POLITECNICO DI TORINO

INGEGNERIA CHIMICA E DEI PROCESSI SOSTENIBILI

TESI LAUREA MAGISTRALE

Tetrossido di manganese come sensore selettivo sintetizzato mediante combustione

Relatori

Prof. Stefania Specchia

Prof. Jean Marc Christian Tulliani

Candidato

Oussama Moubane

Ottobre 2022

Sommario

Il tetrossido di manganese (Mn_3O_4) è stato preparato mediante "combustion synthesis". La polvere è stata poi caratterizzata mediante granulometria laser, microscopia elettronica a scansione (FE-SEM) presentando una distribuzione trimodale, con un d50 e d90 rispettivamente di 2,25 μm e 8,94 μm e mostrando una tipica struttura nanocristallina spugnosa. La tecnica utilizzata per la deposizione del film sensibile è la serigrafia. Il materiale ottenuto è stato serigrafato su substrati di allumina con elettrodi di platino interdigitati e i sensori sono stati trattati termicamente a 500 °C (M500) e 600 °C (M600) per 1 h poi caratterizzati mediante microscopia elettronica a scansione (FE-SEM), le osservazioni sono state effettuate anche perpendicolarmente per avere una stima dello spessore, che è stato trovato uguale a circa 15 μm per lo spessore 1 e 8 μm per quello intermedio e 4 μm per il terzo spessore (media valore su 10 misurazioni). I sensori ottenuti sono stati testati in un sistema costituito per mezzo di flussometri pilotati da un controller e della camera di rilevamento. La risposta del sensore (SR) è stata studiata nell'intervallo di concentrazione di NO_2 da 1 a 25 ppm e di O_3 da 100 ppb a 500 ppb. La temperatura di lavoro ottimale è stata 150 °C, considerando le risposte (SR) più elevate e i tempi di risposte e recupero, sotto 5 ppm di NO_2 (SR=Za/Zg=1,08) e sotto 500 ppb di O_3 per il sensore M500, dove Za è l'impedenza del sensore sotto aria con una portata di 1000 mL/min e Zg è l'impedenza del sensore sotto gas bersaglio diluito con aria secca (per raggiugere le concentrazione desiderate) e anche esso con una portata di 1000 mL/min. Tuttavia, scelta come temperatura di lavoro 150 °C i migliori risultati in termini di risposta del sensore (M500) sono stati SR=1,17 con 25 ppm di esposizione a NO_2 e SR=1,11 con 500 ppb di esposizione a O_3. L'effetto dell'umidità sulla sensibilità del sensore è stato studiato esponendo il sensore Mn_3O_4 con spessore 8 μm a 10 ppm di NO_2 e 500 ppb di O_3 in

presenza del 60% di umidità relativa a 150°C e con una portata di aria secca e gas target pari a 265 mL/min. Il gas di prova è stato miscelato con aria umidificata per ottenere l'umidità relativa desiderata. I tempi di risposta e recupero più brevi sono stati determinati per NO_2 (circa 20 min), e abbastanza lenti per O_3. Un'altra caratteristica importante per lo studio dei sensori è la riproducibilità, entrambi i gas target hanno mostrato una buona ripetibilità, con una diminuzione media della risposta del sensore dopo tre cicli consecutivi pari al 3% per NO_2 nel terzo ciclo, SR=1,13, mentre nel primo SR=1,165, mentre nel caso del O_3 la diminuzione è abbastanza rilevante. Inoltre, il limite di rilevamento (LOD limit of detection) era 1 ppm per NO_2 e 100 ppb per O_3. La stabilità a lungo termine del sensore di Mn_3O_4 (M500) è stata valutata solo verso il gas NO_2 esponendo il film a 25 ppm di NO_2, dopo 6 mesi dalla preparazione. Il risultato della risposta del sensore nelle stesse condizioni è esattamente uguale a quella del test precedente, R=1,17 vs R=1,17(dopo 6 mesi) indicando cosi che non c'era invecchiamento. Il tetrossido di manganese ha mostrato una selettività ragionevolmente buona come semiconduttore di tipo p. In particolare, i sensori sono risultati insensibili all'ammoniaca (1 ppm), al metano (5 ppm), oltre che alla CO_2 (500 ppm). Infine, l'indagine sull'equilibrio di adsorbimento ha permesso di determinare i parametri fisico-chimici studiando, per entrambi i gas target i quattro modelli di isoterma di adsorbimento Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubunin-Radushkevich (D-R); tra le quali il modello di adsorbimento di Langmuir per O_3 è risultato avere il valore di regressione più alto, mentre per NO_2 il miglior risultato è stato con il modello di Freundlich. Per quanto riguarda i modelli che indicano la natura di adsorbimento, i migliori risultati sono stati raggiunti con entrambi i modelli Temkin e D-R e per entrambi i gas target. Questi risultati sono incoraggianti e supportano l'ipotesi del tetrossido di manganese come materiale per il rilevamento del NO_2.

Dedicato a mio padre e mia madre
a mia moglie Kaoutar e ai miei figli
Hudayfa Qussai e Tasnim.

Say, "Indeed, my prayer, my rites of sacrifice, my living and my dying are for Allah , Lord of the worlds. No partner has He. And this I have been commanded, and I am the first of the Muslims."
Verse (6:162) sūrat l-anām (The Cattle)

Ringraziamenti

AlhamoLillah, parola araba per ringraziare in prima linea Allah.
Alla fine di questo straordinario viaggio accademico, desidero esprimere la mia sincera gratitudine a tutti coloro che mi hanno aiutato a raggiungere questo significativo traguardo.
ringrazio gli amici con cui ho condiviso momenti splendidi al Politecnico Marco e Martino, Elena Lietta e Lucrezia e Katia ,Hicham e Aziz e Achraf, Khizer.
La mia profonda gratitudine alla mia supervisore Prof.ssa Stefania Specchia e al mio supervisore Prof. Jean-Marc Tulliani che, mi hanno offerto guida e assistenza scientifica e la loro disponibilità durante le attività di ricerca.
Vorrei estendere la mia sincera gratitudine a Stefano Cozza, Francesca, Paolo e Giusy, Felice e Elena e Angelo per il loro sostegno, e soprattutto la mia seconda famiglia, che Voglio ringraziare di cuore, Elena Blasi e Giorgio, Giulio e Stefano per l'affetto ricevuto e per tutto quello che hanno fatto per me per raggiungere quest'obbiettivo.
Un ringraziamento speciale va ai miei genitori ,Mia moglie, Qussai, Tasnim e Hudayfa per tutto il loro supporto, e che è solo grazie al loro infinito affetto e amore che mi hanno permesso di portare a termine il mio viaggio accademico.

Indice

Elenco delle tabelle VII

Elenco delle figure VIII

1 Introduzione 1

2 Le basi teoriche 6
2.1 Adsorbimento 6
2.2 Modelli di isoterme 10
2.2.1 Modello dell'isoterma di Henry 11
2.2.2 Teoria e modello di Langmuir 11
2.2.3 Modello dell'isoterma di Freundlich 17
2.2.4 Modello dell'isoterma di Dubinin-Radushkevich 19
2.2.5 modello dell'isoterma di Temkin 21
2.3 Sensore di tipo semiconduttore 24
2.4 Prestazioni dei sensori di gas 33

3 Caratterizzazione della polvere e del film 36
3.1 Granulometria 36
3.2 FE-SEM 38

4 Sintesi della polvere 41
4.1 Basi teoriche del metodo di sintesi 41
4.1.1 Sintesi di combustione in soluzione 43
4.2 Realizzazione dei sensori di gas 48
4.3 Verifica dei sensori a gas 54

5 Risultati e discussione 58
5.1 Caratterizzazione della polvere e film 58
5.1.1 FE-SEM 58
5.1.2 Granulometria 61
5.2 Proprietà di rilevamento dei gas 62

6 Conclusioni 80

Bibliografia 82

Elenco delle tabelle

2.1 Variazione di resistenza di sensori a semiconduttore verso gas minoritari nell'aria. 30

4.1 Aree superficiali specifiche e prestazioni del catalizzatore ZnO_2 per urea e glicina [35]. 46

5.1 Parametri di granolumetria della polvere Mn_3O_4 61
5.2 Laser granolumetria D10, D50 and D90 della polvere di Mn_3O_4 62
5.3 Impedenze e risposta del film del sensore a diverse temperature di esercizio per NO_2 e O_3. 63
5.4 Risposta del film Mn_3O_4 alla temperatura ottimale a diverse ppm di NO_2 65
5.5 Risposta del film Mn_3O_4 alla temperatura ottimale a diverse concentrazioni di O_3. 67
5.6 Parametri delle isoterme di adsorbimento di NO_2 . . . 78
5.7 Parametri delle isoterme di adsorbimento di O_3 79

Elenco delle figure

2.1 Classificazione delle isoterme di adsorbimento [8] . . . 9
2.2 Andamento del calore di adsorbimento in funzione del grado di copertura 22
2.3 Strutture elettroniche core-shell in (a) tipo n e (b) tipo p per un ossido di metallo semiconduttore [27]. 27

4.1 Il processo di serigrafia di base 48
4.2 Serigrafia:processo di deposizione adottato per la produzione di film 49
4.3 Schema del sensore preparato con la tecnica della serigrafia tecnica di stampa: a sinistra la vista frontale, e a destra la vista laterale 51
4.4 [a]film su elettrodi intrecciati di Pt [b] substrati in allumina con elettrodi intrecciati di Pt 53
4.5 prova di adesione con scotch dopo cottura a 550 °C. . . 54
4.6 Schema del gruppo di rilevamento del gas e della camera di rilevamento gas. 54
4.7 Esposizione sensore nella camera di rilevamento di gas . 55

5.1 FE-SEM della polvere Mn_3O_4 calcinata a 600 ºC medio ingrandimento, 2kx (a); alto ingrandimento,10kx (b). . 59
5.2 FE-SEM del film calcinato a 500 °C Mn_3O_4 medio ingrandimento, 2kx (a); alto ingrandimento,20kx (b). 60
5.3 FESEM del film calcinato a 600°C Mn_3O_4 medio ingrandimento, 2kx (a); alto ingrandimento,20kx (b). 60

5.4 Distribuzione granulometrica di Mn_3O_4 62
5.5 Risposta del sensore a diverse temperature di esercizio;con 5ppm NO_2(a); con O_3(b). 63
5.6 Tempi di risposta e di recupero verso 12 ppm NO_2. . . 64
5.7 Tempi di risposta e di recupero verso 500 ppb O_3 64
5.8 Risposta del sensore a diverse concentrazioni di NO_2; 1 ppm (a); 2,5ppm (b). 65
5.9 Risposta del sensore a diverse concentrazioni di NO_2; 5ppm (a); 25ppm (b). 66
5.10 Risposta del sensore a diverse concentrazioni di O_3; 100 ppb (a); 200 ppb (b). 66
5.11 Risposta del sensore a diverse concentrazioni di O_3; 300ppb (a); 400ppb (b). 67
5.12 Effetto dell'umidità sulle prestazioni del sensore a 60% RH O_3; 500ppb O_3 (a); 10ppm NO_2(b). 68
5.13 Selettività di Mn_3O_4 verso i gas target. 69
5.14 Ripetibilità del sensore Mn_3O_4 verso 12 ppm NO_2. . . 70
5.15 ripetibilità del sensore Mn_3O_4 verso 500 ppb O_3. 70
5.16 Risposta del sensore a diverse concentrazione di NO_2 in funzione dello spessore del film sensibile Mn_3O_4 71
5.17 Risposta del sensore a diverse concentrazione diO_3 in funzione dello spessore del film sensibile Mn_3O_4 72
5.18 Isoterma di Langmuir lineare [a] e Freundlich [b] non lineare per l'adsorbimento di NO_2. 75
5.19 Isoterma di Langmuir [a] e Freundlich [b] non lineari per l'adsorbimento di O_3. 76
5.20 Isoterma di Temkin [a] e D-R [b] per l'adsorbimento di NO_2. 77
5.21 Isoterma di Temkin [a] e D-R [b] per l'adsorbimento di O_3. 78

Capitolo 1

Introduzione

Nell'ultimo decennio, vari sforzi sono stati dedicati all'efficiente riconoscimento di sostanze chimiche tossiche/esplosive, in virtù del quale lo sviluppo dei sensori di gas (GS) è stato guidato dalla crescente necessità di rilevamento ambientale, industriale e i pericoli chimici domestici. Sensori di gas conduttimetrici basati sugli ossidi metallici semiconduttori sono in realtà uno dei gruppi più studiati di sensori di gas a causa del loro: basso costo e flessibilità associati alla loro produzione; la semplicità del loro utilizzo; il gran numero di gas rilevabili rispetto ai possibili campi di applicazioni[1, 2].

Questi sensori di gas conduttimetrici offrono molteplici vantaggi in vista delle loro applicazioni in campo ambientale di monitoraggio, la sicurezza dei cittadini, e medico per la diagnosi, comprendente il basso costo, limitato consumo di energia, ridotti dimensioni/peso, buona stabilità e sensibilità dei composti dannosi. In particolare, gli ossidi metallici nano-strutturati sono promettenti materiali sensibili grazie alla

loro favorevole reattività chimica e grande rapporto superficie-volume, che fornisce un alta area attiva per l'interazione con il gas target che costituiscono i gas da rilevare che possono rappresentare una grave minaccia per l'ambiente e la salute umana [3].

A tale riguardo, considerando che vari ossidi semiconduttori di tipo n sono stati proposti per il rilevamento dell'ammoniaca, in questo studio vedremo un ossido metallico del tipo p che è stato meno studiato. [20] Tuttavia, nonostante la ricerca sui sensori di gas di ossido di tipo p resta meno esplorata, al giorno d'oggi, ci sono molte aziende che offrono questo tipo di sensori, come Figaro, FIS, MICS, UST, CityTech, AppliedSensors, NewCosmos. Le loro attuali applicazioni spaziano dall'esplosivo agli allarmi per gas tossici pericolosi utilizzati per i processi industriali. Al fine di soddisfare tale esigenza ovvero riuscire a rilevare una buona gamma di gas è stato studiato il concetto di progettazione del sensore del gas. Generalmente parlando, quest'ultimo dovrebbe possedere due funzioni di base, cioè, quella di riconoscere una particolare specie di gas detta funzione recettiva, e un'altra di trasdurre il riconoscimento del gas in un segnale di rilevamento detta funzione trasduttore. In molti casi, il riconoscimento del gas avviene attraverso interazioni gas-solido quali adsorbimento, reazioni chimiche e reazioni elettrochimiche. D'altra parte, il modo di trasduzione è fortemente dipendente dai materiali utilizzati per il riconoscimento del gas. Ad

esempio, il riconoscimento del gas da ossidi semiconduttori è convenientemente trasdotto in un segnale di rilevamento attraverso variazioni di resistenza elettrica degli elementi del sensore, le due funzioni sono governate da diversi fattori in modo che sia possibile modificare o migliorare ogni funzione separatamente. Questo fornirebbe una base per la progettazione di sensori di gas. Cioè, buone caratteristiche di rilevamento possono essere ottenute solo quando entrambe le funzioni sono sufficientemente promosse. La promozione della funzione recettore è particolarmente importante per aumentare la selettività nei confronti di un particolare gas, mentre quella della funzione trasduttore è importante per aumentare la sensibilità. la funzione del recettore è inerente alla superficie solida utilizzata in modo che possa essere alterata o ampiamente modificata con l'introduzione di un nuovo materiale o con la modifica della superficie con additivi estranei, mentre la funzione del trasduttore è più dipendente da fattori tecnologici o estrinseci come la struttura dei sensori e la microstruttura dei materiali utilizzati. Detto ciò, in questo lavoro, la polvere nano-cristallina dell'ossido di manganese Mn_3O_4 è stata sintetizzata da sintesi di combustione e utilizzata come materiale di rilevamento in condizione di aria secca e umida per NH_3 , NO_2 , O_3 , CO_2 e infine metano CH_4. "Combustion synthesis" è una tecnica intrigante, intelligente per sintetizzare una vasta gamma di nanomateriali inorganici solidi altamente puri, ed è facilmente adattabile a varie forme di supporti per la fabbricazione di catalizzatori o sensori strutturati [4, 5].

Il processo di sintesi si basa sulla chimica del propellente. Fondamentalmente, una reazione esotermica di auto-propagazione inizia in un mezzo acquoso o sol-gel dopo un breve riscaldamento, che dà luogo a composti nano cristallini altamente puri. Quest'ultimo è facilmente controllabile, altamente efficiente e versatile, infatti "combustion synthesis" può essere considerata come una tecnica di preparazione sostenibile e ambientale [6].

La polvere di ossido di manganese prodotta è stata caratterizzata tramite microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FE-SEM) che è una tecnologia avanzata usata per catturare l'immagine delle microstrutture dei materiali. L'analisi FESEM è tipicamente eseguita in condizione di alto vuoto perché le molecole di gas tendono a disturbare il fascio di elettroni e gli elettroni secondari emessi e retrodiffusi utilizzati per la rappresentazione. Infine sono state eseguite misure granulometriche basate sul parametro granulometrico detto diametro (CE) equivalente al cerchio delle particelle non sferiche di forma irregolare della nostra polvere. I sensori testati sono stati preparati con tre diversi spessori e sono stati calcinati sia a 500°C ,550 °C e sia a 600°C per individuare la risposta ottimale ottenuta.

La risposta del sensore è stata misurata nell'intervallo 23 °C-200 °C sotto 1-25 ppm di NO_2, e sotto 100-500 ppb di O_3. Infine, sono stati effettuati test di sensibilità incrociata verso NH_3 , CO_2 , CH_4 , il 60% di umidità, al fine di valutare la selettività del sensore di ossido di manganese.

Capitolo 2

Le basi teoriche

2.1 Adsorbimento

Fenomeno in virtù del quale la superficie di una sostanza solida, detta adsorbente, fissa molecole provenienti da una fase gassosa o liquida con cui è a contatto. E' bene anche sottolineare che per superficie si deve intendere non solo quella esterna ma anche quella 'interna' dei pori presente nel materiale adsorbente. L'adsorbimento è un fenomeno spontaneo accompagnato da una diminuzione dell'energia libera del sistema, ed una diminuzione di entropia. I processi che coinvolgono questo fenomeno sono spesso esotermici, e il calore sviluppato da una mole di sostanza fissata è chiamato calore di adsorbimento.

L'adsorbimento può essere di due tipi, fisico o chimico a seconda che entrino in gioco forze debole di attrazione molecolare (forze di Van der Waals) oppure ordinarie forze di valenza cioè quando si manifestano le

interazioni di legame. l'adsorbimento fisico si svolge con alta velocità e ha luogo con uno sviluppo di calore relativamente basso, qualche migliaio di Joule per mole (20-40 kJ mol^{-1}) poiché non richiede energia di attivazione. L'adsorbimento chimico, invece, è accompagnato da elevato sviluppo di calore e avviene con velocità non sempre elevate poiché si tratta di un processo che richiede il superamento di una barriera energetica detta energia di attivazione, e i sviluppi di calore sono dell'ordine di 10.000-100.000 Joule per mole. Quindi è l'entità dell'energia di attivazione a spiegare il tipo di adsorbimento che si verifica. Una caratteristica importante nel fenomeno fisico oltre ad essere reversibile è la non specificità. Ovvero, l'adsorbimento fisico ha sempre luogo. Poiché le forze fisiche non dipendono dalla natura specifica delle sostanze a contatto, mentre quello chimico si sovrappone al precedente solo se sussistono le condizione di interazioni di legame forti, e in questo caso è specifico.

