzazione del campione ad un determinato gas. E' possibile quindi a questo punto osservare le differenze di assorbimento dei gas con l'ambiente di riferimento (aria) ed individuare delle lunghezze d'onda  $\lambda$  significative tramite il parametro OAC (*optical absorbance change*):

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

In cui  $A_{gas}$  è il valore di assorbimento ottenuto con un determinato gas, mentre  $A_{ref}$  è il valore di riferimento, tipicamente in aria. I valori di  $\lambda$  che massimizzano (in valore assoluto) tale parametro sono i candidati ideali per le misure di “STEP”.

Queste misure sono effettuate esponendo il campione a diverse atmosfere nel tempo e misurando l'assorbimento ad una lunghezza d'onda fissata: è così possibile valutare il comportamento quantitativo rispetto ai diversi gas ed il tempo di risposta e di recupero quando il campione è sottoposto ad un cambio repentino di atmosfera.

I gas utilizzati sono stati:

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

### 5.3 Prove di sensibilità a CO, H<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>

#### NiO

Valutiamo innanzitutto il comportamento del campione contenente solamente ossido di Nichel. E' necessario un trattamento termico di stabilizzazione, così da poter effettuare le misure di gas sensing a più elevate temperature: considerando come temperatura massima raggiunta durante il gas sensing la temperatura di 250°C, il campione viene trattato a 300°C per 1h. Se non si effettua tale trattamento le misure di assorbimento non sono riproducibili ed il campione è altamente sensibile all'azione riducente dell'idrogeno e di CO. Il campione viene quindi inserito nella camera e riscaldato fino a 250°C, e vengono effettuate misure di assorbimento in aria, dopodiché in idrogeno, monossido di carbonio e ossidi di azoto dopo stabilizzazione di 10 minuti per ogni gas e intervallati ognuno da 10 minuti di insuflaggio di aria.

E' utile diagrammare il parametro OAC ottenuto con i diversi gas, così da sapere la lunghezza d'onda adeguata alle misure continue nel tempo.

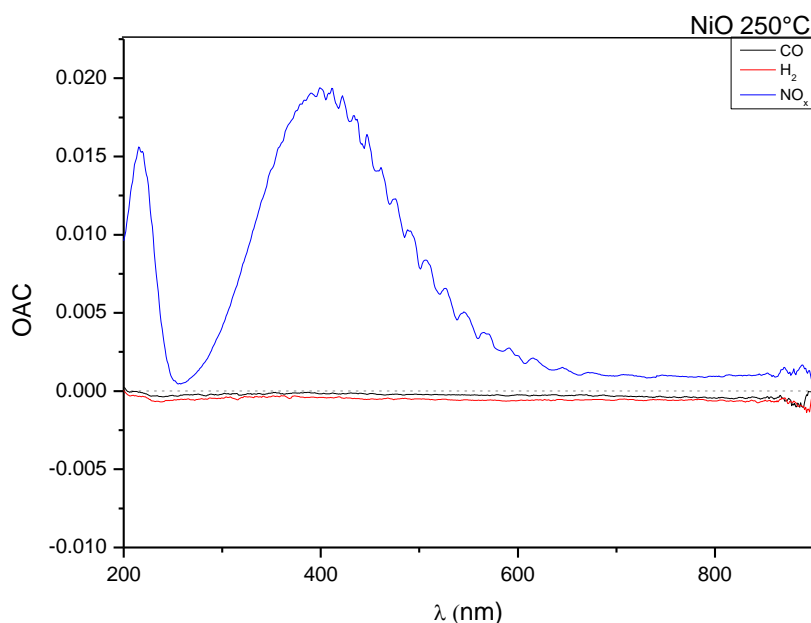
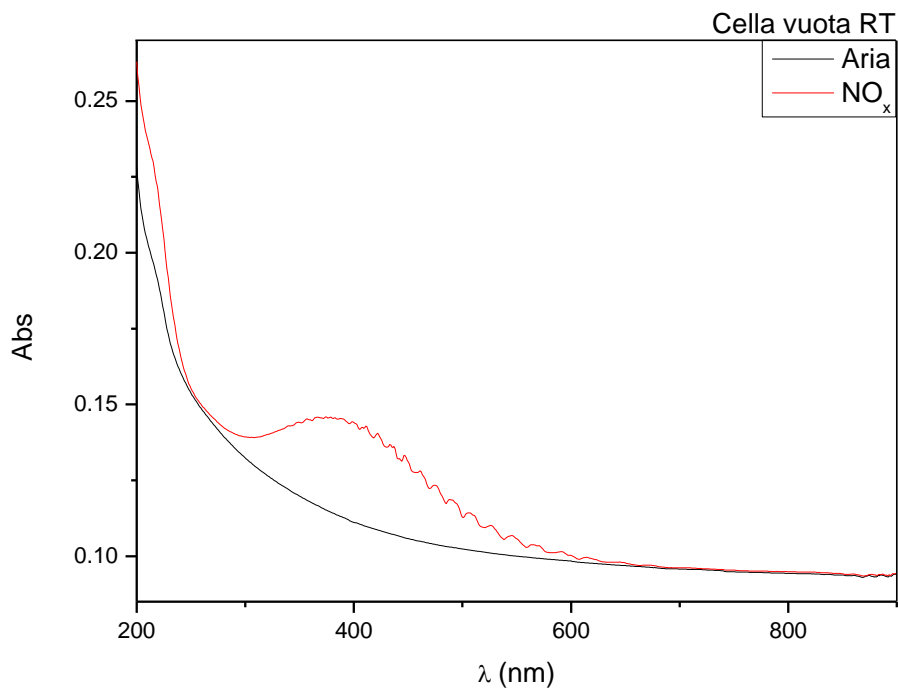


