



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale (*ordinamento ex
D.M. 270/2004*)
in Scienze e Tecnologie dei Bio e
Nanomateriali

Tesi di Laurea

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Sintesi e caratterizzazione di
nanoparticelle idrofiliche di
solfori metallici del tipo Cu_{2-x}S

Relatore

Prof. Patrizia Canton

Laureando

Marco Cavallini

Matricola 820726

Anno Accademico

2015 / 2016

Abstract

In questo lavoro di tesi è stato sviluppato un nuovo tipo di sintesi acquosa per la sintesi di nanoparticelle di quantum-dots semiconduttori del sistema Cu_{2-x}S .

Per ottimizzare questa sintesi si andranno a modificare vari parametri. Questi parametri sono: il rapporto stechiometrico dello zolfo, la quantità di $\text{HN}-\text{PEG}-\text{NH}_2$ utilizzato, il volume di H_2O in cui la sintesi è stata condotta, il tipo di glicole utilizzato, il valore di pH e la temperatura di sintesi.

Il PEG diammino è stato aggiunto per migliorare la stabilità in soluzione delle nanoparticelle. Il tipo di glicole viene modificato per studiarne il ruolo nella sintesi. Il pH viene fatto variare per studiare come varia la sintesi, e in secondo luogo come influenza la capacità del PEG diammino di funzionalizzare la superficie. La temperatura viene modificata per studiare come l'effetto della temperatura influenza la sintesi delle nanoparticelle.

Per analizzare se le variazioni applicate migliorano o meno la sintesi le nanoparticelle vengono analizzate con diverse tecniche. Per la caratterizzazione ottica viene utilizzato l'assorbimento UV-vis. Per la caratterizzazione strutturale la diffrazione da polveri. Per la caratterizzazione morfologica il SEM. Inoltre è stato condotto uno studio su una corsa su gel di agarosio per studiare la carica superficiale delle nanoparticelle. Per determinare il band gap delle nanoparticelle viene utilizzato il Tauc Plot.

Indice

1	Introduzione	5
	chapter.1	
	1.1 Sistema Cu_{2-x}S	5
	section.1.1	
	1.2 Quantum Dots	6
	section.1.2	
	1.3 Plasmon di risonanza superficiale Localizzato(LSPR)	7
	section.1.3	
2	Preparazione dei campioni e metodologie sperimentali	9
	chapter.2	
	2.1 Preparativa dei Campioni	9
	section.2.1	
	2.2 Caratterizzazioni	9
	section.2.2	
	2.2.1 Spettroscopia UV-vis	10
	subsection.2.2.1	
	2.2.2 Diffrazione da polveri XRD	11
	subsection.2.2.2	
	2.2.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM)	13
	subsection.2.2.3	
	2.2.4 Elettroforesi su gel di agarosio	14
	subsection.2.2.4	
	2.3 Scopo della Tesi	15
	section.2.3	
3	Parte sperimentale	17
	chapter.3	
	3.1 Variazione di [S]	17
	section.3.1	
	3.1.1 Caratterizzazione Ottica	17
	subsection.3.1.1	
	3.2 Variazione di $[\text{HN-PEG-NH}_2]$	18
	section.3.2	
	3.2.1 Caratterizzazione Ottica	18
	subsection.3.2.1	
	3.3 Variazione di $[\text{H}_2\text{O}]$	20
	section.3.3	
	3.3.1 Caratterizzazione Ottica	20
	subsection.3.3.1	
	3.4 Variazione del Glicole	20
	section.3.4	
	3.4.1 Caratterizzazione Ottica	21
	subsection.3.4.1	
	3.5 Variazione di pH	21
	section.3.5	
	3.5.1 Caratterizzazione Strutturale	23
	subsection.3.5.1	
	3.5.2 Caratterizzazione Ottica	25

subsection.3.5.2	
3.5.3 Caratterizzazione Morfologica	26
subsection.3.5.3	
3.6 Variazione di Temperatura	28
section.3.6	
3.6.1 Caratterizzazione Strutturale	28
subsection.3.6.1	
3.6.2 Caratterizzazione Ottica	28
subsection.3.6.2	
3.6.3 Caratterizzazione Morfologica	29
subsection.3.6.3	
3.7 Tauc plot	30
section.3.7	
3.8 Studio della carica	32
section.3.8	
4 Risultati e Discussioni	35
chapter.4	
4.1 Variazione di [S]	35
section.4.1	
4.2 Variazione di $[_2\text{HN}-\text{PEG}-\text{NH}_2]$	35
section.4.2	
4.3 Variazione di $[\text{H}_2\text{O}]$	35
section.4.3	
4.4 Variazione di Glicole	35
section.4.4	
4.5 Variazione di pH	36
section.4.5	
4.6 Variazione di Temperature	36
section.4.6	
4.7 Studio della carica	36
section.4.7	
5 Conclusioni	37
chapter.5	
5.1 Sviluppi futuri	37
section.5.1	

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Sistema Cu_{2-x}S

Zolfo e rame in natura sono combinati tra loro in composti a diversa stechiometria. Questi sistemi vanno da quelli ricchi di rame Cu_2S a quelli ricchi di zolfo $\text{Cu}_{1,00}\text{S}$.

Le specie con diversi rapporti stechiometrici corrispondono a differenti minerali presenti in natura. La seguente lista è formata dalle specie più comuni:

- Cu_2S la Chalcocite è un minerale naturale. Appartiene alla fase monoclina a temperatura ambiente e cambia fase in esagonale a 104°C .
- $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$ la Djurleite è un minerale naturale. E' di fase monoclina a temperatura ambiente.
- $\text{Cu}_{1,80}\text{S}$ la Digenite è un minerale naturale. E' di fase trigonale.
- $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ l'Anilite è un minerale naturale. E' di fase ortorombica.
- $\text{Cu}_{1,60}\text{S}$ la Geerite è un minerale naturale. E' della fase trigonale.
- $\text{Cu}_{1,40}\text{S}$ la Spionkopite è un minerale naturale. E' della fase trigonale.
- $\text{Cu}_{1,12}\text{S}$ la Yarrowite è un minerale naturale. E' della fase trigonale.
- $\text{Cu}_{1,00}\text{S}$ la Covelite è un minerale naturale. E' della fase esagonale

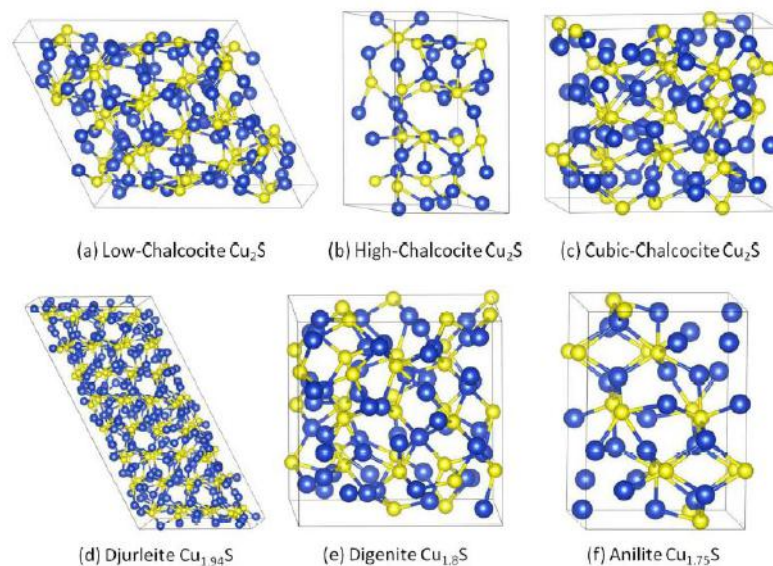


Figura 1.1: Strutture cristallografiche di (a) bassa calcocite (monoclinina), (b) alta calcocite (esagonale), (c) calcocite cubica (cubico), (d) djurleite, (e) digenite, e (f) anilite. [?]

Ogni fase è caratterizzata da un diverso livello di impaccamento dello zolfo all'interno del reticolo. Le differenze nell'impaccamento cambiano le proprietà sia chimiche che fisiche del materiale. Il cambiamento di fase può avvenire anche mediante la temperatura, è stato osservato, per esempio, che la calcocite Cu_2S esibisce una fase monoclinica (bassa calcocite) al di sotto di 104°C , che cambia in fase esagonale (detta alta calcocite) tra i 104 e 436°C e si trasforma in fase cubica (detta calcocite cubica) al di sopra dei 436°C . [?] Un esempio di queste strutture cristalline è mostrato in figura Fig.??

Il rame solfuro è un importante semiconduttore di tipo p. In natura è versatile, ha una bassa tossicità ed è facilmente disponibile. La grande variabilità delle proprietà elettroniche ed ottiche permette future applicazioni in diversi campi che vanno dall'optoelettronica, fotocatalisi, celle solari, sensoristica, come elettrodi e nel campo biomedicale.

La sintesi chimica del sistema di rame e zolfo può essere fatta con diversi metodi, questi possono essere: sintesi idrotermale, solvotermica, con iniezione a caldo, irradiazione con microonde, termolisi o elettrodeposizione. Questi diversi metodi permettono di controllare la morfologia, la dimensione e la stechiometria del composto finale. Per quanto riguarda la morfologia questa può variare tra: nanotubi, nanodischi, nanofili, nano barre, superstrutture a forma di fiore. Le dimensioni sono fortemente influenzate dal metodo di preparazione utilizzato, in genere sono attorno ai 2nm per le nanoparticelle ma possono anche arrivare ad alcuni micrometri di lunghezza per i nanofili. [?]

1.2 Quantum Dots

I quantum dots (QDs) sono una classe di particelle di dimensione nanometriche, le cui applicazioni variano tra diversi campi. Questa varietà è possibile grazie alla possibilità di controllare finemente le proprietà dei QDs, che vanno da quelle elettroniche a quelle ottiche.

Queste proprietà sono dovute al confinamento quantico. Questo è paragonabile al caso di una particella in una scatola dove il confinamento è dovuto alle dimensioni nanometriche delle particella. In questo modo gli elettroni sono confinati all'interno della superficie della nanoparticella. Questa caratteristica permette ai QDs di avere delle proprietà diverse rispetto ai corrispettivi materiali bulk.

Quindi le proprietà dei QDs sono dovute alle dimensioni e alla forma delle nanoparticelle. Le caratteristiche di queste nanoparticelle si quantificano mediante la grandezza del band gap.

Il band gap è la quantità di energia che separa la banda di conduzione e la banda di valenza. Dove la banda di valenza è la banda elettronica occupata a più alta energia dagli elettroni. Mentre la banda di conduzione è la banda di energia più bassa libera dagli elettroni.

La distanza tra queste bande è la discriminante per descrivere le proprietà di conduzione nei materiali. Nei metalli le 2 bande si sovrappongono, grazie a questo gli elettroni sono liberi di migrare da una banda all'altra. Questo permette di classificare i metalli come un materiale conduttore. Se la distanza tra le 2 bande è elevata essa non permette agli elettroni di migrare, rendendo il materiale isolante come ad esempio la gomma. Se la distanza tra le 2 bande non è troppo elevata basta una piccola eccitazione per far migrare gli elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione, i materiali che godono di questa proprietà sono detti semiconduttori. La struttura a bande così descritta è mostrata nello schema seguente fig.??

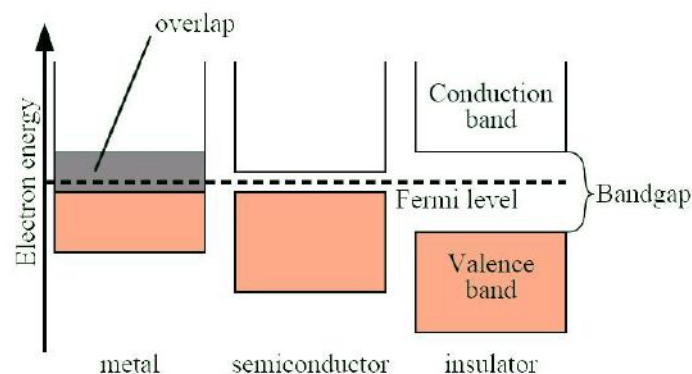


Figura 1.2: Schema delle differenze tra bande nei metalli, semiconduttori e isolanti.

Il livello di energia detto Energia di Fermi presente nella Fig.?? identifica il più alto livello di energia occupato da particelle a $T=0\text{ K}$ quindi allo zero assoluto.

Esistono diversi tipi di semiconduttori. Ma la maniera più semplice per differenziarli è in diretti e indiretti. Questa differenza si basa sul fatto che i limiti dei livelli energetici delle bande non sono lineari ma sono rappresentati da delle curve. Se il massimo della banda di valenza ed il minimo della banda di conduzione sono allineati il processo di ricombinazione dell'elettrone eccitato produrrà un fotone con una certa energia. Mentre se il minimo della banda di conduzione è sfalsato rispetto al massimo della banda di valenza, il processo di ricombinazione sarà più lento producendo un fotone ad una energia inferiore. Questo concetto è espresso schematicamente nella figura Fig.??