Nel caso dell'adsorbimento fisico, l'equilibrio viene raggiunto in genere rapidamente ed è facilmente reversibile grazie al basso fabbisogno energetico. Infatti, data la natura esotermica del fenomeno, è preferito a basse temperature e alte pressioni. Inoltre, è possibile che si formi un singolo strato di molecole fino a saturare la superficie, oppure che si sovrappongano più strati, il che è noto come formazione multistrato. Il volume V del gas adsorbito all'equilibrio è solo una funzione della pressione P e della temperatura T per un dato gas o vapore e una data massa unitaria di un adsorbente.

La funzione volume V = f (P; T) = cost. cambia al variare della pressione del gas a temperatura costante.

Quando la pressione del gas varia a temperatura costante, la funzione volume V = f (P; T) = cost, discute la cosiddetta isoterma di adsorbimento che approfondiremo nel capitolo seguente, per quanto concerne sensori chemoresistivi, ci soffermeremo sul fenomeno fisico che si instaura quando il film sensibile di ossido è attraversato dal gas target.

Essendo il fisisorbimento un fenomeno superficiale, vi sono alcuni parametri fondamentali che regolano l'intero processo, come, la superficie specifica esposta, ovvero l'area occupata dai pori, il volume totale dei pori e la dimensione caratteristica dei pori intesa come il diametro medio degli stessi. Da un'analisi di tipo qualitativo di una isoterma di adsorbimento sperimentale si possono quindi ricavare alcune informazioni sulla porosità del materiale analizzato. In particolare, confrontando la forma ottenuta dell'isoterma con quelle classificate da IUPAC dal inglese "International Union of Pure and Applied Chemistry" è possibile valutare di che tipo è la porosità e in base alla quantità adsorbita in condizioni di saturazione il volume totale dei pori [7].

La figura 2.1 indica la classificazione delle isoterme di adsorbimento definite dall'IUPAC. Il tipo di isoterma di adsorbimento è determinato dalla dimensione dei pori e dal carattere superficiale del materiale.

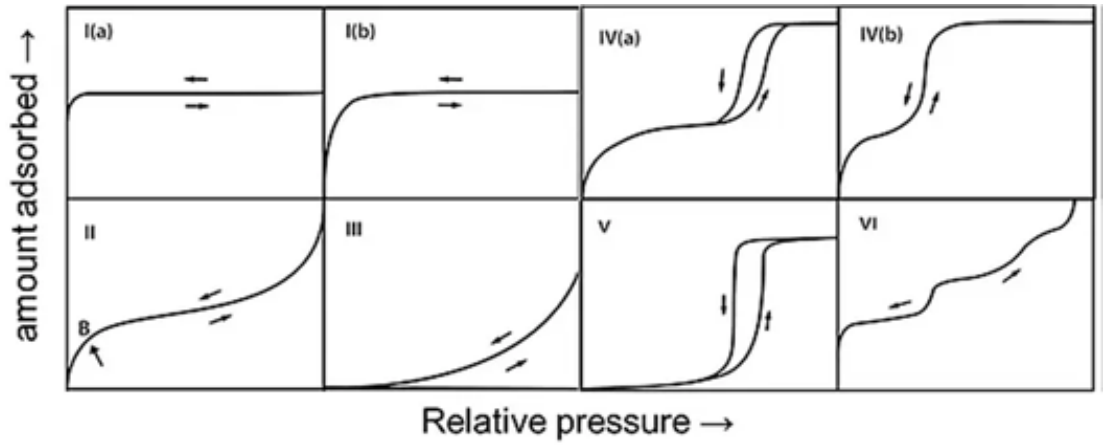


Figura 2.1: Classificazione delle isoterme di adsorbimento [8]

I(a) : Materiali unicamente microporosi (ad es. zeolite)

I(b) : Materiali microporosi (ad es. carbone attivo)

II : Materiali non porosi (ad es. Silice non porosa e polvere magnetica)

III : Materiali non porosi e materiali che hanno debole interazione tra l'adsorbato e l'adsorbente (ad es. grafite/acqua)

IV(a) : Materiali mesoporosi (ad es. silice mesoporosa e allumina)

IV(b) : Materiali mesoporosi con pori di diametro inferiore a 4 nm.

V : Materiali porosi e materiali che presentano debole interazione tra adsorbato e adsorbente (ad es. carbone attivo/acqua)

VI : Materiali di superficie omogenei (ad es. grafite/Kr e NaCl/Kr).

2.2 Modelli di isoterme

L'obiettivo di questo capitolo è quello di rivedere le teorie classiche di fisisorbimento all'interfaccia gas-solido e l'applicazione di equazioni empiriche isotermiche, e di fornire informazioni sufficienti per consentire al lettore di apprendere i vantaggi e le limitazioni delle procedure, che sono ancora ampiamente utilizzati per le analisi dei dati sperimentali. Di seguito non vengono presentate tutte le teorie classiche di adsorbimento, ma solo quelle ritenute piu appropriate.
Per ottimizzare la progettazione di un sistema per l'adsorbimento dell'adsorbato, è importante stabilire il modello di isoterma più appropriato. Varie equazioni di isoterma come il modello di Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich, sono state inventate per descrivere le caratteristiche di equilibrio monocomponente dell'adsorbimento.
E' bene ricordare che questi modelli sono modelli isotermi, un'isoterma di adsorbimento è una curva grafica che spiega la variazione della quantità di gas adsorbito da un adsorbente a pressione variabile e temperatura costante.
Per iniziare, l'associazione dei prodotti chimici con la fase solida è conosciuta generalmente come sorbimento. La differenza tra assorbimento e adsorbimento è che nell' assorbimento le molecole penetrano una matrice tridimensionale, mentre nell'adsorbimento le molecole si attaccano ad una matrice bidimensionale.

2.2.1 Modello dell'isoterma di Henry

Secondo Ayawei et al. [9], il modello di isoterma di Henry è considerato il modello più semplice dell'isoterma di adsorbimento. La pressione parziale del gas adsorbito è proporzionale alla quantità di superficie adsorbente. Una misura appropriata dell'adsorbato a bassa concentrazione è descritto dal modello di adsorbimento isoterma di Henry in cui tutte le molecole adsorbite sono isolate dai loro vicini più vicini. Di conseguenza, le concentrazioni di equilibrio dell'adsorbato nella fase fluida e la fase adsorbita sono descritte di seguito mediante l'equazione 2.1 [9].

$$Qe = K_{HE}Ce \tag{2.1}$$

Dove K_{HE} è la costante della legge di Henry, il cui valore dipende dalle unità scelte per Qe e Ce. K_{HE} ha unità di misura $[1/ppm]$. Qe è adimensionale e rappresenta la risposta del sensore. Ce è la concentrazione della fase fluida cioè del gas target in ppm [9].

2.2.2 Teoria e modello di Langmuir

Langmuir ha proposto vari meccanismi di adsorbimento, tutti basati sull'idea di un limitato numero di siti di adsorbimento che danno luogo ad una combinazione chimica di superficie ovvero adsorbimento monostrato localizzato ideale [10].

Questi sei diversi meccanismi identificati e classificati da Langmuir a causa della diversità chimica di superficie e geometria strutturale di materiali solidi includono casi in cui [11]:

1. Unico sito Langmuir di adsorbimento, il caso più semplice di adsorbimento gas-solido, in cui la superficie ha identici siti elementari di adsorbimento in grado di ospitare singola molecola adsorbita, quindi c'è un solo tipo di sito di adsorbimento,

2. Adsorbimento multisito di Langmuir, dove più di un tipo di siti di adsorbimento elementari sono disponibili sulla superficie e ogni sito potrebbe adattarsi per singola molecola adsorbita. In questo caso i siti di legame sono indipendenti e le interazioni tra adsorbato e adsorbente sono trascurabili.

3. Adsorbimento generalizzato di Langmuir, dove la superficie di adsorbimento è amorfa e presenta un continuum di siti di adsorbimento, con varie affinità di adsorbimento. Poiché le interazioni adsorbato-adsorbente sono trascurabili, l'isoterma di adsorbimento segue la distribuzione di energia vincolante dei siti di adsorbimento.

4. Adsorbimento cooperativo, in questo caso il sito di legame sulla superficie è identico ma può ospitare più molecole. L'energia di ulteriori adsorbimento è influenzata dalla presenza di vari adsorbati sullo stesso sito di adsorbimento.

5. L'adsorbimento è dissociativo dove il legame chimico causerà la residenza al sito di adsorbimento superficiale e la dissociazione molecolare per poi riassociarsi in una molecola diatomica e lasciare la superficie.

6. Adsorbimento multistrato, in questo caso si presume che ogni sito di adsorbimento sia indipendente e identico, e le molecole sono autorizzate ad adsorbire l'una sopra l'altra in quanto non vi è alcun limite per il numero di molecole adsorbite.

Tuttavia, quello che di solito viene indicato come il modello di Langmuir [11] è il caso 1: cioè, adsorbimento su una superficie piana avente un solo tipo di spazio elementare e in cui ogni spazio può contenere una sola molecola adsorbita.

Modello dell'isoterma di Langmuir

Come abbiamo gia detto il modello di Langmuir si basa sull'analisi sperimentale di adsorbimento gas-solido in cui la superficie ha identici siti elementari di adsorbimento in grado di ospitare singole molecole adsorbite. Questo modello è usato spesso per sistemi semplici vicini alle condizioni ideali: l'adsorbimento avviene assumendo che un adsorbato si comporti come un gas ideale in condizioni isotermiche.
E' bene a questo punto citare di seguito alcune ipotesi per la validità del modello di Langmuir.

- Ogni sito può contenere al massimo una molecola di adsorbato (copertura monostrato).
- L'adsorbimento non può andare oltre la copertura di un monostrato (condizione di massimo adsorbimento).
- I siti sono tutti equivalenti dal punto di vista energetico (tutti hanno la stessa entalpia di adsorbimento, con la stessa probabilità di essere occupati).
- La superficie è assunta uniforme (cioè perfettamente piana su scala microscopica).
- L'interazione adsorbato-adsorbato è considerata trascurabile rispetto all'interazione adsorbato-adsorbente (energia costante di adsorbimento indipendentemente dal materiale adsorbito).
- Adsorbimento è reversibile.

L'equazione del modello di Langmuir a due parametri (Qm e K_L) è:

$$Qe = QmK_LCe/(1 + K_LCe) \tag{2.2}$$

dove Qe è la risposta ottenuta dal sensore adimensionale. Qm è la massima risposta del sensore ottenibile. K_L è la costante di Langmuir il cui valore dipende dalle unità di misura scelte per Qe e Ce . visto che Ce in questo caso è in ppm, K_L ha unità di misura [1/ppm].
Una variazione dell'area disponibile e della porosità dell'adsorbente

può essere correlata con la costante K_L, nonchè alla capacità di adsorbimento, implicante il fatto che una grande capacità di adsorbimento risulta essere dall'ampia superficie del materiale adsorbente e dal volume del poro. Inoltre, viene definito il fattore di separazione R_L costante adimensionale tramite l'equazione (2.3).

$$R_L = 1/(1 + K_L Co) \tag{2.3}$$

dove Co rappresenta la concentrazione iniziale di adsorbato. La natura di adsorbimento è indicata dal fattore di separazione,
lineare quando $R_L = 1$, irreversibile $R_L = 0$, sfavorevole $R_L > 1$, oppure favorevole $0 < R_L < 1$ [12]

Una caratteristica importante si verifica a bassa concentrazione e bassa pressione, l'isoterma di Langmuir si riduce alla legge di Henry isoterma. Un aumento lineare della quantità adsorbita si verifica con la pressione, e la capacità di saturazione della quantità adsorbita viene raggiunta quando la pressione è sufficientemente elevata che porta alla copertura mono-strato. Una maggior costante di affinità, porta a più copertura della superficie con la molecola di adsorbato a causa della forte affinità tra il gas e il film sensibile di ossido del sensore. Poiché il processo di adsorbimento è un processo esotermico e il calore di adsorbimento è positivo, un aumento di temperatura T causa la diminuzione della costante di affinità.

Nel processo di adsorbimento, per verificarsi, l'energia libera ΔG dovrebbe diminuire e la diminuzione porta a cambiare negativamente l'entropia ΔS in accordo con (2.4).

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S < 0 \tag{2.4}$$

La negatività dell'entalpia ΔH indica che l'adsorbimento è un processo in cui si ha rilascio di calore. Allo stesso modo, un aumento del calore di adsorbimento causa un aumento della quantità adsorbita di molecole, che potrebbe essere attribuito al fatto che le molecole adsorbite dovrebbero superare una grande barriera di energia in modo che possano evaporare di nuovo nella fase gassosa.

Ad una data pressione, la quantità assorbita diminuirà con l'aumento della temperatura a causa della maggiore energia necessaria per l'evaporazione delle molecole adsorbite [13].

Ci sono alcuni difetti nel modello dell'isoterma di Langmuir nella descrizione di adsorbimento di adsorbenti eterogenei caratterizzati da energia di adsorbimento diversa da un sito all'altro, e infatti come abbiamo visto precedentemente una delle ipotesi del modello di Langmuir è l'omogeneità della superficie adsorbente avente un'energia di adsorbimento simile per ciascun sito.

2.2.3 Modello dell'isoterma di Freundlich

Herbert Freundlich nel 1909 diede un'espressione nota come isoterma di adsorbimento di Freundlich. Questa equazione è una relazione empirica tra la quantità di gas adsorbita sulla superficie dell'adsorbente e la pressione, non descrive solo il processo di adsorbimento non ideale e reversibile ma anche l'eterogeneità superficiale degli adsorbenti e fornisce una distribuzione esponenziale dei siti attivi e delle loro energie, infatti, Il calore di adsorbimento e l'affinità non devono essere uniformemente distribuite sulla superficie eterogenea.
A differenza del modello dell'isoterma di Langmuir, il modello di Freundlich non è limitato alla formazione di un monostrato, bensì l'adsorbimento multistrato è possibile.
Il modello di Freundlich è applicabile per i sistemi in fase gassosa che hanno superfici eterogenee. Esso fornisce un intervallo ristretto di pressione a causa del comportamento improprio di questa isoterma verso la legge di Henry a bassa pressione. Quando la pressione è sufficientemente alta, non ha un limite finito. Quindi, questo modello di isoterma di adsorbimento è valido per una piccola gamma di dati di adsorbimento.

L'isoterme di Freundlich non ha alcun ipotesi di validità, perché è un equazione puramente empirica e non ha un background teorico. Originariamente l'espressione è stata ottenuta assumendo eterogeneità della superficie in cui l'energia di adsorbimento è distribuita, e assumendo

anche che la topografia della superficie considera tutti i siti attivi con la stessa energia di adsorbimento. Da questa prospettiva, l'energia di adsorbimento è l'energia prodotta a causa dell'interazione adsorbente e adsorbito. Questo modello si presenta rispettivamente sia nella forma linearizzata (2.5), Che non linearizzata (2.6).

$$logQe = logK_F + (1/n)logCe \tag{2.5}$$

$$Qe = K_F ce^{1/n} \tag{2.6}$$

Il tipo di isoterma è indicato dal valore di n, in cui entrambi i parametri K_F costante di Freundlich e n dipendono dalla temperatura. 1/n è l'intensità dell'adsorbimento o l'eterogeneità superficiale che indica la distribuzione relativa all'energia e l'eterogeneità dei siti adsorbenti. Quando 1/n è maggiore di zero ($0 < 1/n < 1$) l'adsorbimento è favorevole, quando $1/n$ è maggiore di 1, il processo di adsorbimento è sfavorevole e infine è irreversibile quando $1/n = 1$. L'irreversibilità dell'isoterma può essere attribuita al fatto che la pressione o la concentrazione dovrebbero avere un valore estremamente basso prima del desorbimento delle molecole adsorbite dalla superficie [9].

Il grafico che si ottiene plottando i dati sperimentali con l'equazione linearizzata, dovrebbe essere una linea retta, ma nella pratica mostra una leggera curvatura per i dati ad alta pressione. Questo perché l'isoterma di adsorbimento di Freundlich è applicabile solo a basse

pressioni. Nel nostro caso la pressione è stata rimpiazzata con la concentrazione del flusso di gas in ppm. Riassumendo quanto detto, l'isoterma di adsorbimento di Freundlich è un isoterma molto utile per scopi di adsorbimento. Tuttavia, ha ancora alcune limitazioni:

- Non c'è alcun background teorico nell'equazione di Freundlich.
- L'isoterma di adsorbimento di Freundlich è applicabile soltanto alle basse pressioni.
- Ad alta pressione e bassa temperatura, viene mostrata una linea leggermente curva che nega la relazione diretta.
- Le costanti utilizzate nell'equazione di Freundlich (K_F e n) variano con la temperatura.

2.2.4 Modello dell'isoterma di Dubinin-Radushkevich

Il modello dell'isoterma di adsorbimento di Dubinin-Radushkevitch (D-R) è stato ampiamente utilizzato per la misura e la descrizione di adsorbimento di gas e vapori su adsorbenti microporosi come carbone attivo e zeoliti. [14] Originariamente proposto come un adattamento empirico della teoria del potenziale Polanyi di adsorbimento, a differenza dei modelli delle isoterme di Langmuir e Freundlich, il modello Dubinin-Radushkevich è un'equazione semiempirica che si basa non solo sul postulato che il meccanismo per cui i gas si adsorbino in micropori è quello del riempimento dei pori piuttosto che la copertura superficiale

strato per strato [15]. L'assunzione di questo modello è di carattere multistrato, Pertanto, si applica generalmente bene ai sistemi di adsorbimento che coinvolgono solo forze di tipo van der Waals, ovvero può essere applicato ai processi di adsorbimento fisico [16]. L'applicazione di questa isoterma è solitamente necessaria per distinguere tra l'adsorbimento di ioni metallici chimici detto anche adsorbimento chimico e quello che coinvolge le interazione deboli fisiche detto adsorbimento fisico [15].

