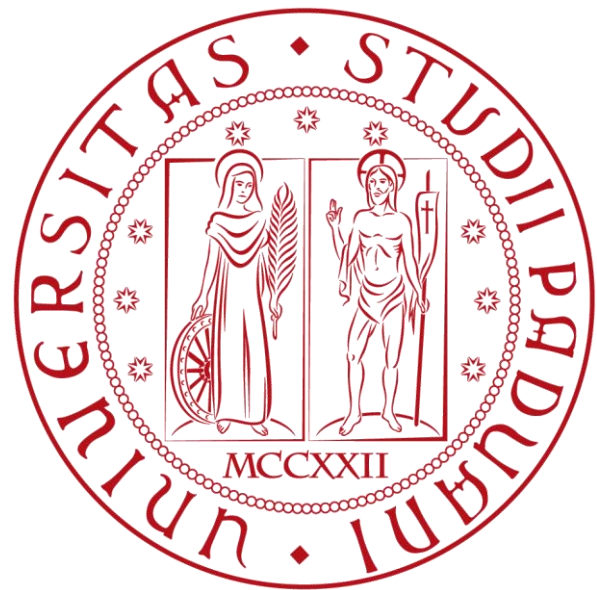


2013

Nicola Guidolin

Dipartimento di  
Ingegneria Industriale

Facoltà di ingegneria dei  
materiali

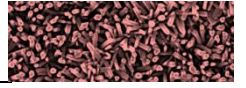


# FILM POROSI DI NANOPARTICELLE E NANORODS DI OSSIDO DI ZINCO PER SENSORI DI GAS

*Relatore:* Prof. Alessandro Martucci

*Correlatore:* Dott. Marco Sturaro







# INDICE

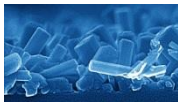
---

1. INTRODUZIONE.....	11
2. SCOPO DELLA TESI.....	13
3. SENSORI DI GAS .....	17
3.1. Introduzione.....	15
3.2. Aspetti generali.....	17
3.3. Dinamica di funzionamento del sensore.....	19
3.4. I sensori ottici.....	20
3.4.1. Modellizzazione di un senso.....	20
3.4.2. Sensori ottici basati su variazioni di assorbanza.....	21
3.4.3. Assorbimento superficiale di ossigeno.....	22
3.4.4. Reazione con il gas adsorbito.....	23



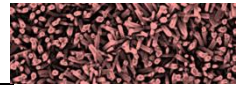


3.4.5.	Sensibilità dei sensori.....	24
3.4.6.	Selettività di un sensore.....	25
3.4.7.	Rilevazione dei gas H <sub>2</sub> , CO e NO <sub>x</sub> .....	25
3.4.8.	Sensori ottici SPR.....	26
3.4.9.	Sensori per VOC.....	27
4.	SINTESI E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	
4.1.	Introduzione.....	31
4.2.	Sintesi di nanoparticelle metalliche.....	32
4.2.1.	Influenza dell'agente riducente.....	33
4.2.2.	Influenza del polimero stabilizzante.....	33
4.2.3.	Altri fattori.....	34
4.3.	Sintesi colloidali di ossidi metallici.....	35
4.3.1.	La sintesi sol gel.....	35
4.3.2.	Sintesi mediante idrolisi forzata.....	38
4.3.3.	Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni.....	39
4.4.	Tecniche di deposizione.....	39
4.4.1.	Il dip coating.....	39
4.4.2.	Spin coating.....	41
4.4.3.	Self Assembly.....	42

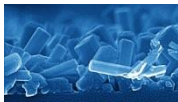


## 5. OSSIDO DI ZINCO

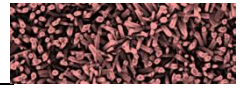
5.1. Introduzione.....	47
5.2. Sintesi .....	47
5.2.1. Aspetti generali.....	47
5.2.2. Sintesi di Nanoparticelle di ZnO.....	47
5.2.3. Sintesi di Nanoparticelle di Oro.....	48
5.2.4. Sintesi di Nanoparticelle di Platino.....	48
5.3. Deposizione mediante Spin Coating.....	49
5.4. Caratterizzazione morfologica dei campioni.....	49
5.4.1. Analisi SEM.....	51
5.4.1.1. ZnO.....	51
5.4.1.2. ZnO Au.....	53
5.4.1.3. ZnO Pt.....	55
5.4.1.4. ZnO Au Pt.....	57
5.4.1.5. Riassunto osservazioni e commenti.....	59
5.4.2. Analisi ellissometriche.....	59
5.4.3. Analisi XRD.....	61
5.4.3.1. ZnO.....	62
5.4.3.2. ZnO Au.....	64



5.4.3.3.	ZnO Pt.....	66
5.4.3.4.	ZnO Au Pt.....	68
5.4.4.	Riassunto osservazioni e commenti.....	70
5.5.	Caratterizzazione ottica dei campioni.....	71
5.6.	Gas sensing.....	72
5.6.1.	Misure di OAC.....	73
5.6.1.1.	Gas su campione ZnO.....	74
5.6.1.2.	Gas su campione ZnO Au.....	74
5.6.1.3.	Gas su campione ZnO Pt.....	75
5.6.1.4.	Gas su campione ZnO Au Pt.....	76
5.6.2.	Misure di STEP.....	76
5.6.2.1.	Gas su campione ZnO.....	76
5.6.2.2.	Gas su campione ZnO Au.....	77
5.6.2.3.	Gas su campione ZnO Pt.....	78
5.6.2.4.	Gas su campione ZnO Au Pt.....	79
6.	OSSIDO DI ZINCO CON NANORODS.....	
6.1.	Introduzione.....	83
6.2.	Formazione dei Nanorods.....	83
6.2.1.	Sintesi.....	84



6.2.2. Parametri che influenzano la sintesi.....	85
6.3. Caratterizzazione morfologica dei campioni.....	87
6.3.1. Analisi SEM.....	87
6.3.1.1. ZnO NR.....	88
6.3.1.2. ZnO Au NR.....	90
6.3.1.3. ZnO Pt NR.....	92
6.3.1.4. ZnO Au Pt NR.....	93
6.3.1.5. Riassunto e commenti.....	95
6.4. Caratterizzazione ottica dei campioni.....	95
6.4.1. Aria.....	95
6.4.2. Idrogeno.....	95
6.4.3. CO.....	96
6.4.4. NO <sub>x</sub> .....	97
6.5. Gas sensing sui campioni con Nanorods.....	98
6.5.1. Gas su campione ZnO NR.....	98
6.5.2. Gas su campione ZnO Au NR.....	98
6.5.3. Gas su campione ZnO Pt NR.....	99
6.5.4. Gas su campione ZnO Au Pt NR.....	101
7. CONCLUSIONI.....	107



7.1. L'effetto dell'oro.....	108
7.2. Effetto del platino.....	108
7.3. Effetto dei NR.....	109
7.4. Effetti combinati e sinergici.....	110
7.5. Proposte per studi futuri.....	111
7.6. Considerazioni conclusive.....	113
8. Bibliografia e fonti.....	115
9. Ringraziamenti.....	120





# INTRODUZIONE

---

**L**o sviluppo tecnologico e industriale hanno portato a diversi benefici a livello sociale ed economico dell'umanità, ma ha anche portato con sé un'enorme ombra: l'inquinamento ambientale.

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

Questo complesso meccanismo di mancanza di rispetto verso l'ambiente e d'incoscienza verso i danni che si stanno provocando sembra essere e rimanere poco sentito in paragone alla sua entità e gravità. Tuttavia sono in atto alcuni tentativi di limitare il fenomeno e cercare di dare alle generazioni future un sistema di lavoro e produzione di energia sempre più ecosostenibile e meno distruttivo. Alla base del processo di miglioramento stanno i protocolli ambientali che diversi stati hanno accettato di firmare (un esempio è Kyoto), ma sembrano essere inefficaci fintanto che alcune potenze economiche e industriali non accettano questi accordi internazionali e inseriscono nella loro filosofia di lavoro non solo il

guadagno o la produzione ma anche il rispetto ambientale.

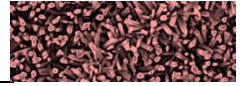
Affinché la situazione a livello mondiale migliori, serve un adeguato e costante monitoraggio dei vari agenti inquinanti: CO, NO, H<sub>2</sub>, CFC. Oggi, questo controllo è affidato a stazioni di monitoraggio a UV o IR, sistemi atti ad analizzare la composizione chimica dell'aria, purtroppo allo stato attuale risultano essere molto ingombranti nonché dispendiosi anche a livello energetico.

Una buona alternativa potrebbe essere proprio l'utilizzo di sensori a base di ossidi metallici sotto forma di nanoparticelle, che garantiscono dimensioni inferiori, minori consumi energetici che ne potrebbero facilitare la diffusione capillare nel territorio. Se collegati anche a sistemi di tipo elettronico, si possono realizzare anche dei piccoli circuiti e dispositivi in grado di essere collegati a sistemi d'allarme per i gas più pericolosi per la salute umana.

Gli sviluppi in merito sono orientati a migliorare la selettività sensoriale, all'allungamento della vita degli stessi sensori, ma anche al riconoscimento della singola specie gassosa. Risulta infatti importante poter identificare il tipo di gas presente oltre che la concentrazione ed avere un solo sensore in grado di identificare più gas diversi con una buona affidabilità.







# SCOPO DELLA TESI

---

L'obiettivo di questa tesi è quello di realizzare dei sensori che sfruttino il fenomeno della risonanza plasmonica superficiale localizzata (L-SPR). Sono strutture in grado di concentrare il campo elettromagnetico localmente e di interagire con l'ambiente esterno, fornendo una variazione di segnale. A tal proposito si utilizzerà ossido di zinco sotto forma di rivestimento superficiale di nanoparticelle. Per perfezionare il segnale e la risposta ai vari gas si utilizzeranno anche oro e platino sempre sotto forma di nanoparticelle e si proverà a far crescere dei nanorods sui campioni per investigare il miglioramento nella quantità di superficie specifica a disposizione. In questa tesi saranno riportate le sintesi utilizzate per produrre i film di nanoparticelle di ossido di zinco, le nanoparticelle di oro e di platino. In seguito si sfrutteranno i campioni prodotti per le misure di gas

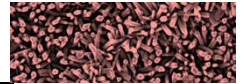
sensing e in particolare sarà fatta una distinzione tra i campioni con sole nanoparticelle sferiche ed i campioni in cui sono stati fatti crescere dei nanorods di ossido di zinco.

Si è scelto di utilizzare oro e platino in quanto l'oro possiede un picco plasmonico proprio all'interno della radiazione visibile (il campione è leggermente rosa), mentre il platino ha un'elevata capacità catalitica nei confronti soprattutto delle molecole con legami tra idrogeni.

Si è scelto di strutturare la tesi nel seguente modo:

- Studio della sintesi dei materiali con cui costituire il campione;
- Caratterizzazione dei prodotti delle sintesi fatte;
- Studio funzionale dei campioni e proposte per futuri studi più approfonditi.





# SENSORI DI GAS

---

3.1. Introduzione.....	17
3.2. Aspetti generali.....	17
3.3. Dinamica di funzionamento del sensore.....	19
3.4. I sensori ottici.....	20
3.4.1. Modellizzazione di un sensore.....	20
3.4.2. Sensori ottici basati su variazioni di assorbanza.....	21
3.4.3. Assorbimento superficiale di ossigeno.....	22
3.4.4. Reazione con il gas adsorbito.....	23
3.4.5. Sensibilità dei sensori.....	24
3.4.6. Selettività di un sensore.....	25
3.4.7. Rilevazione dei gas H <sub>2</sub> , CO e NO <sub>x</sub> .....	25
3.4.8. Sensori per VOC.....	26





### 3. SENSORI DI GAS

#### 3.1. Introduzione

Lo sviluppo tecnologico e industriale hanno comportato diversi e seri problemi ambientali, a causa del loro rilascio in atmosfera di molti agenti chimici inquinanti, come possono essere ad esempio  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}_2$ , VOC (composti organici volatili) fluorocarburi; ma anche lo stile di vita dell'uomo contribuisce ad aggravare la situazione.

Il corpo umano è in grado di riconoscere diversi odori complessi e gas ma non tutti e soprattutto non è in grado di identificarne la concentrazione. Al fine di prevenire e minimizzare gli effetti dell'inquinamento è necessario ricorrere a sistemi che siano in grado di percepire in maniera precisa sia la presenza, sia la quantità di agente inquinante, in tal modo è possibile evitare il contatto con ambienti che potrebbero risultare nocivi a lungo o breve termine.

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

#### 3.2. Aspetti generali

Un sensore è un dispositivo "multistrato" in cui in genere si identificano un substrato con funzione

prettamente di sostegno, uno o più strati superficiali attivi che a contatto col gas subiscono un cambiamento del valore di una proprietà fisica (ad esempio resistività o assorbimento ottico) permettendo la sua identificazione.

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

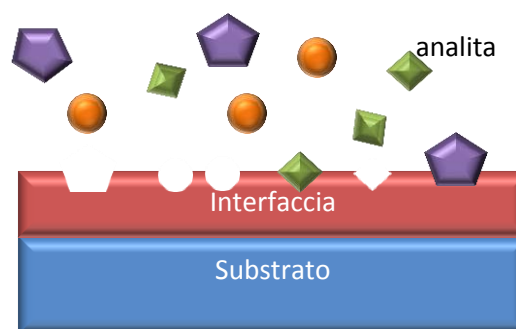


Figura 1: Schema di un sensore.

I primi sensori sviluppati, secondo questo modello (Figura 1), sono stati quelli di tipo resistivo. Sono sistemi che registrano una variazione di conducibilità elettrica quando l'analita entra a contatto con la superficie del sensore. I primissimi ad essere sviluppati sono stati quelli a base di ossidi di metalli ( $\text{ZnO}$  e  $\text{SnO}_2$ ) e su questa base sono nati tutti i successivi sviluppi, al fine di migliorare le performance di tali strumenti. Sono stati studiati altri ossidi di metalli per vedere se garantivano migliori risultati e sono stati oggetto di particolari attenzioni sistemi binari con metalli nobili (oro e platino soprattutto) e ossidi non stechiometrici.

Lo sviluppo non ha solo riguardato la composizione chimica del sensore, ma si è anche cercato di miniaturizzare il sistema e in tal senso lo sviluppo delle nanotecnologie si sono dimostrate ancora una volta la via maestra.



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

- ✓ Presenza di uno strato sensibile in grado di interagire con l'ambiente;
- ✓ Strato reattivo in grado di variare una o più proprietà chimico-fisiche;
- ✓ Tempi di risposta il più immediati possibile;
- ✓ Dimensioni ridotte;
- ✓ Costi (energetici ed economici) contenuti nella realizzazione e nel funzionamento.

I sensori devono, però, possedere anche altre caratteristiche:

- ✓ Essere selettivi (riconoscere una specie all'interno di una miscela);
- ✓ Garantire la riproducibilità di una misura nel tempo;
- ✓ Buone caratteristiche meccaniche.

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

Assorbimento:  $A_{gas} + B_{sup} \rightarrow AB_{sup}$

Acido - Base:  $HA + KOH \rightarrow H_2O + K^+ + A^-$

Precipitazione:  $Ag_{acq}^+ + NaCl_{acq} \rightarrow AgCl_2 + Na_{acq}^+$

Scambio ionico:  $H_{acq}^+ + Na_{acq}^+ \leftrightarrow H_{acq}^+ + Na_{acq}^+$

Ossidoriduzione:  $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$

Sulla base di queste interazioni possiamo suddividere le varie tipologie di sensori oggi esistenti:

- **Sensori Piezoelettrici:** applicando un potenziale elettrico ad un cristallo piezoelettrico, si genera un'onda acustica. Il cristallo che solitamente è di

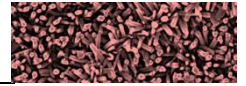
quarzo, è rivestito di un film sensibile al gas da rivelare. L'assorbimento superficiale del gas comporta un aumento della massa che porta ad una diminuzione della frequenza di risonanza. Variazione è rilevabile con un'apposita strumentazione;

- **Polimeri conduttori:** alcuni polimeri sono in grado di condurre l'elettricità e l'adsorbimento di gas può causare una variazione della resistività. In questo caso la strumentazione necessaria è molto più semplice ma questi sistemi sono molto sensibili all'umidità e alle variazioni di temperatura [2];

- **Sensori calorimetrici:** il gas combustibile viene ossidato su un catalizzatore dotato di termometro, con un altro termometro si misura quanto tale ossidazione faccia variare la temperatura, conoscendo i calori specifici si risale al calore prodotto e di conseguenza la quantità di gas presente;

- **Sensori elettrochimici:** sono quei dispositivi che consentono di effettuare misure di conduttività, differenza di potenziale e/o amperometriche. Lo strumento completo è composto di due elettrodi e l'elettrolita; in genere si preferisce l'elettrolita solido perché più resistente alle alte temperature di un elettrolita liquido. I sensori amperometrici consentono di determinare la concentrazione dell'analita ricorrendo alla legge di Faraday e alla legge del trasporto di massa, quelli potenziometrici lavorano con la legge di Nernst all'equilibrio [1];

- **Sensori ottici:** si basano sulla variazione di proprietà ottiche come assorbimento o emissione. I primi sviluppati sono quelli con le fibre ottiche con le quali sono possibili due configurazioni: i sensori intrinseci nel caso in cui tutta la lunghezza della fibra sia rivestita dal film sensibile; sensori estrinseci se la superficie attiva è posta sull'estremità della fibra. Si possono fare misure dirette (variazione di assorbimento



o trasmittanza) o indirette (variano le proprietà ottiche). Sono di dimensioni relativamente piccole, economici e insensibili alle interferenze elettroniche. In questa sede si vogliono sintetizzare e caratterizzare sensori ottici a base di ossido di zinco con metalli nobili. Saranno depositate dei film sottili su quarzo e si vedranno variazioni di assorbanza, quando il gas viene adsorbito sulla superficie del sensore.

### 3.3. Dinamica di funzionamento del sensore

Il meccanismo di rilevamento del gas da parte del sensore viene ben descritto con due eventi principali: la risposta, che si verifica con il passaggio da aria a gas e recupero cioè il processo inverso. Gli eventi principali sono due, ma la descrizione completa del fenomeno prevede tre processi ben distinguibili:

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

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

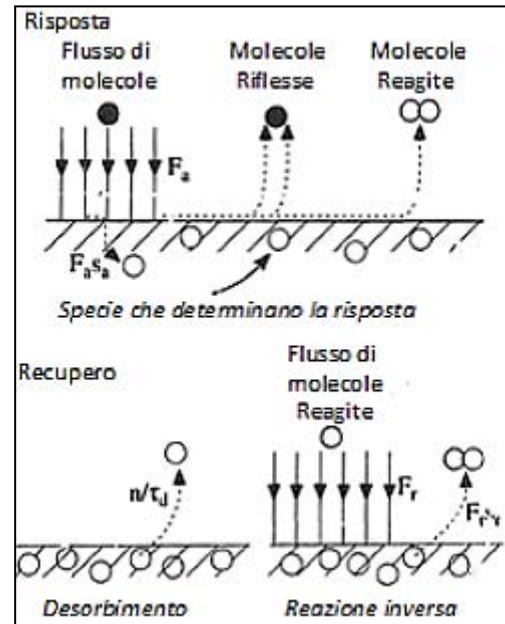


Figura 2: Schema dinamico di un sensore.

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

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

Dove  $\theta'$  è il rapporto di occupazione dei siti attivi per la reazione di rilevamento del gas,  $\tau_f$  e  $\tau_r$  sono costanti temporali che descrivono le reazioni di adsorbimento e deadsorbimento nel meccanismo di rilevamento. La risposta dinamica del processo inverso è così descritta:

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

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

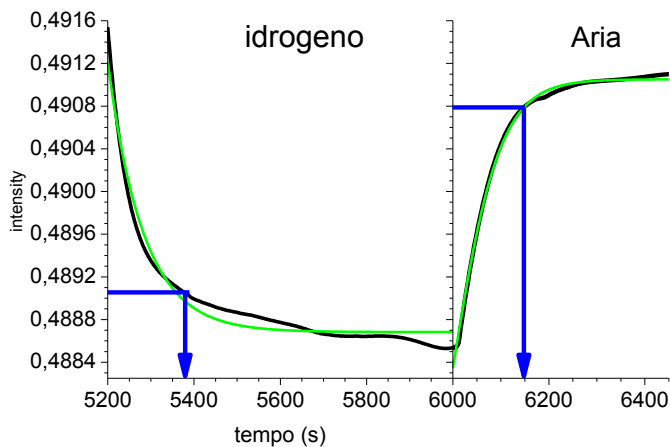


$$\left(\frac{d\theta'}{dt}\right)_0 = \frac{1}{\tau_f}$$

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

Per i processi del primo ordine, il recupero è più veloce della risposta. In termini di sensibilità, una risposta rapida richiede che  $\tau_r$  sia più grande di  $\tau_f$ , e ciò implica che elevate sensibilità comportino riprese più lente [3].

Si arriva a stesse conclusioni se le cinetiche che descrivono le fasi di adsorbimento e deadsorbimento fossero del secondo ordine. Un esempio pratico è riportato nell'immagine sottostante.



**Figura 3: Esempio di Risposta (DX) e recupero (SX) di un film sol-gel di quarzo contenente nanoparticelle di ZnO esposte a H<sub>2</sub>. Sono indicati gli intervalli di tempo per il raggiungimento del 90% del livello di saturazione.**

Il fenomeno si presenta in forma molto complessa e ogni sua fase andrebbe analizzata nel dettaglio ma il più delle volte in letteratura non si trovano trattazioni univoche. Ogni struttura del materiale ha un meccanismo di reazione proprio, anche la microstruttura e la natura morfologica influenzano i processi. Inoltre combinando caratteristiche appartenenti a sfere diverse non è detto gli effetti si sommino.

Tutto ciò contribuisce a rendere molto complessa un'analisi comparativa.

Occorre perciò fornire assunzioni indirette nei meccanismi di rilevamento.

### 3.4. I sensori ottici

#### 3.4.1. Modellizzazione di un sensore

I sensori ottici si compongono di uno strato attivo depositato su un supporto o substrato. I substrati usati in genere sono quarzo, silicio, ma anche polimeri. Questi ultimi sono stati abbandonati in quanto poco stabili termicamente. Una dilatazione eccessiva del substrato potrebbe causare l'interazione del reticolo con i drogati oppure la presenza di iniziatori di catena, solventi, monomeri e altre impurezze in grado di interagire disturbando il segnale e, infine, sono possibili anche reazioni con l'ambiente [4-5]). I vetri sono molto più stabili termicamente e chimicamente, ma la caratteristica fondamentale è che risultano otticamente trasparenti nel campo del visibile e del vicino-IR.

A questo proposito saranno utilizzati substrati di quarzo per tutte le misure ottiche mentre i substrati di silicio sono stati utilizzati per la caratterizzazione morfologica mediante diffrattometria X.

Sul substrato scelto viene depositato un film di nanoparticelle di ossido di zinco e, quando previsto, metallo nobile che formano un film poroso (ben visibile nelle foto SEM), la cui superficie specifica elevata garantisce un'amplificazione del segnale nella rilevazione del gas.



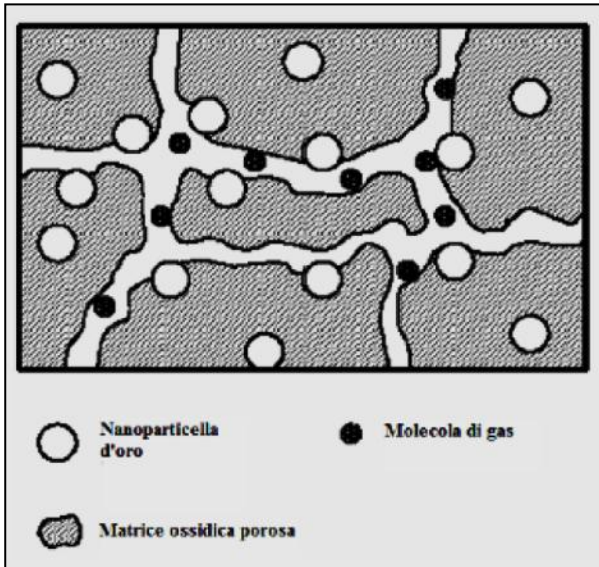
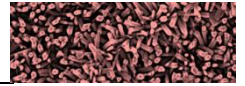


Figura 4: modellizzazione di un sensore.

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

Un secondo aspetto importante è lo spessore, infatti per spessori maggiori gli elementi sensibili sono più numerosi ma c'è un ritardo nella penetrazione del gas e si rischia di compromettere il dispositivo. Serve, quindi, trovare una giusta via di mezzo che consenta di massimizzare i due aspetti (riassunti in Figura 5).

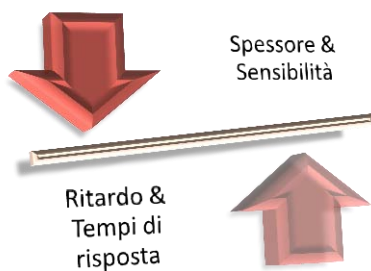


Figura 5: schema riassuntivo delle caratteristiche di un sensore.

I primi sensori ottici sono stati utilizzati nella determinazione di gas esplosivi come ad esempio  $H_2$ ,

$CH_4$ , in impianti energetici e nello sviluppo di sistemi di rilevazione remoti.

Erano idonei in quanto garantivano buone proprietà di rilevazione multi gas, resistenza elettromagnetica e al fuoco.

### 3.4.2. Sensori ottici basati su variazioni di assorbanza

I sensori ottici possono essere classificati essenzialmente in tre tipi come riassunto in Figura 6:

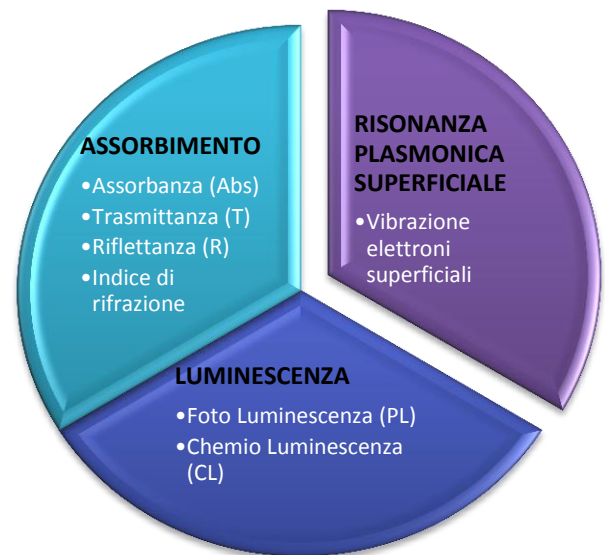


Figura 6: Schema riassuntivo delle principali tipologie di risposte possibili per un sensore.

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

I sensori che sfruttano il principio dell'assorbanza funzionano in trasmittanza o in riflettanza. Il meccanismo è relativamente semplice: a monte abbiamo una fonte di luce a lunghezza d'onda prefissata



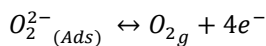
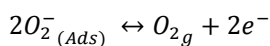
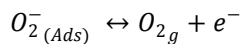
che emette una radiazione che passa attraverso il sensore e a valle viene posizionato un rilevatore. Se è presente una variazione di segnale significa che un gas si è depositato sullo strato attivo.

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

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

### 3.4.3. Assorbimento superficiale di ossigeno

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



Si ha quindi un acquisto di elettroni da parte dell'ossigeno dalla banda di conduzione. Si forma una carica superficiale che ne induce un'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].

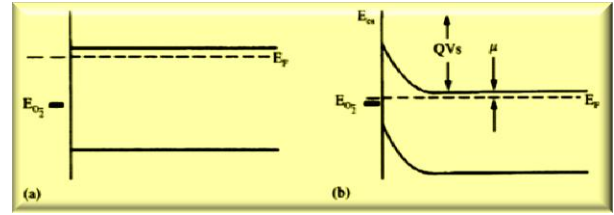


Figura 7: Piegamento delle bande energetiche causate dall'assorbimento di ossigeno.

Superato un determinato valore di soglia di adsorbimento di ossigeno, il livello energetico dello strato superficiale è pari al livello di Fermi, si forma uno strato chiamato "depletion layer". Questo layer (nella figura successiva) induce una barriera energetica (eV) tra le particelle detta barriera di Schottky.

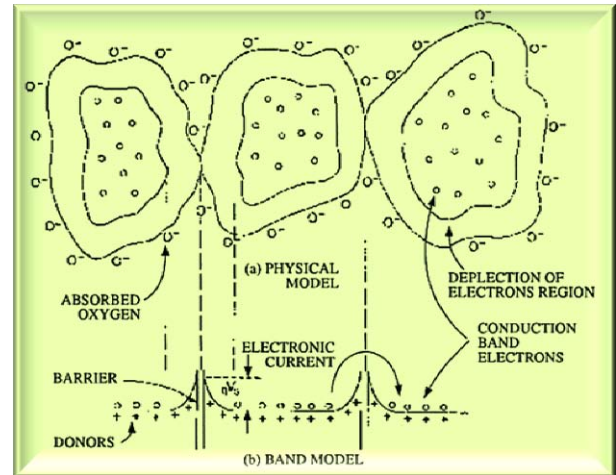


Figura 8: sopra struttura policristallina della superficie del sensore, sotto modello delle bande corrispondente alla struttura sovrastante

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

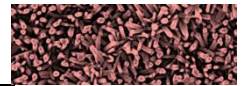
$$G = G_0 \exp\left(-\frac{eV_s}{k_b T}\right)$$

Dove:  $G_0$  è la conduttanza massiva,

$V_s$  è il potenziale superficiale,

$k_b$  è la costante di Boltzmann.

Serve una distinzione tra i semiconduttori di tipo n e p. Nei primi, ad esempio  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $ZnO$ , la molecola di ossigeno cattura alcuni elettroni dell'ossido variando



il numero di portatori di carica in banda di conduzione sviluppando barriere di potenziale con aumento della resistenza del materiale. Nei secondi, un caso è NiO, dove abbiamo il fenomeno di conduzione grazie alla presenza di lacune, verificiamo un aumento di conduttanza.

### 3.4.4. Reazione con il gas adsorbito

Consideriamo un semiconduttore di tipo n, dove gli ioni caricati negativamente hanno la possibilità di muoversi come nel caso dello ZnO. La resistenza del dispositivo è alta e se nell'ambiente da analizzare viene introdotto un gas riducente (CO o H<sub>2</sub>) questo viene adsorbito e reagisce causando un abbassamento delle barriere di potenziale presenti e dando, come prodotti di reazione, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. In questo modo si consuma l'ossigeno sul sensore.

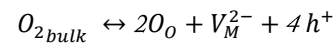
Durante l'ossidazione del gas sia ha una diminuzione della densità di carica dell'ossido nel substrato che si riflette in una diminuzione dell'assorbimento del film.



Figura 9: Schematizzazione dell'equilibrio dinamico di un sensore.

Si viene a instaurare un equilibrio dinamico tra la velocità di deadsorbimento di ossigeno (causato dalla reazione con il gas riducente) e la velocità di adsorbimento dell'ossigeno dell'aria. Questo equilibrio

ne genera un altro tra gas riducente entrante e prodotto ossidato uscente. Valutando nello specifico il processo:

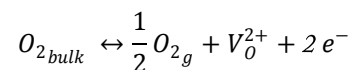


Dove:

$h^+$  è una lacuna elettronica,

$O_O$  è un atomo di ossigeno nella sua posizione reticolare, come prevede la notazione di Kröger-Vink.

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



Sono due processi opposti termodinamicamente, visto che si verificano a temperature diverse. Il fenomeno a bassa temperatura è caratterizzato da una diminuzione di entalpia e di entropia del sistema, mentre quello ad alta temperatura porta alla formazione di vacanze reticolari che hanno come conseguenza l'aumento di entalpia ed entropia. Ovviamente dal punto di vista termodinamico, la reazione di assorbimento dell'ossigeno è favorita a basse temperature, mentre il rilascio di ossigeno avviene a temperature alte. Così viene rispettata la legge di Gibbs:  $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$ . Nella seconda fase abbiamo la reazione chimica e questo causa uno sbilanciamento della densità di carica del sistema. Questo fenomeno è rilevabile perché si verifica una variazione delle proprietà elettriche e ottiche del sensore. Si vengono a formare specie intermedie.

La variazione della trasmittanza è dovuta alla diminuzione di cariche positive associate alla vacanza dell'ossido, ma ciò porterebbe alla creazione di difetti reticolari di punto che inciderebbe negativamente sulla



sensibilità del dispositivo, poiché questa variazione non è provocata dalla presenza del gas. Queste brevi considerazioni mostrano come sia importante la temperatura di utilizzo del sensore nell'efficacia dello stesso. E', quindi, molto importante determinare a priori le condizioni migliori di uso del dispositivo.

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

I semiconduttori di tipo p non saranno oggetto di questa tesi in quanto si partirà sempre da una struttura base di ZnO.

### 3.4.5. Sensibilità dei sensori

Per sensibilità di un sensore si intende la minima concentrazione di gas in grado di provocare un'alterazione che può essere rilevata dal segnale in uscita.

Se la concentrazione del gas da rilevare fosse minore della sensibilità, la variazione della proprietà sarebbe troppo piccola e andrebbe a confondersi con il rumore di fondo del dispositivo.

Elevate sensibilità sono essenziali per rilevare la presenza di gas nocivi nell'atmosfera, al fine di prevenire situazioni critiche per la salute. Molto semplicemente per aumentare la sensibilità di questi

strumenti è sufficiente promuovere la formazione di porosità a bordo grano anche diminuendo la dimensione dei grani stessi, in quanto aumenta la superficie specifica sfruttabile. Per i sensori che si basano su ossidi metallici, l'aspetto fondamentale che ci consente di percepire la presenza di un analita è la variazione di resistenza:

$$R_S = kC_s^{-\alpha}$$

Dove:  $C_s$  è la concentrazione del gas da monitorare,

$K$  è il coefficiente di sensibilità,

$\alpha$  è un parametro esponenziale tra 0 e 1 che è ancora oggetto di studio, ma sembra dipendere da temperatura, tipo gas, stechiometria [8], ma anche da dimensione dei grani, porosità, morfologia [9].

In questa sede si considera per semplicità la resistività come una variabile:

$$S_G = \frac{R_A}{R_S}$$

Dove:  $R_A$  è la resistenza del sensore in aria,

$R_S$  la resistenza in presenza del gas.

Questo rapporto vale per i semiconduttori di tipo n, mentre per quelli di tipo p vale l'inverso.

Si riassume nel seguente schema ciò di cui si necessita per incrementare la sensibilità:

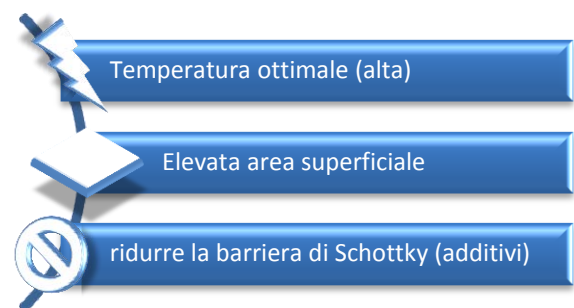
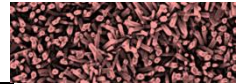


Figura 10: schematizzazione delle principali situazioni in grado di aumentare la sensibilità.



### 3.4.6. Selettività di un sensore

Per selettività si intende la capacità di dare risposte diverse e distinguibili al variare del tipo di gas. È intuitivo però che non è importante solamente l'individuazione del singolo gas ma anche la sua distinzione da una miscela e cosa ancora più ambiziosa la determinazione della concentrazione del gas in relazione alla risposta che si ottiene. La selettività è intesa in questo lavoro solamente come la distinzione di segnale tra un gas e l'altro.

Nel momento in cui si fanno delle misure di sensing si sceglie una lunghezza d'onda con un band width o larghezza di banda, una volta decisa questa si vorrebbe che ogni gas avesse una risposta individuabile ma le due risposte ottenibili sono solamente un incremento o una diminuzione di assorbimento causate da quanto detto sopra.

Per la distinzione di vari gas si potrebbe intervenire sulla lunghezza d'onda però è importante che ogni gas dia una risposta univoca.

La selettività in una miscela si ottiene quando le molecole che hanno un comportamento chimico-fisico simile entrano in competizione negli stessi siti localizzati che si trovano sulla superficie del semiconduttore [10].

Per ottenere elevata selettività, si può:

- ❖ **Agire sulla temperatura di lavoro:** è possibile che questa caratteristica cresca con l'aumentare della temperatura, purché non si vengano a verificare delle modifiche strutturali nel film (inferiore porosità, crescita della grana cristallina, ecc.), oppure la variazione termica può sensibilizzare lo strumento ad un gas piuttosto che ad un altro;

- ❖ **Costruire i "nasi elettronici":** sono sensori multistrato che permettono di distinguere un singolo gas all'interno di una miscela. L'idea è quella di combinare i segnali provenienti da diversi sensori. Sono apparecchiature molto costose;

- ❖ **Incorporare in uno stesso layer più catalizzatori:** tali catalizzatori, in opportune concentrazioni, sono in grado di convertire selettivamente i gas interferenti limitando o eliminando del tutto la loro competizione sulla superficie sensibile. È stato riscontrato che l' Au come drogante conferisce maggiore efficienza nella rilevazione di CO e H<sub>2</sub> [11-12]. Sembra che si venga ad instaurare una sinergia che porta all'individuazione di una lunghezza d'onda in cui risulta massimizzata l'interazione tra strato sensibile e CO rispetto all'H<sub>2</sub>, e una seconda lunghezza d'onda in cui avviene l'esatto opposto, quindi posso rilevare selettivamente uno dei due gas operando con una radiazione opportuna.

- ❖ **Introduzione di un filtro:** tra l'atmosfera e il sensore così da compiere una prima selezione. Ciò può avvenire sia fisicamente (con una membrana porosa), sia chimicamente (usando una miscela gassosa che va a reagire con una determinata sostanza così da sequestrarla).

### 3.4.7. Rilevazione dei gas H<sub>2</sub>, CO e NO<sub>x</sub>

Per questo lavoro di tesi, le prove funzionali sono state compiute con H<sub>2</sub>, CO e NO<sub>x</sub> con un flusso di gas impostato a 0,4 litri al minuto.

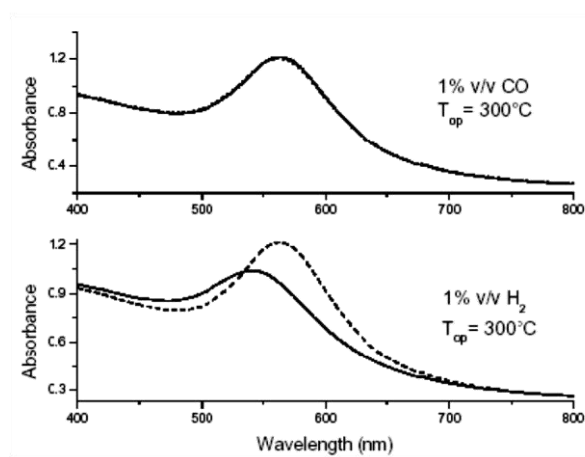




Idrogeno e monossido di carbonio sono entrambe gas pericolosi ed entrambe sono gas riducenti, danno come prodotti di reazione acqua e anidride carbonica.

Gli NOX invece sono un gas ossidante dalla particolarità di avere un forte assorbimento nel visibile (come si vedrà in seguito). Questo assorbimento rischia di contaminare le prove in quanto è il gas che nella concentrazione di 1000 ppm genera l'assorbimento quando presente, non è il campione che interagisce e lo rileva. Questo è stato uno stimolo a trovare un metodo diverso per l'identificazione di questo gas.

In genere i gas CO e H<sub>2</sub> mostrano una generale variazione dell'assorbimento ottico in tutta la regione dello spettro visibile, con un minimo e un massimo nella regione in cui si ha la risonanza plasmonica dell'oro (550-600 nm). Questo comportamento è il principio di base per la selettività e sensibilità dei sensori nano strutturati realizzati per la stesura di questa tesi.



**Figura 11: Spettri di assorbimento UV-Visibile a 300° in aria (linea tratteggiata) e dopo l'esposizione ai gas indicati in legenda (linee continue)**

I campioni che sono soggetti ad atmosfera di aria e H<sub>2</sub>, presentano un massimo della variazione di assorbimento ottico a lunghezze diverse rispetto al CO, ma sempre all'interno della regione di risonanza

plasmonica dell'oro. Inoltre l'idrogeno provoca uno spostamento della posizione del plasmone dell'oro.

Questo porta a pensare che siano diversi i meccanismi di reazione: se il CO interagisce solo superficialmente con il sensore, l'idrogeno reagisce negli strati più interni. Il modello proposto nei paragrafi precedenti si adatta bene per il caso del monossido di carbonio, mentre per il caso dell'idrogeno esistono modelli alternativi che descrivono la scissione della molecola di H<sub>2</sub> in due ioni di H, che penetrano agevolmente nel film e formando complessi come idruri metallici. Le ipotesi sono confermate dallo spostamento del picco plasmonico, infatti, la lunghezza d'onda del picco dipende dalle proprietà ottiche ed elettriche del mezzo.

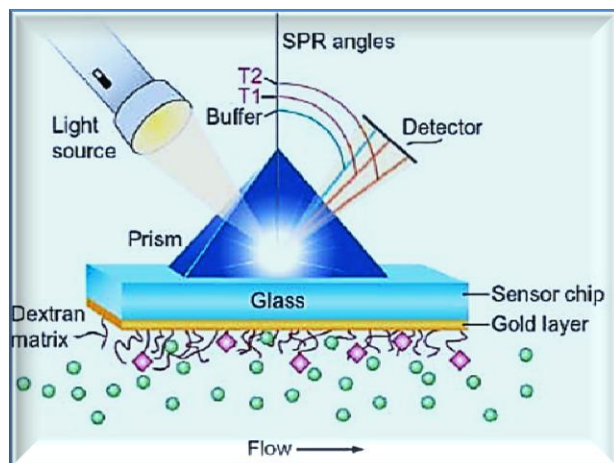
### 3.4.8. Sensori ottici SPR

La sigla SPR sta per Surface Plasmon Resonance o risonanza plasmonica superficiale ed è un fenomeno che avviene quando un'onda elettromagnetica interagisce con la superficie del film metallico in condizioni di riflessione totale interna trasferendo l'energia agli atomi superficiali. La rappresentazione schematica più utilizzata per la geometria SPR è quella elaborata da Kretschmann.