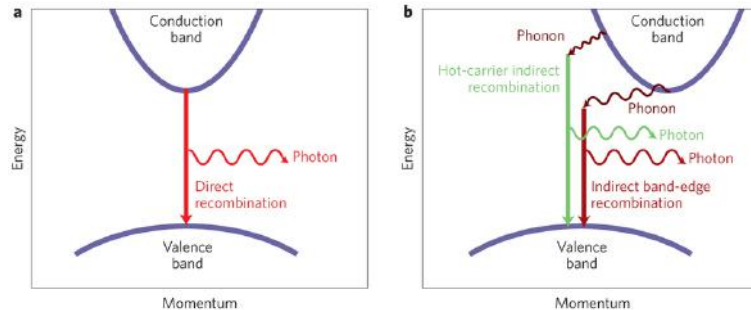


Figura 1.3: Riproduzione delle differenti posizioni delle bande in semiconduttori a) diretti e b) indiretti .[?]

Come detto in precedenza il solfuro rameico è un semiconduttore. Il tipo di semiconduttore, diretto o indiretto, è determinato dall'entità della deficienza di rame. Cu_2S è un semiconduttore di tipo indiretto mentre con l'aumento della deficienza di rame diventa indiretto [?].

1.3 Plasmoni di risonanza superficiale Localizzato(LSPR)

Quando delle particelle metalliche, con dimensioni paragonabili alla radiazione incidente, interagiscono con la luce il campo oscillante della radiazione incidente eccita i portatori di carica del materiale facendoli oscillare, con un moto coerente rispetto alla radiazione incidente

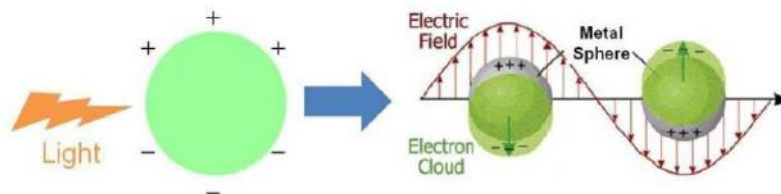


Figura 1.4: Schema su come agisce LSPR.

I portatori di carica vengono traslati rispetto al nucleo producendo una forza di richiamo, che porta alla formazione di una carica netta sulla superficie, come viene mostrato schematicamente nella Fig.?? . Ad una certa dimensione, legata al diametro della nanoparticella, si rileva un pronunciato assorbimento. Questo fenomeno di risonanza viene comunemente chiamato Plasmoni di risonanza superficiale Localizzato(LSPR). Questo viene rilevato grazie ad un elevato picco di assorbimento nello spettro della nanoparticella. Per nanoparticelle di dimensione compresa tra una decina e un centinaio di nm come oro e argento il picco del plasmoni di risonanza cade nel visibile.[?]

La posizione del picco del LSPR è legato alle dimensioni delle nanoparticelle. Infatti uno dei parametri che regolano la posizione del picco è la dimensione delle nanoparticelle, oltre alla geometria e alle specie atomiche. Inoltre il picco è controllato dalla densità degli elettroni liberi del materiale, modulati dalla costante dielettrica del mezzo.

La maggior parte dei metalli plasmonici, come oro argento e rame hanno una densità di elettroni liberi di $10^{22} - 10^{23} \text{cm}^{-3}$ che corrisponde ad un picco di LSPR nel visibile. Tuttavia il plasmoni non si manifesta solo nei metalli ma è presente anche negli ossidi metallici come nei semiconduttori poichè abbiamo un apprezzabile densità di portatori di carica liberi.[?]

In linea di principio ci si aspetta che nei semiconduttori nanostrutturati ci sia una variabilità nella dimensione e forma del picco di LSPR come nei metalli. Il vantaggio di usare i semiconduttori nella nanoplasmonica è che la densità di portatori di carica liberi può essere modificata mediante drogaggio, cambio di temperatura,

transizione di fase. Questo permette non solo di ingegnerizzare il plasmone, ma da la possibilità anche di controllarlo attivamente decidendo quando spegnerlo o no. Mentre nelle nanoparticelle metalliche la risposta viene ingegnerizzata attraverso i parametri nanostrutturali, come forma, dimensione, il tipo di metallo ma questi, una volta sintetizzata la nanoparticella, sono bloccati e non possono essere modificati dinamicamente.

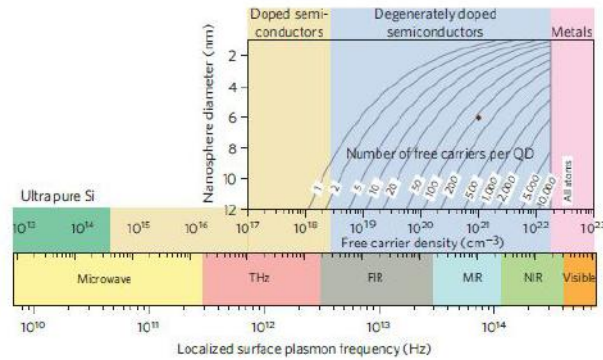


Figura 1.5: Dipendenza del Plasmone di risonanza localizzato (LSPR) rispetto alla densità dei portatori di carica e loro drogaggi[?].

Nella Fig.?? viene mostrata la dipendenza del plasmone rispetto al drogaggio del semiconduttore. Una concentrazione di portatori di carica di 10^{21}cm^{-3} produce un plasmone di risonanza attorno al vicino-medio infrarosso, e permette un vasto range di applicazioni.

Capitolo 2

Preparazione dei campioni e metodologie sperimentali

2.1 Preparativa dei Campioni

Nella maggior parte dei lavori presenti in letteratura, il solfuro rameico QDs è stato preparato usando solventi organici [?][?][?]. In questi lavori viene utilizzato un sistema basato sul metodo dell'iniezione a caldo, dove una miscela contenente i precursori Cu e S viene miscelata in solventi organici come 1-octadecene e oleylamina. Queste metodiche vengono condotte in atmosfera inerte e ad alte temperature 180-220°C.

Un altro metodo di sintesi viene effettuato usando l'acqua come solvente e l'esperimento viene condotto a temperatura ambiente per tutta notte[?].

Le nanoparticelle di dimensione minore sono ottenute con i solventi organici mentre con altri solventi come l'acqua si ottengono nanoparticelle di dimensione maggiore.

In questa tesi le nanoparticelle di solfuro rameoso sono ottenute usando l'H₂O come solvente il PEG(Me) come complessante e capping. Inoltre per migliorare la stabilità delle nanoparticelle in ambiente acquoso la superficie della nanoparticelle è stata funzionalizzata con un PEG ammino di formula $\text{H}_2\text{N}-\text{PEG}-\text{NH}_2$. La presenza del gruppo amminico agli estremi delle nanoparticelle permetterà in un secondo momento di funzionalizzare le nanoparticelle con altri composti organici o inorganici.

La sintesi delle nanoparticelle è stata condotta all'interno di un pallone a tre colli con colonna refrigerante. Acqua, PEG(Me) e cloruro rameoso CuCl_2 sono posti all'interno del pallone. Alla completa dissoluzione dei reagenti in acqua la soluzione vira all'azzurro chiaro. Il sistema viene posto su una piastra riscaldante a 90°C. Raggiunta la temperatura viene aggiunto nella soluzione solfuro di sodio Na_2S . Subito dopo l'aggiunta dello zolfo la soluzione vira al marrone scuro. Questo è un indicatore della formazione delle nanoparticelle. Il sistema viene mantenuto a 90°C sotto agitazione per 10 min.

Alla fine di questo tempo le nanoparticelle vengono fatte precipitare con 10 mL di H₂O e 20 mL di EtOH e vengono posti in centrifuga a 9000 giri/min per 20 min, il prodotto viene poi lavato con la stessa procedura. Infine il prodotto viene stoccato in una Falcon e ridisciolto in 15 mL di H₂O.

Questa sintesi è stata sviluppata variando i parametri seguenti

- rapporto stechiometrico dello [S]. sezione ??
- la quantità di $\text{H}_2\text{N}-\text{PEG}-\text{NH}_2$. sezione ??
- la quantità di H₂O. sezione ??
- il tipo di glicole. sezione ??
- il pH di sintesi. sezione ??
- la temperatura di sintesi. sezione ??

2.2 Caratterizzazioni

La caratterizzazione dei campioni segue diverse strade, queste cambiano a seconda del tipo di analisi. La differenza principale si basa sul grado di purezza necessario per effettuare quella misura.

La spettroscopia di assorbimento UV-vis non richiede un elevato grado di purezza quindi bastano la precipitazione ed il lavaggio.

Mentre per lo studio morfologico e strutturale i campioni necessitano di un grado di purezza maggiore. Per fare ciò i campioni fanno altri 2 cicli di lavaggio con 5 mL di H₂O e 10 mL di EtOH e poi vengono posti in centrifuga a 9000 giri/min. Questi ulteriori passaggi servono ad eliminare i residui delle catene di PEG non attaccate sulla superficie delle nanoparticelle. Infatti le catene che non aderiscono alla superficie sono incastrate tra le catene che aderiscono alla superficie.

2.2.1 Spettroscopia UV-vis

L'assorbimento della radiazione visibile ed ultravioletta (UV) è associata all'eccitazione degli elettroni da un livello energetico inferiore ad uno superiore, sia negli atomi che nelle molecole. I livelli energetici nella materia sono quantizzati, e soltanto una luce con un preciso ammontare di energia può provocare la transizione da un livello ad un altro per essere assorbito. Questo preciso ammontare di energia è dettato dalle regole di selezione, che descrivono quali sono le transizioni elettroniche permesse, e di conseguenza la quantità di energia per effettuare la transizione.

Le transizioni elettroniche possibili che la luce può causare sono illustrate nella figura seguente Fig.??

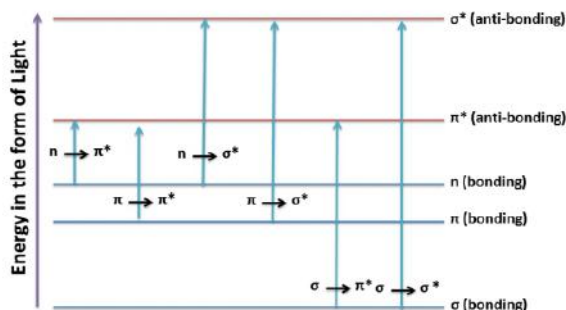


Figura 2.1: Transizioni tra i livelli energetici permesse nelle molecole.

In ogni caso, un elettrone è eccitato da un orbitale pieno (con bassa energia allo stato fondamentale) ad un livello vuoto di un orbitale di anti-legame (ad alta energia allo stato eccitato). Ogni lunghezza d'onda della luce è associata ad una particolare energia. Se questa particolare quantità di energia è sufficiente per permettere la transizione di un elettrone questa verrà assorbita.

Più è grande il gap di energia tra i livelli, maggiore sarà l'energia richiesta per promuovere l'elettrone ad un livello energetico più alto.

Tutte le molecole sono sottoposte all'eccitazione elettronica dopo l'assorbimento della luce, ma per la maggior parte delle molecole è richiesta una radiazione ad una energia davvero elevata(la radiazione ultravioletta nel vuoto ;200nm). Di conseguenza, l'assorbimento della luce nell'UV-is sarà il risultato delle seguenti transizioni.

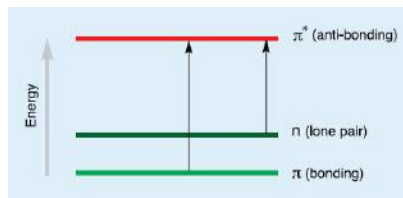


Figura 2.2: Transizioni elettroniche permesse dopo l'assorbimento.

Quindi per assorbire la luce nella zona 200-800 nm le molecole devono contenere almeno 5 legami o atomi con orbitali di non legame. Un orbitale di non-legame è un doppietto spaiato per l'ossigeno, azoto o per un alogeno.

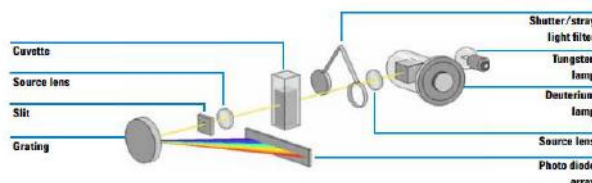


Figura 2.3: Sistema ottico di uno spettrofotometro UV-vis.

Uno spettrometro UV-vis può essere usato per misurare l'assorbanza nell'ultra violetto o nella luce visibile di un campione, in cui viene scansionato un range dello spettro. La regione dell'UV va da 190 nm a 400 nm. La regione del visibile da 400 a 800 nm e la regione del vicino infrarosso da 800 a 1100 nm. Questa tecnica può essere usata sia quantitativamente che qualitativamente. Uno schema di come è fatto un spettrofotometro è mostrato in Fig.??.