Secondo Günay et al. [17], questo modello di isoterma dipende dalla temperatura, ed è considerato caratteristicamente parlando come un modello distintivo e unico; di conseguenza, tracciare il quadrato dell' energia potenziale (ε) rispetto al logaritmo della quantità adsorbita in ppm, i dati formeranno la curva dell' isoterma di Dubinin-Radushkevich. Il modello ha rispettivamente sia l' equazione in forme lineare (2.7) che non lineare (2.8) :

$$lnQe = Qm - K_D\varepsilon^2 \tag{2.7}$$

$$Qe = Qm \cdot e^{-K_D\varepsilon^2} \tag{2.8}$$

Dove Qe è la risposta misurata del sensore (adimensionale), Qm è la capacità teorica di saturazione che corrisponde alla massima risposta del sensore ottenibile. K_D (mol^2/J^2) rappresenta una costante relativa all'energia di adsorbimento E_D. Quest'ultima è un parametro utilizzato per prevedere il tipo di adsorbimento mediante l'equazione (2.9):

$$E_D = 1/\sqrt{2K_D} \tag{2.9}$$

I valori dell'energia media libera di adsorbimento determinati dall'eq (2.9) riflettono in prima linea la natura del processo di adsorbimento. Un'energia minore di 8 kJ/mol indica un adsorbimento fisico, mentre un valore tra 8 e 16 kJ/mol è tipico per i legami chimici dovuti alla condivisione di elettroni caratteristico dell'adsorbimento chimico [18]. Determinare con precisione il potenziale di adsorbimento (ε) è un prerequisito cruciale per l'utilizzo del modello dell'isoterma di Dubinin-Radushkevich. Esso riflette il cambiamento di energia libera di Gibbs dell'adsorbente dopo l'adsorbimento di un'unità di massa molare dell'adsorbato utilizzato. Inoltre, ε può essere calcolato dalla equazione (2.10):

$$\varepsilon = RTln[1 + \frac{1}{Ce}] \tag{2.10}$$

Dove rispettivamente R, T, e Ce sono la costante dei gas perfetti (8,314 $J/mol.K$), la temperatura assoluta in Kelvin, e la concentrazione di equilibrio dell'adsorbato in ppm [19].

2.2.5 modello dell'isoterma di Temkin

Inizialmente, il modello empirico di Temkin fu proposto per la descrizione dell'adsorbimento di idrogeno sugli elettrodi di platino presenti in una soluzione acida, che è considerata come un esempio di chemisorbimento. Questo modello di isoterma prende in considerazione l'interazione tra l'adsorbente e l'adsorbato in cui ignora i valori estremi di concentrazioni elevate e quelle basse. Infatti, è valido solo per un

intervallo di concentrazione intermedia [20]. Questo modello, come si nota nella figura 2.2 presuppone che il calore di adsorbimento (ΔH_{ads}) è funzione della temperatura, di tutte le molecole esistenti nello strato di copertura. Come si nota nella figura sotto, a differenza del modello di Langmuir dove ΔH_{ads} rimane costante, il calore di adsorbimento del modello di Temkin ΔH_{ads} diminuisce linearmente all'aumentare del grado di copertura della superficie [21].

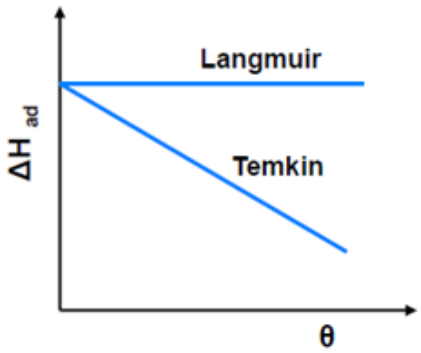


Figura 2.2: Andamento del calore di adsorbimento in funzione del grado di copertura

Occorre anche precisare che questo modello è eccellente nel prevedere l'equilibrio della fase gassosa e la sua equazione implica che le energie di legame siano equamente distribuite, oltre al fatto di tener conto dell'eterogeneità della superficie [22].
Ma d'altra parte, non è appropriato per presentare sistemi più complessi come l'adsorbimento in fase acquosa. Analogamente, per i modelli isotermi citati sopra, la sua equazione è presente sia in forma non

lineare (2.12) che lineare (2.11):

$$Qe = BlnA_T + BlnCe \tag{2.11}$$

$$Qe = BlnA_TCe \tag{2.12}$$

dove

$$B = \frac{RT}{b_T}$$

Tracciando il grafico di Qe rispetto a $ln(Ce)$, si possono ottenere le costanti A_T e b_T calcolati dalla pendenza e dall'intercetto del grafico. A_T è la costante di legame di equilibrio (L/mol), corrispondente all'energia di legame massima. b_T è la costante dell' isoterma di Temkin, B è la costante relativa al calore di adsorbimento (J/mol), R costante dei gas perfetti (8,314$J/mol/K$),T = Temperatura in Kelvin.
Bisogna ricordare che spesso vi è una confusione circa il segno e il significato di B nell'equazione (2.11) e (2.12) (che è inizialmente ottenuta dal calcolo del grado di copertura Θ (che nel nostro caso è direttamente proporzionale alla risposta del sensore in esame), dove:

$$B = \Delta Q = -\Delta H$$

ΔQ è la variazione di energia di adsorbimento, Se quest'ultima è positiva (il che significa che la pendenza è positiva quando tracciamo l'equazione di Temkin linearizzata) la ΔH, H è negativa il che significa che la reazione di adsorbimento è esotermica, altrimenti l'adsorbimento sarebbe endotermico. Se i valori di B sono tutti inferiori a 8 kJ/mol,

le interazioni tra adsorbenti e adsorbito sono deboli, mentre un valore tra 8 e 16 kJ/mol è tipico per i legami chimici [23]. Di solito, B (dopo averlo convertito in kCal/mol) è dell'ordine di alcune kCal/mol se non inferiore ad a 1,0 kCal/mol, per l'adsorbimento fisico, mentre è dell'ordine di 10 100 kCal/mol per l'adsorbimento chimico.

2.3 Sensore di tipo semiconduttore

Un sensore chimico a semiconduttore è un sensore con un elemento sensibile costituito da un semiconduttore le cui proprietà elettriche (conduttività, funzione di lavoro, ecc.) variano in funzione della concentrazione di un agente chimico rilevato. Prima di esporre i principali aspetti di un sensore a semiconduttore sarebbe meglio capire cosa è un semiconduttore. I semiconduttori sono sostanze contraddistinte da caratteristiche elettriche particolari con proprietà intermedie tra gli isolanti e i conduttori, che agiscono come isolanti allo zero assoluto ma possono condurre elettricità a temperature normali o elevate. Essi sono cresciuti di importanza tecnologica nel corso del tempo, e negli ultimi anni, il settore dell'elettronica ha visto una rivoluzione a causa della loro applicazione in transistor e celle solari o come nel nostro caso nei sensori. Questi solidi rispetto ai soliti isolanti hanno un gap energetico sostanzialmente inferiore tra la banda di valenza e la banda di conduzione. Se l'energia necessaria per eccitare gli elettroni dalla

banda di valenza alla banda di conduzione proviene dall'esterno, come ad esempio l'energia termica, il solido si comporta come un conduttore. Un semiconduttore può essere "drogato", ovvero un procedimento che prende il nome di drogaggio (doping) del semiconduttore, eseguito per includere piccoli livelli di impurità particolari, per aumentare la sua capacità di condurre corrente elettrica. Questo aumenta notevolmente la conduttività (in questo caso, la conduttività estrinseca), consentendo la generazione di correnti evidenti anche quando vengono applicati solo campi elettrici estremamente modesti. A seconda della sostanza utilizzata nel processo di drogaggio si possono distinguere due tipi di semiconduttori, quelli chiamati di tipo p e quelli di tipo n.
Il semiconduttore di tipo n è un semiconduttore estrinseco che si ottiene drogando con impurezza di atomi pentavalenti. Mentre il semiconduttore di tipo p è un semiconduttore estrinseco che si ottiene drogando con impurità di atomi trivalenti. La differenza fondamentale tra semiconduttori di tipo p e di tipo n è che in un semiconduttore di tipo n c'è un eccesso di portatori di carica negativa. In un semiconduttore di tipo p c'è un eccesso di portatori di carica positiva (lacune, che possono essere considerate come l'assenza di un elettrone). Infatti nel caso del tipo n, gli atomi di impurità aggiunti forniscono elettroni supplementari nella struttura e sono chiamati atomi donatori, e gli elettroni sono portatori di carica maggioritari mentre le lacune sono portatori di carica minoritari. Nel caso del tipo p, gli atomi di impurità aggiunti creano vacanze di elettroni (lacune) nella struttura e sono chiamati atomi accettori.

E le lacune sono portatori di carica maggioritari e gli elettroni sono portatori di carica minoritari. E' bene anche citare che il film sensibile del nostro sensore costituito dall'ossido di manganese, ha un comportamento di un semiconduttore, classificato come un semiconduttore di tipo p che varia la sua conducibilità in funzione alla temperatura di esercizio, ma soprattutto cambia l'andamento della variazione di resistenza (proporzionale alla risposta del sensore) a seconda del gas da rilevare.

Attualmente, i metalli ossidici semiconduttori (MOX) sono considerati i materiali più promettenti per le applicazioni di gas sensing, grazie alla loro sintesi a basso costo, e ai tempi di risposta e recupero e all'ampia gamma di selettività del gas target [24]. Attualmente, secondo la letteratura i materiali semiconduttori MOX di tipo n sono ZnO, SnO_2 e TiO_2 e il più comunemente studiato tra questi è lo SnO_2, seguito dallo ZnO_2 e dal TiO_2 [25]. Al contrario, i sensori chemiresistivi realizzati impiegando MOX di tipo p come NiO, CuO, Co_3O_4, Mn_3O_4 (come nel nostro caso) hanno ricevuto un'attenzione minore a causa della loro scarsa risposta di rilevamento. Alcuni studi hanno stimato la risposta dei MOX di tipo p come la radice quadrata di quella di un sensore di gas a semiconduttore di tipo n, esposto allo stesso gas e con le stesse configurazioni morfologiche. Nonostante ciò, i MOX di tipo p hanno proprietà uniche, come la bassa dipendenza dall'umidità e una rapida cinetica di recupero che bilanciano la loro caratteristica di adsorbimento dell'ossigeno, rendendoli sensori di gas ad alte prestazioni [26].

I due meccanismi di interazione per il tipo n e per l'ossido metallico di tipo p semiconduttori è illustrato nella figura 2.3

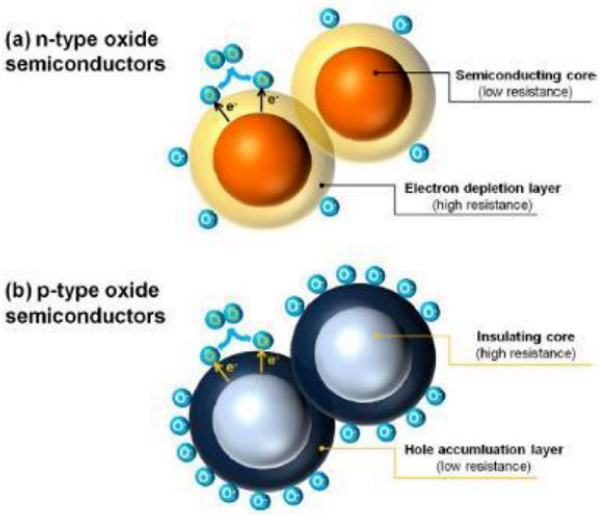


Figura 2.3: Strutture elettroniche core-shell in (a) tipo n e (b) tipo p per un ossido di metallo semiconduttore [27].

Nei materiali semiconduttori di tipo n, gli elettroni liberi e^- sono i principali portatori di cariche elettriche e le lacune p^+ sono quelle di minoranza. Un vacanza viene creata ogni volta che un elettrone libero si forma durante la rottura di un legame covalente in un semiconduttore. Questi posti vacanti sono legati a lacune. Ogni lacuna è un equivalente positivo di un elettrone poiché è formato dalla mancanza di un elettrone. In un semiconduttore di tipo n, ci sono entrambi lacune libere ed elettroni liberi. Un semiconduttore di tipo p ha diverse lacune che si muovono casualmente nel cristallo. Oltre alle lacune prodotte da atomi di impurità trivalenti nel cristallo semiconduttore tipo p, coppie

elettrone-lacuna possono essere prodotte anche grazie all'agitazione termica(a seguito di un aumento di temperatura). Di conseguenza, l'intera quantità di lacune in un semiconduttore di tipo p è la somma di p^+ generato da atomi di impurità e quelli formati nell'eccitazione termica. Al contrario, elettroni liberi sono generati solo da eccitazione termica. Per questo motivo, il numero di elettroni liberi in un ossido di metallo di tipo p è notevolmente inferiore a quella delle lacune, infatti p^+ qui sono i principali portatori ed e^- sono quelli di minoranza. Prima di procedere a spiegare i meccanismi di adsorbimento delle specie sul film, per far comprendere meglio al lettore questi concetti, citiamo i passaggi standard della prova di rilevamento del sensore. Come primo passaggio si fa fluire sul sensore o aria secca o umida a seconda del caso scelto, per un tempo prestabilito affinché la temperatura della camera di prova sia costante. Il secondo passaggio è quello di far fluire il gas target diluito con aria secca o umida per raggiungere i livelli desiderati di concentrazione, per un tempo uguale a quello precedente. Il terzo consiste nello stop del gas target e far fluire l'aria secca o umida per lo stesso intervallo di tempo scelto per ripristinare le condizioni iniziali. Per comprendere meglio l'andamento della variazione di resistenza a seconda del gas carrier utilizzato per il nostro semiconduttore tipo p, è necessario assimilare bene i meccanismi di reazioni di adsorbimento che avvengono in sede del film di ossido. Solitamente, in un semiconduttore di tipo p, in termini energetici, il livello dell'accettore è vicino alla banda di valenza (dovuta al combinamento degli orbitali molecolari del

film MOX). In genere, una volta che la superficie dell'ossido metallico è esposta all'aria, l'ossigeno dell'aria viene adsorbito sulla sua superficie intrappolando elettroni provenienti da srati superficiali. Il risultato è una flessione di banda e un aumento della concentrazione delle lacune vicino alla suoerficie, formando uno strato di accumulo di lacune sulla superficie di MOX [28]. Ciò provoca una diminuzione della resistenza del MOX. Di conseguenza, quando viene introdotto un gas riducente, esso reagisce con l'ossigeno adsorbito trasferendo elettroni al MOX. E di conseguenza, si ha la ricombinazione lacune-elettroni, Quindi, la sua resistenza aumenta. D'altra parte, per i gas ossidanti avviene lo stesso concetto ma al contrario.

Specificamente ,quando facciamo fluire l'aria pura, le molecole d'ossigeno dell'aria a contatto con la superficie di ossido di manganese vengono fissate al reticolo come ioni negativi, O^{2-} intrappolando cariche maggioritarie ($2e^-$), due elettroni, responsabili della conducibilità del semiconduttore. Visto che la densità degli elettroni liberi decresce, la resistenza del semiconduttore cresce fino a raggiungere un valore d'equilibrio dipendente dalla temperatura dell'elemento sensibile che costituisce un parametro determinante per la sensibilità/selettività del sensore. Esponendo il sensore all'aria contenente il gas target, prendendo come esempio di questo lavoro il biossido di azoto NO_2 dove queste molecole agiscono come accettori di elettroni, possedendo una maggiore affinità elettronica rispetto alle molecola di ossigeno, quest'ultimo adsorbito sulla superficie del semiconduttore reagisce con il gas target

in una reazione di ossidazione che rilascia liberi nel semiconduttore gli elettroni che prima aveva legato nello stato di ione. Il risultato è che la quantità totale di accettori sulla superficie del semiconduttore aumenta. Quindi un incremento di cariche libere (valore degli elettroni localizzati aumenta) nel semiconduttore e conseguentemente una diminuzione di resistenza se si tratta di un gas ossidante come in questo specifico caso. In generale la resistenza elettrica del semiconduttore dell'elemento sensibile cambia: aumenta nel caso di un semiconduttore di tipo n e diminuisce nel caso di un semiconduttore di tipo p, come riportato in 2.1.

Tabella 2.1: Variazione di resistenza di sensori a semiconduttore verso gas minoritari nell'aria.

Semiconduttori	Gas riducenti	Gas ossidanti
tipo n	Diminuzione della resistenza	Aumento della resistenza
tipo p	Aumento della resistenza	Diminuzione della resistenza

Al ritorno delle condizioni di aria pura secca o umida che sia, il semiconduttore risulta completamente ripristinato, raggiungendo di nuovo la condizione d'equilibrio dinamico tra cariche libere e ioni ossigeno assorbiti come ossigeno neutro dall'aria.

Ad esempio, in presenza di aria secca , le reazioni sono :

$$O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O^-_{2(ads)}$$

$$O^-_{2(ads)} + e^- \rightarrow O^{2-}_{(ads)}$$

$$O^-_{2(ads)} + e^- \rightarrow 2O^-$$

Bisogna precisare però che una reazione prevale sull'altra a seconda della temperatura di esercizio scelta. Infatti una temperatura elevata è un fattore cruciale per il funzionamento di sensori chimici a semiconduttore. Essa è necessaria: in primo luogo, per liberare sufficienti cariche aumentandone il trasporto all'interno del semiconduttore cristallino ; e in secondo luogo, per impartire sufficiente energia per superare le barriere energetiche di superficie. Invece ad esempio, in presenza di biossido di azoto, la reazione è :

$$NO_{2(ads)} + e^- \rightarrow NO^-_{2(ads)}$$

Dove $NO^-_{2(ads)}$ è il complesso di una molecola di biossido di azoto adsorbito con un elettrone localizzato nella banda di conduzione. Considerando l'ossido usato in questo lavoro, Mn_3O_4, ha vacanze d'ossigeno sulla superficie, di conseguenza, le molecole di ossigeno adsorbito sono sostituite dalle molecole di NO_2 sul sito della vacanza.
Nella reazione la vacanza è indicata con V, comporta una diminuzione della resistenza attraverso le seguenti reazioni:

$$\mathrm{NO}_{2(\ g)} \rightarrow \mathrm{NO}_{2(\mathrm{ads})}$$

$$NO_{2(g)} + (O_2^- - V_{\ddot{O}})_{ads} \rightleftarrows \left(NO_2^- - V_{\ddot{O}}\right)_{ads} + O_{2(g)}$$

$$NO_{2(g)} + V_{\ddot{O}} + e_{CB}^- \rightleftarrows \left(NO_2^- - V_{\ddot{O}}\right)_{ads}$$

Ricordiamo però che l'adsorbimento di $O^-_{(ads)}$e $O^{2-}_{(ads)}$ sull'ossido di manganese porta alla formazione di strati di accumulo di lacune ,dall'inglese hole-accumulation layers (Hals), e la conduzione si verifica principalmente quasi alla superficie di HAL. Così, le variazioni chemioresistive di semiconduttori di ossido di tipo p non drogato sono più basse rispetto a quelle indotte agli strati di deplezione elettronica di ossido di semiconduttori tipo n, ma di solito mostrano il vantaggio di lavorare a relativamente bassa temperatura. Detto ciò, per sua natura, il sensore a semiconduttore presenta una sensibilità al vapore d'acqua, e questo deve essere tenuto in considerazione con un'adeguata compensazione della misura. Secondo alcune analisi pubblicate, il sensore raggiunge la fine del ciclo di vita con un graduale aumento della sensibilità. Questa è una caratteristica di sicurezza intrinseca molto importante per l'utilizzo del sensore a semiconduttore. Anche se i sensori di gas semiconduttori sono stati a lungo considerati come tecnologia poco nota, ora come ora i loro fondamenti sono stati esplicati abbastanza bene. In questo lavoro, i concetti di progettazione del sensore vengono descritti in modo appropriato. Questi concetti sono sostanzialmente legati alla risposta del gas e in linea di principio alla selettività del gas.

