

ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA ELETTRONICA

TESI DI LAUREA
IN
ADVANCED SOLID-STATE SENSORS

**Studio e caratterizzazione del composto
PVAm/grafene come unità trasduttrice
per la misura di CO₂ in ambiente
domestico**

Presentata da:
Lorenzo Raschi

Relatore:
**Chiar.mo Prof.
Massimo Rudan**

Correlatore:
Dott. Simone Ligi

ANNO ACCADEMICO 2021-2022

III SESSIONE

Indice

Abstract	8
1 Grafene: caratteristiche e applicazioni nella rilevazione di gas	10
1.1 Il grafene e le sue proprietà.....	10
1.1.1 Proprietà chimico-fisiche del grafene.....	11
1.2 Sensori di gas.....	14
1.2.1 Sensori di gas in grafene.....	16
2 Composto PVAm/grafene per la misura di CO₂	18
2.1 Tecniche di misura della CO ₂	18
2.2 PVAm: un polimero per la cattura della CO ₂	20
2.2.1 Composto PVAm/grafene.....	21
2.3 Ipotesi di progetto.....	22
2.4 Materiali.....	23
3 Procedura di realizzazione e caratterizzazione del trasduttore	24
3.1 Modello di riferimento.....	24
3.2 Procedura operativa per la realizzazione dei campioni.....	25
3.2.1 Parametrizzazione delle proprietà chimico-fisiche.....	26
3.2.2 Scelte operative per la realizzazione del trasduttore.....	26
3.3 Caratterizzazione ottica.....	31
3.4 Caratterizzazione elettrica.....	33
3.4.1 Misura resistenza/concentrazione di grafene e misura resistenza/quantità di materiale.....	34
3.4.2 Misura resistenza/umidità ambientale.....	34
3.4.3 Misura resistenza/concentrazione di CO ₂	35

4	Risultati dell'attività di laboratorio	37
4.1	Risultati della preparazione dei campioni.....	37
4.2	Risultati delle misure di assorbanza	38
4.3	Risultati delle misure di resistenza	39
4.3.1	Relazione tra resistenza e concentrazione di grafene.....	39
4.3.2	Relazione tra resistenza e quantità di materiale.....	40
4.3.3	Relazione tra resistenza e umidità.....	41
4.3.4	Relazione tra resistenza e concentrazione di CO ₂	44
5	Conclusioni	49
	Bibliografia	53

Elenco delle figure

1.1	Struttura della grafite	10
1.2	Rappresentazione grafica degli orbitali ibridizzati sp^2	12
1.3	Alcuni possibili difetti nel reticolo di grafene	12
1.4	Rappresentazione schematica di un sensore di gas, e raffigurazione delle sue principali funzioni, identificazione e trasduzione.....	15
2.1	Struttura di un sensore di CO_2 di tipo NDIR.....	19
2.2	Rappresentazione di un sistema di spettroscopia fotoacustica.....	20
2.3	Rappresentazione del principio di funzionamento di un sensore elettrochimico	20
3.1	Fotografia del sensore conduttimetrico di riferimento	24
3.2	Principio di funzionamento della barra Mayer.....	29
3.3	Esempio di utilizzo della barra Mayer per la realizzazione dei campioni.....	30
3.4	Fotografia della macchina per spray-coating utilizzata.....	30
3.5	Esempio di un test di avvenuta reticolazione.....	31
3.6	Fotografia dello spettrofotometro utilizzato.....	32
3.7	Dettaglio della sonda per la misura della <i>sheet resistance</i>	33
3.8	Setup utilizzato per le prime tre misure di resistenza.....	34
3.9	Setup utilizzato per la misura resistenza/concentrazione di CO_2	36
4.1	Confronto tra i risultati delle misure di assorbanza, in funzione del numero di strati depositati, ottenuti con le due tecniche di deposizione.....	38
4.2	Risultato della misura di resistenza in funzione della concentrazione di grafene nel composto, con $N=5$ ed $N=10$ strati di materiale, $T=19^\circ C$ ed $R_H=50\%$	39
4.3	Risultato della misura di resistenza in funzione del numero di strati di materiale depositato, con $C_{Gr_2}=0,1\%$ e $C_{Gr_5}=1,1\%$, $T=18,5^\circ C$ ed $R_H=55\%$	40
4.4	Risultato di una misura di resistenza, umidità e temperatura	

	nel tempo, condotta su un campione con $C_{Gr_1} = 0,03\%$ e $N=5$	41
4.5	Porzione di grafico scelta per il calcolo del rapporto $ \Delta R/\Delta R_H $, con riferimento all'esempio in Figura 4.4.	42
4.6	Risultato della Prova A per la misura di resistenza in funzione della CO_2	45
4.7	Risultato della Prova B per la misura di resistenza in funzione della CO_2	46
4.8	Risultato della Prova C per la misura di resistenza in funzione della CO_2	46
4.9	Risultato della Prova D per la misura di resistenza in funzione della CO_2	47

Elenco delle tabelle

3.1	Quantità di Lupamin, grafene e acqua calcolate per i composti a maggiore concentrazione di grafene.....	28
4.1	Quantità di Lupamin, grafene e acqua miscelate per realizzare i composti.....	37
4.2	Risultati della misura resistenza/umidità.....	43
4.3	Risultati della misura resistenza/concentrazione di CO ₂	48

Abstract

Obiettivo della tesi è stato lo studio e la caratterizzazione del composto Polivinilammina/grafene come unità di trasduzione per la misura di CO₂ in ambiente domestico.

Studi precedenti hanno dimostrato che tale composto consente di realizzare membrane selettive per la separazione di gas, dimostrando buone prestazioni nella cattura di CO₂. La Polivinilammina (PVAm) ha una buona selettività alla CO₂ nella cattura post-combustione, grazie ai gruppi amminici che fungono da trasportatori in presenza di acqua; d'altra parte, l'elevata umidità provoca la riduzione delle sue proprietà meccaniche. Per risolvere questo problema si è adottato il grafene come elemento rinforzante: esso è infatti in grado di conferire alle membrane la rigidità strutturale e la robustezza di cui hanno bisogno.

Partendo da questi risultati si è valutata la realizzabilità di un prototipo di trasduttore che, sfruttando il fenomeno descritto, sia in grado di assorbire CO₂ dall'ambiente e misurarne la concentrazione. Le possibili applicazioni che troverebbe in ambito domestico vanno dalla stima della qualità dell'aria in una stanza, alla misura di CO₂ in frigorifero per riconoscere la presenza di vegetali all'interno del cassetto.

In particolare, la tesi si articola nei seguenti punti:

- Nel Capitolo 1 è presentato il grafene con le sue principali proprietà. Segue una introduzione generale sulle caratteristiche dei sensori di gas, ponendo l'accento sui sensori di gas basati sul grafene.
- Nel Capitolo 2 viene brevemente riportato lo stato dell'arte sulle tecnologie per il *sensing* di CO₂, quindi sono presentati i materiali utilizzati e viene definita l'ipotesi di progetto.
- Nel Capitolo 3 sono riportati i passi seguiti per la realizzazione del prototipo di trasduttore, la parametrizzazione delle sue proprietà fisiche e chimiche e la sua caratterizzazione elettrica e ottica.
- Nel Capitolo 4 è presentata la procedura sperimentale seguita per preparare il composto PVAm/grafene, le tecniche usate per la deposizione su un substrato di

PET, e le misure svolte per la caratterizzazione. Vengono inoltre presentati e commentati i risultati ottenuti.

- Nel Capitolo 5 si danno le conclusioni del lavoro.

I test svolti per la caratterizzazione ottica del trasduttore hanno dimostrato che l'assorbanza dei campioni realizzati cresce linearmente col numero di strati di materiale depositato, e che dunque la quantità di composto aggiunto con ogni nuovo strato è costante.

Le misure di caratterizzazione elettrica invece hanno dimostrato che la conducibilità elettrica del trasduttore:

- è indipendente dalla concentrazione di grafene nel composto.
- aumenta al crescere della quantità di composto depositato.
- aumenta al crescere dell'umidità relativa ambientale.
- aumenta in risposta ad un aumento della concentrazione di CO₂.

Da un punto di vista teorico e quantitativo, tuttavia, non è emersa una chiara relazione tra resistenza del materiale e concentrazione di CO₂; per approfondire questa analisi sarà necessario eseguire ancora numerose prove.

Capitolo 1

Grafene: caratteristiche e applicazioni nella rilevazione di gas

In questo capitolo viene presentato il grafene con le sue principali proprietà. Segue una introduzione generale sulle caratteristiche dei sensori di gas, mentre nella parte finale si pone l'accento sui sensori di gas basati sul grafene, evidenziandone vantaggi e limitazioni.

1.1 Il grafene e le sue proprietà

Il grafene è un composto allotropo del carbonio, ovvero un materiale costituito solo da atomi di carbonio, come diamante e grafite. Quest'ultima è formata da strati planari sovrapposti, composti da atomi di carbonio ibridati sp^2 , in cui ogni atomo ne lega altri tre con angolo di 120° , generando una struttura esagonale detta "a nido d'ape"; gli strati sono tenuti uniti fra loro da forze di Van der Waals presenti tra gli orbitali perpendicolari al piano (Figura 1.1).

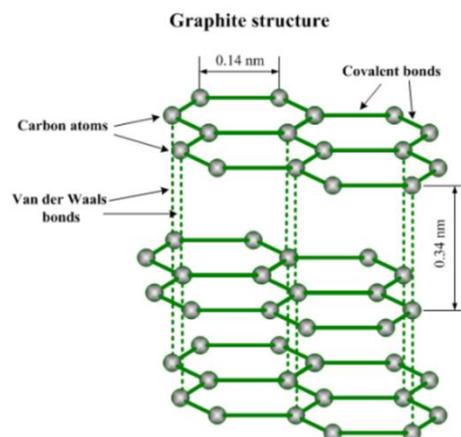


Figura 1.1: Struttura della grafite [1].

Il grafene è costituito dal singolo strato di grafite: è quindi una struttura planare di atomi di carbonio ibridati sp^2 , motivo per il quale viene considerato come materiale a due dimensioni.

Il grafene è stato scoperto e investigato a partire dalla metà del '900, infatti il nome venne scelto dal chimico tedesco Hanns-Peter Boehm, il quale riuscì a isolare e identificare un singolo strato di grafene nel 1961 tramite microscopia a trasmissione elettronica (TEM) e diffrazione a raggi-X [2]. Solo alcuni decenni dopo questo materiale è stato studiato e caratterizzato sistematicamente per la prima volta: nel 2004, i fisici Andrej Gejm e Konstantin Novoselov dell'Università di Manchester, sono riusciti a estrarre un singolo strato di grafene da un campione di grafite mediante la tecnica dell'esfoliazione meccanica, per poi trasferirlo su una base di SiO_2 [2]. Per questo motivo, i due hanno vinto il premio Nobel per la fisica nel 2010.

Attualmente il grafene risulta essere uno dei materiali più studiati a livello globale [3], grazie alle sue straordinarie caratteristiche fisiche e chimiche che lo rendono unico e interessante in numerosi settori.

1.1.1 Proprietà chimico-fisiche del grafene

Struttura

Il carbonio possiede sei protoni e sei elettroni, di cui quattro sono di valenza. Nel caso del grafene, come detto, tutti gli atomi sono ibridati sp^2 , cioè l'unione degli orbitali $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ genera tre orbitali ibridi sp^2 , disposti sul piano a 120° l'uno dall'altro; un orbitale rimane invece non ibridato e disposto perpendicolarmente rispetto al piano. Dato che ogni orbitale contiene un elettrone, i tre orbitali ibridi possono essere condivisi con un altro atomo di carbonio ibridato sp^2 . Il quarto elettrone di valenza resta delocalizzato nell'orbitale p_z (Figura 1.2).

Essendo un materiale 2D, il grafene possiede un'elevatissima area superficiale specifica, pari a $2630 \text{ m}^2/\text{g}$: per confronto basti pensare che altri materiali a base di carbonio con elevata area superficiale (ad esempio i nanotubi di carbonio) arrivano a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ [5].

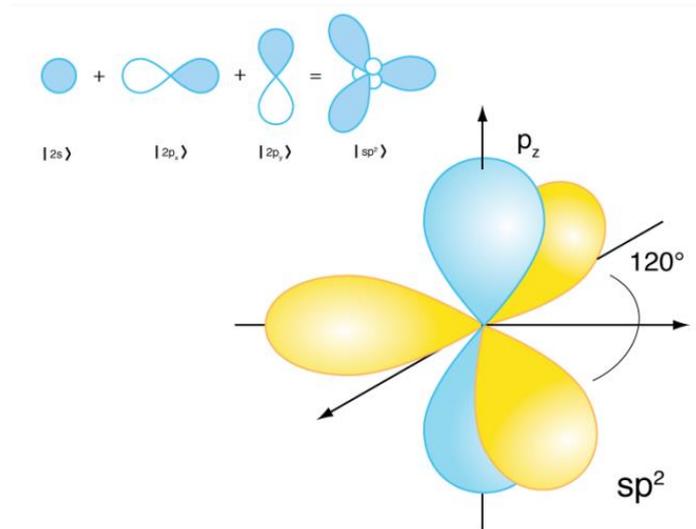


Figura 1.2: Rappresentazione grafica degli orbitali ibridizzati sp^2 [4].

Sebbene venga spesso rappresentato come un reticolo di carbonio sp^2 perfettamente planare e regolare, è stato dimostrato che il singolo strato di grafene privo di supporti presenta increspature e ondulazioni. Se invece viene posta su un supporto piano, la struttura tende ad assumere una conformazione planare per via delle interazioni all'interfaccia grafene-substrato [6]. Non è poi rara la presenza di diversi difetti nel reticolo, come mostrato in Figura 1.3, che ne possono alterare la morfologia e, di conseguenza, anche le proprietà [7].