Figura 5.3 OAC per il campione NiO con i gas H<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> a 250°C

Sono visibili le variazioni rispetto all'assorbimento del gas di riferimento (aria) in tutti e tre i gas: per quanto riguarda CO e H<sub>2</sub>, essendo gas riducenti, ed essendo NiO un semiconduttore di tipo p, causano un abbassamento dell'assorbimento, generalizzato a tutte le lunghezze d'onda prese in esame (200-900 nm) e più marcato nel caso di H<sub>2</sub>.

Nel caso di NO<sub>x</sub> invece, essendo un gas ossidante, causa un aumento di assorbimento. Il parametro OAC mette in evidenza una notevolissima risposta da parte del campione per l'inserimento del gas NO<sub>x</sub>, ma in realtà ciò è dovuto in larga parte all'assorbimento da parte del gas stesso.

Per valutare a quali lunghezze d'onda lavorare per non ottenere un segnale fittizio, è stato necessario misurare, a cella vuota, la differenza tra l'assorbimento ottenuto insufflando aria o NO<sub>x</sub> in tutto lo spettro considerato. Si è ottenuto lo spettro visibile in figura 5.4:



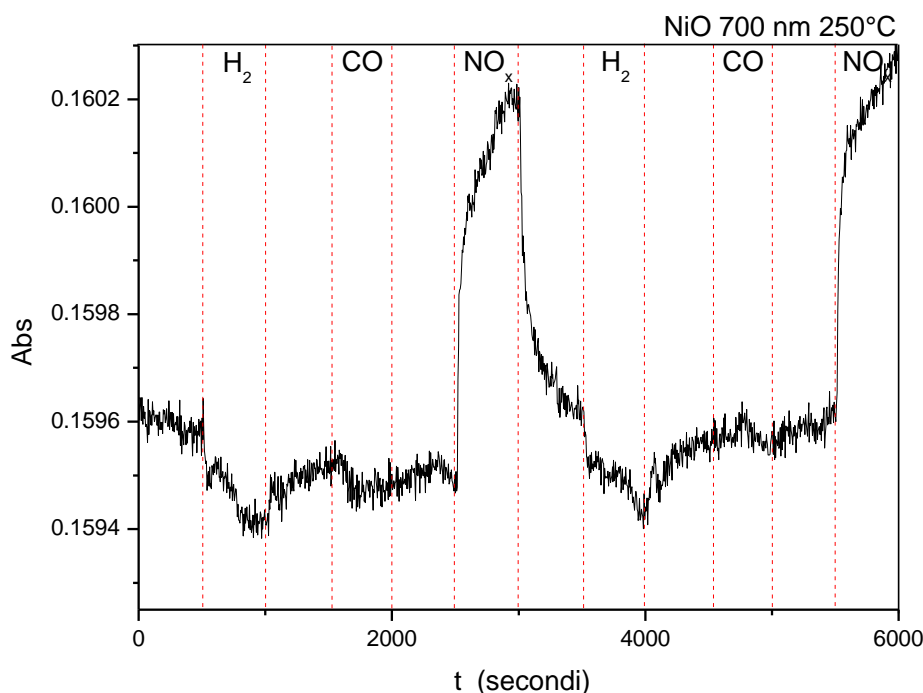
**Figura 5.4** Spettro di assorbimento a cella vuota in presenza di aria o NO<sub>x</sub>

Si ottiene che l'assorbimento del gas NO<sub>x</sub> è compreso tra le lunghezze d'onda  $260 \text{ nm} < \lambda < 630 \text{ nm}$  e lunghezze d'onda minori di  $\lambda = 250 \text{ nm}$ .