2.4 Prestazioni dei sensori di gas

Le prestazioni dei sensori chimici vengono analizzate attraverso una serie di parametri come:

- Sensibilità
- Selettività
- Stabilità a lungo termine
- I tempi di risposta e di recupero
- Costo di fabbricazione

Il "limite di rilevamento" (LOD) è definito come la più piccola concentrazione in volume dell'analita che un sensore è in grado di rilevare durante il tempo di esposizione. Un metodo per definire la "risposta del sensore" è Z_g/Z_0 per le specie ossidanti e Z_0/Z_g per i gas riducenti con MOX di tipo n. Gas riducenti con i MOS di tipo n, mentre il contrario avviene per quelli di tipo p. Z_g indica il valore di impedenza sotto il gas bersaglio all'equilibrio, mentre Z_0 rappresenta la resistenza del film sotto un gas di riferimento (solitamente aria secca) all'equilibrio. Un altro metodo per esprimere la risposta del sensore è il seguente:

$$R = \frac{Z_0 - Z_g}{Z_0}$$

Dove Z_0 è l'impedenza sotto il gas di diluizione (generalmente aria secca) all'equilibrio e Z_g è l'impedenza quando interagisce con il gas

bersaglio all'equilibrio. La sensibilità" è il rapporto tra la variazione incrementale della risposta del sensore e la variazione incrementale della concentrazione del gas bersaglio. La pendenza della curva di calibrazione viene utilizzata per il calcolo della sensibilità, espressa in $[ppm^{-1}]$. La "selettività" è la capacità del dispositivo di distinguere un'unica specie in una miscela di gas. Normalmente, un sensore di gas può rilevare diverse specie, soprattutto se è costituito da ossidi metallici chemiresistivi. La selettività è definita dall'equazione 2.13:

$$Selettivit\grave{a} = \frac{R_{targetgas}}{R_{interferente}} \tag{2.13}$$

La "stabilità" è un criterio cruciale richiesto per i sensori di gas, poiché i sensori chimici devono operare in modo considerevole in cicli ripetuti di esposizione al gas a diverse concentrazioni e, talvolta, in ambienti difficili. Le prestazioni stabili, senza deriva, è un altro parametro essenziale per per dimostrare le prestazioni dei sensori di gas. Parametri quali il "tempo di risposta" e il "tempo di recupero" descrivono la velocità delle fasi di adsorbimento e desorbimento di un sensore che interagisce con il gas target.

Il primo è il tempo necessario per ottenere il 90% della saturazione della resistenza quando il sensore interagisce con l'analita. il sensore interagisce con l'analita ed è descritto da τ_{ads}. Il secondo corrisponde alla quantità di tempo necessaria al sensore per tornare al 10% della saturazione della resistenza quando il sensore viene posto in un gas di riferimento ed è definito da τ_{des}. Sia τ_{ads} che τ_{des} devono essere il più

piccoli possibile per le applicazioni pratiche.

In sintesi, un sensore modello dovrebbe possedere la massima sensibilità, selettività e stabilità a lungo termine, nonchè i tempi di risposta e di recupero più bassi e i costi di fabbricazione minimi.

Capitolo 3

Caratterizzazione della polvere e del film

3.1 Granulometria

L'analisi granulometrica offre un mezzo potenzialmente utile per caratterizzare le particelle di polvere. Infatti la dimensione di quest'ultimi è una proprietà fondamentale che influenza non solo la loro deposizione sul substrato del sensore, ma anche il trasporto di calore e di massa in termine di area specifica disponibile, che è proporzionalmente collegata alla risposta del sensore.

Lo strumento utilizzato è stato un granulometro laser Malvern Mastersizer 3000 , che misura abitualmente particelle di dimensioni comprese tra 0 e 2000 μm. Esso è costituito dalla sezione ottica principale e da un'unità di dispersione e da una cella di misura. L'unità ottica trasmette luci rosse e blu attraverso un campione e utilizza i suoi rivelatori (fotodiodi) per produrre dati sull'andamento della diffusione

della luce generata dal campione. I dati vengono analizzati dal software Mastersizer per fornire informazioni sulla dimensione delle particelle con precisione. La luce blu aggiuntiva utilizzata su Mastersizer 3000 migliora la risoluzione dell'analisi al di sotto di 1 micron di dimensione. La teoria adottata dallo strumento è quella di Mie in grado di estrapolare la distribuzione delle dimensioni delle particelle nel volume considerando la diffrazione e gli indici di rifrazione del solvente e del campione. È stata utilizzata un'unità di dispersione a umido per controllare la dispersione di un campione sospeso in un solvente. La cella di misura corrisponde proprio all'interfaccia tra la dispersione e le unità ottiche, dove il campione è posto tra le finestre di prova nella cella per consentire al raggio laser di attraversarlo ed eseguire una misura. Il software applicativo Mastersizer è il cuore del sistema che comanda le unità ottiche e di dispersione, elaborando i dati raccolti dal sistema, fornendo analisi e rapporti sui dati. La procedura operativa di base prevede che i campioni vengano disaggregati mediante sonicazione per 5 minuti e dispersi in etanolo prima di introdurle nel granulometro e analizzarle mediante il software specializzato.
Si possono variare le condizioni di prova che includono:

- Durata del tempo di misurazione: Tempi di esecuzione più lunghi consentono un calcolo più preciso della distribuzione granulometrica, anche se alcune particelle possono iniziare a disintegrarsi con tempi di esecuzione molto lunghi.

- Uso degli ultrasuoni: Un trattamento a ultrasuoni, prima o durante l'analisi del campione, può favorire la disaggregazione del campione, sebbene alcune particelle possano disintegrarsi se sottoposte a un trattamento troppo prolungato e alcuni tipi di campioni si agglomerino durante l'uso di ultrasuoni.

- Uso di una soluzione disperdente: È possibile aggiungere un disperdente, prima della sua introduzione nello strumento, per favorire la disaggregazione. È possibile variare l'intensità del disperdente e il tempo di permanenza prima dell'introduzione.

Questi strumenti che misurano le dimensioni dei materiali particellari utilizzando come è stato detto prima la diffrazione laser, che variano per sensibilità e sofisticazione, il che influenza la gamma di dimensioni delle particelle che possono essere analizzate.

3.2 FE-SEM

La microscopia elettronica a scansione ad emissione di campo (FESEM) è utilizzata per studiare la topografia degli oggetti. Infatti, i microscopi elettronici a scansione SEM sono diventati una tecnica essenziale per la caratterizzazione dei materiali. Il SEM è un microscopio che utilizza un fascio focalizzato di elettroni per produrre immagini di particolari in "high resolution" o alta risoluzione dei materiali in esame. Per la lunghezza d'onda estremamente ridotta dei fasci di elettroni, i SEM

possiedono un potere risolutivo superiore a quello dei microscopi ottici [31]. Le fasi principali di questo processo di immagini sono :

- Un flusso di e- libero viene generato da un cannone elettronico. Si basa su un catodo a filamento di tungsteno che produce questi e- per emissione termoionica.

- Il flusso di e- dal cannone elettronico viene accelerato in una colonna con una tensione elevata all'anodo. Le lenti del condensatore trasformano questo flusso di e- in un fascio di elettroni.

- La corrente del fascio è gestita dalle lenti del condensatore e dalla regolazione dell'apertura del fascio.

- Per eliminare l'ellitticità del fascio di e- si utilizza uno stigmatore. Una lente di condensazione finale fissa il fascio su uno spot di sonda.

- Il fascio elettronico interagisce con la superficie del materiale.

Di conseguenza, in quest'ultima fase vengono generate le diversi tipi di emissione:

- Elettroni secondari (SE): sono caratterizzati da una bassa energia e vengono emessi dalla superficie vicina del materiale. Questi elettroni possono essere raccolti per estrarre informazioni sulla topografia del materiale.

- Elettroni retro-diffusi (BSE): sono gli elettroni retro-diffusi dalla sezione interna del campione sotto la superficie, hanno una densità maggiore rispetto al SE.

Dal momento che questi e^- derivano dalla parte più interna del materiale (il "bulk") , essi possiedono informazioni circa la massa atomica media. Pertanto, l'immagine contiene informazioni sulla composizione chimica dei componenti del materiale.
In questo lavoro vengono caratterizzati sia le morfologie delle polveri che dei film. Tutte le osservazioni sono state eseguite a diversi ingrandimenti, in un intervallo tra X60 a X2000. L'analisi delle immagini è stata eseguita sulle micrografie FE-SEM delle polveri trattate termicamente mediante calcinazione a 600 °C per 4 h, e anche sui film calcinati a 500, 550 e 600 °C per 1 h. Lo scopo di queste misurazioni era quello di evidenziare l'eventuale crescita di grani dovuta al trattamento termico aggiuntivo necessario sui sensori serigrafati per promuovere l'adesione dei film ai substrati di allumina. La dimensione dei grani e lo spessore del film sono certamente i principali parametri responsabili delle prestazioni del sensore, infatti, la dimensione dei grani della polvere aumenta con la temperatura e il tempo del trattamento. Questo limita le prestazioni del sensore poiché grani più grandi possiedono minor area specifica. L'individuazione dei grani è stata effettuata immagine per immagine, in funzione dei valori di soglie di grigio. Una volta evidenziati i grani, il sistema può dare anche una stima del diametro medio.

Capitolo 4

Sintesi della polvere

4.1 Basi teoriche del metodo di sintesi

L'obiettivo finale della preparazione dei catalizzatori solidi è quello di sviluppare potenzialmente un prodotto commerciale che possa essere utilizzato come materiale attivo, selettivo e stabile per un determinato processo catalitico. Per raggiungere questo obiettivo, il metodo di preparazione migliore deve essere in grado di produrre un materiale catalitico con proprietà appropriate (ad esempio, un'area superficiale sufficientemente elevata e una distribuzione uniforme dei pori) e in alcuni casi anche un'adeguata resistenza meccanica ed elevata resistenza all'attrito. Recenti studi hanno suddiviso le vie di preparazione dei catalizzatori in due categorie:

- Metodi in cui la fase attiva viene generata come fase solida per precipitazione o per reazione di decomposizione e metodi in cui la fase attiva viene introdotta e fissata su un solido preesistente

mediante un processo che dipende intrinsecamente dalla superficie del supporto. In questo lavoro non si usa il metodo di preparazione sul supporto stesso, bensì solo la sintesi della polvere che, in un secondo momento si deposita sul supporto formando cosi il nostro sensore.

- metodi di preparazione di catalizzatori solidi, come la sintesi sol-gel [29] e la combustion synthesis (o sintesi per combustione).

Vi sono diversi metodi di preparazione dei materiali di origine catalitica, ad esempio la sintesi auto-propagante ad alta temperatura (self-propagating high temperature synthesis SHS), sviluppata nel 1967 da Mezhanov, Shkiro e Borovinskaya [30], che fornisce un'interessante alternativa pratica alla sintesi convenzionale di produzione di materiali avanzati e di catalizzatori solidi. la SHS offre i vantaggi della semplicità e del basso costo. Questo metodo sfrutta una reazione chimica esotermica e di solito molto rapida e autosufficiente. La sua caratteristica principale è che il calore necessario per la reazione è fornito dalla reazione stessa e non da una fonte esterna, tuttavia è necessario raggiungere una temperatura di accensione per avviare il processo. Recentemente sono stati fatti diversi tentativi di scoprire una tecnica intrigante per produrre rapidamente catalizzatori performanti per qualsiasi tipo di applicazione industriale. In particolare, metodi alternativi alla SHS che hanno ricevuto un notevole interesse sono basati sulla SCS "sintesi di combustione in soluzione" che deriva dall'inglese "solution combustion

synthesis", proposto da Kingsley e Patil , infatti in questo lavoro viene proprio usato questo metodo per la sintesi della nostra polvere dando origine, ad un materiale ossido nano-cristallino. [31]. La sintesi di materiali solidi con metodi basati sulla combustione è stata classificata anche in base alla natura fisica dei precursori metallici, come combustione in fase gassosa (sintesi alla fiamma), o combustione in soluzione e combustione solida (sintesi auto-propagante ad alta temperatura)[32]. D'altra parte, considerando la modalità di funzionamento, entrambe le classificazioni illustrano la versatilità dei diversi metodi di combustione utilizzati per la preparazione di questi materiali avanzati.

4.1.1 Sintesi di combustione in soluzione

La "solution combustion synthesis" SCS è ampiamente noto nella catalisi, dove i catalizzatori possiedono un'attività e una selettività estremamente elevate [4,5]. Rispetto ad altri metodi di produzione, SCS consente una produzione efficace a basso costo di nanomateriali con le composizioni di fase desiderate grazie alle sue temperature di riscaldamento medio relative (350-600 °C), velocità di riscaldamento e tempi di reazione brevi, con i vantaggi di:

- utilizzo di attrezzature relativamente semplici;
- uso di reagenti relativamente economici (come i nitrati);

- reazione esotermica, rapida e autosufficiente;
- Formazione di prodotti di elevata purezza con una varietà di dimensioni e forma, regolabile con le condizioni di sintesi;
- Adattabilità a una varietà di substrati strutturati mediante SCS .

I gradienti ad alta temperatura, combinati con velocità di raffreddamento sull'onda di combustione, possono formare microstrutture uniche, che non sono possibili da raggiungere con metodi convenzionali di sintesi delle polveri. Sintetizzare praticamente qualsiasi polvere di ossido tramite SCS comporta una procedura relativamente semplice. Come prima fase, una soluzione acquosa contenente sali metallici adatti e una molecola organica che può funzionare correttamente come combustibile nella miscela redox. Se portata a temperature comprese tra 300 e 600 ºC, la soluzione raggiunge l'ebollizione, poi si essicca e in pochi minuti la miscela si infiamma, innescando così un reazione chimica esotermica, autosufficiente e veloce, che si traduce, di solito in una polvere fine, cristallina. Generalmente i nitrati sono scelti come precursori dei metalli: non solo sono fondamentali per questo metodo, i gruppi NO_3^- essendo gli agenti ossidanti, ma anche la loro elevata solubilità in acqua permette una concentrazione della soluzione sufficientemente elevata. Il combustibile, agente riducente può essere scelto tra una varietà di composti organici, come urea, glicina, idrazina o precursori contenenti un anione carbossilato. L'urea a differenza della glicina usata nel nostro lavoro, sembra essere il combustibile più conveniente e più

impiegato, dato che è economica e facilmente disponibile in commercio; ricevendo cosi la maggior parte dell'attenzione. I combustibili organici sono una fonte di C e H, che in combustione formano CO_2 e H_2O, rilasciando calore; inoltre, formano complessi con ioni metallici che facilitano la miscelazione omogenea dei cationi in soluzione. Bisogna anche ricordare che a seconda del combustibile utilizzato, la natura della combustione varia da fiammeggiante a non fiammeggiante. I prodotti finali dell'approccio basato sulla combustione potrebbero contenere un'alta concentrazione di difetti strutturali, che possono essere utili come centri attivi nella catalisi [33]. L'esotermicità della reazione redox permette di raggiungere temperature di picco che variano da 700 a 1500 °C. La reazione di ossidoriduzione globale di SCS al fine di sintetizzare la polvere cristallina dell'ossido di manganese usando per esempio un nitrato del metallo come ossidante e la glicina ($NHCH_2COOH$, $\geq$ 99% purità) come combustibile può essere scritta come segue:

$$27\mathrm{Mn}\,(\mathrm{NO_3})_2\,4\mathrm{H_2O} + 28\mathrm{NH_2CH_2COOH} \Rightarrow 9\mathrm{Mn_3O_4} + 56\mathrm{CO_2} + 178\mathrm{H_2O} + 41\ \mathrm{N_2}$$

In laboratorio si é provveduto a preparare la polvere mediante i seguenti reagenti: In primo luogo, sono state pesate sia 2,35g di $Mn(NO_3)_2$ sia 1,02g di $NHCH_2COOH$, $\geq$ 99% di purezza. Di quest'ultimi grammi ne usiamo solo il 25% rispetto alla quantità stechiometrica calcolata. I reagenti, in un becher sono stati disciolti in soluzione

acquosa di concentrazione 3 M formata da 4,4 mL di H_2O distillata. Si mescola il tutto con un agitatore magnetico a 120 °C fino alla formazione di un gel. La soluzione è stata successivamente posta in un forno preriscaldato a 250 °C per avviare la reazione di combustione. 20 minuti sono stati sufficienti per ottenere una polvere fine secca[34]. Infine, la polvere raccolta è stata poi macinata in un mortaio ed è stata calcinata a 600 °C per 4 ore in aria statica, necessaria, per la sua caratterizzazione chimico-fisica e la preparazione dei film di sensori. Il fatto di usare solo il 25 % di glicina rispetto alla quantità stechiometrica è di fondamentale importanza, dalla letteratura si nota che modificando tale percentuale si possono alterare le prestazione del catalizzatore, che si traduce nella sua attività e quindi anche nella sua area specifica disponibile, che come si nota nella tabella 4.1 è proprio massima al diminuire della quantità di combustibile [35].

Tabella 4.1: Aree superficiali specifiche e prestazioni del catalizzatore ZnO_2 per urea e glicina [35].

Combustibile in % rispetto alla stechiometria	**S**(m^2g^{-1}) **con urea**	**S**(m^2g^{-1}) **con glicina**
50	54,8	17,8
75	17,2	4,8
100	10,5	3,3

Il combustibile organico favorisce un'adeguata omogeneità della miscela e al contempo precipitazione preferenziale di specie ioniche nelle prime fasi della reazione. In seguito, durante il processo di combustione, reagisce con i nitrati, secondo la chimica dei propellenti[36].

4.2 Realizzazione dei sensori di gas

La serigrafia, figura 4.1, nella sua forma tradizionale è stata ampiamente utilizzata nella riproduzione, stampa e nelle arti grafiche da secoli. È stato del tutto naturale che alla fine degli anni 50 questa tecnologia capace di produrre su larga scala stampe a geometria a linee sottili, è stata sperimentata per la prima volta nel campo dell'elettronica come come probabile alternativa al processo dei circuiti stampati.

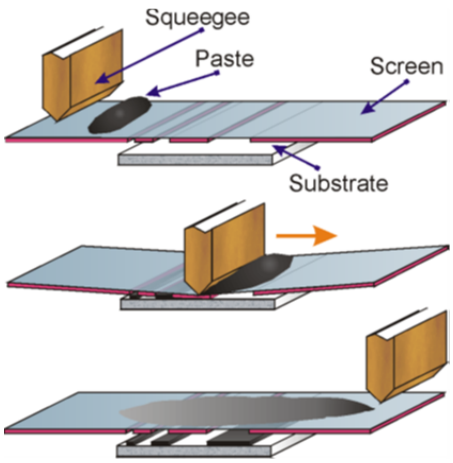


Figura 4.1: Il processo di serigrafia di base

Il processo di deposizione adottato per la produzione di film spessi per i sensori è del tutto simile a quello utilizzato per la serigrafia su lastre, cartoncini di plastica e serigrafia su piatti, carte di plastica, magliette, ecc. Per il processo di serigrafia sono indispensabili quattro parti essenziali per la stampa serigrafica. Si tratta di un supporto di stampa (pasta del film sensibile o dell'inchiostro), un retino in poliestere montato in tensione su un telaio metallico che non è altro

che una maschera in acciaio a maglie (mesh), vi sono due maschere differenti una per gli elettrodi interdigitati e una per il film sensibile (in alto a destra in 4.2). una superficie su cui verrà effettuata la stampa (ad esempio il substrato di $\alpha - allumina$), e una spatola per forzare la pasta ad attraversare la maschera a maglie poiché presenta aree di rete aperte.

