



Ministero delle Imprese e del Made in Italy
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102022000022314
Data Deposito	28/10/2022
Data Pubblicazione	28/04/2024

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	01	N	27	12

Titolo

Materiale semiconduttore nanostrutturato per la rilevazione di anidride carbonica

**Materiale semiconduttore nanostrutturato per la rilevazione di
anidride carbonica**

**Nanostructured semiconductor material for carbon dioxide
detection**

* * * * *

Campo tecnico

L'invenzione è relativa ad un materiale semiconduttore nanostrutturato per la rilevazione di anidride carbonica in un ampio intervallo di concentrazioni. Detto materiale semiconduttore nanostrutturato è a base di ossido di indio drogato con sodio ($\text{Na:In}_2\text{O}_3$).

L'invenzione è anche relativa al processo di produzione di detto materiale, che viene prodotto in forma di polvere da processare per gli impieghi che verranno esemplificati nel seguito.

Sono altresì oggetto dell'invenzione i dispositivi di rivelazione di CO_2 che impiegano il materiale semiconduttore nanostrutturato dell'invenzione.

Più in particolare, l'invenzione è relativa ad un materiale nanostrutturato a base di ossido di indio drogato con sodio ($\text{Na:In}_2\text{O}_3$) per la rilevazione di anidride carbonica gassosa.

Il materiale nanostrutturato dell'invenzione è tipicamente prodotto in polvere per essere utilizzato come materiale funzionale per ottenere film sensibili al fine di produrre sensori a stato solido. Il film sensibile nanostrutturato a base di $\text{Na:In}_2\text{O}_3$ prodotto secondo l'invenzione cambia infatti le proprie proprietà (ad esempio la conduttanza) quando l'anidride carbonica presente nell'ambiente viene adsorbita sulla sua superficie.

Le peculiarità che rendono il presente materiale idoneo al rilevamento dell'anidride carbonica sono l'alta reattività della sua superficie, in forza della presenza del sodio, rispetto a tale gas e la sua forma nanostrutturata che assicura un'ampia superficie attiva.

Arte nota

L'anidride carbonica (CO_2) è un gas climalterante (climate-change emission), che produce cioè cambiamenti climatici e che maggiormente contribuisce al riscaldamento del pianeta. Database e simulatori climatici

monitorano il cambiamento climatico dovuto all'emissione antropica di CO₂ e prevedono quello futuro. Secondo dati raccolti dal 1880, la temperatura media del pianeta è aumentata di circa 1,1°C con forti picchi in alcune aree (es. +5°C al Polo Nord nell'ultimo secolo), accelerando importanti trasformazioni dell'ecosistema (scioglimento dei ghiacci, innalzamento e acidificazione degli oceani, perdita di biodiversità, desertificazione) e rendendo fenomeni estremi (venti, neve, ondate di calore) sempre più frequenti e acuti. Con l'accordo di Parigi del 2015, i Paesi di tutto il mondo si sono impegnati a limitare la temperatura del riscaldamento globale a 2°C, rispetto ai livelli preindustriali. Per raggiungere questo obiettivo, l'Unione Europea attraverso lo European Green Deal (COM/2019/640 final) ha definito nuovi obiettivi energetici e climatici estremamente ambiziosi, che richiedono la riduzione dei gas climalteranti (Greenhouse Gases, GHG) al 55% entro il 2030 e alla neutralità climatica nel 2050.

L'anidride carbonica, oltre ad essere un gas climalterante, può rappresentare un pericolo per la salute dell'uomo. L'esposizione a concentrazioni di CO₂ superiori ai 2000 ppm per un tempo prolungato può portare a mal di testa, sonnolenza, difficoltà di concentrazione e nausea [1], sintomi attribuiti nel 1983 dall'Organizzazione Mondiale della Sanità alla Sick Building Syndrome (SBS) [2]. Data la tossicità della CO₂ ad elevate concentrazioni, l'esposizione media di un operatore sano durante un turno di lavoro di otto ore (TLV-TWA) non deve superare lo 0,5% (5000 ppm).

Pertanto, il monitoraggio della CO₂ su un'ampia gamma di concentrazioni è di grande interesse per il controllo della qualità dell'aria in ambiente esterno e per la sicurezza in ambienti interni e confinati.

I metodi più accurati per misurare la concentrazione di CO₂ sono la gascromatografia e la spettroscopia di massa, che necessitano però di personale specializzato, di grandi e costose strumentazioni e quindi non sono idonei a misure *in situ*. Ad oggi, i sistemi per il monitoraggio diretto più usati si basano su principi di rilevamento a infrarossi (IR), come sensori non dispersivi ad infrarossi (NDIR). I vantaggi di questi sensori

sono la loro precisione, risoluzione e robustezza. Gli svantaggi sono le dimensioni, l'alto consumo energetico e il costo relativamente elevato. Dunque, si cercano sensori alternativi che coniughino precisione, risoluzione e robustezza con piccole dimensioni, bassi costi e consumi, caratteristiche che li renderebbero più attraenti per reti IoT (Internet of Things).

I sensori a stato solido sono dispositivi molto compatti, e possono essere usati per la rilevazione di gas come CO, H₂, NO_x, SO₂, CH₄, C₃H₈ e composti organici volatili (VOC). A seconda del meccanismo di sensing possono essere classificati in sensori a elettrolita solido, a combustione catalitica o a semiconduttore [3].

- (i) I sensori a elettrolita solido possono monitorare concentrazioni relativamente basse di diversi tipi di gas, ma hanno vita breve ed inoltre sono richieste tecniche avanzate per ottenere dispositivi selettivi.
- (ii) I sensori a combustione catalitica sono semplici e usano tecnologia a basso costo, ma richiedono ossigeno per lavorare, saturano facilmente la risposta e possono essere avvelenati da composti clorurati o solforati e siliconici.
- (iii) I sensori a semiconduttore sono meccanicamente robusti, garantiscono la stabilità sul lungo termine e funzionano bene anche in condizioni umide, ma presentano una risposta non lineare in funzione della concentrazione dell'analita e possono essere poco selettivi [4].

Sensori a stato solido poco costosi e sufficientemente sensibili per applicazioni operative di rilevazione della CO₂ non sono attualmente disponibili a causa della natura inerte di tale analita. Tuttavia, i sensori chemoresistivi a semiconduttore sono i migliori candidati perché offrono un più ampio intervallo di variabili strutturali per l'ingegnerizzazione dei materiali a specifiche applicazioni [5].

Nei sensori chemoresistivi, un sottile strato di semiconduttore nanostrutturato è disposto su un supporto inerte, tra due elettrodi. Tale

strato di semiconduttore adsorbe selettivamente i gas di interesse presenti nell'atmosfera a cui viene esposto e varia la propria conduttanza. Questo rende possibile l'analisi quantitativa in un ampio range di concentrazioni, mediante adsorbimento di CO₂ su apposito strato semiconduttore.

Gli ossidi metallici semiconduttori (MOS) nanostrutturati rappresentano un'interessante classe di semiconduttori, poiché le loro proprietà possono essere ingegnerizzate, modificando la composizione chimica dell'ossido metallico, la struttura cristallina, la dimensione e forma delle nanostrutture. Per questo sono stati i precursori di numerosi progressi tecnologici e vengono ampiamente utilizzati in applicazioni come catalisi, accumulo di energia (batterie, supercapacitori) e raccolta di energia (celle a combustibile, fotovoltaico, produzione di idrogeno mediante fotolisi dell'acqua), oltre che per il rilevamento di gas [6]. I MOS si possono distinguere in base alla loro composizione in ossidi binari, come TiO₂, GeO₂, Cr₂O₃, Mn₂O₃, NiO, CuO, CdO, CeO₂, MgO, BaO, In₂O₃, WO₃, V₂O₃, Fe₂O₃, Nb₂O₅, MoO₃, Co₃O₄, Ta₂O₅, La₂O₃, Nd₂O₃ e in ossidi metallici complessi, come CdIn₂O₄, NiTa₂O₆, CoTa₂O₆, CuTa₂O₆, BaSnO₃, LnFeO₃ [7]. Questi possono essere anche drogati o decorati, introducendo nella struttura cristallina atomi non facenti parte del semiconduttore originario, nel primo caso, oppure creando degli agglomerati catalizzatori sulla superficie, nel secondo caso. Una sostanza con medesima composizione chimica può presentare diverse caratteristiche strutturali, come differenti forme cristalline (polimorfismo), e difetti puntuali o estesi.

Inoltre, la morfologia degli ossidi metallici può essere regolata per ottenere nano-strutturazione lungo una o più dimensioni (D): strutture 0D, 1D, 2D, 3D includono ad esempio nanoparticelle, nanofili, nanotubi e nanofogli.

Ogni modifica in termini di composizione chimica, struttura cristallina e morfologia influisce sulle proprietà chimico-fisiche del materiale, rendendo l'oggetto nuovo rispetto a quanto precedentemente studiato e con caratteristiche e potenzialità peculiari.

I materiali per il rilevamento della CO₂ trovati in letteratura, ed i loro limiti qualitativi, sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1: Elenco dei materiali per il rilevamento della CO₂ e dei loro limiti.

Materiale sensibile	Temperatura di lavoro	Limiti	Ref.
ZnO/CuO	25°C	Risposta bassa e rumorosa. Nessuna prova in condizioni umide	[8]
5wt%Sn-CdO	250°C	Risposta bassa. Nessuna prova in condizioni umide.	[9]
CuO@1wt%Ag-BaTiO ₃	120°C	Risposta bassa. Nessuna prova in condizioni umide. Costoso	[10]
CeO:Yolk-shell	100°C	Sintesi complessa del materiale con morfologia a guscio nanostrutturato. Poco sensibile. Costoso	[11]
Nd ₂ O ₂ CO ₃	350°C	Funzionalizzazione per carbonatazione in CO ₂ a elevata temperatura, poco stabile.	[12]
CaO-In ₂ O ₃	230°C	Risposta bassa. Necessari cicli ad alta temperatura per rigenerare il materiale	[13]
Ni-SnO ₂	275°C	Risposta bassa, costoso	[14]
N:ZnO	250°C	Risposta buona ma in atmosfera di N ₂ e bassa sensibilità nel range di interesse 1000-5000 ppm. Nessuna prova in condizioni umide	[15]

In pratica, rimane ancora insoddisfatta la possibilità di avere sensori di CO₂ chemoresistivi che siano sensibili, in un range di concentrazioni utili per applicazioni indoor e outdoor, impiegabili a bassa temperatura e sufficientemente selettivi per lavorare in condizioni umide. Inoltre, i materiali semiconduttori finora studiati in letteratura prevedono sintesi complesse e relativamente costose rispetto alle tecniche di preparazione

per i materiali ad oggi sul mercato in questo campo, oltre a richiedere, in alcuni casi, trattamenti specifici per la rigenerazione del film sensibile.