Considerato che per quanto riguarda H<sub>2</sub> e CO non è possibile individuare una lunghezza d'onda di particolare interesse, in quanto tutto lo spettro trasla rigidamente verso il basso, si è deciso di effettuare le misure nel tempo utilizzando come lunghezza d'onda  $\lambda = 700 \text{ nm}$ , in modo tale da escludere l'effetto di assorbimento di NO<sub>x</sub>.



Lo spettro ottenuto a tale lunghezza d'onda e ad una temperatura di 250°C è il seguente:



**Figura 5.5** Misura nel tempo del campione NiO a 250°C alla lunghezza d'onda di 700 nm

Anche se il segnale è molto rumoroso, è evidente che NiO reagisce in presenza di NO<sub>x</sub>; presenta invece una variazione di segnale molto debole in presenza di CO e H<sub>2</sub>. I tempi di risposta e di recupero per questo campione sono riassunti in tabella 5.1.

Campione	$\lambda$ (nm)	t risposta (s)	t recupero (s)	Gas
NiO 300°C	700	361 ± 40	352 ± 40	H <sub>2</sub>
NiO 300°C	700	200 ± 40	291 ± 2	CO
NiO 300°C	700	310 ± 12	224	NO <sub>x</sub>

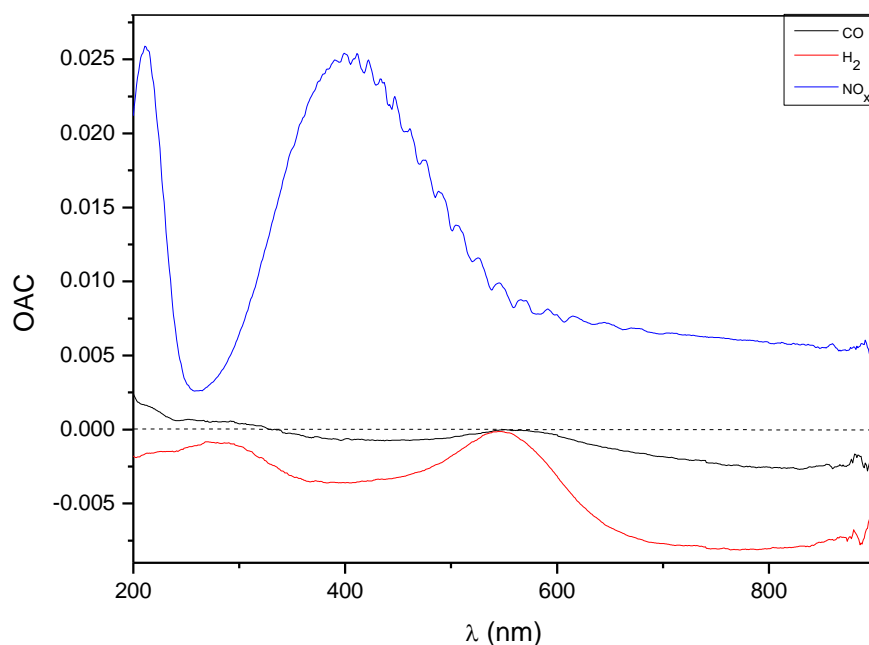
**Tabella 5.1** Tempi di risposta e di recupero del campione NiO al contatto con i gas H<sub>2</sub>, CO e NO<sub>x</sub>

I tempi di risposta e di recupero sono piuttosto lunghi, tutti compresi tra 200 e 350 s.

L'ossido di Nichel reagisce in questa configurazione praticamente istantaneamente alla presenza di NO<sub>x</sub>, anche se per il raggiungimento del valore massimo (e anche del 90% di tale valore, ovverosia l'assorbimento con cui si calcola il tempo di risposta) sono necessari diversi minuti. Ciò può anche essere considerata una conferma che la variazione di segnale sia dovuta alla reazione del gas con il substrato e non con all'assorbimento del gas, in quanto il transitorio è dovuto principalmente al tempo di diffusione del gas all'interno delle porosità del campione.

## NiO/Au

Anche il campione contenente il 5% in peso di nanoparticelle d'oro viene trattato termicamente a 300°C per un'ora. Viene inserito all'interno della camera e riscaldato a 250°C.