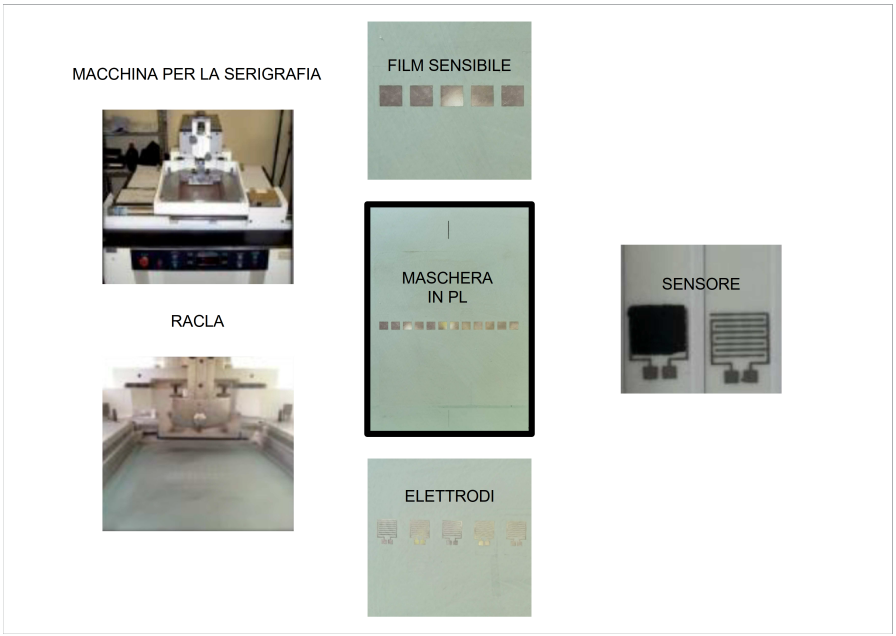


Figura 4.2: Serigrafia:processo di deposizione adottato per la produzione di film

La figura 4.2 mostra la disposizione schematica delle parti sopra citate. Il retino della maschera è tenuto a una distanza di circa 0,5 mm dal substrato. La pasta dell'inchiostro o del film spesso viene versata sulla superficie superiore dell'apposita maschera. la spatola si muove sullo schermo, premendo il retino a contatto con il substrato e forzando cosi

il materiale sensibile attraverso le aree aperte. Direttamente dietro la racla, il tessuto si stacca dal substrato e lascia un deposito di pasta, con il disegno richiesto, sulla superficie del substrato. Nel caso dell'inchiostro, il disegno corrisponde agli elettrodi di Pt che costituisce il primo film serigrafato, e nel caso della pasta di materiale sensibile il disegno corrisponde ad un quadrato di ossido di manganese depositato sugli elettrodi serigrafati prima. Le paste per deposizione del film spesso (spesso chiamati anche inchiostri) contengono di norma tre ingredienti: un veicolo organico, un materiale funzionale che possiede proprietà elettriche e di rilevamento del gas, e un agente, che funge da legante del film al substrato. Il veicolo organico conferisce alla pasta la viscosità desiderata per la serigrafia. Dopo la stampa questo ingrediente deve essere rimosso. L'essiccazione in forno, che avviene tipicamente a temperature intorno ai 100°C, rimuove la maggior parte del veicolo organico. La fase successiva e finale del processo di fabbricazione del film spesso è la calcinazione del film funzionale dove il legante organico rimanente viene rimosso. Dopo questa fase, la struttura è pronta per i test di rilevamento. La tecnologia sopra descritta è ampiamente sfruttata nella produzione di fabbricazione di sensori a semiconduttore. Esiste una certa specificità nella produzione di sensori chimici, che è condizionata da peculiarità sia nella progettazione dei dispositivi che nel principio del loro funzionamento. le sottile strutture metalliche di Pt sono tipicamente utilizzate come elettrodi per i sensori. Le dimensioni degli elettrodi sono tipicamente di 150-400 μm, vicine al limite inferiore

della serigrafia con con le macchine serigrafiche convenzionali[37]. Questa vicinanza impone requisiti particolarmente severi sia per la qualità dei retini applicati e alla qualità della regolazione della macchina. Nel nostro specifico caso, i sensori del Mn_3O_4 nanocristallino sono stati preparati con la tecnica appena descritta su substrati di $\alpha - allumina$ con elettrodi intrecciati al platino esattamente come nella Figura 4.3 dove le linee nere solide rappresentano gli elettrodi interdigitati di Pt, lo strato grigio scuro è il materiale attivo di rilevamento Mn_3O_4, e l'area bianca è il substrato di $\alpha - allumina$.

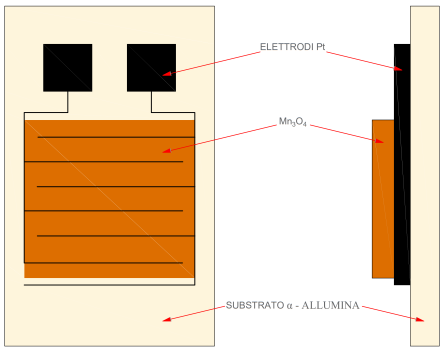


Figura 4.3: Schema del sensore preparato con la tecnica della serigrafia tecnica di stampa: a sinistra la vista frontale, e a destra la vista laterale

Questi elettrodi sono stati realizzati mediante serigrafia di un inchiostro Pt (5545- LS, ESL, King of Prussia, PA, USA) sopra il substrato ceramico e poi cotti a 980 ºC (2 ºC /min di riscaldamento e di raffreddamento) per 18 min al fine di ottimizzare la conducibilità elettrica e garantire una corretta adesione sul substrato ceramico, secondo le raccomandazioni del produttore. Gli elettrodi hanno uno spessore

di 400 μm e sono distanziati 450 μm l'uno dall'altro. Prima della deposizione del film sensibile sugli elettrodi, si fa un ulteriore prova, che consiste nel verificare la continuità dei circuiti di Pt mediante un semplice multimetro.

Gli inchiostri per la serigrafia sono stati preparati mescolando 2 g di polvere di Mn_3O_4 con 1,2 cm^3 di un veicolo organico (etere monobutirrale di glicole etilenico, Emflow, Emca Remex, USA) per raggiungere la viscosità corretta. Polivinilbutirrale (PVB, Sigma Aldrich, Milano, Italia) è stato aggiunto (0,05 g) anche come temporaneo agente legante per il film prima della cottura. È stato anche usato un trattamento a ultrasuoni può favorire la disaggregazione del campione per 5 min , prima della deposizione del film di polvere. Dopo la deposizione serigrafica con una maschera in acciaio a 325 mesh, si è deciso di studiare e preparare i sensori a tre diversi spessori di film sensibile, che in sede di caratterizzazione verranno misurati. Quest'ultimi sono stati essiccati a 80 ºC durante la notte e calcinati a 500 ºC in aria per 1 ora (2 ºC/min rampe di riscaldamento e raffreddamento).

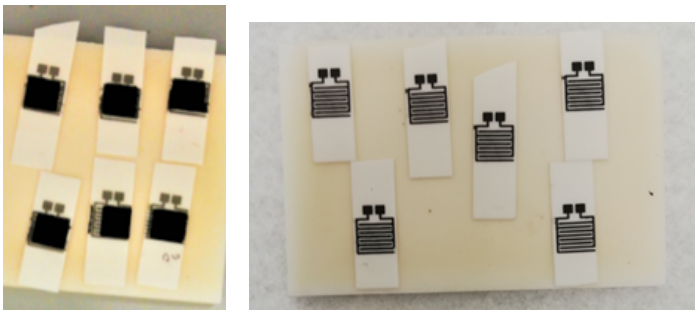


Figura 4.4: [a]film su elettrodi intrecciati di Pt [b] substrati in allumina con elettrodi intrecciati di Pt

Questo passaggio, come citato sopra è necessario per rimuovere tutti i residui organici dal solvente e il PVB, nonché, per garantire la corretta adesione del materiale ceramico al substrato. Infatti, una volta raffreddati i sensori si fa una prova di adesione con un semplice nastro adesivo, depositando un pezzettino di scotch sul film sensibile e rimuovendolo velocemente. La prova è considerata positiva se sul substrato rimane tutto il film sensibile, altrimenti si aumenta la temperatura della cottura, facendo attenzione alle prestazioni del sensore perché i grani di polvere crescendo con la temperatura diminuiscono la loro area specifica disponibile per l'adsorbimento. Come si nota nella figura 4.5 abbiamo fatto una prova di adesione dopo una cottura a 550 ºC in aria per 1 ora (2 ºC/min rampe di riscaldamento e raffreddamento), dove l'adesione è quasi perfetta.

Figura 4.5: prova di adesione con scotch dopo cottura a 550 °C.

4.3 Verifica dei sensori a gas

I sensori sono stati testati in un sistema visibile in figura 4.6 dove per esempio il diossido di azoto o i gas carrier sono diluiti con aria sintetica al fine di raggiungere le concentrazione desiderate, per mezzo di flussimetri (Teledyne Hastings Instruments HFM 300 controller e flussimetri HFC 302, Teledyne Hastings, Hampton, VA, USA) in un flusso d'aria costante di 1000 sccm (centimetri cubi standard al minuto) o variabile.

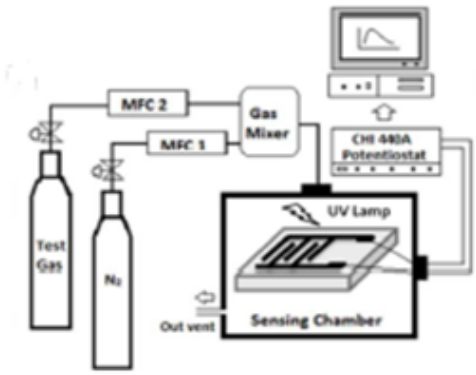


Figura 4.6: Schema del gruppo di rilevamento del gas e della camera di rilevamento gas.

L'intervallo di concentrazione studiato era di 1-25 ppm nel caso di diossido d'azoto, mentre per l'ozono e vapore d'acqua erano rispettivamente di 100-500 ppb e 55%-78%. Due diversi sensori sono stati poi testati tra 23 ºC e 200 ºC in una camera (Figura 4.7) con un volume di 0,1 L.

Figura 4.7: Esposizione sensore nella camera di rilevamento di gas

L'impedenza del film sensibile attivo è stata misurata mediante un impedenzimetro LCR (Hioki 3533-01, Nagano, Giappone) alimentando i sensori con CA tensione di 1 V a 1 kHz. Infine, le misurazioni della sensibilità sono state effettuata verso CH_4 (5,0 ppm in aria), CO_2 (500,0 ppm nell'aria), O_3 (100-500 ppb nell'aria), NH_3 (1 ppm in aria) sotto lo stesso flusso di 1000 sccm, e (RH) tra $50\% - 78\%$, sotto un flusso che per mancanza di strumenti e controllori di flusso, neccessari a raggiungere le percentuale di RH, si è deciso di abbassare e variare in un intervallo 265-500 sccm. Inoltre, l'effetto dell'umidità sulla sensibilità

del sensore è stato studiato esponendo il sensore cotto a 500 ºC sia al flusso di NO_2 in presenza di umidità relativa pari a 60% RH, che al flusso di O_3 in presenza dello stesso valore di umidità relativa. In questi due casi, è stato usato il sensore con lo spessore 2 (intermedio) e per le ragioni citate prima, la portata di flusso vapore d'acqua e gas carrier è stata di 265 sccm. Il sensore con spessore 1 (il più spesso) è stato esposto a 5 ppm di NO_2 facendo variare la temperatura in un intervallo tra 23°C e 200°C al fine di trovare la temperatura ottimale con la miglior risposta del sensore. Senza dimenticare però, che bisogna cercare un compromesso tra, deriva (variazione di impedenza tra il punto iniziale gas in e finale gas out), risposta del sensore, e tempi di risposta e recupero. Trovata cosi la temperatura ottimale, lo stesso sensore è stato esposto al NO_2 a diverse concentrazione tra 1-25 ppm. E' stata anche verificata la riproducibilità dello stesso sensore verso 12 ppm di gas NO_2 a 150 ºC, nonché calcolato il tempo di risposta e di recupero del sensore, oltre al fatto di ritestare il sensore per verificare la durata di vita in termine di risposta dopo circa 6 mesi. Infine, allo scopo di analizzare la risposta del sensore in funzione dello spessore , si è provveduto ad esporre i sensori con spessori 2 e 3 (il piu sottile) al NO_2 scegliendo solo alcuni punti di concentrazione dell'intervallo citato prima. La stessa procedura è stata eseguita con il sensore a spessore intermedio per il rilevamento di O_3 , con la differenza che in questo caso il range di temperatura e di concentrazione al quale è esposto il sensore erano rispettivamente 50°C - 200°C e 100 ppb-500 ppb sotto il

flusso di 1000 sccm.

La risposta del sensore R nel nostro caso è stata calcolata secondo la (4.1) per i gas riducenti :

$$R = \frac{Z_g}{Z_0} \tag{4.1}$$

e secondo la (4.2) per gas ossidanti:

$$R = \frac{Z_0}{Z_g} \tag{4.2}$$

dove Z_g e Z_0 sono rispettivamente i valori di impedenza sotto gas target e sotto il flusso di aria secca sullo strato di ossido all'equilibrio. Sono stati determinati anche in questo lavoro, i tempi di risposta come il tempo necessario di un sensore per raggiungere il 90% della variazione di impedenza totale in caso di adsorbimento del gas, insieme ai tempi di recupero come il tempo necessario per raggiungere il 90% della variazione dell'impedenza totale nel caso di desorbimento del gas.

Capitolo 5

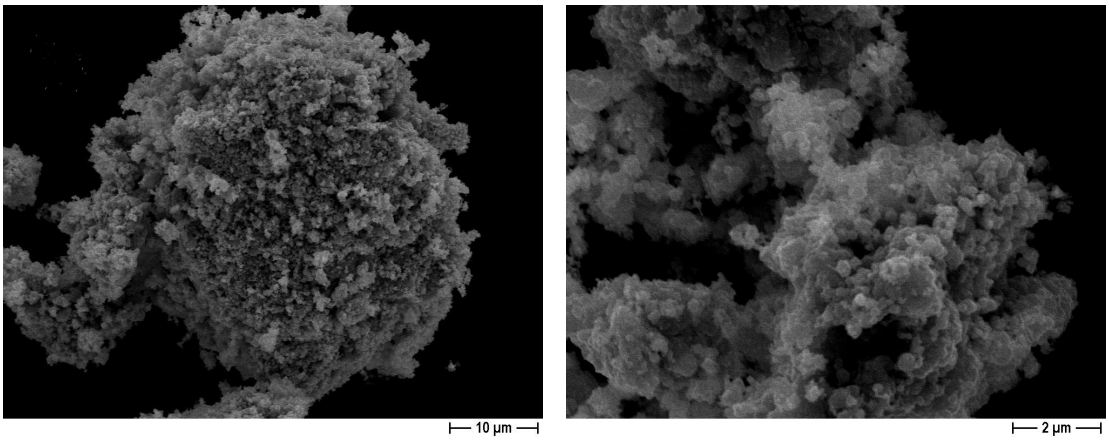
Risultati e discussione

5.1 Caratterizzazione della polvere e film

5.1.1 FE-SEM

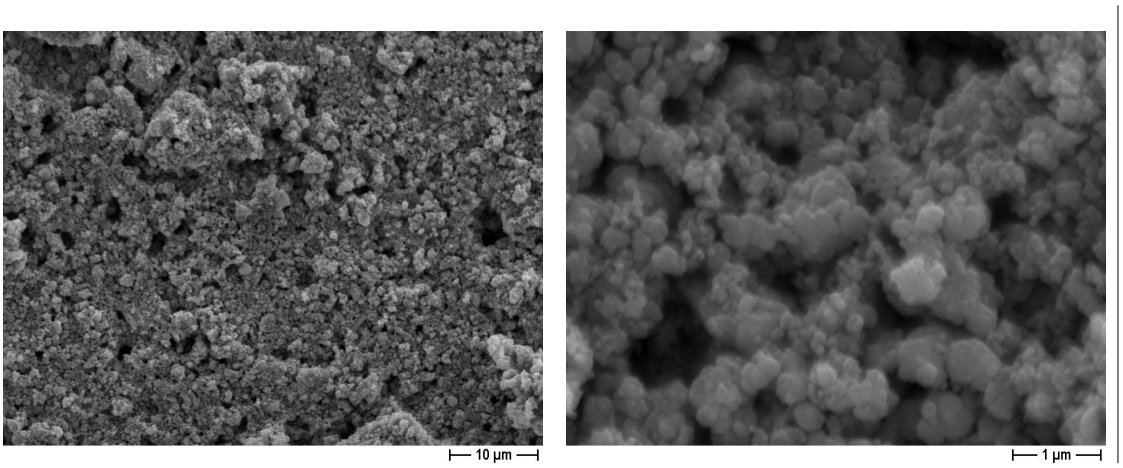
La morfologia della polvere e del sensore Mn_3O_4 è stata osservata tramite un FESEM (Figura 5.1). La polvere, dopo il trattamento termico a 600 ºC per 4 h, è costituita da nanocristalli con una tipica struttura spugnosa, con bordi non così chiaramente definiti, a causa dei gas rilasciati durante la combustione nel processo di sintesi e dall'evaporazione dei residui di solventi[38]. Osservazioni FE-SEM ripetute su sensori preparati e calcinati a 500 ºC , 550 ºC e 600 ºC per 1 ora (Figure 5.2 e 5.3) hanno rivelato che i grani di Mn_3O_4 hanno mantenuto la loro tipica morfologia porosa osservata prima, senza risentire del processo serigrafico di preparazione, e un aumento poco significativo della taglia dei grani per i campioni calcinati ad alte temperature dovuto al successivo trattamento termico. Detto ciò si è deciso di testare il campione

cotto a 500 ºC perché le valutazione fatte erano riferite al cercare un compromesso tra adesione perfetta e buona risposta del sensore. Infine, le osservazioni FE-SEM sono state effettuate perpendicolarmente anche al film sensibile dei sensori serigrafati (non mostrati qui) per avere una stima dello spessore, che è stato trovato uguale a circa 15 μm per lo spessore 1 e 8 μm per quello intermedio e 4 μm per il terzo spessore (media valore su 10 misurazioni). L'analisi dell'immagine su micrografie FE-SEM delle polveri ha mostrato una superficie ruvida e irregolare. Il diametro medio delle polveri trattate termicamente a 600 ºC per 4 ore determinato su vasta gamma di immagini FE-SEM era all'incirca $8\mu m$.