E' costituita da un film metallico a contatto con un prisma di vetro. L'onda incidente passa attraverso il prisma e subisce una riflessione totale quando la radiazione arriva all'interfaccia tra il prisma e lo strato di metallo, originando un'onda evanescente che va ad attenuarsi esponenzialmente nella direzione perpendicolare all'interfaccia metallo-vetro e, se lo strato metallico è sufficientemente sottile, l'onda non è completamente nulla quando raggiunge l'interfaccia



metallo-aria ed è in grado di interagire con gli elettroni della shell più esterna eccitando il plasmone superficiale [13]. I metalli generalmente usati che supportano i plasmoni superficiali sono i metalli nobili.



**Figura 12: Configurazione Kretschmann con accoppiamento prisma. Variazione dell'intensità di luce rilevata in presenza di molecole di gas (sfere verdi) che interagiscono con siti attivi (rosa).**

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

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

Dove:

$\lambda_i$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,

$\vartheta_t$  è l'angolo di incidenza,

$n_i$  e  $n_t$  sono gli indici di rifrazione nei due mezzi. Se cambia l'indice di rifrazione del materiale a causa della presenza del gas, anche l'intensità dell'onda evanescente varia nelle sue proprietà di radiazione riflessa, intensità e polarizzazione. Va' ricordato che l'indice di rifrazione è termosensibile.

La risonanza plasmonica viene sfruttata nel campo della sensoristica poiché essa dipende molto dalle caratteristiche dell'interfaccia e sono, quindi, molto

sensibili alla presenza sulla superficie delle molecole. La variazione dell'indice di rifrazione viene, infatti, rilevata mediante lo spostamento della curva di risonanza.

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

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

### 3.4.9. Sensori per VOC

VOC è l'acronimo di Composti Organici Volatili.

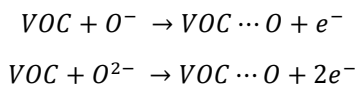
Sono quei composti chimici che possiedono il punto di ebollizione che varia tra i 50°C e i 250°C. Infatti, il termine volatile indica la capacità di tali sostanze di evaporare facilmente a temperatura ambiente.

All'interno di questa grande famiglia ritroviamo alcoli (etanolo, propanolo...), esteri, aldeidi, chetoni (acetone), idrocarburi alifatici (n-esano e derivati) e aromatici (benzene e toluene sono i più conosciuti) e gli idrocarburi alogenati (cloroformio...). Sono composti abbastanza caratterizzati da un forte odore anche a basse concentrazioni.

Le fonti di questi composti sono molteplici, in quanto presenti nelle emissioni industriali e automobilistiche ma anche in molti prodotti di largo consumo (come pitture, vernici, adesivi). Per rilevare tutti i vari VOC e determinarne anche le quantità servono sensori



sofisticati. Si ricorre, soprattutto, a sensori a base di ossidi di metalli drogati con diversi metalli nobili o meno nobili, in maniera tale da influire soprattutto sulla cristallizzazione e crescita delle nanoparticelle. La reazione tra VOC e superficie del sensore avviene in maniera del tutto simile a quanto descritto per CO e H<sub>2</sub> e dipende dalla quantità di ioni di ossigeno che sono presenti sulla superficie. Questo perché i VOC reagiscono proprio con gli ioni presenti in superficie e liberano elettroni che vanno ad occupare i livelli liberi nella banda di conduzione, così facendo nei semiconduttori di tipo n aumenta la conducibilità, mentre in quelli di tipo p diminuisce. A livello rappresentativo avviene:



L'aumento di temperatura di lavoro aumenta la sensibilità in quanto viene raggiunta l'energia necessaria per superare la barriera di attivazione di reazione. Nella rilevazione di questo tipo di composti chimici, i sensori ottici sembrano essere un'ottima alternativa per rilevare, ad esempio, la formaldeide con sensori costituiti da vetro poroso che, con chetoni e ioni ammonio da incolore, diventano gialli.

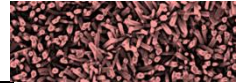
Si può anche sfruttare il fenomeno della fluorescenza dei quantum dots (CdTe), che diminuisce con l'aumentare della formaldeide. Esistono diverse tecniche di individuazione degli agenti chimici pericolosi sia in acqua sia in aria. Spesso, però, i sensori sono costosi o non possono essere posizionati vicini alla sorgente inquinante.

Una buona alternativa sembra essere proprio rappresentata dai sistemi che presentano i nasi

elettronici che consentono di risparmiare tempo e denaro.

Anche i dispositivi SAW (onda acustica superficiale) sembrano essere interessanti perché sono di dimensioni relativamente piccole, economici, e dotati di alta sensibilità e risposta rapida. Il VOC viene assorbito dalla pellicola sensibile e provoca un rigonfiamento della stessa che modifica la velocità di propagazione dell'onda acustiche che può essere misurata con uno strumento sufficientemente preciso. E' evidente che per funzionare, questo dispositivo richiede un circuito elettronico. Servono materiali piezoelettrici come l'ossido di zinco.



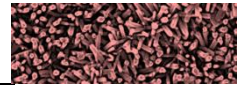


# SINTESI E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

---

4.1. Introduzione.....	31
4.2. Sintesi di nanoparticelle metalliche.....	32
4.2.1. Influenza dell'agente riducente.....	33
4.2.2. Influenza del polimero stabilizzante.....	33
4.2.3. Altri fattori.....	34
4.3. Sintesi colloidali di ossidi metallici.....	35
4.3.1. La sintesi sol gel.....	35
4.3.2. Sintesi mediante idrolisi forzata.....	38
4.3.3. Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni.....	39
4.4. Tecniche di deposizione.....	39
4.4.1. Il dip coating.....	39
4.4.2. Spin coating.....	41
4.4.3. Self Assembly.....	42





## 4. SINTESI E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

### 4.1. Introduzione

È argomento molto attuale l'utilizzo di particelle o strutture di dimensioni nanometriche per raggiungere prestazioni o caratteristiche altrimenti non ottenibili.

Lo sviluppo tecnologico e le continuamente crescenti conoscenze di chimica e fisica di base hanno consentito di arrivare a trattare ogni singolo atomo.

In questa sede si arriverà alle dimensioni nanometriche (particelle e strutture) e si utilizzeranno le tecniche di bottom-up per ottenerle, tali tecniche sono la nucleazione omogenea (da liquidi o vapori) o eterogenea (mediante micelle). Esisterebbe anche la tecnica top-down che consiste nel partire da particelle grossolane dalle quali ricavare particelle più piccole ad esempio con tecniche di macinazione, usura e tempre ripetute.

In tal caso il prodotto finale possiede granulometria spesso mal distribuita con il pericolo (molto elevato) di presenza di impurità e di difetti. Le nanoparticelle così ottenute vengono usate nella produzione di nano compositi con temperature di sinterizzazione relativamente basse.

Per le applicazioni di nostro interesse, però, serve ottenere particelle con affidabilità nelle dimensioni e nella forma.

Le diverse sintesi sono sempre classificabili in due categorie: quelle che percorrono la strada

dell'equilibrio termodinamico (sovrasaturazione, nucleazione, accrescimento) e quelle che sfruttano la cinetica. In quest'ultima la formazione delle nanoparticelle viene ottenuta perché si possono limitare le quantità dei precursori o gli spazi a disposizione (micelle). Tale differenza è spiegata in Figura 13.

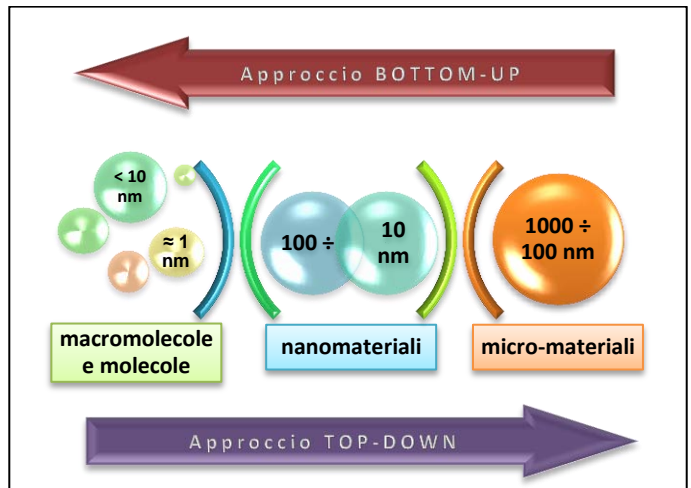


Figura 13: tipi possibili di approcci con relative dimensioni delle particelle.

In questa tesi si utilizzerà un approccio sempre di tipo chimico o bottom-up.

È molto importante evitare che le nanoparticelle una volta prodotte formino degli agglomerati senza la possibilità di ridisperderle, per questo si ricorre a diversi metodi di stabilizzazione che possono essere sostanzialmente di due tipi: sterica o elettrostatica. Quello qui utilizzato sarà il metodo sterico. Le nanoparticelle sono rivestite di un composto chimico che consente di ottenere il respingimento tra le stesse, così facendo evitiamo l'aggregazione.

Lo scopo della tesi è ottimizzare un film nano strutturato per rilevare gas presenti. Per questo serve che questi possiedano una porosità interconnessa tale da consentire al gas di entrare ed uscire agevolmente



attraverso la matrice, in maniera tale che riesca a raggiungere i siti recettivi del sensore.

Una tecnica molto usata anche grazie alla sua semplicità e che garantisce di alte sensibilità e uniformità di risposta, è quella della sintesi di film da soluzioni sol-gel. Non si ha, però, un gran controllo delle dimensioni e della forma delle nanoparticelle e viene richiesto un trattamento termico a temperature relativamente elevate (almeno 400-500°C), necessarie per la cristallizzazione, ma che comporta diversi problemi per la densificazione dei film. La deposizione di questi film deve essere compiuta su substrati che reggono la temperatura di trattamento e questo comporta l'esclusione di polimeri ma anche del vetro silico-sodico-calcico, in quanto superata una certa temperatura abbiamo la diffusione del sodio nel film sopra depositato.

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

## 4.2. Sintesi di nanoparticelle metalliche

Dalla riduzione di complessi metallici in soluzione diluita vengono ottenute le nanoparticelle di metallo in sospensione. Spesso possiamo giocare con la combinazione tra una bassa concentrazione di soluto e rivestimento con mono strati polimerici. Nella sintesi di dispersioni colloidali sono stati utilizzati

diversi precursori, riducenti, ritardanti e prodotti chimici per controllare le due fasi principali: la nucleazione e l'accrescimento. La nucleazione delle nanoparticelle avviene quando viene raggiunto un raggio minimo che garantisce la sopravvivenza della stessa, senza che ci sia la sua dissoluzione. Avendo, nel nostro caso, considerato un approccio termodinamico, dobbiamo considerare l'energia libera di Gibbs:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma$$

Dove:  $\Delta G_V$  è la variazione di energia di Gibbs per unità di volume,

$r$  è il raggio della nanoparticella,

$\gamma$  è l'energia superficiale.

Questa funzione ha un andamento che risulta essere come quello in Figura 14.

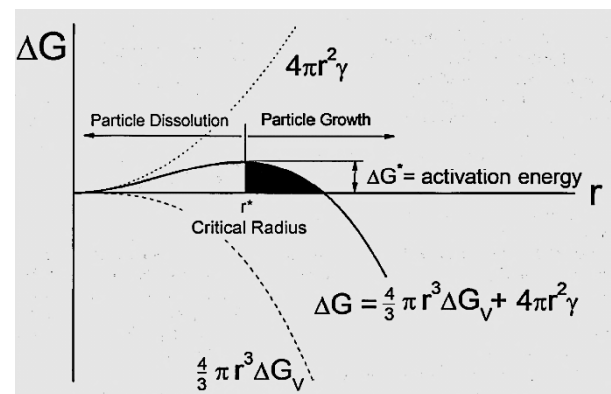
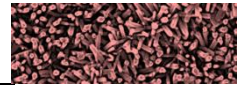


Figura 14: Andamento termodinamico della funzione di Gibbs.

Raggiunto il valore di  $r^*$ , la nanoparticella sopravvive ed inizia a crescere. Per molti anni si sono cercati metodi per la produzione delle nanoparticelle. Una delle prime sintesi è quella proposta nel 1857 da Faraday, riguardante l'oro colloidale. Oggi quella maggiormente utilizzata è il metodo Turkevich.



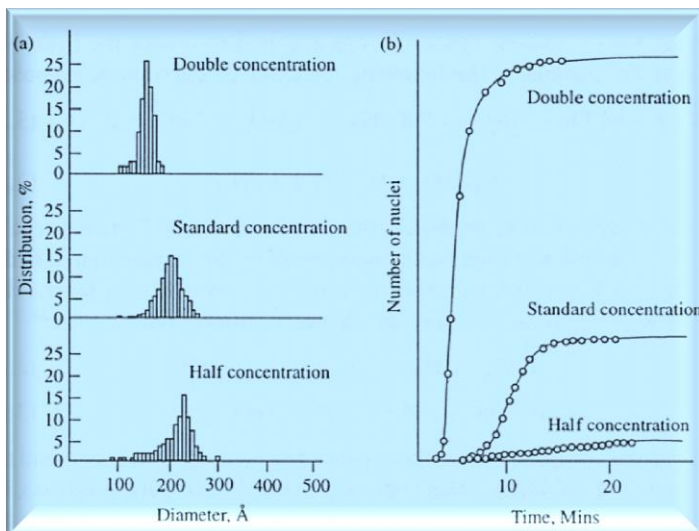
Prevede la riduzione dell'acido tetracloroaurico con l'aggiunta di citrato di sodio in acqua a 100°C. Quando si ha il cambio di colore, al rosso, sono state ottenute le nanoparticelle. Possiedono una buona uniformità dimensionale (20 nm), grazie al fatto che si vengono a formare un gran numero di nuclei. Sotto viene riportato un esempio grafico riferito proprio all'oro.

maniera rilevante a seconda degli agenti riducenti utilizzati nella sintesi.

Solitamente valgono queste regole:

- un riducente forte favorisce una reazione rapida e la formazione delle nanoparticelle,
- un riducente debole induce la formazione di pochi nuclei e, quindi, di particelle grosse e con una distribuzione dimensionale ampia.

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

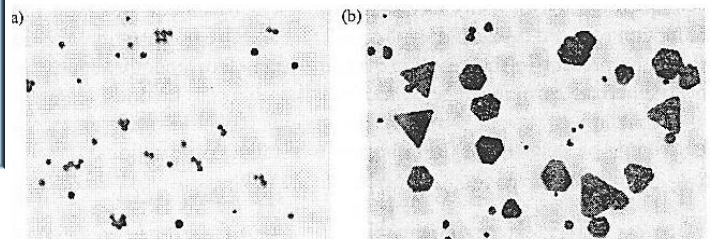


**Figura 15: (a) distribuzione dimensionale delle nanoparticelle di oro a differenti concentrazioni, (b) curve di velocità di nucleazione delle stesse nanoparticelle a diverse concentrazioni**

In realtà ci sono anche altri reagenti che possono partecipare attivamente, con ruoli diversi, alla formazione delle nanoparticelle e saranno qui di seguito brevemente descritti.

#### 4.2.1. Influenza dell'agente riducente

Le dimensioni delle nanoparticelle metalliche e la distribuzione dimensionale delle stesse, variano in



**Figura 16: micrografie SEM di nanoparticelle di oro preparate con citrato di sodio (a) e acido citrico (b) come riducente, rispettivamente sotto simili condizioni di sintesi.**

#### 4.2.2. Influenza del polimero stabilizzante

Gli studi più accurati su questo tipo di agenti sono stati compiuti sulle dispersioni colloidali di argento [2]. I polimeri stabilizzatori vengono introdotti con lo scopo principale di formare un mono strato sulla superficie della particella, al fine di evitare



l'agglomerazione favorendo una ristretta distribuzione dimensionale.

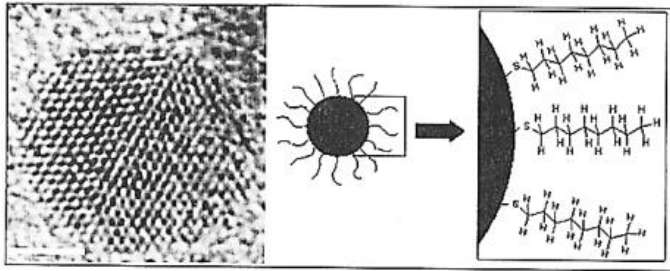


Figura 17: (SX) immagine al microscopio elettronico a trasmissione ad alta risoluzione che mostra la struttura cristallina delle nanoparticelle di oro. (DX) molecole di dodecantiolo che adsorbite sulla superficie dell'oro forniscono uno strato di passivazione che previene l'aggregazione di altri core di oro. La lunghezza può essere controllata per variare la spaziatura.

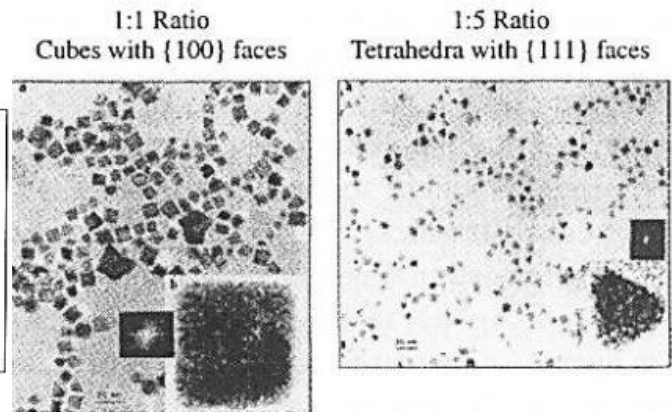


Figura 18: differenti forme assumibili dalle nanoparticelle di platino sintetizzate in soluzione colloidale, a SX cubi di 11 nm e a DX tetraedri di 7 nm. [T.S. Ahmadi, Z.L. Wang, T.C. Green, A. Henglein M.A. El-Sayed, Science 272, 1924 (1996).]

L'interazione tra stabilizzatore e particella varia a seconda della chimica degli elementi, dal solvente e dalla temperatura e incide molto sul fenomeno dell'accrescimento. Un forte adsorbimento potrebbe portare all'occupazione di siti di legame che sarebbero responsabili della crescita.

A livello di forma, influiscono solo in funzione della concentrazione presente nella soluzione. Esistono in letteratura studi sul platino colloidale, dove un maggior rapporto di capping comporta la formazione di nanoparticelle tetraedriche al posto di cubiche. Il capping non è un agente necessario al fine di sintetizzare le nanoparticelle, in quanto la stabilizzazione delle stesse può essere compiuta per via elettrostatica.

#### 4.2.3. Altri fattori

fattore importante è il pH:

- Valori elevati di pH favoriscono alte velocità di reazione e particelle relativamente grandi,
- pH bassi inducono a particelle con dispersioni più stabili come nella sintesi dell'argento partendo dal suo sale di nitrato.

Anche la temperatura gioca un ruolo chiave sul diametro delle particelle. [5]



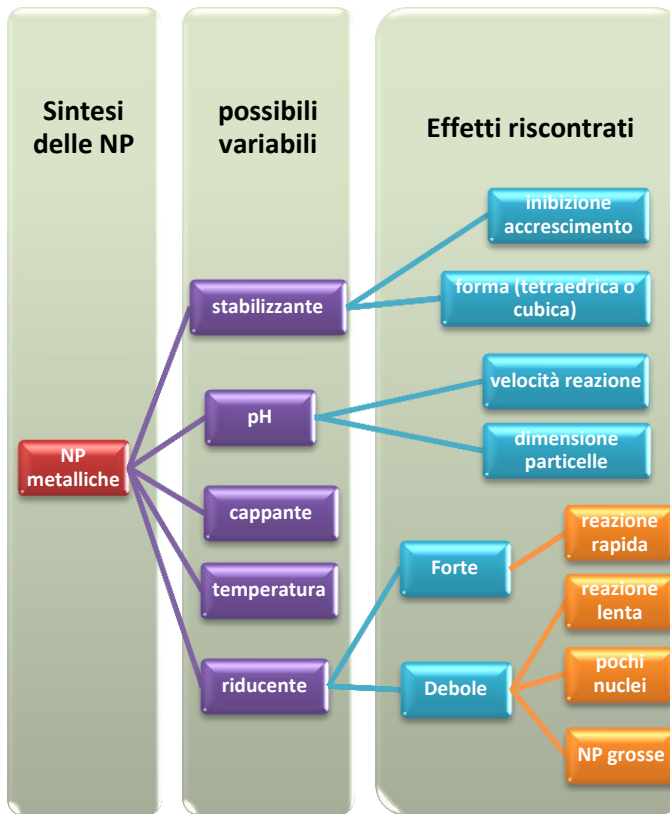
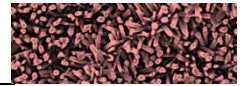


Figura 19: Vari fattori che possono influenzare la sintesi.

### 4.3. Sintesi colloidali di ossidi metallici

La produzione di nanoparticelle di ossidi di metallo sono più semplici rispetto a quelle metalliche, ma risultano ancora non ben definite le metodologie per ottenere una distribuzione dimensionale sufficientemente ristretta.

Esiste anche una maggiore difficoltà nella gestione della reazione di formazione e di crescita delle nanoparticelle di ossido data la loro maggiore stabilità chimica rispetto a semiconduttori e metalli, nonostante valgano le considerazioni generali in merito di nucleazione e accrescimento.

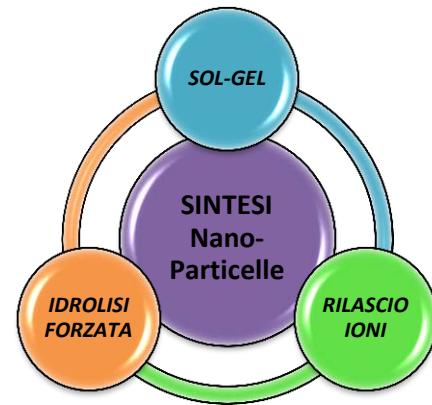


Figura 20: possibili tecniche per la sintesi delle nanoparticelle.

#### 4.3.1. La sintesi sol gel

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

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

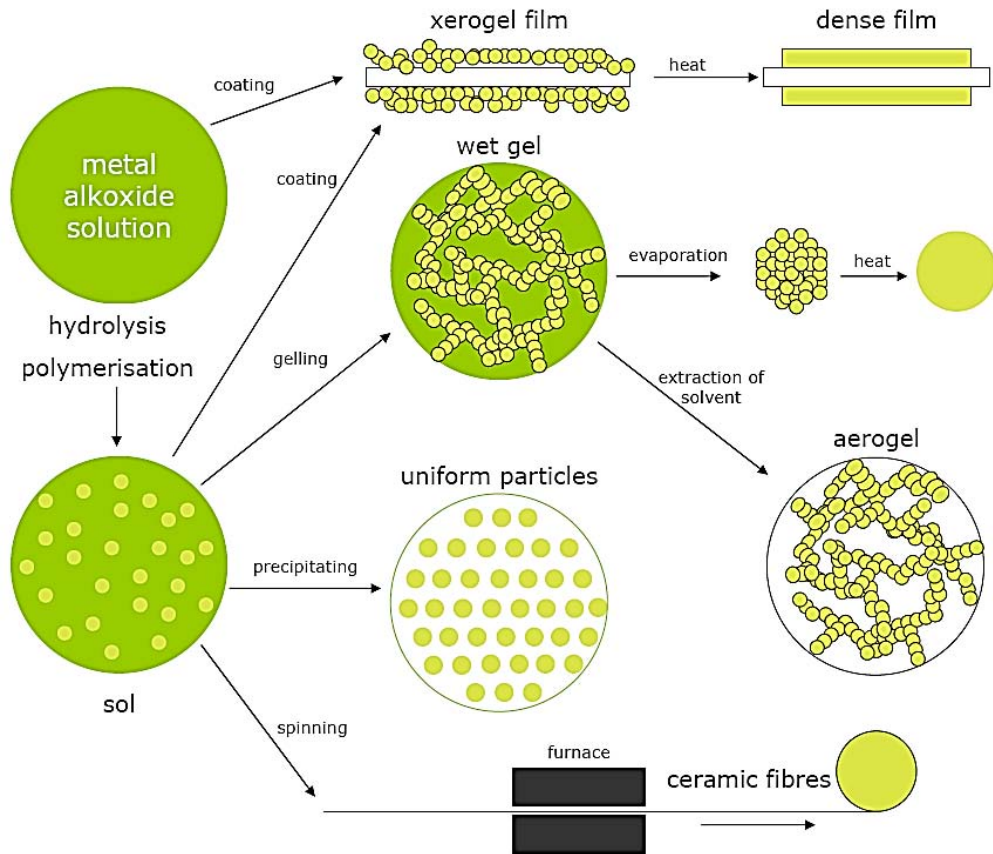


Figura 21: Evoluzioni delle soluzioni sol gel.

Ricorrere a questa tecnica consente di avere indubbi vantaggi tra cui la bassa temperatura di trasformazione che è importante per la preparazione di ossidi metallici complessi il cui processo è termodinamicamente sfavorito.

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

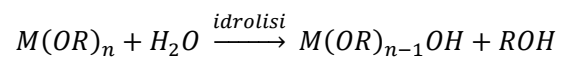
Il processo sol-gel consiste nell'idrolisi dei precursori e la loro successiva

condensazione. Tali precursori possono essere alcossidi metallici ma anche Sali organici o

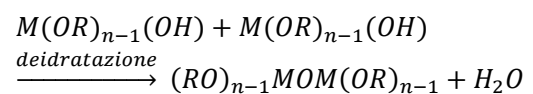
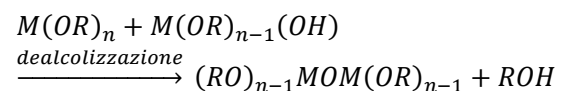
inorganici e vengono sciolti in solventi organici e acquosi con l'aggiunta di altri additivi che ne facilitano la sintesi (come dei catalizzatori).

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

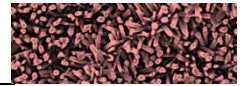
Idrolisi:



Condensazione:







Con queste due reazioni compiamo due passaggi importanti: la sostituzione dei gruppi -OR con gruppi ossidrilici, formando così sistemi R-OH; mentre la condensazione promuove la polimerizzazione dei monomeri e la struttura ROR identifica un reticolo vetroso. Queste reazioni sono simultanee e le relative cinetiche determinano il tipo di matrice finale.

E' anche possibile evitare la formazione del gel e ottenere le particelle nanometriche o micrometriche. Il problema principale è quello di favorire inizialmente, la nucleazione e in un secondo momento la crescita controllata. È necessaria una reazione di idrolisi molto rapida per ottenere le importanti condizioni di sovrasaturazione che a sua volta causa la nucleazione esplosiva (molto rapida) formando una gran quantità di piccoli nuclei che sopravvivono e poi saranno accresciuti a formare le particelle volute.

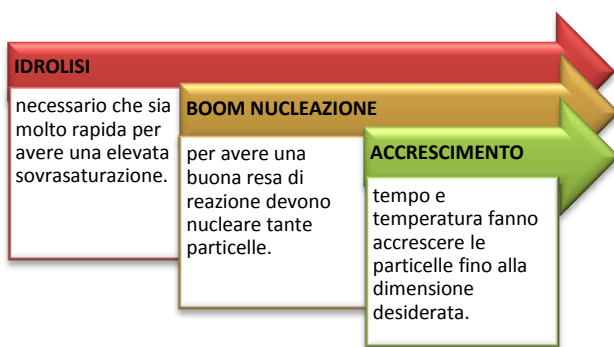


Figura 22: schematizzazione delle fasi della formazione delle NP e caratteristiche di ogni fase.

Le tecniche di velocizzazione del processo di idrolisi consistono nel ricorrere a catalisi acide o basiche a seconda delle situazioni.

- Nelle condizioni di catalisi acida, un monomero alcossido viene idrolizzato facilmente,

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

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

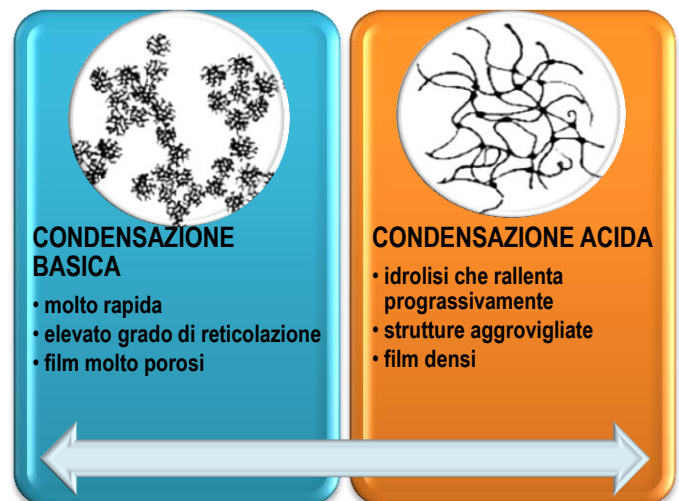


Figura 23: differenze tra la condensazione acida e quella basica.

Durante la trasformazione da sol a gel aumenta la viscosità del sistema. Il gel ottenuto così, può essere pensato anche come un materiale composito



costituito di una fase solida continua e una liquida, continua anch'essa, che è il solvente.

Il solvente, indipendentemente dall'ambiente scelto, non viene eliminato del tutto, serve pertanto una fase di cottura, dove eventualmente si verifica la fase di sinterizzazione/cristallizzazione. La prima fase della cottura è l'essiccazione, è molto critica, perché le forze capillari che portano alla contrazione di volume sono molto elevate e possono causare la frattura del materiale. Questo è il motivo principale per cui dalle tecniche sol gel si realizzano film sottili e non materiali massivi.

Le temperature più elevate promuovono un'ulteriore condensazione e la rimozione di tutti i solventi. In questa maniera si ottengono risultati del tutto simili a quelli ottenibili con le tecnologie tradizionali. Il risultato finale è caratterizzato da stabilità chimica e meccanica, matrici molto porose ed idrofiliche.

Le variazioni di volume da idratazione non sono apprezzabili come non lo sono le variazioni di pH e di concentrazioni ioniche.

Questa tecnica consente di controllare le caratteristiche strutturali e funzionali. Si può agire su molteplici parametri (concentrazione e tipo dei precursori, catalizzatori, rapporto acqua/alcolossidi, trattamento termico e temperatura) per variare le proprietà in maniera del tutto controllata. Esistono altre due tipologie di sintesi di nanoparticelle e verranno mostrate brevemente in seguito: sintesi mediante idrolisi forzata e per rilascio controllato di ioni.

#### 4.3.2. Sintesi mediante idrolisi forzata

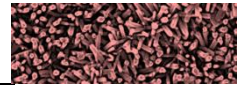
E' utilizzata per ottenere una distribuzione dimensionale piuttosto ristretta, si ricorre all'utilizzo di sali metallici che vengono deprotonati scaldando la soluzione fino ad elevate temperature (90-100°C). La deprotonazione delle molecole di acqua coordinate viene così accelerata, ma influisce anche sulla solubilità e quando la concentrazione eccede molto il limite di solubilità, avviene la nucleazione degli ossidi.

Per quanto appena detto serve tenere la temperatura elevata così da favorire la reazione di idrolisi e permettere le condizioni di supersaturazione (che innesca la nucleazione e successivo accrescimento).

In questa sintesi abbiamo tutti i fattori positivi per ottenere il risultato voluto: alta temperatura che favorisce l'idrolisi che consente di formare tanti piccoli nuclei; la diluizione prima del riscaldamento garantisce una nucleazione controllata e una crescita limitata; un lungo invecchiamento consente di avere una distribuzione dimensionale ristretta per il verificarsi del fenomeno di Ostwald ripening.



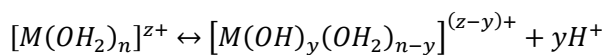
Figura 24: fasi della formazione delle NP mediante sintesi per idrolisi forzata.



### 4.3.3. Sintesi mediante il rilascio controllato di ioni

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

La reazione per un generico ossido metallico può quindi essere così scritta:



I complessi riportati tra i prodotti di reazione sono solubili e rappresentano i precursori per la nucleazione delle nanoparticelle. Aggiustando i valori di pH e di temperatura possiamo regolare i fenomeni di nucleazione e accrescimento. In realtà entrano in gioco altri fattori: ad esempio l'aggiunta di ioni negativi diversi dagli idrossidi possono coordinarsi al metallo e finiscono nel precipitato solido che risulta difficile da eliminare, mentre altri anioni possono essere facilmente rimossi tramite la lisciviazione. La loro presenza può influenzare anche la morfologia delle particelle.

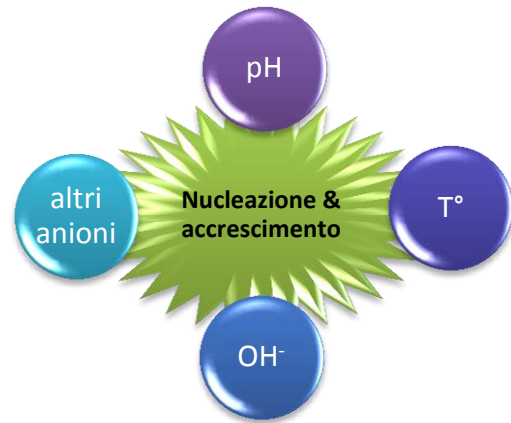


Figura 25: parametri in grado di influenzare la nucleazione e l'accrescimento.

## 4.4. Tecniche di deposizione

Per lo studio degli ossidi metallici prodotti si ricorre alla produzione di film sottili su substrati di silicio o di quarzo che sono utili per le diverse tecniche di caratterizzazione. Il silicio, essendo, conduttivo è ottimo per analisi al SEM ed anche per l'XRD mentre il quarzo è valido per analisi di assorbimento o all'ellissometro. Le tecniche di deposizione sono essenzialmente due:

- Dip-coating;
- Spin-coating.

### 4.4.1. Il dip coating

Questa tecnica è quella più semplice. Il substrato viene immerso in una soluzione sol-gel ed estratto a velocità costante in direzione verticale. Questo



provoca la formazione di uno strato su ambo i lati del substrato. Lo strato depositato subisce una successiva fase di essiccamento e di cottura.

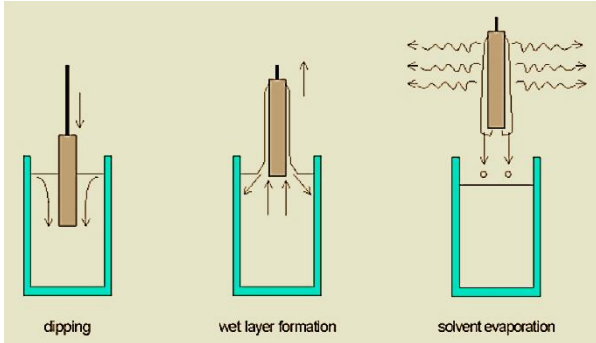


Figura 26: fasi schematiche del dip-coating.

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

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

$$\delta = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot \delta)^{\frac{2}{3}}}{\frac{1}{\delta} - \frac{1}{\delta_0}} (\delta \cdot \delta)^{\frac{1}{2}}$$

Dove:  $\eta$  è la viscosità,

$v$  la velocità,

$\delta_0$  è la tensione superficiale,

$\rho$  è la densità,

$g$  è l'accelerazione di gravità.

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

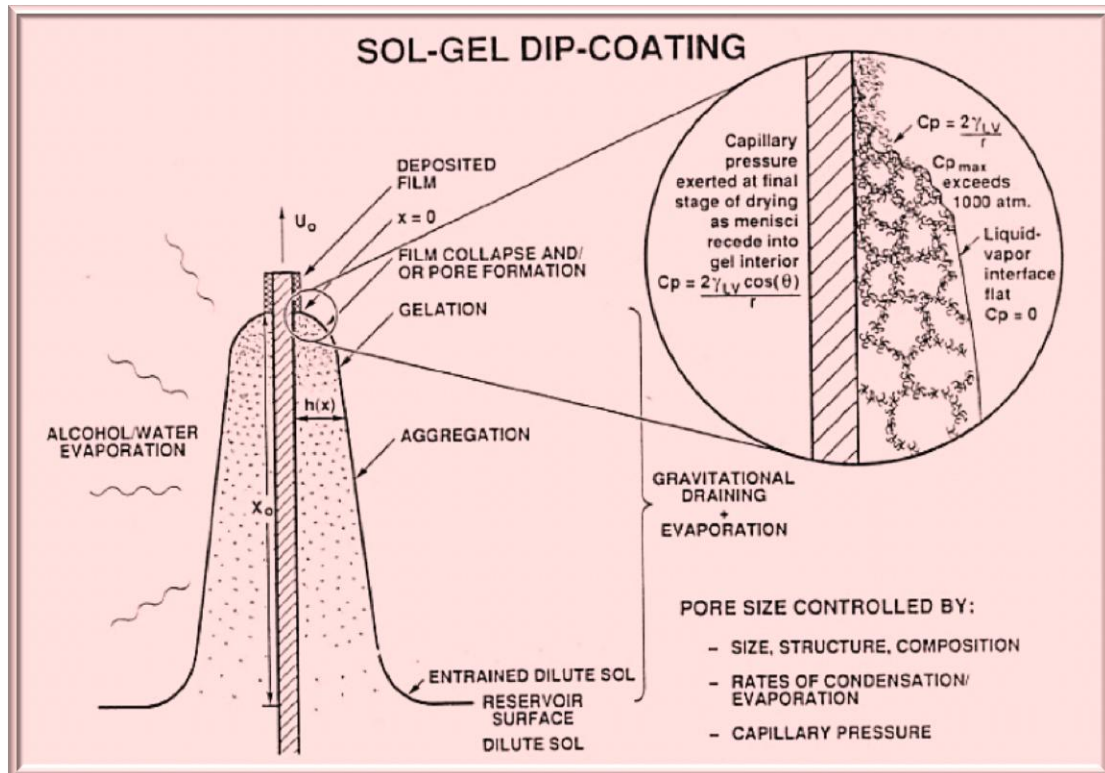


Figura 27: evoluzione dello strato depositato mediante dip-coating.

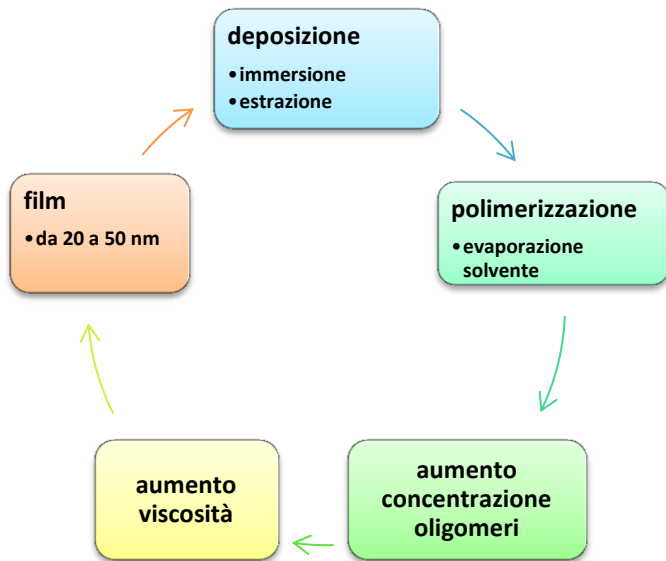


Figura 28: ciclo di dip-coating.

#### 4.4.2. Spin coating

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

È però importante che i substrati devono essere il più puliti possibile per ridurre al minimo il pericolo di difetti.

La pulizia è eseguita in due fasi:

- l'immersione per almeno 15 minuti in acetone con agitazione ad ultrasuoni così da togliere componenti grasse e solventi organici,

- L'immersione in una soluzione detta pirana basica (ammoniaca, acqua ossigenata in acqua demineralizzata) che consente di eliminare tutte le impurità e la formazione sulla superficie di gruppi – OH.

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

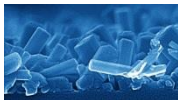


Figura 29: le caratteristiche importanti e il motivo per cui sono ritenute importanti.

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

- ❖ Deposizione del rivestimento sulla superficie del substrato un eccesso di soluzione. E' consigliabile ricoprire gran parte della superficie per aver una copertura completa.
- ❖ Accelerazione del substrato fino a raggiungere la velocità di rotazione scelta per distribuire uniformemente la soluzione su tutto il substrato. Qui si verifica anche l'espulsione rapida





dell'eccesso di soluzione dalla superficie. Quando il substrato raggiunge la velocità desiderata, il film dovrà essere sottile al punto tale che la resistenza di taglio viscoso bilanci le accelerazioni di rotazione.

❖ Fase di velocità costante, si verifica un graduale assottigliamento controllato dalle forze viscose. 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.

❖ Assottigliamento ed evaporazione ulteriore del solvente.

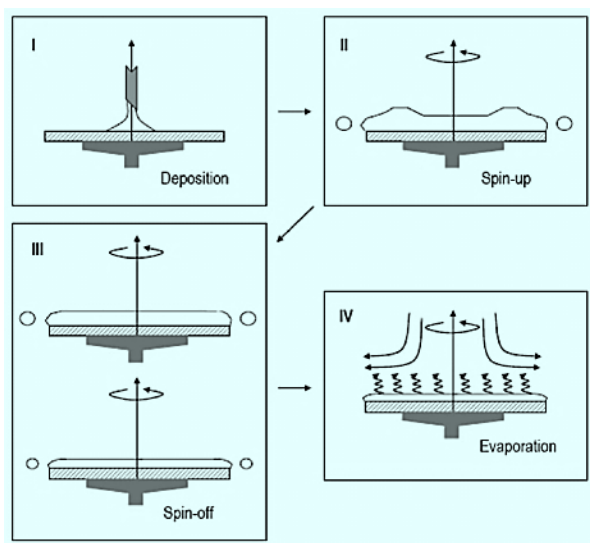


Figura 30: Lo spinning dei campioni nelle varie fasi.

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

$$h = C_0 \left( \frac{e}{2(1 - C_0)k} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Dove  $h$  è lo spessore del film,

$C_0$  è la concentrazione in soluzione,

e è il tasso di evaporazione che viene determinato ( $e=C_0 \cdot w^{0.5}$ ),

$K$  è un parametro che dipende dalla densità e viscosità della soluzione e vale  $K = (\rho w^2)/3\eta$ .