L' In_2O_3 è un ossido metallico semiconduttore di tipo n che può essere sintetizzato in forma nanostrutturata e fase cristallina cubica. Il materiale è adatto a diverse applicazioni, come catalisi, dispositivi fotovoltaici, celle solari, fonorilevatori, finestre termoriflettenti e sensori di gas [16-18].

Recentemente l' In_2O_3 è stato studiato nello sviluppo di processi elettrochimici per il riutilizzo della CO_2 . In particolare, si è dimostrato un efficiente catalizzatore per l'idrogenazione della CO_2 a metanolo [19]. Nonostante lo stato dell'arte in questo campo suggerisca un'alta reattività dei suoi siti superficiali verso la CO_2 , l' In_2O_3 puro non è mai stato studiato come materiale di rilevazione per questo analita. Difatti, i risultati della ricerca condotta dagli inventori sono stati insoddisfacenti, in quanto la loro sensibilità non ha superato la migliore prestazione riportata in letteratura con altri MOS.

Sempre in campo elettrochimico, è stato scoperto che gli alcali, come potassio e sodio, sono promotori per l'idrogenazione della CO_2 , in quanto facilitano il suo adsorbimento sulla superficie del catalizzatore [20, 21]. Ad oggi il sodio è stato aggiunto quale promotore in diversi catalizzatori come quelli a base di ferro [20-22], ferro-manganese [23], ferro-cerio [24], ferro-zinco [25], cobalto [26, 27], e FeCoCuAl [28].

I documenti brevettuali JPH0611473A (B2) e CN108061779 (A) descrivono l'uso di ossido di indio come materiale sensibile per il monitoraggio dei gas.

JPH0611473 (B2) riporta un materiale a base di In_2O_3 come ingrediente attivo di un sensore di CO_2 e l'aggiunta di CaO, SrO, BaO e La_2O_3 come sensibilizzatori. Gli additivi vengono sciolti per formare una soluzione acquosa di nitrato o acetato, con la quale viene impregnato il sensore In_2O_3 dopo essere stato trattato termicamente a 500 °C. Tuttavia l'interesse commerciale per questi materiali risulta essere venuto meno a causa della loro modesta risposta.

CN108061779 (A) è relativo a un sistema di monitoraggio dell'aria interna

utilizzando un gruppo di sensori per il rivelamento di monossido di carbonio, formaldeide, anidride carbonica, biossido di azoto e VOC. In particolare, il documento descrive un sensore a base di una miscela di ossido di indio e ossido di zinco caricati con particelle di potassio per monitorare il biossido di azoto. Dunque, viene dichiarato che il potassio è caricato sulla superficie, formando dei cluster, e non entra nella struttura reticolare della miscela $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ come dopante. Pertanto, il K viene usato per un differente metodo di sensibilizzazione, che ha ineguali effetti sulle caratteristiche chimiche ed elettroniche del materiale [29].

Sommario dell'invenzione

La presente invenzione si propone di risolvere le problematiche evidenziate sopra e non risolte dall'arte nota.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un materiale semiconduttore nanostrutturato per la rilevazione di anidride carbonica in un ampio intervallo di concentrazioni. Detto materiale nanostrutturato è a base di ossido di indio drogato con sodio ($\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$). Questo materiale è preparato per presentare una superficie altamente reattiva verso la CO_2 , condizione necessaria per un film sensibile chemoresistivo.

Altro oggetto dell'invenzione è il processo di produzione di detto materiale semiconduttore nanostrutturato.

Ancora altro oggetto dell'invenzione sono i dispositivi di rivelazione di CO_2 che impiegano detto materiale semiconduttore nanostrutturato.

Ulteriore oggetto della presente invenzione è un ossido a base di indio drogato con sodio di formula $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ avente chemo-resistenza che può essere usato per realizzare un sensore di gas per la rivelazione di CO_2 .

Ulteriori oggetti, scopi e vantaggi risulteranno evidenti dalla descrizione dettagliata dell'invenzione che segue.

Breve descrizione delle Figure

Fig. 1: Rappresentazione schematica del sensore, che ne evidenzia e definisce i componenti secondo l'elenco nel paragrafo "Descrizione dettagliata".

Fig. 2: Schema del meccanismo di reazione sulla superficie di un semiconduttore di tipo n e influenza delle reazioni di ossido-riduzione sul potenziale di barriera inter-grano (a) in aria e (b) dopo l'esposizione all'anidride carbonica.

Fig. 3: a) Risposta del sensore di Na:In₂O₃ a 500 ppm di CO₂ in funzione della temperatura operativa; b) Curva di calibrazione a temperatura di lavoro pari a 200 °C.

Fig. 4: Conduttanza del sensore Na:In₂O₃ a 500 ppm di CO₂ a temperatura ambiente.

Fig. 5: a) Variazione della conduttanza dopo iniezione di 500 ppm di CO₂ a diverse percentuali di umidità relativa (RH%); b) Influenza della RH% sulla risposta del sensore a 500 ppm di anidride carbonica.

Fig. 6: Immagine SEM delle nanoparticelle che costituiscono la polvere sintetizzata.

Fig. 7: Pattern XRD per Na:In₂O₃.

Fig. 8: a) Immagini HR-TEM delle nanoparticelle; b) Pattern SAED di Na:In₂O₃.

Fig. 9: Spettri XPS ad alta risoluzione di a) In3d, b) O1s, c) Na1s di polveri di Na:In₂O₃ (linea tratteggiata), In₂O₃ e NaNO₃ (linea continua).

Fig. 10: Caratterizzazione ottica tramite spettroscopia UV-visibile dei campioni di polvere di Na:In₂O₃ (linea tratteggiata) e In₂O₃ (linea continua).

Fig. 11: Test di ripetibilità a 4 cicli in funzione del tempo.

Descrizione dettagliata

Nell'ambito della presente invenzione con il termine "materiale nanostrutturato" si intende un materiale caratterizzato da una nanostruttura interna (cristallite) o superficiale (morfologia), in cui almeno una delle dimensioni è nell'ordine della scala nanometrica (1÷100 nm).

Nell'ambito della presente invenzione con il termine "drogaggio sostituzionale" si intende un tipo di drogaggio in cui gli atomi del semiconduttore vengono sostituiti da atomi estranei [29].

Nell'ambito della presente invenzione con il termine "drogaggio interstiziale" si intende un tipo di drogaggio in cui gli atomi estranei, generalmente elementi leggeri, occupano i siti interstiziali all'interno del reticolo del semiconduttore [29].

Nell'ambito della presente invenzione con il termine "cella unitaria" si intende il più piccolo gruppo di atomi o ioni che, ripetendosi ad intervalli regolari nelle tre dimensioni, forma il reticolo della struttura cristallina.

Nell'ambito della presente invenzione con il termine "parametri reticolari" si intende la dimensione reticolare della cella unitaria lungo i tre assi (x, y, z) e l'angolo tra tali assi. In particolare, nella presente invenzione, con il termine "parametro reticolare a" si intende la dimensione reticolare della cella unitaria cubica. La definizione dei parametri reticolari permette il calcolo del volume della cella unitaria.

Nell'ambito della presente invenzione con il termine "dimensione dei cristalliti" si intende la dimensione media dei domini cristallini sub-micrometrici. Tale dimensione si stima dal diffrattogramma della polvere attraverso la Legge di Scherrer.

Nell'ambito della presente invenzione con il termine "microstrain" dei cristalliti si intende lo stress meccanico (strain) interno dovuto a deformazioni casuali a lungo raggio, nelle varie direzioni cristalline, all'interno di ciascun cristallite.

Nell'ambito della presente invenzione con il termine "fritta" si intende una miscela polverizzata di ossidi vetrosi a base di silice caricata con ossidi alcalino-terrosi o con ossidi del IV gruppo, comunemente usata nella preparazione di smalti per l'industria ceramica. Aggiunta ai precursori organici, permette una migliore resistenza meccanica del film sensibile e l'adesione al substrato.

Nell'ambito della presente invenzione con la dicitura "band gap diretto" si intende il caso in cui il momento cristallino di elettroni e lacune è lo stesso sia nella banda di conduzione che nella banda di valenza; pertanto un elettrone può emettere direttamente un fotone. Lo stato di minima energia nella banda di conduzione e lo stato di massima energia nella banda di

valenza sono caratterizzati ciascuno da un certo momento di cristallo (k-vettore) nella zona di Brillouin.

Il band gap del materiale si può definire tramite il metodo del Tauc Plot, quindi calcolando e adattando i dati di assorbimento dello spettro UV-visibile rispetto all'energia di transizione diretta:

$$\alpha h\nu = E_D (h\nu - E_g)^{1/2}$$

dove α è il coefficiente di assorbimento ottico, $h\nu$ è l'energia del fotone, E_g è il band gap diretto e E_D è una costante [30]. Tracciando il grafico di $(\alpha h\nu)^2$ in funzione dell'energia dei fotoni ed estrapolando la porzione lineare della curva fino all'assorbimento uguale a zero, si ottengono i valori del band gap diretto (E_g) del materiale investigato.

L'invenzione è relativa ad un materiale nanostrutturato a base di Na:In₂O₃ che si ottiene per drogaggio dello ione Na⁺ all'interno del reticolo cristallino dell'In₂O₃. Tale drogaggio (che può essere interstiziale o sostituzionale) incide sulle caratteristiche strutturali del materiale, modificando le proprietà catalitiche verso le reazioni superficiali di taluni gas, come la CO₂. Il materiale può essere sintetizzato tramite tecnica sol-gel, co-precipitazione, deposizione elettrochimica, sintesi idrotermale, spray pirolisi, ricoprimento magnetronico (magnetron sputter coater) e irraggiamento con fascio di ioni gas aggregati (gas cluster ion beam irradiation) [31]. Tra quelle elencate, tutte alla portata del tecnico del ramo, i metodi di sol-gel e di co-precipitazione sono i più semplici ed economici da realizzare, per cui di seguito verrà esemplificata solo la sintesi sol-gel.