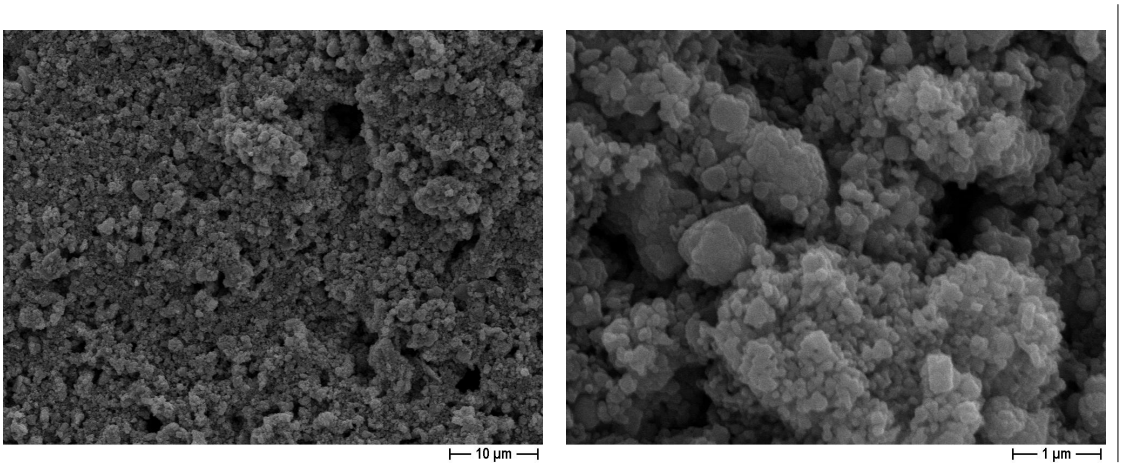
[a] [b]

Figura 5.1: FE-SEM della polvere Mn_3O_4 calcinata a 600 ºC medio ingrandimento, 2kx (a); alto ingrandimento,10kx (b).



[a] [b]

Figura 5.2: FE-SEM del film calcinato a 500 °C Mn_3O_4 medio ingrandimento, 2kx (a); alto ingrandimento,20kx (b).



[a] [b]

Figura 5.3: FESEM del film calcinato a 600°C Mn_3O_4 medio ingrandimento, 2kx (a); alto ingrandimento,20kx (b).

5.1.2 Granulometria

La distribuzione granulometrica del campione è stata misurata con la tecnica della granulometria laser. Le analisi sono state eseguite dopo la dispersione delle polveri di Mn_3O_4 macinata manualmente con un mortaio e un pestello in etanolo e successivamente sonicazione per 5 minuti. La granulometria laser ha mostrato che il Mn_3O_4 presenta una

Tabella 5.1: Parametri di granolumetria della polvere Mn_3O_4

Concentrazione	Span	Uniformità	S area m^2/g
0,0053%	3,62	1,084	3,5

distribuzione trimodale, con tre massimi rispettivamente a 0,9 , 2,3 e 6 μm e un d50 e d90 rispettivamente di 2,25 μm e 8,94 μm . Inoltre, la granulometria laser tramite il software fornisce anche una stima della superficie specifica che risulta essere di 3,5 m2/g e uno span di 3,62 (piu vicino allo zero piu uniformità della distribuzione).
Questi risultati sono nelle tabelle 5.1 e nella 5.2, dove sono illustrati i valori 10, 50 e 90% corrispondenti alla distribuzione cumulativa.

Tabella 5.2: Laser granolumetria D10, D50 and D90 della polvere di Mn_3O_4

D90	D50	D10
8,94μm	2,25 μm	0,8 μm

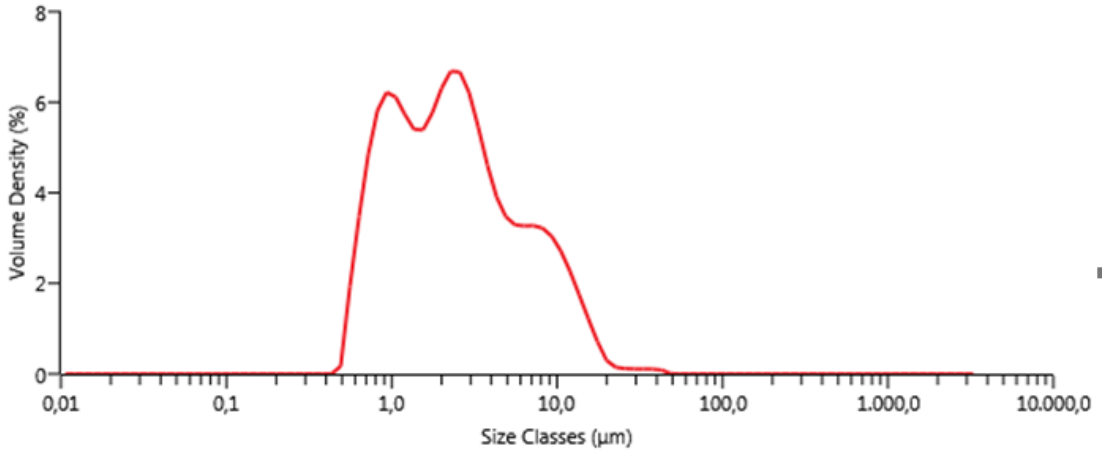
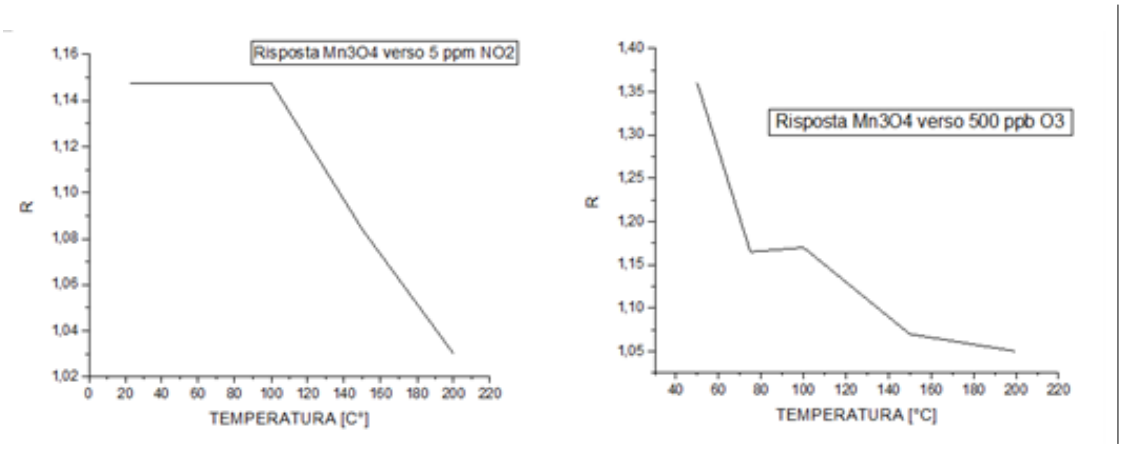


Figura 5.4: Distribuzione granulometrica di Mn_3O_4

5.2 Proprietà di rilevamento dei gas

I sensori trattati termicamente a 500 °C sono stati prima testati verso il diossido di azoto (5,0 ppm) a diverse temperature (nell'intervallo da 23 a 200 ºC), valutando la temperatura di lavoro ottimale. Diverse concentrazioni di diossido di azoto sono state poi studiate alla temperatura ottimale di 150°C, tra 1,0 e 25,0 ppm. Un altro sensore è stato testato verso l'ozono (500 ppb) a diverse temperature (nell'intervallo da 50 a 200 ºC),e poi studiato per diverse concentrazioni tra 100 e 500 ppb alla temperatura ottimale di 150°C. Le figure 5.5 sottostante mostrano la

risposta del sensore Mn_3O_4a diverse temperature verso 5 ppm NO_2 e 500 ppb di O_3. I sensori si comportano come semiconduttori di tipo p e



[a] [b]

Figura 5.5: Risposta del sensore a diverse temperature di esercizio;con 5ppm NO_2(a); con O_3(b).

la loro impedenza diminuisce quando sono esposti a gas ossidanti come NO_2 e O_3 , da circa 1,7 $M\Omega$ a 7,5 $k\Omega$ sotto aria secca, fino a 1,5 $M\Omega$ a 7,3 $k\Omega$ quando esposti ad NO_2 5 ppm in funzione della temperatura. Mentre quando esposti ad O_3 500 ppb la variazione era da circa 3,9 $M\Omega$ a 57 $k\Omega$ sotto aria secca, fino a 57 $k\Omega$ a 2,9 $M\Omega$ (tabella 5.3).

Tabella 5.3: Impedenze e risposta del film del sensore a diverse temperature di esercizio per NO_2 e O_3.

NO_2				O_3			
Za Ω	Zg Ω	R	TEMPERATURA [°C]	Za Ω	Zg Ω	R	TEMPERATURA [°C]
	[-]	[-]	[-]	3966990	2900000	1,36	50
1,72E+07	1,50E+07	1,15	23	1366770	1172420	1,165	75
1,01E+06	8,80E+05	1,15	100	688032	586895	1,17	100
2,32E+05	2,14E+05	1,08	150	190621	170980	1,07	150
7,53E+04	7,31E+04	1,03	200	57415	54490	1,05	200

Considerando la risposta del sensore all'equilibrio per un intervallo di tempo di circa 40 min, di seguito vi sono i grafici (Figure 5.6 e 5.7) che mostrano i tempi di risposta e di recupero che erano rispettivamente 1360 s e 1861 s per 12 ppm di NO_2,

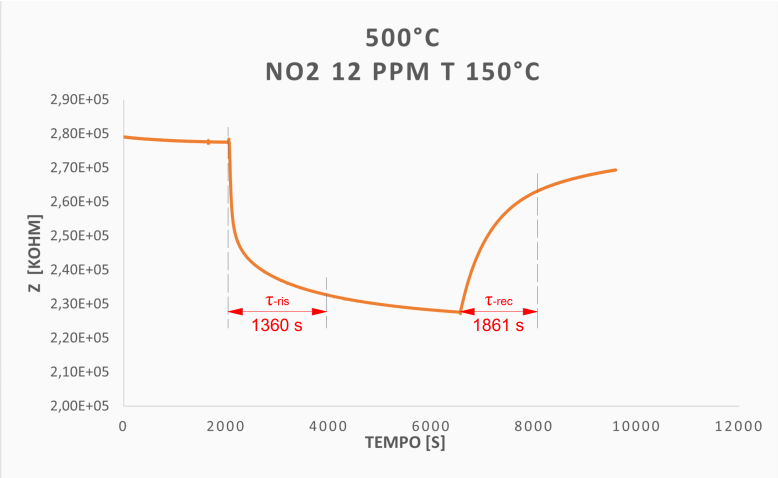


Figura 5.6: Tempi di risposta e di recupero verso 12 ppm NO_2.

e 4426 s e 2798 s per 500 ppb O_3 sotto la temperatura di esercizio ottimale scelta che era uguale a 150°C.

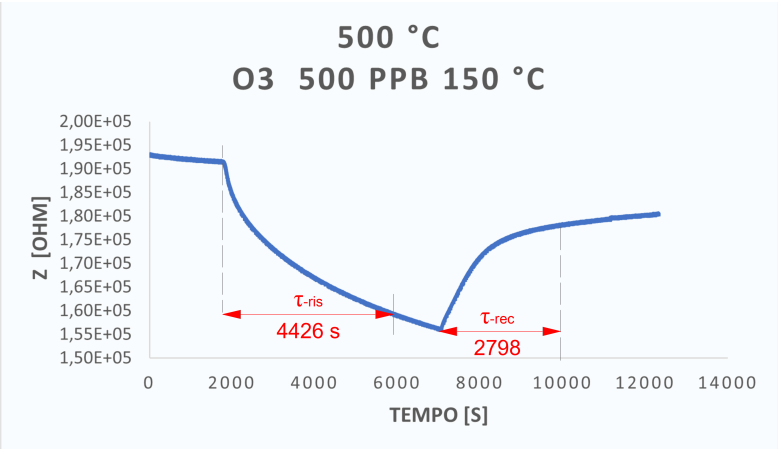
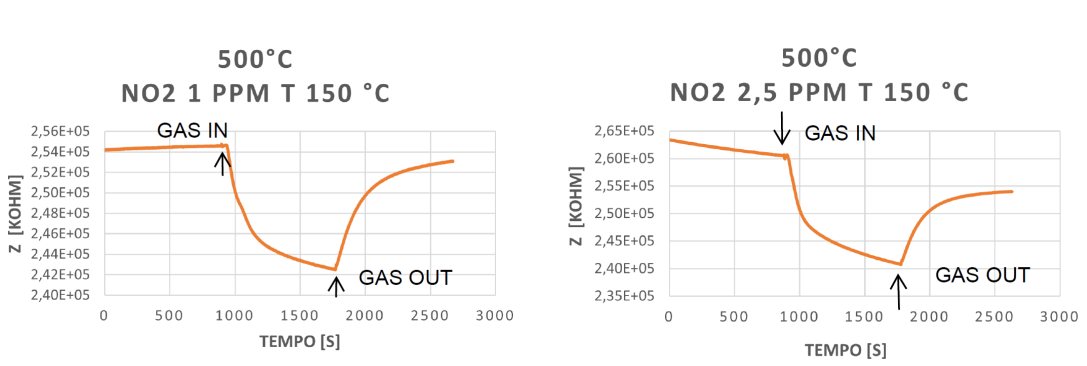


Figura 5.7: Tempi di risposta e di recupero verso 500 ppb O_3 .

L'ultimo grafico (Figura5.7) a differenza della Figura 5.6, mostra nella sezione di adsorbimento un andamento ancora discendente e non ancora stabilizzato, infatti siamo intervenuti in sede di laboratorio per fermare il gas in ingresso. Questo comportamento (che compromette le prestazione del sensore verso l'ozono) è dovuto al fatto che la superficie disponibile non è totalmente ricoperta di monostrato di ozono adsorbito. La tabella 5.4 e i grafici 5.8 e 5.9 riportano la risposta del sensore Mn_3O_4 (con spessore 15 μm) al diossido di azoto 1,0 ; 2,5 ; 5,0 ; 12,0 e 25,0 ppm a 150°C, nonché il test eseguito dopo 6 mesi per 25 ppm di NO_2 a 150°C .

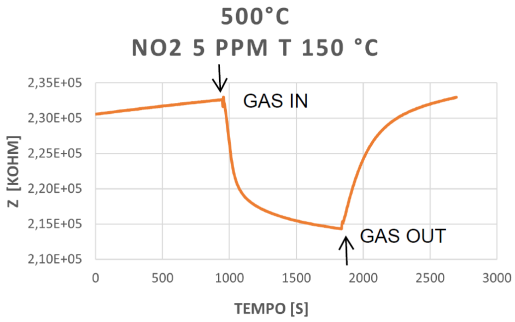
Tabella 5.4: Risposta del film Mn_3O_4 alla temperatura ottimale a diverse ppm di NO_2

ppm	1,00	2,50	5,00	12,00	25,00
R	1,05	1,07	1,08	1,14	1,17

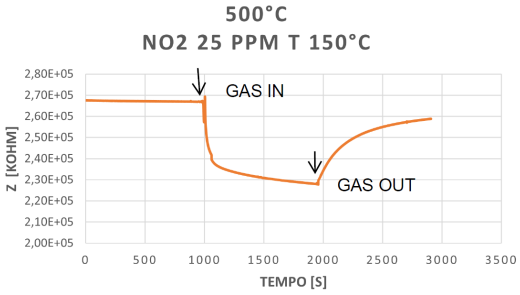


[a] [b]

Figura 5.8: Risposta del sensore a diverse concentrazioni di NO_2; 1 ppm (a); 2,5ppm (b).



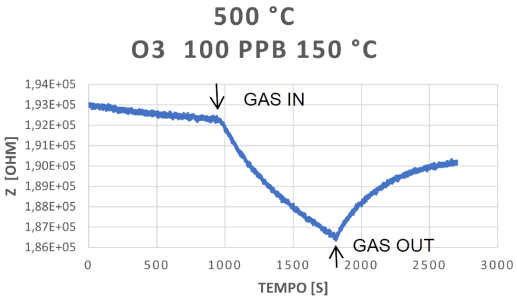
[a]



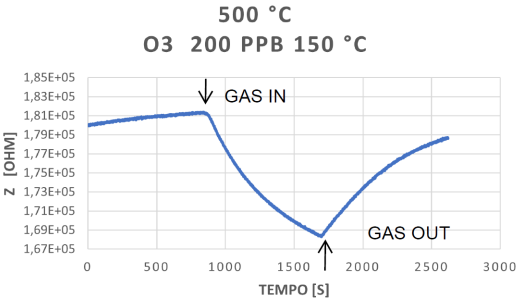
[b]

Figura 5.9: Risposta del sensore a diverse concentrazioni di NO_2; 5ppm (a); 25ppm (b).

Di seguito riportiamo anche la tabella 5.5 e i grafici 5.10 e 5.11 che mostrano la risposta del sensore (cotto a 500 °C con spessore 8 μm) verso 100 ; 200 ; 300 ; 400 e 500 ppb di O_3 a 150°C.

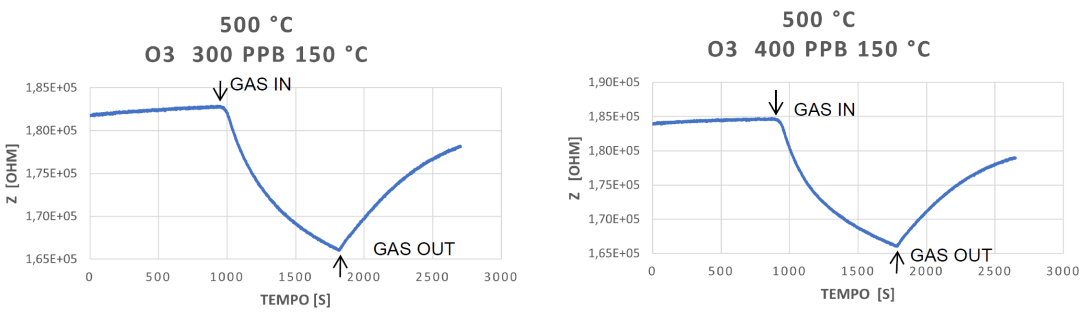


[a]



[b]

Figura 5.10: Risposta del sensore a diverse concentrazioni di O_3; 100 ppb (a); 200 ppb (b).



[a] [b]

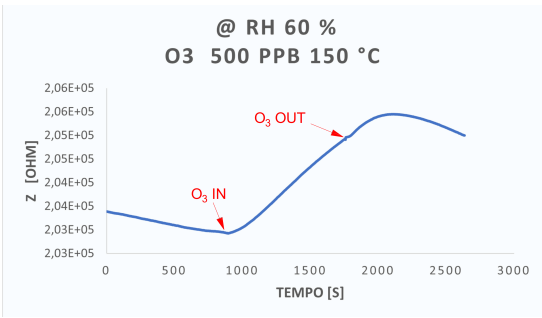
Figura 5.11: Risposta del sensore a diverse concentrazioni di O_3; 300ppb (a); 400ppb (b).

Tabella 5.5: Risposta del film Mn_3O_4 alla temperatura ottimale a diverse concentrazioni di O_3.