La sorgente di luce è solitamente composta da una lampada o da un sistema di lampade che coprono il range che va dall'UV-vis fino al vicino infrarosso. La luce prodotta dalla lampada viene focalizzata in un reticolo di diffrazione che permette di selezionare la lunghezza d'onda desiderata.

Se i campioni sono liquidi vengono caricati in una cuvetta di quarzo, trasparente alla radiazione incidente. La cuvetta è un contenitore in quarzo di lunghezza 1 cm.

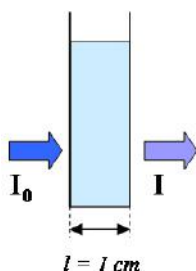


Figura 2.4: Immagine di una cuvetta.

Per qualsiasi lunghezza d'onda l'intensità della luce che passa attraverso la cella di riferimento I_0 e per quella del campione I viene misurata. Se I è minore di I_0 allora il campione ha assorbito parte della luce. L'assorbanza A del campione è relativa ad I ed I_0 in accordo con la seguente equazione:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.1)$$

Il detector converte la luce incidente in corrente, e più grande è la corrente più grande è l'intensità. Il registratore grafico di solito traccia l'assorbanza rispetto alla lunghezza d'onda (nm) nella sezione UV e visibile dello spettro elettromagnetico.

Lo strumento utilizzato ha solo una cuvetta, quindi è possibile fare solo analisi qualitative. Il sistema di misura lavora nello stesso modo. La differenza sta nel fatto che la cuvetta col riferimento e il campione è la stessa. Quindi prima si misura lo spettro del solvente 3mL di H_2O facendo il background (I_0) e poi si inseriscono aliquote di 100 μL del campione (I).

In questo lavoro lo spettro di assorbimento viene usato per quantificare il plasmone di risonanza dei campioni.

2.2.2 Diffrazione da polveri XRD

Fare uno spettro XRD comporta monitorare la diffrazione dei raggi X dopo che hanno interagito con il campione. Si tratta di una tecnica cristallografica usata per identificare e quantificare varie fasi cristalline presenti in materiali solidi e polveri. Grazie agli XRD può essere determinata la struttura cristallina nonché le dimensioni dei grani e delle nanoparticelle. Quando i raggi X sono diretti a un campione cristallino regolare, una parte di essi viene diffratta per produrre uno spettro. Dallo spettro si possono ricavare le fasi cristalline in modo tale da identificare, per confronto, dei picchi presenti nei database internazionalmente riconosciuti (come Centro Internazionale di diffrazione dati - ICDD) che contengono i modelli di riferimento. In applicazioni di rilevamento, gli XRD sono generalmente utilizzati per correlare le proprietà di un materiale con le prestazioni misurate con

altre tecniche.[?]

La tecnica di diffrazione dei XRD è una delle tecniche più utilizzate per determinare la struttura dei materiali inorganici ed organici. E' anche ampiamente utilizzato per lo studio di film sottili e nanoparticelle nanostrutturate. Tuttavia, i materiali devono averla struttura ordinata, e non può essere utilizzato direttamente per studiare materiali amorfi. Un'altra limitazione intrinseca degli XRD è che miscele di fasi che hanno una bassa simmetria sono difficili da distinguere a causa del maggior numero di picchi di diffrazione. Inoltre, i materiali organici come polimeri non sono mai totalmente cristallini, pertanto XRD è principalmente usato per determinare la loro cristallinità. [?]

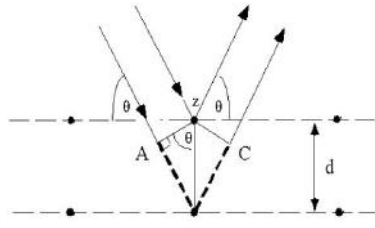


Figura 2.5: Schema da cui poi ricavare la legge di Bragg.

Lo spettro di diffrazione caratterizza la struttura cristallina di un solido come una serie di picchi che corrispondono ad una distribuzione tridimensionale ordinata (cubica, rombico, etc.) di atomi. Questi atomi formano una serie di piani paralleli separati da una distanza d , che varia a seconda della natura del materiale. Per ogni cristallo, i piani hanno una loro specifica di distanza. La diffrazione si verifica solo quando la distanza percorsa dai raggi riflessi dai piani successivi differisce di un numero intero n di lunghezze d'onda per la produzione di interferenza costruttiva (Fig. ??). Tali modelli di interferenza costruttiva si verificano solo quando gli angoli di incidenza soddisfano la condizione di Bragg in modo tale che:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

dove si varia l'angolo θ , la condizione della legge di Bragg è soddisfatta per i diversi spazature in materiali policristallini. Tracciare le posizioni angolari rispetto intensità produce un modello di diffrazione, che è caratteristica del campione. Quando è presente una miscela di diverse fasi, il diffrattogramma risultante è una sovrapposizione dei singoli modelli. Cite Tobergte2013

In uno tipico spettro XRD, le intensità difratte sono rilevate dal rivelatore all'angolo 2θ . Ad ogni picco viene quindi assegnata un'etichetta che indica la distanza di un piano del cristallo. [?]

La legge di Bragg afferma che i picchi di diffrazione derivanti da cristalli sono perfettamente ordinati. I picchi di diffrazione reali hanno una larghezza finita risultante da imperfezioni, dovute sia alla sorgente di irradiazione che al campione. È noto che le larghezze dei picchi di diffrazione consentono la determinazione delle dimensioni medie dei cristalliti. In pratica, la dimensione dei cristalliti può essere determinata utilizzando varianti dell'equazione Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos\theta} \quad (2.3)$$

dove t è lo spessore del cristallo, K è una costante che dipende dalla forma dei cristalliti, e B è la larghezza a metà altezza del picco ampliato. Se una funzione gaussiana viene utilizzato per descrivere il picco ampliato, quindi la costante K è pari a 0,89. L'equazione Scherrer deriva dalla legge di Bragg e può essere utilizzata per determinare le dimensioni dei cristalliti se i cristalli di dimensioni inferiori a 1000 Å.

I raggi XRD hanno molti usi pratici per le applicazioni nanotecnologiche. Non solo consente di identificare diverse fasi, può anche essere utilizzato per monitorare la crescita e la formazione di cristalliti di dimensioni nanometriche esaminando l'allargamento dei picchi nel modello XRD. Ciò è particolarmente importante per lo studio dei materiali per sensori la cui performance dipende dalle dimensioni delle particelle nanocristalli. E' anche importante per determinare la distribuzione di nanocristalli sulla superficie di uno strato di rilevamento. [?].

Le tecniche XRD sono classificate in cristallo mono, in cui l'analisi è fatta con un singolo cristallo ed i dati raccolti sono stati costituito da alcuni punti corrispondenti con vettori di reticolo reciproco, nella diffrazione da polveri in cui i dati sono raccolte dalla polvere di campione. Con la polvere i singoli cristalli hanno un orientamento statisticamente diverso. [?] I parametri strutturali dei campioni sono inclusi negli spettri:

- la posizione dei picchi: parametri cella unitaria,

- intensità del picco: parametri atomici,
- La forma del picco: cristallinità, disordine e difetti.

In questo lavoro la diffrazione da polveri viene utilizzata per raccogliere spettri di diffrazione. I campioni sono dispersi in *EtOH*, per effettuare una misura basta qualche goccia, che sono messe su un porta campioni chiamato a fondo zero. E' utilizzato perché la posizione del picco di questo materiale è oltre l'intervallo di misura.

2.2.3 Microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il SEM è forse lo strumento più utilizzato per la caratterizzazione dei nanomateriali. Grazie al SEM è possibile ottenere immagini da elettroni secondari di materiali organici ed inorganici con risoluzione di decine di nanometri, consentendo studi topografici e morfologici. Questi vengono effettuati scannerizzando il campione con una sonda di elettroni e l'immagine viene prodotta dagli elettroni secondari emessi. L'analisi della composizione di un materiale può essere ottenuta controllando raggi X prodotti dalla interazione elettrone-campione. Così mappe dettagliate della distribuzione degli elementi possono essere prodotti. Nella tecnologia dei sensori, questa è prevalentemente utilizzato per studiare le superfici di film sottili e strati di rilevamento.[?]

Un diagramma schematico di un SEM è mostrato in Fig.??.

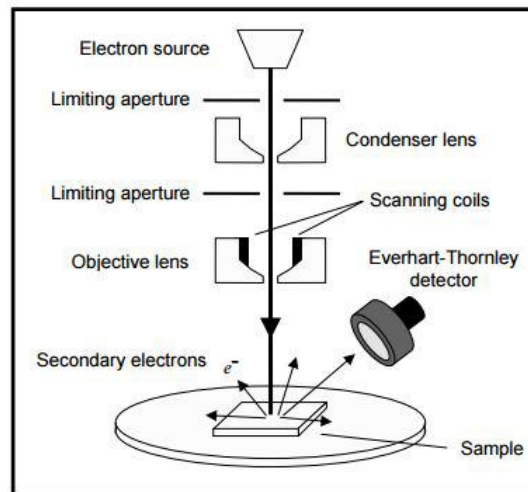


Figura 2.6: diagramma della struttura SEM.

Il fascio di elettroni viene emesso da un filamento riscaldato, costituito comunemente di tungsteno oppure da esaboruro di lantanio LaB_6 . Il filamento è riscaldato mediante l'applicazione di una tensione, questo per effetto termo-ionico induce gli elettroni a lasciare la superficie del filamento. In alternativa, gli elettroni possono essere emessi tramite emissione di campo (FE). [?]

Gli elettroni sono accelerati verso il campione applicando una differenza di potenziale. Questo fascio di elettroni risultante viene focalizzata da una lente condensatrice, che proietta l'immagine della sorgente sull'apertura del condensatore. Questa viene poi focalizzata da una lente obiettivo che scansiona la superficie del campione. Quando gli elettroni primari colpiscono il campione, danno parte della loro energia agli elettroni del campione, con conseguente emissione di elettroni secondari.

Questi elettroni secondari hanno energie inferiori (circa di 20 eV) rispetto alle energie degli elettroni incidenti. Questi elettroni secondari vengono raccolti da un rivelatore specifico, convertiti in una tensione, amplificata per costruire l'immagine. La loro intensità viene visualizzata rispetto alla posizione del fascio primario sul campione. I campioni posti nel SEM devono essere conduttori o essere ricoperti con uno strato sottile di metallo al fine di rendere conduttore il campione. La scansione avviene ad alto vuoto, in modo tale che gli elettroni non vengano dispersi dalle molecole di gas all'interno della camera. [?]

Gli elettroni secondari sono molto sensibili alla natura del campione. Quando i primi elettroni sono sparati sul campione a seconda dell'atomo interagente perde un po di energia. Questi se hanno un angolo sufficiente entrano più in profondità nel campione. Così il volume di interazione e la profondità di penetrazione sono una funzione dell'energia incidente E_0 dell'elettrone incidente, e del numero atomico Z . Questo rapporto si spiega più facilmente vedendo l'immagine seguente.

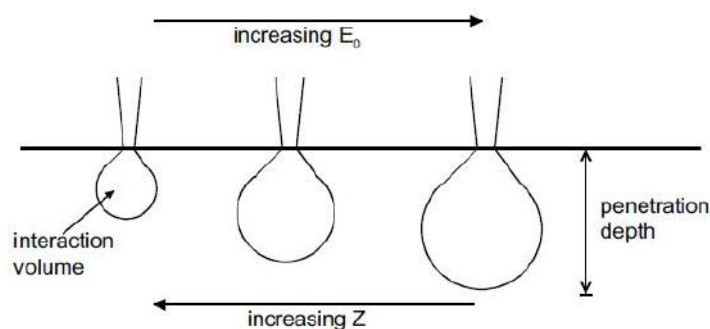


Figura 2.7: Schema della dipendenza tra numero atomico Z e profondità di penetrazione.

2.2.4 Elettroforesi su gel di agarosio

L'elettroforesi su gel di Agarosio è una tecnica utilizzata in biologia molecolare per separare frammenti di DNA o RNA di diverse lunghezze. Può essere utilizzato anche per proteine o miscele di acidi nucleici e proteine separate. I campioni vengono caricati nel gel di agarosio e sono separati per l'applicazione di un campo elettrico. La separazione avviene per dimensione (effetto setaccio della matrice di agarosio) e per la carica

l'Agarosio è un polisaccaride purificato dalle alghe rosse. L'agarosio molecolare è una lunga catena polimerica in cui l'unità ripetitiva è un disaccaride (1,3) - *beta* - *D* - *galactopyranose* - (1,4) - 3;6 - *anhydro* - *alpha* - *L* - *galactopyranose* Figura ??.