Innanzitutto, il precursore di indio, preferibilmente indio nitrato, ma anche indio isopropossido o indio acetato, viene disciolto in acqua deionizzata (DI). Caratteristica utile per la sintesi del materiale dell'invenzione è che il precursore di indio sia solubile in soluzione acquosa. Successivamente, una soluzione acquosa basica ottenuta dal precursore a base di sodio, preferibilmente NaOH, viene aggiunta alla soluzione precedentemente preparata. La sospensione risultante viene mantenuta sotto agitazione e riscaldamento ad una temperatura di 50÷70 °C.

Le concentrazioni di precursore di indio e sodio sono preferibilmente in rapporto molare 1:35÷70, preferibilmente 1:35, preferibilmente 1:40, preferibilmente 1:50 e preferibilmente 1:70, ad esempio si possono impiegare una soluzione 0,10 M di indio nitrato e una 0,5 M di NaOH.

La sospensione a base di In e Na si forma istantaneamente e può essere lavata più volte con alcoli e acqua, come ad esempio isopropanolo, etanolo e DI utilizzando preferibilmente una centrifuga. Il precipitato risultante può essere essiccato ad una temperatura in un intervallo preferibilmente compreso tra 100 °C e 250 °C. Successivamente viene sottoposto ad un ciclo termico da 300÷500 °C.

Il materiale nanostrutturato a base di Na:In₂O₃ può essere realizzato in forma di film e applicato come strato su un dispositivo sensore di gas.

Secondo una forma di realizzazione dell'invenzione, il film di materiale nanostrutturato a base di Na:In₂O₃ può essere ottenuto miscelando la polvere di Na:In₂O₃ con dei precursori organici sia imbibenti (α -terpineolo, butil carbitolo o altri glicoleteri) che leganti (etilcellulosa, resina acrilica, polivinipirolidone) e con l'aggiunta di un coadiuvante inorganico per la sinterizzazione delle polveri (silice o fritta) [32]. I precursori organici possono essere inclusi in una quantità totale dal 50% all' 80% in massa, in funzione della consistenza del composto desiderata che si vuole raggiungere per una deposizione ottimale, mentre gli ossidi vetrosi costituiscono una percentuale tra lo 0,5 e 1%. La miscela di polvere e solvente così ottenuta viene mescolata a fondo per ottenere una pasta, quindi viene stampata in forma di film e applicata sul sensore. Il metodo di rivestimento preferito è la serigrafia, ma può essere utilizzato un qualunque altro metodo di formazione del film, come detto appresso. Si essicca quindi il film ottenuto a 250 °C per 30 min e poi a 450 °C per 3h.

Il film di materiale nanostrutturato a base di Na:In₂O₃ può essere depositato per mezzo di tecniche quali serigrafia, spray-coating, spin-coating, dip-coating, o una combinazione di dette tecniche, su supporti di diversa natura e costituzione. Ad esempio, per citarne alcuni e senza essere limitativi, i supporti possono essere: substrati di allumina, membrane di silicio microlavorate e membrane di quarzo, substrati plastici

flessibili o carta.

In Figura 1 è rappresentata la schematizzazione del dispositivo comprensivo del film sensibile di $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ depositato sopra due elettrodi, ai quali viene applicata una differenza di potenziale. Tale film può essere termo-attivato da un riscaldatore collocato sul retro del substrato inerte, al fine di eccitare termicamente gli elettroni alla banda di conduzione da livelli donori energeticamente vicini, aumentando quindi il numero dei portatori di carica. La termo-attivazione rende inoltre reversibile il processo di rivelazione dell'analita gassoso sulla superficie del film sensibile. Quando il film sensibile interagisce con i gas presenti nell'ambiente circostante, come l'ossigeno o la CO_2 , attraverso reazioni di ossidoriduzione, il numero di portatori di carica cambia e si registra una variazione della resistenza e quindi della conduttanza del film. Infatti, la conduttanza di un semiconduttore di tipo n, quale il $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$, è proporzionale al numero dei portatori di carica (elettroni) [33].

Le reazioni di chemo-adsorbimento di molecole di ossigeno sulla superficie del film di $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ in forma di ossianioni (O_2^- , O^- e O^{2-}) portano alla costituzione di un potenziale di barriera inter-grano che diminuisce la conduttanza del film. Quando invece le molecole di CO_2 reagiscono con gli ossianioni adsorbiti sulla superficie del semiconduttore, il potenziale di barriera diminuisce come schematizzato in Figura 2, e la conduttanza dell' $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ aumenta.

La Figura 3 riassume la caratterizzazione elettrica del sensore schematizzato in Figura 1. Le risposte sono state calcolate come riportato in letteratura [34].

Come mostrato in Figura 3(a), la temperatura ottimale di lavoro del sensore è compresa tra i 200 e 250 °C, ma può rivelare 500 ppm di CO_2 anche a temperature più basse, quindi il dispositivo è caratterizzato da un ridotto consumo energetico. La retta di calibrazione (risposta vs. concentrazione CO_2) in Figura 3(b) dimostra una elevata sensibilità in un ampio range di concentrazioni dell'analita (250÷5000 ppm).

Difatti, i sensori, che sono oggetto dell'invenzione, possiedono caratteristiche veramente peculiari ed innovative rispetto ai precedenti

MOS riportati in letteratura, tra le quali la capacità di trasdurre anche a temperatura ambiente (Figura 4). Nell'intervallo di temperatura a partire da 25 fino a 150 °C, la conduttanza del sensore a base di Na:In₂O₃ in presenza di CO₂ diminuisce, al contrario dell'intervallo 150-450 °C in cui aumenta, indice di una differente interazione superficiale della CO₂ con il film sensibile [35].

Inoltre, la risposta del dispositivo rimane alta anche in condizioni umide, come evidenziato dalla variazione della conduttanza a diverse percentuali di umidità relativa (RH%) in Figura 5.

Lista dei componenti rappresentati in Figura 1:

- (1) film sensibile di Na:In₂O₃
- (2) substrato, ad esempio in allumina
- (3) elettrodi di Au sul fronte del substrato di allumina
- (4) riscaldatore, ad esempio di Pt sul retro del substrato di allumina
- (5) dielettrico di copertura sul retro del substrato
- (6) fili in Au per contattare il substrato di allumina al supporto (7) TO-39 ("transistor outline")
- (7) supporto TO-39, dispositivo metallico standardizzato a foro passante utilizzato per circuiti integrati
- (8) coppia di pin per collegare gli elettrodi (3) interdigitati ad una scheda elettronica (non mostrata)
- (9) coppia di pin per collegare il riscaldatore alla scheda elettronica (non mostrata)

Applicazione industriale:

Il rilevamento dei gas basato sull'effetto chemoresistivo che si verifica nei semiconduttori nanostrutturati è stato ampiamente studiato nel corso degli anni per le numerose opportunità che questa tecnologia è in grado di investigare, dall'ambiente, al benessere e alla salute, ai processi industriali. Secondo il nuovo rapporto sul mercato dei sensori di gas [36], questo dovrebbe essere valutato a 2,1 miliardi di USD\$ entro il 2027, con

un tasso di crescita annuo di circa 8,9%.

Il materiale oggetto della presente invenzione è un sensore che può essere sfruttato in diverse aree applicative. Oltre a quelle precedentemente menzionate nello stato dell'arte quali, monitoraggio della qualità dell'aria in ambienti chiusi o confinati, sia privati che pubblici, l'invenzione può essere sfruttata nei seguenti settori: agricoltura sostenibile, food-packaging, incubatori per scienze biologiche, monitoraggio della segregazione e conversione della CO₂, monitoraggio dello stato di un pacco di batterie al litio (supporto al Battery Management System, BMS), celle frigorifere, trasporto di alimenti, bevande, frutta e verdura, fermentazione e birrificazione, misurazioni ecologiche come respirazione del suolo e misurazione di CO₂ nell'ambiente, anche attraverso l'implementazione di sensori su mezzi di trasporto pubblico.

In particolare, un'atmosfera con concentrazioni controllate di CO₂ è fondamentale nelle serre per la concimazione carbonica (solitamente le concentrazioni variano dai 700 ai 1200 ppm) [37] e nel confezionamento per la conservazione di frutta e verdura (fino a 25%) [38].

Recentemente, come riportato da Peng e Himenez (2021), la CO₂ potrebbe essere utilizzata come indicatore per la regolazione della ventilazione interna e, a sua volta, della probabilità di infezione da agenti patogeni (es. SARS-CoV-2) attraverso la trasmissione di aerosol [39].

Le applicazioni sopra citate manifestano la necessità del monitoraggio della CO₂ mediante dispositivi basati su materiali funzionali, quali quello oggetto di invenzione, in un ampio intervallo di concentrazioni (250-5000 ppm) con una buona sensibilità.

Inoltre, la disponibilità di un sensore di CO₂ che coniuga l'operatività a bassa temperatura e una trascurabile influenza dell'umidità, permette la sua implementazione nei contesti menzionati favorendone la diffusione commerciale e la capillarità di intervento. Infine, la facile integrabilità dei sensori come dispositivi portatili economici e a basso consumo energetico favorisce applicazioni nell'ambito dell'IoT.

Il materiale Na:In₂O₃ presenta una buona sensibilità alla CO₂ in un ampio

intervallo di concentrazioni, può essere sintetizzato anche tramite tecniche semplici, ad esempio sintesi sol-gel o co-precipitazione, e usa il sodio come promotore dell'ossido di indio, ossia un catalizzatore particolarmente economico.

In sintesi, le caratteristiche del materiale oggetto della presente invenzione rendono competitiva la tecnologia rappresentata dai sensori a stato solido basati su materiali MOS rispetto a quella attuale basata sui dispositivi ottici NDIR.

I film a base di $\text{Na:In}_2\text{O}_3$, oggetto della presente invenzione sono, a conoscenza degli inventori, i migliori materiali per il rilevamento della CO_2 in termini di intensità della risposta e sensibilità (risposta per unità di concentrazione dell'analita), nell'intervallo di interesse per le applicazioni in ambienti esterni, interni e confinati. Come dimostrato nella descrizione del funzionamento dell'invenzione, la risposta ad una concentrazione di interesse si mantiene elevata anche in atmosfera umida, prerequisito fondamentale per l'impiego di un sensore al di fuori dell'attività laboratoriale.

Il basso costo di produzione e mantenimento ne favorisce la commercializzazione e la compatibilità con le capacità produttive del tessuto industriale. Inoltre le procedure di produzione sono semplici e non arrecano danni significativi all'ambiente. Infatti, i metodi di preparazione del materiale oggetto di invenzione risultano a basso impatto ambientale e la miniaturizzazione dei dispositivi, congiuntamente alla modulabilità della componentistica elettronica, abbatta i costi di smaltimento del sensore.