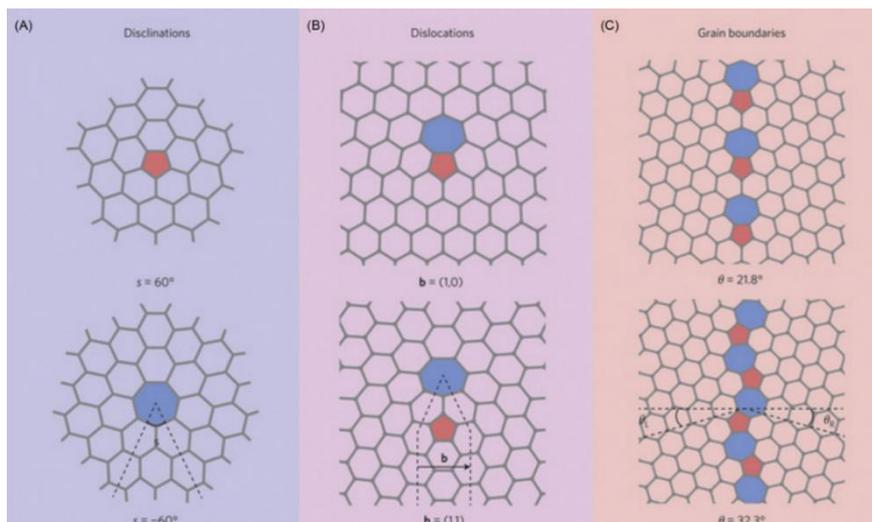


Figura 1.3: Alcuni possibili difetti nel reticolo del grafene [8].

Proprietà Elettriche

Il grafene è un semiconduttore a gap nullo in cui le bande di conduzione e di valenza presentano una relazione di dispersione lineare in ciascuna direzione del vettore \mathbf{k} , il che produce un andamento di forma conica di ciascuna banda; le due bande si incontrano nel *punto di Dirac*, dove la massa efficace risulta nulla. Ciò consente ai portatori di carica di muoversi liberamente nel reticolo senza subire interazioni significative con gli atomi [2], [4], [6], e ne determina quindi un'elevatissima mobilità, che raggiunge anche valori di 10^5 cm^2/Vs [9]. In modo equivalente, si può affermare che il grafene costituisce il materiale conosciuto finora con la più bassa resistività, pari a 10^{-8} Ωm , inferiore anche a quella dell'argento ($1,59 \cdot 10^{-8}$ Ωm) [9], [10], [11]; di conseguenza, a parità di campo applicato è possibile ottenere densità di corrente anche superiori a 10^8 A/cm^2 [12], ovvero circa sei ordini di grandezza maggiori di quelle che possono fluire nel rame [13].

Proprietà Termiche

Oltre ad un'eccezionale conducibilità elettrica, il grafene è dotato anche di un'elevatissima conducibilità termica: sperimentalmente si sono ottenuti valori compresi tra i 4800 e i 5300 W/mK , superiori persino al diamante, che arriva intorno ai 1000 W/mK . Questa elevata conducibilità termica può essere dovuta al fatto che nel grafene il trasferimento di calore viene mediato, oltre che dal moto di atomi e cariche, anche dalle vibrazioni del reticolo cristallino stesso [4]. Il punto di fusione del grafene si colloca intorno ai 5000-6000 K [2].

Proprietà Meccaniche

Il grafene è il materiale con la resistenza a trazione più alta mai misurata, pari a 130 GPa, con modulo di Young di 1 TPa [14]. Per fare un confronto basti pensare che materiali resistenti comunemente utilizzati in metalmeccanica, come acciaio (ASTM A36 steel) e titanio posseggono un modulo di Young rispettivamente di 0,2 e 0,1 TPa, e resistenza a trazione di 0,5 e 0,3 GPa. Nella resistenza a frattura, invece, il grafene non ha prestazioni altrettanto alte, con un valore intorno ai 4 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ [14], simile all'allumina e al carburo di silicio (entrambi 3-5 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$), ben al di sotto di acciaio e titanio, entrambi intorno ai 50 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. Infine, in termini di elasticità, è il cristallo più flessibile, con un allungamento elastico del 20% [15].

Proprietà Ottiche

Ad occhio nudo il grafene risulta praticamente trasparente, sebbene presenti un'opacità molto elevata per essere un materiale spesso quanto un atomo: possiede un'assorbanza del 2,3%, la quale aumenta di un ulteriore 2,3% qualora si consideri un secondo strato [16]. Ne consegue che tutte le strutture multi-layer si presentino alla vista estremamente opache e nere, colore caratteristico del carbonio *bulk*. Una particolare caratteristica ottica del grafene è che l'assorbanza/trasmittanza del grafene rimane praticamente costante in un intervallo di valori alquanto largo della lunghezza d'onda della radiazione incidente [6].

Grazie a tutte le proprietà appena illustrate, il grafene può trovare impiego in svariati ambiti, in particolar modo nell'elettronica e nella produzione di materiali compositi.

1.2 Sensori di gas

La tecnologia dei sensori di gas è stata profondamente studiata nel corso dell'ultimo decennio, per l'ampia varietà di settori in cui essa trova applicazione (monitoraggio ambientale e dell'ambiente domestico, produzione e sicurezza industriale, diagnosi medica ecc.) [6].

Il principio di funzionamento di un sensore di gas si può spiegare distinguendo le sue due principali funzioni, *identificazione* e *trasduzione* [17]. L'*identificazione* consiste nell'assorbimento o adsorbimento del gas di interesse, denominato *analita*, nell'elemento sensibile del dispositivo: se tale processo avviene in prossimità della superficie del materiale sensibile si parla di adsorbimento, se invece avviene più in profondità si parla di assorbimento. Il risultato è la variazione di specifici parametri chimici/fisici del materiale sensibile in funzione della concentrazione dell'analita. La conversione della variazione rilevata in una grandezza fisica misurabile (in genere una grandezza elettrica) è definita invece *trasduzione* (Figura 1.4).

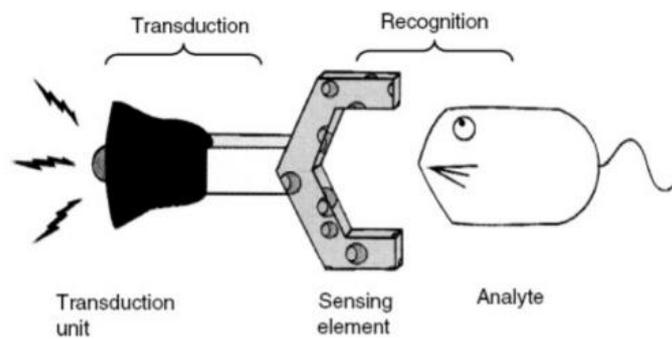


Figura 1.4: Rappresentazione schematica di un sensore di gas, e raffigurazione delle sue principali funzioni, identificazione e trasduzione [17].

Le prestazioni di un buon sensore di gas possono essere descritte e quantificate mediante alcuni parametri [18]:

- Sensibilità, esprimibile come la pendenza della caratteristica di uscita del sensore rispetto alla concentrazione dell'analita;
- Selettività, ovvero la capacità di discriminare specie differenti di gas in presenza di vari tipi di gas;
- Stabilità, cioè la capacità di mantenere la stessa caratteristica di uscita nell'intervallo di tempo in cui la concentrazione del gas rimane costante mentre altri parametri possono cambiare;
- Ripetibilità, ovvero la capacità del sensore di fornire lo stesso segnale in presenza di parametri ambientali fissati;
- Limite minimo di rilevazione (LOD - *Limit of detection*), che è la minima concentrazione di gas che il sensore è in grado di misurare;
- Temperatura di lavoro, cioè la temperatura per la quale è più forte la risposta del sensore all'analita.

Attualmente i dispositivi MOS (Metal-Oxide-Semiconductor) sono tra i più usati per applicazioni di *gas sensing*, infatti essi mostrano numerosi vantaggi, quali: alta sensibilità verso diverse specie di gas, compatibilità con altri processi, basso costo, basso consumo di potenza e facilità di fabbricazione. Tuttavia, l'alta temperatura di lavoro che richiedono, nell'intervallo tra i 200 e i 500°C, costituisce un limite per le loro applicazioni commerciali

[19]. Per questo motivo, negli ultimi anni sono stati studiati numerosi nuovi materiali come possibili sostituti dei più comuni usati nella tecnologia MOS; tra questi, il grafene suscita molte attenzioni [20].

1.2.1 Sensori di gas in grafene

Il grafene è considerato un materiale assai promettente per applicazioni di rilevamento di gas grazie alle sue eccezionali caratteristiche [21]: in primo luogo, essendo un materiale bidimensionale, tutto il suo volume è esposto all'analita, massimizzando l'effetto adsorbente. In secondo luogo, l'elevata mobilità dei portatori, insieme a un basso rumore *flicker*, rende la conduttanza del grafene sensibile al più piccolo cambiamento nella sua configurazione elettronica, anche a temperatura ambiente, raggiungendo prestazioni non riscontrabili in altre tipologie di sensori a stato solido [22].

Già i primi studi sperimentali sul grafene lasciavano presagire la potenzialità di questo materiale nella rilevazione di gas: i primi prototipi realizzati, in cui il grafene rivestiva il ruolo di mezzo attivo, risultavano drogati in seguito al contatto con acqua o all'esposizione ad ammoniaca o a vapori di etanolo [9]. Successivi lavori sperimentali [22] hanno confermato e rafforzato questa idea, tanto che nel 2007 sono stati realizzati sensori chimici in grado di rilevare una singola molecola di gas [23].

Il principio di funzionamento dei sensori di gas a base di grafene si basa tipicamente sulla variazione della concentrazione dei portatori di carica dovuta alla presenza di molecole gassose nell'atmosfera, che determina una variazione di resistenza dell'elemento sensibile. In particolare, il fenomeno di adsorbimento può aumentare o diminuire la concentrazione dei portatori dipendentemente dalla natura dell'analita, le cui molecole possono infatti avere un comportamento di donatore o accettore di elettroni. La variazione della concentrazione dei portatori determina quindi una variazione della conducibilità del materiale [21].

La principale limitazione alla risoluzione per questi tipi di sensori generalmente è rappresentata dai difetti intrinseci del materiale di cui sono costituiti, che determinano un elevato rumore e, di conseguenza, un basso rapporto segnale/rumore (SNR) [7].

Sono inoltre da considerare anche il recupero lento e l'assenza di saturazione del segnale: a causa del forte adsorbimento delle molecole di gas sul grafene, il processo di

desorbimento è lento e di solito richiede assistenza esterna come l'esposizione ai raggi UV o la ricottura ad alta temperatura [24]. Inoltre, durante l'esposizione all'analita il segnale di uscita non mostra mai segni di saturazione, influenzando negativamente le prestazioni di *sensing* in termini di sensibilità, limite di rilevabilità e ripetibilità [24].

Capitolo 2

Composto PVAm/grafene per la misura di CO₂

In questo capitolo viene inizialmente riportato lo stato dell'arte sulle principali tecnologie per il *sensing* di CO₂, quindi si introduce il composto PVAm/grafene e le sue proprietà. Successivamente si presenta l'ipotesi di progetto e i materiali utilizzati nell'attività di laboratorio.

2.1 Tecniche di misura della CO₂

La CO₂ (diossido di carbonio o, più impropriamente, anidride carbonica) è un gas incolore e inodore, che si forma durante la respirazione, la combustione e la decomposizione organica.

La misura della concentrazione di CO₂ è di fondamentale importanza in tutti quegli ambiti in cui è necessario monitorare la qualità dell'aria per garantire il benessere delle persone e il controllo dei processi: alcuni esempi sono i settori industriale, agroalimentare, medico e farmaceutico [25], [26]. Anche in ambiente domestico è molto utile avere un'indicazione della concentrazione di CO₂, non solo come misura della qualità dell'aria [27], ma anche per applicazioni legate alla conservazione degli alimenti, soprattutto frutta e vegetali [28], [29], [30], [31].

Le principali tecnologie di sensori utilizzate per la misura di CO₂ sono [32]:

- **Sensori NDIR (Non-Dispersive InfraRed)**, dispositivi per i quali la radiazione infrarossa emessa da una sorgente attraversa una cella di misura in cui è presente il gas da analizzare, nella direzione di un fotorivelatore IR (Figura 2.1) [33].

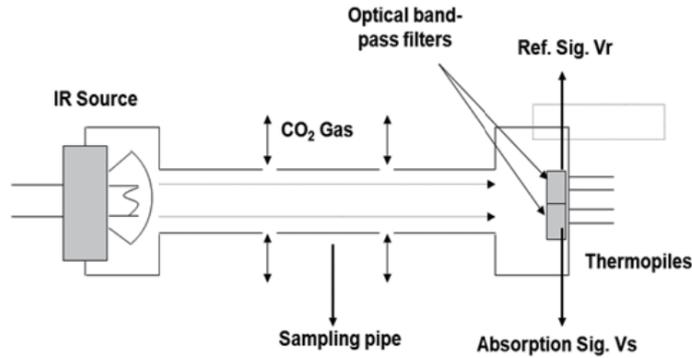


Figura 2.1: Struttura di un sensore di CO₂ di tipo NDIR [33].

Il gas all'interno della cella determina l'assorbimento della radiazione IR nell'intorno di una specifica lunghezza d'onda λ (circa 4.28 μm per la CO₂ [33]) in accordo alla legge di Lambert-Beer

$$\frac{I_d}{I_o} = e^{-\alpha c L},$$

dove I_o rappresenta l'intensità della radiazione alla sorgente (in assenza di gas), I_d è l'intensità della radiazione misurata nella banda centrata attorno a λ , α è il coefficiente di assorbimento del gas, c è la concentrazione ambientale media del gas, ed L è la lunghezza del percorso ottico. La variazione della radiazione incidente sul fotorivelatore viene quindi utilizzata per calcolare la concentrazione dell'analita. Il fotorivelatore è dotato di un filtro ottico che inibisce il passaggio della radiazione a tutte le lunghezze d'onda diverse da quella assorbita dall'analita; ciò consente di ottenere sensori ad elevata selettività.