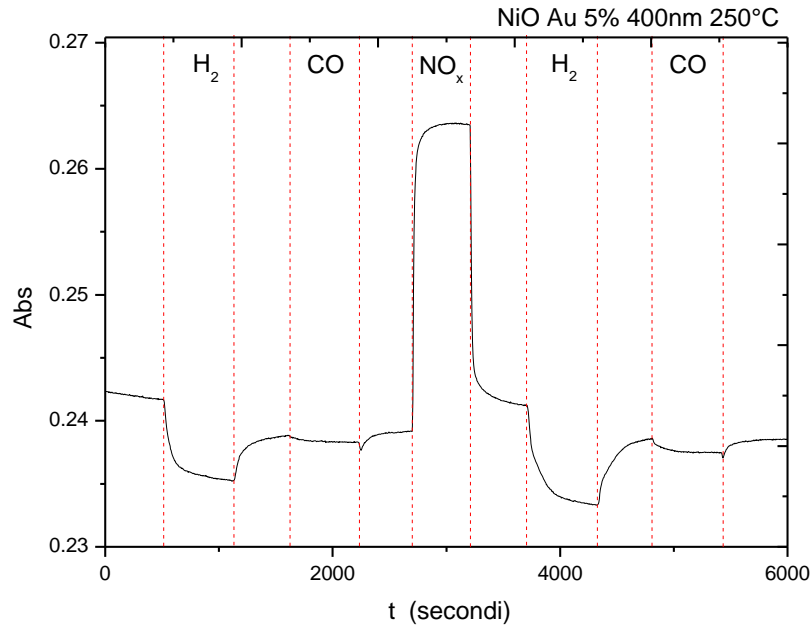
**Figura 5.6** OAC del campione NiO/Au a 250°C

Nel caso dei gas riducenti, come era lecito aspettarsi, avviene un abbassamento del valore di assorbimento, maggiore nel caso di idrogeno, minore nel caso di CO; la forma delle curve relative all' OAC mostra però una marcata differenza rispetto alle precedenti per la presenza del plasmon relativo alle nanoparticelle d'oro: vi è la presenza di un massimo e di un minimo di variazione di assorbimento in prossimità di tale plasmon. Per quanto riguarda la scelta delle lunghezze d'onda più opportuna per la rilevazione di H<sub>2</sub>, il minimo del valore di assorbimento è centrato alla lunghezza d'onda di 400 nm, mentre il massimo a 550 nm: tali saranno quindi i valori di  $\lambda$  considerati nelle misure nel tempo a  $\lambda$  costante; la curva corrispondente al CO risulta invece più spanciata e con il massimo e il minimo leggermente traslati, ma per praticità è conveniente analizzare entrambi i gas con le stesse lunghezze d'onda individuate precedentemente, essendo la differenza trascurabile.

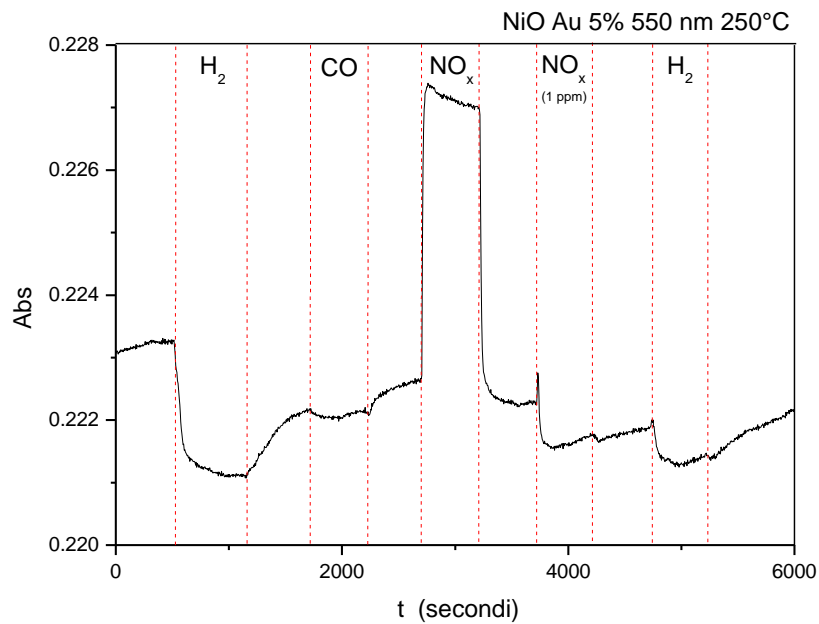
Nel caso invece che il gas immesso nella camera sia NO<sub>x</sub>, si assiste ad un aumento generalizzato dell'assorbimento e l'evidente assorbimento da parte del gas nella regione di

lunghezze d'onda compresa tra 300 e 600 nm. Sarà quindi effettuata una prova di gas sensing a 700 nm in modo da avere segnale relativo all'effettiva reazione di  $\text{NO}_x$  con il sensore.