Infine, il sensore realizzabile secondo l'invenzione permette un migliore controllo delle disposizioni legislative vigenti riguardo al monitoraggio dell'anidride carbonica e la conseguente mitigazione degli effetti ad essa correlati.

Gli esempi seguenti sono forniti ad illustrazione dell'invenzione e non sono da considerare limitativi della relativa portata.

ESEMPI

Materiali

Il nitrato di indio (III) idrato (99,9%) ($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$) è stato acquistato da Sigma-Aldrich, USA. I pellet anidro di idrossido di sodio (NaOH) e il propan-2-olo ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) sono stati acquistati da CARLO ERBA Reagents SAS. L'acqua distillata (DI) è stata preparata dal sistema di purificazione dell'acqua Millipore DI.

Sintesi, deposizione filmica e caratterizzazione di $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$

La polvere di $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ è stata sintetizzata mediante tecnica sol-gel. Innanzitutto, 0,1 M di $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ sono stati sciolti in 60 ml di acqua DI. Successivamente, 1,2 g di NaOH sono stati aggiunti alla suddetta soluzione precursore e agitati per 40 minuti a 70°C. La sospensione è stata lavata con propanolo e DI più volte utilizzando una centrifuga a 5000 rpm per 2 minuti. Il precipitato bianco è stato essiccato a 100 °C per 4 ore e successivamente a 200 °C per 2 ore. La polvere essiccata è stata trattata termicamente a 450 °C per 3 ore in aria ambiente. La polvere di $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ è stata macinata in un mortaio di agata e miscelata con α -terpineolo, etilcellulosa e fritta fino a formare una pasta omogenea. Il composito risultante è stato serigrafato su substrati di allumina con elettrodi d'oro interdigitati sul lato anteriore e un riscaldatore di platino sul lato posteriore per termo-attivare lo strato sensibile del dispositivo. Il film stampato è stato calcinato a 450 °C per 3 ore in aria e infine assemblato legando i quattro contatti a un supporto TO-39 utilizzando fili d'oro con un diametro di 0,06 mm, mediante termocompressione.

La morfologia del materiale ottenuto è stata studiata mediante microscopia elettronica a scansione (SEM) utilizzando un microscopio Zeiss LEO 1530 FEG.

La raccolta dei dati di diffrazione dei raggi X (XRD) è stata eseguita con un diffrattometro Bruker D8 Advance Da Vinci funzionante in geometria di Bragg-Brentano e dotato di un tubo a raggi X con anodo di Cu, filtro Ni per sopprimere il componente $\text{CuK}\beta$ e un rivelatore a nastro di silicio LynxEye XE (intervallo angolare coperto dal rivelatore = $2.585^\circ 2\theta$) impostato per discriminare la radiazione $\text{CuK}\alpha_{1,2}$.

La polvere è stata caricata in una cavità profonda 2 mm in un portacampioni di poli(metilmacrilato) e scansionata in modalità continua da 5 a $90^\circ 2\theta$, con passo di $0,02^\circ 2\theta$ e un tempo di conteggio di 2s per passo. L'analisi qualitativa della fase dei pattern raccolti è stata eseguita mediante il software Bruker AXS EVA (v.6.0.0.7). I pattern XRPD raccolti sono stati modellati mediante l'approccio Rietveld dei parametri fondamentali (TOPAS v.5.0, Bruker).

La microscopia elettronica a trasmissione ad alta risoluzione (HR-TEM) è stata eseguita mediante microscopio Philips TECNAI F20 ST, equipaggiato con accessorio per micro-analisi di energia a dispersione. Il campione è stato sospeso in isopropanolo e trattato in ultrasuoni. Alcune gocce sono state depositate ed evaporate su di una griglia di molibdeno. Le immagini sono state acquisite in modalità a contrasto di fase.

Le misure di spettroscopia di fotoelettroni a raggi X (XPS) sono state eseguite utilizzando uno strumento Kratos AXIS UltraDLD (Kratos Analytical, Manchester, Regno Unito) dotato di un analizzatore emisferico e di una sorgente monocromatica di raggi X Al $K\alpha$ (1486,6 eV), in modalità spettroscopia. Per le misure, le polveri di In_2O_3 e di $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ sono state depositate su carbon tape, posto sopra a un supporto di silicio. I campioni sono stati analizzati utilizzando un angolo di take-off di 0° tra la normale alla superficie del campione e l'asse dell'analizzatore, corrispondente a una profondità di campionamento di circa 10 nm. L'indagine è stata registrata nell'intervallo di energia 1300, -5 eV per identificare gli elementi presenti sulla superficie. Per ogni campione sono state raccolte le scansioni ad alta risoluzione dei livelli di core di In 3d, O 1s e Na 1s. La quantificazione XPS è stata eseguita utilizzando i fattori di sensibilità dello strumento, associandole alle scansioni ad alta risoluzione. Gli spettri sono stati allineati impostando il picco del livello di core del C 1s a 285 eV. Tutti i dati XPS sono stati analizzati utilizzando il software descritto in [40].

L'analisi dell'assorbimento ottico è stata eseguita utilizzando uno spettrofotometro a doppio raggio JASCO V-670. Lo strumento è dotato di una lampada al deuterio (190-350 nm) e di una lampada alogena (330-2700 nm). La misurazione è stata effettuata nell'intervallo di lunghezze

d'onda 200-800 nm, con un intervallo di campionamento di 1 nm. Per poter svolgere l'analisi, la polvere è stata dispersa in 2-propanolo e sottoposta ad un trattamento in ultrasuoni per 30 minuti. Il band gap delle polveri è stato calcolato tramite il metodo del Tauc Plot, ovvero andando a calcolare e ad adattare i dati di assorbimento delle nanopolveri rispetto all'energia di transizione diretta:

$$\alpha h\nu = E_D (h\nu - E_g)^{1/2}$$

dove α è il coefficiente di assorbimento ottico, $h\nu$ è l'energia del fotone, E_g è il band gap diretto e E_D è una costante [30]. Tracciando il grafico di $(\alpha h\nu)^2$ in funzione dell'energia dei fotoni ed estrapolando la porzione lineare della curva fino all'assorbimento uguale a zero, si ottengono i valori del band gap diretto (E_g) dei materiali investigati.

Misure di rilevamento del gas

Le proprietà di rilevamento del film Na:In₂O₃ sono state testate in una camera sigillata con flusso di gas da 500 sccm.

Aria sintetica (20% O₂ e 80% N₂) e gas target da bombole certificate (grado di purezza N5,0) sono stati miscelati e flussati attraverso regolatori di flusso di massa. L'umidità relativa e la temperatura all'interno della camera di prova sono state controllate da un sensore commerciale Honeywell HIH-4000. La camera di prova è stata collocata in una camera climatica per mantenere una temperatura interna attorno ai 25 °C. I sensori sono stati mantenuti alla loro temperatura ottimale di lavoro, individuata dopo un'opportuna calibrazione in un intervallo compreso tra 150 e 450 °C, sotto un flusso continuo di aria sintetica, fino al raggiungimento dello stato stazionario termodinamico. La risposta del sensore è stata definita come in [34].

Le concentrazioni di CO₂ testate sono state scelte in base ai valori indicati dall'Istituto nazionale per la sicurezza e la salute sul lavoro (NIOSH). I tempi di risposta e di recupero sono stati calcolati rispettivamente come il tempo necessario per raggiungere il 90% della risposta costante e il tempo per ripristinare il 90% del livello di base. Per studiare l'influenza

dell'umidità sulla risposta alla CO₂, il sensore è stato esposto al vapore acqueo, facendo fluire parte del flusso totale di aria sintetica attraverso un gorgogliatore riempito con acqua distillata.

Risultati e discussione

L'analisi SEM della polvere di Na:In₂O₃ ottenuta tramite il metodo di sintesi sol-gel ha mostrato particelle caratterizzate da morfologia sferica con diametro di 20±5 nm (Figura 6). Dal raffinamento del pattern XRD (Figura 7) emerge che il campione ha una struttura cubica fortemente orientata lungo il piano (222). L'assenza di picchi di fasi aggiuntive conferma l'incorporazione degli ioni Na⁺ nel reticolo di In₂O₃. Nel campione Na:In₂O₃ i picchi di diffrazione si spostano verso angoli di Bragg inferiori rispetto a quelli dell'In₂O₃ puro, indicando una variazione delle distanze interplanari, in particolare aumenta il parametro reticolare 'a' e dunque il volume della cella unitaria, come mostrato nella Tabella 2. Oltre a una differenza nel parametro di cella 'a', si evidenzia anche un diverso valore di microstrain, caratteristico di cambiamenti strutturali, poiché fornisce indicazioni sull'esistenza di deformazioni casuali a lungo raggio nelle varie direzioni cristalline. L'introduzione del Na nel reticolo favorisce una riduzione del microstrain (e₀) dei cristalliti e quindi un aumento della cristallinità del materiale, oltre a produrre un incremento del volume (V) della cella unitaria di almeno un 0,05% rispetto al volume di cella dell'In₂O₃ puro.

Tabella 2: Caratteristiche reticolari principali dei campioni analizzati, tra cui la fase, il gruppo spaziale, la dimensione del parametro reticolare "a" e volume di cella unitaria, dimensione (x_{XRD}) e microstrain dei cristalliti (e₀).

Campione	Fase	Gruppo spaziale	a(Å)	V(Å ³)	Dimensione cristalliti, x _{XRD} (nm)	Microstrain e ₀ x 100
In ₂ O ₃	In ₂ O ₃ (cubica)	Ia-3	10,1193(4)	1036,22(11)	10,4(1)	0,101(2)
Na:In ₂ O ₃	In ₂ O ₃ (cubica)	Ia-3	10,1213(2)	1036,85(07)	10,9(1)	0,060(3)

La struttura delle nanoparticelle di In_2O_3 drogate con sodio è stata ulteriormente studiata utilizzando il HR-TEM, come mostrato nella Fig. 8. Dalla Fig. 8 (a) emerge che la superficie è costituita da nanoparticelle di dimensioni comprese tra i 10-20 nm. In particolare, le particelle si presentano di forma rotonda, con sfaccettature cristalline evidenti. Infatti, le frange del reticolo sono visibili ad alto ingrandimento (vedi inserto in scala 2 nm). Le particelle sono cristalline e non si osserva dunque la presenza di fasi amorphe o secondarie segregate ai margini. Il pattern SAED (Fig. 8 (b)) mostra le distanze interplanari tipiche della fase cubica dell' In_2O_3 , corrispondenti ai piani cristallini (222), (400) e (440). Inoltre, l'analisi STEM-EDX ha confermato la presenza di 3 elementi, O, Na e In, oltre all'elemento Mo proveniente dalla griglia che sostiene il campione.