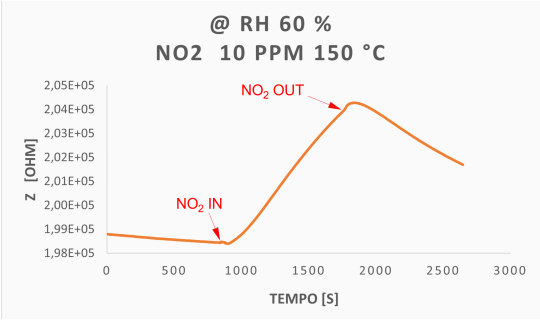
ppb	100	200	300	400	500
R	1,03	1,07	1,10	1,12	1,12

L'effetto dell'umidità sulla sensibilità del sensore è stato studiato (vedi figura 5.12) esponendo il sensore Mn_3O_4 con spessore 8 μm verso 10 ppm NO_2 e 500 ppb O_3 in presenza del 60% RH di umidità relativa a 150°C e con una portata di aria secca e gas target pari a 265 mL/min. Il gas di prova è stato miscelato con aria umidificata per ottenere l'umidità relativa desiderata e spurgato nella camera di rilevamento. La Figura 5.12 sotto rappresenta le caratteristiche di rilevamento di NO_2 e O_3 del sensore Mn_3O_4 in condizioni di umidità. La risposta del sensore in presenza di interferenza è diminuita, ed è una prova della competizione per gli stessi siti di adsorbimento tra diossido di azoto

(ozono) e l'acqua come specie riducente.



[a]



[b]

Figura 5.12: Effetto dell'umidità sulle prestazioni del sensore a 60% RH O_3; 500ppb O_3 (a); 10ppm NO_2(b).

La selettività dei sensori di gas a semiconduttore è di fondamentale importanza. Infatti per studiare l'effetto degli interferenti sulle prestazioni del sensore, sono stati eseguiti diversi test del sensore Mn_3O_4 il quale è stato esposto a vari interferenti comuni come CH_4, NH_3 e CO_2. E' evidente dalla figura 5.13 che il Mn_3O_4 mostra un'eccellente selettività per il rilevamento del NO_2 (2,5ppm) e O_3 (100 ppb) verso i gas che in questo lavoro non hanno esibito nessun riscontro in termine di risposta del sensore, CH_4 (5 ppm) NH_3 (1ppm) e CO_2 (500 ppm).

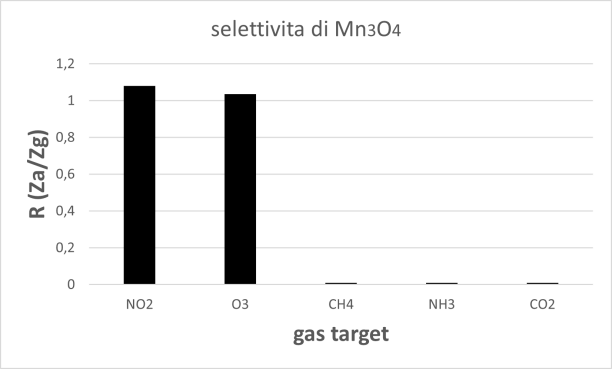


Figura 5.13: Selettività di Mn_3O_4 verso i gas target.

Un'altra caratteristica importante è la valutazione della ripetibilità del sensore Mn_3O_4, esponendo il film a 3 impulsi di 12 ppm di NO_2 e 500 ppb di O_3 a 150° C con una portata di aria secca e gas target di 1000 mL/min, e anche la stabilità a lungo termine. Come illustrato nelle Figure 5.14 e 5.15 il sensore presenta un'ampia ripetibilità tra i diversi impulsi in entrambi i casi, pur avendo un andamento della risposta del sensore che diminuisce leggermente con l'aumentare del numero di cicli di risposta-recupero, ma la diminuzione media della risposta del sensore dopo tre cicli consecutivi è del tutto normale. Infatti la diminuzione della risposta a NO_2 del terzo ciclo R=1,13 rispetto al primo R=1,165 è stata quantificata del 3%, mentre nel caso del O_3 è abbastanza rilevante. La stabilità a lungo termine del sensore di Mn_3O_4 è stata valutata solo verso il gas NO_2 esponendo il film a 25 ppm di NO_2, dopo 6 mesi dalla preparazione. Il risultato della risposta del sensore in condizioni asciutte è esattamente uguale a quella del test precedente, R=1,17 vs R=1,17(dopo 6 mesi) .

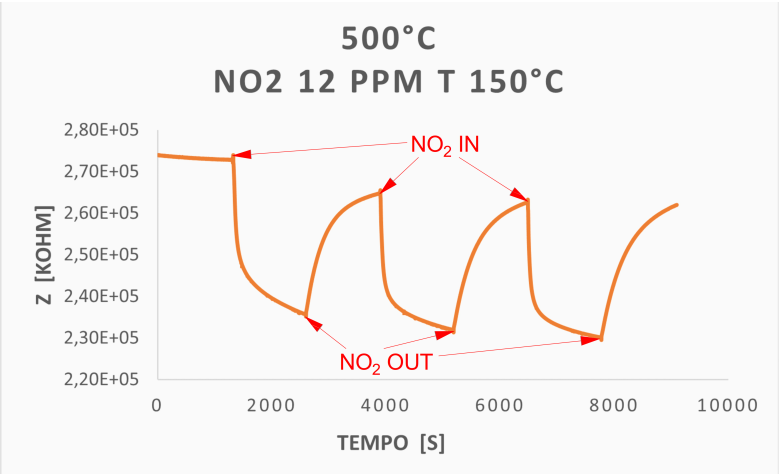


Figura 5.14: Ripetibilità del sensore Mn_3O_4 verso 12 ppm NO_2.

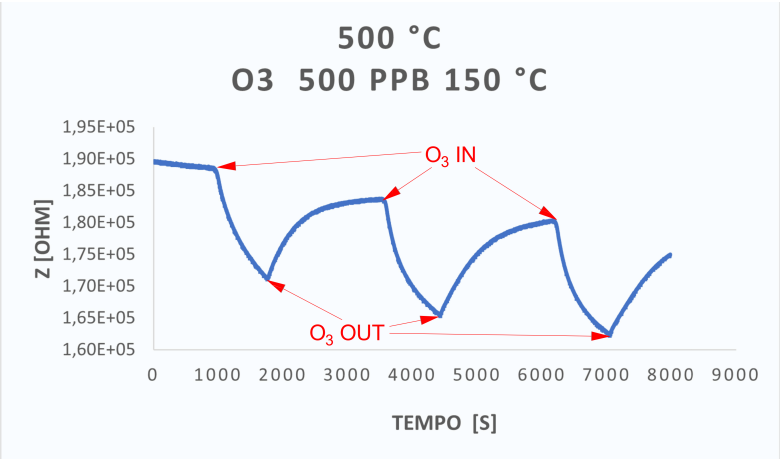


Figura 5.15: ripetibilità del sensore Mn_3O_4 verso 500 ppb O_3.

Tutte queste proprietà che abbiamo appena visto contribuiscono in modo accentuato alle prestazioni del sensore, ma la dimensione dei grani e lo spessore del film sono certamente i parametri principali responsabili delle prestazioni del sensore. Secondo Gardon et al [39], a temperature più basse il profilo di penetrazione del gas è più elevato per i dispositivi

spessi, consentendo un'accessibilità ai grani interni per le molecole di gas. Quindi, l'energia di attivazione è più bassa per i sensori in ossido metallico basati su film spessi a causa del riscaldamento delle molecole di gas al momento della diffusione attraverso l'ossido metallico.
Per questo motivo, i sensori di gas a film spesso mostrano una maggiore risposta a temperature più basse rispetto alla tecnologia a film sottile, in questo lavoro come è stato citato prima, non è stata scelta la temperatura più bassa, riferendoci al ragionamento fatto per la temperatura ottimale in quanto anche se vi è una maggior accessibilità ai pori più interni a temperature basse, il recupero che è un parametro pertinente per questi sensori, è più lento rispetto al caso a temperature più alte.
Detto ciò, abbiamo verificato la risposta del sensore verso alcune concentrazioni di NO_2 e O_3 in funzione dello spessore del film sensibile.

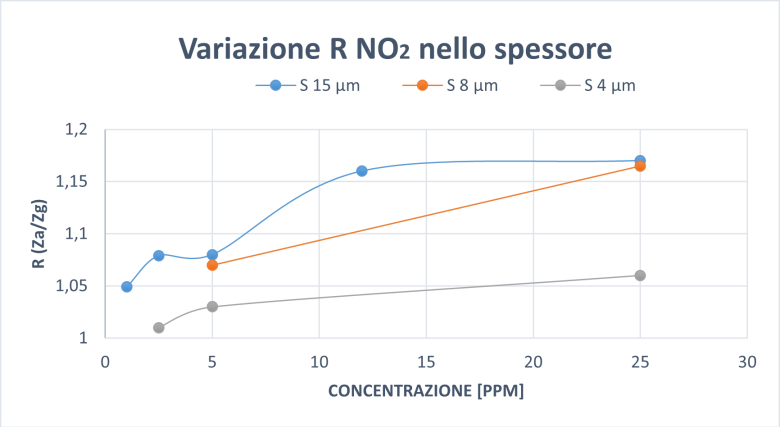


Figura 5.16: Risposta del sensore a diverse concentrazione di NO_2 in funzione dello spessore del film sensibile Mn_3O_4

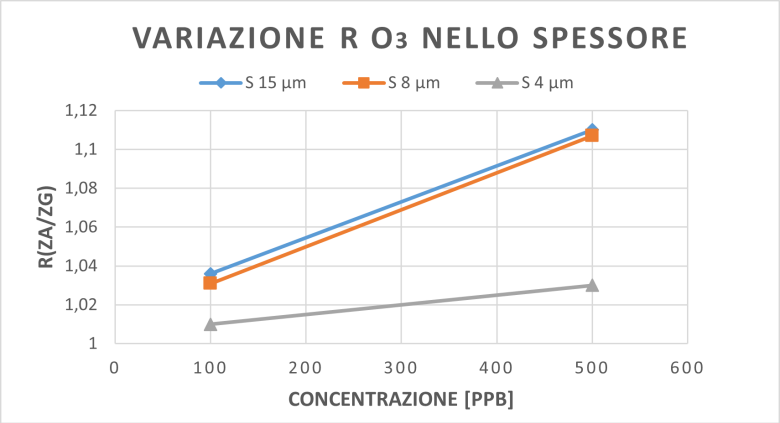


Figura 5.17: Risposta del sensore a diverse concentrazione diO_3 in funzione dello spessore del film sensibile Mn_3O_4

In queste ultime figure 5.16 e 5.17, è chiaro l'andamento della risposta del sensore che aumenta all'aumentare dello spessore nonostante la temperatura sia relativamente alta. Confermando in parte le valutazioni fatte in riferimento alla temperatura ottimale, ma soprattutto la teoria di adsorbimento che si accentua se la superficie specifica disponibile del sensore aumenta. E' abbastanza evidente che uno spessore spesso presenta una grande area disponibile per l'adsorbimento che, si traduce totalmente in una risposta del sensore più alta rispetto a quella del sensore con spessore sottile, sui quali , come è stato citato nel capitolo dei sensori a semiconduttore, l'adsorbimento del gas provoca una variazione della conducibilità /resistenza della superficie appunto esposta al gas. A basse temperature, l'$O^-_{2(ads)}$ viene chemisorbito , mentre al di sopra dei 150 °C, $O^{2-}_{(ads)}$ e O^- vengono chemisorbiti secondo le seguenti reazioni:

$$O_{2(ads)} + e^- \rightarrow O^-_{2(ads)}$$

$$O^-_{2(ads)} + e^- \rightarrow O^{2-}_{(ads)}$$

$$O^-_{2(ads)} + e^- \rightarrow 2O^-$$

Quando il sensore è stato esposto a NO_2 (o altri gas), le molecole di NO_2 reagiscono con le specie adsorbite in superficie $O_{2(ads)}$ e $O^{2-}_{(ads)}$, permettendo agli elettroni intrappolati di tornare nella banda di conduzione.Questo processo restringe lo strato di deplezione degli elettroni del semiconduttore, riduce la densità dei buchi, determinando una diminuizione (aumento se gas ossidante) dell'impedenza.

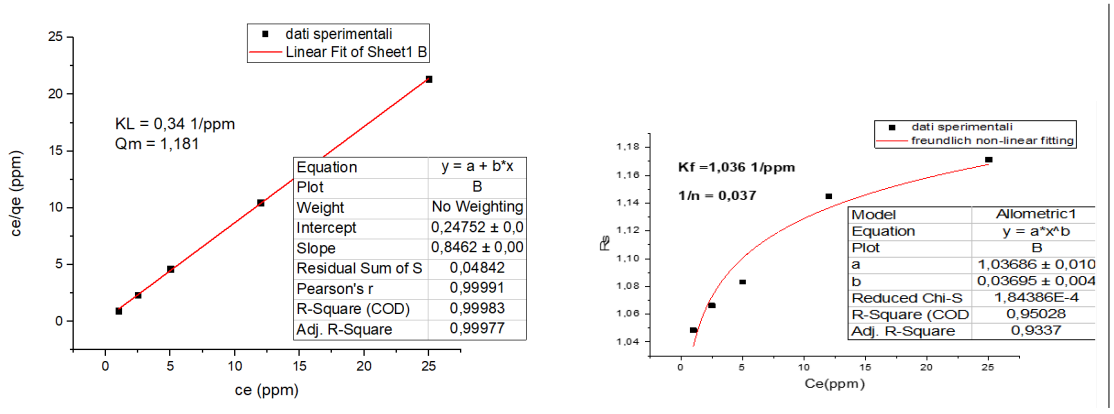
Quando le molecole di NO_2 vengono rimosse, si verifica un riadsorbimento delle specie di ossigeno favorendo un rapido recupero del valore di impedenza iniziale. Infatti, l'adsorbimento di O^- e $O^{2-}_{(ads)}$ sull'ossido di manganese porta alla formazione di strati di accumulo di buchi (HAL hole accumulation layer), e la conduzione avviene principalmente in prossimità della superficie degli HAL. Pertanto, le variazioni della resistenza dei semiconduttori ossidici di tipo p non drogati sono inferiori rispetto a quelle indotte negli strati di deplezione di elettroni degli ossidi di tipo n, ma di solito presentano il vantaggio di funzionare a temperature relativamente basse.

Il film di ossido di manganese mostra attività catalitiche distintive che promuovono la riduzione selettiva del diossido di azoto grazie all'elevata affinità con l'ossigeno e alle sue caratteristiche multivalenti. In ambiente riducente (ad esempio CH_4 e NH_3), la resistenza e l'impedenza del semiconduttore di ossido di tipo p dovrebbero aumentare perché diminuisce la concentrazione dei buchi nello strato sensibile, dovuta all'adsorbimento ionico del gas riducente. Cosa che in questo lavoro non è avvenuta perché il sensore non ha risposto ai gas riducenti. Tuttavia, la variazione della resistenza dei semiconduttori ossidici di tipo p al gas riducente sembra non essere così elevata se si considera il meccanismo di rilevamento del gas e questo potrebbe descrivere la mancanza di risposta del sensore nei confronti dei gas CH_4 e NH_3 e CO_2 nel modello di ossido di manganese nano cristallino presentato. Per questi motivi, il sensore di Mn_3O_4 sintetizzato potrebbe trovare un'applicazione nel monitoraggio di NO_2 nelle strutture abitate. Infatti secondo alcune amministrazione della sicurezza e la salute, una esposizione prolungata a basse concentrazione di diossido di azoto (20 ppm) è estremamente pericolosa per la vita.

Infine, sono state eseguite analisi sui dati sperimentali raccolti di NO_2 nonché di O_3. L'analisi dei dati isotermi è importante per sviluppare equazioni che rappresentano con precisione i risultati e possono essere utilizzati per scopi di progettazione.

Per studiare l'isoterma di adsorbimento, sono stati analizzati i seguenti quattro modelli: Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich .

Da questo lavoro di ricerca per l'adsorbimento di NO_2 , come è visibile nelle tabelle 5.6 , 5.7 e nelle figure 5.18 , 5.19 , 5.20 e 5.21 degli isotermi di adsorbimento, la massima risposta del sensore corrispondente alla copertura del monostrato (Qm), ricavata dal modello dell'isoterma di Langmuir in forma lineare, è stata pari 1,18 per NO_2 e 1,14 per O_3 , K_L (costante dell'isoterma di Langmuir) per NO_2 è di 0,34 [1/ppm], mentre per O_3 era 0,093 [1/ppm].

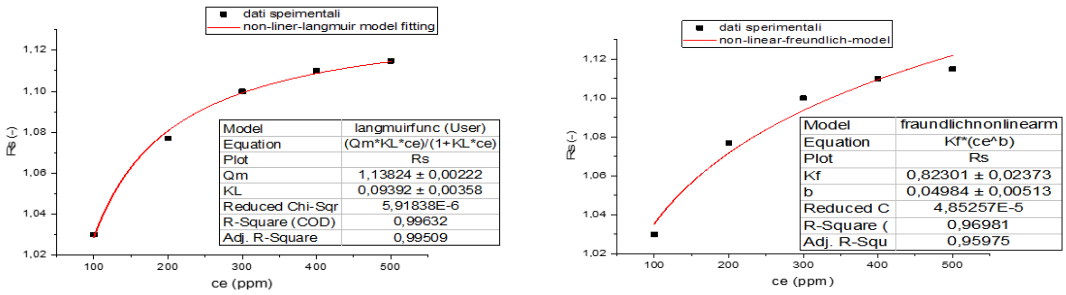


[a] [b]

Figura 5.18: Isoterma di Langmuir lineare [a] e Freundlich [b] non lineare per l'adsorbimento di NO_2.