Di seguito vengono raffigurate le misure nel tempo alla temperatura di 250°C a 400 nm e 550 nm:



**Figura 5.7** Misura nel tempo del campione NiO/Au a 250°C alla lunghezza d'onda di 400 nm



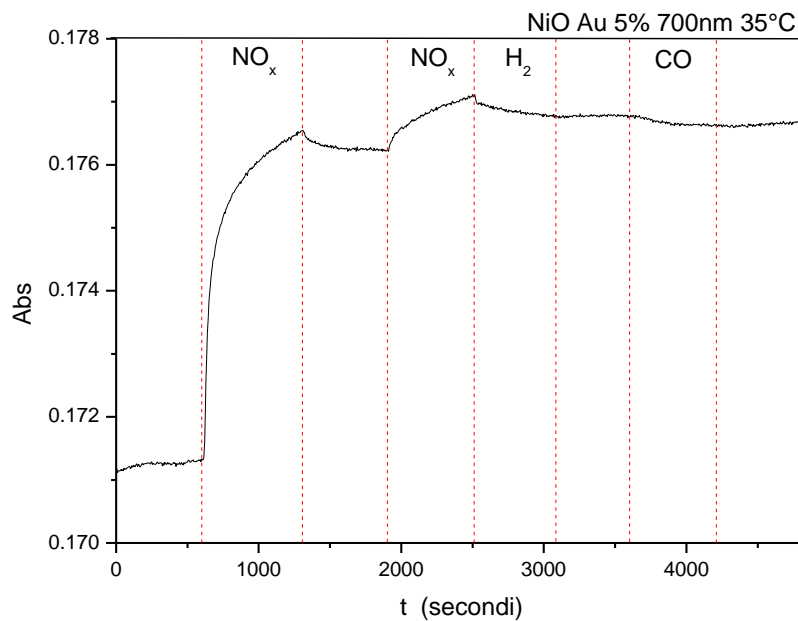
**Figura 5.8** Misura nel tempo del campione NiO/Au a 250°C alla lunghezza d'onda di 550 nm

A 400 nm il campione di NiO/Au riesce a rilevare molto bene l'idrogeno, mentre per CO, anche se è distinguibile, la variazione di assorbimento è molto limitata. E' ben evidente la risposta dello strumento agli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) ma essa è perlomeno parzialmente (se non totalmente) dovuta all'assorbimento da parte del gas. E' osservabile un minimo "drift", ovvero la conseguenza della non reversibilità totale della variazione di assorbimento, che in questo caso causa un leggero abbassamento del segnale col passare del tempo. La riproducibilità dell'intensità della variazione del segnale e dei tempi di risposta è però, nonostante tale effetto che è in misura più o meno grave caratteristico di questi dispositivi, piuttosto buona.

Utilizzando lo stesso campione alla stessa temperatura ( $250^\circ\text{C}$ ) ma cambiando lunghezza d'onda di analisi, in particolare passando a 550 nm, si ottiene una curva di variazione di assorbimento rappresentata in figura 5.8. Anche in questo caso il campione sembra reagire sia con idrogeno e più debolmente con CO. Con l'immissione di  $\text{NO}_x$  1000 ppm nella camera porta campione vi è sempre la variazione quasi istantanea di assorbimento dovuta all'assorbimento del gas stesso: per ovviare a questo e ottenere un segnale in tutto e per tutto dovuto alla reazione del gas con NiO/Au, si prova ad utilizzare  $\text{NO}_x$  molto meno concentrati, in particolare  $\text{NO}_x$  1ppm. La variazione di assorbimento dovuto a tale concentrazione di  $\text{NO}_x$  non è rilevabile dallo strumento utilizzato, e quindi il segnale ottenuto utilizzando tale gas sarebbe associabile solo alla reazione con il campione.

Il segnale dovuto a  $\text{NO}_x$  1 ppm che sembra promettente in figura .. è stato però probabilmente causato da un problema di flussi: ulteriori prove hanno dimostrato che il campione di NiO/Au non è in grado di rilevare variazioni sensibili utilizzando  $\text{NO}_x$  1 ppm, in quanto indistinguibili dal rumore di fondo.