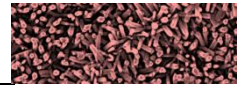
I film sono immediatamente stabilizzati a 100°C per pochi minuti, al fine di togliere il solvente residuo, prima di compiere il trattamento termico definitivo.

#### 4.4.3. Self Assembly

La tecnica Self-assembly descrive 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 le soluzioni sol-gel e le sospensioni di nanoparticelle. Alla base di tutto c'è il riconoscimento tra le superfici che interagiscono tra di loro.

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



formazione di un mono layer omogeneo e stabile in aria. Una volta che lo strato è funzionalizzato con questo mono layer, può essere utilizzato come un normale substrato per soluzioni sol-gel per la deposizione di film sottili.

La procedura classica è descritta nello specchio:

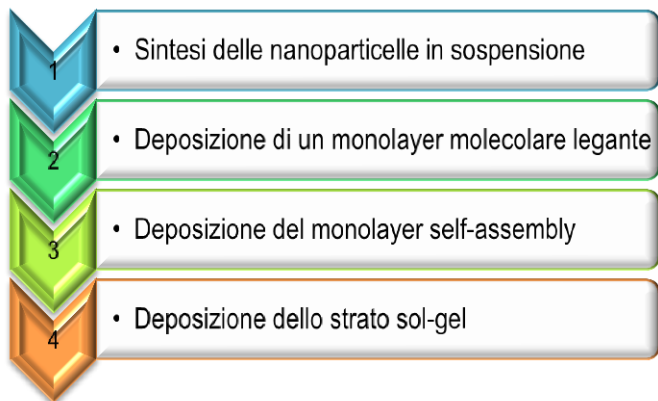


Figura 31: il Self assembly schematizzato per fasi.

Il surfattante deve possedere particolari caratteristiche per adempiere allo scopo. In primis devono avere una “testa” in grado di legarsi chimicamente col 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.

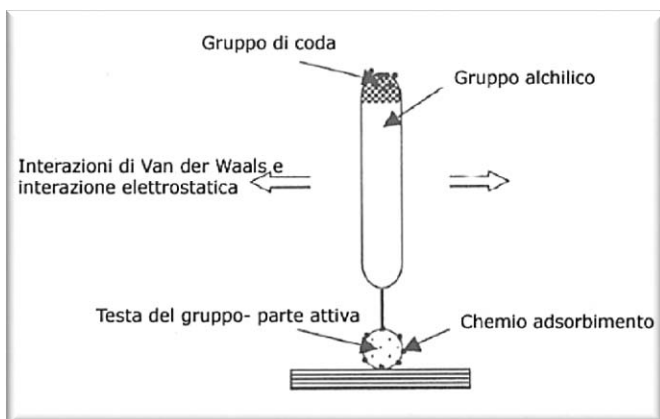


Figura 32: Struttura della molecola per il self assembly

L'omogeneità finale del layer dipende fortemente dalle condizioni di silanizzazione. Concentrazione, qualità del solvente, temperatura e tempo di reazione giocano un ruolo importante nella morfologia finale. Questo processo può essere ripetuto per ottenere un multi layer nel caso in cui si voglia ispessire il layer o si vogliono diversi rivestimenti per combinarne le proprietà.

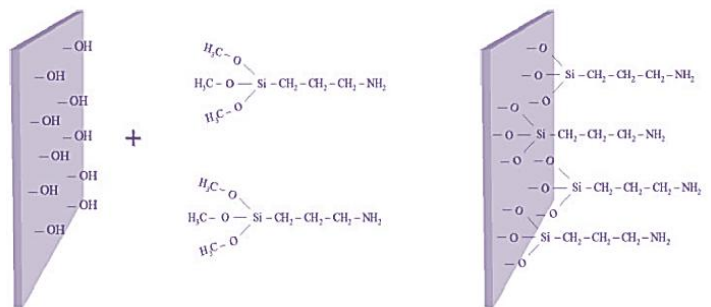


Figura 33: il processo di Silanizzazione.

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

Il processo viene schematizzato con le figure seguenti. Il substrato viene precedentemente pulito dai residui organici, poi viene piranato e ben sciacquato.

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

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

Figura 34:

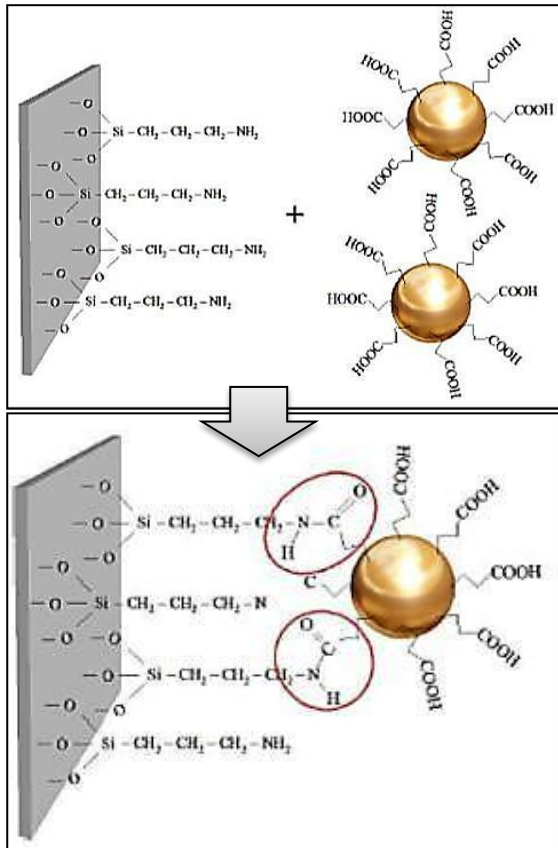
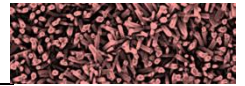


Figura 34: la deposizione dell'oro in due fasi.

Le nanoparticelle di oro sono rivestite di MUA che con il loro gruppo carbossilico reagiscono per condensazione con i gruppi amminici. Siccome ogni substrato non è uguale agli altri, successivamente a questa fase è consigliabile compiere uno spettro di assorbimento così da sapere bene come sono disposte le particelle e, soprattutto, quanto sono vicine tra di loro. Il substrato così realizzato è pronto per la deposizione della soluzione sol-gel.





# OSSIDO DI ZINCO

---

5.1. Introduzione.....	47
5.2. Sintesi.....	47
5.2.1. Aspetti generali.....	47
5.2.2. Sintesi di NanoParticelle di ZnO.....	47
5.2.3. Sintesi di NanoParticelle di Oro.....	48
5.2.4. Sintesi di Nanoparticelle di Platino.....	48
5.3. Deposizione mediante Spin Coating.....	49
5.4. Caratterizzazione morfologica ei campioni.....	49
5.4.1. Analisi SEM.....	51
5.4.1.1. ZnO.....	51
5.4.1.2. ZnO Au.....	53
5.4.1.3. ZnO Pt.....	55
5.4.1.4. ZnO Au Pt.....	57



5.4.1.5. Riassunto osservazioni e commenti.....	59
5.4.2. Analisi ellissometriche.....	59
5.4.3. Analisi XRD.....	61
5.4.3.1. ZnO.....	62
5.4.3.2. ZnO Au.....	64
5.4.3.3. ZnO Pt.....	66
5.4.3.4. ZnO Au Pt.....	68
5.4.3.5. Riassunto osservazioni e commenti.....	70
5.5. Caratterizzazione ottica dei campioni.....	71
5.6. Gas sensing.....	72
5.6.1. Misure di OAC.....	73
5.6.1.1. Gas su campione ZnO.....	74
5.6.1.2. Gas su campione ZnO Au.....	74
5.6.1.3. Gas su campione ZnO Pt.....	75
5.6.1.4. Gas su campione ZnO Au Pt.....	76
5.6.2. Misure di STEP.....	76
5.6.2.1. Gas su campione ZnO.....	76
5.6.2.2. Gas su campione ZnO Au.....	77
5.6.2.3. Gas su campione ZnO Pt.....	78
5.6.2.4. Gas su campione ZnO Au Pt.....	79



## 5. OSSIDO DI ZINCO

### 5.1. Introduzione

**G**li ossidi metallici in forma di nanoparticelle giocano un ruolo importante in molti campi tecnologici: sono usati ad esempio come catalizzatori, come sensori, in elettronica, ottica e oggi anche in applicazioni biomediche. Non vanno inoltre dimenticati tutti gli utilizzi in cosmetica dove però le accurate dimensioni nanometriche sono meno importanti.

Campione      Descrizione campione

ZnO	Layer di ZnO
ZnO Au	Layer di ZnO e 5% in moli di oro
ZnO Pt	Layer di ZnO e 5% in moli di platino
ZnO Au Pt	Layer di ZnO e 2,5% in moli di Au e 2,5% in moli di Pt
ZnO NR	Layer di ZnO e NanoRods corti
ZnO Au NR	Layer di ZnO 5% in moli di oro e NanoRods corti
ZnO Pt NR	Layer di ZnO 5% in moli di platino e NanoRods corti
ZnO Au Pt NR	Layer di ZnO 2,5% in moli di Au e 2,5% in moli di Pt e NanoRods corti

**Tabella 1: nomenclatura e caratteristiche dei campioni utilizzati in questo elaborato.**

Il sol di ossido di zinco è stato diviso in tre parti dopo averlo lasciato un'ora a reagire. Queste tre parti sono state mescolate rispettivamente con una soluzione 2,5 molare di  $\text{HAuCl}_4$  in etanolo e 2,5% in moli di

nanoparticelle di platino, una soluzione 5% in moli di nanoparticelle di platino e una soluzione 5% in moli di  $\text{HAuCl}_4$  in etanolo.

Per comodità, i campioni oggetto di caratterizzazione funzionale avranno una denominazione particolare che viene identificata dalla tabella 1:

### 5.2. Sintesi

#### 5.2.1. Aspetti generali

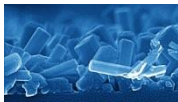
Oggi esistono diversi metodi per la precipitazione di nanoparticelle di ossidi metallici in soluzione, i più diffusi si basano sulla reazione di idrolisi forzata e sono di due tipi:

- Idrolisi di composti organometallici in soluzione alcolica (metodo Stober);
- Idrolisi di sali metallici in soluzione acquosa.

La reazione dev'essere sufficientemente rapida da portare la concentrazione del monomero oltre il valore critico per la nucleazione e provocare quindi la precipitazione di particelle uniformi, proprio come nelle sintesi di nanoparticelle metalliche e QD di semiconduttore. In questo caso non si ha però una vera esplosione della supersaturazione, quindi le distribuzioni dimensionali ottenute per le particelle di ossidi sono più ampie.

#### 5.2.2. Sintesi di NanoParticelle di ZnO

Sono stati utilizzati i seguenti prodotti (Tabella 2).



Il sol di ossido di zinco è stato preparato con metodo sol-gel, partendo da una soluzione di Acetato di zinco, Etanolo e mono etanolamina.

Prodotto chimico	Formula molecolare	Funzione	PM
Zinco acetato di-idrato (ZnAc)	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·2 H <sub>2</sub> O	Precursore ossido	219,51
Monoetanolamina (MEA)	CH <sub>3</sub> NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	Agente idrolizzante	75,1
Etanolo (EtOH)	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Solvente	46,07

**Tabella 2: materiali utilizzati nella sintesi delle NP di ZnO.**

Per prima cosa è stata preparata una soluzione 0,5 M di ZnAc in Etanolo.

Dopo aver lasciato la soluzioni in agitazione per un tempo sufficiente a sciogliere il reagente, si è aggiunto molto lentamente e goccia a goccia sotto stirring forzato il MEA.

È estremamente importante mantenere il rapporto tra gli ioni metallici e l'ammina pari a 1, in seguito si è lasciata la soluzione per un'ora in stirring.

Si è cercato inoltre di mantenere costanti anche i parametri secondari come la velocità di agitazione delle soluzioni oltre che i tempi.

### 5.2.3. Sintesi di NanoParticelle di Oro

Sono stati utilizzati i seguenti prodotti:

Prodotto chimico	Formula molecolare	Funzione	PM
Acido tetra cloro aurico	HAuCl <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Precursore oro	393,83
Etanolo	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Solvente	46,07

**Tabella 3: materiali utilizzati nella sintesi delle NP di oro.**

Il sol di ossido di zinco è stato diviso in tre parti dopo averlo lasciato un'ora a reagire. Queste tre parti sono state mescolate rispettivamente con una soluzione 2,5 molare di HAuCl<sub>4</sub> in etanolo e 2,5% in moli di nanoparticelle di platino, una soluzione 5% in moli di nanoparticelle di platino e una soluzione 5% in moli di HAuCl<sub>4</sub> in etanolo.

In seguito si è effettuato uno stirring per un'ora.

Le nanoparticelle metalliche di oro sono state formate nella matrice sol gel di ZnO grazie al trattamento termico che è stato operato sui film sottili contenenti differenti quantità di HAuCl<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O ossia l'acido tetracloroaurico idratato.

La riduzione dell'oro è progressiva e segue gli step descritti in formula:



Tale processo porta progressivamente dell'oro (III) in acido cloroaurico idratato all'oro.

### 5.2.4. Sintesi di Nanoparticelle di Platino

Le nanoparticelle colloidali di platino con circa 10 nm di diametro sono state preparate utilizzando il metodo a polioli.

Una soluzione 80 Milli molare di acido cloro platinico idrato (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) sciolto in glicole etilenico è stato rapidamente versato in una soluzione di PVP ossia



polivinilpirrolidone con concentrazione 30 Milli molare e nitrato di sodio ( $\text{NaNO}_3$ ).

Prodotto chimico	Formula molecolare	Funzione	PM
Acido cloro-platinico idrato	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Precursore platino	409,81
Glicole etilenico	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Solvente e riducente	62,07
PVP	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	Solvente	111,14
Nitrato di sodio	$\text{NaNO}_3$	riducente e stabilizzante	85,00
Etanolo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Solvente	46,07

**Tabella 4: materiali utilizzati nella sintesi delle NP di platino.**

Il rapporto  $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{PtCl}_6$  è stato posto uguale a 9 al momento dell'inserimento repentino la soluzione si trovava a 160 °C.

Il glicole etilenico serve sia come solvente che come agente riducente.

Le nanoparticelle sono state successivamente disperse in etanolo portandole ad una concentrazione di 30 Milli molare.

### 5.3. Deposizione mediante Spin Coating

Dopo aver preparato la soluzione con concentrazione nota si procede con metodo standardizzato a depositare per spin-coating le nanoparticelle sul substrato dove precedentemente è stato effettuato il trattamento di piraña che consiste nel ripulire il substrato da ogni contaminante mediante acetone e dopo averlo ben sciacquato nel funzionalizzarlo con una soluzione chiamata appunto piraña basica che è a base di ammoniacca, acqua ossigenata.

Si lasciano in immersione i substrati sempre per un tempo sufficiente a garantire che i gruppi OH siano ben esposti e indispensabili per far avvenire la condensazione e successivamente il legame con le nanoparticelle.

Lo spin coating è effettuato versando 100 $\mu\text{l}$  di soluzione sul substrato e, avviando immediatamente lo spinning in atmosfera di azoto, si lascia ruotare 10 secondi a 500 rpm e per altri 30 a 3000 rpm. Per tale processo si è fatto riferimento alle "ricette" già memorizzate sullo strumento in modo da essere sicuri di mantenere le impostazioni.

Una volta terminato lo spinning si passa a stabilizzare il layer appena depositato portandolo per 1 minuto a 120°C. Per essere certi di avere uno spessore di lavoro sufficiente si effettuano 5 deposizioni e ad ognuna corrisponde la rispettiva stabilizzazione.

Al termine del processo si è scelto di stabilizzare il tutto lasciando 10 minuti a 500° i campioni, in tal modo si accrescono leggermente le particelle ma si omogenizzano anche le dimensioni delle nanoparticelle.

### 5.4. Caratterizzazione morfologica ei campioni

Preparati i campioni si è proceduto a farne le caratterizzazioni mediante XRD ed analisi SEM così da poter stabilire approssimativamente le dimensioni delle nanoparticelle, lo spessore del film ed anche stimare la sua porosità. Per la porosità sarebbe preferibile un'analisi elissometrica.



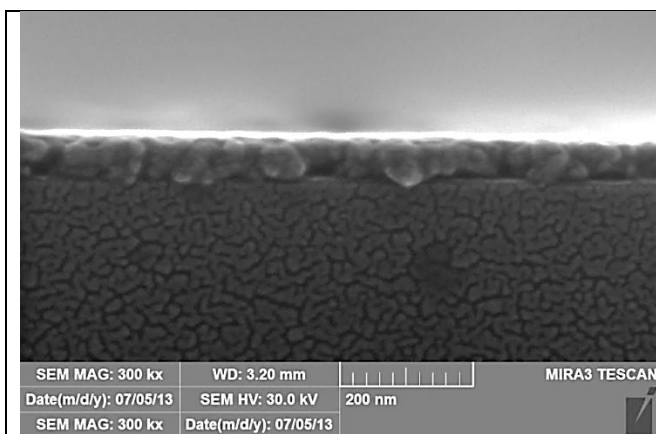


### 5.4.1. Analisi SEM

Di seguito si riportano le analisi fatte con micrografie SEM, in tutti i campioni analizzati al microscopio è stata fatta una molto leggera deposizione di nanoparticelle di oro per meglio esaltare le nanoparticelle rispetto allo sfondo.

#### 5.4.1.1. ZnO

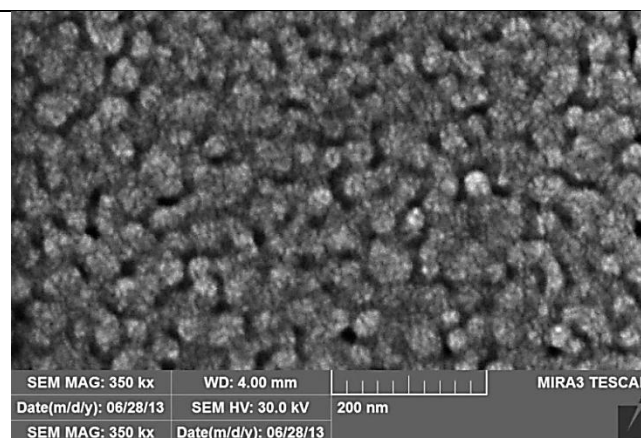
Di seguito si riportano le micrografie SEM dei campioni con sole nanoparticelle.



**Figura 35: micrografia del campione ZnO, ripresa laterale a 300.000 ingrandimenti.**

Come si nota in Figura 35 dal confronto con la scala riportata, lo spessore del layer utile al sensing è di circa 50nm. Risulta omogeneo e ben distribuito.

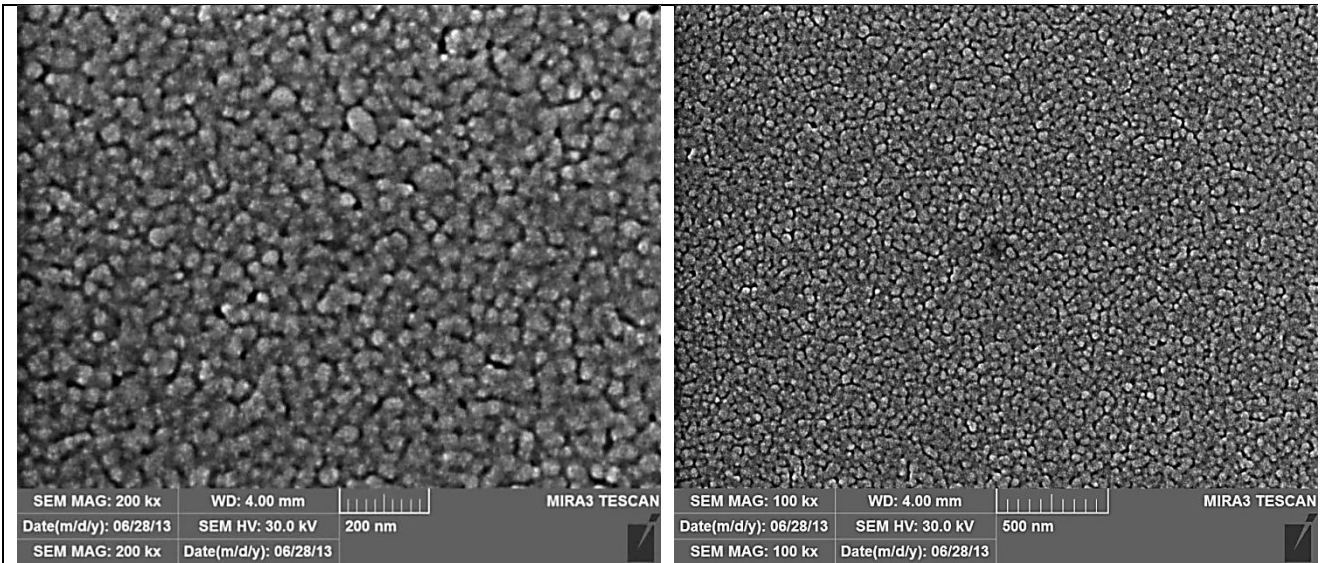
Anche a causa di questo spessore ridotto non ci si aspetta elevata porosità né un'ottima risposta ai gas essendo minima la superficie in grado di adsorbire l'analita.



**Figura 36: micrografia del campione ZnO a 350.000 ingrandimenti.**

Nella vista a elevati ingrandimenti di Figura 36 si nota che le nanoparticelle di ZnO depositate sul substato hanno dimensioni comprese tra i 40 e 80 nm. Tali dimensioni sono in accordo a quelle calcolate con l'analisi XRD.





**Figura 37: micrografia del campione ZnO a 200.000 ingrandimenti.**

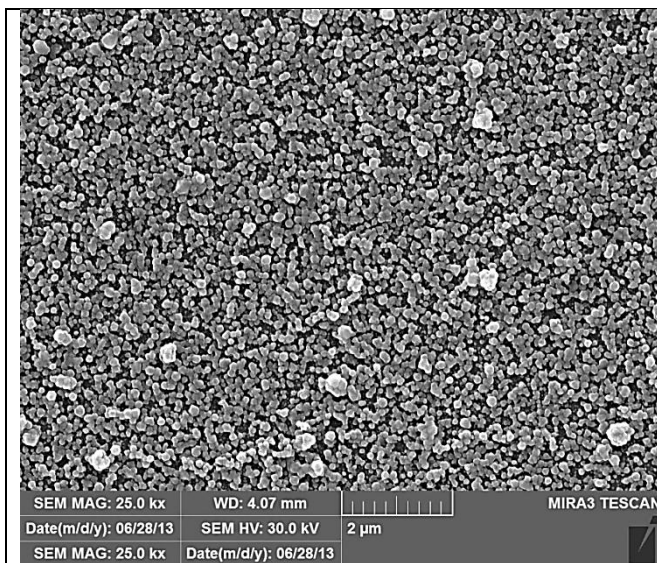
**Figura 38: micrografia del campione ZnO a 100.000 ingrandimenti.**

Le micrografie di Figura 37 e Figura 38 sono invece ottenute a ingrandimenti minori evidenziano le nanoparticelle come aggregati compatti.



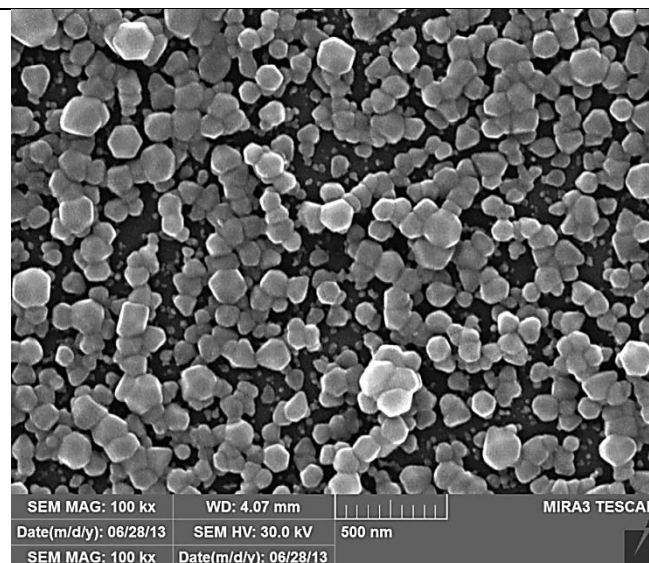


### 5.4.1.2. ZnO Au



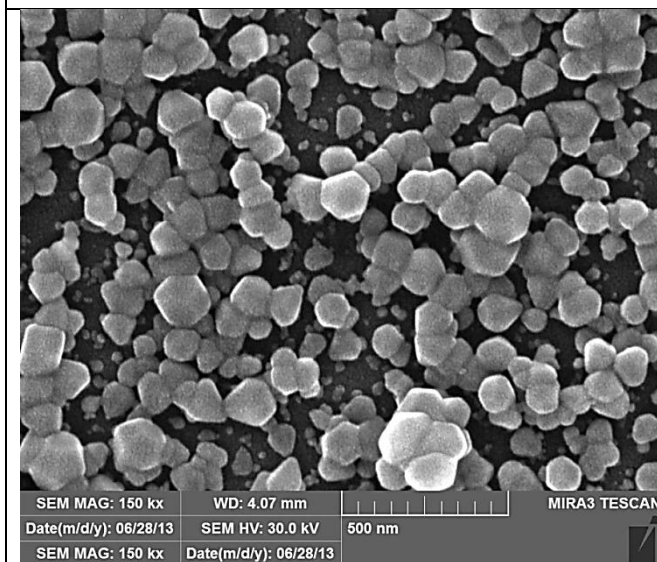
**Figura 39: campione ZnO Au a 25.000 ingrandimenti.**

Il campione con nanoparticelle di oro mostra degli aggregati oligoparticellari di dimensioni ragguardevoli (quasi 200 nm).



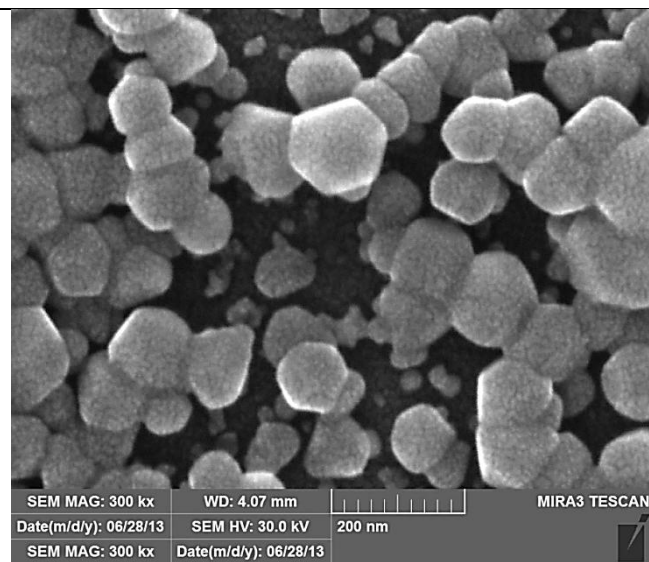
**Figura 40: campione ZnO Au a 100.000 ingrandimenti.**

Aumentando gli ingrandimenti (Figura 40) si nota come gli aggregati lascino intravedere il substrato sottostante. Ci si aspetta quindi che la porosità non sia molto elevata a causa di un layer sottile e nanoparticelle grosse e poco numerose.



**Figura 41: campione ZnO Au a 150.000 ingrandimenti.**

Come si nota in Figura 41 le nanoparticelle sono poliedriche e di dimensioni comprese tra 50 e 150 nm. In primo piano nella foto si vede un agglomerato di circa 300nm con varie nanoparticelle saldate assieme.



**Figura 42: campione ZnO Au a 300.000 ingrandimenti.**

Le dimensioni rilevate con il SEM (ben visibili in Figura 42) sono in accordo con quelle calcolate con gli XRD. In particolare la distribuzione dimensionale è molto varia.

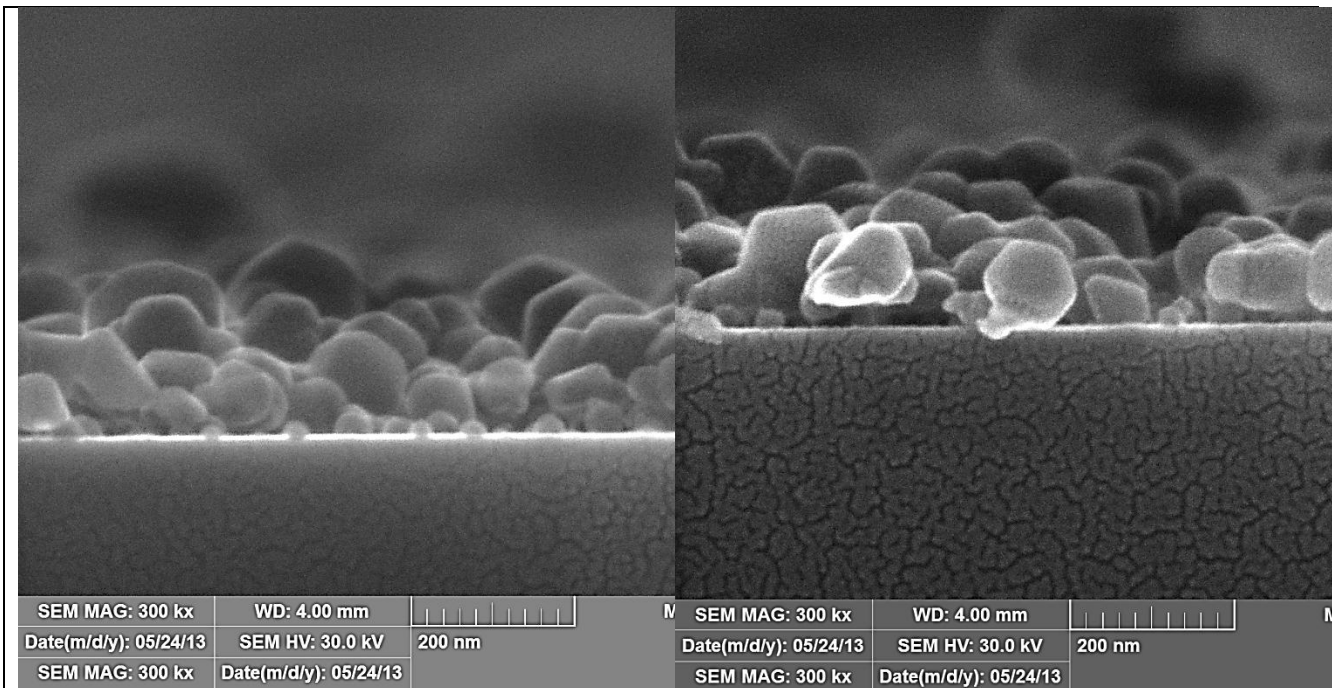
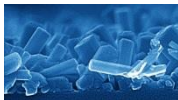


Figura 43: campione ZnO Au a 300.000 ingrandimenti, ripresa laterale.

Figura 44: campione ZnO Au a 300.000 ingrandimenti, ripresa laterale.

In Figura 43 e Figura 44 si notano nanoparticelle molto piccole come dimensioni che potrebbero aver spostato leggermente i picchi della diffrattografia ai raggi X, infatti con la formula di Scherrer utilizzata si ricavano le dimensioni medie dei cristalliti per ogni picco rilevato. Tali particelle sono disperse sulla superficie del substrato ed a contatto con esso.

Lo spessore del film è stato stimato intorno ai 180nm ovviamente con una elevata incertezza dovuta alla variabilità dimensionale delle nanoparticelle. Va inoltre osservato che essendo particelle grandi la porosità non potrà essere più alta di quella degli altri campioni (tutti con particelle più piccole), se si ottiene una buona risposta si deve quindi ricorrere ad interpretazioni riguardanti i fenomeni chimici descritti nella parte teorica.





### 5.4.1.3. ZnO Pt

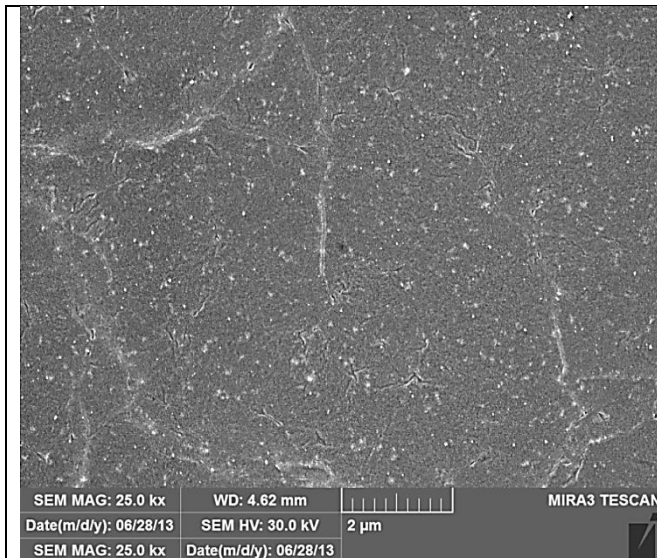


Figura 45: Campione ZnO Pt a 25.000 ingrandimenti.

A bassi ingrandimenti si nota l'elevata omogeneità del campione (Figura 45) anche se sono presenti degli spot bianchi e dei segni che percorrono il campione con la morfologia di crepi.

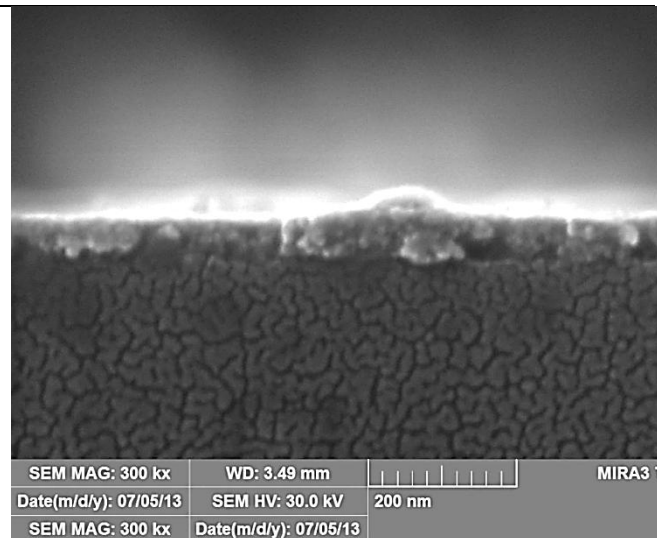


Figura 46: Campione ZnO Pt a 300.000 ingrandimenti, vista in sezione.

Le NP sono distribuite in un layer di circa 60nm o poco meno ma sono ben addensate e compattate (Figura 46). Il taglio del substrato ha mostrato una sorta di cricatura del layer di nanoparticelle che si è già osservato essere leggermente crepato.

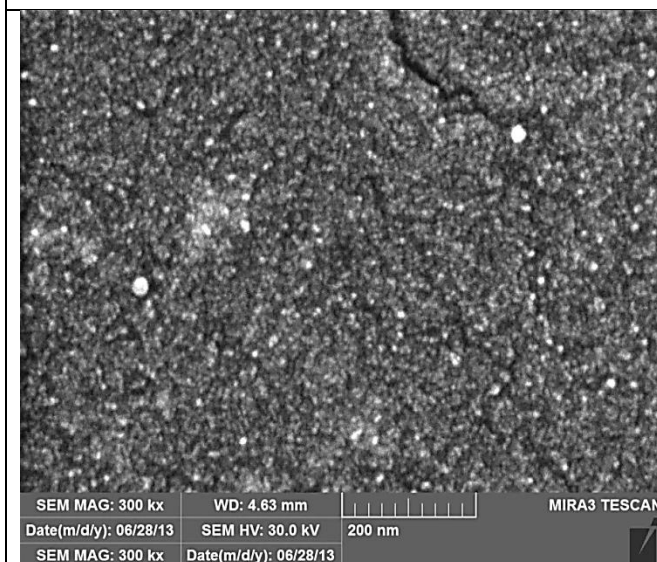


Figura 47: Campione ZnO Pt a 300.000 ingrandimenti.

Il campione ZnO Pt anche a ingrandimenti molto elevati (vedi Figura 47) non mostra molto chiaramente le nanoparticelle.

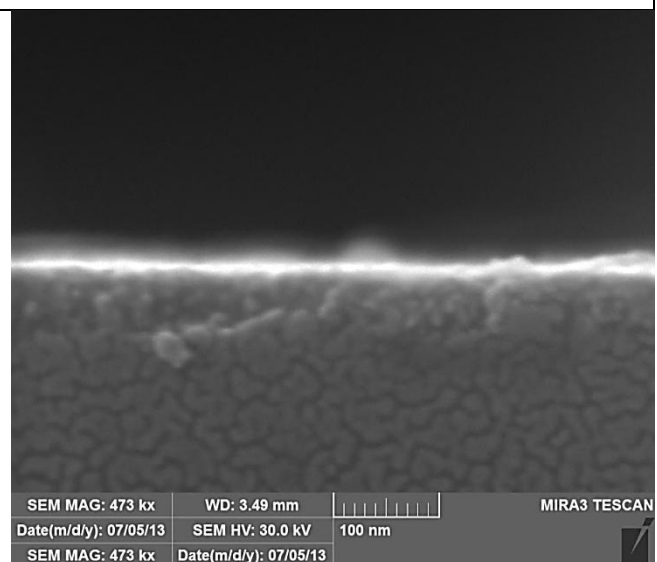


Figura 48: Campione ZnO Pt a 473.000 ingrandimenti, vista in sezione.

In Figura 48 si riesce a intravedere che le dimensioni delle NP vanno dai 5 ai 10 nm e sono molto omogenee rispetto agli altri campioni. Anche a 473000 ingrandimenti risultano difficili da misurare.

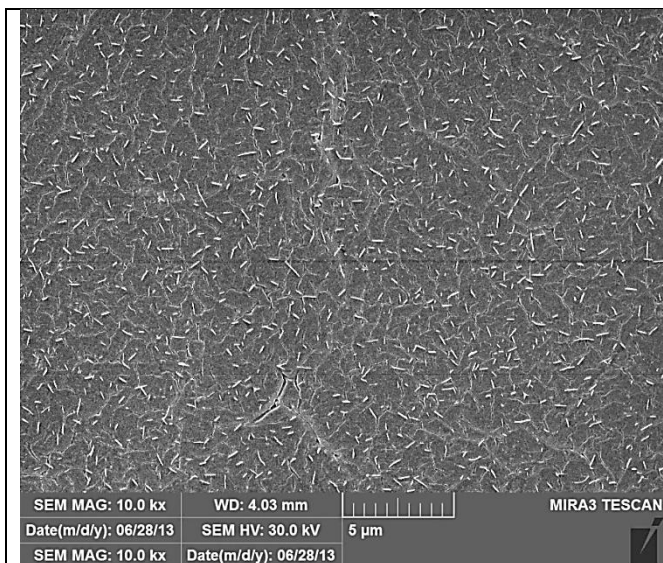


	<p>Nanoparticelle così piccole risultano vantaggiose riguardo alla porosità perché presentano un elevato rapporto superficie volume, il problema è che sono molto addensate e compatte.</p> <p>Sarebbe interessante testare un campione con un layer più spesso e verificare se il segnale cambia seguendo una legge precisa con lo spessore o meno.</p>
--	--



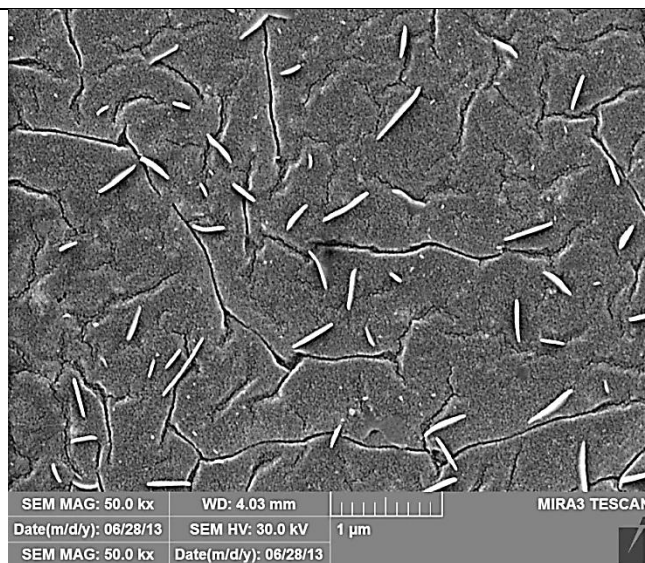


### 5.4.1.4. ZnO Au Pt



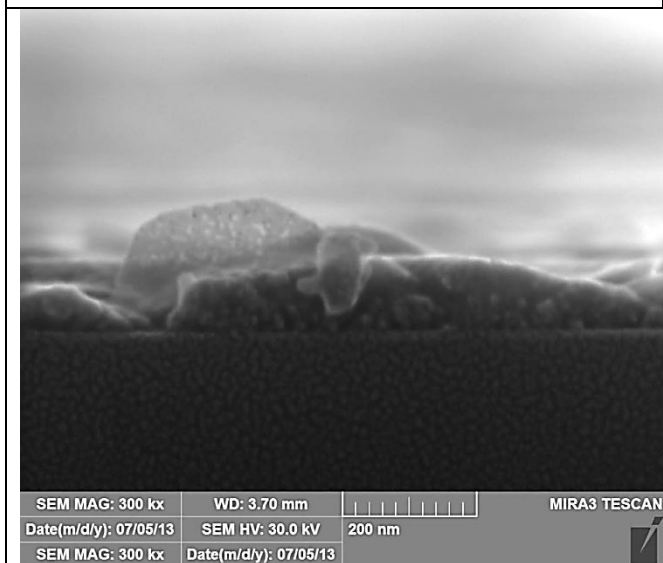
**Figura 49: campione ZnO Au Pt a 10.000 ingrandimenti.**

Dalla Figura 49 si nota come il campione ZnO Au Pt sia abbastanza omogeneo su larga scala. Sono presenti dei filamenti che sono potenzialmente dovuti al platino assieme all'oro.