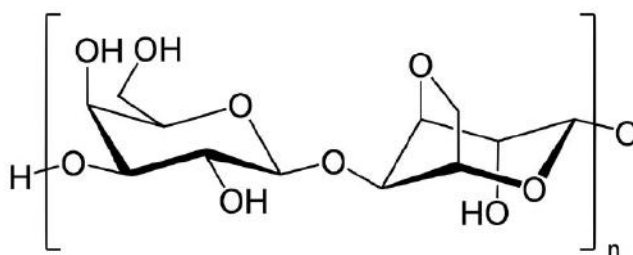


Figura 2.8: Immagine dell'unità ripetitiva dell'ager.

La porosità del gel, e quindi le proprietà di separazione, possono essere altamente controllate durante la preparazione del gel, inoltre dipende dalle proprietà chimiche dell'agar. Le molecole lineari formano fibre elicoidali, che, a loro volta, formano una rete di eliche supercoiled, stabilizzate da legami idrogeno. Le porosità variano da 50 a 200 nm, in funzione della concentrazione di agarosio. Aumentandola, le dimensioni dei pori diminuiscono e viceversa. Così la concentrazione di agar definisce la potenza di risoluzione del gel.

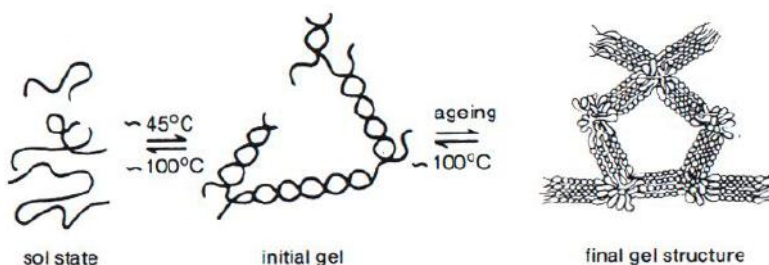


Figura 2.9: Cambio conformazione del gel con la temperatura.

Dal momento che le NP hanno dimensioni paragonabili a grandi molecole di DNA, è possibile utilizzare questa tecnica per valutare le loro dimensioni relative e la loro carica di superficie netta relativa.

La superficie delle NP sviluppate in questo lavoro sono state funzionalizzate con PEG (Me) e 2HN-PEG-NH₂. La PEGilazione non è rilevabile con tecniche normali utilizzate per studiare la morfologia delle nanoparticelle come SEM o TEM, ma l'elettroforesi su gel di agarosio potrebbe essere una tecnica valida e rapida per l'analisi qualitativa delle NP così funzionalizzate. Questa tecnica permette di valutare la carica relativo di NP funzionalizzate, o l'estensione e il grado di funzionalizzazione.

2.3 Scopo della Tesi

L'obiettivo di questa tesi è quello di sviluppare una semplice e nuova sintesi in acqua per il rame solfuro Quantum Dots. Le proprietà di queste NP sono state studiate mediante UV-vis, XRD, SEM e gel di agarosio

Capitolo 3

Parte sperimentale

Per sviluppare il miglior protocollo di sintesi si andrà a variare un parametro alla volta. Il primo parametro da modificare è il rapporto stechiometrico tra Cu e S

3.1 Variazione di [S]

Il primo parametro da modificare è la concentrazione di ione solfato, quindi gli altri componenti non vengono modificati.

In un pallone a tre colli si pongono 1 ml di H₂O MilliQ, 5 g di PEG (Me), 34 mg di CuCl₂ · 3H₂O. Il sistema viene messo in un bagno con una colonna di raffreddamento a 90 °C sotto agitazione. Quando i reagenti sono completamente sciolti, la soluzione diventa blu pallido. Dopo di che una soluzione di Na₂S 1M viene aggiunta nel pallone, quando si aggiunge Na₂S la soluzione vira immediatamente in marrone scuro. La soluzione quindi viene lasciata reagire per 10 min.

La quantità di Na₂S aggiunta alla soluzione è mostrata nella tabella ??.

Sample	Na ₂ S[1M](μ L)	[S] (mM)
01	100	0.0625
02	200	0.1250
03	400	0.2500
04	800	0.5000

Tabella 3.1: Variazione di [S].

3.1.1 Caratterizzazione Ottica

La caratterizzazione ottica con l'assorbimento UV-vis ha dato i seguenti risultati:

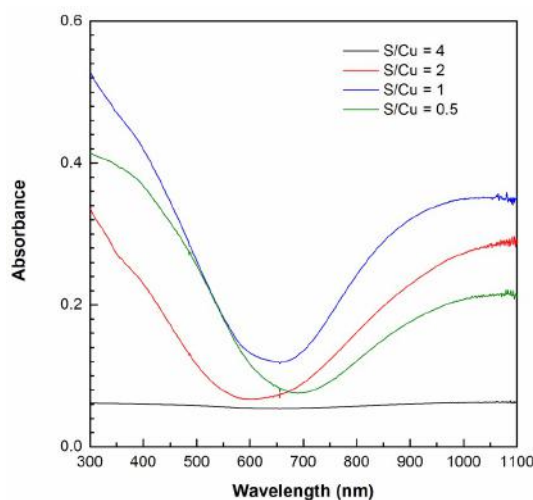


Figura 3.1: Variazione di [S].

Come prevedibile la posizione degli spettri cambia con la modifica della concentrazione di zolfo. Per la sintesi successiva si è sempre usato $200\mu L$

3.2 Variazione di $[_2\text{HN-PEG-NH}_2]$

Per migliorare la capacità di stare in sospensione delle nanoparticelle si aggiunge $_2\text{HN-PEG-NH}_2$ alle NPs. La quantità aggiunta alla soluzione è mostrata nella seguente tabella ??.

Sample	$[_2\text{HN-PEG-NH}_2]$ (mg)
01	15
02	30
03	75
04	150
05	300
06	600

Tabella 3.2: Variazione di $[_2\text{HN-PEG-NH}_2]$.

3.2.1 Caratterizzazione Ottica

La Caratterizzazione Ottica dei campioni è la seguente

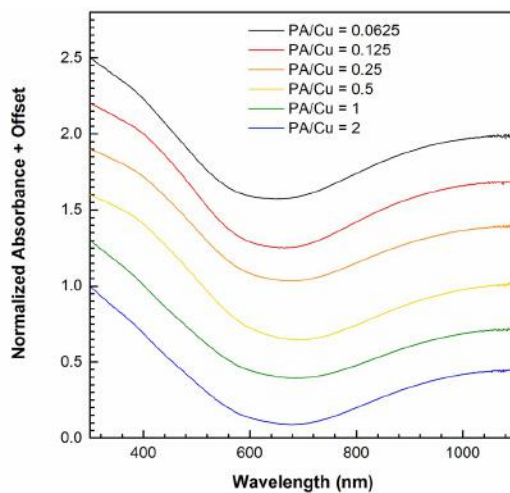


Figura 3.2: Variazione di $[_2\text{HN-PEG-NH}_2]$.

La forma e la posizione degli spettri non cambia. Questo effetto è prevedibile perché la presenza del PEG non influenza le proprietà ottiche delle nanoparticelle.

Nella seguenti sintesi si utilizzerà solo 75 mg di $_2\text{HN-PEG-NH}_2$.

3.3 Variazione di $[H_2O]$

In questa sezione viene studiato l'effetto del volume di H_2O MilliQ sulla sintesi. I volumi utilizzati sono riportati nella tabella seguente ??.

Sample	$[H_2O]$ (mL)
01	0
02	1
03	2
04	4
05	8
06	16

Tabella 3.3: Variazione di H_2O .

3.3.1 Caratterizzazione Ottica

Il risultato dello studio ottico è mostrato nel grafico seguente ??

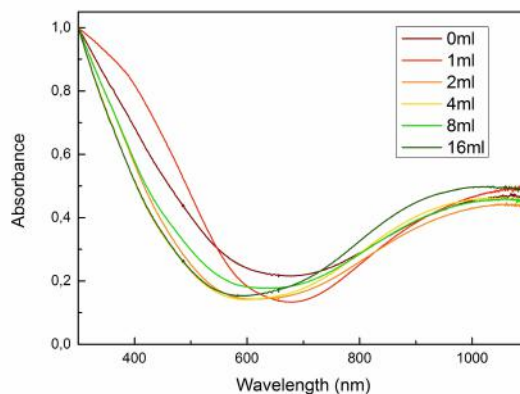


Figura 3.3: Variazione di H_2O

Il cambiamento del volume d'acqua non fa emergere differenze notevoli tra gli spettri. Si è scelto di utilizzare 8 mL H_2O per le prossime sintesi.

3.4 Variazione del Glicole

Nella fase successiva si è studiato come i diversi tipi di glicole e la sua mancanza influenzano le nanoparticelle. Si è usato Tetraethylene glycol, PEG-Me 550, Ethylene glycol e in un campione non c'è nessun tipo di glicole.

Sample	[glycol] 5g
01	Tetraethylene glycol
02	PEG-Me 550
03	Ethylene glycol
04	no PEG

Tabella 3.4: Variazione di glicole.

3.4.1 Caratterizzazione Ottica

I risultati della caratterizzazione ottica sono mostrati nel seguente grafico

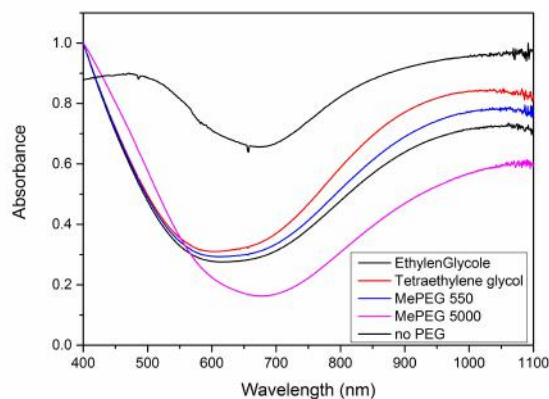


Figura 3.4: Variazione di Glicole.

Ogni spettro ha forma e dimensioni comparabili. Quindi, per le proprietà ottica non ci sono grandi differenze tra i vari glicoli ed il campione con semplice PEG-Me.

Il campione senza PEG ha una forma del picco completamente diversa rispetto al resto dei campioni. Quindi la scelta migliore è quella di lavorare con PEG(Me) 5000.

3.5 Variazione di pH

Un altro parametro importante per lo studio è il pH. Per prima cosa si è misurato il pH della soluzione prima della aggiunta di Na_2S .

reagente	pH
PEG-Me+ H_2O	6.1
CuCl_2	4.4
${}_{2}\text{HN} - \text{PEG} - \text{NH}_2$	4.6

Tabella 3.5: Variazione di pH all'aggiunta dei reagenti.

Quindi in questo caso la reazione lavora, di norma, a $\text{pH} = 4.6$. Per modificare il pH si aggiunge NaOH [1M] al fine di rendere la soluzione basica e si aggiunge HCl [1M] per rendere la soluzione acida.

Il seguente grafico mostra la variazione di pH basico. Fig.??

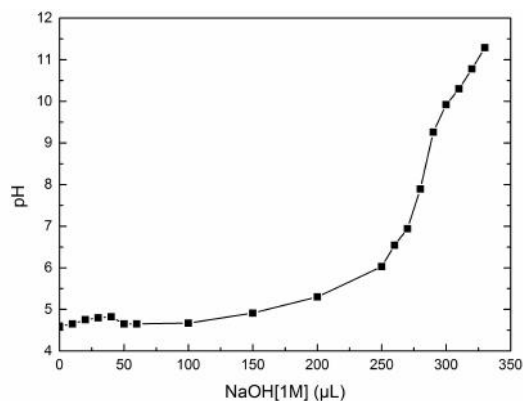


Figura 3.5: A pH basici.

Mentre il seguente grafico mostra come la soluzione vira a pH acidi Fig.??

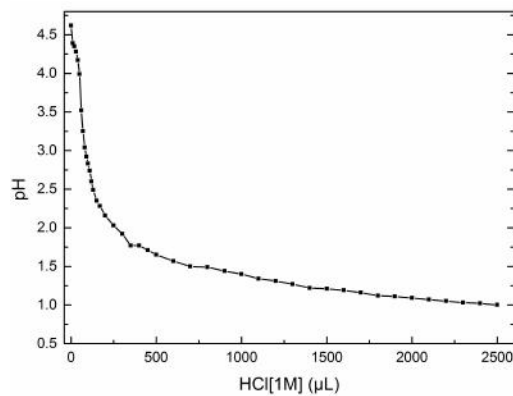


Figura 3.6: A pH acidi.

Si è studiato come variano le nanoparticelle sia a pH acidi che basici. I pH scelti sono mostrati nella tabella ??.

campione	pH
01	1
02	2
03	3
04	6
05	7
06	8
07	9
08	10
09	11

Tabella 3.6: pH utilizzati.

Quando la soluzione raggiunge il pH giusto, questa viene messa in un normale pallone a tre colli con una colonna di raffreddamento.