Ottenuta la certezza della capacità del campione utilizzato nell'individuazione di  $\text{H}_2$  e CO a  $250^\circ\text{C}$ , si può passare ora al tentativo di rilevare  $\text{NO}_x$ , anche a  $T_{\text{amb}}$ . Utilizzando come detto precedentemente la lunghezza d'onda di 700 nm si ottiene la seguente misura di assorbimento nel tempo:



**Figura 5.9** Misura nel tempo del campione NiO/Au a 35°C alla lunghezza d'onda di 700 nm

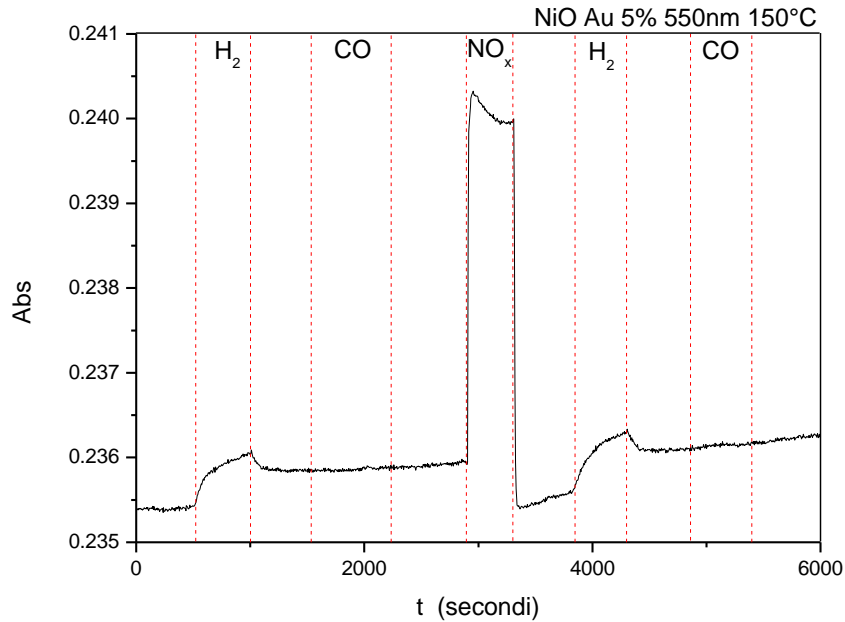
Con questa configurazione di prova l'unico gas che risulta rilevabile è appunto  $\text{NO}_x$ , mentre  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  non danno variazione di segnale rispetto all'aria, in quanto da un lato la temperatura di lavoro è troppo bassa perché le reazioni di ossidazione del  $\text{CO}$  e di  $\text{H}_2$  siano favorite, e dall'altro la lunghezza d'onda utilizzata non è quella ottimale per la rilevazione di tali gas.

Per quanto riguarda  $\text{NO}_x$  a tale temperatura i tempi di risposta e di recupero sono molto estesi; in particolare il recupero praticamente non avviene, rendendo irreversibile la variazione di assorbimento dovuta alla reazione con  $\text{NO}_x$ . Ciò è comunque un ottimo risultato per l'intensità della risposta, considerando che il materiale lavora a temperatura ambiente.

Inoltre tale comportamento può essere utilizzato a nostro vantaggio. Infatti la selettività del sensore può essere incrementata oltre che lavorando sulla lunghezza d'onda, anche calibrando ottimamente la temperatura, rendendolo ad esempio insensibile, abbassando sufficientemente la temperatura, ad interazioni con  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ .

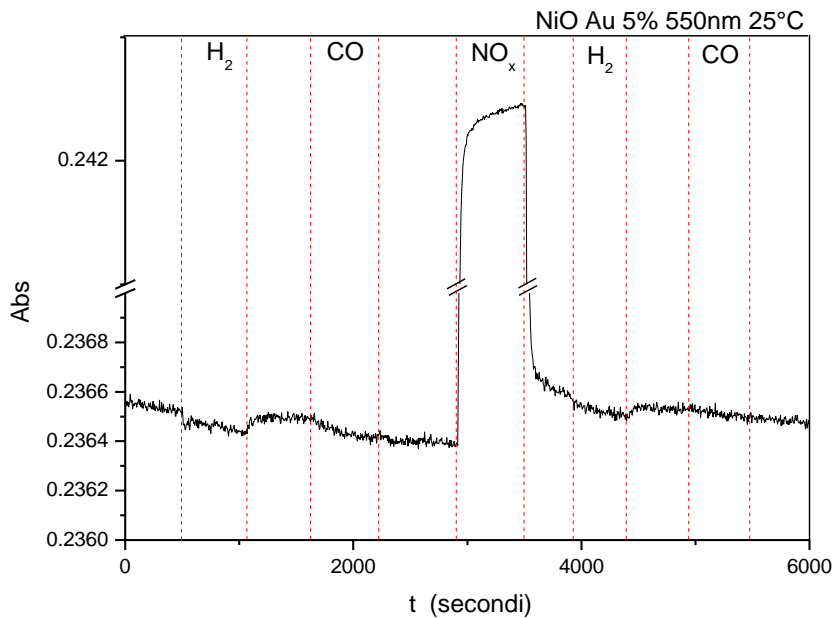
Ragionando allo stesso modo per la lunghezza d'onda di 550 nm, è interessante osservare ciò che accade al variare della temperatura di lavoro utilizzando lo stesso campione. Consideriamo solo i gas riducenti,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , in quanto  $\text{NO}_x$  a tale lunghezza d'onda fornisce un segnale parzialmente fittizio. Abbiamo già visto che per la massima