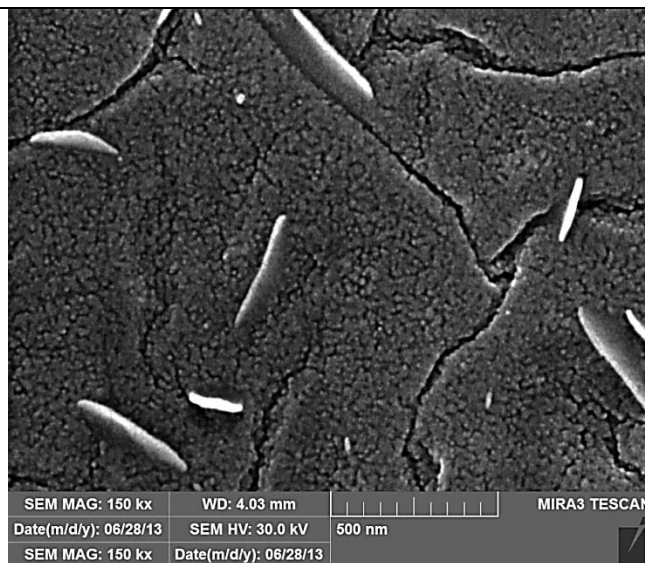
**Figura 50: campione ZnO Au Pt a 50.000 ingrandimenti.**

Lo stesso campione ad ingrandimenti maggiori (Figura 50) mostra una criccatura estesa su tutto il campione, sembra che il trattamento termico di stabilizzazione abbia causato un ritiro che ha criccato lo strato di NP.



**Figura 51: campione ZnO Au Pt a 300.000 ingrandimenti, vista in sezione.**

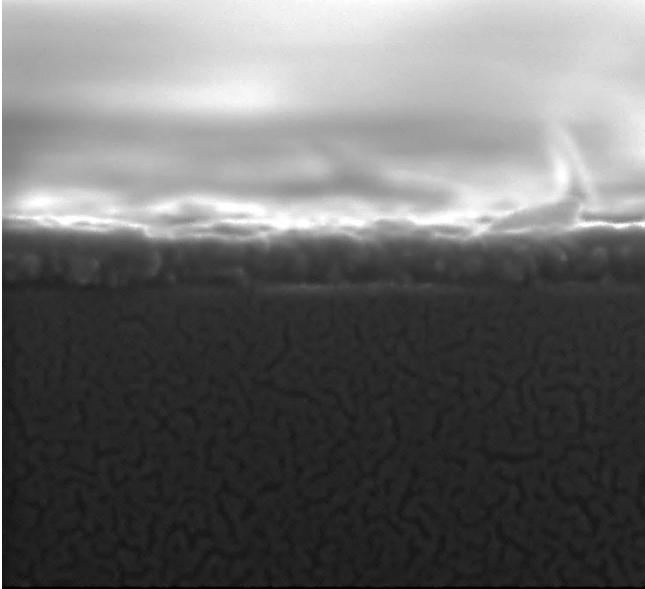
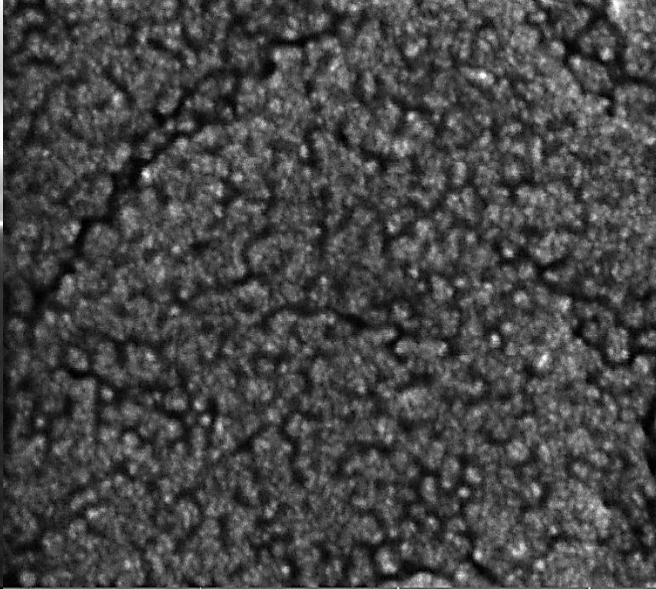
La sezione del campione di Figura 51 mostra che le particelle allungate ben visibili in Figura 52 sono in realtà porose e semitrasparenti al microscopio. Inoltre in prossimità dei crepi si nota una diminuzione di altezza dello strato di nanoparticelle come dovuto ad una

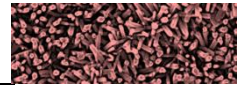


**Figura 52: campione ZnO Au Pt a 150.000 ingrandimenti.**

In Figura 52 sono ben evidenti le nanoparticelle allungate che hanno anche una diversa magnificenza agli elettroni del SEM e risultano bianche. Hanno dimensioni dai 100 ai 250 nm di lunghezza mentre l'altezza è di circa 60nm, l'altra dimensione lo spessore è paragonabile a quella delle



dilatazione del substrato.	nanoparticelle che le originano.																		
 <table border="1" data-bbox="150 857 715 952"> <tr> <td>SEM MAG: 300 kx</td> <td>WD: 3.71 mm</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Date(m/d/y): 07/05/13</td> <td>SEM HV: 30.0 kV</td> <td>200 nm</td> </tr> <tr> <td>SEM MAG: 300 kx</td> <td>Date(m/d/y): 07/05/13</td> <td></td> </tr> </table>	SEM MAG: 300 kx	WD: 3.71 mm		Date(m/d/y): 07/05/13	SEM HV: 30.0 kV	200 nm	SEM MAG: 300 kx	Date(m/d/y): 07/05/13		 <table border="1" data-bbox="810 857 1468 952"> <tr> <td>SEM MAG: 350 kx</td> <td>WD: 3.49 mm</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Date(m/d/y): 06/28/13</td> <td>SEM HV: 30.0 kV</td> <td>200 nm</td> </tr> <tr> <td>SEM MAG: 350 kx</td> <td>Date(m/d/y): 06/28/13</td> <td></td> </tr> </table>	SEM MAG: 350 kx	WD: 3.49 mm		Date(m/d/y): 06/28/13	SEM HV: 30.0 kV	200 nm	SEM MAG: 350 kx	Date(m/d/y): 06/28/13	
SEM MAG: 300 kx	WD: 3.71 mm																		
Date(m/d/y): 07/05/13	SEM HV: 30.0 kV	200 nm																	
SEM MAG: 300 kx	Date(m/d/y): 07/05/13																		
SEM MAG: 350 kx	WD: 3.49 mm																		
Date(m/d/y): 06/28/13	SEM HV: 30.0 kV	200 nm																	
SEM MAG: 350 kx	Date(m/d/y): 06/28/13																		
<p><b>Figura 53: campione ZnO Au Pt a 300.000 ingrandimenti vista in sezione.</b></p>	<p><b>Figura 54: campione ZnO Au Pt a 350.000 ingrandimenti.</b></p>																		
<p>La vista laterale di Figura 53 è utile per risalire alle dimensioni delle nanoparticelle che si aggirano tra i 10 ed i 20nm. Dove non sono presenti le NP allungate il campione risulta di spessore omogeneo di circa 70 nm.</p> <p>È anche visibile una “vela” in sezione, queste formazioni non erano attese e sarebbe necessaria un’analisi più dettagliata per risalire alle cause.</p> <p>Non si esclude che ci sia stata la formazione di una lega tra oro e platino, si deve tener conto del fatto che i campioni prima di essere utilizzati sono stati trattati ad elevate temperature che possono aver causato un’unione dei due metalli potenzialmente già ionizzati e reattivi in una lega di cui è sconosciuta la natura. Sarebbero necessarie delle analisi TEM per determinare l’effettiva natura.</p>	<p>Aumentando ulteriormente gli ingrandimenti si notano le singole NP che costituiscono gli aggregati di dimensioni maggiori (Figura 54) si nota inoltre che su scala ridotta sono presenti delle zone allungate in cui le NP sono presenti in uno strato in meno e al SEM risultano come aree nere.</p>																		



### 5.4.1.5. Riassunto osservazioni e commenti

I campioni sono morfologicamente molto diversi, anche gli aggregati particellari hanno forme e dimensioni diverse.

CAMPIONE	Dimensione prevista con XRD	Dimensione registrata con SEM
ZnO	31 ÷ 36	40 ÷ 80
ZnO Au	66 ÷ 78	50 ÷ 150
ZnO Pt	34 ÷ 46	5 ÷ 20 nm
ZnO Au Pt	33 ÷ 44	10 ÷ 30 nm

Tabella 5: riassuntivo dei dati qualitativi osservati.

Lo spessore dei film depositati è variabile come varia anche la distribuzione dimensionale delle particelle. Ci si attende quindi una porosità del film variabile con la composizione.

I campioni sono comunque omogenei su larga scala e ciò è indice di una corretta sintesi degli stessi.

### 5.4.2. Analisi ellissometriche

Uno strumento molto importante per la caratterizzazione di film sottili (in particolare per applicazioni ottiche) è l'ellissometro: esso misura la variazione nella polarizzazione di un fascio di luce riflesso dal campione. Quest'ultimo dev'essere formato da un piccolo numero di strati discreti, ben definiti e otticamente omogenei e isotropi; si possono analizzare film con spessori da meno di un nanometro a diversi

micron. La luce incidente sul campione può essere scomposta in due contributi oscillatori:

$s$  in direzione perpendicolare al piano di incidenza;

$p$  in direzione parallela al piano di incidenza.

Lo strumento misura un rapporto complesso, dato dalle ampiezze delle componenti  $s$  e  $p$  dopo la riflessione: questo rapporto si esprime attraverso:

$\Delta$ , ossia la differenza di fase;

$\Psi$ , il rapporto tra le ampiezze.

Dato che non si tratta di valori assoluti il metodo risulta molto accurato e riproducibile, inoltre non è necessario un fascio di riferimento.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = (\tan\Psi)e^{i\Delta}$$

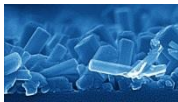
L'ellissometria utilizza un modello che considera le costanti ottiche e lo spessore di ogni strato del campione, inclusa la sequenza di sovrapposizione. Attraverso una procedura iterativa il software varia i parametri ignoti e calcola  $\Psi$  e  $\Delta$  con le equazioni di Fresnel: i valori di  $\Psi$  e  $\Delta$  che più si avvicinano ai dati sperimentali forniscono gli spessori e le costanti ottiche di ogni strato. L'indice di rifrazione  $n$  è il rapporto tra le velocità di propagazione della luce rispettivamente nel vuoto e nel campione, mentre  $k$  (coefficiente di estinzione) governa l'assorbimento.

Nel nostro caso è stata impiegata una sorgente policromatica (ellissometria spettroscopica): l'analisi fornisce l'indice di rifrazione complesso

$$n^* = n + ik$$

nell'intero range di lunghezze d'onda coperto dalla sorgente. Utilizzando invece un laser monocromatico è possibile focalizzare il fascio in un piccolo spot, anche





la potenza è maggiore: tuttavia la precisione nel calcolo è inferiore perché ogni misura fornisce una sola coppia di  $\Psi$  e  $\Delta$ , non una curva continua.

La sinterizzazione durante il trattamento termico dei film lascia sempre una certa porosità residua: essa è calcolabile dall'indice di rifrazione  $n$  con la seguente equazione:

$$Porosità = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) 100\%$$

con  $n_d$  = indice di rifrazione del materiale denso ad una fissata lunghezza d'onda.

Per il calcolo dei suddetti valori ci si è basati sulla legge di Bruggeman di seguito riportata:

$$Porosity\% = \frac{\left(\frac{n_{ZnO}^2 - n^2}{n_{ZnO}^2 + 2n^2}\right)}{\left(\frac{n_{ZnO}^2 - n^2}{n_{ZnO}^2 + 2n^2}\right) - \left(\frac{1 - n^2}{1 + 2n^2}\right)} * 100\%$$

$n_{ZnO}$  è l'indice di rifrazione dello ZnO bulk : 1,96.

$n$  è il valore sperimentale dell'indice di rifrazione a 600nm per film sottili di ossido di zinco.

Sample name	Thickness (nm)	n at 600nm	Porosity%
ZnO	34	1,68	28%

Tabella 6: Valori ricavati dallo spessore, della porosità e dell'indice di rifrazione  $n$  ottenuto dalla letteratura.

La tabella mostra gli indici di rifrazione a 600nm e la corrispondente frazione in volume di pori indicata come percentuale di porosità nel campione ZnO.

La misura ellissometrica è stata eseguita per ottenere una dispersione secondo Cauchy dell'indice di rifrazione nella regione del visibile. In questo modo si è in grado di paragonare i campione con e senza nanoparticelle droganti.

Il platino in questa regione induce un assorbimento come anche l'oro grazie al plasmone già descritto, questi effetti introducono una perturbazione dell'andamento dell'indice di rifrazione ad eccezione della regione vicina all'infrarosso (NIR).

In particolare il campione con entrambe le nanoparticelle di oro e platino ha mostrato una porosità molto simile a quella del campione privo di droganti, si è riconosciuto che la combinazione di entrambe i metalli droganti causa un'influenza minore sulla porosità del campione, andando a rinforzare le osservazioni fatte durante le analisi SEM e nella parte di gas sensing.

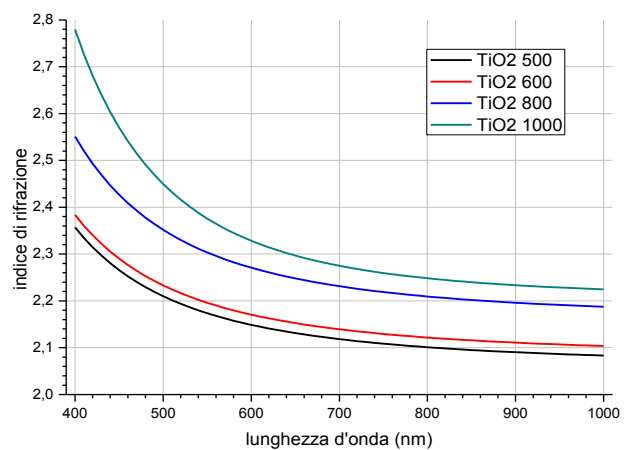
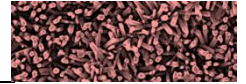


Grafico 1: esempio di risultato ottenuto dall'ellissometria, andamento dell'indice di rifrazione per campioni con un film superficiale di Titania a varie temperature di trattamento termico.





### 5.4.3. Analisi XRD

Si è utilizzato un diffrattometro per polveri, realizzato secondo la geometria Bragg-Brentano Philips PW1710 a 30kV e 40 mA; la lunghezza d'onda dei raggi X incidenti è quella standard,  $\lambda = 1,5406$  (CuK $\alpha$ ).

Dagli spettri di diffrazione si sono individuate le fasi cristalline grazie a dati di letteratura, infine applicando la formula di Scherrer (9) si è risaliti alla dimensione media dei cristalliti.

Nel caso si abbiano NP cristalline è possibile ricavare la dimensione media dei cristalliti (o delle particelle se monocristalline) da un'analisi XRD. Prima di tutto si individuano le fasi presenti attraverso il confronto dello spettro con uno standard noto o una banca dati (PDF, Powder Diffraction File); a questo punto si applica la formula di Scherrer:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

dove K è il fattore di forma ( $\approx 0,94$ );

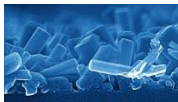
$\lambda$  è la lunghezza d'onda del fascio di raggi X incidente sul campione;

$\beta$  è la larghezza a mezza altezza (FWHM, in radianti) del picco considerato;

$\theta$  l'angolo di Bragg della diffrazione.

Va detto che la formula di Scherrer non è applicabile se i grani cristallini sono più grandi di 0,1  $\mu\text{m}$  circa. Inoltre la larghezza dei picchi è determinata anche da effetti legati allo strumento e a deformazioni non

omogenee del materiale: dunque l'effettiva dimensione dei cristalliti può essere maggiore di quanto stimato con la formula di Scherrer.



### 5.4.3.1. ZnO

Si è ottenuto il seguente pattern:

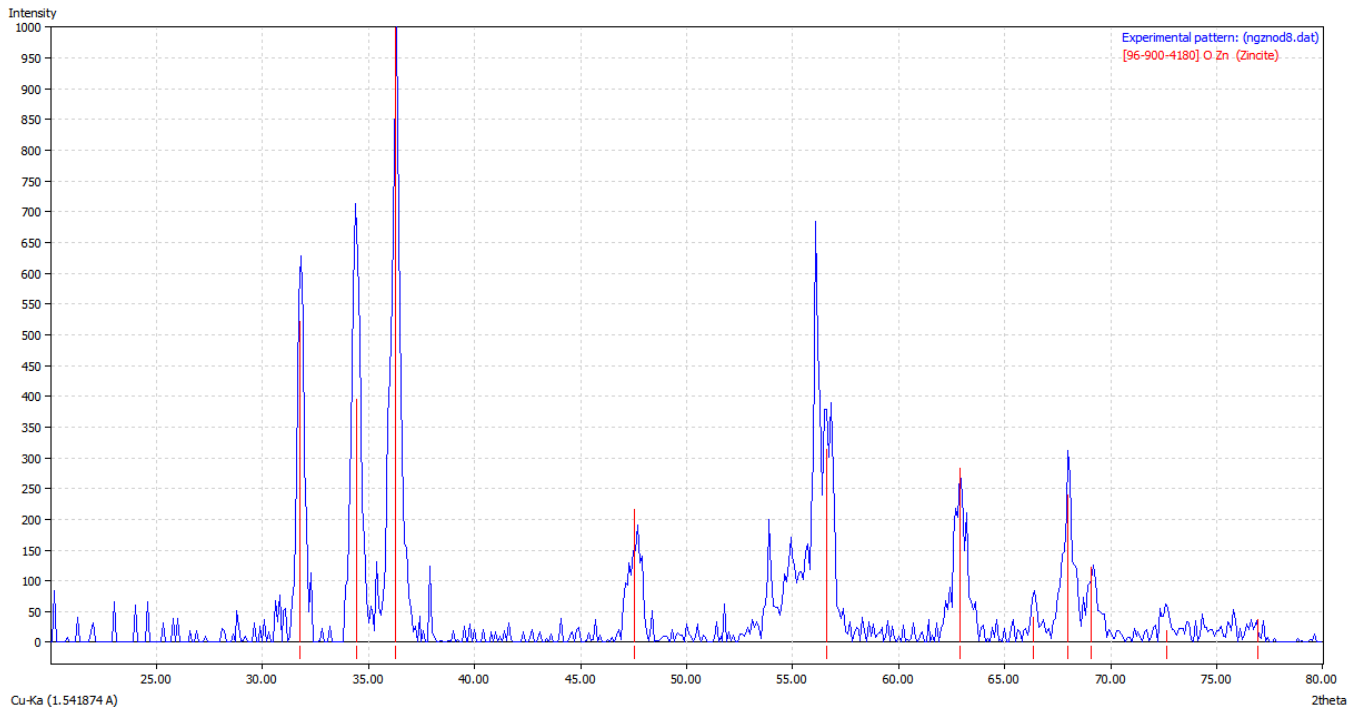


Figura 55: Pattern XRD per il campione ZnO.

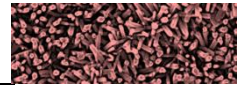
Come si vede dalla tabella di seguito riportata sono stati identificati la maggior parte dei picchi come appartenenti all'ossido di zinco come ci si aspettava.

Successivamente si sono ricavati mediante la formula di Scherrer, le dimensioni medie delle particelle mediante l'analisi dei picchi di diffrattometria, si è anche identificato il piano cristallografico a cui appartengono, ovviamente le dimensioni sono leggermente variabili ma sono nel range di 65 nm con una incertezza di 3 nm.

Va però ricordato che il picco scelto come più rappresentativo è quello a 36° circa (che è anche il più evidente), la misura in tale picco è di 75nm quindi si è propensi a pensare che le nanoparticelle sulla superficie siano di dimensioni comprese tra i 63 e 75nm.

Di seguito sono riportate le tabelle con i dati ricavati dallo spettro suddetto.

PICCHI RILEVATI DALL'ANALISI XRD				
No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	Matched
1	31.85	2.8184	621.30	ZnO
2	34.36	2.6098	742.53	ZnO
3	35.30	2.5426	56.25	ZnO
4	36.23	2.4798	1000.00	ZnO
5	37.88	2.3753	62.55	ZnO
9	44.75	2.0250	20.65	ZnO
10	45.66	1.9871	22.48	ZnO
11	47.58	1.9110	198.82	ZnO
12	48.41	1.8803	22.71	ZnO
15	51.76	1.7663	32.21	ZnO
16	53.04	1.7267	31.51	ZnO
17	53.83	1.7030	156.21	ZnO
18	54.83	1.6745	173.90	ZnO



19	56.08	1.6399	570.66	ZnO
20	56.63	1.6254	399.67	ZnO
21	57.47	1.6036	25.54	ZnO
22	58.27	1.5835	28.70	ZnO
23	62.82	1.4793	298.93	ZnO
24	65.35	1.4281	28.49	ZnO

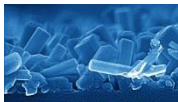
**Tabella 7: Riassuntivo dei picchi individuati nel pattern del campione ZnO.**

WURTZITE campione ZnO				
Peaks	Area	Center	Width	Height
1 0 0	140,1	31,85	0,674	165,79
1 0 1	190,7	36,23	0,614	248,00
1 1 0	93,3	56,08	0,718	103,73
0 0 2	147,7	34,36	0,620	190,10

**Tabella 8: picchi individuati come significativi per il calcolo delle dimensioni delle NP.**

DIMENSIONE MEDIA DEI CRISTALLITI ZnO					
Peaks	$d$ (nm)	$k$	$\lambda$ (CuK $\alpha$ )	$\beta$ (RAD)	$\theta$ (RAD)
1 0 0	64,00	0,94	1,5406	0,0118	0,5551
1 0 1	71,15	0,94	1,5406	0,0107	0,6330
1 1 0	65,57	0,94	1,5406	0,0125	0,9829
0 0 2	70,05	0,94	1,5406	0,0108	0,6007

**Tabella 9: dimensioni medie calcolate per i cristalliti di ZnO.**



### 5.4.3.2. ZnO Au

Si è ottenuto il seguente pattern:

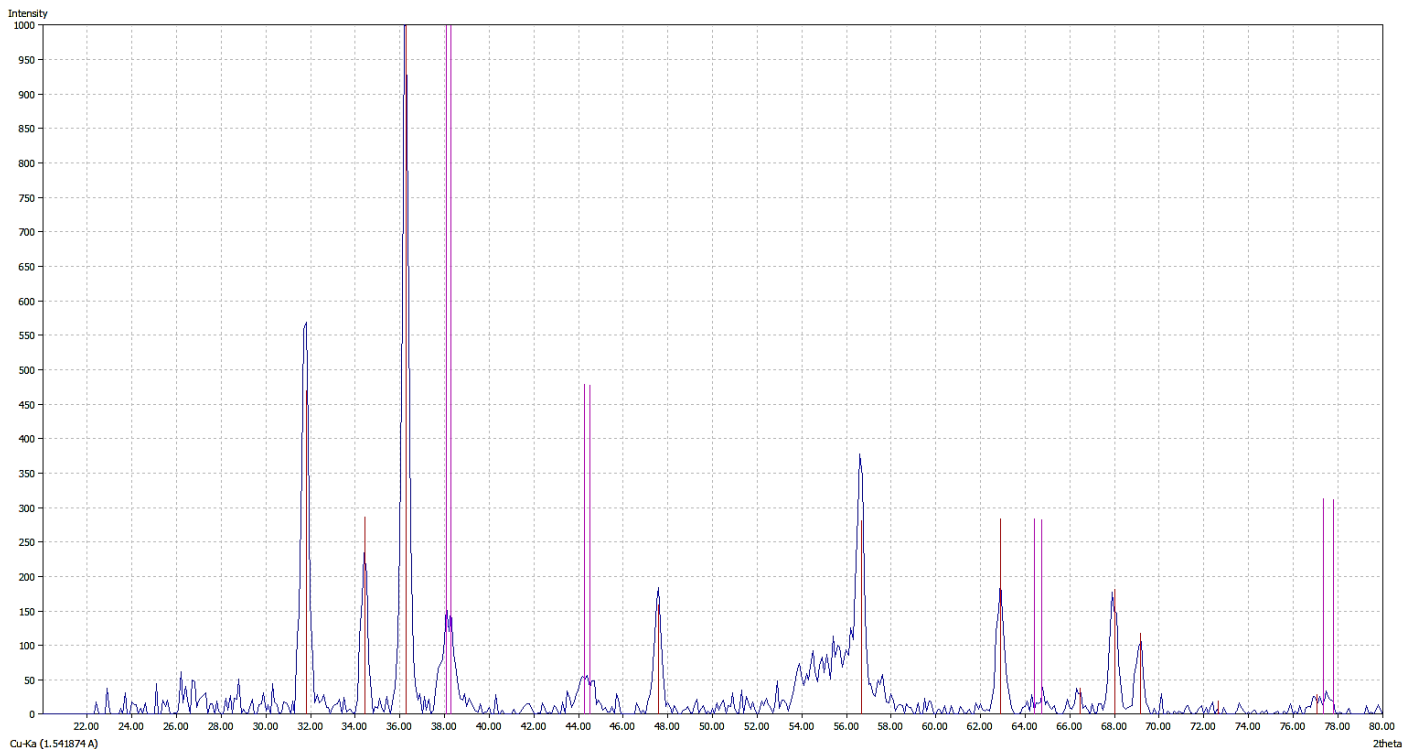


Figura 56: Pattern XRD per il campione ZnO Au.

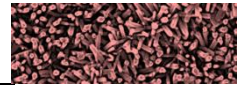
Dal pattern sopra riportato si sono ricavati i seguenti picchi che identificano i composti presenti.

PICCHI RILEVATI DALL'ANALISI XRD				
No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	Matched
1	31.77	2.8169	575.59	ZnO
2	34.41	2.6060	210.46	ZnO
3	36.26	2.4776	1000.00	ZnO
4	38.18	2.3574	160.92	Au
5	44.32	2.0437	69.28	Au
6	47.55	1.9123	190.40	ZnO
7	55.56	1.6541	397.54	ZnO
8	62.88	1.4781	202.90	ZnO
9	64.79	1.4390	27.33	Au
10	66.38	1.4083	34.71	ZnO
11	67.95	1.3795	202.47	ZnO
12	69.11	1.3593	116.60	ZnO
13	76.98	1.2387	30.11	ZnO
14	77.56	1.2309	37.27	Au

Tabella 10: Riassuntivo dei picchi individuati nel pattern del campione ZnO Au.

Si sono ricavati mediante la formula di Scherrer, le dimensioni medie dei cristalliti identificati dai picchi trovati e si è anche identificato il piano cristallografico a cui appartengono, le dimensioni ricavate sono di 144 nm con una incertezza di 11 nm.

Ancora una volta si scelgono come maggiormente rappresentativi il picco corrispondente al piano cristallografico (1 0 1) che rivela una dimensione dei cristalliti di circa 150nm, quindi c'è la certezza che l'influenza dell'oro sta nell'accrescere le dimensioni medie dei cristalliti di ZnO anche se dalle micrografie si erano notate dimensioni maggiori per queste particelle, come già detto possono aver giocato un ruolo importante le piccole particelle a contatto con il



substrato che sono state viste essere relativamente piccole rispetto alle altre più superficiali.

In questo caso la superficie specifica diminuisce quindi ci si attende una risposta inferiore al gas, però l'oro mitiga la diminuzione di superficie specifica aumentando la sensibilità con il plasmone di cui si è discusso sopra.

WURTZITE campione ZnO Au				
Peaks	Area	Center	Width	Height
1 0 0	151,5	31,76	0,314	384,72
1 0 1	250,4	36,25	0,292	684,67
1 1 0	97,9	56,60	0,353	221,67
0 0 2	51,4	34,41	0,278	147,71

**Tabella 11: picchi individuati come significativi per il calcolo delle dimensioni delle NP.**

DIMENSIONE DEI CRISTALLITI ZnO					
Peaks	<i>d</i> (nm)	<i>k</i>	$\lambda$ (CuK $\alpha$ )	$\beta$ (RAD)	$\theta$ (RAD)
1 0 0	137,27	0,94	1,5406	0,0055	0,5543
1 0 1	149,58	0,94	1,5406	0,0051	0,6327
1 1 0	133,67	0,94	1,5406	0,0062	0,9879
0 0 2	156,48	0,94	1,5406	0,0048	0,6005

**Tabella 12: dimensioni medie calcolate per i cristalliti di ZnO.**



### 5.4.3.3. ZnO Pt

Si è ottenuto il seguente pattern:

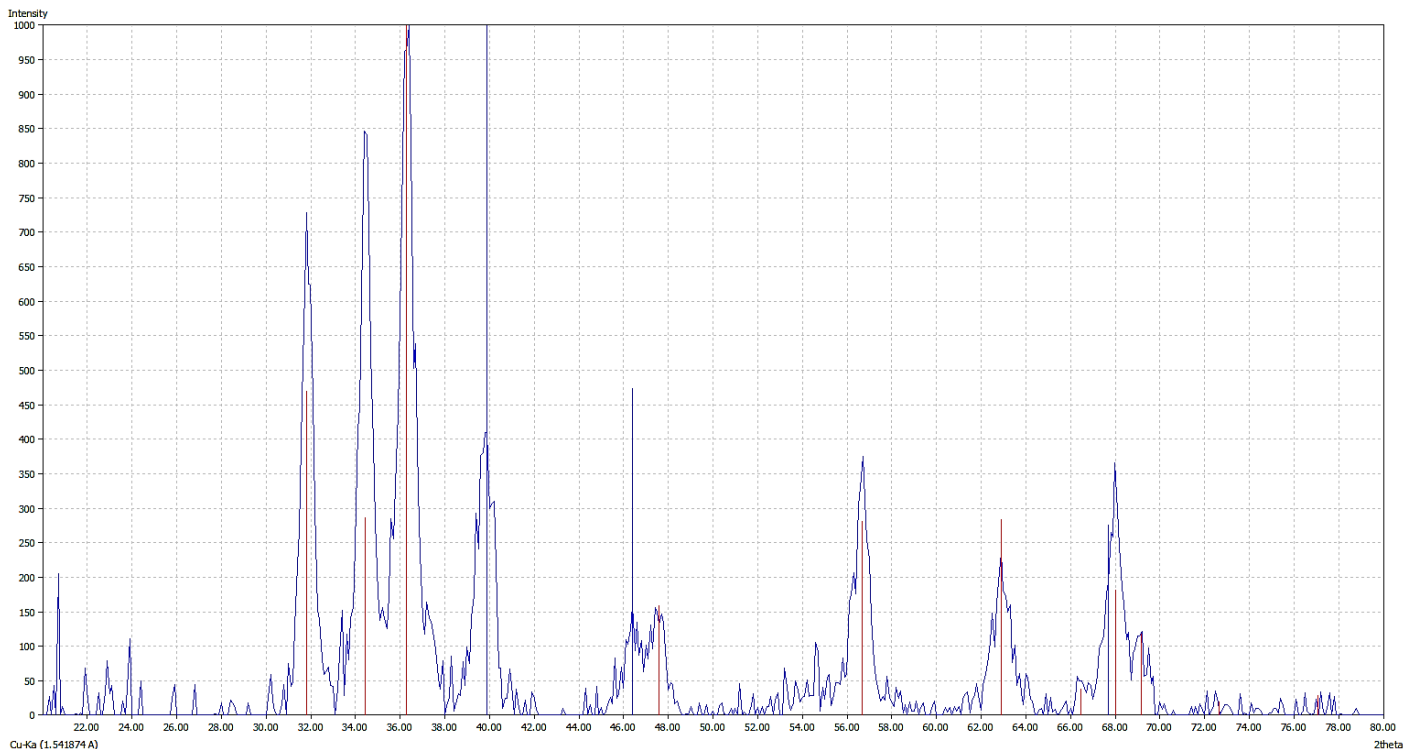


Figura 57: Pattern XRD per il campione ZnO Pt.

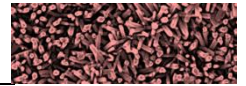
Anche con il drogaggio del platino si sono ricavate le dimensioni dei cristalliti di Zinco ed anche in questo caso l'XRD ha identificato l'elemento con cui si è drogato il film.

In questo caso le dimensioni dei cristalliti non risultano molto variate quindi il Platino non ha la stessa influenza dell'oro ma mantiene le dimensioni vicine a quelle dello zinco, il picco a 36° assunto come rappresentativo ha indicato una dimensione di 76 nm circa e la dimensione media calcolata sui quattro picchi scelti è 79 nm con una incertezza di 10 nm circa.

Avere nanoparticelle più piccole può risultare comodo per avere un adsorbimento ed una risposta più rapida, quindi se si deve scegliere un drogaggio per garantire una superficie specifica maggiore si deve scegliere il platino.

PICCHI RILEVATI DALL'ANALISI XRD				
No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	Matched
1	31.82	2.8120	674.58	ZnO
2	33.42	2.6809	69.07	Pt
3	34.43	2.6049	810.68	ZnO
4	36.27	2.4766	1000.00	ZnO
5	39.77	2.2665	403.39	Pt
6	46.36	1.9587	148.62	Pt
7	47.51	1.9139	171.11	ZnO
8	54.58	1.6815	73.15	Pt
9	56.66	1.6247	363.80	ZnO
10	62.87	1.4781	215.50	ZnO
11	67.95	1.3796	327.80	ZnO, Pt
12	69.01	1.3609	110.71	ZnO

Tabella 13: Riassuntivo dei picchi individuati nel pattern del campione ZnO Pt.



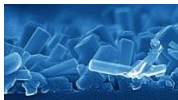
Il picco rappresentativo del platino è quello segnato in blu e si trova a  $39,8^\circ$ , le informazioni di tale picco hanno dato una dimensione dei cristalliti di platino di circa 56,5 nm che sono comparabili a quelli calcolati per lo ZnO.

campione ZnO Pt				
Peaks	Area	Center ( $^\circ$ )	Width	Height
1 0 0	131,0	31,84	0,546	191,38
1 0 1	177,7	36,31	0,577	245,72
1 1 0	71,1	56,64	0,680	83,33
0 0 2	119,7	34,45	0,471	202,59
Pt	111,4	39,81	0,781	113,76

**Tabella 14:** picchi individuati come significativi per il calcolo delle dimensioni delle NP.

DIMENSIONE MEDIA DEI CRISTALLITI					
Peaks	$d$ (nm)	$k$	$\lambda$ (CuK $\alpha$ )	$\beta$ (RAD)	$\theta$ (RAD)
1 0 0	78,99	0,94	1,5406	0,0095	0,5557
1 0 1	75,67	0,94	1,5406	0,0101	0,6337
1 1 0	69,26	0,94	1,5406	0,0119	0,9885
0 0 2	92,14	0,94	1,5406	0,0082	0,6013
Pt	56,48	0,94	1,5406	0,0136	0,6949

**Tabella 15:** dimensioni medie calcolate per i cristalliti di ZnO.



### 5.4.3.4. ZnO Au Pt

Si è ottenuto il seguente pattern:

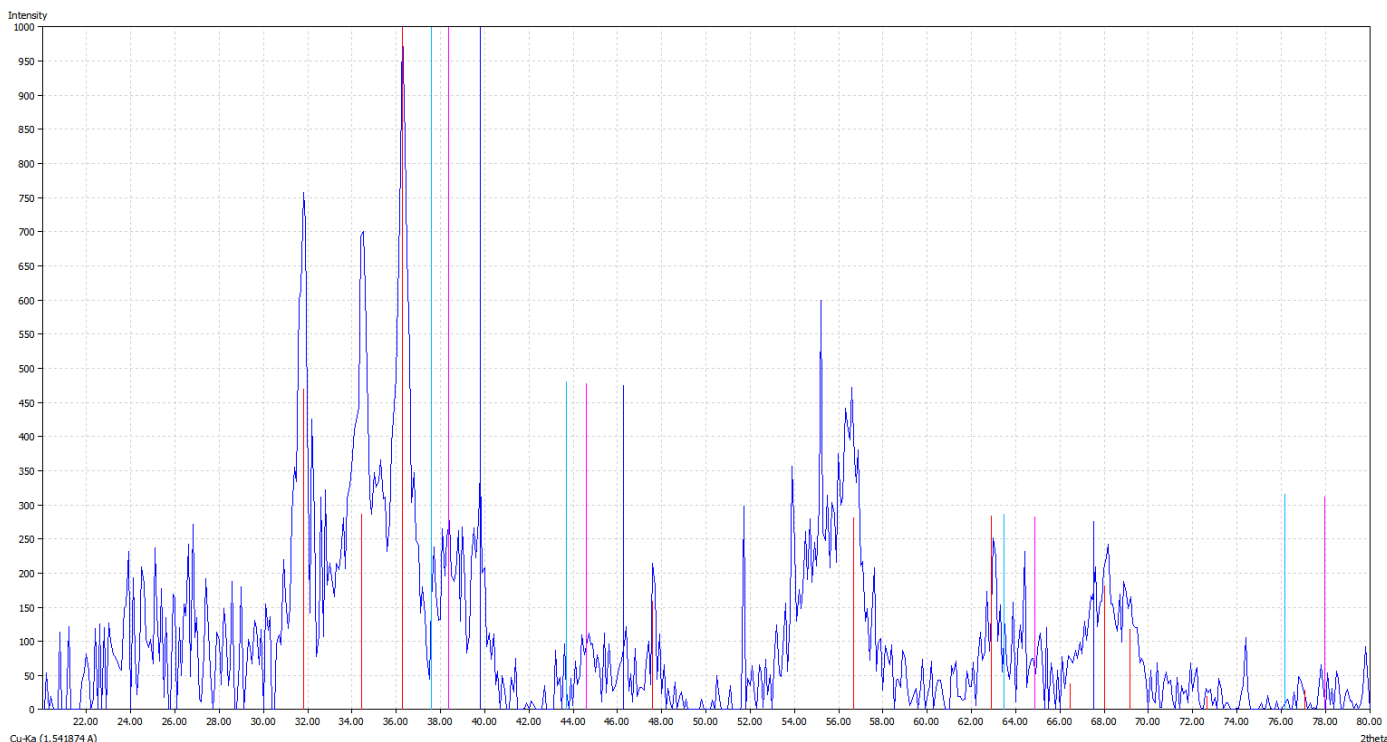


Figura 58: Pattern XRD per il campione ZnO Au Pt.

I picchi dell'ossido di zinco sono facilmente distinguibili ed anche il picco del platino a 39,8° mentre il resto del pattern risulta molto rumoroso e di difficile interpretazione.

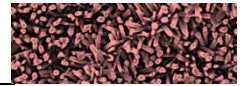
Si è notato che i picchi di oro e platino risultano spostati rispetto a ciò che ci si attendeva, in questo caso è possibile il trattamento ad elevate temperature abbia causato la formazione di una lega, cosa che è ampiamente plausibile viste le elevate temperature a cui si sono trattati i campioni. Le nanoparticelle metalliche e gli ioni metallici sono molto reattivi ad elevata temperatura e questo è anche uno dei motivi per cui si farà gas sensing a 300°C. come contro però ci sono i fenomeni non controllabili come la formazione di leghe o legami chimici inattesi.

PICCHI RILEVATI DALL'ANALISI XRD				
No.	2theta [°]	d [Å]	I/I0	Matched
1	32.94	2.7193	175.29	ZnO
2	34.58	2.5942	688.61	ZnO
3	36.40	2.4682	1000.00	ZnO
4	38.43	2.3426	249.02	Au
5	39.81	2.2645	323.59	Pt
6	44.76	2.0248	123.49	Au
7	47.73	1.9053	186.18	ZnO, Pt
8	57.66	1.5988	155.41	ZnO
9	63.12	1.4730	230.37	ZnO
10	64.40	1.4467	140.27	Au
11	67.59	1.3860	183.10	ZnO, Pt
12	68.21	1.3750	243.18	ZnO
13	69.10	1.3594	183.04	ZnO

Tabella 16: Riassuntivo dei picchi individuati nel pattern del campione ZnO Au Pt.

Anche in questo caso le dimensioni dei cristalliti di ZnO non sono risultate molto variate rispetto alle





dimensioni senza drogaggio, forse grazie al Platino che sembra avere la capacità di mantenere relativamente la superficie specifica elevata.

I calcoli eseguiti per il picco (1 0 1) dello Zinco hanno indicato dimensioni dei cristalliti di 67,33 nm mentre le dimensioni medie delle nanoparticelle calcolate per tutti i picchi risultano leggermente superiori: 75,41 nm con un'incertezza di 10 nm.

campione ZnO Au Pt				
Peaks	Area	Center	Width	Height
1 0 0	46,6	31,77	0,490	75,90
1 0 1	89,8	36,29	0,648	110,50
1 1 0	224,2	55,88	0,626	60,39
0 0 2	76,4	34,50	0,609	64,39

**Tabella 17: picchi individuati come significativi per il calcolo delle dimensioni delle NP.**

DIMENSIONE MEDIA DEI CRISTALLITI					
Peaks	d (nm)	k	$\lambda$ (CuK $\alpha$ )	$\beta$ (RAD)	$\theta$ (RAD)
1 0 0	87,96	0,94	1,5406	0,0086	0,5546
1 0 1	67,33	0,94	1,5406	0,0113	0,6334
1 1 0	75,00	0,94	1,5406	0,0109	0,9754
0 0 2	71,33	0,94	1,5406	0,0106	0,6021

**Tabella 18: dimensioni medie calcolate per i cristalliti di ZnO.**



#### 5.4.3.5. Riassunto osservazioni e commenti

Ovviamente è stata necessaria una sottrazione del base ground per tutti i campioni perché il pattern non era così pulito, per angoli bassi di diffrazione si aveva un aumento del rumore e l'intensità dei picchi non sarebbe risultata corretta essendo importanti le dimensioni relative di ogni picco al picco di maggiore intensità (I/I<sub>0</sub>).

Dalle analisi XRD è emerso che i campioni con oro sono composti di particelle con dimensioni medie maggiori. In particolare le dimensioni sono circa il doppio di quelle di tutti gli altri campioni. Nel Grafico 2 sono riassunti i valori ricavati dall'analisi. Le particelle più piccole sono però quelle del campione con solo ZnO. La cosa non è completamente condivisa dall'analisi SEM, si è visto, infatti, che le nanoparticelle per il campione con platino sono intorno ai 10nm, misura molto minore di quella ottenuta dall'analisi XRD, resta da capire cosa abbia sfalsato quest'ultima. Sarebbe inoltre interessante andare nel dettaglio e capire il ruolo del platino nel formare il layer molto compatto e con particelle piccole.