Quando la soluzione va a pH acido, il colore della soluzione da blu pallido diventa di un colore ancora più pallido fino a diventare quasi trasparente.

D'altra parte, se la soluzione va al pH basico la soluzione da blu pallido diventa di colore blu opaco. Questa soluzione diventa più viscosa diventando più basica.

3.5.1 Caratterizzazione Strutturale

La caratterizzazione strutturale di questo insieme di campione è mostrato nel grafico Fig.??

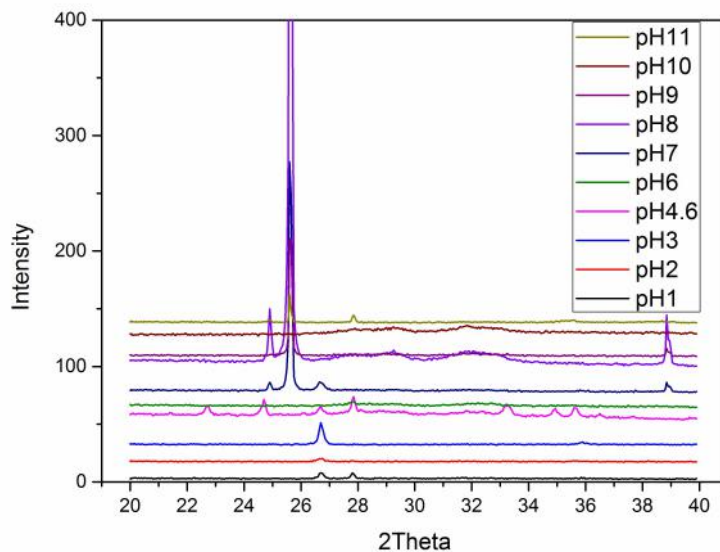


Figura 3.7: Spettro di diffrazione per differenti pH.

Ci sono grandi differenze tra gli spettri. Ma è possibile vedere dei fattori comuni. Per esempio ci sono due ampi picchi poco intensi tra i 27 e i 35 2θ .

Per vedere meglio il trend, spettri sono divisi in acido?? e basico??

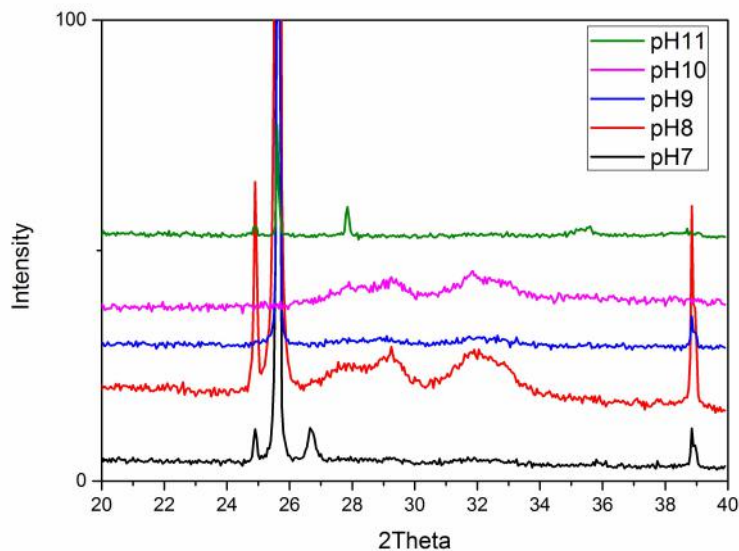


Figura 3.8: Spettro di diffrazione per differenti pH basici.

A proposito di spettri di diffrazione ci sono vari picchi in comune, due picchi tra i 25 2θ ci sono in tutti gli spettri se non a pH 10. Ci sono due piccoli ampi picchi visibili tra 26-34 2θ salvo pH 11. In pH 7 e pH 9 questi picchi sono comunque visibili anche se sono poco intensi.

Gli spettri di diffrazione sono stati confrontati al database cristallografico. Il risultato di questa analisi è mostrato nella figura successiva Fig.??

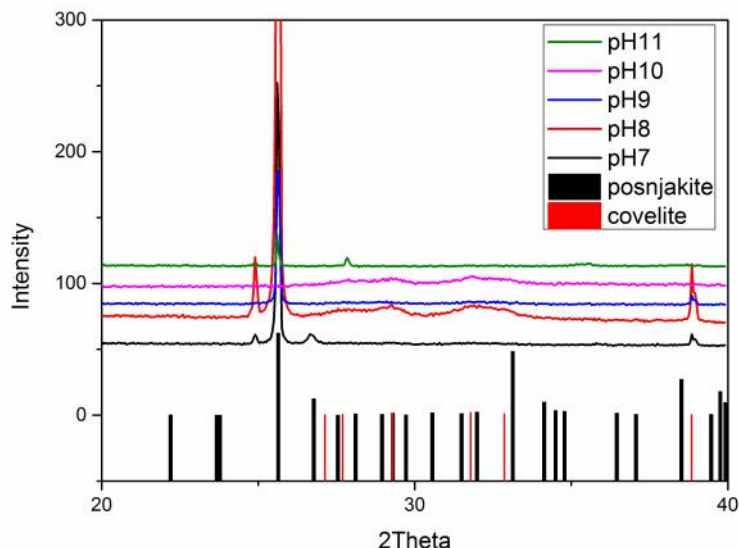


Figura 3.9: Analisi dello spettro di diffrazione per differenti pH basici.

Dove la covelite deriva PDF 01-075-2233 e la posnjakite dal PDF 01-083-1410.

Gli spettri a pH acidi vengono analizzati allo stesso modo di quelli basici. I risultati sono illustrati nella Fig.??

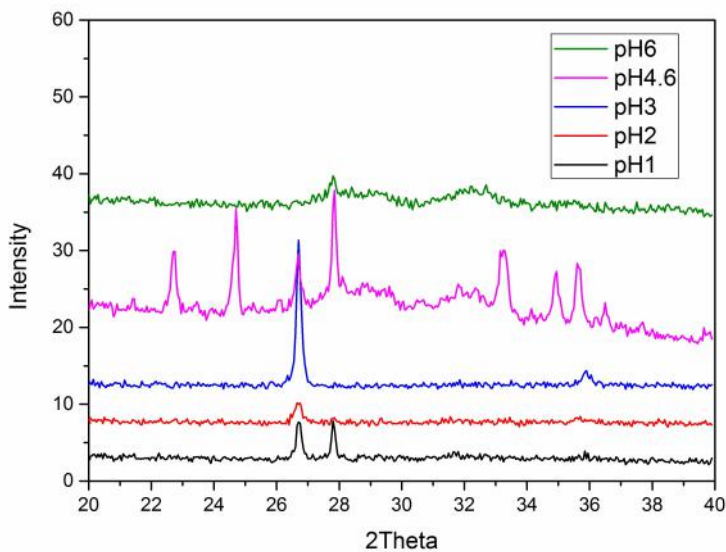


Figura 3.10: Spettro di diffrazione per differenti pH acidi.

Per quanto riguarda gli spettri di diffrazione dei pH acidi, ci sono pochi picchi in comune. C'è un picco a 26,5 2θ questo non è presente solo a pH6. Ma anche a pH6 e pH4.6 due picchi tra i 26 e i 34 2θ sono visibili come nel grafico degli spettri di base Fig.??.

L'analisi degli spettri di diffrazione è riportata nella successiva Fig.??

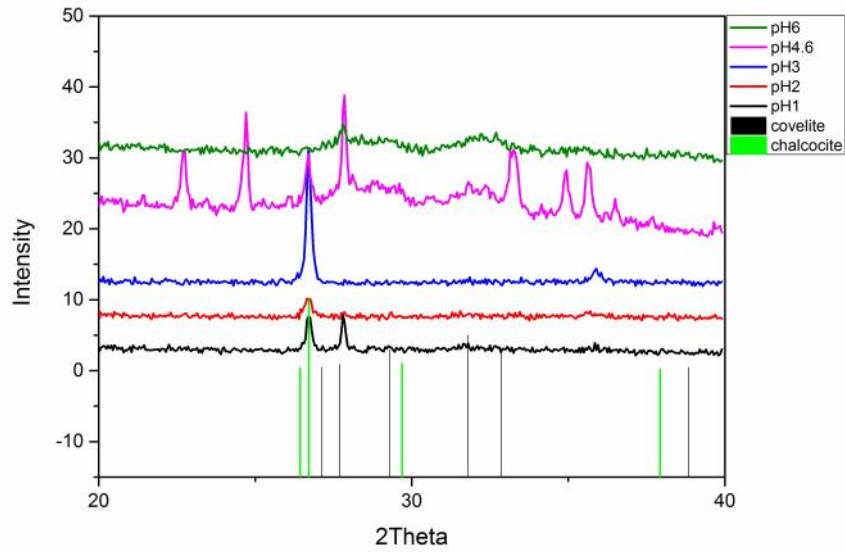


Figura 3.11: Analisi dello spettro di diffrazione per differenti pH acidi.

Dove la covellite deriva sempre dallo PDF della covellite in Fig.?? e la calcocite viene dal PDF 01-073-6087.

3.5.2 Caratterizzazione Ottica

I risultati della caratterizzazione ottica sono mostrati in grafico ??

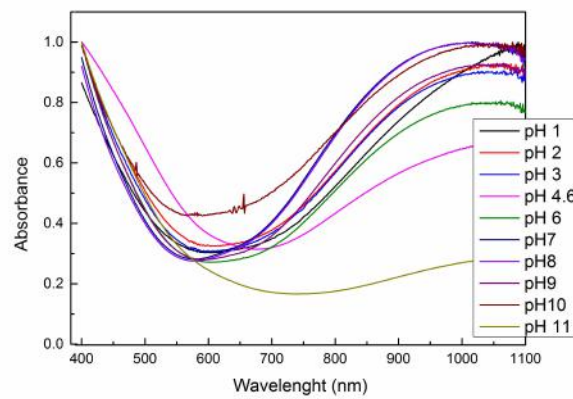


Figura 3.12: Spettro fatto a diversi pH.

Questo grafico non ci permette di capire bene la tendenza degli spettri per cui sono stati divisi in due: l'acido ?? e la base ??.

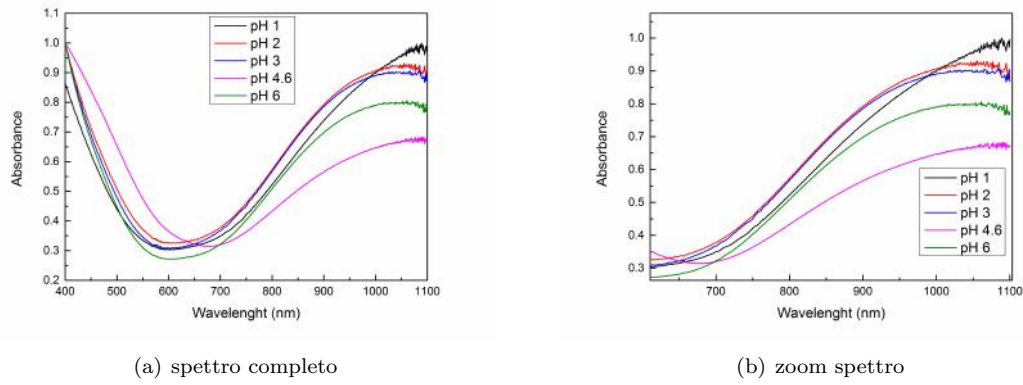


Figura 3.13: Spettro UV-vis dei campioni a pH acidi.

Ogni spettro ha la stessa forma, tranne che per pH4.6 e pH1. Solo la seconda parte degli spettri compresa tra 700 e 1100 nm è profondamente diversa ???. Questi risultati sono confermati dagli spettri di diffrazione Fig.???

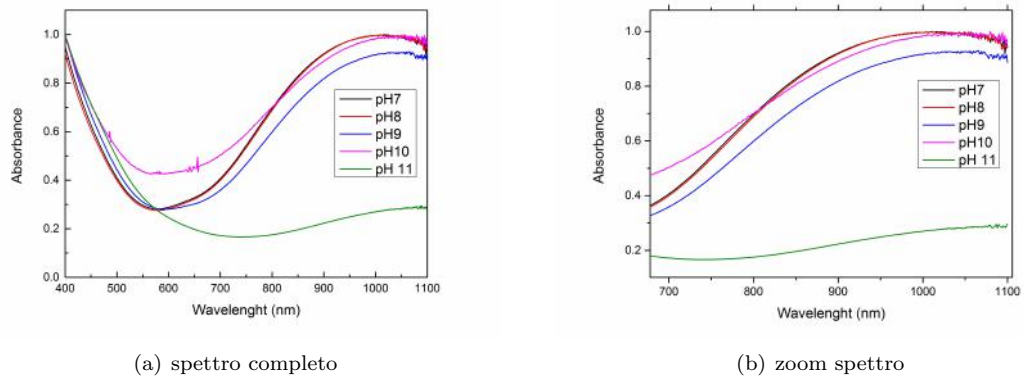


Figura 3.14: Spettro UV-vis dei campioni a pH basici.