- **Sensori a spettroscopia fotoacustica**, che sfruttano cioè l'effetto fotoacustico, fenomeno per il quale l'assorbimento di luce di intensità variabile da parte di un materiale genera delle onde sonore [34]. La concentrazione dell'analita può essere misurata sottoponendo un campione a impulsi di energia elettromagnetica modulati sulla lunghezza d'onda di assorbimento del gas. Ad ogni impulso di energia, le molecole dell'analita all'interno del campione assorbono la radiazione e generano onde di pressione per effetto fotoacustico. Queste ultime vengono opportunamente rilevate e convertite in una lettura di concentrazione di gas (Figura 2.2) [34].

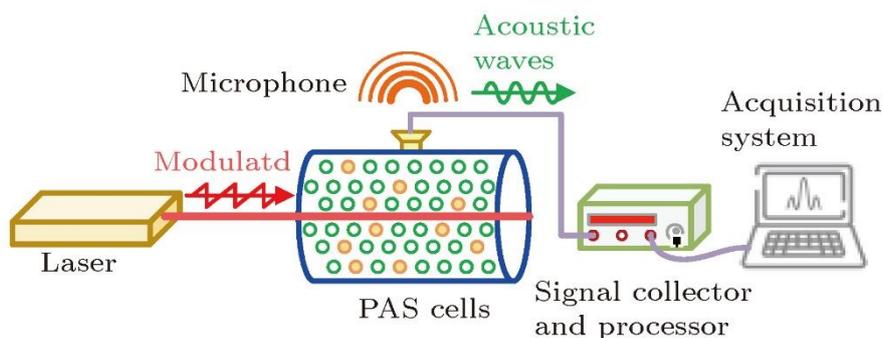


Figura 2.2: Rappresentazione di un sistema di spettroscopia fotoacustica [34].

- **Sensori elettrochimici**, basati sulla misura di una corrente elettrica per determinare la concentrazione dell'analita presente nell'aria. Quando il gas entra nel sensore, reagisce chimicamente all'interno di una superficie polimerica, generando una carica elettrica. Il tipo e la quantità di carica elettrica vengono quindi utilizzati per determinare la concentrazione dell'analita (Figura 2.3) [35].

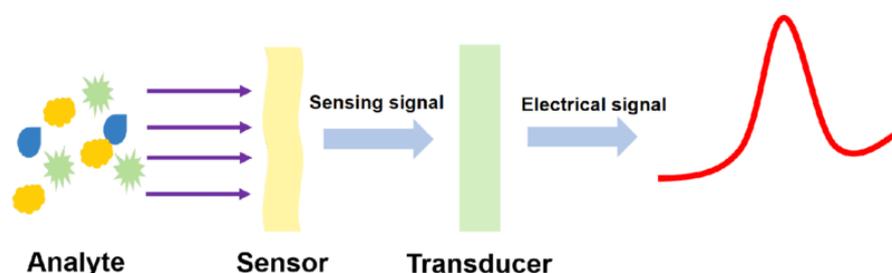


Figura 2.3: Rappresentazione del principio di funzionamento di un sensore elettrochimico [35].

2.2 PVAm: un polimero per la cattura della CO₂

La polivinilammina (PVAm) è un polielettrolita cationico, caratterizzato dalla più alta concentrazione di gruppi amminici ($-NH_2$) tra i vari polimeri appartenenti a questa categoria. Per questa sua caratteristica intrinseca, la PVAm può essere vantaggiosamente

impiegata in diversi settori, tra cui quello del controllo delle proprietà di superfici e/o interfacce [36].

Ad esempio, nel caso della lavorazione della carta, la presenza di PVAm sulle fibre di cellulosa permette di avere una migliore adesione tra queste ultime, migliorando la resistenza del film cartaceo all'abrasione: questo comportamento risulta particolarmente utile nel caso del *packaging*. Sempre in questo settore, la PVAm è adottata nella modifica di polimeri per dotare le superfici di proprietà antibatteriche, migliorando la conservazione di cibi.

Un altro settore dove la PVAm ha interessanti proprietà è quello delle membrane. Infatti, grazie alla presenza di numerosi gruppi amminici, questo polimero si presta come possibile composto per migliorare il trasporto della CO₂ da un lato della membrana all'altro. Inoltre, avendo molti gruppi amminici affini alla CO₂, questo composto può essere inglobato in membrane per la separazione della CO₂, facilitandone l'assorbimento. Si è osservato in particolare che l'assorbimento di CO₂ è reversibile, infatti la PVAm libera il gas assorbito quando riscaldata.

Uno dei vantaggi della PVAm, apprezzato in molte delle sue applicazioni, è la sua alta solubilità in acqua. Per alcuni settori, come ad esempio quello delle membrane, l'elevata solubilità in acqua della PVAm diventa però uno svantaggio, dal momento che, spesso, le membrane devono lavorare in condizioni umide, se non proprio in acqua. Infatti, in presenza di alti contenuti di acqua, la PVAm gelifica, o addirittura si scioglie, distruggendo la membrana.

2.2.1 Composto PVAm/grafene

Per far fronte al problema della degradazione della PVAm in presenza di acqua, la *start-up* Graphene-XT, in collaborazione con l'Università di Bologna, ha brevettato un materiale a base di PVAm additivata con un composto di grafene. Tale materiale si è dimostrato capace di rimanere stabile sia in presenza di alti livelli di umidità sia a contatto diretto con l'acqua; esso inoltre prevede un processo di produzione sicuro ed affidabile, dai costi contenuti [36].

Studi precedenti avevano verificato che l'aggiunta di materiali quali grafene o ossido di grafene (GO) ad una matrice polimerica ne incrementa diversi parametri, come la conducibilità elettrica, la conducibilità termica, la resistenza a trazione e il modulo

elastico (e dunque la rigidità e la resistenza meccanica) [37], [38], [39]. Gli stessi risultati sono stati osservati anche nelle membrane realizzate con un composto PVAm/grafene, studiate con l'auspicio di poterle utilizzare per applicazioni di cattura e sequestro della CO₂ [40], [41]. In particolare, si è osservato che la permeabilità e la selettività alla CO₂ di tali membrane aumentano al crescere dell'umidità relativa e del contenuto di acqua nel polimero [40].

2.3 Ipotesi di progetto

L'ipotesi di progetto è nata dall'osservazione degli importanti risultati ottenuti dal composto PVAm/grafene nella cattura di CO₂: preso atto delle potenzialità di assorbimento di gas del materiale, si è cercato di valutarne le prestazioni anche nel *sensing* della CO₂. Più precisamente, si è voluto realizzare e caratterizzare un prototipo di trasduttore elettrochimico in PVAm/grafene per un sensore elettrochimico conduttimetrico per la misura di CO₂ ambientale. Come detto sopra, questo materiale presenta permeabilità e selettività alla CO₂ crescenti con l'umidità: si è pensato quindi che l'ambiente ottimale per sfruttare tale proprietà in un'eventuale applicazione di *sensing* sia quello domestico, ed in particolare quello frigorifero, in cui si raggiungono valori di umidità relativa anche del 95% [42]. I possibili impieghi del metodo vanno dalla stima della qualità dell'aria in una stanza alla misura di CO₂ in frigorifero, per riconoscere ad esempio la presenza di vegetali all'interno del cassetto.

2.4 Materiali

Il lavoro sperimentale è stato svolto presso Graphene-XT (GXT), una *start-up* che produce grafene attraverso un processo di esfoliazione in fase liquida della grafite. In particolare, i materiali utilizzati per la realizzazione del composto PVAm/grafene sono:

- **Lupamin™ 9095.** La PVAm si è ricavata dal Lupamin™ 9095, un prodotto sintetizzato e commercializzato dalla società europea BASF. Si presenta come una soluzione acquosa in cui la percentuale di solido è del 20-22% m/m, di cui circa il 30-40% è un copolimero, e il 60-70% restante è un sale.
- **Grafene GXT.** Come anticipato, il grafene GXT è prodotto attraverso un processo di esfoliazione in fase liquida della grafite con mulini a biglie. Il metodo produttivo GXT è degno di nota: si tratta di tecnologia brevettata ecologica per la produzione di grafene di alta qualità (minimo 50% SLG - Single Layer Graphene), ad un costo relativamente basso sia dal punto di vista economico che dal punto di vista dell'impatto ambientale [43]. L'esfoliazione avviene in acqua grazie all'azione di un particolare agente esfoliante, la cui composizione è segreto industriale. Il vantaggio di questo metodo risiede nella non tossicità ed eco-compatibilità dei composti utilizzati (acqua, agente esfoliante ed altri additivi), che permettono condizioni di processo sicure per gli operatori, rispetto all'utilizzo di solventi non acquosi come NMP. Questi ultimi infatti consentono, per la bassa tensione superficiale, un'esfoliazione della grafite in assenza di agenti esfolianti, ma portano d'altra parte problemi legati alla tossicità e all'elevata temperatura di ebollizione, complicando il successivo processo di purificazione.

Capitolo 3

Procedura di realizzazione e caratterizzazione del trasduttore

In questo capitolo è riportata la procedura operativa seguita per la realizzazione del prototipo di trasduttore, la parametrizzazione delle sue proprietà chimico-fisiche e la sua caratterizzazione ottica ed elettrica.

3.1 Modello di riferimento

Prima di preparare l'unità trasduttrice è stato scelto un modello di sensore che, sfruttando il composto PVAm/grafene, potesse realizzare un efficiente sistema di misura di CO₂. In particolare, si è adottato come riferimento il sensore conduttimetrico studiato da M. Boccafogli [44], realizzato depositando una soluzione di grafene su un elettrodo interdigitato Metrohm con substrato in vetro. L'interdigitato è collegato tramite connessioni in rame ad un semplice circuito stampato, che a sua volta è saldato ad un connettore di tipo BNC in modo da collegare il dispositivo al sistema di acquisizione per la misura della resistenza elettrica del trasduttore (Figura 3.1).



Figura 3.1: Fotografia del sensore conduttimetrico di riferimento [44].

Volendo infatti realizzare una unità trasduttrice per un sensore elettrochimico conduttimetrico, la grandezza da misurare per stimare la concentrazione dell'analita è la resistenza elettrica superficiale (*sheet resistance*) del trasduttore stesso.

Nel caso in esame non si aveva a disposizione un modello matematico per la conducibilità elettrica né della PVAm né nel composto PVAm/grafene, ma solo risultati teorici e/o sperimentali sulla conduzione in composti polimerici o in composti polimerici additivati con grafene. Sulla base di questi sono state fatte delle ipotesi su PVAm e grafene separatamente, verificate poi sperimentalmente:

- Si è assunto che il contributo della PVAm alla conducibilità del composto divenisse sempre più importante all'aumentare della quantità di acqua assorbita dall'ambiente [45], [46];
- Si è assunto che il contributo del grafene alla conducibilità del composto aumentasse al crescere della sua concentrazione nel composto stesso [47], [48], [49].

Non essendo presente in letteratura alcun riferimento in merito, si è pensato di non fare ipotesi a priori sul contributo della CO₂ alla conducibilità del materiale, e si è stabilito di provare ad elaborare una teoria a partire dai risultati ottenuti dalle prove in laboratorio.

3.2 Procedura operativa per la realizzazione dei campioni

La preparazione del trasduttore è stata eseguita seguendo una precisa procedura operativa, articolata nei seguenti passaggi:

- Calcolo delle quantità di Lupamin e di grafene da miscelare;
- Agitazione magnetica e sonicazione del composto;
- Deposizione del composto su un substrato;
- Reticolazione del composto.

Sono state tuttavia necessarie considerazioni preliminari, volte alla parametrizzazione di alcune proprietà chimico-fisiche del trasduttore e alla scelta degli strumenti adeguati allo svolgimento dell'attività in laboratorio.

3.2.1 Parametrizzazione delle proprietà chimico-fisiche

Per poter caratterizzare il trasduttore in maniera completa, si sono parametrizzate alcune sue proprietà chimico-fisiche:

- Il rapporto tra le concentrazioni di Lupamin e di grafene del composto: una variazione di questa quantità avrebbe potuto determinare un aumento o una riduzione della resistenza del materiale, con parametri ambientali costanti (temperatura e umidità relativa) [50], [51]. Per valutare il contributo della concentrazione di grafene alla conducibilità elettrica del trasduttore, si è deciso di realizzare diversi composti, per i quali si è mantenuta costante la concentrazione di Lupamin, mentre quella di grafene è stata progressivamente incrementata.
- La quantità di materiale da depositare: un aumento della massa del composto avrebbe potuto determinare un aumento di acqua assorbita dall'ambiente, influenzando di conseguenza il valore di resistenza misurato, sempre con parametri ambientali costanti. Per provare questa ipotesi, si è deciso di realizzare dei campioni con un numero crescente di strati di materiale, per valutarne eventuali differenze nella conducibilità; si sarebbe verificato inoltre per via ottica che la quantità di materiale fosse la stessa in ogni strato.

3.2.2 Scelte operative per la realizzazione del trasduttore

Si sono dovuti quindi stabilire, per la realizzazione dei campioni:

- Il rapporto tra le concentrazioni di Lupamin e grafene per ciascun composto da preparare;
- Il tipo di substrato su cui depositare il composto;

- La modalità di deposizione del composto sul substrato;
- Il numero di strati di materiale da depositare nei diversi campioni;
- I mezzi da usare per la reticolazione del composto.