A questo proposito il ruolo del platino può essere quello di limitare l'ingrossamento delle particelle a scapito di quelle più piccole in fase di stabilizzazione termica. Sarebbe necessaria un'analisi SEM dei campioni prima del passaggio in forno.

Si nota inoltre che nei campioni drogati la variabilità delle misure calcolate nei vari picchi è più ampia rispetto al campione con solo ZnO, questo si vede molto rapidamente dall'istogramma che segue.

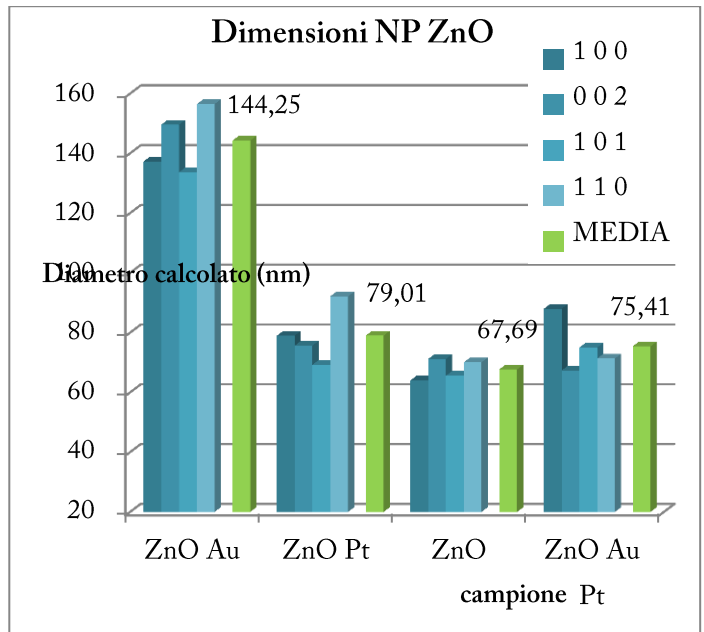
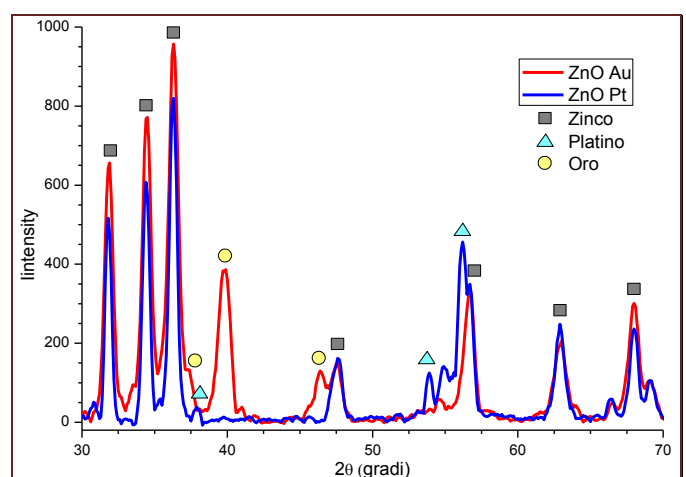


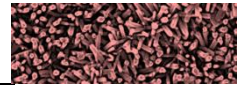
Grafico 2: dimensioni medie calcolate mediante XRD sui vari picchi e media di tali dimensioni rilevate.

Nel Pattern 1 sono riportati gli XRD per i campioni con oro e platino, i due pattern non sono normalizzati e quindi le intensità relative sono diverse.

I picchi che differenziano i due campioni sono quelli dei relativi metalli ma in alcuni casi si nota una modificazione anche dell'intensità relativa degli altri picchi.

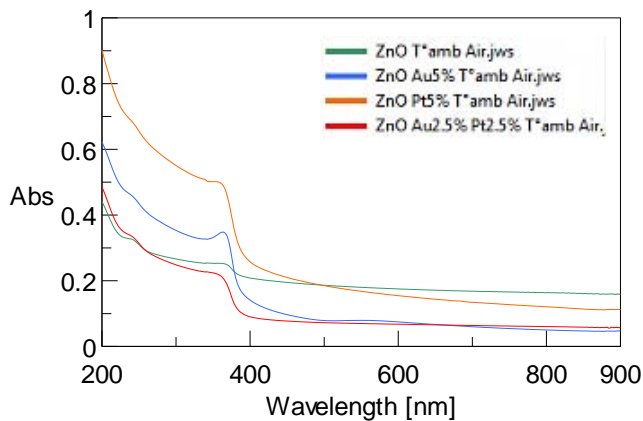


Pattern 1: unione dei pattern XRD dei campioni ZnO Au e ZnO Pt con relativi picchi incicati dai simboli.



## 5.5. Caratterizzazione ottica dei campioni

Si riportano in Spettro 1 gli assorbimenti dei campioni con ossido di zinco ed i vari droganti:



**Spettro 1: Assorbimento UV-Vis dei vari campioni in aria a temperatura ambiente.**

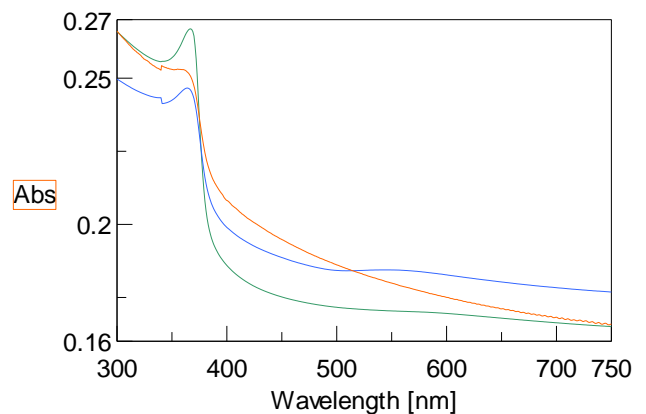
È evidente che l'andamento dei vari campioni è molto simile e si nota la curva blu del campione con oro che oltre ad avere un picco di assorbimento più alto nei dintorni dei 360nm esibisce il lieve picco plasmonico dai 560nm ai 620, il picco plasmonico dei vari campioni con oro è consultabile in Spettro 2 dove si trovano anche quelli con i nanorods.

Lo spettro del campione con Oro ed anche Platino avendo i due droganti in quantità relative minori (2,5% in peso anziché 5%) non mostra evidenti le proprietà dell'oro. Questo perché, come sarà evidente nelle considerazioni conclusive, si sospetta anche si sia formata una lega durante il passaggio di stabilizzazione termica in forno. Non è però nota la composizione né la dinamica, però anche le analisi SEM erano risultate anomale rispetto agli altri campioni manifestando delle formazioni lunghe bianche che sono state chiamate vele (Figura 50, Figura 51, Figura 52).

Per ogni campione si è specificato che ci si trova a temperatura ambiente perché vedremo che portando la temperatura a 300° (temperatura usata per tutte le misure di Gas Sensing), gli spettri cambiano notevolmente:

Il picco di assorbimento classico dell'ossido di zinco si mitiga e scende di intensità, anche il picco plasmonico dell'oro diminuisce un po' ma essendo già poco consistente il cambiamento è minore.

Per rendere più chiaro cosa s'intende con picco plasmonico in Spettro 2 sono paragonati i campioni con oro (con e senza NR) con il campione ZnO che è lo spettro arancione. Il picco plasmonico dell'oro, nonostante i NR lo rendano più allargato e meno visibile, si trova tra i 500 ed i 600nm ed è quello che conferisce il colore rosato ai campioni contenenti molto oro.

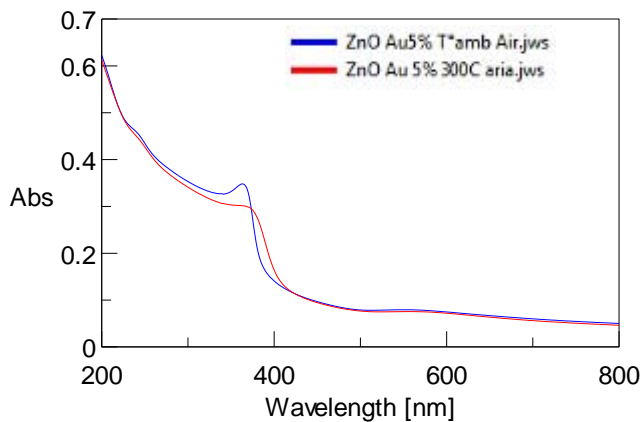


**Spettro 2: Paragonati gli spettri UV-Vis dei campioni con oro e NR (verde), campione con oro (blu) e campione di solo ZnO senza oro (arancione).**

Si è portato come esempio quello dell'oro per il suo picco plasmonico ma tutti gli spettri subiscono una modificazione simile con la temperatura, per questo è importante portare il campione alla temperatura scelta ed attendere la completa stabilizzazione altrimenti si



rischia nella sottrazione degli spettri di trovare falsi picche dovuti alla stabilizzazione termica.



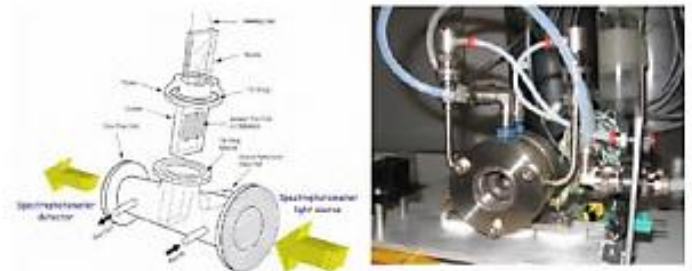
**Spettro 3: differenza riscontrata tra lo spettro a temperatura ambiente e a 300° dello stesso campione in atmosfera neutra (aria).**

## 5.6. Gas sensing sui campioni con sole nanoparticelle

Il sistema sperimentale è costituito da una camera di analisi in acciaio inox con un porta campioni incorporato, la camera è stagna e possiede un ingresso per introdurre il gas analita ed una uscita per il gas esausto, inoltre è dotata di un ingresso per l'aria compressa di raffreddamento che evita che la temperatura esterna salga troppo e di un sistema di termocoppie in grado di monitorare la temperatura interna.

La camera in acciaio viene inserita all'interno di uno spettrofotometro (UV-Vis V-570, Jasco Inc.), in maniera tale da andare a rilevare le differenze di comportamento ottico del materiale. La camera è anche dotata di un sistema di riscaldamento a controllo esterno sul quale è possibile impostare la rampa di riscaldamento e raffreddamento per evitare danneggiamenti del campione (nel nostro caso il riscaldamento durava circa due ore dopo di che si

lasciava stabilizzare la temperatura per un'altra ora). Il passaggio della radiazione luminosa è garantito da due finestre di silice pura che consentono di mantenere l'ambiente particolarmente sigillato. Uno schema e una foto del sistema utilizzato sono riportati in Figura 59.

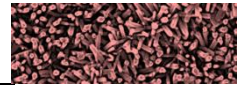


**Figura 59: schema del sistema per il riscaldamento e l'introduzione del gas sul campione (SX) e relativa foto (DX).**

Le analisi compiute avvengono in due fasi. La prima è rappresentata dalle misure chiamate "STEP".

Sono misure compiute analizzando l'andamento dell'assorbimento in funzione della lunghezza d'onda. Queste misure vengono realizzate dopo che, per un certo intervallo di tempo, il campione è sottoposto ad una determinata atmosfera.

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



### 5.6.1. Misure di OAC

Nella pratica si osservano, le variazioni nello spettro di assorbimento, mediante il parametro OAC (Optical Absorbance Change):

$$OAC = \Delta A = A_{gas} - A_{ref}$$

Dove:  $A_{gas}$  è l'assorbimento del campione nell'atmosfera con il gas analita, mentre  $A_{ref}$  è l'assorbimento misurato in atmosfera di riferimento (l'aria).

Dove viene massimizzato (in termini di valore assoluto) il valore di OAC, troviamo la lunghezza d'onda dove possiamo compiere le misure di "STEP", quelle, cioè, nel tempo. Per una determinata lunghezza d'onda, dove è massimizzato OAC per un determinato gas, è possibile avere anche una variazione di segnale per un secondo gas interferente.

In **Figure 1** si sono riportati i tre step necessari ad ottenere una curva di OAC: in alto a sinistra lo spettro di un campione molto ricco in oro a 300°C con gas aria all'interno della camera;

in alto a destra lo spettro dello stesso campione alla stessa temperatura dopo che si è fatto fluire il gas analita per un certo periodo (per questo lavoro 10 minuti con gas idrogeno);

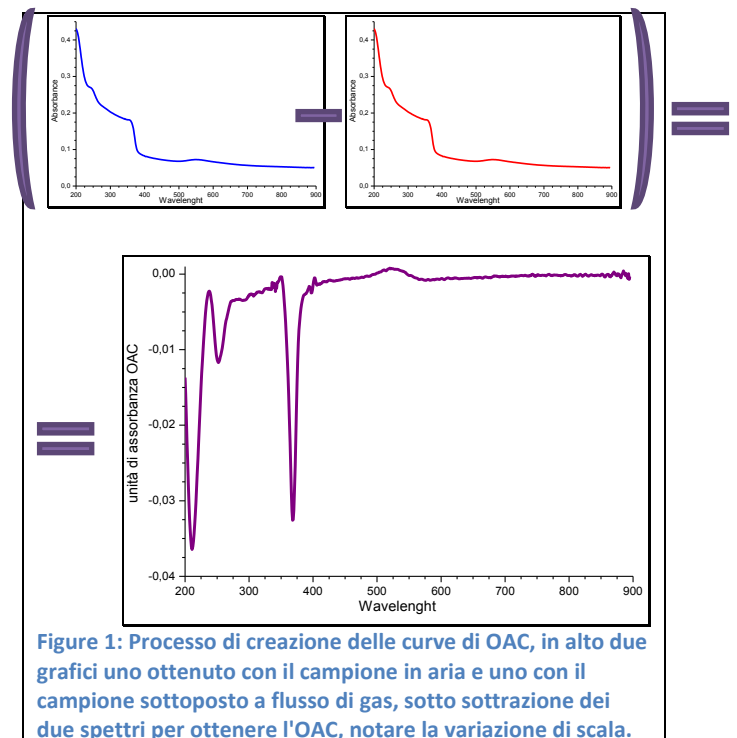
l'ultimo spettro riportato sotto è la curva di OAC ottenuta con la sottrazione sopra riportata, è importante notare il cambiamento della scala sull'asse y che spiega anche il motivo per cui le curve prima della sottrazione sembravano sovrapponibili, le scale differiscono di un ordine di grandezza e non è percettibile la differenza tra i due grafici.

È inoltre il caso di notare l'effetto di sonda ottica che ha il campione alle lunghezze d'onda del plasmone (500nm circa) e l'effetto del band-gap che è invece quello maggiormente sfruttato in questa tesi in quanto non tutti i campioni presentavano un plasmone nella regione scansionata con lo spettrometro.

Se la variazione di assorbimento è diversa per i due gas è possibile ottenere un sensore selettivo.

I gas utilizzati nell'analisi sono:  $H_2$  (1% o 10000ppm); CO (1% o 10000ppm);  $NO_x$  (1% o 1000 ppm), al termine del test con ogni gas è stata fatta fluire aria per far tornare il campione allo stato "neutro".

Si sono inoltre eseguite delle misure con il gas  $NO_x$  a 1ppm per evitare il grande picco dovuto alla presenza del gas in camera, tali misure hanno però dato un esito negativo con tutti i campioni quindi la parte sperimentale non viene riportata.



**Figure 1: Processo di creazione delle curve di OAC, in alto due grafici uno ottenuto con il campione in aria e uno con il campione sottoposto a flusso di gas, sotto sottrazione dei due spettri per ottenere l'OAC, notare la variazione di scala.**

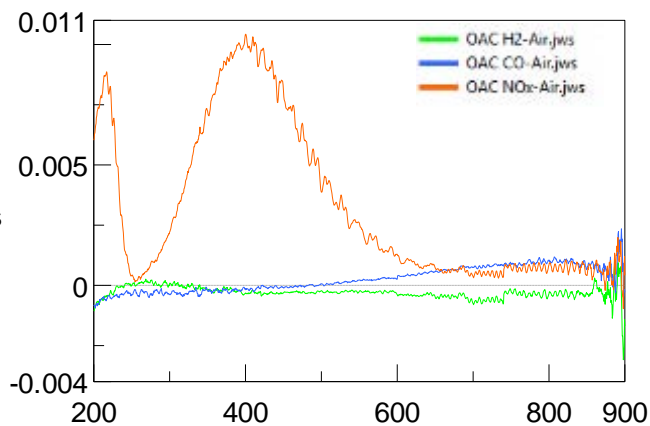


### 5.6.1.1. Gas su campione ZnO

Per quanto riguarda i gas da rilevare non è molto interessante andare ad analizzare i singoli spettri di assorbimento perché l'andamento è molto simile a quello visto in precedenza.

Ciò che invece è molto utile vedere è l'OAC (ossia la sottrazione tra lo spettro del campione in aria e lo spettro con il gas di prova), tale curva mostra le lunghezze d'onda dove al variare del gas testato si ottiene una variazione consistente dello spettro. Successivamente per le misure di gas sensing sarà necessario posizionarsi in quelle lunghezze d'onda e misurare nel tempo l'assorbimento ottico. Facendo variare il gas si dovrebbe mettere il campione in condizioni di rivelare il gas.

Si riportano le curve OAC per i vari gas di prova:



Spettro 4: nell'asse x lunghezza d'onda, nell'asse y OAC per il campione ZnO con i vari gas analiti.

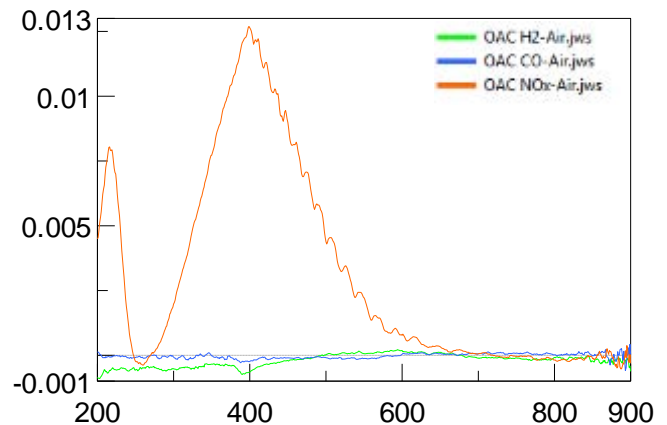
Come si nota dal grafico di Spettro 4 per idrogeno e CO non ci sono zone dello spettro che potrebbero essere utili per rilevare tali gas, è importante anche notare la scala sull'asse y. Il grafico risulta con scala molto ridotta rispetto ai precedenti proprio a causa della sottrazione fatta. Se si vedono gli spettri in aria e con il gas risulterebbero praticamente sovrapposti.

Lo scostamento che si nota per lunghezze d'onda molto grandi non è utilizzabile perché in quella zona lo strumento è molto rumoroso e il sensing verrebbe molto disturbato.

Gli NOX invece sono in grado di alterare maggiormente l'assorbimento ottico, bisogna però fare molta attenzione al fatto che il picco nell'intorno dei 400nm è il gas stesso presente nella camera a causare l'assorbimento, questo picco si ottiene sempre indipendentemente dal campione in esame.

### 5.6.1.2. Gas su campione ZnO Au

Si riporta l'OAC per i vari gas ottenuti con questo campione.



Spettro 5: nell'asse x lunghezza d'onda, nell'asse y unità di OAC per il campione ZnO Au ed i vari gas analiti.

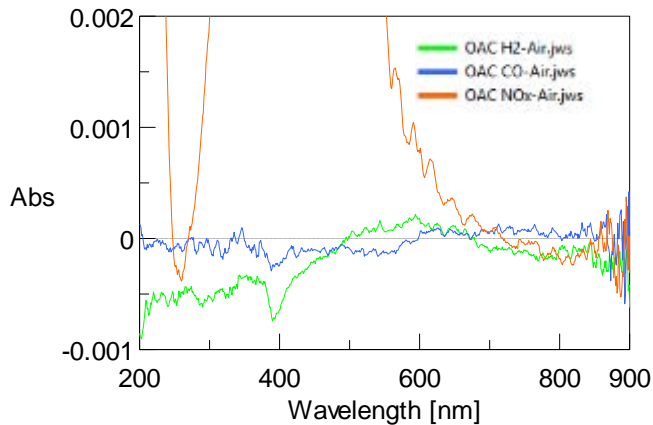
Anche in questo caso il picco degli NOX risulta particolarmente ampio.

Si è deciso di tagliarlo per meglio visualizzare le altre due curve, in particolare si nota un picco verso una diminuzione di assorbimento, sia per il CO sia per l'idrogeno.



Se si osserva la scala del grafico ancora una volta ci si rende conto che questi valori sono molto piccoli ed è difficile distinguerli dal rumore di fondo.

Ad ogni modo il sensing per questo campione andrà fatto nei dintorni dei 400nm.



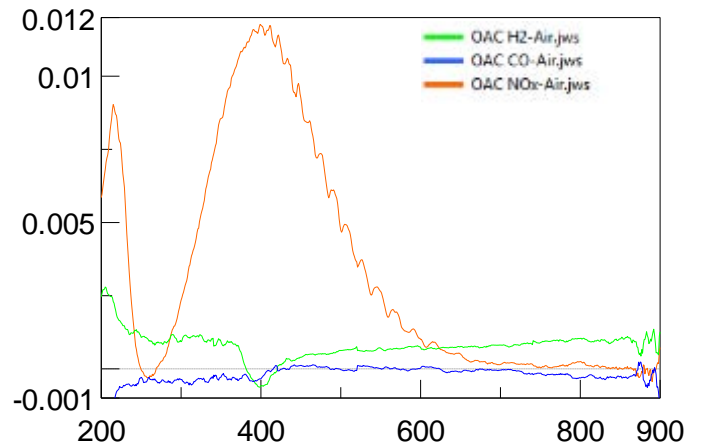
Spettro 6: nell'asse x lunghezza d'ona, nell'asse y unità di OAC per il campione ZnO Au, zoom su CO e idrogeno

Evitando di osservare la curva degli NOX, si osserva come a 400nm entrambe i gas analizzabili danno una diminuzione di assorbanza, del resto sia CO sia H2 sono riducenti.

Però la scala del grafico è molto dilatata e si avrà un elevato disturbo.

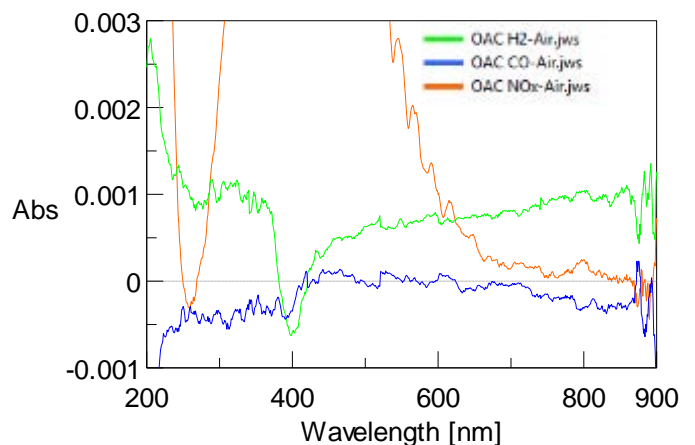
### 5.6.1.3. Gas su campione ZnO Pt

Si riportano le seguenti curve di OAC:



Spettro 7: nell'asse x lunghezza d'ona, nell'asse y unità di OAC dei vari gas per il campione ZnO Pt.

La curva degli NOx sembra sempre la medesima ed ancora una volta non viene considerata.

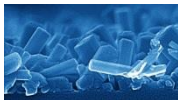


Spettro 8: nell'asse x lunghezza d'ona, nell'asse y unità di OAC dei vari gas per il campione ZnO Pt, zoom su CO e idrogeno

Con questo campione si ottiene una risposta leggermente diversa nel senso che a 400 nm l'H2 da una diminuzione di assorbanza mentre il CO rimane nei dintorni del neutro.

In questo caso quindi osservando i due gas in una misura di sensing si vedrà solamente l'idrogeno.

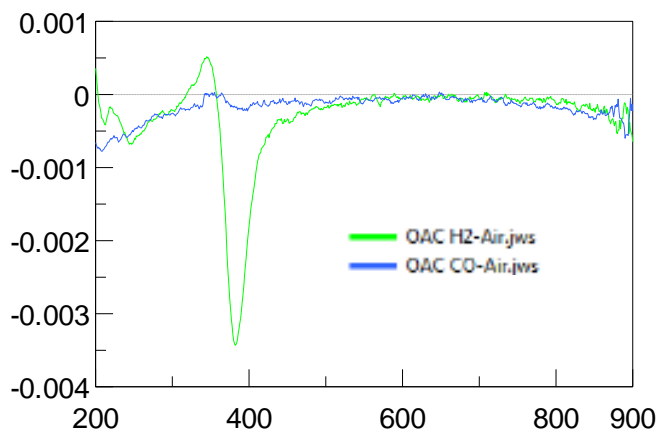




Se invece per le misure di sensing ci si sposta a lunghezze d'onda di circa 600nm ci si attende una equivalente risposta dei due gas, il problema è sempre la scala a cui stiamo osservando il grafico: il gradino delle curve potrebbe benissimo provenire dalla sottrazione degli spettri fatta.

#### 5.6.1.4. Gas su campione ZnO Au Pt

Si riportano le curve di OAC e volutamente si è ignorato l'NOx in quanto la curva risulta sempre la medesima.



**Spettro 9:** nell'asse x lunghezza d'onda, nell'asse y unità di OAC per il campione ZnO Au Pt con idrogeno e CO.

Il CO non dà risposte sensibili mentre l'idrogeno mostra un picco pulito e negativo in corrispondenza dei 390nm, questo sarà esattamente il picco in cui questo campione sarà testato nel sensing.

Per ogni campione si sono determinate le lunghezze d'onda migliori per ottenere una risposta nel sensing.

In tali lunghezze d'onda saranno misurati i tempi di risposta e di recupero, per valutare tali tempi è stato necessario calcolare il 90% del segnale massimo

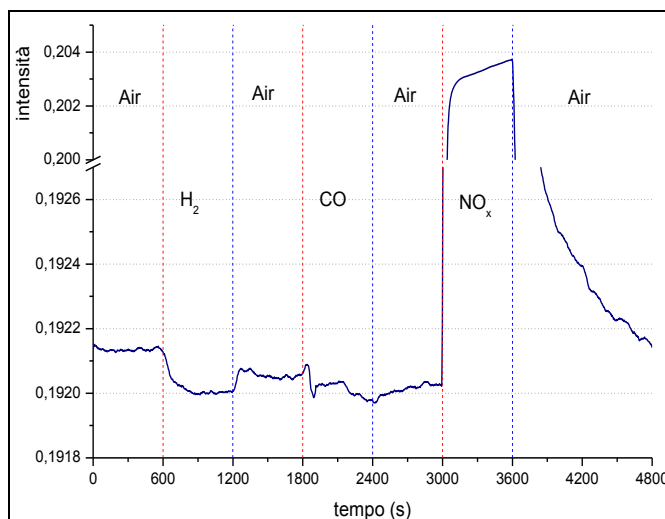
raggiunto e in seguito vedere quanto tempo è stato necessario per raggiungere questa intensità di segnale.

Per campioni con sole nanoparticelle si intendono tutti i campioni composti di nanoparticelle di ossido di zinco sui quali non sono stati fatti crescere i nanorods.

### 5.6.2. Misure di STEP

#### 5.6.2.1. Gas su campione ZnO

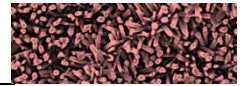
Si riporta l'intera curva di sensing misurata a 400nm, nonostante l'OAC fosse poco promettente sembra sia visibile la risposta di tutti i gas:



**Grafico 3:** Curva di gas sensing per il campione ZnO Au e idrogeno, CO ed NOx come gas analiti.

È stato necessario per rendere visibile la risposta dei gas ridurre la scala ma per mostrare l'effetto degli NOx si è introdotto un gap. Da notare che la massima variazione di assorbanza è stata di solo 0,2 millesimi quindi veramente impercettibile infatti non si è potuto misurare il tempo di risposta perché la variazione si confonde con il rumore di fondo.





### 5.6.2.2. Gas su campione ZnO Au

Si riporta la curva di sensing misurata a 535nm,

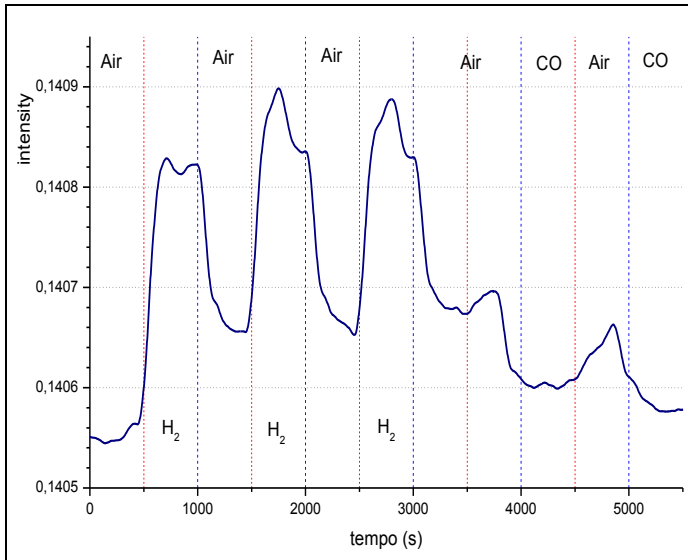


Grafico 4: curva di Gas sensing per il campione ZnO Au a 400nm con idrogeno e CO.

La prima cosa a balzare all'occhio è il fatto che il gas idrogeno ha il potere di incrementare l'assorbimento ottico di questo campione invece che diminuirlo come avviene per il precedente (e per tutti gli altri), questo riassume l'utilità di avere un campione con un picco plasmonico, questa misura è effettuata esattamente al centro del picco di assorbimento relativo al plasmone.

In questo caso l'effetto del CO ci si aspetta sia lo stesso in quanto sono sempre gas riducenti invece il CO anche se poco evidente abbassa l'assorbimento dando una risposta che è contraria.

In questo caso si è ottenuta una selettività per due gas che hanno lo stesso effetto riducente, cosa che sarebbe utile sfruttare in quanto permette di identificare i due gas.

Mentre il CO non ha dato una risposta molto precisa (inizialmente sembrava visibile con una variazione di 0,1 mentre poi il risultato si è dimostrato non riproducibile), l'Idrogeno sia rilevabile con una variazione di assorbanza di circa 0,4 per mille, una così piccola variazione è comunque molto disturbata dal rumore di fondo anche se ben distinguibile.

Si è in grado di ricavare le misure dei tempi di risposta e recupero che sono rispettivamente di 120 e 130 secondi come si nota dal seguente grafico.

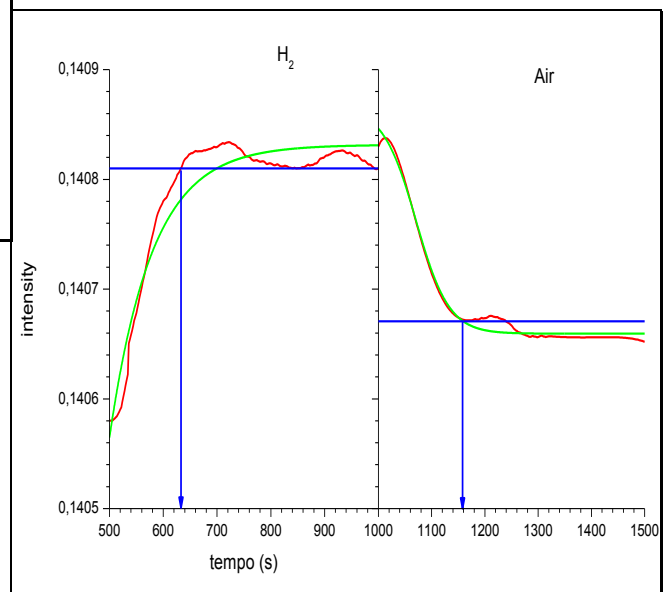
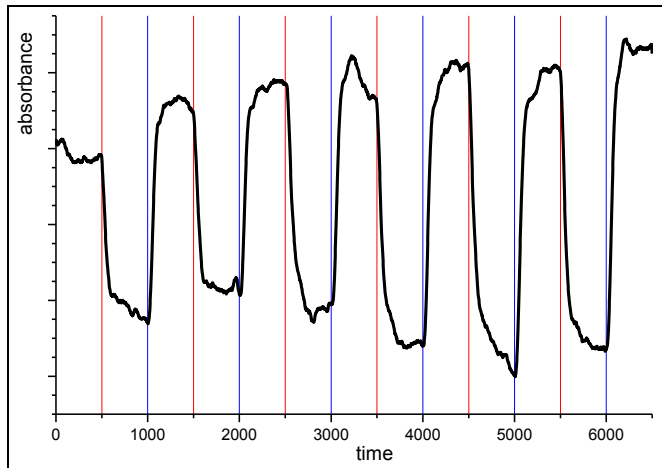
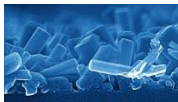


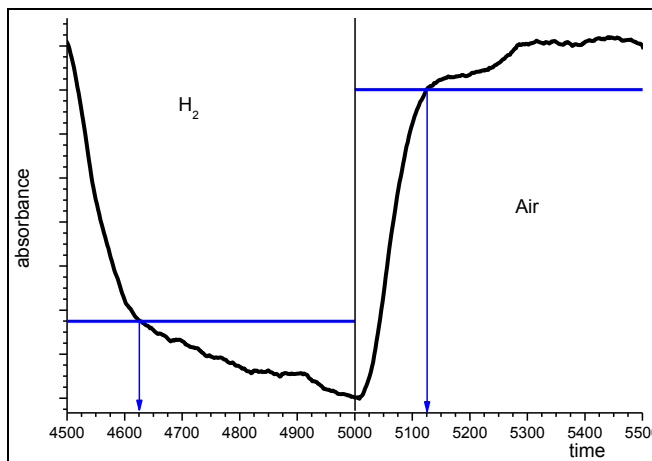
Grafico 5: calcolo dei tempi di risposta e recupero per il campione ZnO Au con gas idrogeno a 580nm in corrispondenza del plasmone dell'oro.

I risultati ottenuti in termini quantitativi sono gli stessi identici alla lunghezza di 400nm: l'intensità di risposta è circa la stessa ed anche i tempi calcolati, si è scelto però di riportare i grafici relativi al picco plasmonico perché è il movente che ha spinto alla scelta dell'oro come drogante.

Di seguito si riportano rapidamente i risultati ottenuti a 390nm:



**Grafico 6:** misura nel tempo dell'assorbimento per il campione ZnO Au a 400nm, dopo la riga rossa si ha Idrogeno, dopo la Blu si ha aria.



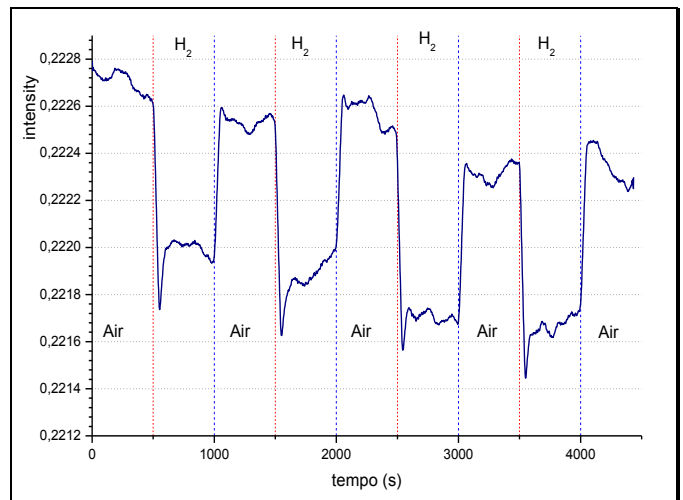
**Grafico 7:** calcolo dei tempi di risposta e recupero per il campione ZnO Au a 400nm.

### 5.6.2.3. Gas su campione ZnO Pt

Si riportano le misure fatte alla lunghezza d'onda di 400nm. In particolare si è notata una buona risposta dell'idrogeno mentre il CO non ha risposto e si è evitato di riportarlo.

Il picco di diminuzione di assorbimento che si vede appena fatto lo switch tra aria e idrogeno è indice di un adsorbimento no omogeneo, come se l'idrogeno dapprima modificasse l'assorbimento ottico in maniera

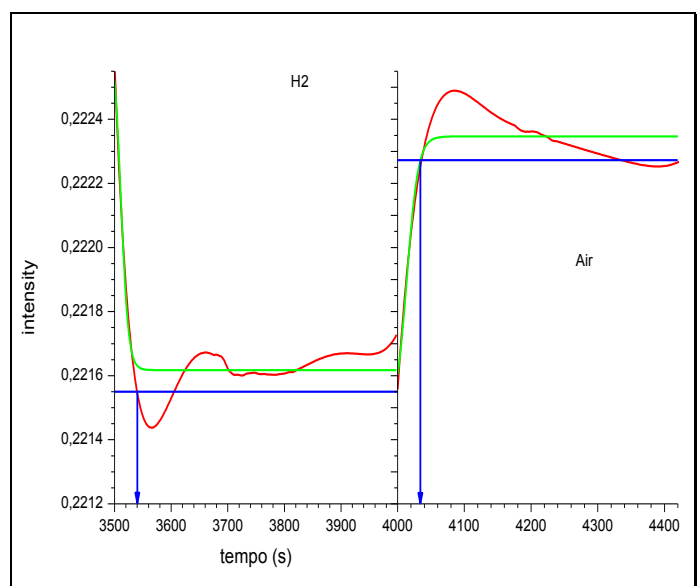
più massiccia ed in seguito ad una reazione l'assorbimento si stabilizza a valori più alti.



**Grafico 8:** gas sensing per il campione ZnO Pt a 400nm con solo idrogeno come analita.

Per quanto riguarda le misure di tempi, il 90% dell'intensità massima raggiunta è stato calcolato in favore di sicurezza sul segnale maggiore e non sul valore finale che avrebbe introdotto tempi minori.

I tempi calcolati sono stati di 40s sia in risposta che in recupero del segnale, si riporta nel seguente grafico i calcoli fatti



**Grafico 9:** calcolo dei tempi di risposta e recupero per il campione ZnO Pt con idrogeno.



### 5.6.2.4. Gas su campione ZnO Au Pt

Si riporta il grafico ricavato con una misura nel tempo a 400nm per il solo idrogeno, non si riporta la misura fatta per il CO perché non si è ottenuta risposta distinguibile dal rumore di fondo.

La variazione di assorbanza registrata è stata di circa 0,6 per mille, probabilmente per un effetto congiunto del drogante oro e del drogante platino.

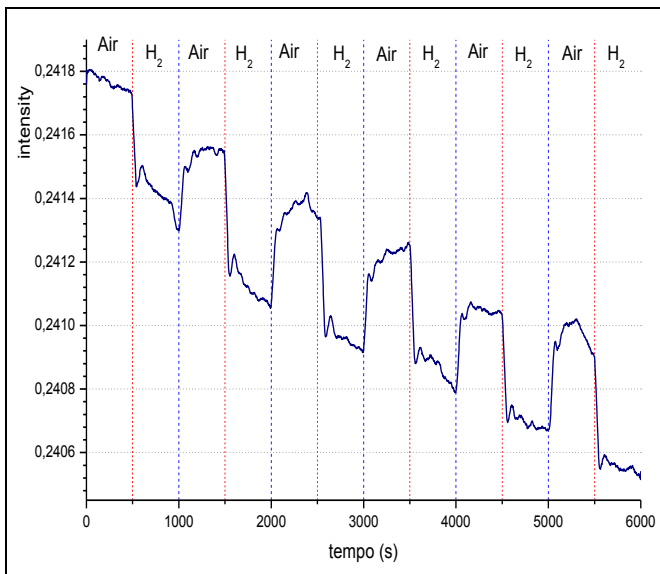


Grafico 10: Gas sensing per il campione ZnO Au Pt a 400nm con solo idrogeno come analita.

La misura dei tempi ha dato i seguenti risultati: tempo di risposta per l'idrogeno 40s, tempo di riassetto 80 secondi.

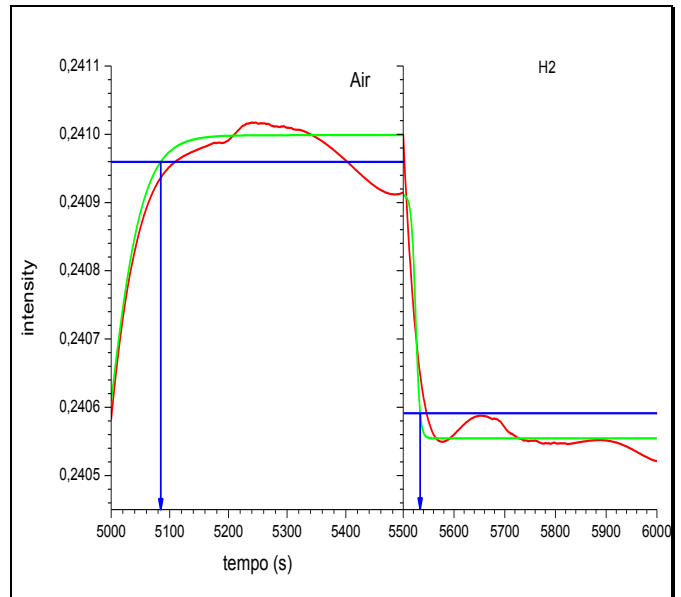
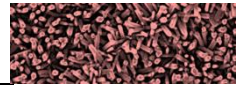


Grafico 11: calcolo dei tempi di risposta e recupero per il campione ZnO Au Pt con idrogeno come analita.