Ogni spettro ha la stessa forma, tranne a pH 10 e pH11. Questi risultati sono confermati dagli spettri di diffrazione Fig.???

3.5.3 Caratterizzazione Morfologica

La morfologia delle NP sintetizzate a pH diversi sono state analizzate con il SEM. Le immagini ottenute sono riportate di seguito:

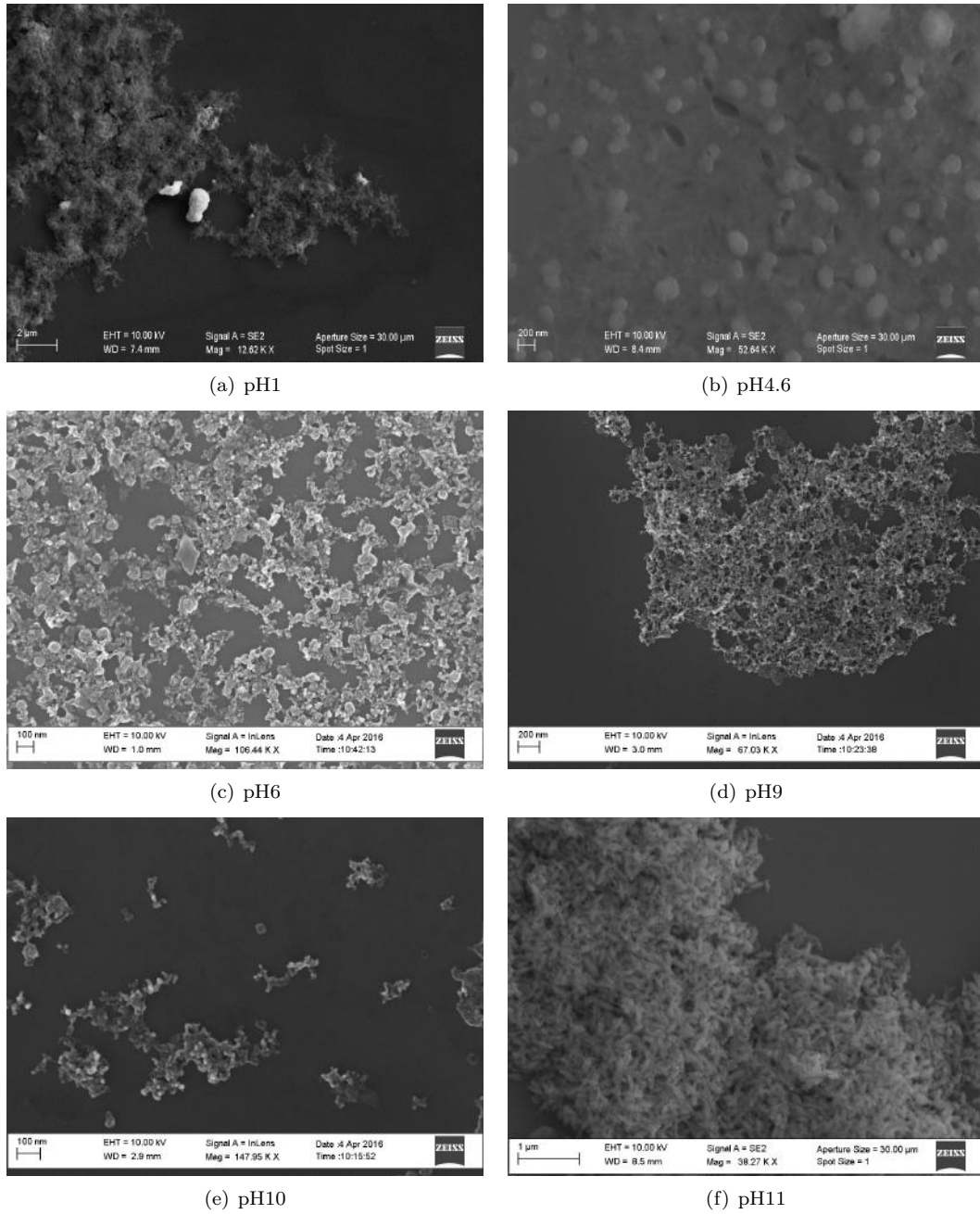


Figura 3.15:

Ci sono molte differenze tra le immagini. Per esempio le nanoparticelle nell'immagine di pH 11 Fig.?? hanno una forma completamente diversa rispetto alle altre nanoparticelle. Le nanoparticelle di pH 11 hanno forma simile al riso. Mentre tutte le altre nanoparticelle hanno una forma sferica.

3.6 Variazione di Temperatura

L'effetto della temperatura di sintesi è studiato in questa sezione.

Le nanoparticelle sono state sintetizzate con temperature diverse. Le temperature utilizzate sono riportate nella tabella ??

sample	Temp(°C)
01	25
02	40
03	60
04	80
05	100
06	120

Tabella 3.7: Temperature utilizzate.

3.6.1 Caratterizzazione Strutturale

La caratterizzazione strutturale di nanoparticelle sintetizzate a diversa temperatura è mostrato nella seguente Fig.??

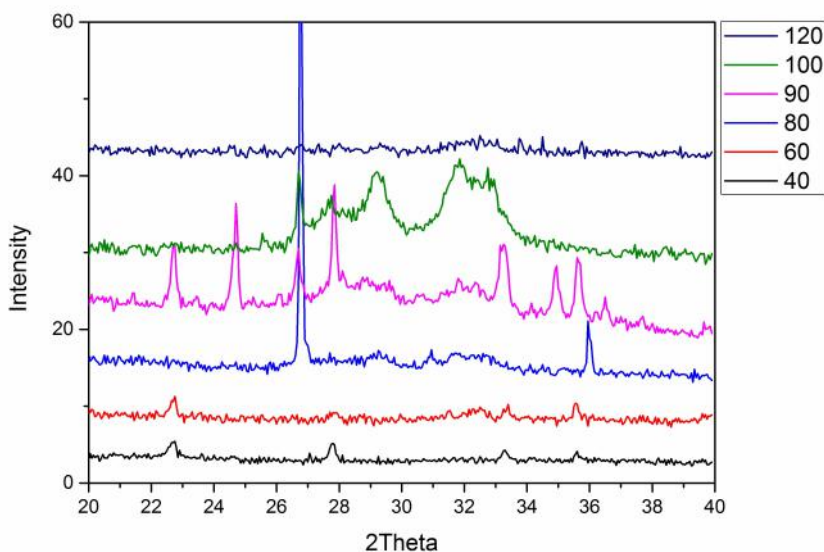


Figura 3.16: Spettri di diffrazioni delle NPs fatte a diverse Temperature.

Con questi diffrattogrammi è possibile notare l'effetto della temperatura sulla formazione delle nanoparticelle di solfuro. Con una temperatura di 40-60 °C non si ha formazione di NP, perché la temperatura è troppo bassa per permettere la formazione di NP

L'analisi degli spettri di diffrazione sono mostrati nella successiva Fig. ??

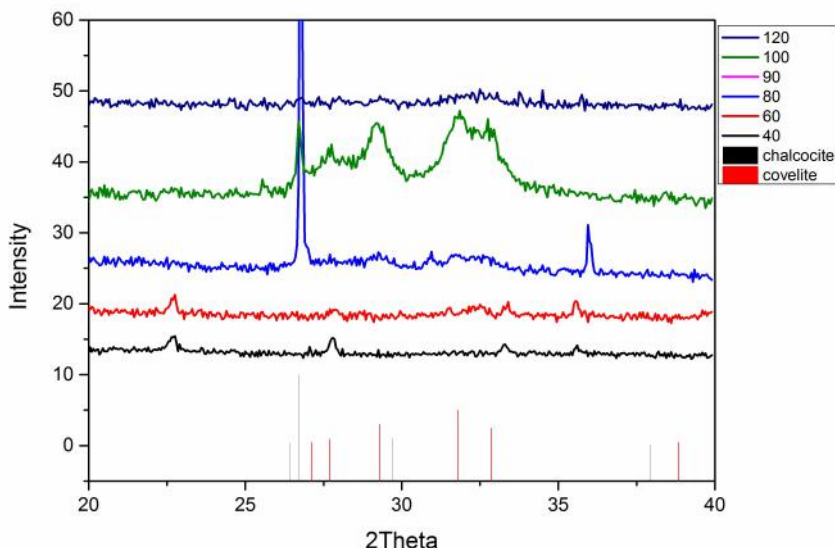


Figura 3.17: Analisi degli spettri di diffrazione delle NPs con differenti temperature.

3.6.2 Caratterizzazione Ottica

La caratterizzazione ottica delle NPs fatte a diverse temperature. Le temperature scelte sono mostrate in Fig.??

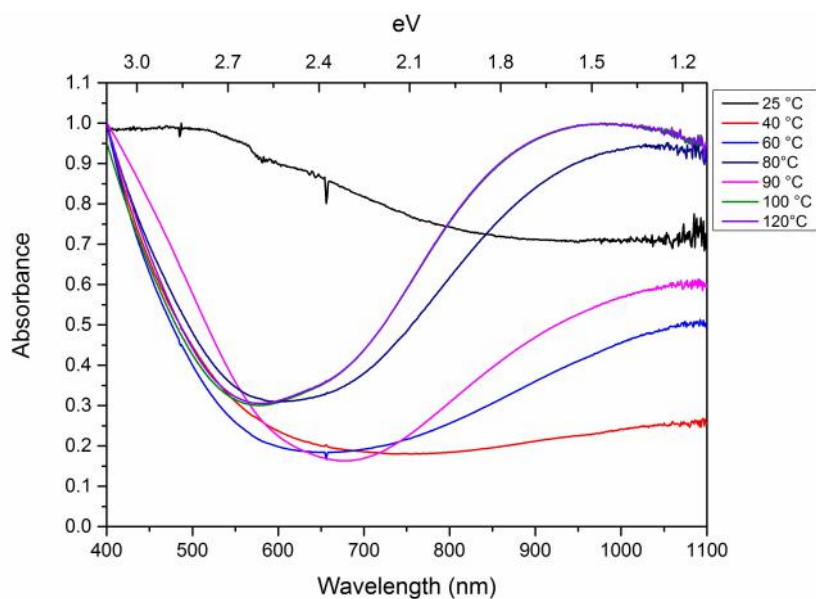


Figura 3.18: Spettro UV-vis.

Ogni spettro UV-vis ha una forma diversa. Solo le NP sintetizzate a 100 e 120 °C hanno la stessa forma. Lo spettro a 25 °C è completamente diverso e non è neanche presente la forma del picco di solfuro di rame. Gli spettri a 40 e 60 °C hanno la stessa forma, ma l'intensità è troppo piccola ed è possibile ipotizzare la formazione incompleta di NP. Questa teoria è confermata dai risultati di diffrazione Fig.??

3.6.3 Caratterizzazione Morfologica

La morfologia delle NP sintetizzate a temperature diverse è stata studiata con il SEM. Le immagini ottenute sono riportati di seguito:

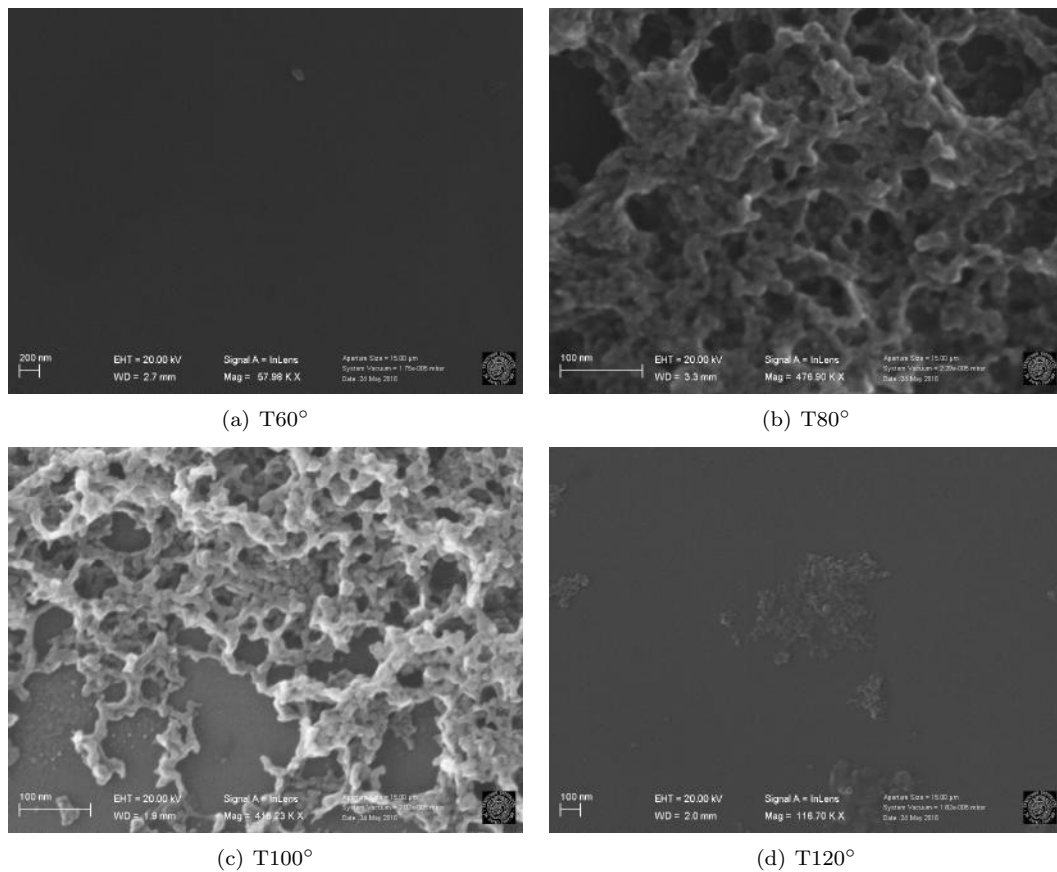


Figura 3.19:

Con la crescita della temperatura di sintesi non vi è un miglioramento dei contorni delle NP. In Fig.?? sembra che ci sia una sola particella, ma in realtà vi è una sorta di un fondo di nanoparticelle di dimensione molto piccole. Questo fondo è identificato dai diversi toni di grigio.