La presenza di Na in $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ e la natura del suo legame sono state confermate da indagini XPS ad alta risoluzione. A tale scopo, sono state esaminate tre aree dello spettro XPS:

- la regione In 3d (440-455 eV, Figura 9 (a)), in cui sono stati osservati i picchi di doppietto corrispondenti a $3d_{5/2}$ e $3d_{3/2}$ dello spettro, relativi al legame In-O nei campioni di In_2O_3 e $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$;
- la regione O 1s (526-535 eV, Figura 9 (b)), per la quale si osserva che in entrambi i campioni di In_2O_3 e $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ il picco può essere deconvoluto in due picchi, corrispondenti a In-O e ai gruppi idrossilici di superficie In-OH;
- la regione Na 1s (1066-1075 eV, Figura 9 (c)), per la quale il campione di $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ è stato confrontato con il sale NaNO_3 .

La Tabella 3 riporta i valori delle energie di legame dei picchi rivelati per ciascuno dei due campioni.

Si può osservare una variazione delle energie di legame dei picchi di In 3d e O 1s, che risultano collocati a valori inferiori per il campione $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$. Lo spostamento di tali picchi, caratteristici dei legami reticolari, indica un diverso intorno chimico di In e O nelle due polveri, dovuto all'incorporazione di Na nel reticolo dell' In_2O_3 [41].

Nella Figura 9 (c) si esamina il picco corrispondente a Na nel campione Na:In₂O₃ che conferma il successo dell'inserimento del sodio in In₂O₃ con il metodo sol-gel.

Si osserva che l'energia del picco di Na 1s nella polvere di Na:In₂O₃ è simile a quella del sale di NaNO₃, pertanto è confermato lo stato di ossidazione +1 del sodio, che si lega all'O²⁻ al posto dell'In³⁺, cambiando le proprietà elettriche del materiale [42]. Il limitato spostamento del picco del Na:In₂O₃ rispetto a quello del sale NaNO₃ è dovuto alla variazione dell'intorno chimico e non ad un diverso stato di ossidazione.

Tabella 3: Valori delle energie di legame (eV) dei relativi campioni analizzati.

Campioni	In 3d		O 1s		Na 1s
	3d _{5/2}	3d _{3/2}	1s (In-O)	1s (In-OH)	
In ₂ O ₃	444,08	451,57	529,61	531,12	/
Na:In ₂ O ₃	443,82	451,37	529,33	531,17	1071,39
NaNO ₃	/	/	/	/	1071,62

Le proprietà ottiche delle nanopolveri a base di In₂O₃ sono state caratterizzate tramite spettroscopia UV-visibile (Figura 10). Nello specifico, l'assorbimento ottico delle polveri è stato investigato per verificare come l'inserimento di sodio nella struttura impattasse sul band gap diretto del In₂O₃. Tramite questa analisi si è osservato un band gap diretto di 3,60 eV per l'In₂O₃, dato molto vicino al valore riscontrato in altri lavori sperimentali [42]. Aggiungendo Na, si può osservare una diminuzione del band gap del materiale ad un valore pari a 3,46 eV. Questo dato rappresenta una conferma della presenza del Na come drogante nella polvere di In₂O₃. Difatti, se Na nel campione fosse presente come Na metallico (Na⁰), disperso assieme alla nanopolvere di In₂O₃, non si osserverebbe lo spostamento del band gap diretto del semiconduttore, cosa che invece accade quando un drogante (in questo caso Na⁺), entra a far parte della struttura del semiconduttore.

La risposta ottimale al gas del film a base di $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ è stata determinata misurando la variazione di conduttanza prima e dopo l'iniezione di 500 ppm di anidride carbonica a diverse temperature di esercizio nell'intervallo 150-450 °C.

Come mostrato in Figura 3(a), la temperatura di lavoro ottimale si colloca nell'intervallo 200-250 °C. Nel presente lavoro è stata scelta una temperatura di esercizio pari a 200 °C per soddisfare la richiesta di basso consumo di energia.

La sensibilità all'anidride carbonica è stata studiata misurando la conduttanza del film $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ quando esposto a 250, 500, 1000, 2000, 3500 e 5000 ppm di CO_2 . Questo intervallo di concentrazioni è stato selezionato per dimostrare le prestazioni del sensore in un'ampia gamma di potenziali applicazioni reali. Come si può vedere in Figura 3 (b), la risposta del sensore è aumentata gradualmente da 4,33 (250 ppm) a 12,70 (5000 ppm). Pertanto, la sensibilità è adatta per applicazioni sia esterne che interne.

Si sottolinea che alla medesima temperatura di esercizio (200 °C), la risposta a 1000 ppm di CO_2 del sensore a base di $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ è 10 volte superiore rispetto alla risposta del dispositivo a base di In_2O_3 puro.

Infatti, nonostante la conduttanza in aria del film di $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ sia inferiore a quella del film di In_2O_3 puro di un ordine di grandezza si evidenzia che, mentre quest'ultimo in presenza di CO_2 mostra una conduttanza nello stesso ordine di grandezza di quella misurata in aria (10^{-7} S), invece il drogaggio con sodio incrementa notevolmente l'attività elettrica del film sensibile, portando la sua conduttanza da 10^{-8} S in aria a 10^{-7} S in presenza di 1000 ppm di CO_2 .

La Figura 11 mostra la ripetibilità delle risposte dinamiche a 400 ppm e 1200 ppm di anidride carbonica in quattro cicli. I tempi di risposta e di recupero del sensore, per concentrazioni di CO_2 rispettivamente di 400 e 1200 ppm, sono stati determinati nell'ordine di 5 e 3 minuti e nell'ordine di 9 e 23 minuti. Si osserva che tali tempistiche di reazione sono paragonabili con quelle di altri materiali sensibili consolidati [34, 43]. Questi parametri

dipendono dalle dimensioni e dalla geometria della camera, dalla velocità del flusso di gas [44] e dalla temperatura di esercizio relativamente bassa.

L'umidità relativa è rimasta una delle sfide critiche per l'applicazione reale dei sensori di gas MOS. La Figura 5(a) mostra che la conduttanza del film Na:In₂O₃ in presenza di umidità (150 nS a 17 RH%) è incrementata di 3 volte rispetto alla conduttanza in aria secca (50 nS a 3 RH%), poiché l'H₂O in fase vapore reagisce come gas riducente, ricoprendo la superficie con gruppi idrossilici -OH.

Il sensore Na:In₂O₃ è stato esposto a 500 ppm di anidride carbonica a diversi livelli di umidità relativa nell'intervallo 3-64 RH% per verificarne l'influenza sulla selettività all'analita di interesse. Nonostante la conduttanza sia incrementata da H₂O in fase vapore, la presenza di gruppi -OH diminuisce i siti attivi disponibili per l'interazione con la CO₂, questo comporta una diminuzione della risposta (Figura 5(b)). Questo si verifica soltanto a bassi valori di RH%. Infatti, nell'intervallo tra 3 e 17 RH% la risposta diminuisce della metà (da 6 a 3), mentre tra 17 e 64 RH% rimane praticamente costante. Tale evidenza sperimentale dimostra l'utilità del sensore a base di Na:In₂O₃ per applicazioni reali che non possono prescindere dalla presenza di umidità.

A conoscenza degli inventori, l'utilizzo del sodio nell'ambito della sensoristica a stato solido per il rilevamento della CO₂ presenta un solo precedente riportato in [45]:

- il suddetto articolo si riferisce a tutt'altro materiale: si tratta, dunque, del drogaggio di ZnO con sodio;
- le condizioni sperimentali di tale lavoro sono del tutto diverse. Infatti, Mohamed A. Basyooni et al. hanno condotto le misure in atmosfera di azoto e non in aria, eludendo quindi il meccanismo di pre-adsorbimento di ossigeno sulla superficie del film, una condizione inevitabile nelle applicazioni reali di un sensore di gas e fondamentale nell'interpretazione del meccanismo di sensing;
- l'intervallo di concentrazioni di CO₂ saggiata viene definito in funzione del sistema di misura utilizzato e le informazioni risultano

insufficienti per poter determinare una corrispondenza con i valori di riferimento comunemente associati alle emissioni di CO₂.

- Si può osservare, tuttavia, che le risposte ottenute dal sensore presentato nel lavoro oggetto di invenzione risultano almeno 13 volte maggiori rispetto a quelle pubblicate in [45].

Per valutare ulteriormente le prestazioni dei sensori di Na:In₂O₃, in Tabella 4 vengono riportati informazioni di sintesi, temperatura di lavoro, risposta vs. concentrazione di altri materiali MOS utilizzati come sensori di CO₂.

Tabella 4: Riepilogo dei sensori a gas per la rivelazione della CO₂ basati su MOS.

Materiale sensibile	Sintesi	Temperatura di lavoro (°C)	Risposta/Concentrazione (ppm)	Ref.
ZnO/CuO	Idrotermale	RT	0,097/1000 ^a	[8]
5wt%Sn-CdO	Co-precipitazione	250	≈0,012/5000 ^{b*}	[9]
CuO@1wt%Ag-BaTiO₃	Miscelazione	120	1,40/700 ^a	[10]
CeO₂	Solvotermale	100	3,98/2400 ^c (con 70 RH%)	[11]
Nd₂O₂CO₃	Sol-gel	350	4/1000 ^d	[12]
CaO-In₂O₃	Impregnazione	230	1,80/2000 ^d	[13]
N-ZnO	Sol-gel	250	4,5/2000 ^d	[15]
In₂O₃	Sol-gel	200	0,7/1000 ^e	Esempio comparativo
Na:In₂O₃	Sol-gel	200	7,1/1000 ^e	Questa invenzione

Note:

$$^a S = \frac{R_{gas} - R_{aria}}{R_{aria}}$$

$$^b S = \frac{R_{aria} - R_{gas}}{R_{gas}}$$

$$c) S = \frac{R_{gas}}{R_{aria}}$$

$$d) S = \frac{R_{aria}}{R_{gas}}$$

$$e) S = \frac{G_{gas} - G_{aria}}{G_{aria}}$$

* Valore non dichiarato esplicitamente nello studio, ma approssimato da un grafico.