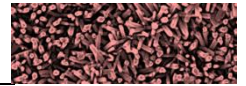


# OSSIDO DI ZINCO CON NANORODS

---

6.1. Introduzione.....	83
6.2. Formazione dei NanoRods.....	83
6.2.1.Sintesi.....	84
6.2.2.Parametri che possono influire sulla sintesi.....	85
6.3. Caratterizzazione morfologica dei campioni.....	87
6.3.1.Analisi SEM.....	87
6.3.1.1. ZnO NR.....	88
6.3.1.2. ZnO Au NR.....	88
6.3.1.3. ZnO Pt NR.....	92
6.3.1.4. ZnO Au Pt NR.....	93
6.3.1.5. Riassunto e commenti.....	95
6.4. Caratterizzazione ottica dei campioni.....	95
6.4.1.Aria.....	95
6.4.2.Idrogeno.....	95
6.4.3.CO.....	96
6.4.4.NOX.....	97





## 6. OSSIDO DI ZINCO CON NANORODS

### 6.1. Introduzione

Per nanorods si intendono particelle nanometriche in cui una dimensione è più sviluppata delle altre due, non è importante la forma ma il rapporto tra la dimensione predominante e le altre due.

Quindi si andrà a valutare la lunghezza come dimensione predominante e la sezione come rappresentativa delle altre due dimensioni.

Il rapporto tra lunghezza e sezione da diverse caratteristiche ottiche (Figura 60) nel caso in cui sia presente la risonanza plasmonica (come nell'oro), in tal caso si ottengono picchi di assorbimento diversi e se si è nella regione del visibile varia il colore del campione (Figura 61).

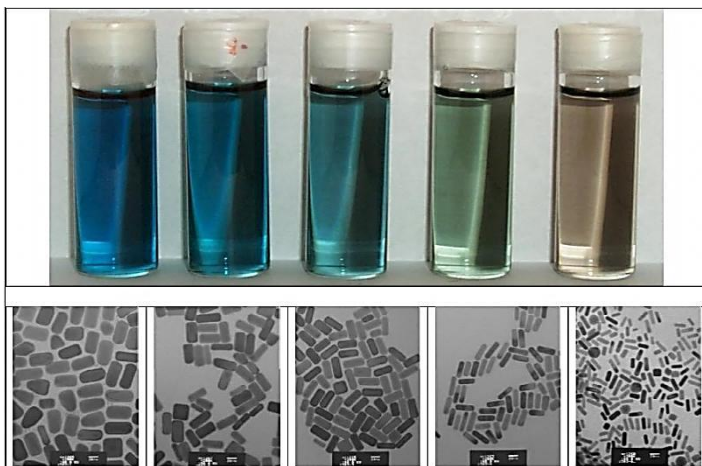


Figura 60: diversi campioni di NanoRods di oro.

### Optical properties of Gold NR

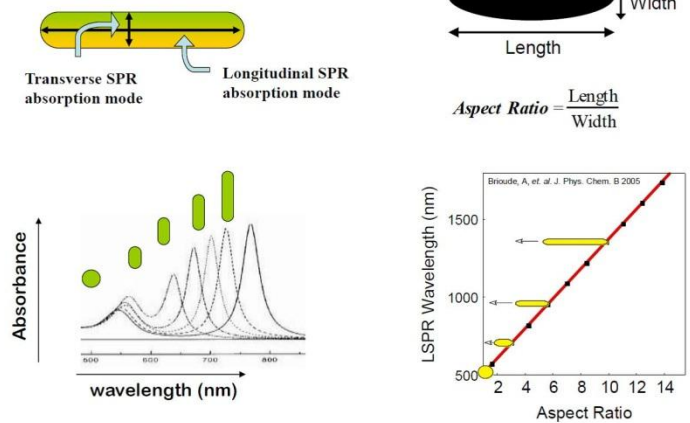


Figura 61: Proprietà ottiche dei NR di oro.

Le particelle nanometriche di forma allungata sono importanti in quanto permettono di avere un sensibile aumento di porosità e hanno fornito risposte molto più sensibili ai gas.

### 6.2. Formazione dei NanoRods

L'accrescimento dei nanorods è ottenuto in diversi modi, quello che si deve cercare di fare è rendere due dimensioni (e quindi una superficie) meno reattive dell'altra dimensione.

In poche parole basta in qualche modo isolare le superfici laterali delle particelle. Per ottenere ciò si possono far crescere i NR in membrane porose ad esempio di Allumina oppure utilizzando l'oro come anodo in una miscela di surfattanti che legano le superfici laterali o infine sfruttando le nanoparticelle sferiche come semi in cui con un riducente ed un sale in soluzione si ottiene una crescita preferenziale in una direzione.



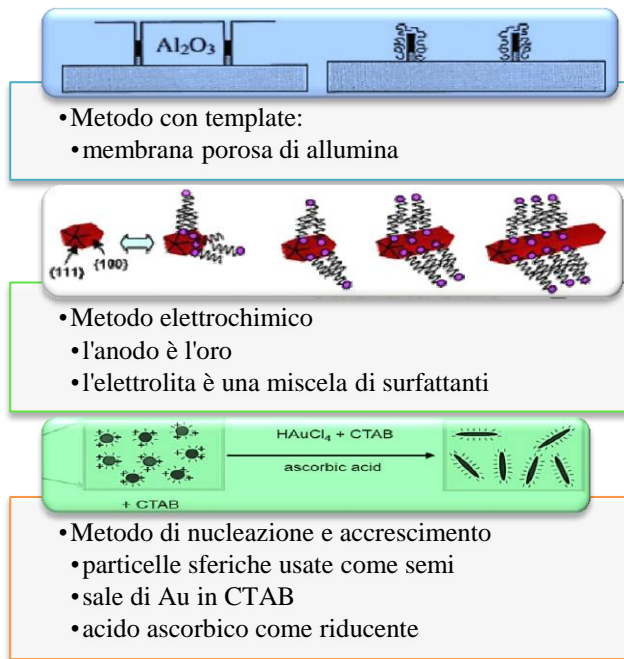
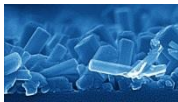


Figura 62: schematizzazione dei metodi di produzione dei NR.

Va comunque ricordato che in questa sede verranno trattati solamente campioni con nanorods di ossido di zinco la cui sintesi è riportata nel prossimo paragrafo.

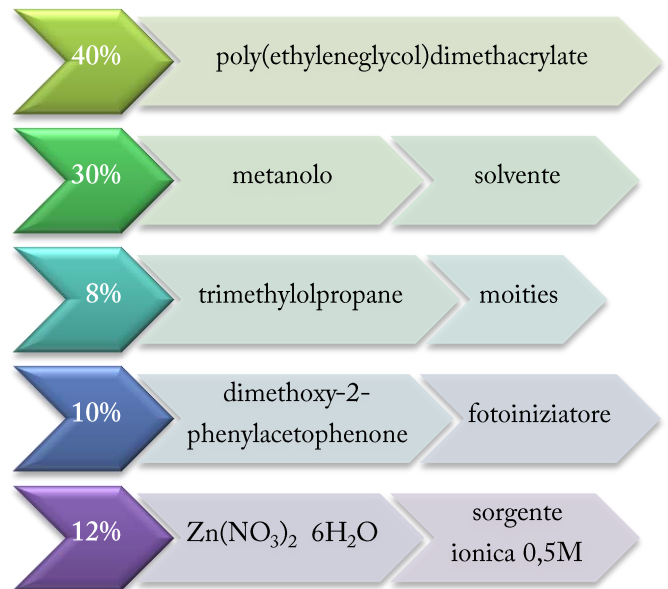
### 6.2.1. Sintesi

Per la produzione dei nanorods si è utilizzata una semplice sintesi che prevede reagenti così come forniti dalla Sigma Aldrich. La sintesi è stata sviluppata dall'università di Pavia nel 2011 e fornisce un prodotto coerente e resistente e con una buona resa.

Per far crescere i NR solamente in alcune parti del campione e quindi ottenere una sintesi selettiva è possibile utilizzare una fotolitografia visibile anche in Figura 64, ciò non è stato necessario per i campioni utilizzati in questa sede in quanto non era necessaria selettività sulla zona di crescita dei NR.

Successivamente si foto-polimerizza in modo da fissare

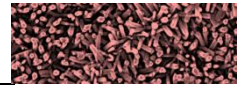
il pattern e si degrada il polimero così da ottenere solamente ZnO. Infine si procede alla crescita dei nanorods mediante trattamento idro termico. Sui substrati di silicio si è depositata mediante spin coating a 1500 rpm per 50 secondi la soluzione che costituisce l'idrogel con la seguente composizione:



Se si desidera avere una crescita preferenziale in alcune zone del campione si deve a questo punto introdurre lo stampo foto litografato, si precisa che è preferibile eseguire la fotolitografia su un wafer di silicone e poi utilizzare un negativo in PDMS per la stampa del pattern sul film spinnato.

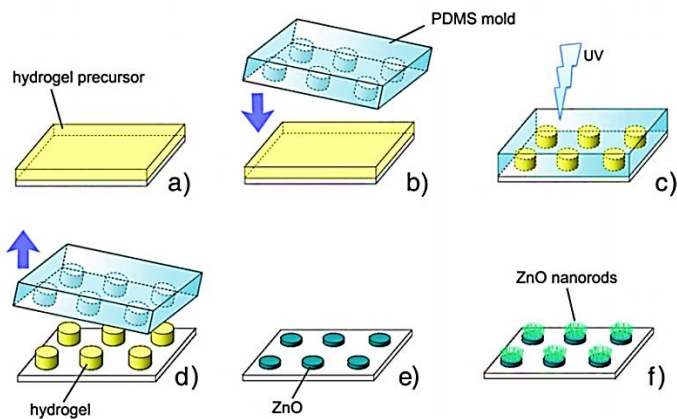
Lasciato lo stampo a contatto per una notte si procede a toglierlo con cura e poi esporre il film per 10 minuti ad una sorgente di luce UV con lunghezza d'onda massima di 310nm.

Si è calcolato che lo spessore della replica dello stampo è a questo punto di circa 5 micron, in seguito si espone il film ad una temperatura di 500°C che contribuisce a lasciare solamente l'ossido di zinco puro e cristallino, con ovviamente impresso il pattern.

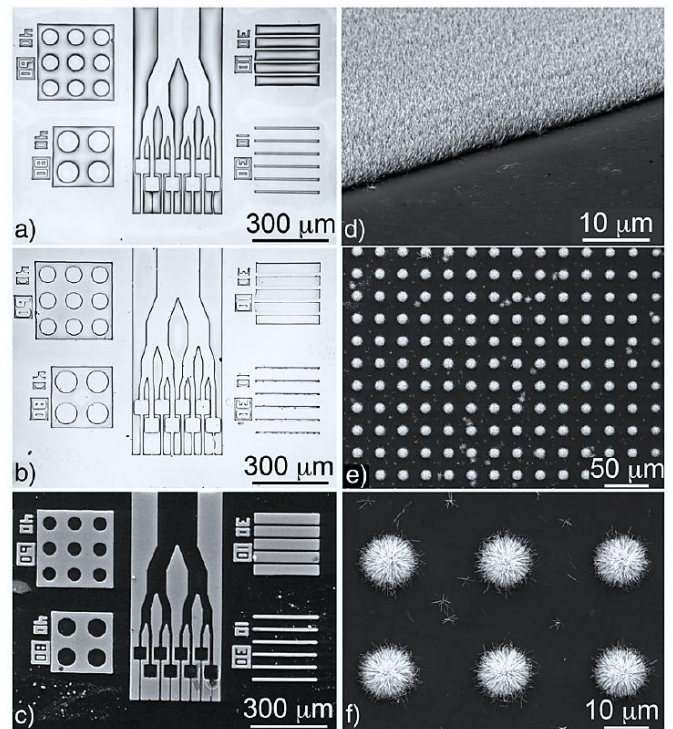


A questo punto lo spessore del film è di circa 150–200 nm. Si è pronti a questo punto a procedere alla crescita dei nanorods.

Il substrato con lo zinco è stato posto in fondo ad un vessel di teflon che conteneva una soluzione 10mM di hexamethylenetetramine (HMT) e  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ . Il teflon è stato inserito in un reattore idro termico e riscaldato in un forno a 60°C per 18 ore dopo di che il substrato è stato rimosso, ristabilito con acqua distillata e asciugato.



**Figura 63: Rappresentazione schematica della procedura utilizzata:** a) spinning dell'idrogel con la mistura del precursore sul substrato per produrre il film liquido sottile, b) utilizzo dello stampo in PDMS sul precursore liquido; c) Fotopolimerizzazione UV; d) rimozione del PDMS lasciando l'idrogel stampato con il negativo della litografia; e) mediante trattamento termico si degrada il polimero e rimane solamente il substrato di ZnO; f) il substrato è incubato nella soluzione per produrre la crescita dei nanorods di ZnO.

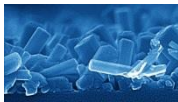


**Figura 64: affidabilità della litografia:** a) pattern polimerico sull'idrogel; b) Film di ZnO dopo la degradazione termica; c) Film di ZnO dopo la crescita dei NR. d) angolo di un pattern coi nanorods che mostra la selettività della crescita; e) ed f) array di punti micrometrici nei quali sono stati fatti crescere i NR.

## 6.2.2. Parametri che possono influire sulla sintesi

Come tutte le sintesi anche quella di crescita dei nanorods può essere influenzata da diversi parametri, si analizzano ora i principali per dare evidenza delle varianti possibili:

- il tempo di permanenza in clima di trattamento idro termico è importante perché da ai NR il tempo necessario al loro sviluppo, è automatico che più tempo si dà e maggiore sarà la crescita e quindi le dimensioni, minore è il tempo e più corti e sottili saranno i nanorods. Questo concetto è molto intuitivo ma come tutti i processi chimici non si ottiene un



andamento lineare ma asintotico, come si nota nel Grafico 12 c'è una grande variazione morfologica quando i tempi sono brevi mentre per tempi lunghi i NR risultano variare di poco la loro dimensione.

Nel grafico si prende in esame il diametro dei NR come parametro indicativo in quando è la dimensione che varia meno.

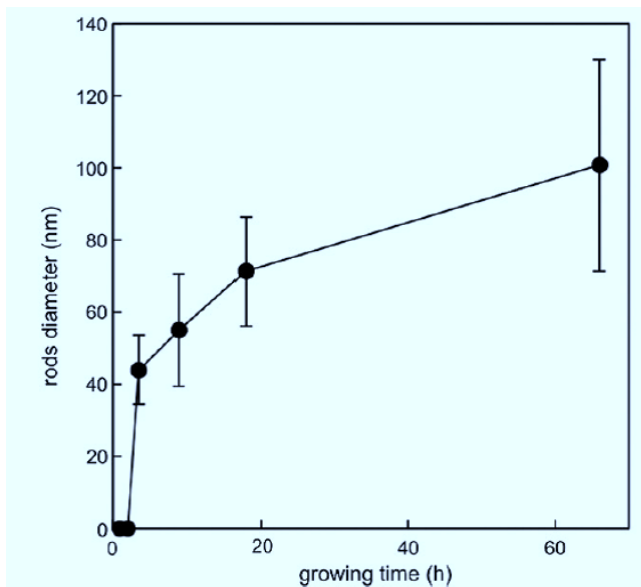


Grafico 12: dipendenza del diametro dei nanorods a seconda della durata del trattamento idro termico.

- la temperatura di trattamento del substrato prima della crescita dei nanorods è un altro parametro chiave anche se poco intuitivo. È noto però che temperature elevate di trattamento aumentano le dimensioni delle nanoparticelle e quindi ci si trova a operare con nuclei già più grossi in partenza, ne risultano dei NR sicuramente con un maggior diametro.

Come si nota in Grafico 13 mentre la variazione dimensionale per le nanoparticelle è elevata, i nanorods variano meno la propria morfologia, però è importante

considerare l'effetto combinato di questo parametro con il precedente.

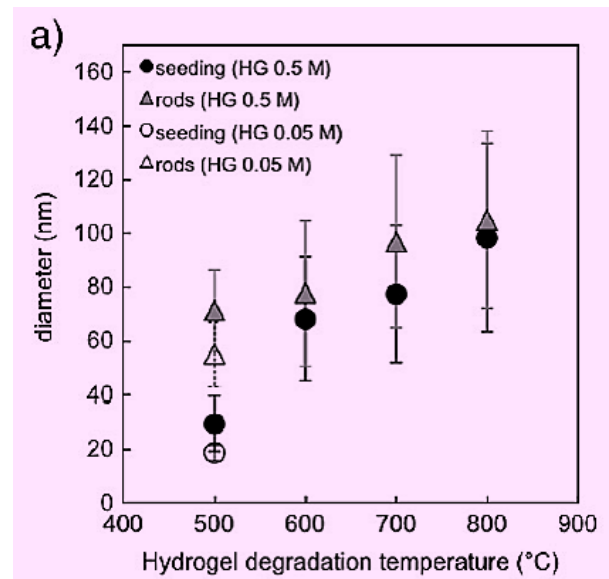
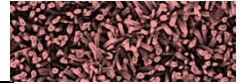


Grafico 13: variazioni delle dimensioni dei nuclei di nanoparticelle e dei NR a seconda della temperature di degradazione del polimero.

- la concentrazione del precursore utilizzato nella composizione dell'idrogel, anche se risulta ovvio, determina lo spessore del layer di seeds da cui poi i NR crescono. Ciò significa che è possibile ottenere un film con un layer di nanoparticelle e nanorods oppure un film con pochissime nanoparticelle, solamente quelle necessarie alla crescita dei rods. I due campioni ottenuti in questa sede con le due caratteristiche descritte sono ZnO Au che ha un sottile strato di particelle e ZnO Au Pt che manifesta invece un layer spesso di nanoparticelle.



## 6.3. Caratterizzazione morfologica dei campioni

### 6.3.1. Analisi SEM

Per ogni campione vengono riportate delle micrografie significative con i relativi commenti.

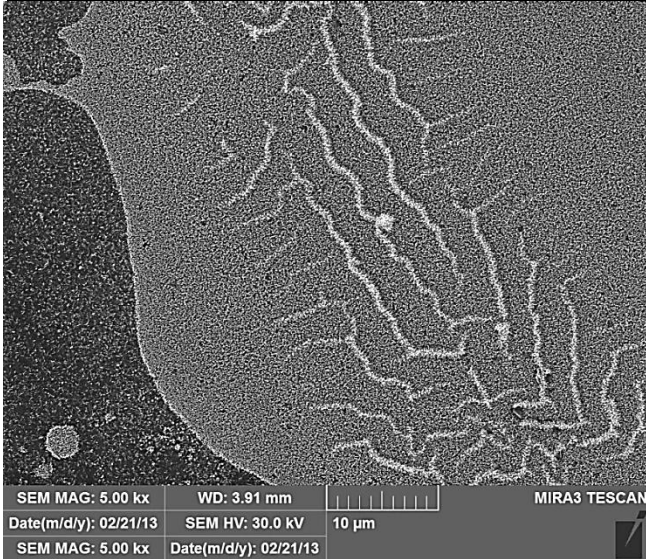
Le analisi al microscopio SEM si sono rivelate particolarmente utili per il confronto delle dimensioni dei NanoRods tra i vari campioni. Ovviamente le dimensioni sono misurabili mentre la morfologia e le varie differenze costitutive sono solo state commentate in quanto sono osservabili ma risultano solamente commenti.

Va nuovamente ricordato che per ottenere un maggior contrasto ed una migliore resa a SEM si è fatta una deposizione di oro superficiale al campione. Tale rivestimento è visibile nelle micrografie ad ingrandimenti maggiori.

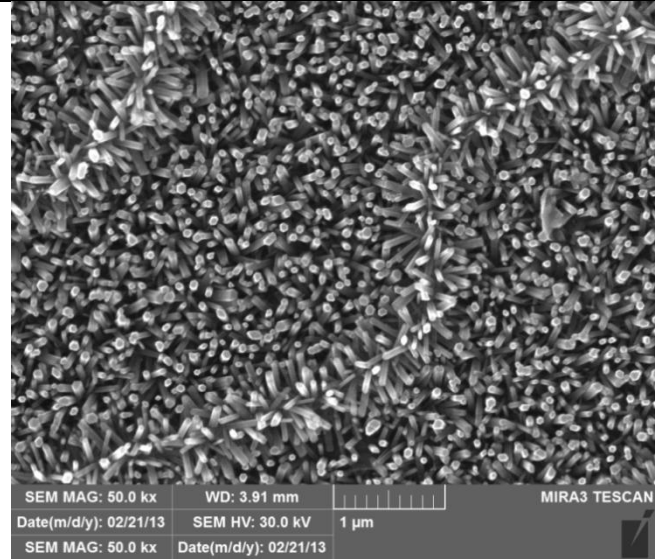




### 6.3.1.1. ZnO NR



**Figura 65: micrografia campione ZnO NR a 5.000 ingrandimenti, si notano due zone, una scura e una chiara.**

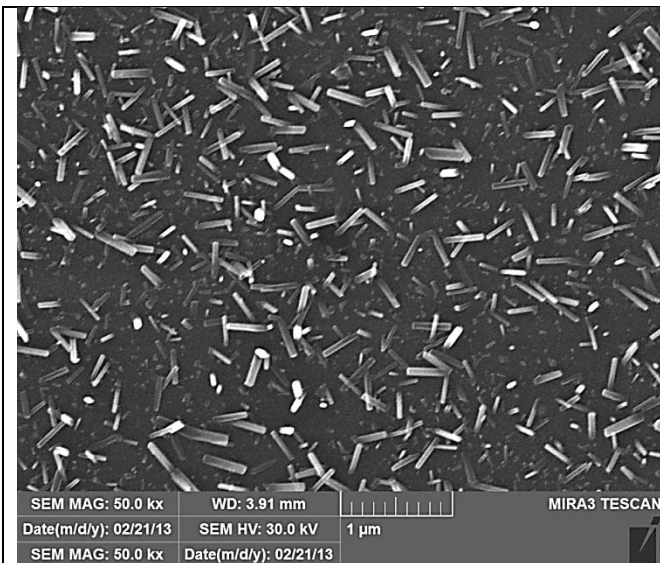


**Figura 66: micrografia campione ZnO NR a 50.000 ingrandimenti, zona chiara.**

Come si nota in Figura 65 è ben distinguibile la zona del campione dove i NR sono accresciuti e dove invece non ci sono. In questo caso è evidente dove c'è stato il trattamento e dove no, la differenza non è così netta e pulita come avviene quando si fa una sintesi mediante fotolitografia.

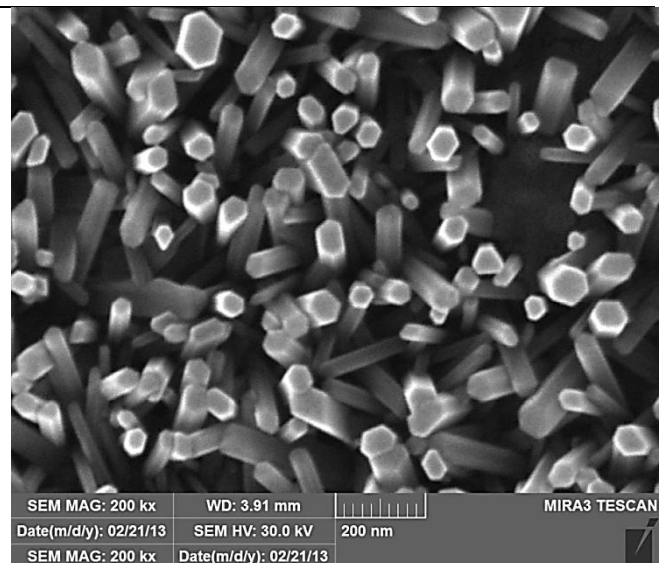
Sono ben visibili delle onde le cui creste sono semplici nanorods sporgenti che prendono direzioni variabili.

Dalla Figura 66 si notano più nel dettaglio le creste con i NR che si sono formati prendendo direzioni più casuali perché essendo più alti non sono costretti dagli altri vicini. Tali creste si sono formate sulla zona chiara del campione e cioè dove c'è stato un accrescimento maggiore, può essere che il reattore idrotermico abbia creato dei gradienti di concentrazione ionica per cui si sono formate le creste.



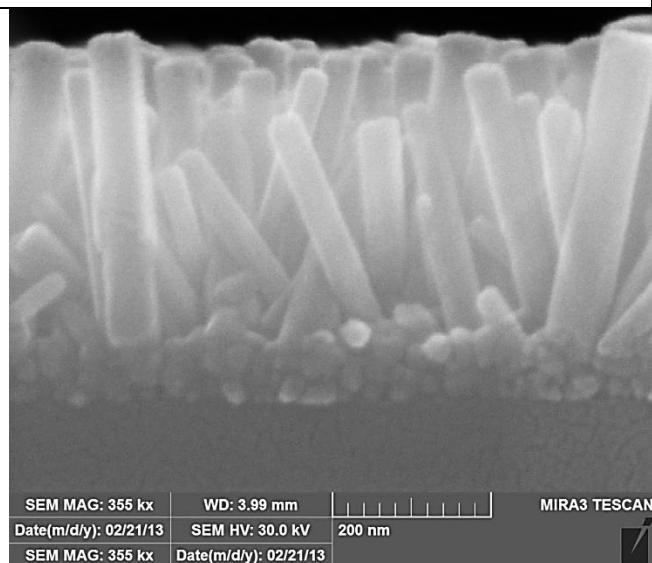
**Figura 67: micrografia campione ZnO NR a 50.000 ingrandimenti, zona scura**

Nella zona scura (Figura 67) i NR sono accresciuti in modo meno omogeneo e prendendo direzioni più casuali, l'accrescimento è stato minore e i rods hanno preso più direzioni possibili, un po' come sulle creste di Figura 66



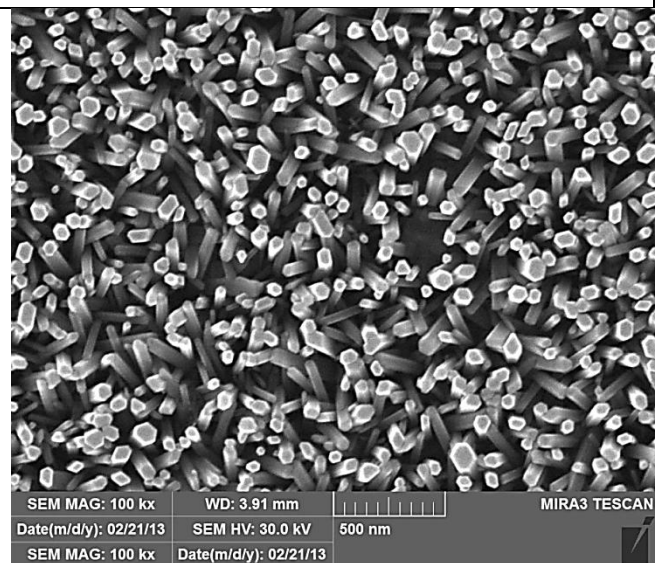
**Figura 68: micrografia del campione ZnO NR a 200.000 ingrandimenti, zona chiara.**

Aumentando gli ingrandimenti si è in grado di notare che la sezione dei rods va dai 20 ai 50 nm (Figura 68).



**Figura 69: micrografia del campione ZnO NR a 355.000 ingrandimenti, zona chiara, vista laterale.**

Grazie alla vista laterale di Figura 69 si è in grado di affermare che la lunghezza dei NR varia tra i 200 e i 400 nm. In particolare sembra proprio lo spessore del film di NR sia di 400 nm mentre il film di nanoparticelle da cui sono generati è di 40 o 50nm. In totale quindi lo spessore utile è di 440nm circa.



**Figura 70: micrografia campione ZnO NR a 100.000 ingrandimenti, zona chiara.**

In Figura 70 si nota come la sezione dei NR sia ampiamente variabile anche se sempre esagonale. Nonostante questo sono ben orientati sufficientemente paralleli tra loro e perpendicolari al substrato.





### 6.3.1.2. ZnO Au NR

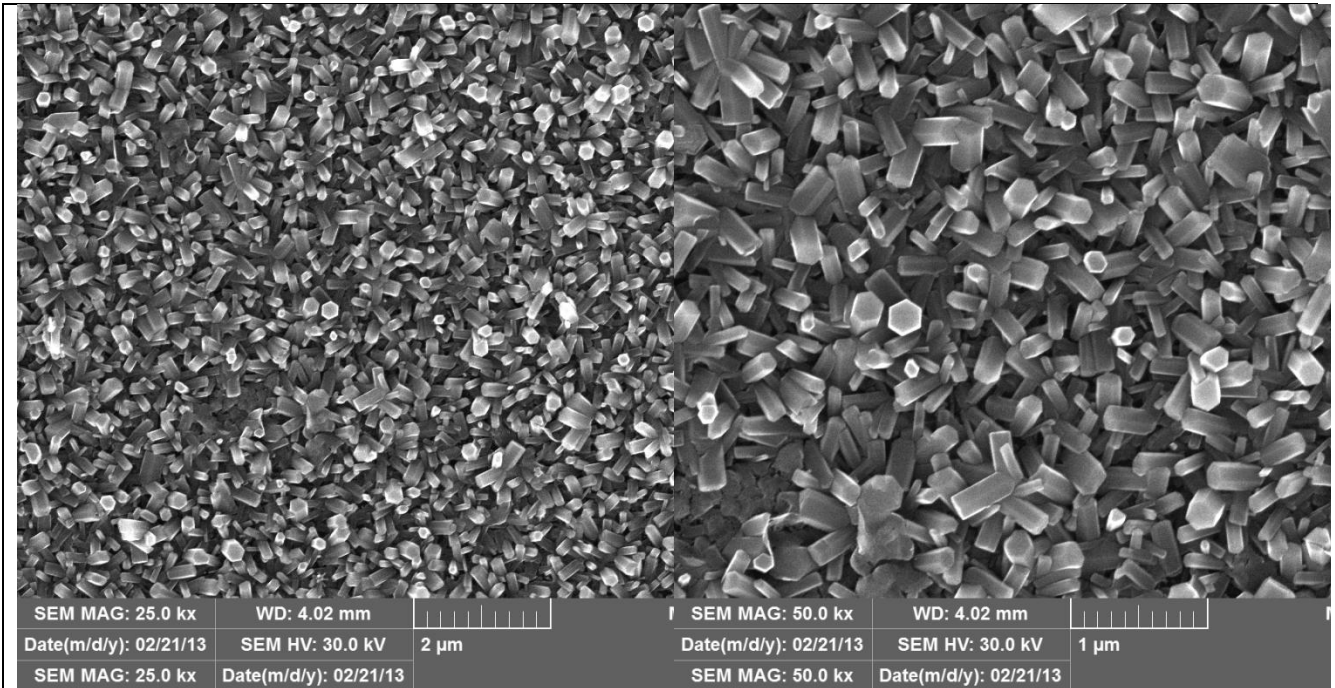


Figura 71: campione ZnO Au NR a 25.000 ingrandimenti

Come si nota in Figura 71 il campione con oro presenta una superficie più omogenea del precedente con nanorods sia paralleli alla superficie che inclinati.

Figura 72: campione ZnO Au NR a 50.000 ingrandimenti

In Figura 72 è più semplice notar come i NR non abbiano una direzione preferenziale anzi ce ne sono parecchi di “sdraiati”. Quando si forma un NR orizzontale, le sue superfici laterali (rese stabili) impediscono la crescita di altri rods quindi saranno molto meno fitti rispetto a quelli del campione ZnO NR. È però importante capire se tale posizione dei rods sia vantaggiosa o sia preferibile quella precedente più compatta.

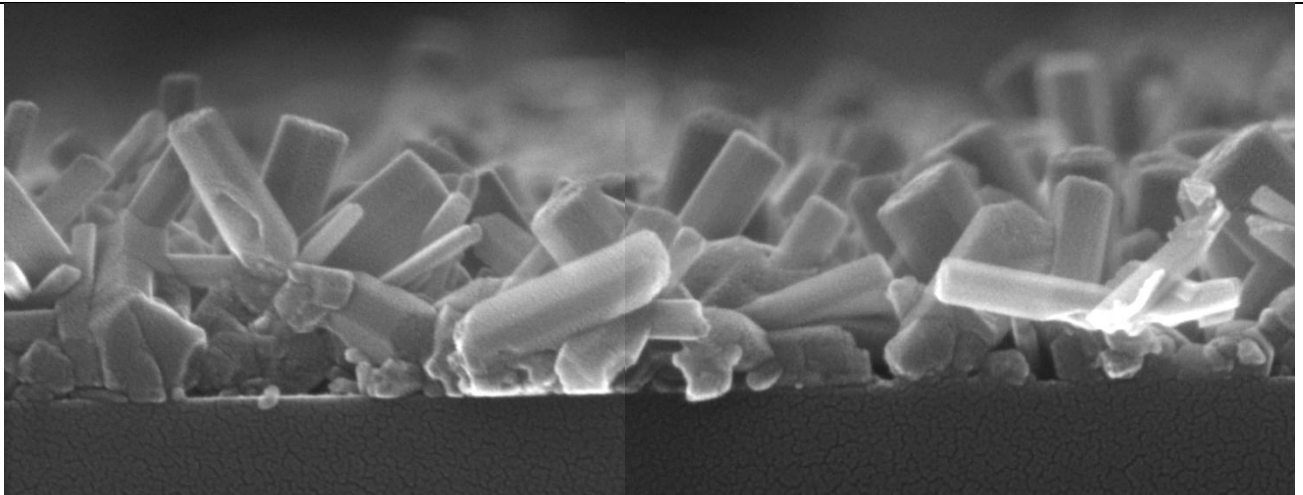
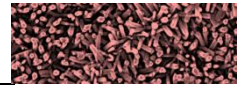


Figura 73: campione ZnO Au NR a 200.000 ingrandimenti, unione di due viste laterali contigue.

Dalle due figure riunite in Figura 73 si nota che oltre ad esserci qualche NR addirittura orizzontale, il substrato di nanoparticelle da cui sono stati fatti crescere è molto poco omogeneo.

In certi punti mancano e sembrano addirittura esserci solo NR più o meno lunghi. Lo spessore dello strato di NP è quindi difficilmente misurabile ma lo strato utile all'analisi (NR e nNP) risulta di spessore intorno ai 500nm.

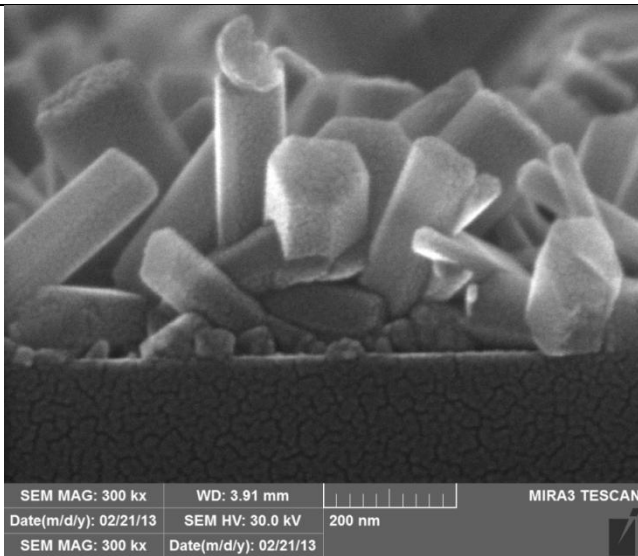


Figura 74: campione ZnO Au NR a 300.000 ingrandimenti, vista laterale.

In Figura 74 risulta particolarmente semplice ricavare la misura della sezione dei NR che risulta compresa tra 20 e 100nm.

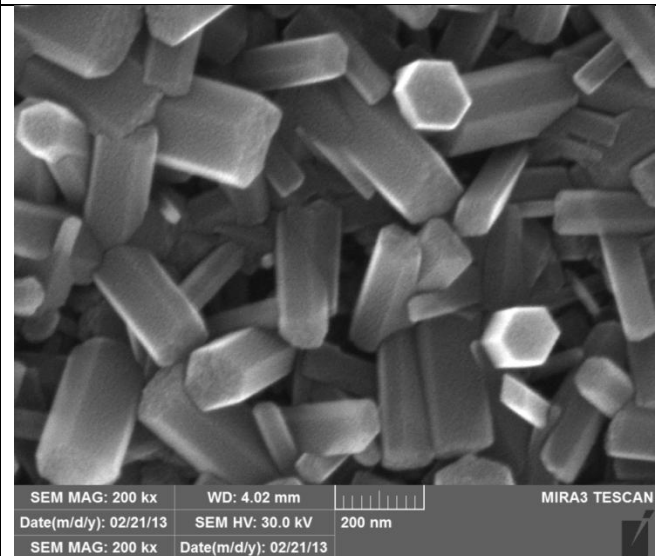


Figura 75: campione ZnO Au NR a 200.000 ingrandimenti

La sezione dei NR è esagonale ma non sempre regolare e come si vede in Figura 75 spesso l'estremo esposto all'aria non ha una superficie di base ben definita ma è ondulata e non piatta.





### 6.3.1.3. ZnO Pt NR

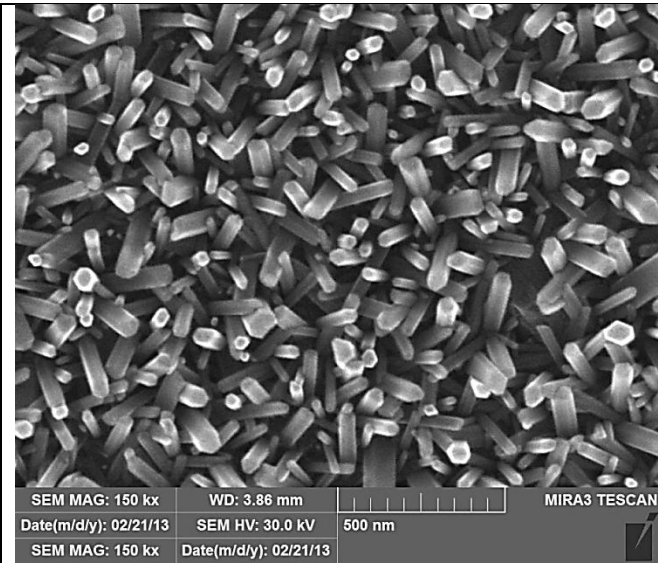


Figura 76: campione ZnO Pt NR a 150.000 ingrandimenti.

In Figura 76 si nota come per il campione ZnO Pt i nanorods siano abbastanza omogenei e ben distribuiti

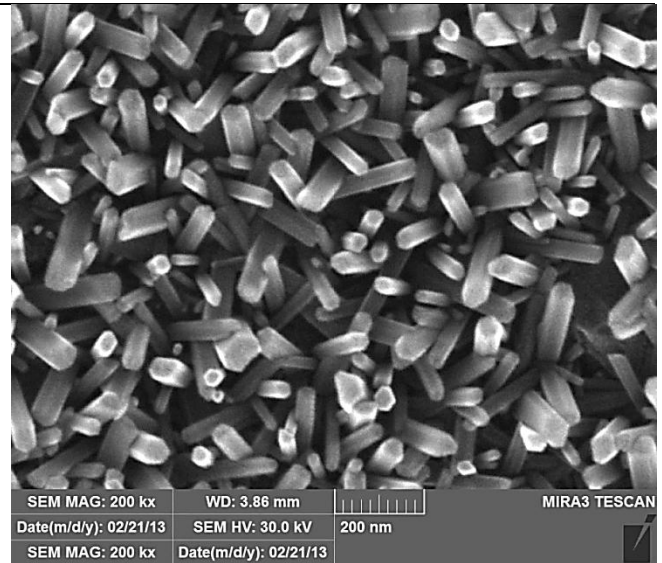


Figura 77: campione ZnO Pt NR a 200.000 ingrandimenti.

A ingrandimenti maggiori (Figura 77) si stimano le dimensioni della sezione che varia tra i 10 ed i 60 nm.

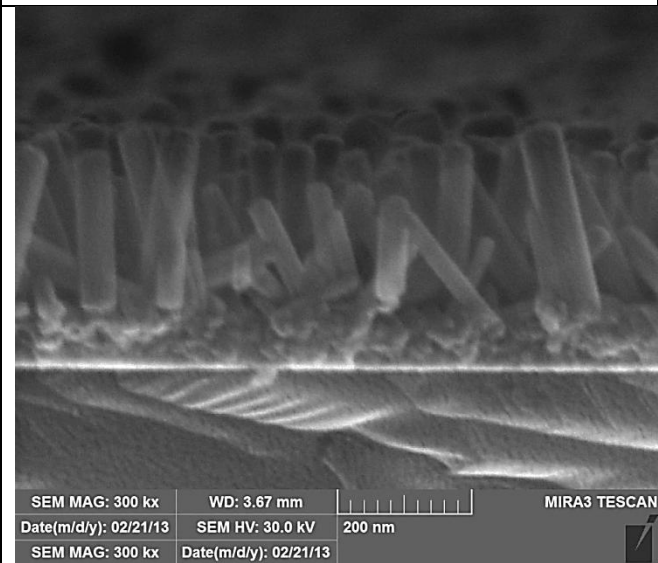


Figura 78: campione ZnO Pt NR a 300.000 ingrandimenti, vista laterale.

Grazie alle micrografie di Figura 78 si nota che i NR sono molto allineati nella direzione perpendicolare al substrato. La loro lunghezza varia tra i 250 e i 100 nm. Lo spessore utile è di circa 400nm.