3.7 Tauc plot

Per determinare il band gap si usa il Tauc plot. Dove lo spettro UV-vis viene utilizzato per ricavare il band gap.

Questo plot è costruito con $\alpha(h\nu)^n$ vs $(h\nu)$ (eV) dove n è il parametro per specificare se il semi-conduttore è diretto ($n = 2$) o indiretto ($n = 1/2$) Fig. ??.

L'energy gap E_g è ottenuto mediante l'intersezione dell'estensione del fit lineare della curva di assorbimento con la linea di fondo. Questo fit lineare è costituito dalla parte lineare degli spettri UV-vis. [?] Detto questo il plot per gli spettri a pH differenti risulta:

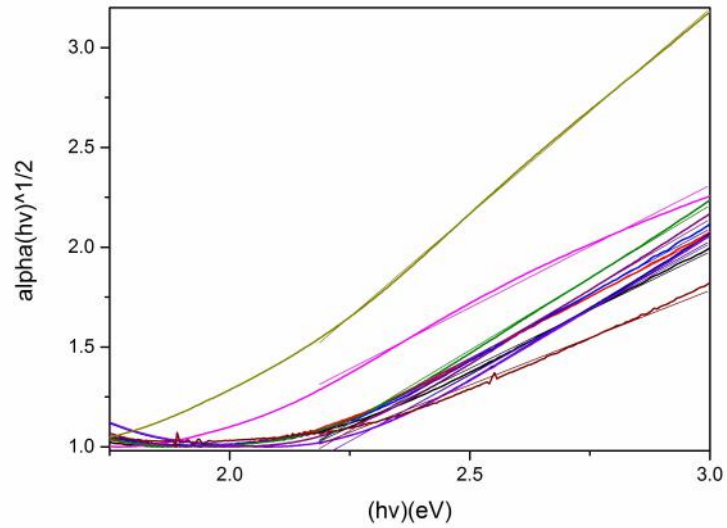


Figura 3.20: Plot con l'analisi Tauc a pH diversi.

I risultati del Tauc plot per il band gap:

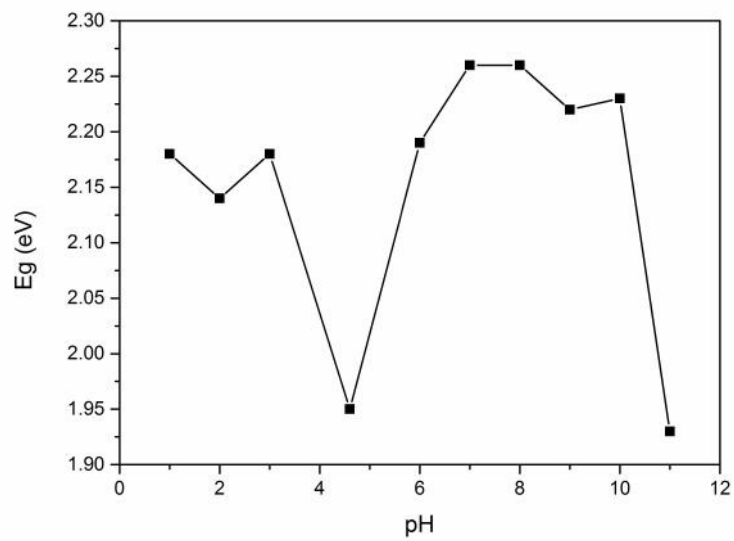


Figura 3.21: Risultati del Tauc plot per il pH.

Il plot, a differenti temperature, da i seguenti grafici:

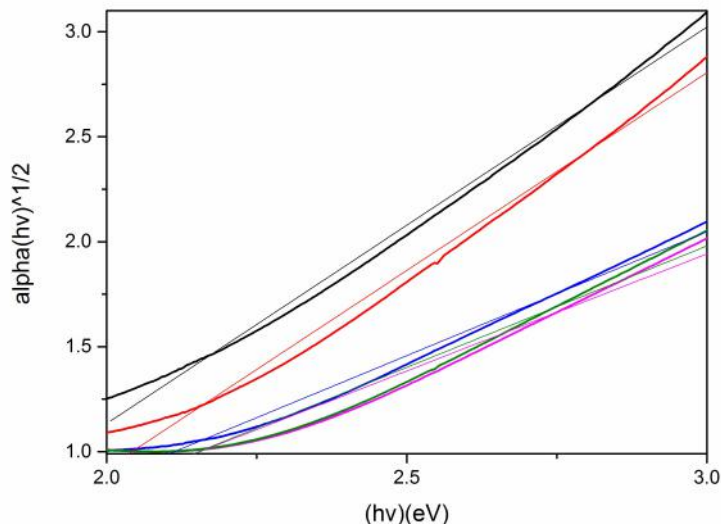


Figura 3.22: Plot con l'analisi Tauc a temperature diverse.

Il risultato del Tauc plot a diverse temperature è:

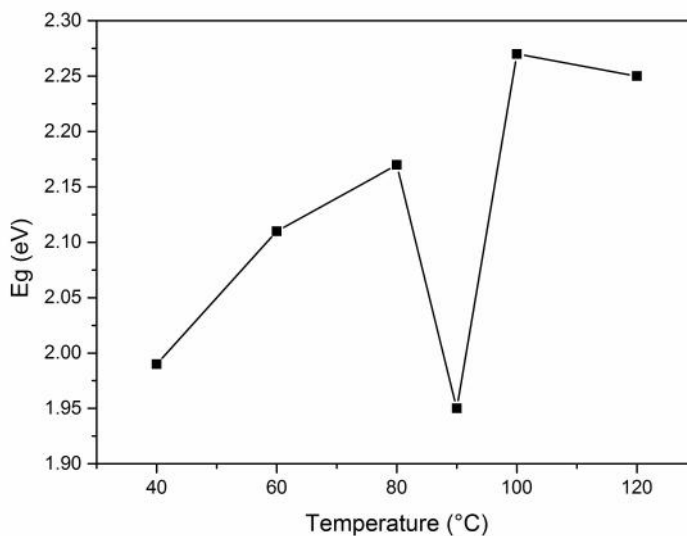


Figura 3.23: Risultati del Tauc plot per diverse temperature.

3.8 Studio della carica

Al fine di determinare la qualità della funzionalizzazione del PEG ammino si è usato l'elettroforesi su gel d'agarosio. Per eseguire la corsa elettroforetica è necessario un tampone TBE. Il TBE è una soluzione tampone usata per separare piccoli frammenti di DNA, questo TBE ha un'elevata capacità tamponante ed è in grado di inibire la DNA ligasi.

Il TBE è preparato in acqua MilliQ usando 54 g di (Tris (idrossimetil) amminometano) chiamato Tris base, 27,5 g di acido borico e 20 ml di 0,5 M EDTA in soluzione, infine il pH è regolato a 8,3 con HCl.

Il gel viene preparato in forno a microonde, sciogliendo 0,2 g di agar in 100 mL di tampone TBE. Il gel viene poi colato in un supporto appropriato ed un pettine, utilizzato per preparare i pozzetti di caricamento, è disposto nel mezzo di supporto stesso. Questo ci permette di seguire le nanoparticelle cariche sia negative che positive. I campioni sono preparati aggiungendo 30 % v/v di glicerolo (di concentrazione finale). Alcuni campioni sono

sonicati al fine di rompere eventuali aggregati. La corsa elettroforetica è realizzata in una soluzione tampone TBE, applicando un campo elettrico costante di 120V per 30 minuti.

I campioni caricati nel gel sono: 06 PEG amino sonicato, un campione senza PEG, T = 120° diluiti 1/3 con H₂O, T120° sonicato, pH = 8 diluito 1/3 con H₂O e pH = 8 sonicato. Il risultato è mostrato nella seguente figura Fig.??.

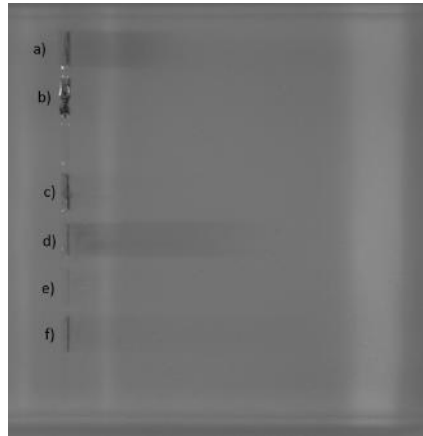


Figura 3.24: Risultati della corsa su agarosio. a)PEG amino sonicato, b) campione senza PEG, c) T=120° 1/3, d) T=120° sonicato, e) pH=8 1/3, f) pH=8 sonicato.

Capitolo 4

Risultati e Discussioni

4.1 Variazione di [S]

La modifica dei rapporti stechiometrici di [S], modifica le proprietà ottiche, come è possibile vedere nella Fig.???. Nello spettro del campione con il tasso massimo di [S] sembra non essere avvenuta la formazione di solfuro rameoso, questo accade perché l'alto rapporto stechiometrico di zolfo inibisce la corretta formazione del reticolo cristallino.

Con diversi rapporti stechiometrici avviene la formazione reticolare corretta. Lo spettro di tutti i campioni ha una forma simile ma la posizione del picco è spostata. Ciò è causato dal rapporto stechiometrico tra zolfo e rame.

Se c'è il doppio della quantità di rame, il picco va a destra e l'efficienza LSPR diminuisce. Se vi è il doppio della quantità di zolfo il picco va a sinistra ed il picco LSPR esce fuori dal range strumentale.

4.2 Variazione di [2HN-PEG-NH_2]

Le nanoparticelle con solo PEG(Me) precipitano molto facilmente. Per evitare la precipitazione, viene aggiunto un altro glicole, il 2HN-PEG-NH_2 , questo ha alle sue estremità gruppo amminico. Questo aumenta la stabilità delle nanoparticelle in sospensione.

La stabilità delle nanoparticelle si osserva nell'immagine seguente

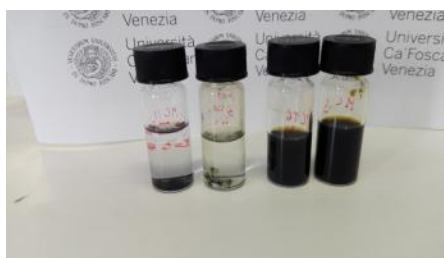


Figura 4.1: Prova di stabilità delle nanoparticelle.

Come si vede dall'immagine ?? i campioni a destra funzionalizzati con PEG diammino rimangono in soluzione mentre le nanoparticelle a sinistra, senza PEG diammino, sono precipitate.

La possibilità di rimanere in sospensione dipende dal numero di catene di PEG diammino legate alla superficie delle NP. Con l'aumento del numero di catene di PEG la stabilità dovrebbe essere migliorata.

Le proprietà ottiche in teoria non dovrebbero cambiare. Infatti la Fig.?? mostra la stessa forma per tutte le curve. Quindi, questo conferma la teoria che l'aggiunta di 2HN-PEG-NH_2 non modifica le proprietà ottiche delle nanoparticelle.

4.3 Variazione di [H_2O]

La quantità d'acqua in soluzione dovrebbe modificare il reticolo delle NP. Questo cambiamento dovrebbe essere visto negli spettri UV-vis con diverse quantità d'acqua Fig.???. Questi spettri hanno una forma e posizione

diversa.