R_L (fattore di separazione) è di 0,89 per NO_2 e 0,91 per O_3 , che indica che l'equilibrio di adsorbimento è favorevole in entrambi i casi di gas target, il valore R^2 è di 0,949 per NO_2 mentre nel caso dell'ozono è di 0,996 dimostrando che i dati di adsorbimento si adattano bene al

modello di Langmuir. Secondo la definizione IUPAC, la sensibilità del sensore può essere determinata dalla pendenza della linea di interpolazione R=f([NO_2]), che in questo caso corrisponde proprio al K_L .
Utilizzando l'equazione sperimentale di Freundlich utilizzata maggiormente nell'adsorbimento su superfici eterogenee con l'adsorbimento multistrato, e specificamente il modello non lineare, sono stati determinati i parametri K_F e $1/n$ che indicano rispettivamente costante di Freundlich e l'intensità di adsorbimento.
Quest'ultimi (K_F e $1/n$) rispettivamente erano uguale a 1,037 e 0,037 con un coefficiente di correlazione R^2 pari a 0,95 nel caso di NO_2, mentre per O_3 erano pari a 0,82 e 0,050 e un R^2 pari a 0,969. Sebbene i modelli

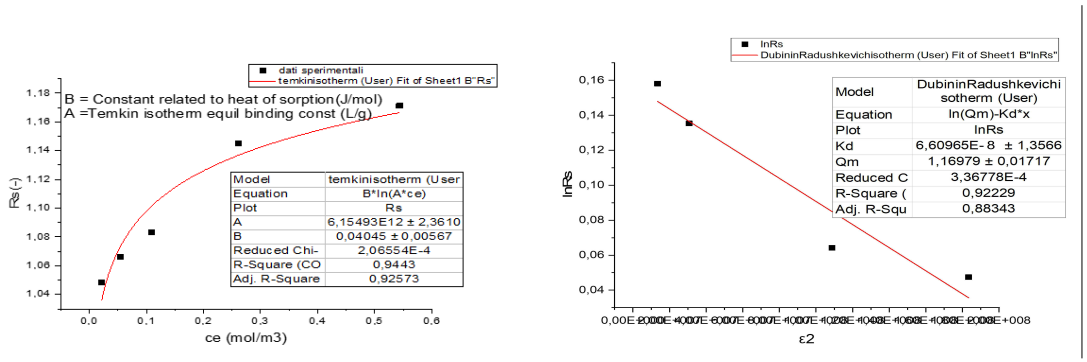


[a] [b]

Figura 5.19: Isoterma di Langmuir [a] e Freundlich [b] non lineari per l'adsorbimento di O_3.

di isoterma di Langmuir e Freundlich siano ampiamente utilizzati, non forniscono informazioni sul meccanismo di adsorbimento. A questo scopo, i dati di equilibrio sono stati testati con i modelli delle isoterme di Dubinin-Radushkeviche e Temkin. Questi modelli prevedono la natura

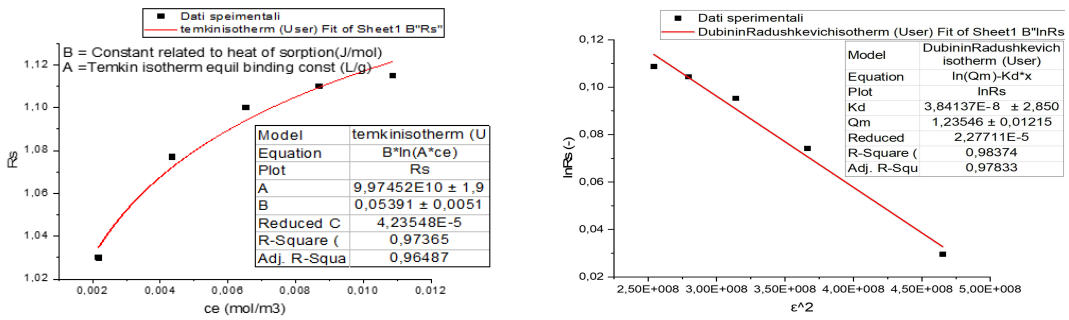
dell'adsorbimento dell'adsorbato sull'adsorbente. Utilizzando il modello D-R lineare sono stati determinati i parametri che carratterizzano quest'ultimo. Pricisamente, per il gas NO_2 la massima risposta del



[a] [b]

Figura 5.20: Isoterma di Temkin [a] e D-R [b] per l'adsorbimento di NO_2.

sensore ottenibile Q_m era 1,169 con K_D pari a 6,60E^{-8} $[mol^2/J^2]$ e un valore dell'energia libera media di adsorbimento E pari a 2,75 [kJ/mol], il valore di R^2 è di 0,92. Mentre nel caso di O_3 , quest'ultimi parametri erano rispettivamente 1,12; 3,84E^{-8} $[mol^2/J^2]$; 3,608 $[kJ/mol]$, e un valore di R^2 pari a 0,98. In entrambi i casi, il valore dell'energia libera media indica che il meccanismo di adsorbimento è dovuto alle forze debole (adsorbimento fisico).



[a] [b]

Figura 5.21: Isoterma di Temkin [a] e D-R [b] per l'adsorbimento di O_3.

Per il modello di Temkin è stata utilizzata la sua forma non lineare, determinando la costante B relativa al calore di adsorbimento. Per il gas NO_2 B era uguale a 0,040 [J/mol] e R^2 pari a 0,94. Per O_3 B era pari a 0,053 e un R^2 uguale a 0,97. Anche in questo caso le costante ottenute indicano la natura dell'adsorbimento fisco che si instaura tra gas target e film sensibile di Mn_3O_4.

Tabella 5.6: Parametri delle isoterme di adsorbimento di NO_2

Gas target	**ISOTERMA DI LANGMUIR**				**ISOTERMA DI FREUNDLICH**			
	Qm	K_L [1/ppm]	R_L	R^2	$1/n$	n	K_f[1/ppm]	R^2
NO_2	1,181	0.34	0.89	0.949	0.037	27.02	1.037	0.95
	ISOTERMA DI TEMKIN				**ISOTERMA DUBININ – RADUSHKEVICH**			
	B[j/mol]		R^2		Qm	$K_D mol^2/j^2$	$E_D KJ/mol$	R^2
	0.040		0.994		1.169	$6{,}60E^{-8}$	2.75	0.92

Tabella 5.7: Parametri delle isoterme di adsorbimento di O_3

Gas target	**ISOTERMA DI LANGMUIR**				**ISOTERMA DI FREUNDLICH**			
	Qm	K_L [1/ppm]	R_L	R^2	$1/n$	n	K_f[1/ppm]	R^2
O_3	1,138	0.093	0.91	0.996	0.050	20	0.82	0.969
	ISOTERMA DI TEMKIN				**ISOTERMA DUBININ – RADUSHKEVICH**			
	B[j/mol]		R^2		Qm	$K_D mol^2/j^2$	$E_D KJ/mol$	R^2
	0.053		0.974		1.12	$3{,}84E^{-8}$	3.6	0.98

Capitolo 6

Conclusioni

In questo lavoro, l'ossido di manganese Mn_3O_4 nano-cristallino è stato sintetizzato mediante sintesi per combustione in soluzione SCS e utilizzato come materiale per il rilevamento del diossido di azoto e dell'ozono in aria secca e in presenza di umidità. I sensori sono stati serigrafati su substrati di α-allumina con elettrodi interdigitati di platino e cotti a 500 °C, 550°C e 600 °C per 1 h in aria. I migliori risultati sono stati ottenuti a 150 °C, con R (Z_g/Z_0) pari a 1,17 con 25 ppm di esposizione a NO_2 e 1,11 con 500 ppb di esposizione a O_3 , inoltre il il limite di rilevamento (LOD limit of detection) era 1 ppm per NO_2 e 100 ppb per O_3 .

La caratterizzazione della polvere e del film sensibile mediante FE-SEM e granulometria rivelano una buona superficie porosa e una polvere fine abbastanza uniforme visto il coefficiente di uniformità della polvere; è da sottolineare che, per problemi tempistici la spettroscopia fotoelettrica a raggi X (XPS) non è stata effettuata, e che in futuro abbiamo

programmato e provveduto alla caratterizzazione della polvere e del film mediante quest'ultima.

I tempi di risposta τ_{ads} e di recupero τ_{des} sono stati ragionevolmente rapidi per NO_2 (nell'ordine di alcuni minuti) e abbastanza lenti per O_3. I film di ossido di manganese mostrano una notevole selettività per NO_2 rispetto a CH_4, umidità, O_3, CO_2 e NH_3. La sensibilità calcolata è pari a 0,34 ppm^{-1} nel caso di NO_2 e 0,093 ppm^{-1} per O_3.

le indagini sull'equilibrio di adsorbimento hanno determinato i parametri fisico-chimici studiando i quattro modelli di isoterma di adsorbimento Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubunin-Radushkevich; tra le quali il modello di adsorbimento di Langmuir per O_3 è risultato avere il valore di regressione più alto, mentre per NO_2 il miglior risultato è stato con il modello di Freundlich. Per quanto riguarda i modelli che indicano la natura dell'adsorbimento, i migliori risultati sono stati raggiunti con entrambi i modelli Temkin e D-R e per entrambi i gas target. Si può concludere che, questi risultati sono estremamente incoraggianti visto che i sensori a base di Mn_3O_4 di tipo p sono stati poco studiati e supportano l'utilizzo di esso come materiale sensibile e selettivo in grado di rilevare concentrazioni a livello di 1 ppm di NO_2 e 0,1 ppm per O_3. Queste proprietà del sensore proposto sono le più adatte per le sue applicazioni nel monitoraggio ambientale nonché per gli impianti per l'industria di processo.

Bibliografia

[1] G. Korotcenkov. «Gas response control through structural and chemical modification of metal oxides: State of the art and approaches, G. Korotcenkov, Sens. Actuators B 107(1) (2005) 209-232.» In: *Sensors and Actuators B Chemical* 107 (gen. 2005), pp. 209–232 (cit. a p. 1).

[2] Joseph Watson Kousuke Ihokura. *The Stannic Oxide Gas Sensor*. CRC Press, 1994 (cit. a p. 1).

[3] G. Sberveglieri, C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, M. Ferroni, M. Pardo, A. Ponzoni e A. Vomiero. «Semiconducting tin oxide nanowires and thin films for Chemical Warfare Agents detection». In: *Thin Solid Films* 517.22 (2009). Proceedings of VI International Workshop on Semiconductor Gas Sensors - SGS 2008, pp. 6156–6160. ISSN: 0040-6090. DOI: `https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.004`. URL: `https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609009007330` (cit. a p. 2).

[4] Stefania Specchia, Camilla Galletti e Vito Specchia. «Solution Combustion Synthesis as Intriguing Technique to Quickly Produce Performing Catalysts for Specific Applications». In: *Studies in surface science and catalysis* 175 (lug. 2010), pp. 59–67. DOI: `10.1016/S0167-2991(10)75008-4` (cit. a p. 3).

[5] Stefania Specchia, Camilla Galletti e Vito Specchia. «Solution Combustion Synthesis as intriguing technique to quickly produce performing catalysts for specific applications». In: *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*. A cura di E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P.A. Jacobs, J.A. Martens

e P. Ruiz. Vol. 175. Studies in Surface Science and Catalysis. Elsevier, 2010, pp. 59–67. DOI: https://doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75008-4. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299110750084 (cit. a p. 3).

[6] Francesca Deganello e Avesh Kumar Tyagi. «Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials». In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 64.2 (2018), pp. 23–61. ISSN: 0960-8974. DOI: https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960897418300020 (cit. a p. 4).

[7] Fernando Sarce, Matthew Hall, Robert Mokaya e Wantana Sangchoom. «A hygrothermal modelling approach to water vapour sorption isotherm design for mesoporous humidity buffers». In: *Microporous and Mesoporous Materials* 211 (mar. 2015), pp. 113–123. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.03.001 (cit. a p. 8).

[8] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander Neimark, James Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol e Kenneth Sing. «Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)». In: *Pure and Applied Chemistry* 87 (gen. 2015). DOI: 10.1515/pac-2014-1117 (cit. a p. 9).

[9] Ayawei Nimibofa, Augustus Ebelegi e Wankasi Donbebe. «Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms». In: *Hindawi Journal of Chemistry* Volume 2017, (set. 2017), 11 pages. DOI: 10.1155/2017/3039817 (cit. alle pp. 11, 18).

[10] Irving Langmuir. «THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS.» In: *Journal of the American Chemical Society* 38.11 (nov. 1916), pp. 2221–2295. ISSN: 0002-7863. DOI: 10.1021/ja02268a002. URL: https://doi.org/10.1021/ja02268a002 (cit. a p. 11).

[11] Hans Swenson e Nicholas P. Stadie. «Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review». In: *Langmuir* 35.16 (apr. 2019), pp. 5409–5426. ISSN: 0743-7463. DOI: 10.1021/acs.langmuir.9b00154. URL: https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00154 (cit. alle pp. 12, 13).

[12] Thomas William Weber e R. K. Chakravorti. «Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers». In: *Aiche Journal* 20 (1974), pp. 228–238 (cit. a p. 15).

[13] Qiang Jin, Limin Huang, Aimin Li e Ai-dang Shan. «Quantification of the limitation of Langmuir model used in adsorption research on sediments via site energy heterogeneity.» In: *Chemosphere* 185 (2017), pp. 518–528 (cit. a p. 16).

[14] Nick D. Hutson e Ralph T. Yang. «Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) adsorption isotherm equation». In: *Adsorption* 3 (1997), pp. 189–195 (cit. a p. 19).

[15] M. M. Dubinin. «The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces.» In: *Chemical Reviews* 60 (1960), pp. 235–241 (cit. a p. 20).

[16] Uwe Israel e Ubong Eduok. «Biosorption of zinc from aqueous solution using coconut (Cocos nucifera L) coir dust». In: *Archives of Applied Science Research* 4 (2012), pp. 809–819 (cit. a p. 20).

[17] Ahmet Gunay, Ertan Arslankaya e Ismail Tosun. «Lead Removal from Aqueous Solution by Natural and Pretreated Clinoptilolite: Adsorption Equilibrium and Kinetics». In: *Journal of hazardous materials* 146 (lug. 2007), pp. 362–71. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.12.034 (cit. a p. 20).

[18] Antonio R. Cestari, Eunice F.S. Vieira, Gláucia S. Vieira e Luis E. Almeida. «Aggregation and adsorption of reactive dyes in the presence of an anionic surfactant on mesoporous aminopropyl silica». In: *Journal of Colloid and Interface Science* 309.2 (2007). Elkin 06, International Electrokinetics Conference, June 25-29, Nancy, France, pp. 402–411. ISSN: 0021-9797. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.11.049. URL: https://www.sc

iencedirect.com/science/article/pii/S0021979706011155 (cit. a p. 21).

[19] John P. Hobson. «Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure». In: *The Journal of Physical Chemistry* 73.8 (ago. 1969), pp. 2720–2727. ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j100842a045. URL: https://doi.org/10.1021/j100842a045 (cit. a p. 21).

[20] Hossein Shahbeig, Nafiseh Bagheri, Sohrab Ali Ghorbanian, Ahmad Hallajisani e Sara Pourkarimi. «A new adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon». In: 2013 (cit. a p. 22).

[21] Chaim Aharoni e Moshe Ungarish. «Kinetics of activated chemisorption. Part 2.—Theoretical models». In: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 73 (0 1977), pp. 456–464. DOI: 10.1039/F19777300456. URL: http://dx.doi.org/10.1039/F19777300456 (cit. a p. 22).

[22] 1 Mylsamy. «Cocoa Shell as Adsorbent for the Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution : Kinetic and Equilibrium Study». In: 2011 (cit. a p. 22).

[23] Odile Ferrandon, H. Bouabane e Michel Mazet. «Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif». In: *Journal of Water Science* 8 (1995), pp. 183–200 (cit. a p. 24).

[24] Young-Moo Jo, Tae-Hyung Kim, Chul-Soon Lee, Kyeorei Lim, Chan Woong Na, Faissal Abdel-Hady, Abdulaziz A. Wazzan e Jong-Heun Lee. «Metal-Organic Framework-Derived Hollow Hierarchical Co3O4 Nanocages with Tunable Size and Morphology: Ultrasensitive and Highly Selective Detection of Methylbenzenes.» In: *ACS applied materials and interfaces* 10 10 (2018), pp. 8860–8868 (cit. a p. 26).

[25] Z.P. Tshabalala, D.E. Motaung, G.H. Mhlongo e O.M. Ntwaeaborwa. «Facile synthesis of improved room temperature gas sensing properties of TiO2 nanostructures: Effect of acid treatment». In:

Sensors and Actuators B: Chemical 224 (2016), pp. 841–856. ISSN: 0925-4005. DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.079. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400515305451 (cit. a p. 26).

[26] Michael Hübner, Cristian Eugen Simion, A. Tomescu-Stănoiu, Suman Pokhrel, Nicolae Bârsan e Udo Weimar. «Influence of humidity on CO sensing with p-type CuO thick film gas sensors». In: *Sensors and Actuators B-chemical* 153 (2011), pp. 347–353 (cit. a p. 26).

[27] Hyo-Joong Kim e Jong-Heun Lee. «Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview». In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 192 (2014), pp. 607–627. ISSN: 0925-4005. DOI: https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.11.005. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513013476 (cit. a p. 27).

[28] Gayan W. C. Kumarage e Elisabetta Comini. «Low-Dimensional Nanostructures Based on Cobalt Oxide (Co3O4) in Chemical-Gas Sensing». In: *Chemosensors* 9.8 (2021). ISSN: 2227-9040. DOI: 10.3390/chemosensors9080197. URL: https://www.mdpi.com/2227-9040/9/8/197 (cit. a p. 29).

[29] Zhen Ma e Sheng Dai. «Design of Novel Structured Gold Nanocatalysts». In: *ACS Catalysis* 1 (giu. 2011), pp. 805–818. DOI: 10.1021/cs200100w (cit. a p. 42).

[30] C.N.R. Rao. «Chemical synthesis of solid inorganic materials». In: *Materials Science and Engineering: B* 18.1 (1993), pp. 1–21. ISSN: 0921-5107. DOI: https://doi.org/10.1016/0921-5107(93)90109-Z. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092151079390109Z (cit. a p. 42).

[31] J.J. Kingsley e K.C. Patil. «A novel combustion process forf the synthesis of fine particle alpha-alumina and related oxide materials». In: *Materials Letters* 6.11 (1988), pp. 427–432. ISSN: 0167-577X. DOI: https://doi.org/10.1016/0167-577X(88)90045-6. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167577X88900456 (cit. a p. 43).

[32] Hayk H. Nersisyan, Jong Hyeon Lee, Jin-Rui Ding, Kyo-Seon Kim, Khachatur V. Manukyan e Alexander S. Mukasyan. «Combustion synthesis of zero-, one-, two- and three-dimensional nanostructures: Current trends and future perspectives». In: *Progress in Energy and Combustion Science* 63 (2017), pp. 79–118. ISSN: 0360-1285. DOI: https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.002. URL: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036012851730014X (cit. a p. 43).

[33] Galina Xanthopoulou e George Vekinis. «Investigation of catalytic oxidation of carbon monoxide over a Cu–Cr-oxide catalyst made by self-propagating high-temperature synthesis». In: *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (ott. 1998), pp. 37–44. DOI: 10.1016/S0926-3373(98)00056-3 (cit. a p. 45).

[34] Giuliana Ercolino, Pawel Stelmachowski e Stefania Specchia. «Catalytic Performance of Pd/Co3O4 on SiC and ZrO2 Open Cell Foams for the Process Intensification of Methane Combustion in Lean Conditions». In: *Industrial and Engineering Chemistry Research* 56 (mag. 2017). DOI: 10.1021/acs.iecr.7b01087 (cit. a p. 46).

[35] Francesca Deganello, G. Marcì e G. Deganello. «Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach». In: *Journal of the European Ceramic Society* 29 (feb. 2009), pp. 439–450. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.012 (cit. a p. 46).

[36] Stefania Specchia, Elisabetta Finocchio, Guido Busca e Vito Specchia. «Combustion Synthesis». In: vol. 2. Lug. 2010, pp. 439–472. ISBN: 978-3-527-32449-1. DOI: 10.1002/9783527628148.hoc088 (cit. a p. 47).

[37] Alexey Tomchenko. «Printed Chemical Sensors: from Screen-Printing to Microprinting». In: gen. 2006, pp. 279–290 (cit. a p. 51).

[38] Stefania Specchia, Elisabetta Finocchio, Guido Busca e Vito Specchia. «Combustion Synthesis». In: vol. 2. Lug. 2010, pp. 439–472. ISBN: 978-3-527-32449-1. DOI: 10.1002/9783527628148.hoc088 (cit. a p. 58).

[39] Marc Gardon e Jose Maria Guilemany. «A review on fabrication, sensing mechanisms and performance of metal oxide gas sensors». In: *Journal of Materials Science Materials in Electronics* 24 (mag. 2013), pp. 1410–1421. DOI: 10.1007/s10854-012-0974-4 (cit. a p. 70).