temperatura che consideriamo, ovvero a  $250^{\circ}\text{C}$ , il campione è in grado di rilevare sia  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ . Ad una temperatura intermedia,  $150^{\circ}\text{C}$ , lo strumento ci restituisce una misura nel tempo rappresentabile come in figura 5.10.



**Figura 5.10** Misura nel tempo del campione NiO/Au a  $150^{\circ}\text{C}$  alla lunghezza d'onda di 550 nm

Come si può osservare a tale temperatura il segnale relativo al gas  $\text{CO}$  è scomparso, mentre resta ancora ben visibile il segnale dovuto all'idrogeno.



**Figura 5.11** Misura nel tempo del campione NiO/Au a  $25^{\circ}\text{C}$  alla lunghezza d'onda di 550 nm

A temperatura ambiente (25°C), il segnale del CO è nuovamente non presente, mentre quello dell'idrogeno è appena percepibile.

Il grafico, rappresentato in figura 5.11, è stato volutamente tagliato per permettere di apprezzare le variazioni di segnale dovuti a H<sub>2</sub>, altrimenti invisibili perché troppo limitate rispetto alla variazione dovuta a NO<sub>x</sub>.

E' ora utile valutare, oltre che qualitativamente, quantitativamente i valori dei tempi di risposta e di recupero del campione NiO/Au.

Campione	$\lambda$ (nm)	t risposta (s)	t recupero (s)	Gas	T (°C)
NiO Au 300°C	400	258 ± 37	248 ± 12	H <sub>2</sub>	250
NiO Au 300°C	400	100 ± 33	156 ± 15	CO	250
NiO Au 300°C	400	41	68	NO <sub>x</sub>	250
NiO Au 300°C	550	107 ± 45	405	H <sub>2</sub>	250
NiO Au 300°C	550	186	371	CO	250
NiO Au 300°C	550	11	50	NO <sub>x</sub>	250
NiO Au 300°C	700	430 ± 50	200	NO <sub>x</sub>	35
NiO Au 300°C	550	298 ± 28	111 ± 11	H <sub>2</sub>	150
NiO Au 300°C	550	23	30	NO <sub>x</sub>	150
NiO Au 300°C	550	368 ± 30	126 ± 25	H <sub>2</sub>	25
NiO Au 300°C	550	50	40	NO <sub>x</sub>	25

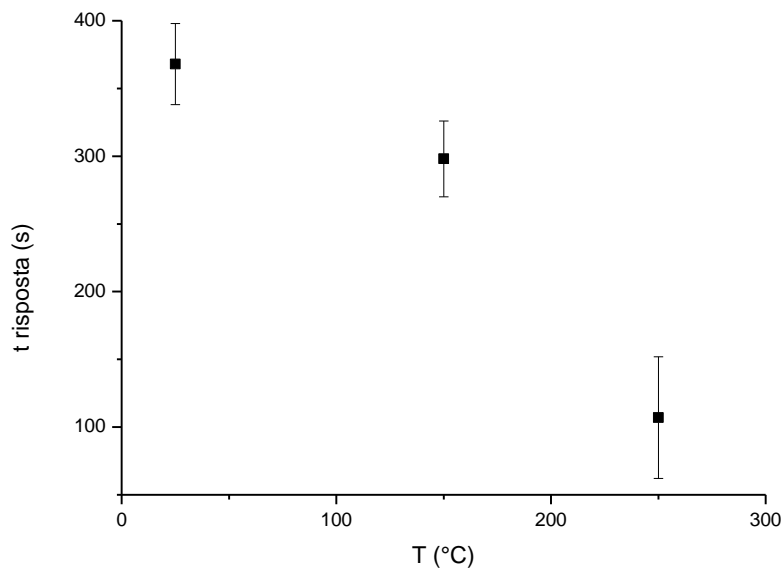
**Tabella 5.2** Tempi di risposta e di recupero del campione NiO/Au al contatto con i gas H<sub>2</sub>, CO e NO<sub>x</sub> a diverse temperature

I valori dei tempi di risposta e recupero nel caso di interazione con NO<sub>x</sub> sono molto brevi (dell'ordine di decine di secondi) nel caso di lunghezze d'onda di 400 e 550 nm a tutte le temperature considerate, mentre si allungano notevolmente nel caso di analisi a lunghezza d'onda di 700 nm. Infatti a tale lunghezza d'onda non vi è assorbimento da parte degli NO<sub>x</sub> e il segnale ottenuto è da attribuirsi esclusivamente all'interazione substrato-gas, interazione con una cinetica non particolarmente veloce visto che la temperatura utilizzata a 700 nm era in questo caso particolarmente bassa (35°C). A tale temperatura il recupero ha una velocità molto bassa e avviene solamente parzialmente.