In cui S è la risposta del sensore; R_{gas} la resistenza al gas; R_{aria} la resistenza in aria; G_{gas} corrisponde alla conduttanza al gas e G_{aria} alla conduttanza in aria.

La presente invenzione è stata sopra descritta in relazione ad implementazioni esemplificative che, tuttavia, non intendono essere limitative dell'ambito della presente invenzione, ed eventuali cambiamenti e modifiche alla portata dell'esperto del ramo possono essere apportate senza uscire dall'ambito di applicazione della presente invenzione come definita dalle rivendicazioni.

REFERENZE

- [1] <https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0103.html>
- [2] C. A. Redlich et al., Vol. 349, 9057, (1997) 1013-1016.
[https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(96\)07220-0](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(96)07220-0)
- [3] A. M. Azad et al 1992 J. Electrochem. Soc. 139 3690.
<https://doi.org/10.1149/1.2069145>
- [4] S. Karthikeyan et al. 2015 J. Environ. Nanotechnol. 4(3).
<https://doi.org/10.13074/jent.2015.12.153163>
- [5] S. Mulmi, V. Thangadurai 2020 J. Electrochem. Soc. 167 037567.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab67a9>
- [6] G. Korotcenkov, Advances in Metal Oxides and Their Composites for Emerging Applications (2022) ISBN: 9780323857055
- [7] G. Korotcenkov Nanomaterials 2020, 10(7), 1392.
<https://doi.org/10.3390/nano10071392>
- [8] S. Keerthana et al. J. Alloys Compd. 897 (2022) 162988.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162988>
- [9] N. Rajesh, et al, Ceram. Int. 41 (2015) 14766–14772.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.208>
- [10] S. Joshi, S.J. et al. ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 27014–27026.
<https://doi.org/10.1021/acsami.7b07051>
- [11] C.A. Zito, T.M. et al. ACS Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 17745–17751.

<https://doi.org/10.1021/acsami.0c01641>

[12] I. Djerdj, A. et al. *Chem. Mater.* 21 (2009) 5375–5381.

<https://doi.org/10.1021/cm9013392>

[13] A. Prim et al. *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2957–2963.

<https://doi.org/10.1002/adfm.200601072>

[14] V. Manikandan et al. *RSC Adv.* 10 (2020) 3796–3804.

<https://doi.org/10.1039/C9RA09579A>

[15] Y. Xia et al. *Sens. Actuators B Chem.* 357 (2022) 131359.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.131359>

[16] Oliver Bierwagen 2015 *Semicond. Sci. Technol.* 30 024001.

<https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/2/024001>

[17] You-Guo Yan et al. *Crystal Growth & Design* 2007, 7, 5, 940–943.

<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.09.026>

[18] Ya-Kun Lv et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12, 30, 34245–34253.

<https://doi.org/10.1021/acsami.0c03369>

[19] T. Herranz et al. *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 66–75 67.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c03665>

[20] B. Liang et al. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019, 7, 1, 925–932.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04538>

[21] V. L. Mejía-Trejo *Chem. Mater.* 2008, 20, 22, 7171–7176.

<https://doi.org/10.1021/cm802132t>

[22] C. Wei et al, *Applied Surface Science* 525 (2020) 146622.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146622>

[23] T. Herranz et al. / *Applied Catalysis A: General* 311 (2006) 66–75.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.007>

[24] Z. Zhang et al *Chemical Engineering Journal* 428 (2022) 131388.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131388>

[25] W. Tu et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 298 (2021) 120567.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120567>

[26] S. Zhang et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 293 (2021) 120207.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120207>

[27] L. Liu et al. *Applied Catalysis B: Environmental* 235 (2018) 186–196.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.060>

[28] Y. Zheng et al *Catalysts* 2021, 11, 735.

<https://doi.org/10.3390/catal11060735>

[29] David Degler et al. *ACS Sens.* (2019), 4, 9, 2228–2249.

<https://doi.org/10.1021/acssensors.9b00975>

[30] P. Makuła et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2018, 9, 6814–6817.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b02892>

[31] X. Peng et al. *Cell Reports Physical Science* 2, 100436, May 19, (2021).

<https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100436>

[32] V. Guidi et al., “Printed films: Materials science and applications in sensors, electronics and photonics” B. in WOODHEAD PUBLISHING SERIES IN ELECTRONIC AND OPTICAL MATERIALS (2012) pp.278-334

- [33] Y. Xiong et al., *Sens. Actuators B Chem.* 241 (2017) 725–734.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.143>
- [34] E. Spagnoli et al. *Sens. Actuators B Chem.* 347 (2021) 130593.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130593>
- [35] G. Korotcenkov et al., *Thin Solid Films* 515 (2007) 3987–3996
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.09.044>
- [36] <https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/gas-sensor.asp>
- [37] <https://edepot.wur.nl/42427>
- [38] M.N. Anwar et al *Journal of Environmental Management* 226 (2018) 131–144.
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.009>
- [39] Z. Peng et al. *Environ. Sci. Technol. Lett.* (2021), 8, 5, 392–397.
<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00183>
- [40] G. Speranza and R. Canteri. *SoftwareX* 10 (2019) 100282.
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2019.100282>
- [41] I. Singh et al. *RSC Adv.* 7 (2017) 54053–54062.
<https://doi.org/10.1039/C7RA10108B>
- [42] Granqvist, C.G. *Appl. Phys.* A57, 19–24 (1993).
<https://doi.org/10.1007/BF00331211>
- [43] M. Valt et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021).
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c10763>
- [44] A. Gaiardo et al. *Sens. Actuators B Chem.* 305 (2020) 127485.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127485>
- [45] Basyooni, M. *Sci Rep* (2017) 7, 41716.
<https://doi.org/10.1038/srep41716>

RIVENDICAZIONI

1. Sesquiossido di indio nanostrutturato, drogato con sodio rappresentato dalla formula $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$.
2. Sesquiossido di indio nanostrutturato drogato con sodio secondo la rivendicazione precedente avente una struttura cristallina cubica.
3. Sesquiossido di indio nanostrutturato drogato con sodio secondo le rivendicazioni precedenti avente un band gap inferiore a 3,60 eV, preferibilmente nell'intervallo di 3,3÷3,5 eV.
4. Materiale nanostrutturato comprendente sesquiossido di indio drogato con sodio che si ottiene per drogaggio dello ione Na^+ all'interno del reticolo cristallino dell' In_2O_3 .
5. Struttura cristallina cubica di sesquiossido di indio drogato, ottenuta per drogaggio dello ione Na^+ all'interno del reticolo cristallino dell' In_2O_3 .
6. Struttura cristallina cubica di sesquiossido di indio drogato secondo la rivendicazione precedente in cui il volume di cella unitaria (V) di detta struttura cristallina cubica è incrementato di almeno un 0,05% rispetto alla struttura cristallina cubica del sesquiossido di indio non drogato, e avente preferibilmente dimensione del parametro reticolare *a* nell'intervallo 10,3670÷10,3690 Å.
7. Sensore di gas CO_2 comprendente $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ come materiale attivo.
8. Sensore di gas secondo la rivendicazione precedente che comprende un substrato (2) su cui è posto un film sensibile al gas (1), applicato su una superficie principale di detto substrato (2), in cui il film sensibile al gas comprendente $\text{Na}:\text{In}_2\text{O}_3$ come materiale attivo.
9. Sensore di gas CO_2 secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 7-8 che comprende ulteriormente un elemento riscaldante (4).
10. Metodo per preparare il sesquiossido di indio drogato con sodio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-6 comprendente gli stadi di:
 - dissolvere in acqua un'aliquota di un precursore di indio;
 - aggiungere un precursore di Na^+ , il rapporto molare tra i due precursori essendo 1:35÷70, preferibilmente 1:35, preferibilmente 1:40, preferibilmente 1:50 e preferibilmente 1:70;
 - mantenere sotto agitazione e riscaldando ad una temperatura di 50-70 °C;

- lavare la sospensione ottenuta ed essiccare;
 - trattare termicamente a 300-500 °C.
11. Metodo per ottenere un film sensibile alla CO₂ comprendente gli stadi di macinare il sesquiossido di indio drogato con sodio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-6, aggiungere tale polvere con veicolanti adatti all'applicazione per serigrafia, aggiungere alla miscela così ottenuta della frittata fino a formare una pasta omogenea da applicare per serigrafia su di un substrato.
 12. Impiego del sesquiossido di indio drogato con sodio secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1-6 per realizzare sensori di CO₂.
 13. Impiego secondo la rivendicazione precedente per il monitoraggio della qualità dell'aria umida o secca, in ambienti aperti, chiusi o confinati, sia privati che pubblici.
 14. Impiego secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 12-13 per il monitoraggio della CO₂ nei seguenti settori: agricoltura sostenibile, food-packaging, incubatori per scienze biologiche, monitoraggio della segregazione e conversione della CO₂, monitoraggio dello stato di un pacco di batterie al litio in particolare nell'ambito del supporto al Battery Management System (BMS), celle frigorifere, trasporto di alimenti come bevande, frutta e verdura, fermentazione e birrificazione, misurazioni ecologiche come respirazione del suolo e misurazione di CO₂ nell'ambiente, anche attraverso l'implementazione di sensori su mezzi di trasporto pubblico.