Rapporto Lupamin/grafene

Per il primo composto realizzato, il rapporto tra la concentrazione di Lupamin e di grafene è stato calcolato a partire da risultati previ della Graphene-XT; da essi sono emersi i seguenti valori:

$$C_{Lup} = 13,28\% ,$$

$$C_{Gr_1} = 0,03\% ,$$

rispettivamente per la concentrazione in massa di Lupamin e di grafene da ottenere nel composto. Il rapporto tra le due concentrazioni è dunque

$$R_{Lup,Gr_1} = \frac{C_{Lup}}{C_{Gr_1}} = 442,67 .$$

Le concentrazioni del Lupamin e della soluzione di grafene disponibili in laboratorio erano rispettivamente

$$C_{Lup_i} = 21\% ,$$

$$C_{Gr_i} = 3\% .$$

Assumendo di voler preparare 500g di composto Lupamin/grafene, con un semplice bilancio di massa si sono calcolate le quantità in grammi di Lupamin e di soluzione di grafene da miscelare, ottenendo

$$m_{Lup_1} = 318,11g ,$$

$$m_{Gr_1} = 5,03g .$$

Per ottenere le concentrazioni desiderate, a queste due quantità si sarebbe aggiunta una massa di acqua demineralizzata pari a $500g - m_{Lup_1} - m_{Gr_1} = 176,86g$.

Come anticipato, al fine di valutare il contributo della concentrazione di grafene alla conducibilità elettrica del materiale finale, si è deciso di realizzare altri composti, per i

quali si è mantenuta costante C_{Lup} , mentre C_{Gr} è stata progressivamente aumentata. In particolare, si sono scelti i valori

$$C_{Gr_2} = 0,1\%$$

$$C_{Gr_3} = 0,3\%$$

$$C_{Gr_4} = 0,9\%$$

$$C_{Gr_5} = 1,1\%$$

per i quali si ottengono i rispettivi rapporti

$$R_{Lup,Gr_2} = \frac{C_{Lup}}{C_{Gr_2}} = 132,8$$

$$R_{Lup,Gr_3} = \frac{C_{Lup}}{C_{Gr_3}} = 44,27$$

$$R_{Lup,Gr_4} = \frac{C_{Lup}}{C_{Gr_4}} = 14,76$$

$$R_{Lup,Gr_5} = \frac{C_{Lup}}{C_{Gr_5}} = 12,07.$$

Si è deciso quindi di preparare 5g di composto per ciascuna delle quattro concentrazioni di grafene introdotte; eseguendo i calcoli, si sono ottenute le quantità riportate in tabella:

Tabella 3.1: Quantità di Lupamin, grafene e acqua calcolate per i composti a maggiore concentrazione di grafene.

	$C_{Gr_2} = 0,1\%$	$C_{Gr_3} = 0,3\%$	$C_{Gr_4} = 0,9\%$	$C_{Gr_5} = 1,1\%$
m_{Lup} (g)	3,162	3,162	3,162	3,162
m_{Gr} (g)	0,167	0,5	1,5	1,83
m_{H_2O} (g)	1,671	1,338	0,338	0,008

Scelta del substrato

Al fine di agevolare sia la caratterizzazione elettrica che quella ottica del trasduttore, si è deciso di depositare il composto realizzato su un substrato di PET da 100 μ m. L'utilizzo del

PET, infatti, sarebbe risultato vantaggioso per due motivi: avrebbe garantito da un lato un supporto isolante per il materiale, adatto quindi per poter eseguire misure di resistenza, dall'altro sarebbe stato un mezzo sufficientemente sottile e trasparente per poter eseguire un'analisi ottica [52].

Tecnica di deposizione

Graphene-XT offriva due possibili strumenti per la deposizione del materiale: una barra Mayer (Figure 3.2 e 3.3) ed una macchina per spray-coating (Figura 3.4), entrambi validi mezzi per il ricoprimento di superfici [53]. Si è scelto di utilizzare la barra Mayer, ritenuta più pratica in questo processo, per due motivi:

- Rispetto alla tecnica di spray-coating consente di ottenere risultati migliori dal punto di vista dell'uniformità del materiale depositato [53];
- Come meglio specificato nel seguito, sarebbe stato necessario depositare il materiale su più strati, e tra un ricoprimento e l'altro era essenziale una fase di asciugatura. In questo, l'utilizzo della macchina per spray-coating non sarebbe risultato agevole, perché avrebbe rallentato il processo in maniera inaccettabile.

Lo svantaggio dell'utilizzo della barra Mayer sta nel fatto che, con questa tecnica, l'uniformità della deposizione è dipendente dall'abilità manuale dell'operatore; inoltre, l'eventuale applicazione del materiale su elettrodi interdigitati non sarebbe facilmente realizzabile. Pertanto, nell'ipotesi di dover eseguire una procedura di deposizione su scala industriale, che risulterebbe efficiente solo se svolta in modo automatico, sono stati comunque svolti dei test con la macchina per spray-coating, per poi confrontare per via ottica i risultati ottenuti con le due tecniche dal punto di vista dell'uniformità del materiale depositato.

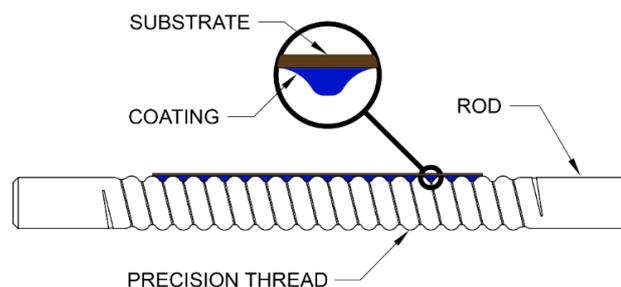


Figura 3.2: Principio di funzionamento della barra Mayer [54].

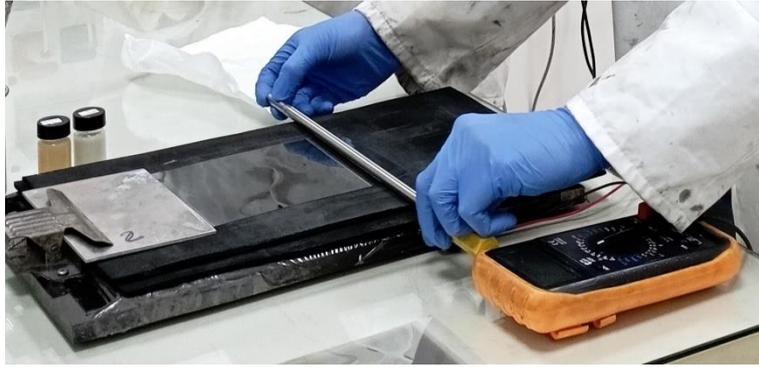


Figura 3.3: Esempio di utilizzo della barra Mayer per la realizzazione dei campioni.



Figura 3.4: Fotografia della macchina per spray-coating utilizzata.

Numero di strati di materiale depositato

Come già anticipato, sono stati realizzati campioni con un numero differente di strati di materiale, sia per stabilire la relazione tra la quantità di composto depositata e la resistenza del trasduttore, sia per poter svolgere una caratterizzazione ottica sui campioni: sono stati preparati in particolare campioni con 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15 strati. Inoltre, per evitare che una nuova deposizione portasse via il materiale precedentemente applicato, tra due deposizioni successive si effettuava un'asciugatura del campione per mezzo di una lampada IR.

Reticolazione del composto

Per far avvenire la reticolazione del composto, i campioni realizzati sono stati messi in forno per un'ora a 150°C [36], quindi si è condotto un test su alcuni di essi, immergendoli in acqua demineralizzata al termine del trattamento. In caso di avvenuta reticolazione, infatti, il contatto con l'acqua provoca il distacco del materiale dal substrato, sotto forma di una membrana che rimane stabile (Figura 3.5); in caso contrario, il materiale si scioglie in acqua.



Figura 3.5: Esempio di un test di avvenuta reticolazione.

3.3 Caratterizzazione ottica

Sui campioni realizzati si è eseguita una caratterizzazione ottica, utilizzando uno spettrofotometro Dr. Lange Cadas 50S a 550nm (Figura 3.6). Il principio di funzionamento di questo strumento si basa sulla già citata legge di Lambert-Beer, ora espressa più convenientemente nella forma [55]

$$\frac{I_d}{I_o} = e^{-k_\lambda L},$$

dove k_λ è il coefficiente di attenuazione (una costante tipica del mezzo attraversato e dipendente dalla lunghezza d'onda λ) ed L è lo spessore del materiale sottoposto alla misura. Definita quindi la trasmittanza (T) come il rapporto $\frac{I_d}{I_o}$ e come assorbanza (A) l'opposto del logaritmo naturale della trasmittanza, la legge assume una forma più semplice:

$$T = \frac{I_d}{I_o} = e^{-k_\lambda L} = e^{-A} \Rightarrow A = k_\lambda L,$$

dunque, l'assorbanza del campione è direttamente proporzionale al suo spessore.

Le misure effettuate tramite spettrofotometro avevano l'obiettivo di verificare l'esistenza di una relazione di proporzionalità tra l'assorbanza dei campioni e il numero di strati di materiale depositato, fissata la concentrazione di grafene. In caso di esito positivo si sarebbe provato che ad ogni deposizione veniva aggiunta la stessa quantità di materiale agli strati preesistenti. Il verificarsi di questo risultato su un certo numero di prove avrebbe inoltre provato, mediamente, l'uniformità spaziale del rivestimento.

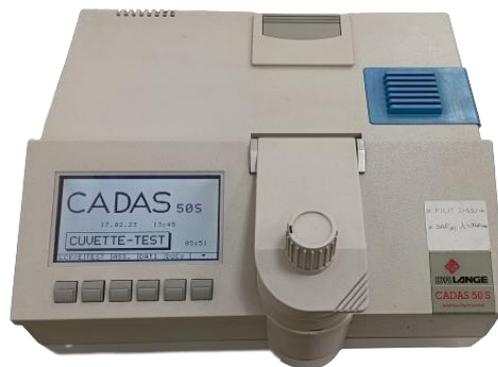


Figura 3.6: Fotografia dello spettrofotometro utilizzato.

3.4 Caratterizzazione elettrica

Sono state condotte infine le misure per la caratterizzazione elettrica dei campioni realizzati; in particolare si è cercato di definire per via sperimentale una relazione tra:

- Resistenza e concentrazione di grafene nel materiale;
- Resistenza e quantità di materiale nel trasduttore;
- Resistenza e umidità relativa ambientale;
- Resistenza e concentrazione di CO₂ ambientale.

Tutte queste misure sono state condotte utilizzando un multimetro da banco Keithley 199, collegato ad un'opportuna sonda (Figura 3.7), per la misura della *sheet resistance* dei campioni; in parallelo, venivano monitorate la temperatura e l'umidità ambientali, utilizzando un sensore INKBIRD IBS-TH3. Dal momento che i test venivano effettuati dopo diversi giorni dalla realizzazione dei campioni, si è assunto che, all'atto della misura, questi ultimi si trovassero in equilibrio con l'ambiente, e che quindi non stessero scambiando acqua o CO₂ con esso.

Le prime tre misure sono state condotte mantenendo il campione appoggiato sul banco del laboratorio, e, per assicurarsi che la pressione esercitata su di esso dalla sonda fosse costante, sopra questa veniva appoggiato un peso da un chilogrammo, come mostrato in Figura 3.8.

La quarta misura è stata condotta invece in ambiente ermetico e, per cercare di minimizzare il volume occupato, il campione in questo caso è stato mantenuto aderente alla sonda con del nastro adesivo.

Di seguito vengono descritte in maniera dettagliata le modalità di misura per ciascuna prova.

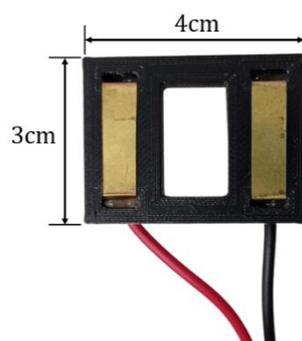


Figura 3.7: Dettaglio della sonda per la misura della sheet resistance.

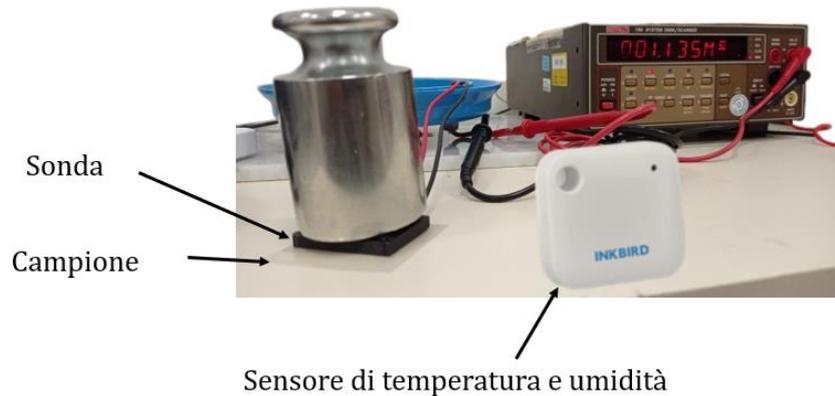


Figura 3.8: Setup utilizzato per le prime tre misure di resistenza.

3.4.1 Misura resistenza/concentrazione di grafene e misura resistenza/quantità di materiale

Le prime due misure di resistenza sono state effettuate in maniera statica, rispettivamente al variare della concentrazione di grafene e della quantità di materiale depositato, con umidità relativa e temperatura ambientale costanti. In particolare, il valore di resistenza veniva registrato dopo un transitorio di circa dieci secondi dall'appoggio del peso sul campione, tempo impiegato dal multimetro per fornire un valore sufficientemente stabile.

Secondo quanto precedentemente teorizzato, ci si aspettava una riduzione della resistenza del trasduttore:

- nel primo caso, dovuta ad un aumento della concentrazione di grafene nel composto;
- nel secondo caso, dovuta ad un aumento della massa del composto depositato.

3.4.2 Misura resistenza/umidità ambientale

La terza misura di resistenza invece è stata effettuata in maniera dinamica, ovvero al variare nel tempo dell'umidità ambientale relativa (per semplicità, d'ora in avanti denominata solamente "umidità"), ed eseguita su campioni con concentrazione di grafene

e spessore costante. Le prove svolte per questo tipo di misura avevano una durata di diverse ore, per consentire di valutare su un intervallo di tempo sufficientemente lungo le variazioni di conducibilità del materiale in relazione alla variazione dei parametri ambientali; grazie ad un programma LabView dedicato [44], è stato possibile acquisire e memorizzare su un PC i valori di resistenza in maniera automatica. L'intervallo di campionamento della resistenza è stato quindi impostato su dieci minuti, pari all'intervallo di tempo minimo con cui venivano aggiornati i valori di umidità e temperatura misurate.