Solo a 0 e 1 mL c'è una differenza visibile con altri spettri. Nel frattempo gli altri spettri hanno una forma e posizione più o meno simile.

Quindi si è dimostrato che l'innalzamento del volume di H_2O , per la sintesi, non cambia la proprietà ottica delle nanoparticelle.

4.4 Variazione di Glicole

I diversi glicole sono stati studiati per analizzare come il tipo di glicole condiziona la solubilità della soluzione Fig.??



Figura 4.2: Prova di stabilità con diversi glicole

Tutti i campioni rimangono in soluzione.

Nella Fig.?? c'è la caratterizzazione ottica di campioni. Ogni spettro ha la stessa forma tranne PEG (Me) 5000. Questo accade perché PEG (Me) 5000 regola in un altro modo la formazione delle nanoparticelle.

La mancanza di glicole produce delle nanoparticelle con delle caratteristiche ottiche completamente differenti.

4.5 Variazione di pH

Un potente parametro che influenza la sintesi è il pH. Il potere del pH è di regolare la disponibilità degli ioni a reagire in soluzione. Questo è molto importante per tutte le reazioni chimiche.

Questa teoria è confermata dall'analisi delle nanoparticelle sintetizzate con differenti Fig.?.?. Ci sono un sacco di differenze tra i singoli spettri, ma è possibile vedere una tendenza.

Se si guardano in dettaglio i pH basici i loro spettri di diffrazione sono mostrati in Fig.?.?. C'è un picco molto intenso a $25,6 \ 2\theta$. Questo picco appartiene alla posnjakite. Si tratta di un idrossido di zolfo e rame e la sua formula chimica è $Cu_4(OH)_6(SO_4)(H_2O)_2$. Questa fase si forma quando il pH va a valori basici. Quindi suppongo che questo sia il motivo per cui la soluzione diventa blu opaca e corrisponde alla formazione di un precipitato nella soluzione.

Nel frattempo ci sono altri due picchi caratteristici di questa serie di campioni. Ci sono due picchi tra i 26 ed i $34 \ 2\theta$ e queste sono caratteristici della covelite CuS . La Covelite è una fase esagonale dal sistema $Cu_{2-x}S$ ed è responsabile per la presenza del picco nello spettro UV-vis Fig.?.?. Il fluttuare dell'altezza dei picchi è dovuta alla presenza o meno della covelite.

La variazione di pH e di conseguenza di tutte le proprietà influenzano anche la morfologia delle nanoparticelle. Così, nelle immagini SEM, vi è una grande variazione di forma e dimensione Fig. ??-??-??.

Le nanoparticelle con pH acido Fig.?? dimostrano una certa tendenza. In un forte ambiente acido vi è la presenza di calcocite. Mentre a pH 4,6-6 la calcocite scompare e si manifesta la covelite. Questa tendenza è confermata dagli spettri UV-vis Fig.??.

Dall'analisi morfologica a pH1 è presente una struttura molto impaccata e la forma delle nanoparticelle è difficilmente decifrabile. A pH6 c'è un gran numero di aggregati.

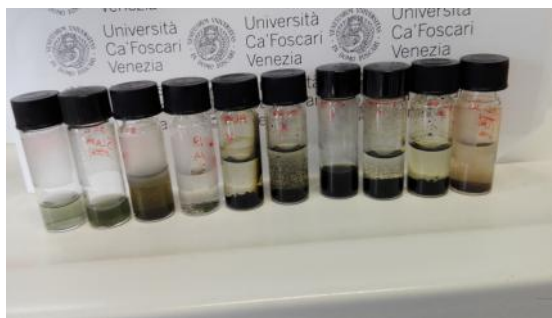


Figura 4.3: Precipitazione dei campioni a pH diversi. L'andamento del pH parte dal più basso pH1, a sinistra, al più alto pH11, a destra.

La stabilità delle nanoparticelle ha lo stesso andamento di UV-vis. A pH basico le nanoparticelle più stabili sono a pH 7 e 9. Fig. ??

Con pH acido la stabilità diminuisce fortemente. Si suppone che a pH acido il legame tra la superficie delle nanoparticelle e PEG amino sia debole.

4.6 Variazione di Temperature

La temperatura è un altro parametro molto importante per controllare le sintesi chimiche. In Fig.?? vi è un esempio di questa affermazione.

Le nanoparticelle sintetizzate a bassa temperatura come 25-40-60 ° C, non presentano la formazione completa delle nanoparticelle. Ciò è confermato dall'analisi morfologica in Fig.??, dove è presente un fondo di piccolissime nanoparticelle identificato dalla diversa tonalità di grigio dell'immagine. L'analisi all'UV-vis conferma la teoria Fig.?? perché gli spettri a 25-40-60 ° C hanno una forma completamente diversa.

Mentre, a temperatura elevata, vi è il miglioramento delle proprietà ottiche. Infatti i campioni sintetizzati a 100-120 °C hanno il picco più alto. Ciò è confermato dalla presenza, negli spettri di diffrazione in Fig.??1, di due picchi alti corrispondenti alla covelite.

L'analisi morfologica mostra come l'aumento della temperatura modifica l'aspetto del bordo e la forma delle nanoparticelle rendendole più nitide.Fig.????

La variazione di temperatura non influenza la capacità di rimanere in sospensione.

4.7 Studio della carica

I campioni corrono in direzione dell'anodo Fig.??, quindi è possibile supporre che le nanoparticelle siano cariche positivamente come si potrebbe aspettare dalla presenza dei gruppi amminici alla fine del PEG.

Il campione senza PEG non può nemmeno entrare nel gel. Questo risultato può essere spiegato perché le nanoparticelle sono cresciute senza complessante a tenerle separate, e quindi le nanoparticelle sono totalmente aggregate.

I campioni diluiti non sono visibili, perché non ci sono abbastanza nanoparticelle da essere rilevate.

Tutti i campioni sonicati corrono nel gel perché non sono aggregati. Il campione sintetizzato a 120°C funziona meglio, perché la sintesi ad alte temperature non influenza la capacità del PEG diammino di funzionalizzare la superficie delle nanoparticelle e quindi di tenerle separate e in sospensione.

Capitolo 5

Conclusioni

La sintesi proposta porta all'effettiva formazione di nanoparticelle di solfato rameoso. Il rapporto stechiometrico tra zolfo e rame più performante e controllabile è quello di 1 a 1. Fig.??

La composizione chimica del prodotto è quella che ci si poteva aspettare considerando i reagenti utilizzati ed i loro rispettivi numeri di ossidazione.

L'aggiunta del $\text{H}_2\text{N}-\text{PEG}-\text{NH}_2$ porta ad un effettivo aumento della stabilità in sospensione come si vede in Fig.?. Inoltre non influisce sulle proprietà ottiche delle nanoparticelle come si vede in figura ??.

Il volume di H_2O non influisce sulle proprietà ottiche del materiale come si vede in Fig.?. Questo risultato non era scontato, perché il volume d'acqua influisce sulla probabilità di interazione tra le particelle di reagente in soluzione. Però questa ipotesi non si è verificata. Quindi si può affermare che il volume d'acqua non ha effetti sulle proprietà ottiche delle nanoparticelle qui sintetizzate.

Il glicole utilizzato è un elemento molto importante per la sintesi delle nanoparticelle. Infatti in questo caso il glicole agisce da capping, ed inoltre permette alle nanoparticelle di rimanere separate.

Questo non influisce sulle proprietà ottiche del materiale sintetizzato come si vede in Fig.?. L'unico spettro completamente differente è quello del campione senza PEG.

Questo dimostra la grande importanza del glicole che mantiene le nanoparticelle separate e permette alle nanoparticelle di avere le proprietà ottiche aspettate.

La variazione del pH porta ad una grande variabilità delle caratteristiche delle nanoparticelle sintetizzate. Questa variazione si ha sia sul piano strutturale Fig.?, sulle proprietà ottiche Fig.?, sulle proprietà morfologiche e sulla solubilità Fig.?

In dettaglio analizzando i campioni a pH acidi si ha un incremento del picco di assorbimento fino a pH1, come si vede in Fig.?, con uno spostamento della posizione del picco verso destra in una zona non detectata dallo strumento a disposizione. Questa varietà si riscontra anche nello spettro di diffrazione Fig.?? dove a pH molto acidi è presente la calcocite mentre a pH più neutri è presente la covelite.

La stessa varietà è presente anche a pH basici dove dal punto di vista strutturale Fig.?? si vede la presenza di una nuova fase la posnjakite, un idrossido di rame e zolfo. Dal punto di vista ottico si lo stesso una grande variabilità come si vede in Fig.?? i campioni a pH 10 e 11 sono quelli che differiscono maggiormente.

Dal punto di vista morfologico si ripresenta una grande varietà, come a pH11 in cui le NPs non sono più di forma sferica ma a forma di riso Fig.??.

Le sintesi a diverse temperature seguono un andamento più regolare. Dal punto di vista ottico Fig.?? si ha una crescita del picco fino a $T=100^\circ\text{C}$ mentre per basse temperature non si ha nemmeno la formazione delle nanoparticelle. Come confermato sia dalle analisi strutturali Fig.?? che morfologiche Fig.??.

Le nanoparticelle sintetizzate con il PEG diammino sono dotate di carica superficiale positiva visto che migrano verso l'anodo Fig.?. Anche da questo punto di vista il campione sintetizzato a $T=120^\circ\text{C}$ è il migliore mentre il peggiore è quello sintetizzato senza PEG visto che non è neanche entrato nel gel.

Per lo studio del Band Gap il Tauc plot riporta un andamento simile a quanto verificato fino ad adesso. Cioè una grande variabilità per quanto riguarda il pH Fig.?, mentre per quanto riguarda la temperatura i campioni più efficienti sono quelli sintetizzati ad alta temperatura Fig.??.

5.1 Sviluppi futuri

Per proseguire il lavoro fatto dal punto di vista della sintesi si potrebbe provare ad utilizzare PEG diversi da quelli utilizzati, inoltre si potrebbero utilizzare fonti diverse di ioni [S] come l'urea o composti simili per vedere se le proprietà delle nanoparticelle cambiano.

Mentre per determinare l'efficacia della sintesi si potrebbe fare una prova di citotossicità; in un secondo momento,

si potrebbe provare se utilizzando un laser, per eccitare le nanoparticelle in una regione vicino al picco del plasmone, si incrementa la tossicità delle nanoparticelle.

Bibliografia

- [1] Qiang Xu, Bing Huang, Yufeng Zhao, Yanfa Yan, Rommel Noufi, and Su Huai Wei. Crystal and electronic structures of Cu xS solar cell absorbers. *Applied Physics Letters*, 100(6), 2012.
- [2] Poulomi Roy and Suneel Kumar Srivastava. Nanostructured copper sulfides: synthesis, properties and applications. *CrystEngComm*, 17(41):7801–7815, 2015.
- [3] Masayuki Fujita. Nanocavity brightens silicon. *Nature Photonics*, 7(April):2–3, 2013.
- [4] a M Malyarevich, K V Yumashev, N N Posnov, V P Mikhailov, V S Gurin, V B Prokopenko, a a Alexeenko, and I M Melnichenko. Nonlinear optical properties of CuxS and CuInS2 nanoparticles in sol-gel glasses. *Journal of Applied Physics*, 87(1):212–216, 2000.
- [5] Ilka Kriegel. Near-infrared plasmonics with vacancy doped semiconductor nanocrystals. page 128, 2013.
- [6] Joseph M Luther, Prashant K Jain, Trevor Ewers, and A Paul Alivisatos. Localized surface plasmon resonances arising from free carriers in doped quantum dots. *Nature materials*, 10(5):361–6, 2011.
- [7] Jiang Jiang. Photothermal Therapy Using Non-stoichiometric Copper Sulfide Nanoparticles. 1(2):1–2, 2014.
- [8] Karthikeyan Krishnamoorthy, Ganesh Kumar Veerasubramani, Sivaprakasam Radhakrishnan, and Sang Jae Kim. Preparation of Copper Sulfide Nanoparticles by Sonochemical Method and Study on Their Electrochemical Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(6):4409–4413, 2015.
- [9] Travis H. Larsen, Michael Sigman, Ali Ghezelbash, R. Christopher Doty, and Brian A. Korgel. Solventless synthesis of copper sulfide nanorods by thermolysis of a single source thiolate-derived precursor. *Journal of the American Chemical Society*, 125(19):5638–5639, 2003.
- [10] Yixin Zhao, Hongcheng Pan, Yongbing Lou, Xiaofeng Qiu, Junjie Zhu, and Clemens Burda. Plasmonic Cu 2-xS nanocrystals: Optical and structural properties of copper-deficient copper(I) sulfides. *Journal of the American Chemical Society*, 131(12):4253–4261, 2009.
- [11] David R. Tobergte and Shirley Curtis. *Nanotechnology-Enabled Sensors*, volume 53. 2013.
- [12] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica Status Solidi (B)*, 15(2):627–637, 1966.