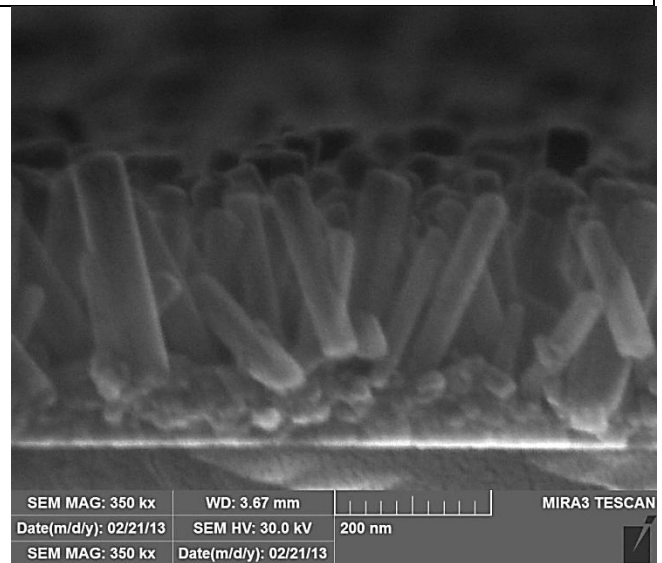
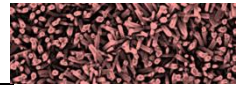
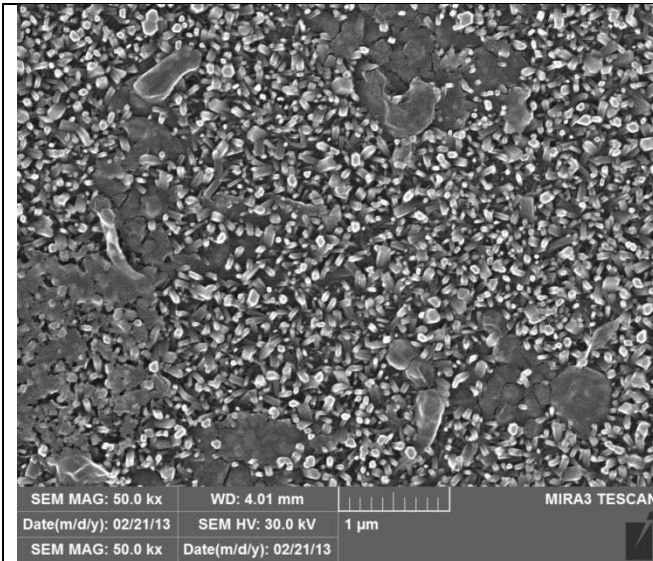


Figura 79: campione ZnO Pt NR a 350.000 ingrandimenti, vista laterale.

In Figura 79 si nota lo spessore dello strato di NP da cui si sono generati i NR. Tale strato sembra variare tra i 60 ed i 100 nm con particelle molto piccole come quelle viste per il campione senza NR.



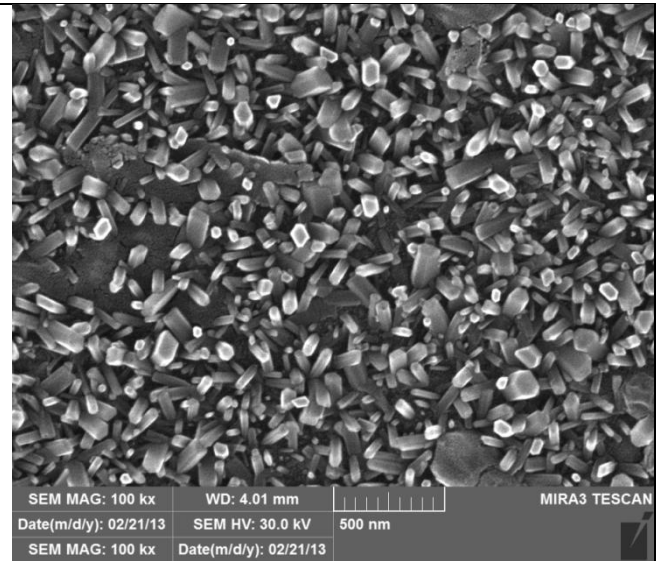
### 6.3.1.4. ZnO Au Pt NR



**Figura 80: micrografia del campione ZnO Au Pt NR a 50.000 ingrandimenti.**

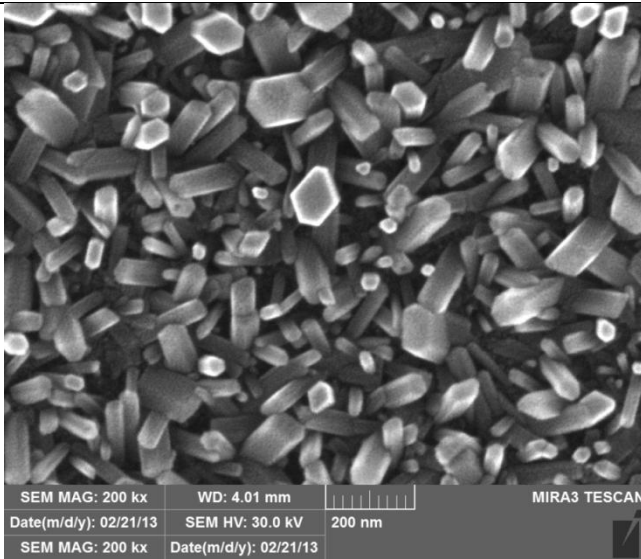
Come si nota dalla Figura 80 il campione con entrambe i droganti ed i nanorods non è prettamente omogeneo, non sono presenti solamente i rods ma anche aree in cui essi risultano assenti.

Ancora una volta l'unione di oro e platino può aver dato il via a fenomeni a noi sconosciuti anche perché le zone dove si vedono le macchie sembra sia depositato sopra qualcosa che ha impedito ai rods di crescere.



**Figura 81: micrografia del campione ZnO Au Pt NR a 100.000 ingrandimenti.**

In Figura 81 si nota come le zone prive di NR siano in realtà causate da NR "sdraiati" che hanno occupato lo spazio impedendo ad altri rods di formarsi in quell'area verticalmente.

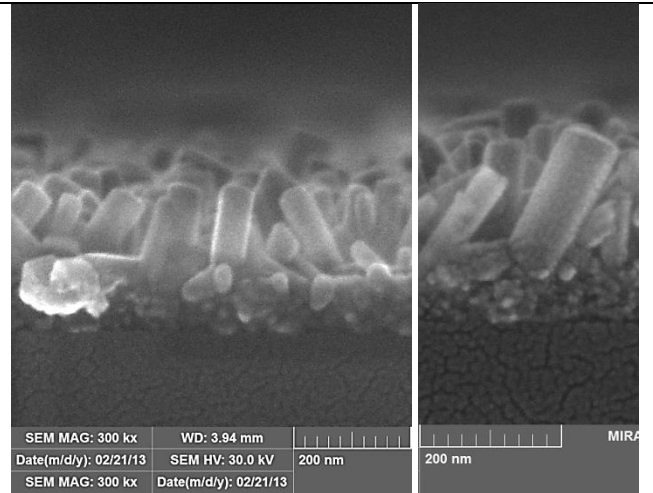


**Figura 82: micrografia del campione ZnO Au Pt NR a 200.000 ingrandimenti.**

La Figura 82 risulta utile per stabilire le sezioni dei rods che è compresa tra i 20 ed i 90 nm, sembra inoltre che la sezione sia ben distribuita in questo range senza maggioranze di una precisa dimensione.

È visibile più di un NR formato dall'unione su una superficie laterale di altri due più piccola. Tale fenomeno si nota perché il NR risulta con sezione a forma esagonale ma meno regolare.

In alcuni casi il fenomeno di unione indica che le superfici laterali non sono state ben isolate o che oltre alla crescita nella direzione predominante ce n'è stata una anche verso l'aumento di sezione.



**Figura 83: unione di due micrografie del campione ZnO Au Pt NR a 200.000 ingrandimenti (sinistra) e 300.000 ingrandimenti (destra).**

In Figura 83 si sono unite due micrografie con scale diverse per mostrare la lunghezza dei rods che è compresa tra 100 e 180nm. Lo spessore totale del film utile al sensing è di circa 250nm, la lunghezza dei rods e lo spessore delle sottostanti particelle sono solamente indicativi in quanto bisogna considerare anche l'orientazione dei rods.

Lo spessore del substrato di nanoparticelle da cui sono nati i rods ha uno spessore abbastanza omogeneo di 40 / 50nm, i rods sono abbastanza verticali anche se si notano diversi rods orizzontali che a volte aumentano lo spessore di nanoparticelle.





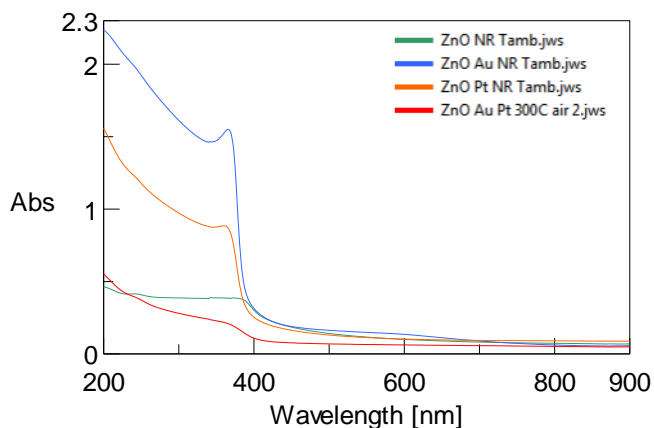
### 6.3.1.5. Riassunto e commenti

Da quanto visto nelle micrografie la morfologia dei campioni è molto diversi e ci si attendono risposte molto diverse nei test di gas sensing. A priori è però difficile prevedere quale campione ha una miglior risposta perché come si è detto nella parte teorica non conta solamente la porosità ma anche le proprietà del drogante nell'interagire con il gas.

## 6.4. Caratterizzazione ottica dei campioni

### 6.4.1. Aria

Si riportano ora gli spettri dei campioni con i NR e i vari droganti in Spettro 10, tutti gli spettri sono ottenuti a temperatura ambiente:

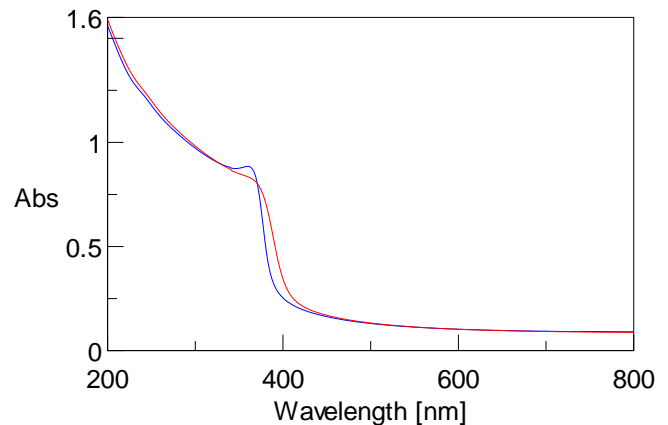


**Spettro 10: assorbimento UV-Vis dei vari campioni a temperatura ambiente.**

Gli spettri sono molto differenti e in questo caso il campione con oro e platino mostra un picco più alto a 570nm rispetto al campione con solo zinco o con solo platino. È quindi più efficace l'influenza dell'oro nonostante il picco plasmonico sia molto molto debole. Nello spettro dello zinco invece si tende meno a

saturazione dopo il picco di assorbimento e si vede bene un secondo picco vicino ai 250nm.

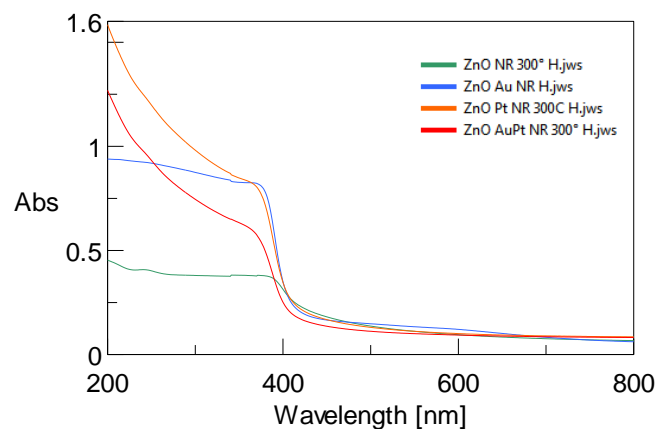
Anche in questo caso è evidente l'effetto della temperatura e si propone come esempio il campione con Zinco e platino di Spettro 11:



**Spettro 11: spettro UV-Vis del campione ZnO Pt NR a temperatura ambiente (blu) ed a 300° (curva rossa).**

L'assorbimento è circa lo stesso ma la curva si sposta leggermente a lunghezze d'onda più alte quindi il campione assorbe per un range più elevato ma con intensità minore inoltre viene "mitigato" il picco di assorbimento a 380nm.

### 6.4.2. Idrogeno



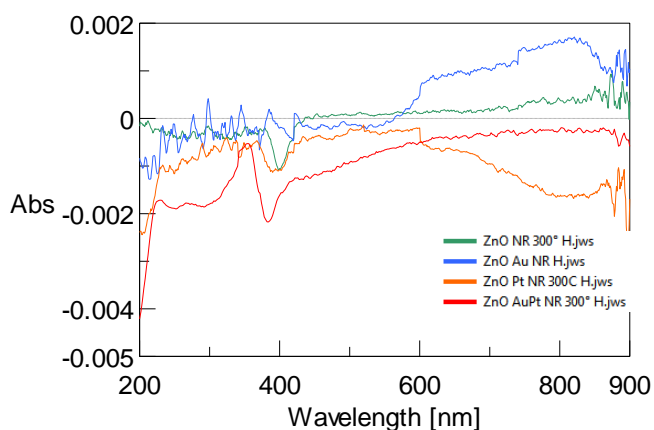
**Spettro 12: assorbimento UV-Vis dei campioni con analita idrogeno.**



Essendo ottenuto a 300°, lo spettro (Spettro 12) risulta molto diverso da quello a temperatura ambiente di (Spettro 10). In ogni caso l'effetto dell'idrogeno non è visibile se non si ricorre alla sottrazione della curva in aria, in Spettro 13 si propone l'OAC dei vari campioni con idrogeno come gas analita.

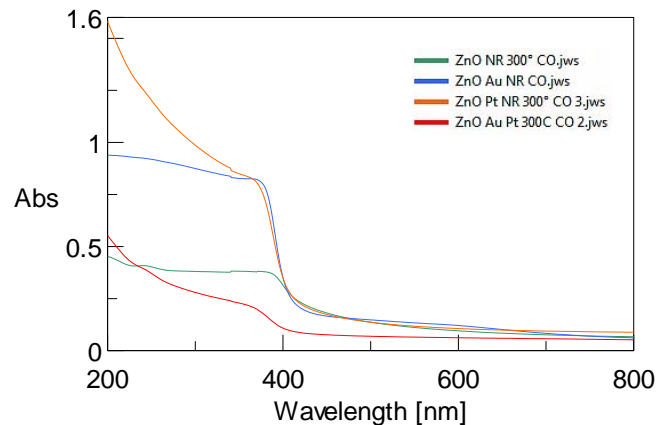
Come si nota sono presenti dei picchi vicino ai 400nm per tutti i campioni anche se quello che ha il picco più evidente è il platino. Questa zona sarà proprio quella in cui si cercherà di ottenere una variazione di segnale nel tempo in modo tale da vedere la sensibilità del campione.

Sarebbe interessante poter sfruttare le lunghezze d'onda oltre i 700nm in quanto si nota che ogni campione ha un suo assorbimento caratteristico, il problema è che tale assorbimento è molto variabile e poco riproducibile, si preferisce quindi stare sotto i 600nm ed evitare di scendere sotto i 300 per non cadere in un eccessivo rumore.



Spettro 13: nell'asse x lunghezza d'onda, nell'asse y unità di OAC di tutti i campioni con analita idrogeno.

### 6.4.3. CO

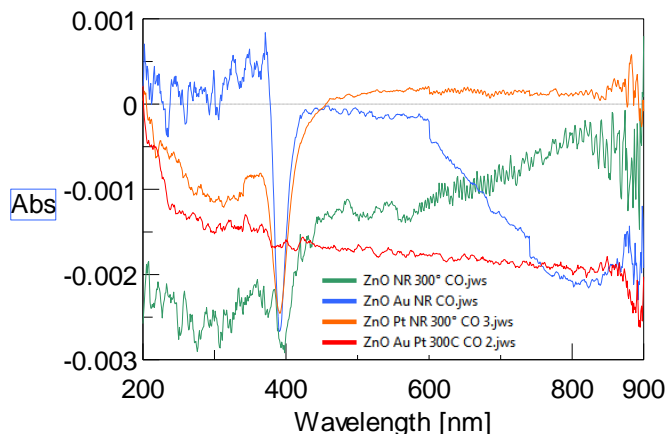


Spettro 14: Assorbimento UV-Vis per i vari campioni con analita CO.

In Spettro 14 si riportano gli assorbimenti ottenuti con CO, come si nota subito lo spettro risulta molto simile a quello ottenuto con idrogeno, per questo motivo non è possibile fare considerazioni se non si osserva l'OAC di Spettro 15.

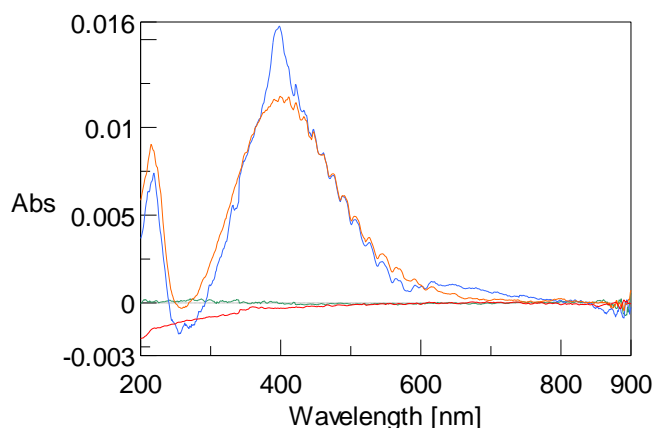
In particolare dall'OAC si ricava che il campione con il picco più evidente è quello con oro, la cosa interessante è che la risposta è opposta a quella ottenuta con idrogeno, questo potrebbe essere vantaggioso per distinguere i due gas durante il sensing ma non è facilmente spiegabile se si pensa al fatto che entrambe i gas sono riducenti e dovrebbero avere lo stesso comportamento.

I campioni con platino e solo zinco danno una risposta concorde a quella dell'idrogeno ma è molto debole come risposta. Si invita sempre a fare riferimento alla scala dei grafici, si parla sempre di variazioni che come ordine di grandezza sono intorno allo 0,1 %.



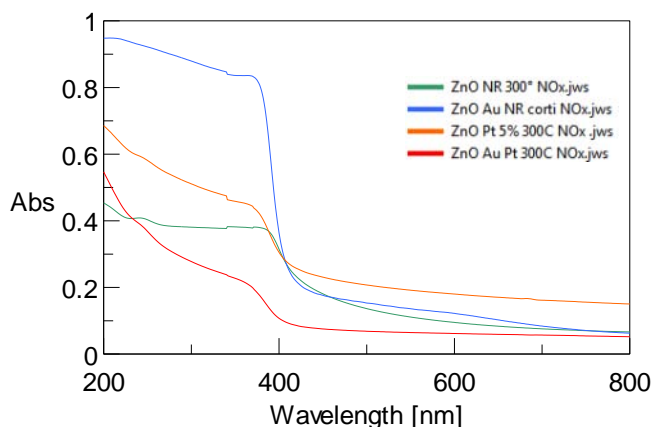
Spettro 15: nell'asse x lunghezza d'ona, nell'asse y unità di OAC per i vari campioni con analita CO, i grafici sono normalizzati.

secondo luogo si nota come diminuendo la concentrazione del gas non sia più stato possibile ottenere una risposta precisa infatti la curva verde e rossa riportano l'OAC ottenuto con gas a 1ppm di concentrazione. In tal modo si è eliminata l'interferenza del gas ma il campione non è stato in grado di rilevarlo.



Spettro 17: nell'asse x lunghezza d'ona, nell'asse y unità di OAC dei vari campioni con NOx a concentrazione di 1000 ppm e 1ppm

#### 6.4.4. NO<sub>x</sub>

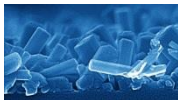


Spettro 16: assorbimento UV-Vis dei vari campioni con NOx come analita.

Gli NO<sub>x</sub> hanno dato uno spettro che è leggermente diverso soprattutto per il campione con platino che risulta dare un assorbimento minore, tutti gli altri campioni sono rimasti invariati (Spettro 16).

Dalle curve di OAC di Spettro 17 si nota prima di tutto come gli NO<sub>x</sub> diano una risposta molto abbondante e il picco sia preciso nella zona di 400nm con una intensità molo più alta dei precedenti OAC. in





## 6.5. Gas sensing sui campioni con NanoRods

Anche sui campioni con NanoRods si è mantenuta la stessa pratica operativa, tali campioni hanno dato risposte migliori dei precedenti probabilmente grazie ad una maggior porosità o grazie ad un layer più spesso dovuto ai NR.

### 6.5.1. Gas su campione ZnO NR

Si riporta di seguito la misura nel tempo del campione sottoposto ai gas idrogeno e CO.

Il primo gas ha dato una risposta di circa 0.5 per mille mentre il CO ha dato una risposta confondibile con il rumore di fondo e con tempi di risposta molto lunghi.

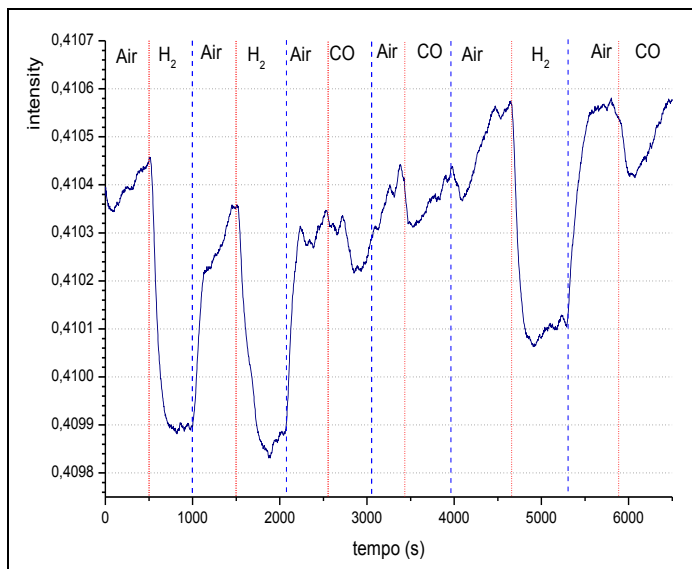


Grafico 14: gas sensing per il campione ZnO NR con idrogeno e CO.

Si è quindi misurato il tempo di risposta e di recupero che sono stati valutati rispettivamente in 110s e 190s.

Il segnale è comunque abbastanza disturbato e si nota come nemmeno l'andamento della curva di recupero sia molto preciso.

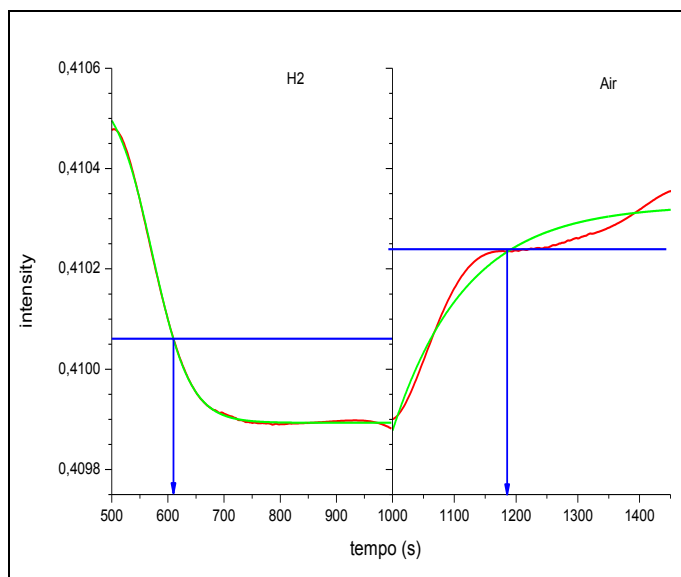


Grafico 15: tempi di risposta e recupero per il campione ZnO NR con analita idrogeno a 400nm.

### 6.5.2. Gas su campione ZnO Au NR

Si riporta di seguito la misura di sensing misurata nel tempo sempre a 400nm

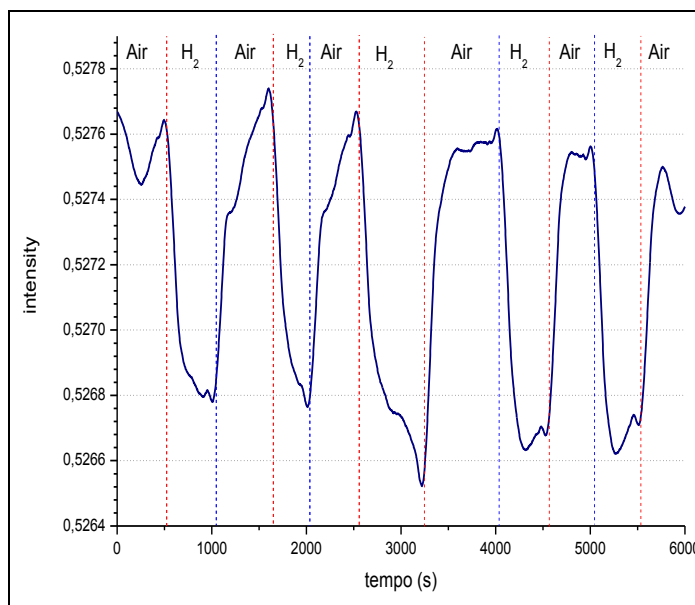
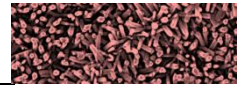


Grafico 16: Gas sensing per il campione ZnO Au NR a 400nm con idrogeno come analita.



La misura è stata eseguita solamente per l'idrogeno per vedere come si comporta e se è riproducibile.

Sembra il campione si comporti in modo abbastanza stabile, il CO è stato misurato da solo ma non ha dato un risultato misurabile e quindi si evita di riportarlo.

Si sono successivamente misurati i tempi di risposta (120s) e il tempo di recupero (160s) per tale campione come è riportato nel seguente grafico.

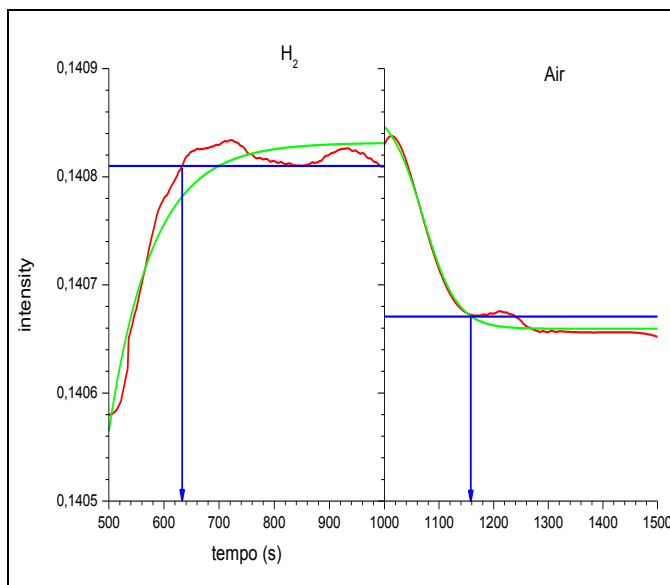


Grafico 17: calcolo dei tempi di risposta e recupero per il campione ZnO Au NR con analita il gas idrogeno a 400nm.

### 6.5.3. Gas su campione ZnO Pt NR

La misura è stata fatta nel tempo ad una lunghezza d'onda di 380nm, si riporta di seguito la risposta ottenuta

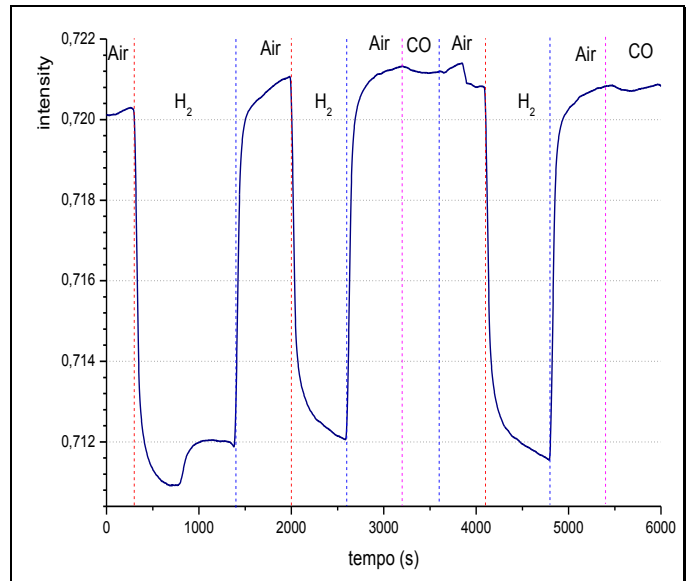


Grafico 18: gas sensing per il campione ZnO Pt NR con analita gas CO e idrogeno a 380nm.

Come si nota la risposta per l'idrogeno è molto netta e si distingue dal rumore di fondo.

È presente un fenomeno dovuto presumibilmente ad una ulteriore stabilizzazione del campione con l'idrogeno adsorbito nei dintorni dei 1000 secondi.

Anche con l'aria è avvenuto un altro fenomeno vicino ai 4000 secondi, questo però sembra più dovuto ad un qualcosa di strumentale visto il gradino netto.

Il CO non è rilevabile nemmeno con questo campione anche se si nota una variazione di trend della curva che è quasi confondibile con il rumore di fondo.

In seguito si è effettuata una misura di sensing ad una diversa lunghezza d'onda in particolare 380 nm

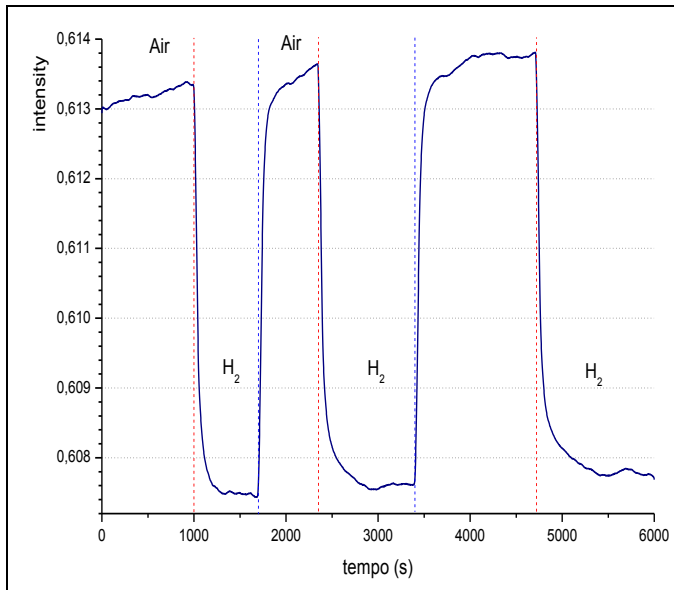


Grafico 19: gas sensing per il campione ZnO Pt NR con analita solo idrogeno a 380nm.

In particolare si è provato nuovamente a lasciare l'idrogeno per vedere se avvenivano fenomeni di stabilizzazione.

Non si è notato nulla perciò si è provato nuovamente ad effettuare una misura a 400nm per uniformare con gli altri campioni.

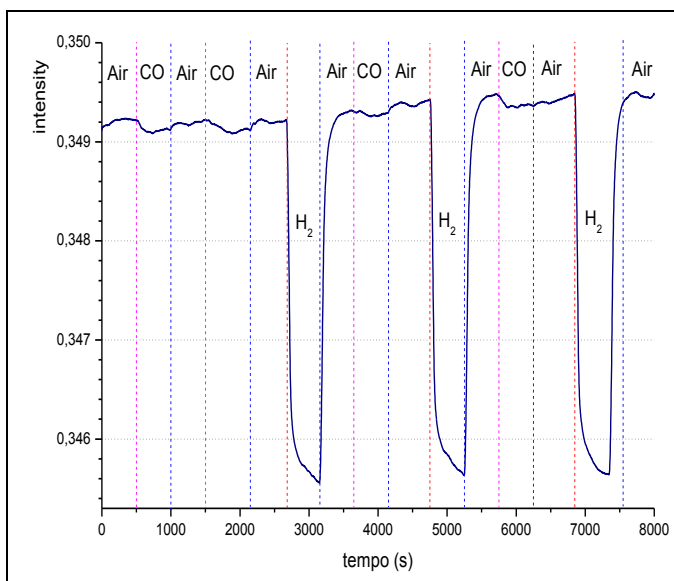


Grafico 20: Gas sensing del campione ZnO Pt NR a 400nm con < analita idrogeno e CO.

A questa lunghezza d'onda si è avuta una risposta leggermente migliore del CO ma non ancora misurabile.

I tempi di risposta calcolati sono stati sempre di circa 100secondi, in particolare la risposta più rapida si è ottenuta a 380nm che è stata di circa 70s in risposta e 90 di recupero. Si è però notato che i tempi sono molto simili anche cambiando la lunghezza d'onda.

Di seguito si riportano le estrapolazioni dei tempi di risposta e recupero.

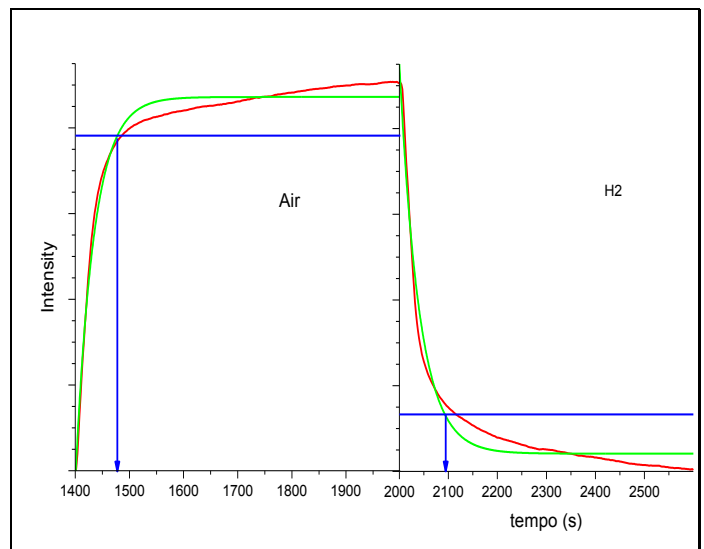


Grafico 21: calcolo dei tempi di recupero e risposta per il campione ZnO Pt NR con analita gas idrogeno a 400nm.

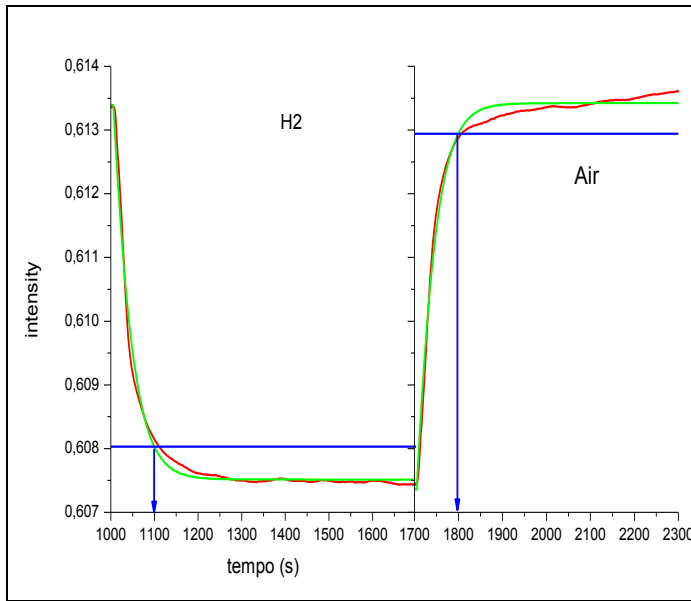
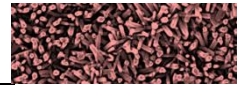


Grafico 22: calcolo dei tempi di risposta e recupero per il campione ZnO Pt NR con analita idrogeno a 380nm.

#### 6.5.4. Gas su campione ZnO Au Pt NR

Anche per questo campione si sono effettuate le misure a 400nm e si è ottenuto un andamento decrescente nel tempo riportato nel seguente grafico.

La risposta non risulta molto pulita come il precedente campione, il CO in particolare non ha dato risposte soddisfacenti e si evita di riportarlo.

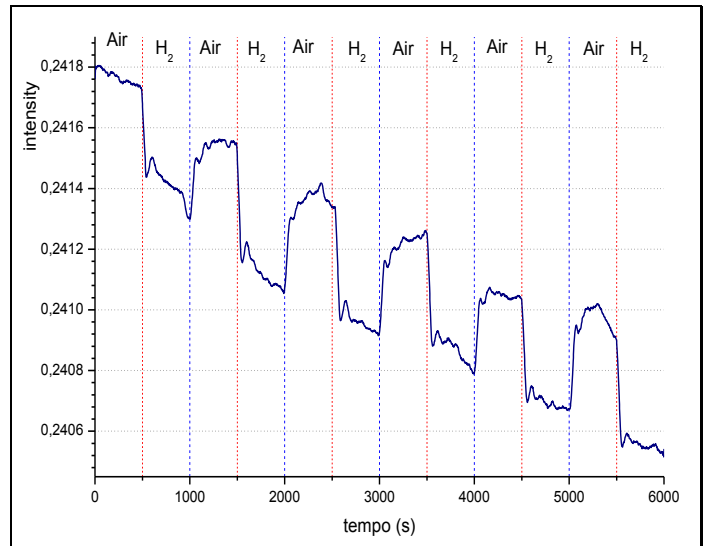


Grafico 23: gas sensing per il campione ZnO Au Pt NR a 400nm con analita solo idrogeno.

Si sono calcolati i tempi di risposta (100 secondi) per una differenza di 2,4 per mille ed un tempo di recupero di 120 secondi. Questo campione è risultato meno sensibile ai gas rispetto al precedente ma i tempi di risposta sono stati ugualmente rapidi.

Di seguito si riporta il grafico che indica come sono stati ricavati i tempi di risposta, questo grafico è quello utilizzato per il calcolo dei tempi di risposta del gas CO, ed è l'unico campione per qui è stato possibile calcolarli con l'interpolazione.

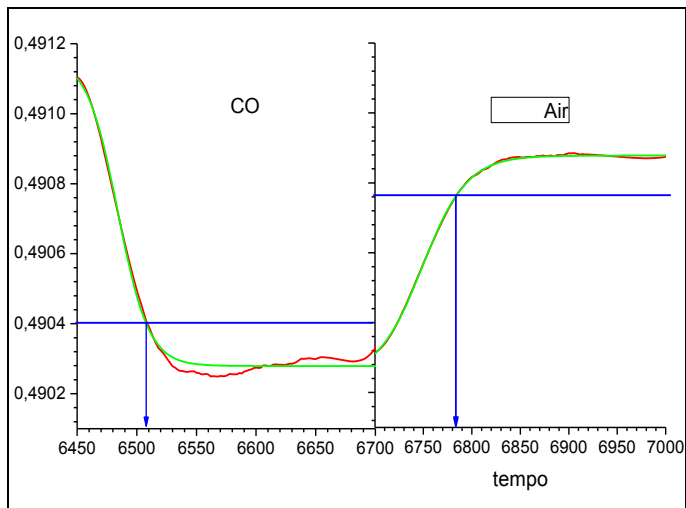


Gráfico 24: calcolo dei tempi di risposta e recupero per il campione ZnO Au Pt NR con analita gas CO.

### 6.6. Riassunto e osservazioni

Il gas sensing è la parte in cui si verificano tutti i ragionamenti teorici fatti in precedenza e si traggono le conclusioni riguardo l'effettiva utilità di un certo trattamento o modalità operativa sulle prestazioni del futuro sensore.

In queste prove sono emersi i valori di risposte e recupero che sono riassunti in Tabella 19 ciò che si desidera fare ora è però un confronto sul sensing inteso come segnale, si propone perciò il paragone sotto forma di grafici dove si trovano i campioni principali per ogni tipologia ossia in Gráfico 25 si propongono paragonati tutti i campioni con film privi di nanorods, le curve sono normalizzate nel senso che sono riportate allo stesso valore di altezza iniziale allo stato neutro (le ampiezze delle curve non sono state alterate).

Da questo grafico sono ben visibili le differenze di intensità di segnale come anche diventa evidente quanto risulta importante la pratica operativa: non è stato sempre possibile avere il cambio gas a tempi

prestabiliti della stessa durata quindi le curve corrispondono solo brevemente nella parte iniziale.

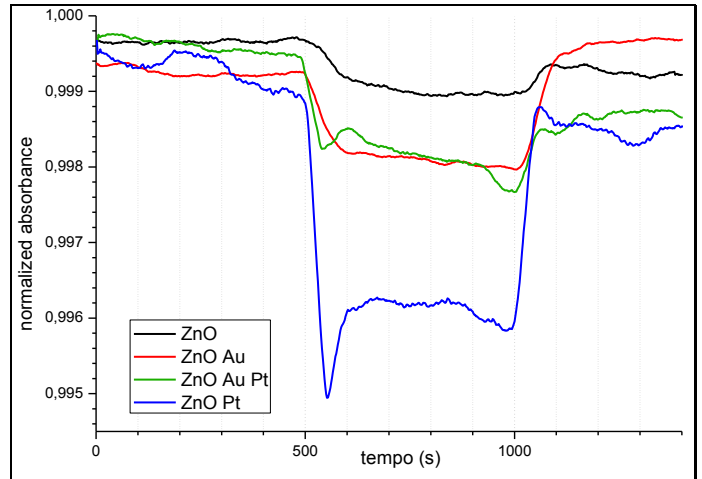
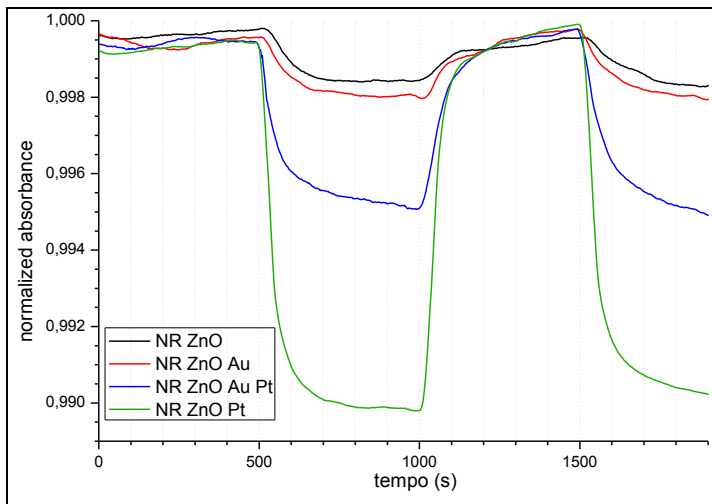
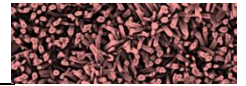


Gráfico 25: paragone di sensing per i vari campioni con sole nanoparticelle, le curve sono state normalizzate tutte al valore massimo di assorbimento in modo da poterle paragonare.