Da un punto di vista qualitativo, ciò che ci si aspettava da questa misura era l'osservazione di una riduzione della resistenza del trasduttore all'aumentare dell'umidità (e viceversa), coerentemente con quanto precedentemente riportato.

3.4.3 Misura resistenza/concentrazione di CO₂

Anche quest'ultima misura di resistenza è stata effettuata in maniera dinamica, con lo stesso approccio seguito per la misura resistenza/umidità ambientale. Come già anticipato, in questo caso le prove sono state condotte mantenendo il campione all'interno di un contenitore ermetico, nel quale era presente anche una soluzione satura di cloruro di sodio (NaCl). L'idea era quella di cercare di minimizzare il più possibile le variazioni della resistenza del trasduttore dovute a variazioni di umidità ambientale (e quindi cercare mantenere il più possibile costante la resistenza) fino a che non si fosse fatta variare la concentrazione di CO₂ nell'atmosfera attorno al campione. Da questo punto di vista, l'utilizzo della soluzione di NaCl avrebbe aiutato non solo a ridurre le variazioni giornaliere di umidità all'interno del contenitore, ma anche a fissare tale parametro ad un valore costante, verosimilmente intorno al 75% [56]. Per cercare di minimizzare inoltre le variazioni di temperatura ambientale, in queste prove si è mantenuto acceso su 20°C un condizionatore presente in laboratorio. La CO₂, quindi, è stata iniettata con una siringa all'interno del contenitore diverse ore dopo la chiusura di quest'ultimo, in modo da poter osservare un'eventuale variazione della resistenza del trasduttore dovuta alla sola variazione di concentrazione dell'analita (Figura 3.9).

Per poter apprezzare meglio le variazioni temporali della conducibilità del materiale indotte dalla CO₂, per questa misura si è impostato un intervallo di campionamento della

resistenza di 30 secondi. Questo ha portato inevitabilmente a dover approssimare l'andamento dell'umidità e della temperatura con una curva lineare a tratti tra due campionamenti successivi (e distanti 10 minuti): infatti, in un intervallo di tempo di 10 minuti, il multimetro forniva 20 valori, mentre il sensore di umidità e temperatura solamente 2.

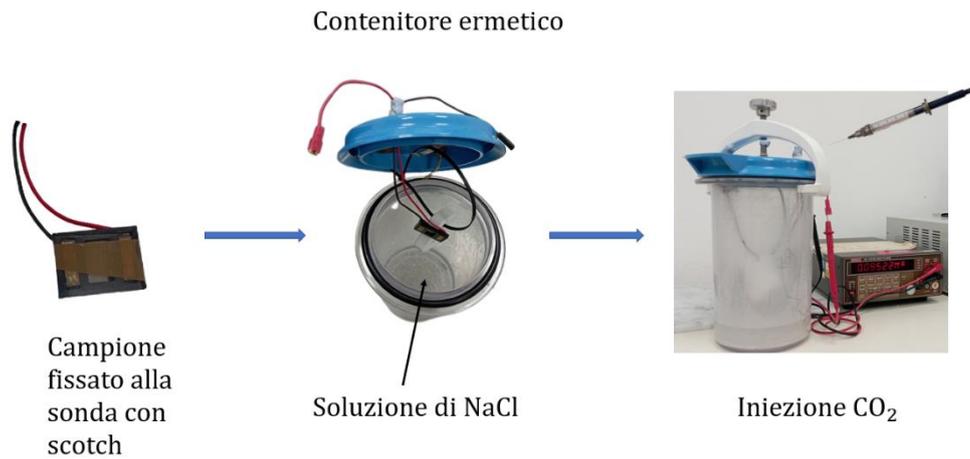


Figura 3.8: Setup utilizzato per la misura resistenza/concentrazione di CO₂.

Capitolo 4

Risultati dell'attività di laboratorio

In questo capitolo vengono riportati e discussi i risultati delle prove di laboratorio, relative alla realizzazione e alla caratterizzazione del trasduttore.

4.1 Risultati della preparazione dei campioni

Sulla base dei calcoli precedentemente svolti, in laboratorio sono state misurate le quantità di Lupamin, grafene e acqua demineralizzata da miscelare per ottenere i composti alle concentrazioni desiderate. In Tabella 4.1 sono riportate le masse effettivamente considerate:

Tabella 4.1: Quantità di Lupamin, grafene e acqua miscelate per realizzare i composti.

	$C_{Gr_1} = 0,03\%$	$C_{Gr_2} = 0,1\%$	$C_{Gr_3} = 0,3\%$	$C_{Gr_4} = 0,9\%$	$C_{Gr_5} = 1,1\%$
m_{Lup} (g)	318,61	3,18	3,18	3,39	3,26
m_{Gr} (g)	5,77	0,17	0,53	1,55	1,84
m_{H_2O} (g)	176,96	2,26	1,4	0,32	0,01

Ognuno dei composti veniva quindi sottoposto ad un'ora di agitazione magnetica e un'ora di sonicazione (sperimentalmente si è osservato che erano necessari questi tempi per consentire un'adeguata miscelazione tra acqua, Lupamin e grafene), per poi essere depositato sul substrato di PET utilizzando le tecniche descritte nel paragrafo 3.2.2. Eseguito il trattamento in forno, alcuni dei campioni prodotti sono stati immersi in acqua

demineralizzata: il conseguente distacco del materiale dal PET, con la formazione di una membrana stabile, ha provato che il processo di reticolazione era avvenuto correttamente.

4.2 Risultati delle misure di assorbanza

Le misure di assorbanza sono state effettuate sui campioni realizzati col composto a minor concentrazione di grafene ($C_{Gr_1} = 0,03\%$); in particolare si è valutata la relazione esistente tra l'assorbanza e il numero di strati di materiale depositato, considerando campioni con un numero di strati compreso tra 1 e 5. Per ciascuno spessore sono state eseguite 10 prove su 10 campioni differenti, eseguendo poi un'operazione di media. In Figura 4.1 viene mostrato un confronto tra i risultati ottenuti sui campioni realizzati con la barra Mayer e con la macchina per spray-coating.

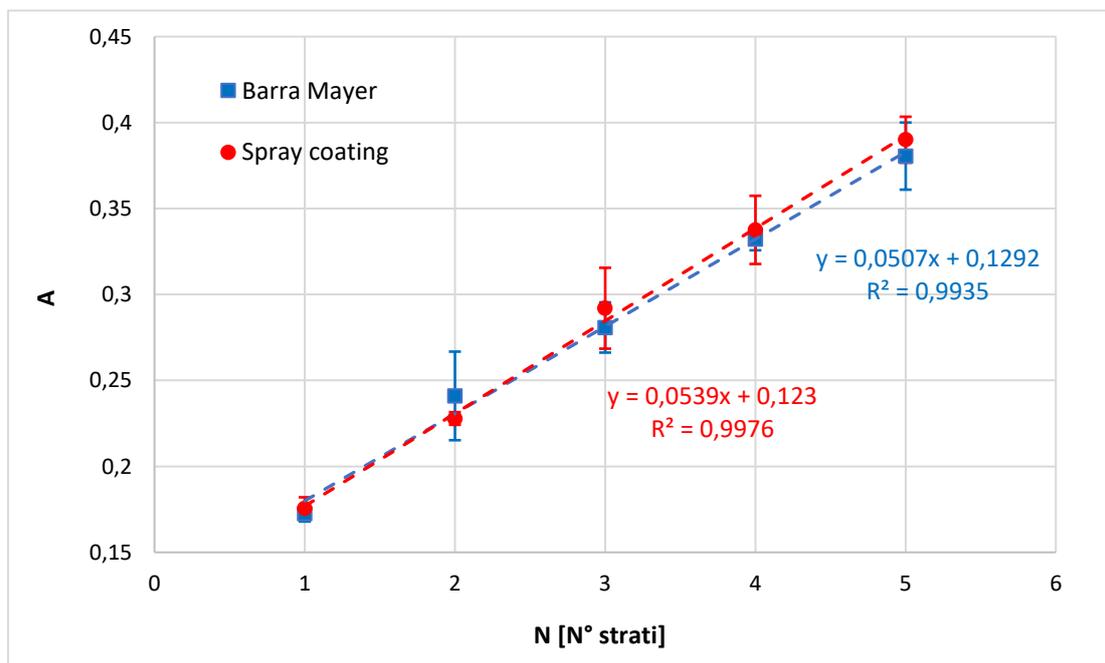


Figura 4.1: Confronto tra i risultati delle misure di assorbanza, in funzione del numero di strati depositati, ottenuti con le due tecniche di deposizione. Le linee tratteggiate in blu e in rosso rappresentano le rette interpolanti i dati associati alla barra Mayer e alla macchina per spray-coating, rispettivamente. A ciascuna retta è associata la relativa equazione e il valore R².

Dall'analisi del grafico in Figura 4.1 emerge che i risultati ottenuti coi due diversi metodi sono quasi sovrapponibili, e che l'assorbanza dei campioni mostra di dipendere in modo essenzialmente lineare dal numero di strati di materiale (per lo meno per un numero limitato di deposizioni); ne consegue che la quantità di composto aggiunto con ogni nuovo strato è costante, e che dunque la deposizione è spazialmente uniforme.

4.3 Risultati delle misure di resistenza

Di seguito vengono presentati e commentati i risultati emersi dalle misure di resistenza dei campioni. Si ricorda che queste prove sono state effettuate su campioni realizzati con il solo utilizzo della barra Mayer per la deposizione del materiale.

4.3.1 Relazione fra resistenza e concentrazione di grafene

I risultati presentati in Figura 4.2 sono stati ottenuti su campioni realizzati con $N=5$ ed $N=10$ strati di materiale; per ciascuna concentrazione di grafene sono state eseguite 10 prove su 10 campioni differenti, mediando poi le quantità ottenute. I valori di temperatura T e umidità relativa R_H indicati sono rimasti costanti per tutta la durata delle prove svolte.

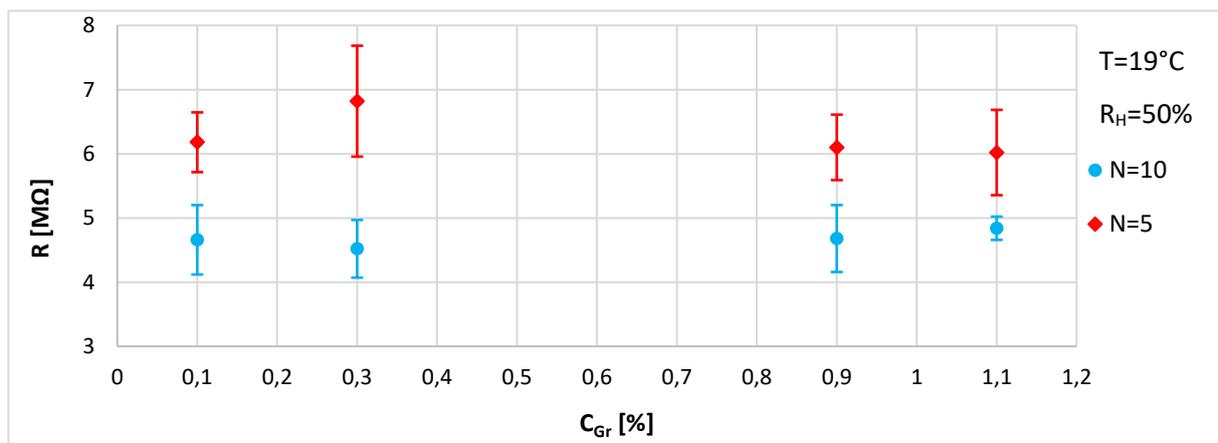


Figura 4.2: Risultato della misura di resistenza in funzione della concentrazione di grafene nel composto, con $N=5$ ed $N=10$ strati di materiale, $T=19^\circ\text{C}$ ed $R_H=50\%$.

Dal grafico in Figura 4.2 sembra emergere che, per i valori percentuali considerati, la conducibilità elettrica del composto Lupamin/grafene sia indipendente dalla concentrazione di grafene, diversamente da quanto atteso. Ciò comporta che il principale contributo alla conducibilità dei composti realizzati derivi dal Lupamin; per verificare questa ipotesi si potrebbero usare composti con una minor concentrazione di PVAm, mantenendo costante quella di grafene, e valutarne le eventuali variazioni di resistenza.

4.3.2 Relazione fra resistenza e quantità di materiale

I risultati riportati in Figura 4.3 sono stati ottenuti su campioni con $C_{Gr_2} = 0,1\%$ e $C_{Gr_5} = 1,1\%$; per ciascuna quantità di materiale depositato (espressa in numero di strati) sono state eseguite 10 prove su 10 campioni differenti, mediando poi le quantità ottenute. I valori di temperatura T e umidità R_H indicati sono rimasti costanti per tutta la durata delle prove svolte.