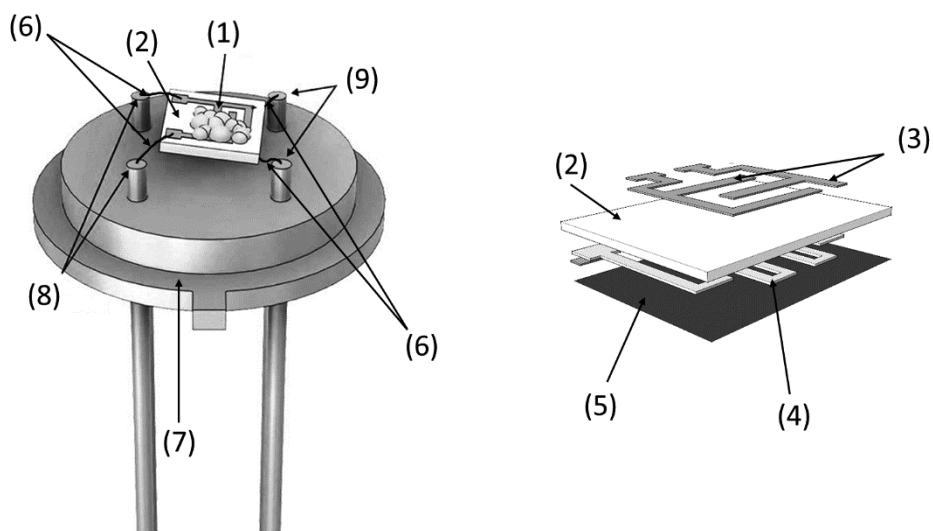


Figura 1

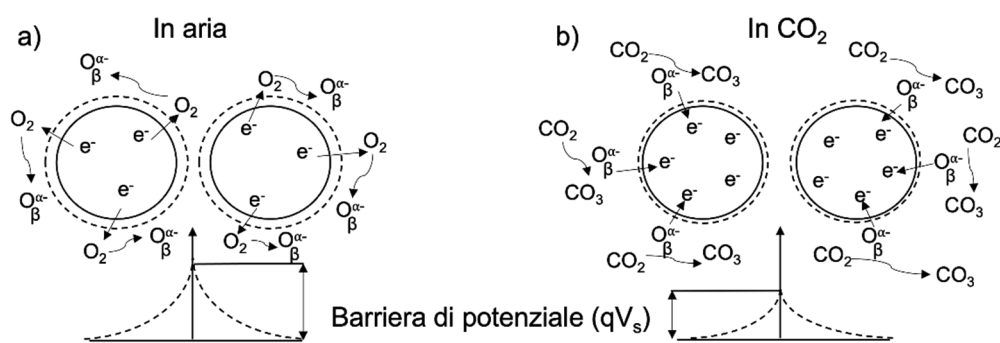


Figura 2

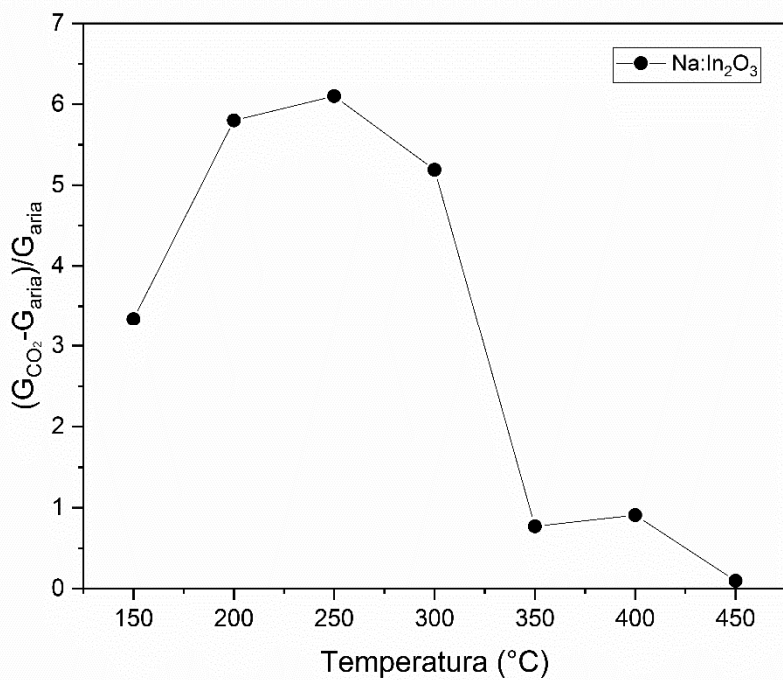


Figura 3 (a)

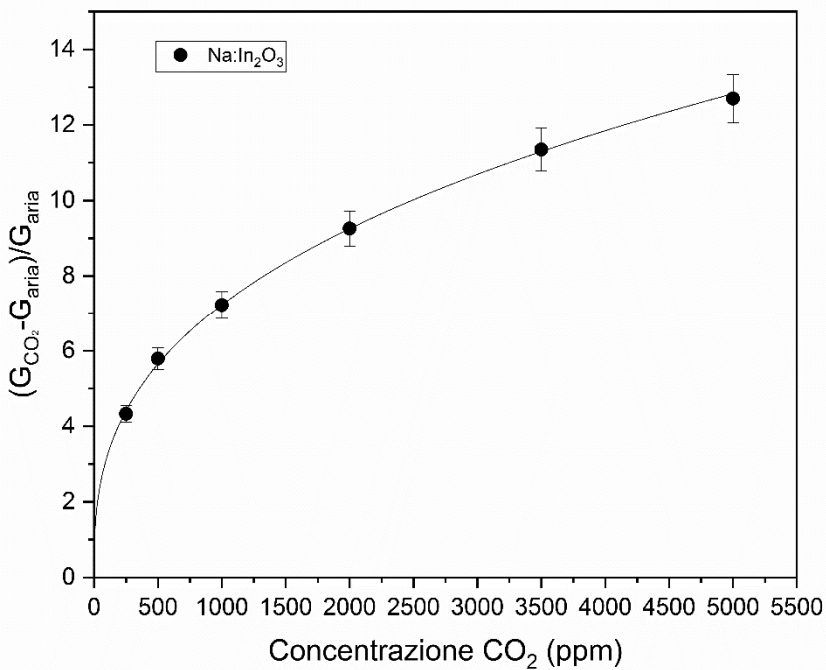


Figura 3 (b)