Nel Gráfico 26 invece si propone il medesimo paragone ma per i campioni con NR.

Anche in questo caso a volte si è preferito lasciare il gas per più tempo per accertare una stabilizzazione del campione, e come si è visto prima si sono notati fenomeni di natura non spiegata.

Altra osservazione è riguardo la stabilità del segnale, nonostante l'intensità di variazione sia molto superiore a quella del grafico precedente, si nota un elevato rumore di fondo, basta guardare la parte iniziale del grafico dove le curve dovrebbero essere praticamente sovrapponibili in quanto normalizzate e invece manifestano variazioni ampie, questa instabilità potrebbe essere dovuta ai NR.



**Grafico 26: paragone di sensing per i vari campioni con NR, le curve sono state normalizzate sul massimo e quindi risultano paragonabili come segnale.**

mentre i campioni privi di nanorods non sempre tornano a livello iniziale di assorbimento, si presume quindi che i NR aiutino a dare sensori più affidabili nel tempo e con un recupero più efficiente.

È inoltre evidente che l'intensità di variazione di assorbimento rispetta lo stesso ordine nella serie di campioni con nanorods e per la serie senza; tale ordine è ben visibile anche in Grafico 27 e Grafico 28 che sono quali sovrapponibili per quanto riguarda l'idrogeno.

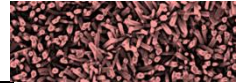
Il platino da variazioni più ampie, segue il campione ibrido con oro e platino e poi quello con solo oro. Il campione composto solamente di ZnO è sempre quello che da risposte meno intense.

Risulta inoltre strano il fatto che il campione con oro dia una risposta positiva all'idrogeno (aumento di assorbimento quando il gas analita è presente) e una diminuzione di assorbimento con l'aria. Questo trend dovrebbe mantenersi anche con i NR ma probabilmente essi mediano la risposta dell'oro e la "mitigano" prevalendo e dando risultato negativo.

Confrontando i due grafici appena proposti emerge che i NR tendono a dare un recupero più efficace perché gli assorbimenti tornano quasi sempre allo stesso livello





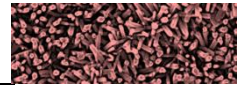


# CONCLUSIONI

---

7.1. L'effetto dell'oro.....	108
7.2. Effetto del platino.....	108
7.3. Effetto dei NR.....	109
7.4. Effetti combinati e sinergici.....	110
7.5. Proposte per studi futuri.....	111
7.6. Considerazioni conclusive.....	113





## 7. CONCLUSIONI

Campione	Spessore utile del campione (±20nm)	Tempo di risposta (s; incertezza 10s)		Tempo di recupero (s; incertezza 10s)		Intensità del segnale (OAC in millesimi; incertezza 0,1)		Osservazioni
		H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO	
ZnO	50	120	120	60	150	0,2	/	Non essendo calcolabili i dati per il CO si sono estratti manualmente dal grafico
ZnO Au	180	120	150	130	/	0,3	0,1	
ZnO Pt	60	40	/	40	/	0,8	0,0	
ZnO Au Pt	70	40	/	80	/	0,4	0,0	
NR ZnO	440	110	170	90	> 300	0,6	0,1	
NR ZnO Au	500	250	/	140	/	1,2	/	
NR ZnO Pt	400	70	120	90	150	5,2	0,1	Medie dei vari tempi calcolati alle diverse lunghezze d'onda.
NR ZnO Au Pt	250	100	60	120	80	2,4	0,8	

Tabella 19: riassunto generale dei risultati ottenuti.

I risultati ottenuti sono riassunti in Tabella 19, si sono riportati per ogni campione i tempi di risposta e di recupero, l'intensità del segnale con cui si è identificato il gas sensing e delle osservazioni per i campioni che lo hanno richiesto.

Con i dati ottenuti si sono elaborati dei grafici utili per capire l'andamento del segnale al variare delle condizioni (campione, gas analita e tipologia di reagente).

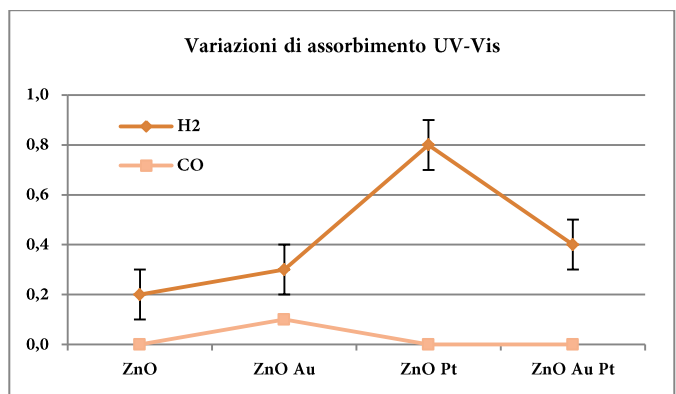


Grafico 27: riassunto delle variazioni di assorbimento notate durante il sensing per i campioni privi di NR.

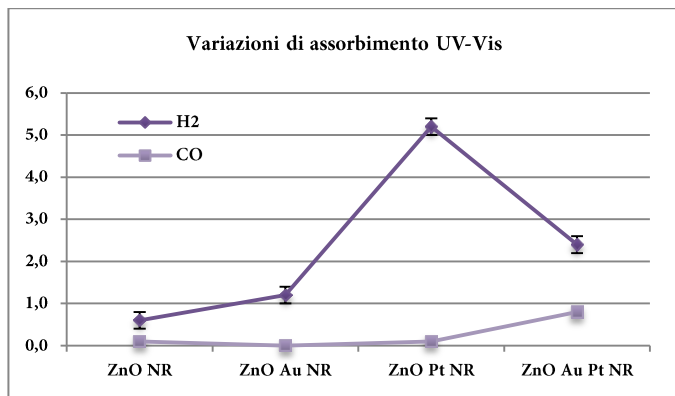
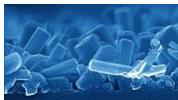


Grafico 28: variazioni degli assorbimenti notati durante le prove di Sensing per i campioni con NanoRods, le barre di errore sono nascoste dall'indicatore.

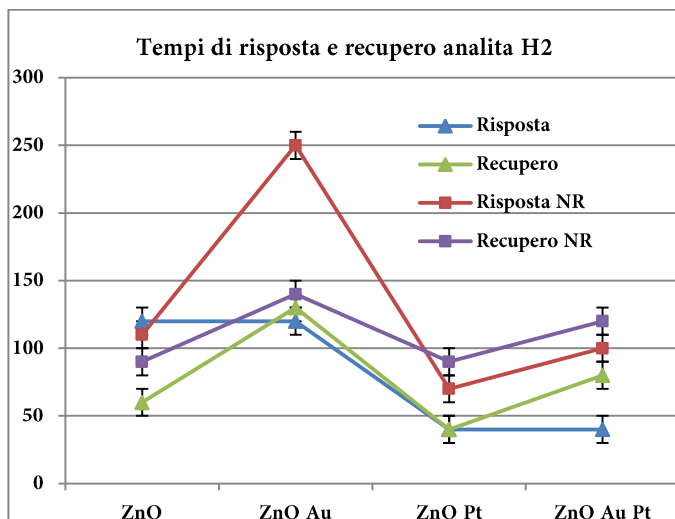


Grafico 29: tempi di risposta e recupero per campioni con e senza nanorods a parità di analita utilizzato.

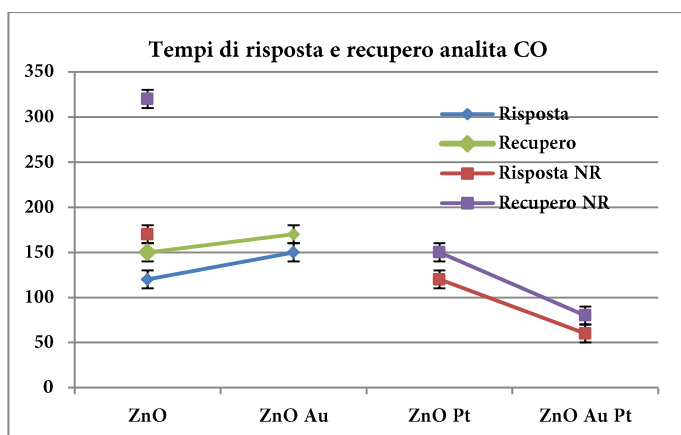


Grafico 30: tempi di risposta e recupero per campioni con e senza nanorods a parità di analita utilizzato.

## 7.1. L'effetto dell'oro

L'effetto riscontrato dell'oro è quello di aumentare la sensibilità del sensore grazie ad un aumento di variazione di assorbimento all'introduzione dell'analita, questo perché come detto l'oro è in grado di interagire con il gas e di modificare il substrato in modo da variare l'assorbimento del fascio.

Si sono fatte misure di sensing in corrispondenza del plasmone dove l'assorbimento aumentava quando si introduceva idrogeno mentre le misure fatte nei dintorni dei 400 nm hanno dato una variazione che rispetta il comportamento degli altri campioni e quindi una diminuzione di assorbimento dovuta allo spostamento della curva di assorbimento verso sinistra.

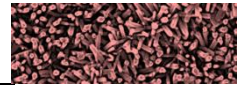
Il plasmone dell'oro causa un assorbimento che però si sposta quando si introduce l'analita, rimane il problema della risposta debole e quasi assente per il CO.

## 7.2. Effetto del platino

L'effetto del platino come si nota dai grafici (Grafico 27, Grafico 28, Grafico 29, Grafico 30) l'effetto del platino è quello di abbassare lievemente i tempi di risposta e recupero e di incrementare l'intensità della risposta e quindi la variazione di assorbimento.

Mentre la variazione in termini di tempi è blanda, la variazione di intensità è maggiormente riscontrabile soprattutto in presenza dei nanorods.

Le migliorie che il platino porta al campione sono imputabili all'effetto catalizzatore spiegato nella parte introduttiva.



### 7.3. Effetto dei NR

Se si osservano attentamente il grafici sopra riportati (Grafico 27 e Grafico 28) si nota che l'effetto dei NR è semplicemente quello di aumentare la sensibilità al gas o meglio quello di aumentare l'intensità della variazione di assorbimento UV-Visibile associato all'interazione col gas. Questo perché tali campioni hanno uno spessore maggiore, quindi un numero maggiore di siti attivi e grazie ai nanorods anche la porosità superficiale è aumentata ma sarebbero necessarie analisi ellissometriche per affermare ciò con maggiore sicurezza.

A livello invece di reattività e cioè rapidità di risposta si è notato come tempi di recupero e risposta varino con la composizione o drogaggio de film, si è visto che ogni campione ha un tempo di risposta simile al tempo di recupero e che i nanorods non influiscono su questo, che è invece un effetto delle nanoparticelle.

L'effetto dei NR è un aumento dei tempi di risposta e recupero rispetto al corrispondente campione senza NR. Tale conclusione si può trarre osservando il Grafico 29 e in parte il Grafico 30. Se è vero che i tempi aumentano però è anche vero che per alcuni campioni il gas (CO in particolare) non sarebbe stato rilevabile senza NR.

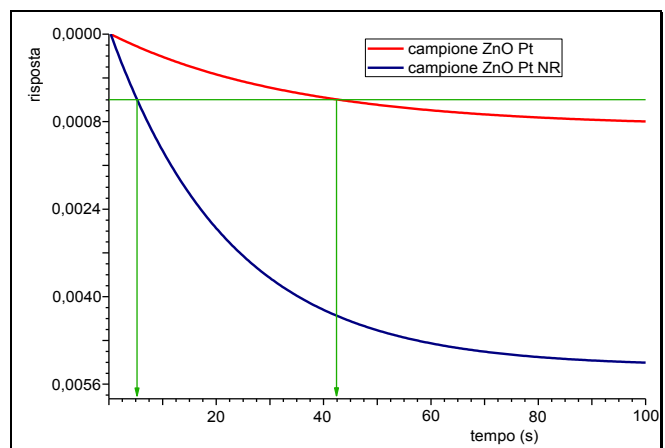
L'aumento dei tempi di risposta e riassetto è inoltre da imputare al corrispondente aumento di assorbimento in quanto tale tempo è calcolato sul 90% del segnale massimo, se si ponesse un limite di segnale e si calcolasse il tempo ad esempio per una variazione di 0,0005 dell'assorbimento i campioni con NR avrebbero

tempi di risposta un ordine di grandezza inferiore rispetto ai corrispettivi campioni senza.

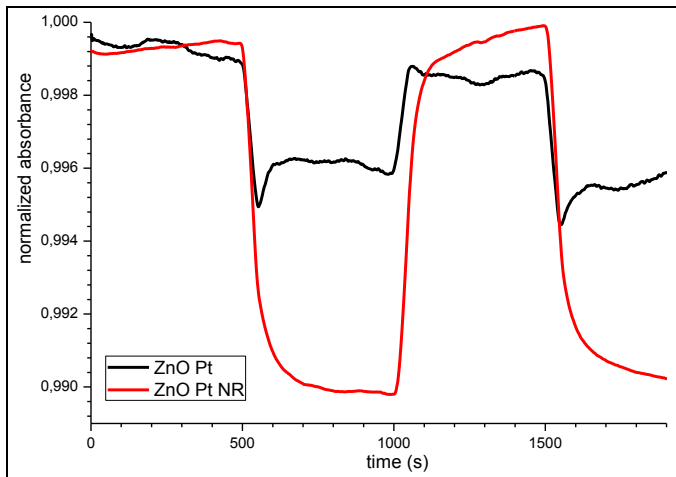
Come si riporta in Grafico 31, dove si sono scelte due curve per lo stesso campione con e senza nanorods, il grafico riporta le interpolazioni delle curve di assorbimento nel tempo. In tal modo si intende dimostrare che lo spessore maggiore dei campioni con nanorods porta sì ad un riscontro nell'intensità maggiore di segnale ma anche di un tempo maggiore necessario al gas per interagire con il numero di siti attivi messo a disposizione dai nanorods.

In particolare risulta che il campione con segnale minore (senza NR) raggiunge il 90% della saturazione in 40 secondi circa mentre lo stesso campione arricchito coi NR avrebbe raggiunto lo stesso livello di variazione assorbimento in un tempo di circa 5 secondi (retta verde orizzontale e frecce verticali).

Si può concludere quindi che i NR portano ad un miglioramento del sensore.



**Grafico 31: analisi del contributo sui tempi di risposta dei NR, curve relative al sensing dei campioni con platino con e senza NR.**



**Grafico 32: confronto della risposta e recupero nel tempo di due campioni uno con nanorods e l'altro senza.**

Osservando il Grafico 32 che riporta il confronto tra i due campioni con e senza i nanorods, si nota che questi ultimi danno un aiuto anche al recupero completo dopo l'introduzione del gas, in altre parole si osserva che il recupero è più completo per i campioni con NR che risultano tornare sempre allo stesso assorbimento. I campioni in riportati sono quelli con nanoparticelle di platino che sono anche quelli che riportano un maggior segnale. La normalizzazione fa sì che il trend con nanorods risulti molto più pulito perché l'intensità assoluta del segnale è maggiore.

#### 7.4. Effetti combinati e sinergici

Per effetti combinati si intende gli effetti non prevedibili che si sono ottenuti dall'unione di due parametri modificati rispetto al campione base che è lo ZnO sotto forma di film di nanoparticelle.

Per parametri si intende l'aggiunta di nanoparticelle di un altro metallo come oro e platino oppure la crescita dei nanorods.

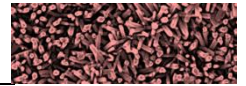
Il primo effetto combinato osservato è quello dato dall'unione dell'oro con il platino. Si è già osservato nella sezione riguardante gli XRD che probabilmente quest'unione di due metalli sotto forma di nanoparticelle e il trattamento ad elevata temperatura può aver dato luogo alla formazione di una lega. In che modo la lega si sia formata è abbastanza ovvio se si pensa ai vari meccanismi possibili di sinterizzazione di particelle anche a temperature relativamente basse.

Gli effetti delle particelle di metalli nobili (o dell'unione nello stesso campione di nanoparticelle di oro e di platino) sono invece noti viste le prove fatte: sembra che si sommino gli effetti in modo parziale per quanto riguarda l'intensità di segnale del sensing. Si è visto come il platino dia una risposta molto più intensa mentre unito all'oro non si ha lo stesso vantaggio.

Come detto però nella parte teorica iniziale è noto che l'effetto catalitico del platino non ha nulla in comune con l'effetto plasmonico dell'oro anche per quanto riguarda la zona in cui si è misurato tale effetto.

Un altro effetto combinato invece è quello dato dall'unione dei nanorods con le nanoparticelle metalliche, ancora una volta dall'osservazione dei grafici del capitolo 7 infatti, è evidente che i NR incrementano l'effetto del platino: il campione ZnO Pt NR risulta quello con risposta migliore (intensità più elevata e tempi ragionevoli).

Se però si osserva il fatto che i campioni con NR risultano tutti dare risposte migliori dei corrispettivi senza NR, è chiaro che non è solamente grazie al platino che questo campione ha una così intensa



risposta ma è grazie all'effetto combinato e sinergico di platino e NR, in particolare come si è visto dalle micrografie SEM la morfologia dei NR risulta influenzata dal platino che li rende più fitti, più lunghi e allineati ed in definitiva incrementa la superficie specifica del campione sottoposto al gas.

L'incremento di intensità di segnale dovuto all'oro invece risulta costante sia sui campioni con NR che senza, non ci sono stati effetti sinergici ma solamente effetti accoppiati, probabilmente i nanorods non hanno un sufficiente rapporto superficie volume da creare un aumento marcato dell'OAC.

### 7.5. Proposte per studi futuri

Ciò che è emerso durante le prove sperimentali è una elevata variabilità di risultati al variare della morfologia del film. Sono stati prodotti altri film con altre caratteristiche, ad esempio variando la quantità di oro o variando le dimensioni delle nanoparticelle di oro ma i risultati ottenuti non sono stati riportati perché considerati poco pertinenti all'analisi di questa tesi.

Una proposta per futuri studi è quella di far crescere NR più lunghi sulla superficie dei campioni e vedere come si comporta la porosità ed il sensing in questo caso.

L'utilizzo di quantità diverse di droganti è stata tentata ma comporta un elevato investimento di tempo perché variando le quantità aumentano in modo consistente i campioni da analizzare. Non si nasconde però il fatto che un campione con il doppio della quantità di oro ha un picco plasmonico che è doppio e risulta molto più rosato alla vista. I risultati per quanto riguarda il

sensing sono però non interpretabili se non si hanno a disposizione almeno 3 concentrazioni crescenti da paragonare. Questo perché oltre a variare l'altezza del picco associato all'assorbimento plasmonico varia poi anche il suo spostamento dovuto all'adsorbimento del gas.

Un interessante proposta che si è fatta osservando il metodo sperimentale è quella di cercare di rendere analizzabile anche il gas NO<sub>x</sub>. Per fare questo si è tentato l'uso di una concentrazione più bassa per evitare il picco dato dal gas che disturba tutta l'analisi. La concentrazione di 1ppm è però risultata troppo bassa per essere rilevata dal nostro strumento e campione.

Una alternativa sarebbe bypassare il problema con il settaggio dello strumento ed è una proposta fatta in questa sede e riassunta in Figura 84:

La baseline che è necessario fare all'inizio dell'utilizzo dello strumento serve a misurare lo zero, in poche parole si eliminano gli assorbimenti dovuti ai "vetri" della cella, all'aria presente in essa e a tutte le parti strumentali; sfruttando la possibilità di fare la baseline con la presenza di un gas in cella sarebbe possibile eliminare il contributo dell'NO<sub>x</sub> nell'atmosfera del campione. La pratica operativa individuata per fare ciò è la seguente: portare la cella vuota alla temperatura scelta per il sensing, nel nostro caso 300°, far fluire gli NO<sub>x</sub> in modo da avere le stesse condizioni operative ma senza avere il campione all'interno. Misurare la baseline e memorizzarla, una volta fatta è possibile far fluire aria ed abbassare la temperatura della celle in modo da introdurre il campione all'interno e poter poi far nuovamente salire la temperatura a 300°.

Infine eseguire le misure di sensing tenendo come baseline quella fatta con NO<sub>x</sub> in camera, in tal caso si è





eliminato il contributo del gas nell'atmosfera e si può verificare il contributo dovuto al suo adsorbimento sul campione.

Se si vogliono fare però le misure di step al variare del gas nel tempo è però necessario variare la baseline tra aria e gas quando si esegue il switch del gas.

Una tale pratica operativa comporta l'impiego di diversi giorni solamente per la raccolta dati di un campione e non assicura affidabilità in quanto la variazione di baseline non è concettualmente corretta e non permette riproducibilità dei dati.

Una semplice alternativa a un'operazione così onerosa in termini di tempo sarebbe quella di cercare lunghezze d'onda alle quali siano rilevabili tutti e tre i gas analiti. Con lo strumento utilizzato la cosa risulta difficile ma con un nuovo tipo di cella è possibile misurare al variare del tempo tutto lo spettro e non solamente una precisa lunghezza d'onda. Tale nuovo tipo di cella è quella che sfrutta una fibra ottica sia come emissione del fascio luminoso che come ricezione del segnale. In tal caso non è necessario porre il sistema all'interno di uno spettrofotometro ma semplicemente allineare due fibre ottiche.

Mediante l'utilizzo di questa tecnologia è oltretutto possibile ampliare lo spettro osservato senza aggiungere eccessivo disturbo come descritto nella parte teorica.

Un importante obiettivo da raggiungere è anche quello di ottenere una risposta adeguata a temperature più vicine a quella ambiente, in passato sono stati fatti degli studi con altri campioni con ad esempio ossidi particolari come tungsteno ma l'analisi a temperatura di 150° o a temperatura ambiente non hanno dato una soddisfacente risposta. L'aiuto dei nanorods e del platino potrebbe essere determinante per poter abbassare la temperatura di esercizio.

L'individuazione di altri gas importanti per l'inquinamento dell'ambiente quali composti dello zolfo e del cloro sarebbe un'altra attività utile da intraprendere.

L'individuazione precisa della lega formatasi o meno dall'unione di oro e platino nei campioni che

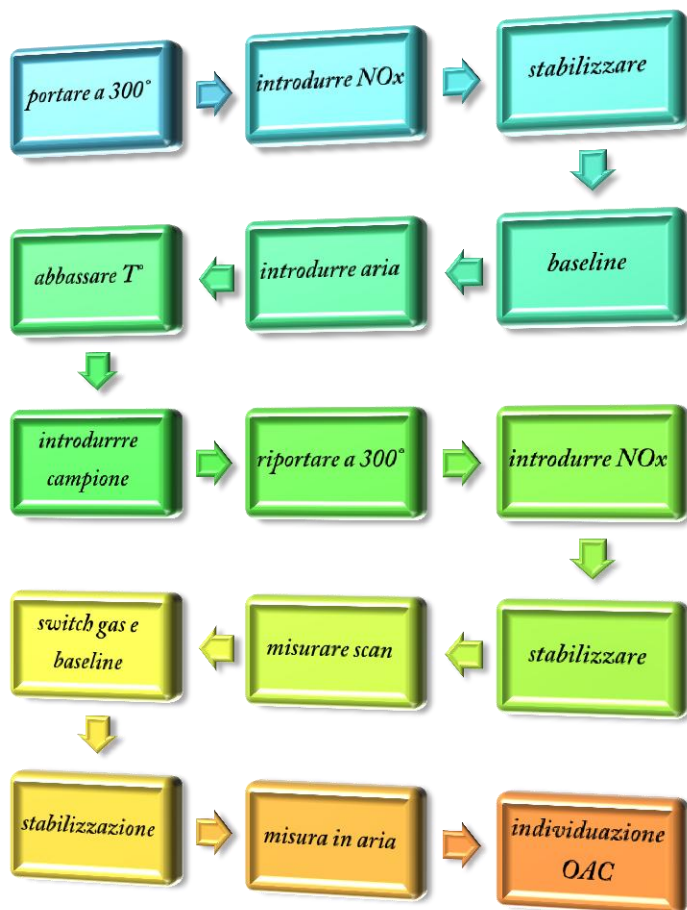
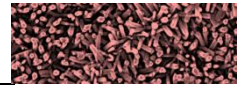


Figura 84: schematizzazione dell'alternativa operativa individuata per l'individuazione del gas NOx.



presentano questo accostamento è un'altra informazione importante.

Tutte le misure di gas sensing sono state fatte utilizzando un bandwidth stretto, tale scelta da una maggior precisione nella lunghezza d'onda scelta ed è utile nel caso i picchi ottenuti dall'OAC siano stretti, ad ogni modo ripetere delle prove utilizzando delle larghezze di banda maggiori potrebbe dare un minor errore nelle misure di intensità della risposta e anche dei tempi.

Un altro possibile sviluppo è quello di deporre le nanoparticelle di platino sui nanorods di ossido di zinco, in questo caso si sfrutta molto meglio la superficie specifica esposta dai nanorods e potenzialmente si incrementa ulteriormente la sensibilità del sensore ed anche conseguentemente la rapidità di risposta. Questa tipologia di prova potrebbe essere anche estesa alle particelle di oro in modo da evitare di variare le dimensioni dei nanorods e sfruttare la superficie specifica di quelli fatti crescere sullo zinco.

## 7.6. Considerazioni conclusive

Si ritiene in ultima analisi che la Tabella 19 riassume molto bene nel dettaglio i risultati di questo lavoro:

- ✓ Il platino è il metallo che dà il miglior effetto di incremento di sensibilità al sensore come spiegato nel paragrafo 7.2.
- ✓ I nanorods sono molto utili per incrementare la risposta del campione sia come intensità sia come tempo se si considera il ragionamento fatto nel paragrafo 7.3.
- ✓ Sfruttare il plasmone dell'oro può risultare vantaggioso per la selettività della risposta ai

gas ma va incrementata l'intensità della risposta, considerazioni fatte per esteso nel paragrafo 7.1.

- ✓ Le variabili sulla preparazione del campione come morfologia (nanorods o nanoparticelle) e come composizione (nanoparticelle di oro o di platino) hanno dato effetti sinergici nell'accoppiare platino e nanorods mentre l'insieme di oro e platino ha dato luogo ad effetti che non sono ben chiariti come discusso nel paragrafo 7.4.
- ✓ Da questo lavoro di tesi si sono ottenuti anche molteplici spunti per futuri studi, tali spunti sono disponibili nel paragrafo 7.5.





## Bibliografia e fonti

---

- [1]. *J. of the Electrochemical Society*, 150 (2), 2003, S11-S16 J.R. STERRER, W.R. PENROSE, S. YAO; Sensor, chemical sensors, electrochemical sensors and ECS;
- [2]. <http://www.customsensolutions.com/ap-sensortypes.html>;
- [3]. I. LUNDSTROM, *Sensors and Actuators B*, 35-36, 1996, 11-19;
- [4]. ZUSMAN, R. ROTMAN, C. OTTOLENGHI, M. AVNIR, *Non-Cryst. Solids*, 122 (1990), pagg. 107-109
- [5]. G. P. HARPER, *Anal. Chem.*, 47 (1975), pagg. 348-351
- [6]. G. BLASER, TH. RUHL, C. DIEHL, M. ULRICH, D. KOHL, Nanostructured semiconductor gas sensor to overcome sensitivity limitation due to percolation effects, *Physica A* 266 (1999), pp 218-223;
- [7]. U. HOEFER, J. FRANK, M. FLEISCHER; High temperature Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gas sensors and SnO<sub>2</sub>-gas sensors: A comparison, *Sens. and Actuators B*, 78 (2001), pp 6-11
- [8]. P. CLIFFORD, D. TUMA, Characteristic of semiconducting gas sensors, *Sens. And Actuators B*, 3 (1983), pp 233-254
- [9]. S.W. LEE, P.P. TSAI, H. CHEN, Comparison study of SnO<sub>2</sub> thin and thick film gas sensor, *Sens. and Actuators B*, 95 (2003), pp 90-96
- [10]. A. CABOT, A. VILA', J.R. MORANTE, Analysis of the catalytic activity and electrical characteristics of different modified SnO<sub>2</sub> layers for gas sensors, *Sens. and Actuators B*, 84 (2002), pp 12-20;
- [11]. M. ANDO, T. KOBAYASHI, M. HARUTA: Combined effects of small gold particles on the optical gas sensing by transition metal oxide films, *Catalysis Today*, 36 (1997), pagg. 135-141
- [12]. T. KOBAYASHI, M. HARUTA: Enhancing effect of gold deposition in the optical detection of reducing gases in air by metal oxide thin films, *Sensors and Actuators*, 13-14 (1997), pagg. 545-546
- [13]. K. NAGATA, H. HANDA: Rel-Time Analysis of Biomelecular Interactions, (2000)
- [14]. S.H. WANG, T.C. CHOU, C.C. LIU, Nano-crystalline tungsten oxide NO<sub>2</sub> sensor, *Sensor and Actuators B* 94 (2003) 343-351
- [15]. J. Turkevich, *Gold Bull.* 18, 86 (1985)
- [16]. A. Henglein, *Chem. Muter.* 10, 444 (1998)
- [17]. E. Matijevic and W.P. Hsu, *1 Colloid Interf Sci.* 118, 506 (1987)
- [18]. G. Wakefield, E. Holland, P.J. Dobson, and J.L. Hutchison, *Adv. Muter.* 13, 155 (2001) Libro Cao, G. - Nanostructures and Nanomaterials. *Synthesis, Properties & Applications* (Imperial College Press, 2001)
- [19]. *Applications* (Imperial College Press, 2001)

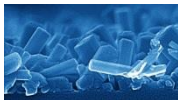


- [20]. Discuss. Faraday Soc., 1951, vol. 11, 55-75. *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*. Turkevich; P. C. Stevenson; J. Hillier
- [21]. Journal of the American Chemical Society, Vol. 85 No. 21, November 1963 *Coagulation of Colloidal Gold* B. V. Enustun; John Turkevich
- [22]. Journal of Chemistry Society, Chemical Communications, 1994, 801-802. *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system*, M. Brust; M. Walker; D. Bethell; D. J. Schiffrin; R. Whyman,
- [23]. Journal of Physical Chemistry C. 2007, 111, 6281-6287 *New insight on the Nanoparticle Growth mechanism in the Citrate reduction of Gold III salt: formation of the Au nanowire intermediate and its nonlinear optical properties* B.K. Pong; H.I. Elim; J.X.Chong; W. Ji; B.L. Trout; J.Y. Lee
- [24]. Corso di Caratterizzazione dei materiali, Università degli studi di Padova, 2009 *Appunti di lezione del corso* Prof. Irene Calliari, stud. Nicola Guidolin.
- [25]. Langmuir, 2005, vol. 21, 10226-10233; *Nucleation and growth of CdSe nanocrystals in a binary ligand system* J. van Embden e P. Mulvaney
- [26]. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 19468-19474 *Re-examination of the Size-Dependent Absorption Properties of CdSe Quantum Dots* Jacek Jasieniak, Lisa Smith, Joel van Embden, and Paul Mulvaney.
- [27]. Chemistry of Materials, 2003, vol. 15, 2854-2860; *Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals*; W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, and Xiaogang Peng,
- [28]. Angew. Chemistry Int. Edition Z18622, WILEY-VCH, Weinheim, 2002. *Formation of High Quality Semiconductor Nanocrystals In Non-Coordinating Solvent: Tunable Reactivity of Monomers* W. William Yu, Xiaogang Peng
- [29]. Journal of Colloid and Interface Science, 1968, vol. 26, 62-69. *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, Werner Stober, Arthur Fink e Ernst Bohn,
- [30]. Journal of Nanoparticle Research, 2011, vol. 13, 1697-1708. *Nanocomposites of titania and hybrid matrix with high refractive index*, Antonello, G. Brusatin, M. Guglielmi, V. Bello, G. Mattei, G. Zacco e A. Martucci,
- [31]. Journal of the American Chemical Society, 2003, vol. 125, 13205-13218. *Magnetic quantum dots: synthesis, spectroscopy, and magnetism of Co<sup>2+</sup>- and Ni<sup>2+</sup>-doped ZnO nanocrystals*, Dana A. Schwartz, Nick S. Norberg, Quyen P. Nguyen, Jason M. Parker e Daniel R. Gamelin.
- [32]. Journal of Non-Crystalline Solids 104 (1988) 95-106, Journal of Non-Crystalline Solids, 2007, vol. 353, 2932-2933. *Correction to "Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction"* by G.H. Bogush, M.A. Tracy and C.F. Zukoski IV, J. J. Razink e N. E. Schlotter.



- [33]. J Phys Chem 97:9493–9498 *Quantum size effects in nanocrystalline semiconducting titania layers prepared by anodic oxidative hydrolysis of titanium trichloride*. Kava L, Stoto T, Gratzel M, Fitzmaurice D, Shklover V (1993)
- [34]. J Non-Cryst Solids 466:1597–1601 Band gap determination by *absorption spectrum fitting method (ASF) and structural properties of different compositions of (60-x)V2O5–40TeO2–xSb2O3 glasses*. Sourì D, Shomalian K (2009)
- [35]. Appl Surf Sci 162–163:565–570 (2000) *Quantum size effect in TiO2 nanoparticles: does it exist?* Monticone S, Tufeu R, Kanaev AV, Scolan E, Sanchez C
- [36]. J. Non-Cryst. Solids 104 (1988) 95. G.H. Bogush, M.A. Tracy, C.F. Zukoski IV,
- [37]. Ann. Phys. (Leipzig), 1935, 24, 636 Bruggeman, D.A.G.
- [38]. J. thin solid films – *A simple two-step solution chemistry method for synthesis of micropatterned ZnO nanorods based on metal-loaded hydrogels* - Ilenia G. Tredici a, Alessandro Resmini a, Frank Yaghmaie b, Michael Irving b, Filippo Maglia a, Umberto Anselmi-Tamburini a,
- [39]. Y.W. Heo, L.C. Tien, D.P. Norton, B.S. Kang, F. Ren, B.P. Gila, S.J. Pearton, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 2002.
- [40]. A.B. Djuricic, Y.H. Leung, Small 2 (2006) 944.
- [41]. C.X. Xu, X.W. Sun, B.J. Chen, P. Shum, S. Li, X. Hu, J. Appl. Phys. 95 (2004) 661.
- [42]. M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H.Q. Yan, Y.Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P.D. Yang, Science 292 (2001) 1897.
- [43]. L. Vayssieres, K. Keis, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, Chem. Mater. 13 (2001) 4395.
- [44]. Z.W. Pan, Z.R. Dai, Z.L. Wang, Science 291 (2001) 1947.
- [45]. F. Liu, P.J. Cao, H.R. Zhang, J.Q. Li, H.J. Gao, Nanotechnology 15 (2004) 949.
- [46]. M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson, R. Saykally, P.D. Yang, Nat. Mater. 4 (2005) 455.
- [47]. Y. Lai, Z. Lin, J. Huang, L. Sun, Z. Chen, C. Lin, New J. Chem. 34 (2010) 44.
- [48]. N. Zhang, K. Yu, Y. Zhang, W. Bai, Z. Zhu, Curr. Appl. Phys. 9 (2009) 34.
- [49]. C. Cheng, M. Lei, L. Feng, T.L. Wong, K.M. Ho, K.K. Fung, M.M.T. Loy, D. Yu, N. Wang, ACS Nano 3 (2009) 53.
- [50]. S.T. Ho, C.Y. Wang, H.L. Liu, H.N. Lin, Chem. Phys. Lett. 463 (2008) 141.
- [51]. S.H. Lee, H.J. Lee, D. Oh, S.W. Lee, H. Goto, R. Buckmaster, T. Yasukawa, T. Matsue, S.K. Hong, H. Ko, M.W. Cho, T. Yao, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 3856.
- [52]. S.J. Kwon, J.H. Park, J.G. Park, Appl. Phys. Lett. 87 (2005) 133112.
- [53]. I.G. Tredici, F. Yaghmaie, M. Irving, M.B.J. Wijesundara, F. Maglia, E. Quartarone, P. Galinetto, U. Anselmi-Tamburini, Thin Solid Films 519 (2011) 5854.
- [54]. T. Zhang, W. Dong, M. Keeter-Brewer, S. Konar, R.N. Njabon, Z.R. Tian, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 10960.





- [55]. L. Vayssieres, *Adv. Mater.* 15 (2003) 464.
- [56]. J.E. ten Elshof, S.U. Khan, O.F. Göbel, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1555
- [57]. *Materials Letters*, 2003, vol. 57, 4660-4666. *Variation of structural and optical properties of sol-gel TiO<sub>2</sub> thin films with catalyst concentration and calcination temperature*, Young Ug Ahn, Eui Jung Kim, Hwan Tae Kim e Sung Hong Hahn.
- [58]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1968, vol. 26, 62-69. *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, Werner Stober, Arthur Fink e Ernst Bohn,
- [59]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, vol. 13, 1697-1708. *Nanocomposites of titania and hybrid matrix with high refractive index*, Antonello, G. Brusatin, M. Guglielmi, V. Bello, G. Mattei, G. Zacco e A. Martucci,
- [60]. C.R. Martin et al. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 2963
- [61]. C.R. Wang et al. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 6661
- [62]. C.J. Murphy et al. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 4065
- [63]. M.A. El-Sayed et al. *Chem. Mater.* 2003, 15, 1957
- [64]. B.F.G. Johnson, R. Davis, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, edited by J.C. Bailar Jr., H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, Pergamon, NewYork, 1973, 129.
- [65]. M. Lee, T.S. Kim, Y.S. Choi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 211, 1997, 143-149.
- [66]. S.K. Medda, S.De, G.De, *Journal of Materials Chemistry*, 15, 2005, 3278- 3284.
- [67]. G. De, C.N.R. Rao, *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 2003, 13597-13600.
- [68]. B. Kutsch, O. Lyon, M. Schmitt, M. Mennig, H. Schmidt, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 217, 1997, 143-154.
- [69]. M. Lee, L.Chae, K.C. Lee, *Nanostructured Materials*, 11(2), 1999, 195-201.
- [70]. M.A. Debeila, M.C. Raphulu, E. Mokoena, M. Avalos, V. Petranovskii, N.J. Coville, M.S. Scurrrell, *Materials Science and Engineering A*, 396, 2005, 70-76.] [G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films*, 277, 1996, 147-154.
- [71]. P. Innocenzi, G. Brusatin, A. Martucci, K. Urabe, *Thin Solid Films*, 279, 1996, 23-28.
- [72]. W. Huang, J. Shi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 20, 2001, 145-151.
- [73]. J. Matsuoka, H. Yoshida, H. Nasu, K. Kamiya, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 9, 1997, 145-155.
- [74]. B.F.G. Johnson, R. Davis, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 3, edited by J.C. Bailar Jr., H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, Pergamon, NewYork, 1973, 129.
- [75]. T. Herricks, J. Chen, Y. Xia, *Nano Lett.*, 4, 2004, 2367-2371.
- [76]. J. Chen, T. Herricks, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 2005, 2589 –2592.





# Ringraziamenti

---

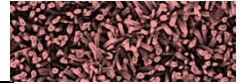
**A**

ll'inizio della mia carriera accademica ricordo molti dubbi, molte incertezze, ricordo le difficoltà nell'adattarsi ad un sistema di apprendimento diverso e più avanzato, ricordo il continuo susseguirsi di situazioni e persone nuove che contribuivano ad annebbiare la mia vista. Quello che non mi è mai mancato però era la certezza che la facoltà che ho scelto facesse al caso mio, che ne sarei uscito all'università arricchito e che avrei studiato ciò che mi affascinava unendo l'utile al dilettevole.

Per la scelta dell'indirizzo di studio devo ringraziare mio papà Ivano che da quando ero piccolo ha sempre stimolato la mia curiosità nell'analizzare gli oggetti quotidiani la normalità ed i materiali, indirizzandomi a percepire che anche le cose più semplici possono nascondere meccanismi complessi, portando alla mia attenzione articoli ed informazioni che altrimenti non avrei mai reperito.

Per la scelta dell'ateneo devo ringraziare la mamma Nadia che con il suo modo di ragionare pratico e concreto ha subito identificato quale sarebbe stata l'università con il maggior rapporto tra benefici e sacrifici che ne sarebbero derivati dal frequentarla.

Inoltre, prevedibile ma non banale, devo ringraziare entrambi i miei genitori per avermi sostenuto durante tutti i miei studi facilitando la mia vita,



nell'ambito domestico, alleviandomi da tanti doveri per lasciarmi dedicare più tempo agli studi, ma anche dal punto di vista economico.

Per la compagnia ed il supporto durante gli studi devo ringraziare la mia fidanzata Monica che è sempre stata disposta a sacrificare le domeniche necessarie allo studio, con difficoltà e a malincuore si è rimasti spesso a casa nelle belle giornate di sole estive o nelle altrettanto attraenti giornate di neve invernali. Cosa che è stata un po' meno compresa ma ugualmente sopportata sono stati tutti quei sabati interamente sacrificati al lavoro per la mia parziale autonomia economica.

Per il rapido adattamento all'ambiente accademico, alle lezioni ed al metodo di studio devo ringraziare i miei professori delle superiori per avermi fatto capire che l'apprendimento non deve dipendere prettamente dal docente ma dalla ricettività e volontà dello studente concentrando le forze sull'interesse per la materia e non sul metodo in cui viene somministrata.

Per la mia formazione intrinseca, per le esperienze ed i ricordi che non si possono esprimere ma che arricchiscono la persona, per la mia fantastica infanzia desidero ringraziare tutti i miei nonni ormai mancati, la loro presenza è stata incomparabile, il loro affetto prezioso, il loro ricordo dà la forza.

Per la tesi di laurea magistrale, le prove di laboratorio e l'aiuto nell'identificare il percorso sono riconoscente al professor Martucci e al dottorando Sturaro perché oltre ad aiutarmi nel pianificare le prove mi hanno sostenuto nella stesura della tesi. Inoltre tutto il personale presente nel laboratorio dell'università per l'aiuto datomi e la fiducia che ho percepito fin dal primo giorno.

Per la mia attuale situazione, le possibilità lavorative ottenute, le vie che mi si sono schiuse davanti e le scelte intraprese devo ringraziare tutti quelli che hanno creduto in me fin dall'inizio, tutte le persone che hanno aiutato in qualche modo il caso a procurarmi situazioni stimolanti e sfide sempre nuove che io ho sempre colto e delle quali ho approfittato, conscio del fatto che la crescita dell'individuo è determinata soprattutto dalla qualità delle sue scelte ed azioni.