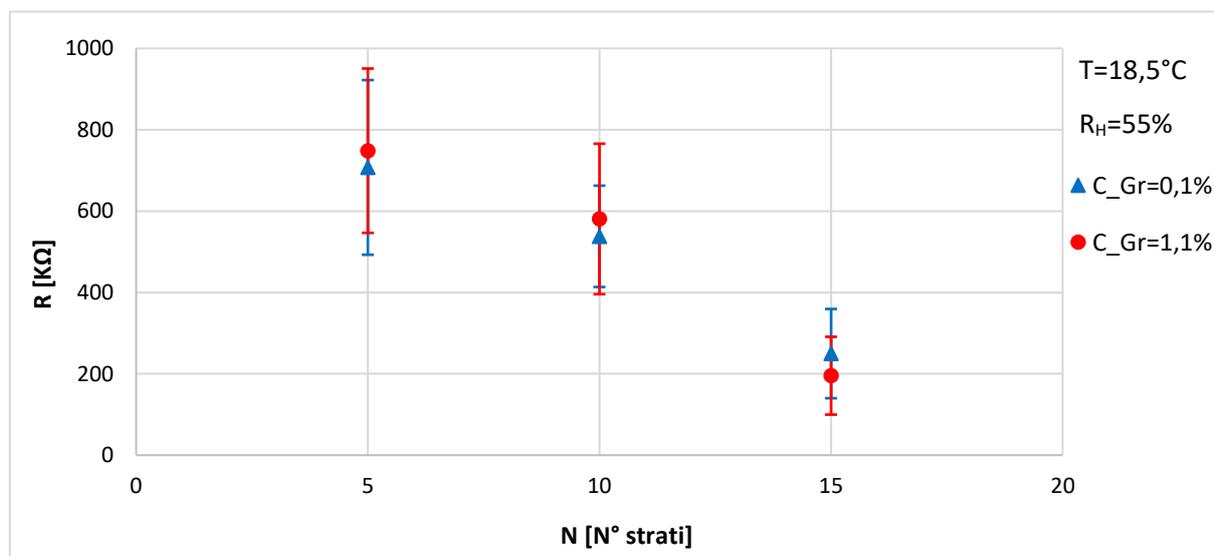


Figura 4.3: Risultato della misura di resistenza in funzione del numero di strati di materiale depositato, con $C_{Gr_2} = 0,1\%$ e $C_{Gr_5} = 1,1\%$, $T = 18,5^\circ\text{C}$ ed $R_H = 55\%$.

Dal grafico in Figura 4.3 sembra emergere che, per il numero di strati di materiale considerato, la conducibilità elettrica del composto Lupamin/grafene aumenti al crescere

della quantità di composto depositato, in accordo con quanto atteso. In particolare, il passaggio da 5 a 10 strati sembra determinare una riduzione di resistenza del materiale tra il 20% e il 25%, mentre il passaggio da 10 a 15 strati una riduzione tra il 50% e il 55%. Inoltre, a conferma del risultato precedente, si può osservare che la concentrazione di grafene non sembra influenzare la resistenza del materiale. Rispetto al risultato precedente, tuttavia, i valori di resistenza ottenuti risultano più piccoli di un ordine di grandezza, anche a parità di numero di strati di materiale depositato. Ciò può essere dovuto al maggior valore di R_H registrato in questa seconda misura, il quale, a parità di altri parametri, determina un aumento della conducibilità del materiale: questa ipotesi viene indagata in maniera più approfondita con la misura successiva.

4.3.3 Relazione fra resistenza e umidità

Tutti i risultati di seguito presentati sono riferiti a campioni distinti ma assunti identici, in particolare con $C_{Gr_1} = 0,03\%$ ed $N=5$.

In Figura 4.4 è mostrato l'esito di una prova condotta per trovare la relazione tra la resistenza del trasduttore e l'umidità.

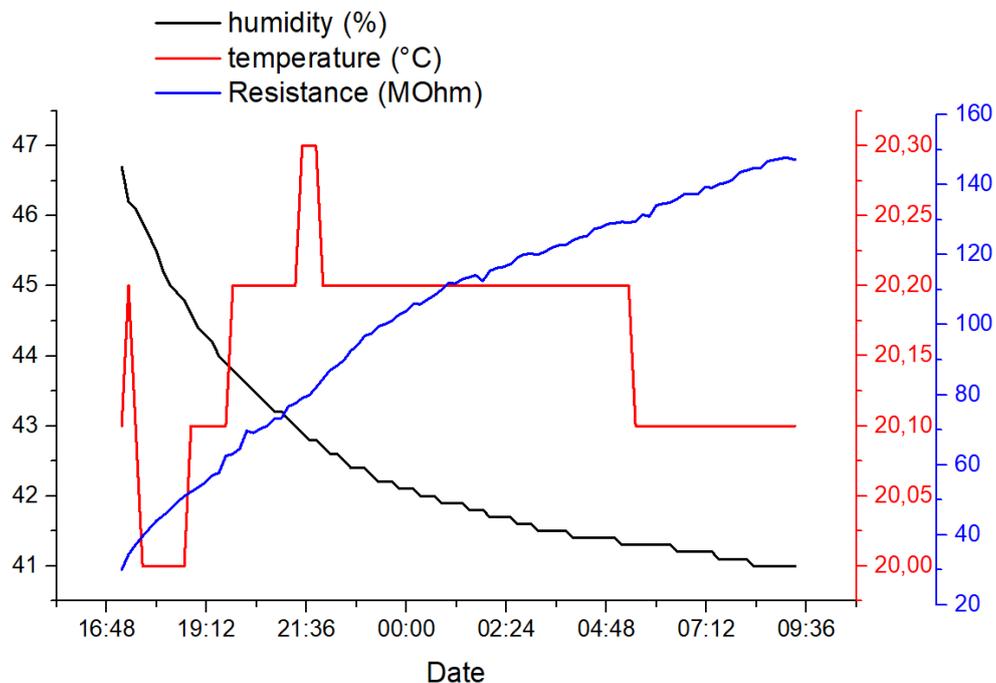


Figura 4.4: Risultato di una misura di resistenza, umidità e temperatura nel tempo, condotta su un campione con $C_{Gr_1} = 0,03\%$ e $N=5$.

Dal grafico in Figura 4.4 sembra emergere che la resistenza del trasduttore segua un andamento nel tempo opposto a quello dell'umidità. La temperatura ambientale rimane invece pressoché costante per tutta la durata della prova; infatti, se ne osserva una variazione inferiore a 0,5°C. Pertanto, essendo sostanzialmente fissati tutti i parametri in gioco, si è supposto che le variazioni della resistenza del trasduttore dovessero dipendere dalle sole variazioni dell'umidità. Per valutare in termini quantitativi la relazione esistente tra queste variazioni, è stata applicata una specifica procedura, articolata nei seguenti punti:

- Individuazione per via grafica dell'intervallo di tempo Δt in cui la temperatura ambientale è sostanzialmente costante;
- Individuazione del sotto-intervallo $\Delta t'$ di Δt in cui l'umidità segue un andamento lineare nel tempo;
- All'interno dell'intervallo $\Delta t'$, calcolo del modulo del rapporto tra i coefficienti angolari delle rette interpolanti rispettivamente i dati della resistenza e dell'umidità, indicato come $\left| \frac{\Delta R}{\Delta R_H} \right|$. Le rette interpolanti si sono calcolate con il metodo dei minimi quadrati.

Per il caso sopra presentato, in Figura 4.5 è riportata la porzione di grafico scelta, con le rette interpolanti determinate con la procedura descritta.

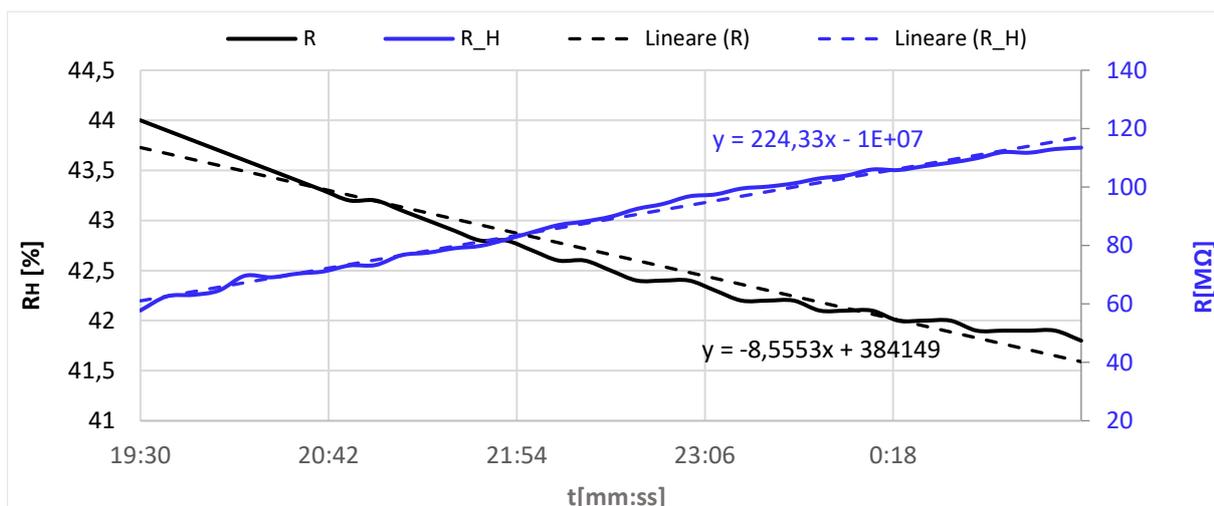


Figura 4.5: Porzione di grafico scelta per il calcolo del rapporto $|\Delta R/\Delta R_H|$, con riferimento all'esempio in Figura 4.4. Le linee tratteggiate in blu e in nero rappresentano le rette interpolanti i dati di resistenza e umidità, rispettivamente. A ciascuna retta è associata la relativa equazione.

Utilizzando i valori indicati in Figura 4.5 si ottiene il risultato $\left| \frac{\Delta R}{\Delta R_H} \right| = \frac{224,33}{8,5553} = 26,22 \frac{M\Omega}{\%}$:

ciò significa che una variazione di umidità pari ad un punto percentuale determina una variazione di resistenza (di segno opposto) pari a 26,22 MΩ.

La procedura descritta è stata quindi applicata su tutte le altre prove svolte, e i risultati ottenuti sono riportati in Tabella 4.2. A ciascuna prova viene associato il rapporto $\left| \frac{\Delta R}{\Delta R_H} \right|$ calcolato, il numero di punti sperimentali (direttamente legato alla durata Δt') utilizzati nel relativo calcolo, e la temperatura misurata:

Tabella 4.2: Risultati della misura resistenza/umidità. A ciascuna prova è associato il rapporto $|\Delta R/\Delta R_H|$, il numero di punti sperimentali utilizzati nel calcolo e la temperatura misurata.

PROVA	N° PUNTI	T [°C]	$\left \frac{\Delta R}{\Delta R_H} \right \left[\frac{M\Omega}{\%} \right]$
1	70	19,5	14,75
2	40	20,2	26,22
3	45	15,9	19,5
4	55	15,5	17,7
5	65	15,1	15,91
6	35	15,8	16,15
7	20	16,5	6,46

Dalla Tabella 4.2 si osserva che, nelle prove 3-6, la temperatura misurata è praticamente costante (la precisione del sensore INKBIRD IBS-TH3 è infatti $\pm 0,5^\circ\text{C}$ per temperature comprese nell'intervallo $-20^\circ\text{C} \div 60^\circ\text{C}$). Il valore medio μ e la deviazione standard σ calcolati sull'insieme dei corrispondenti rapporti $\left| \frac{\Delta R}{\Delta R_H} \right|$ risultano, rispettivamente, $\mu = 17,315 \frac{M\Omega}{\%}$ e $\sigma = 1,66 \frac{M\Omega}{\%}$. Questo si potrebbe considerare come un primo risultato per provare, anche in termini quantitativi, la ripetibilità della misura: in tal caso si potrebbe affermare che, nelle condizioni operative descritte, $\left| \frac{\Delta R}{\Delta R_H} \right| = (17,315 \pm 1,66) \frac{M\Omega}{\%}$ a $T^* = 15,6^\circ\text{C}$

(dove T^* è la media delle temperature delle prove 3-6). Non è altrettanto chiaro, invece, se i risultati delle prove 1,2 e 7 si possano considerare significativi: nelle prove 1 e 2, infatti, i valori di temperatura sono tra loro simili, ma lo stesso non si può dire per i rispettivi rapporti $\left| \frac{\Delta R}{\Delta R_H} \right|$. La prova 7 presenta invece una temperatura simile a quella delle prove 3-6, ma il valore $\left| \frac{\Delta R}{\Delta R_H} \right| = 6,46$ sembra discostarsi sensibilmente da μ ; ciò sembrerebbe suggerire che quest'ultimo risultato non affidabile.

4.3.4 Relazione fra resistenza e concentrazione di CO₂

Anche i risultati di questa misura sono riferiti a campioni distinti ma assunti identici, in particolare con $C_{Gr_1} = 0,03\%$ ed $N=5$. Inoltre, come anticipato nel paragrafo 3.3.3, si è cercato di mantenere il più possibile costanti tutti i parametri ambientali in gioco, per cercare di produrre variazioni della resistenza del trasduttore solamente tramite variazioni di concentrazione di CO₂. Nelle prove si è utilizzata CO₂ secca, che veniva iniettata nel contenitore ermetico tramite una siringa dopo essere stata prelevata da una sacca contenente circa 8 litri dello stesso gas, e gonfiata alla pressione di 1atm. In particolare, ad ogni iniezione venivano introdotti 5ml di CO₂ nel contenitore; essendo il volume di quest'ultimo di circa 4 litri, si è assunto che tale operazione non aumentasse la pressione del gas presente al suo interno.

Inizialmente, si è scelto di introdurre nel recipiente 50ml di soluzione di NaCl, ponendola all'interno di una piastra Petri di 10cm di diametro. Questa quantità è stata successivamente portata a 200ml, e versata sul fondo del contenitore stesso: essendo infatti il diametro di quest'ultimo di circa 20cm, con questa procedura si è massimizzata la superficie di interfaccia tra la soluzione e l'aria contenuta nel recipiente, valutando se questo avrebbe consentito un migliore controllo dell'umidità.

Un'altra assunzione fatta è che la concentrazione iniziale di CO₂ nel contenitore fosse quella ambientale (circa 400ppm): questa ipotesi ha permesso di stimare la concentrazione finale dell'analita a seguito dell'iniezione, noti il volume del contenitore e il volume di gas introdotto. Ad esempio, a seguito di una singola iniezione da 5ml, si ottiene una concentrazione finale di CO₂ pari a 1650ppm.