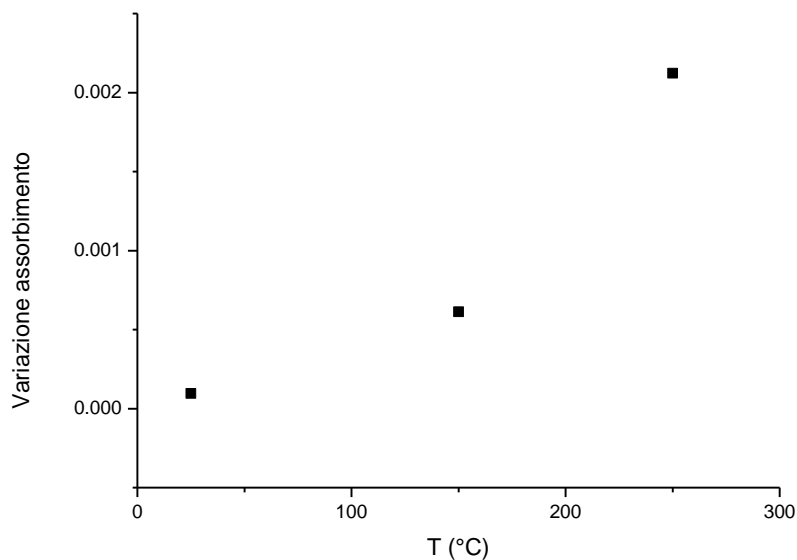
Nel caso di CO si ottiene invece un segnale distinguibile solo a temperature elevate (250°C) a 400 nm e 550 nm, ovverosia nell'intorno del plasmone dell'oro, con dei tempi di recupero di 2-3 minuti.

Nel caso di H<sub>2</sub> è rilevabile una variazione di assorbimento a tutte le lunghezze d'onda e a tutte le temperature. E' evidente l'influenza dell'oro che amplifica la sensibilità del

materiale semiconduttore, agendo anche da catalizzatore per l'interazione con la molecola di idrogeno. E' interessante osservare come varia il tempo di risposta e l'intensità di variazione di assorbimento nel caso di interazione con idrogeno a 550 nm alle diverse temperature considerate (25°C, 150°C, 250°C).



**Figura 5.12** Tempo di risposta in funzione della temperatura, nel caso di  $H_2$  per il campione Ni/Au



**Figura 5.13** Variazione di assorbimento in funzione della temperatura, nel caso di  $H_2$  per il campione Ni/Au

Si ottiene che, come è lecito aspettarsi, all'aumentare della temperatura aumenta la variazione di assorbimento e diminuisce il tempo di risposta. L'andamento non sembra



lineare ma più simile ad una curva esponenziale: all'aumento di temperatura compresa tra 150°C e 250°C corrisponde un notevole aumento di variazione di assorbimento e una notevole diminuzione del tempo di risposta.

## 5.4 Conclusioni

I risultati ottenuti dalle analisi di gas sensing confermano il buon comportamento di NiO come sensore di gas, in particolare quando vengono utilizzati insieme all'ossido nanoparticelle di oro che garantiscono un aumento di sensibilità e selettività. La rilevazione di NO<sub>x</sub> è effettuabile utilizzando lunghezze d'onda maggiori delle lunghezze d'onda caratteristiche del suo assorbimento; in questo lavoro si è utilizzata in particolare  $\lambda = 700 \text{ nm}$  : NO<sub>x</sub> causa una notevole variazione del segnale sia utilizzando NiO che NiO/Au e a tutte le temperature utilizzate nell'analisi.

Per rilevare il CO è invece necessario utilizzare temperature elevate: si ha comunque un segnale molto debole in tutte le configurazioni.

NiO/Au si è rivelato inoltre un ottimo materiale per rilevare H<sub>2</sub>: in particolare segnale e tempo di risposta migliorano all'aumentare della temperatura.

## **BIBLIOGRAFIA**

[1] W. Gopel, K.D. Schierbaum, *Sensors: A comprehensive survey*, Eds. *Publishers Inc.*, New York, 1991, Vol. 2, p.1.