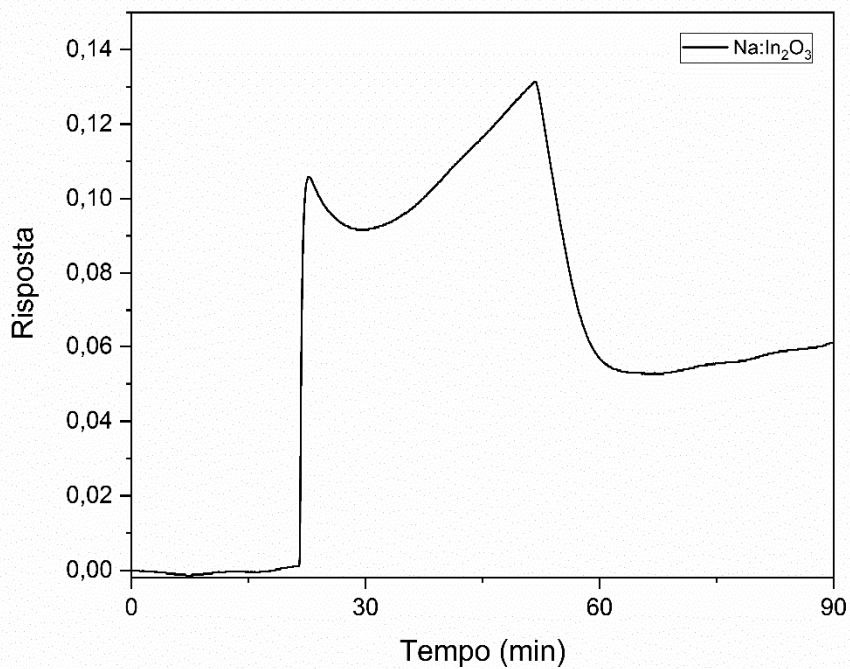


Figura 4

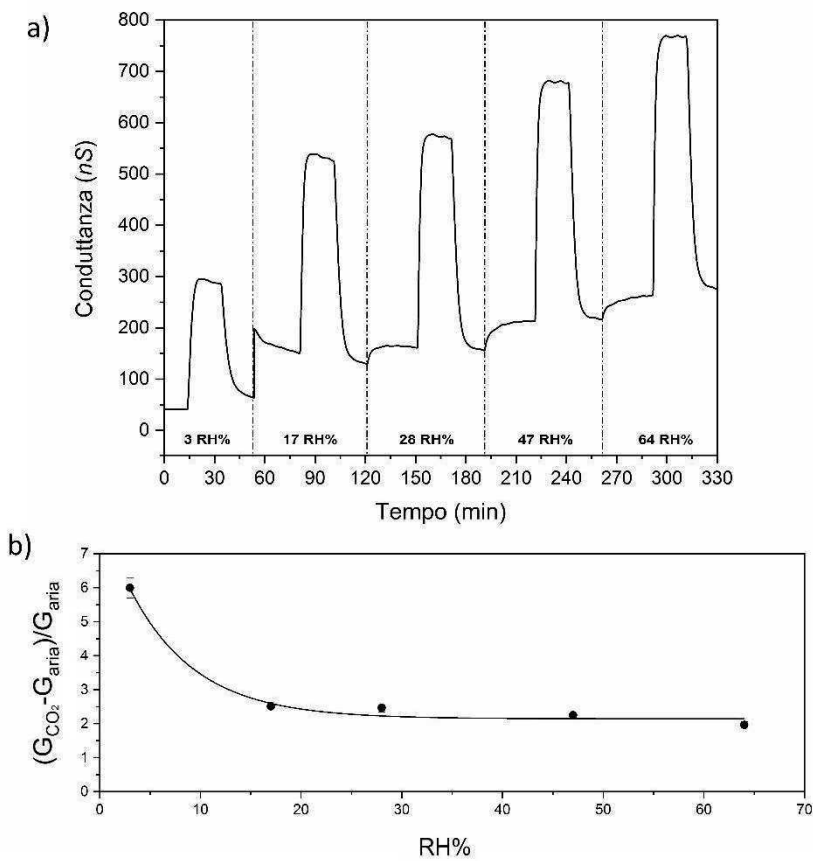


Figura 5

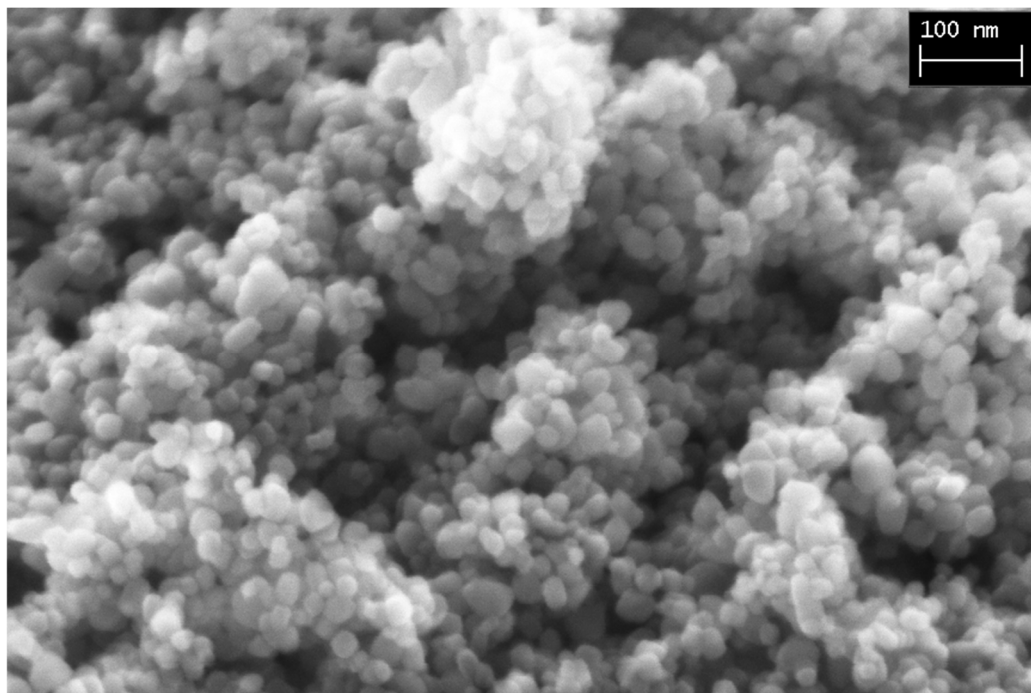


Figura 6

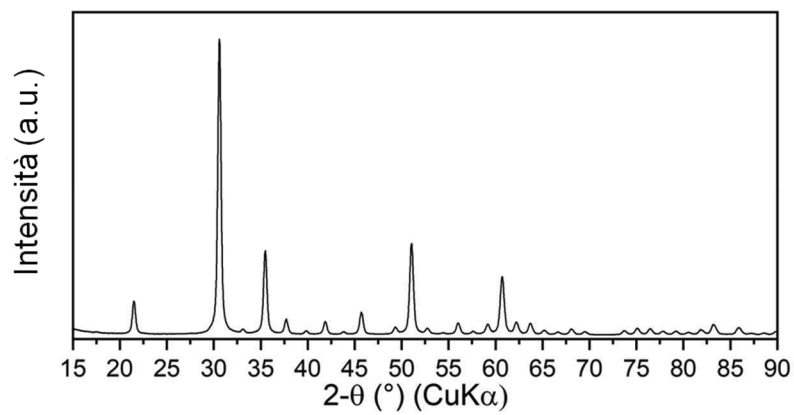


Figura 7

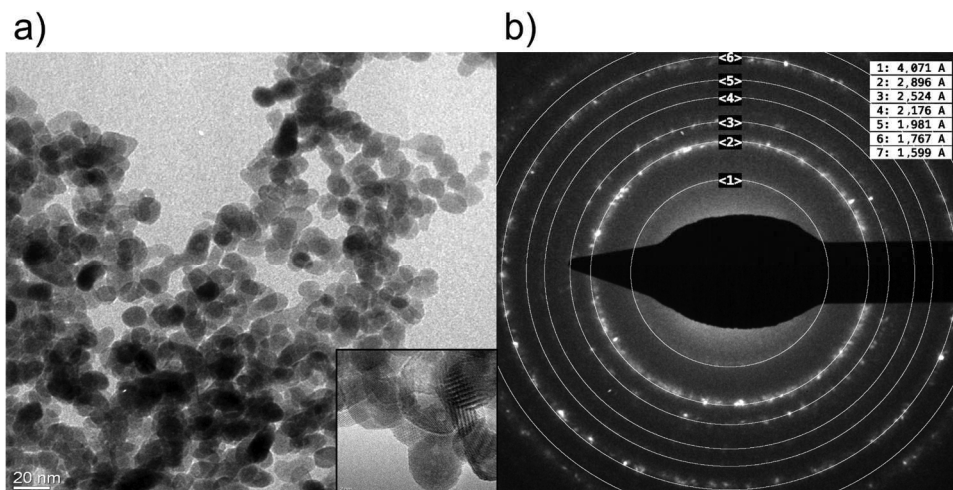
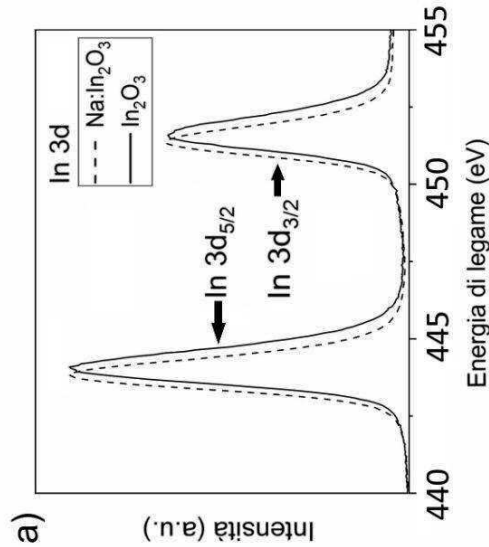
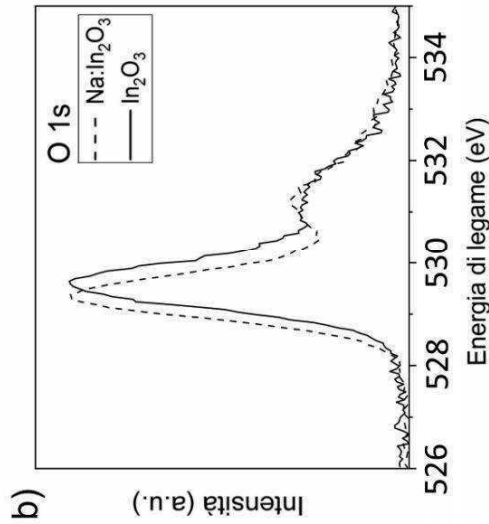
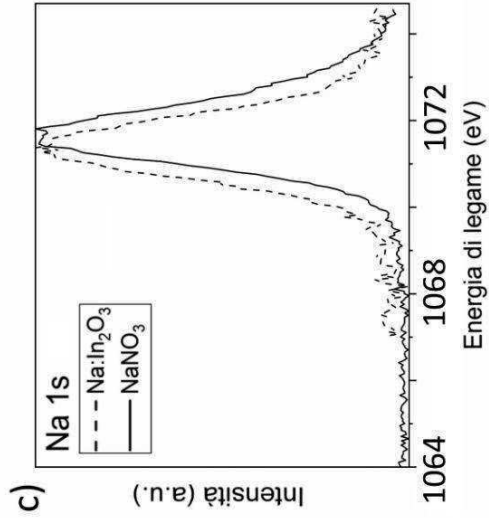


Figura 8



Fi
g
ur
a
9

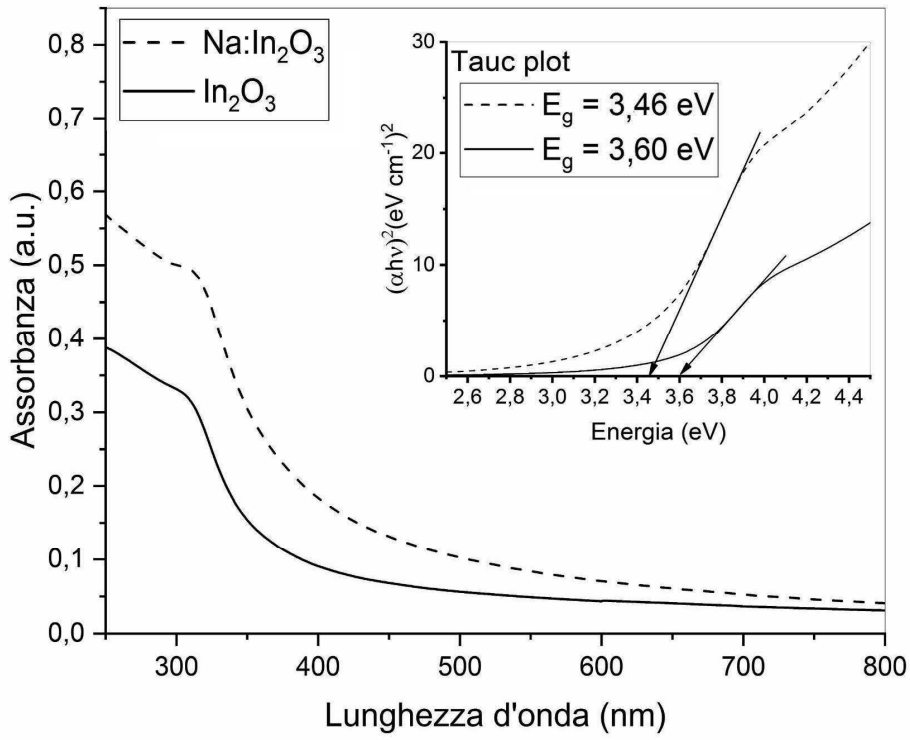


Figura 10

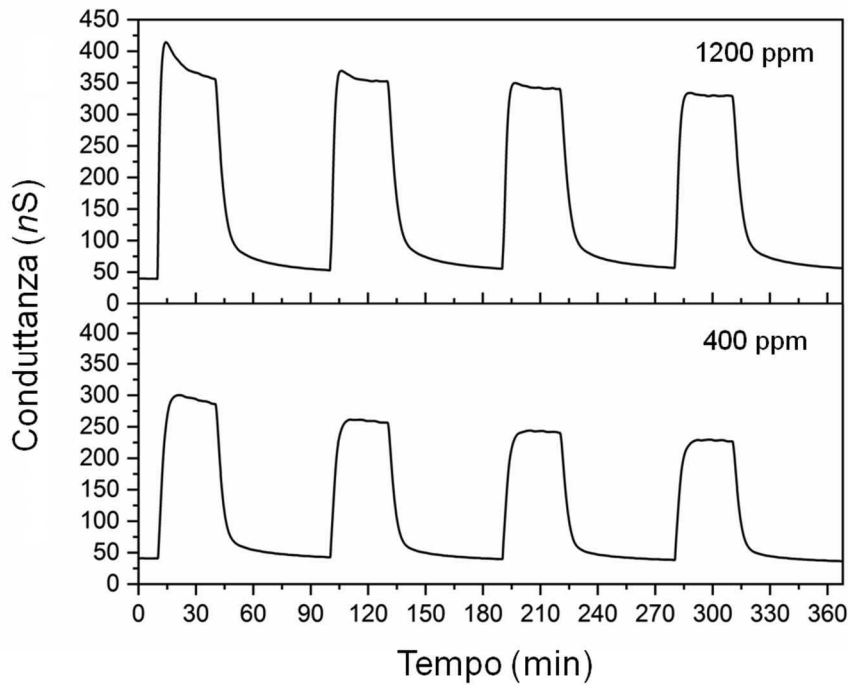


Figura 11