Di seguito sono riportati i grafici con i principali risultati osservati; in essi sono rappresentate le curve relative alla resistenza e all'umidità (rispettivamente in blu e in nero) in funzione del tempo, e sono inoltre evidenziati gli eventi di iniezione della CO₂.

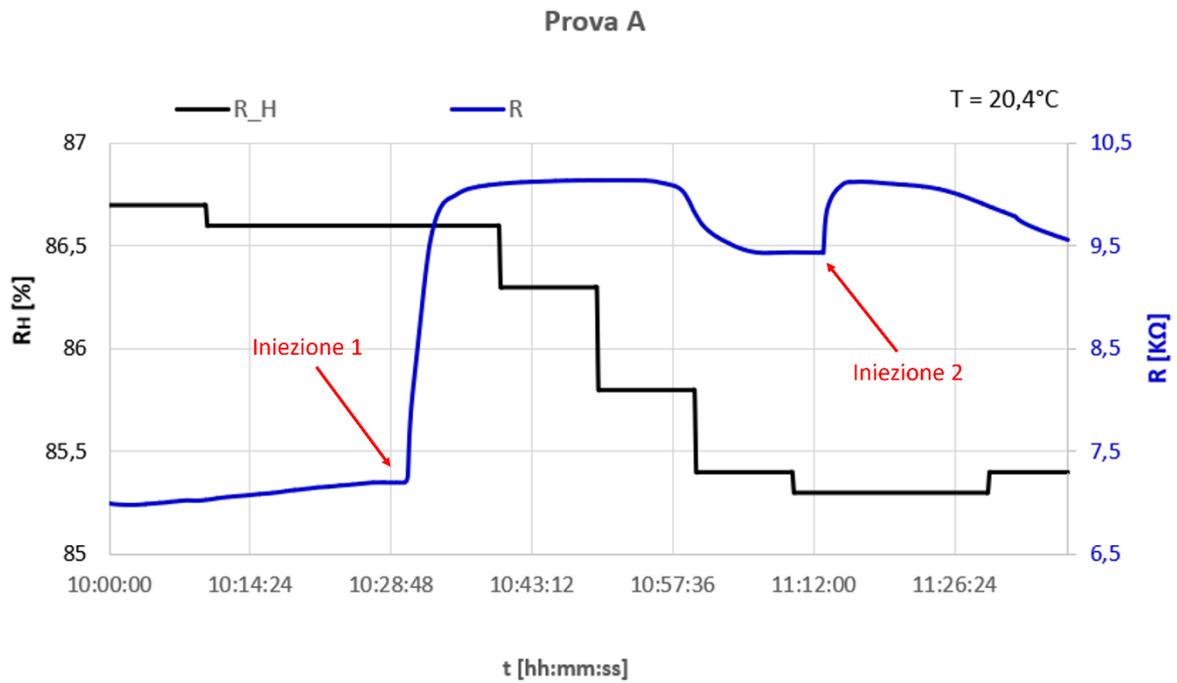


Figura 4.6: Risultato della Prova A per la misura di resistenza in funzione della CO₂. Le curve in nero e in blu rappresentano l'umidità e la resistenza misurate nel tempo, rispettivamente. Le frecce rosse indicano gli istanti in cui sono state effettuate le due iniezioni di CO₂, da 5ml ciascuna. Viene anche indicata la temperatura misurata durante la prova.

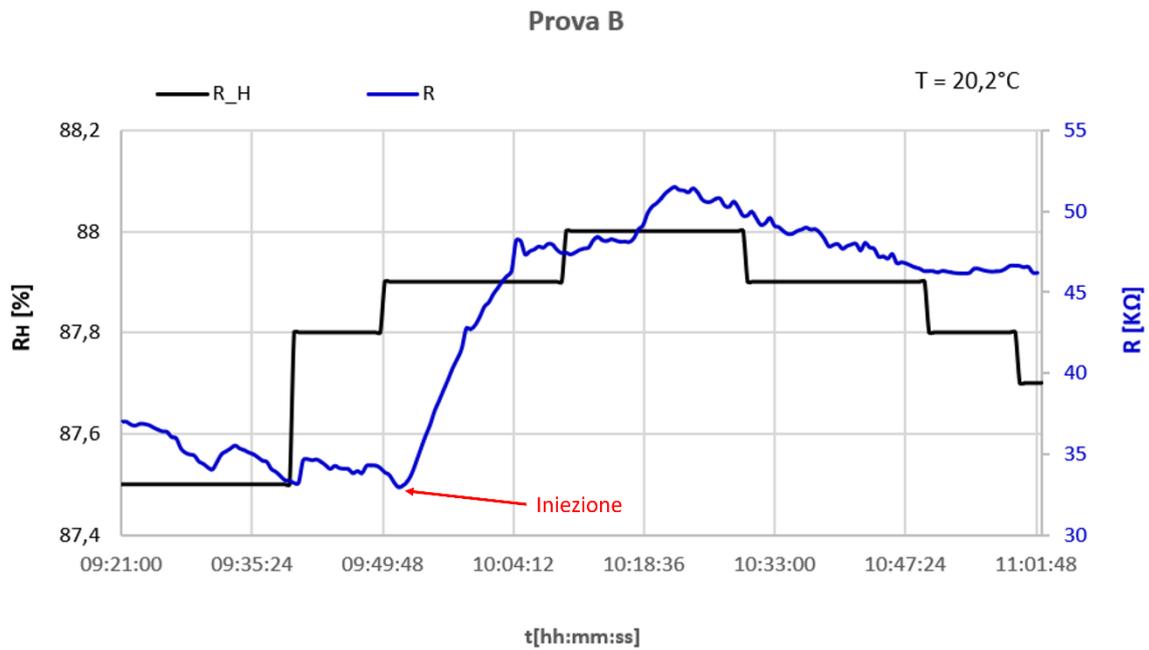


Figura 4.7: Risultato della Prova B per la misura di resistenza in funzione della CO₂. Le curve in nero e in blu rappresentano l'umidità e la resistenza misurate nel tempo, rispettivamente. La freccia rossa indica l'istante in cui è stata effettuata l'iniezione di 5ml di CO₂. Viene anche indicata la temperatura misurata durante la prova.

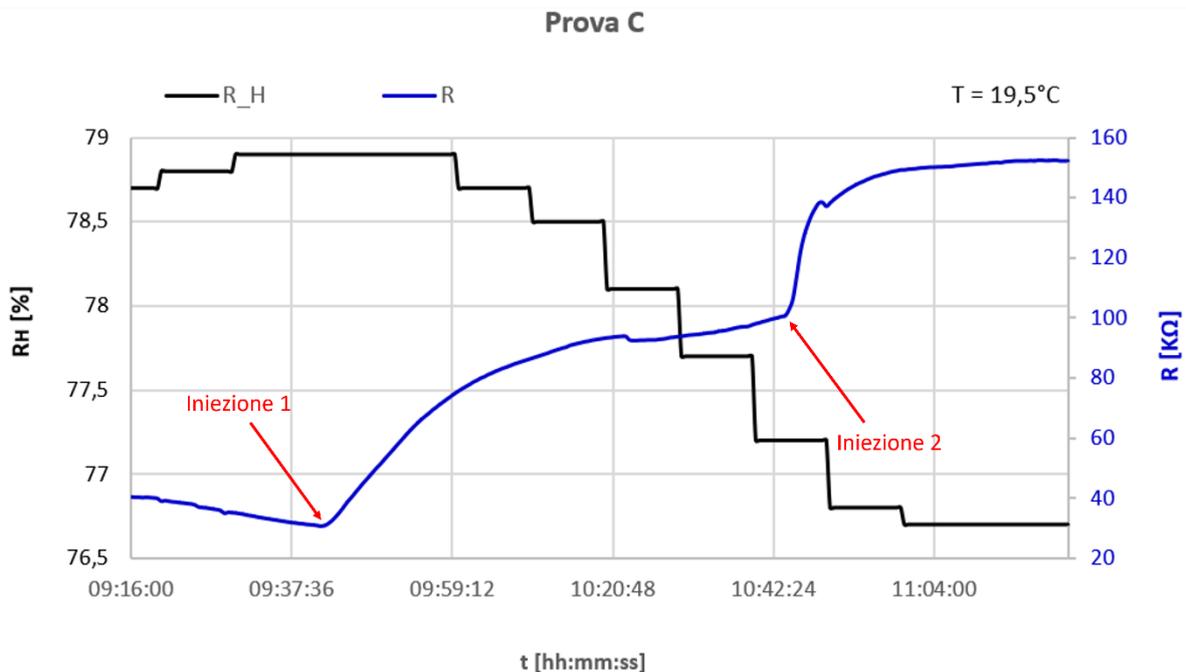


Figura 4.8: Risultato della Prova C per la misura di resistenza in funzione della CO₂. Le curve in nero e in blu rappresentano l'umidità e la resistenza misurate nel tempo, rispettivamente. Le frecce rosse indicano gli istanti in cui sono state effettuate le due iniezioni di CO₂, da 5ml ciascuna. Viene anche indicata la temperatura misurata durante la prova.

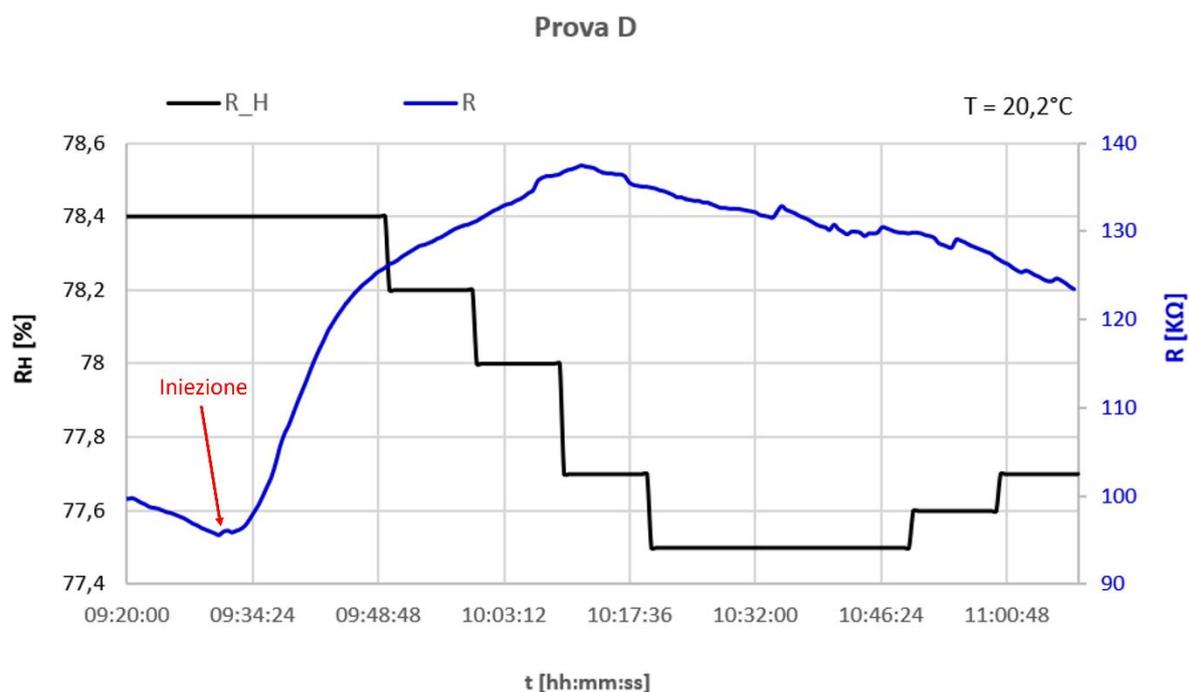


Figura 4.9: Risultato della Prova D per la misura di resistenza in funzione della CO₂. Le curve in nero e in blu rappresentano l'umidità e la resistenza misurate nel tempo, rispettivamente. La freccia rossa indica l'istante in cui è stata effettuata l'iniezione di 5ml di CO₂. Viene anche indicata la temperatura misurata durante la prova.

Dai grafici riportati nelle Figure 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, si possono osservare delle evidenti variazioni di resistenza del trasduttore in corrispondenza degli istanti in iniezione di CO₂, a valle dei quali l'andamento delle curve in blu appare sensibilmente modificato. Si può inoltre osservare che, nelle prove A e C, si è operata una doppia iniezione, e che in entrambi i casi il secondo evento ha determinato una variazione di resistenza inferiore rispetto al primo. Ciò sembra essere concorde col fatto che il desorbimento di CO₂ da parte della PVAm avviene solo quando il materiale viene riscaldato: se ciò non accade, è ragionevole che, con la seconda iniezione, una minore quantità di gas venga assorbita dal composto, e che questo comporti una minore variazione di resistenza.

Qualitativamente, in tutte le prove si osserva un incremento più o meno rapido della resistenza a seguito dell'aumento della concentrazione dell'analita. I risultati, tuttavia, non sono facilmente confrontabili in termini quantitativi: infatti, sia i valori di resistenza che i valori di umidità appaiono differenti tra le diverse prove, e inoltre la frequenza di campionamento di queste due grandezze è significativamente diversa. Per cercare

comunque di impostare una prima analisi, dai grafici sono stati estrapolati alcuni dati sulle variazioni delle grandezze in gioco. In particolare, preso un intervallo di tempo della durata di 15 minuti con l'origine su ciascun evento di iniezione, si sono valutati, all'interno di esso, l'intervallo di variazione dei valori di umidità e la variazione percentuale della resistenza del trasduttore tra gli istanti iniziale e finale. I risultati sono riportati in Tabella 4.3:

Tabella 4.3: Risultati della misura resistenza/concentrazione di CO₂. Per ciascuna prova è indicata la quantità di soluzione dei NaCl utilizzata, l'intervallo di variazione dell'umidità e la variazione percentuale del trasduttore a seguito dell'iniezione di CO₂.

PROVA	SOLUZIONE NaCl [ml]	R_H [%]	ΔR [%]
A (iniezione 1)	50	85,8 ÷ 86,6	40,8
A (iniezione 2)	50	85,3 ÷ 85,4	6,8
B	50	87,8 ÷ 87,9	41,3
C (iniezione 1)	200	78,5 ÷ 78,9	143
C (iniezione 2)	200	76,7 ÷ 77,2	50
D	200	78,2 ÷ 78,4	32

Analizzando i risultati in tabella si osserva anzitutto che l'aumento della quantità di soluzione di NaCl non sembra fissare in maniera più accurata il valore dell'umidità, anche se sembra spostare l'intervallo di variabilità della stessa più vicino al valore teorico (75%). Inoltre, poiché in ogni prova, a seguito dell'iniezione di CO₂, si osserva una variazione di umidità, non è possibile concludere con certezza che l'aumento di resistenza sia dovuto al solo assorbimento di CO₂ da parte del materiale, sebbene nella prova B si sia misurato un aumento sia dell'umidità che della resistenza.

Il confronto tra le variazioni percentuali di resistenza nelle diverse prove non sembra suggerire una ripetibilità della misura, sebbene in alcuni casi si ottengano dei valori simili (ad esempio con l'evento 1 nella prova A e quello della prova B). Per poter dare risposte più certe sarebbe opportuno eseguire un numero maggiore di prove, cercando di fissare i valori dei parametri ambientali con una maggior accuratezza.

Capitolo 5

Conclusioni

Obiettivo dell'attività svolta è stato quello di studiare e caratterizzare il composto Polivinilammina/grafene come unità trasduttrice per la misura di CO₂ in ambiente domestico. In particolare, si è voluto realizzare e caratterizzare dal punto di vista ottico ed elettrico un prototipo di trasduttore in PVAm e grafene per un sensore elettrochimico conduttimetrico capace di misurare la concentrazione ambientale di CO₂.

La preparazione del trasduttore è stata eseguita seguendo una precisa procedura operativa, articolata nei seguenti passaggi:

- Determinazione delle concentrazioni di Lupamin e di grafene da miscelare;
- Agitazione magnetica e sonicazione del composto;
- Deposizione del composto su un substrato;
- Reticolazione del composto.

I test svolti per la caratterizzazione ottica del trasduttore hanno dimostrato che, per entrambi gli strumenti di deposizione utilizzati (barra Mayer e macchina per spray-coating) l'assorbanza dei campioni realizzati cresce linearmente col numero di strati di materiale depositato. Ciò significa che, con entrambi i metodi, la quantità di composto aggiunto con ogni nuovo strato è costante, e che dunque la deposizione è spazialmente uniforme.

Con le misure di caratterizzazione elettrica si è cercato invece di definire per via sperimentale una relazione tra:

1. Resistenza e concentrazione di grafene nel materiale;
2. Resistenza e quantità di materiale nel trasduttore;
3. Resistenza e umidità relativa ambientale;
4. Resistenza e concentrazione di CO₂ ambientale.

I risultati della prima misura hanno dimostrato che, diversamente da quanto atteso, la conducibilità elettrica del trasduttore sia indipendente dalla concentrazione di grafene. Ciò comporta che il principale contributo alla conducibilità deriva dal Lupamin; per verificare questa ipotesi sarebbe opportuno realizzare e caratterizzare composti con una minor concentrazione di PVAm, mantenendo costante quella di grafene, e valutarne le eventuali variazioni di resistenza.

I risultati della seconda misura hanno confermato l'ipotesi attesa secondo cui la conducibilità elettrica del trasduttore aumenta al crescere della quantità di composto depositato. In particolare, il passaggio da 5 a 10 strati di materiale ha determinato una riduzione di resistenza del materiale tra il 20% e il 25%, mentre il passaggio da 10 a 15 strati una riduzione tra il 50% e il 55%. Per approfondire questo risultato sarebbe opportuno caratterizzare campioni con quantità di materiale sia maggiori che minori di quelle considerate, in modo da ottenere un modello che descriva in modo completo la relazione tra le due grandezze.

I risultati della terza misura hanno confermato l'ipotesi attesa secondo cui, qualitativamente, la conducibilità elettrica del trasduttore aumenta al crescere dell'umidità relativa ambientale.

Per tentare di determinare una relazione quantitativa, si è definito per via empirica il rapporto $\left| \frac{\Delta R}{\Delta R_H} \right|$, che è stato calcolato a temperatura ambientale costante e con caratteristiche chimico-fisiche del trasduttore fissate. In particolare, su campioni con $C_{Gr_1} = 0,03\%$ ed $N=5$, si è ottenuto $\left| \frac{\Delta R}{\Delta R_H} \right| = (17,315 \pm 1,66) \frac{M\Omega}{\%}$ a $T^*=15,6^\circ C$. Sarebbe opportuno uno studio più approfondito per poter definire in maniera completa questa relazione, anche al variare dei parametri ambientali e delle proprietà chimico-fisiche del trasduttore.

Infine, i risultati della quarta misura hanno dimostrato un'effettiva risposta della resistenza del materiale ad una variazione di concentrazione di CO_2 , fissati i parametri ambientali e caratteristiche chimico-fisiche del trasduttore. In particolare, i risultati ottenuti mostrano qualitativamente un aumento della resistenza del materiale in risposta ad un aumento della concentrazione di CO_2 . Da un punto di vista teorico e quantitativo, tuttavia, la relazione tra queste due grandezze ancora non è chiara; per approfondire questa analisi sarebbe opportuno eseguire numerose altre prove, utilizzando un'adeguata

strumentazione che consenta di misurare e controllare in maniera accurata tutti i parametri ambientali in gioco.

Bibliografia

- [1] V. Basso. Il carbonio pirolitico applicato alle valvole cardiache, [tesi di laurea]. Università degli studi di Padova, 2013.
- [2] en.wikipedia, graphene_eng, (n.d.). <https://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>.
- [3] A.C. Ferrari et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems, *Nanoscale*. 7 (2014) 4598–4810. doi: 10.1039/C4NR01600A.
- [4] D. Reali. Grafene: Proprietà, Sintesi e Applicazioni, 2013.
- [5] Ch. Laurent *et al.* The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter. *Carbon*, 2010.
- [6] Y. Zhong, Z. Zhen, H. Zhu, Graphene: Fundamental research and potential applications, *FlatChem*. 4 (2017) 20–32. doi:10.1016/j.flatc.2017.06.008.
- [7] P. Dutta e P. M. Horn: Low-frequency fluctuations in solids: 1/f noise. *Reviews of Modern Physics* 53, 1981.
- [8] B.M. Yoo, H.B. Park, Graphene Membranes, *Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng.* 1 95 (2017) 358–385. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.12229-2.
- [9] K. S. Novoselov et al.: Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306, 666 (2004).
- [10] K. S. Novoselov et al.: Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 438, 197 (2005).
- [11] A. K. Geim e K. S. Novoselov: The rise of graphene. *Nature* 6, 183 (2007).
- [12] V. P. Gusynin e S. G. Sharapov: Unconventional Integer Quantum Hall Effect in Graphene. *Physical Review Letters* 95, 146801 (2005).
- [13] A. K. Geim: Graphene: Status and Prospects. *Science* 324, 1530 (2009).
- [14] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, Mechanical Properties of Graphene and Graphene-based Nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* 90 (2017) 75–127. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.004
- [15] A. K. N. Geim, K.S. Novoselov, The Rise of Graphene, 2007. doi:10.1038/nmat1849.
- [16] R. R. Nair et al.: Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science* 320, 1308 (2008).

- [17] F. G. Banica. *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications*. John Wiley Sons, Incorporated, 2012.
- [18] X. Liu W. Tian and W. Yu. Research progress of gas sensor based on graphene and its derivatives: a review. *Applied Science*, 8, 1118, 2018.
- [19] S. S. Varghese et al. Two-dimensional materials for sensing: Graphene and beyond. *Electronics*, 4:651–687, 2015.
- [20] G. Shi. W. Yuan. Graphene-based gas sensors. *Journal of Material Chemistry A*, 1, 10078, 2013.
- [21] F. Schedin et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Materials*, 6:652–655, 2007.
- [22] K. H. Ratinac et al.: Toward Ubiquitous Environmental Gas Sensors. *Environmental Science Technology* 44, 1167 (2010).
- [23] F. Schedin et al.: Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature* 6, 652 (2007).
- [24] F. Ricciardella et al. A calibrated graphene-based chemi-sensor for sub partsper-millions NO₂ detection operating at room temperature. *Applied Physics Letters*, 104, 2014.
- [25] Xuge Fan *et al.* Humidity and CO₂ gas sensing properties of double-layer graphene. *Carbon*, 2017.
- [26] Lee, Z. Y. *et al.* A Highly Sensitive Room Temperature CO₂ Gas Sensor Based on SnO₂-rGO Hybrid Composite. *Materials* 2021, 14, 522. <https://doi.org/10.3390/ma14030522>
- [27] Borodinecs, A. *et al.* Indoor Air CO₂ Sensors and Possible Uncertainties of Measurements: A Review and an Example of Practical Measurements. *Energies* 2022, 15, 6961. <https://doi.org/10.3390/en15196961>
- [28] Krupa, T. *et al.* Effect of Oxygen and Carbon Dioxide Concentration on the Quality of Minikiwi Fruits after Storage. *Agronomy* 2021, 11, 2251. <https://doi.org/10.3390/agronomy11112251>
- [29] S. P. Burg *et al.* Interaction of ethylene, oxygen and carbon dioxide in the control of fruit ripening. *Qual. Plant. Mater. Veg.* Xix, 1-3:185 - 200, 1969.
- [30] M. G. da Silva *et al.* Effect of heat treatment on ethylene and CO₂ emissions rates during papaya (*Carica papaya* L.) fruit ripening. *Review of Scientific Instruments* 74, 703 (2003).

- [31] J. Streif and F. Bangerth (1988) Production of volatile aroma substances by 'Golden Delicious' apple fruits after storage for various times in different CO₂ and O₂ concentrations, *Journal of Horticultural Science*, 63:2, 193-199.
- [32] https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_dioxide_sensor
- [33] J. Kwon *et al.* A Study on NDIR-based CO₂ Sensor to apply Remote Air Quality Monitoring System. ICROS-SICE International Joint Conference 2009.
- [34] C. Gang *et al.* Numerical calculation and optimization of photoacoustic cell for photoacoustic spectrometer. *Acta Phys. Sin.*, 2019, 68(7): 074202. doi: 0.7498/aps.68.20182084
- [35] Fu L. *et al.* Conductive Hydrogel-Based Electrochemical Sensor: A Soft Platform for Capturing Analyte. *Chemosensors* 2021, 9, 282.
- [36] <https://www.unibo.it/it/terza-missione/universita-e-impresa/brevetti-ateneo/brevetti-ateneo/scheda/220>
- [37] J. R. Potts *et al.* Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 5–25. doi:10.1016/j.polymer.2010.11.042.
- [38] T. Kuilla *et al.*, Recent advances in graphene based polymer composites, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 1350–1375. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005.
- [39] D. G. Papageorgiou *et al.* Mechanical Properties of Graphene and Graphene-based Nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* 90 (2017) 75–127. doi:10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [40] R. Casadei *et al.* Polyvinylamine Membranes Containing Graphene-Based Nanofillers for Carbon Capture Application, *Membranes* 2019, 9(9), 119
- [41] S. Ligi *et al.* Selective Polyvinylamine (PVAm)-Graphene membrane for CO₂ capture and gas permeation, *Graphene Conference*, 2018
- [42] R. Boyer *et al.* Food Storage Guidelines For Consumers, *Communications and Marketing*, College of Agriculture and Life Sciences, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2013.
- [43] <https://www.graphene-xt.com/>
- [44] Boccafogli M. Sensori elettrochimici a base grafenica [tesi di laurea]. Università di Bologna, 2019.
- [45] P. V. Notingher *et al.*, The effect of water on electrical properties of polymer

- composites with cellulose fibers, *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 2006. 687
- [46] H. J. Jafar *et al.*, Effect of Water Absorption on Some Electrical and Dielectrical Properties of Epoxy Resin Reinforced with Chopped Carbon Fibers, *Journal of Al-Nahrain University*, 2011. 87-94.
- [47] M. Rahaman *et al.*, Electrical conductivity of polymer-graphene composites. *Polymer Nanocomposites Containing Graphene*. Woodhead Publishing, 2022. 107-139.
- [48] J. Zhang *et al.*, Electrical conductivity of graphene/polymer nanocomposites. *Reviews in Advanced Sciences and Engineering* 3.1, 2014. 48-65.
- [49] Y. Zare, Yasser, and Kyong Yop Rhee. Modeling of Electrical Conductivity for Graphene-Filled Products Assuming Interphase, Tunneling Effect, and Filler Agglomeration Optimizing Breast Cancer Biosensors. *Materials* 15.18, 2022. 6303
- [50] M. Son, Y. Pak, S.-S. Chee, F. M. Auxilia, K. Kim, B.-K. Lee, *et al.*, Charge transfer in graphene/polymer interfaces for CO₂ detection, *Nano Res.* 11, 2018. 3529-3536.
- [51] N. Yusoff, Norazriena. Graphene-polymer modified electrochemical sensors. *Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules*. Elsevier, 2019. 155-186.
- [52] M. G. Faraj, K. Ibrahim, and M. K. M. Ali. PET as a plastic substrate for the flexible optoelectronic applications. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun* 5, 2011. 879-882.
- [53] J. Zhang *et al.*, Comparative Study on Preparation Methods for Transparent Conductive Films Based on Silver Nanowires. *Molecules* 27.24, 2022. 8907.
- [54] <https://buschman.com/blog/what-is-a-metering-rod-how-a-small-part-plays-a-big-role/>
- [55] https://it.wikipedia.org/wiki/Legge_di_Lambert-Beer
- [56] L. Greenspan, Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry* 81.1, 1977. 89.

