



**Consiglio Nazionale delle Ricerche**  
***Istituto per l'Energetica e le Interfasi***  
***(Sede Secondaria di Milano)***

# ***Tecniche ottiche*** ***per la caratterizzazione di nanoparticelle***

***Francesca Migliorini***  
***francesca.migliorini@cnr.it***

# Introduzione

## Obiettivo:

Sviluppo di tecniche per lo studio delle proprietà chimiche e fisiche delle nanoparticelle



## Tecniche ottiche:

- In-situ (non necessitano campionamento)
- Poco intrusive
- Elevata risoluzione spaziale e temporale

⇒ Tecniche ottiche innovative per l'analisi di nanoparticelle sospese in aerosol

\* **Laser Induced Incandescence (LII)**

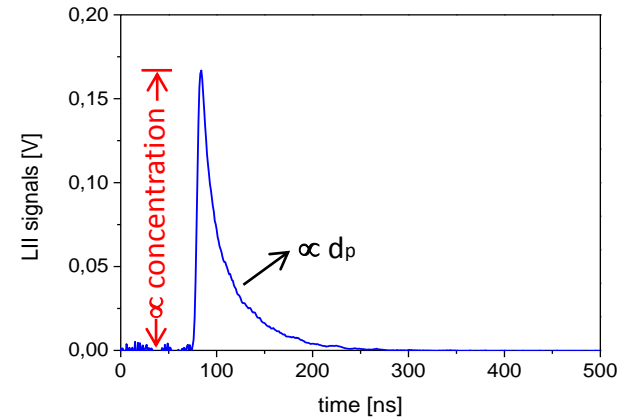
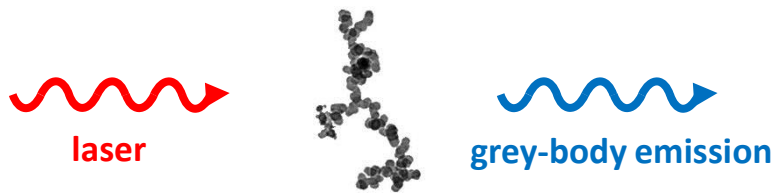
specifica per particelle carboniose

\* **Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)**

potenzialmente applicabile a qualsiasi elemento della tavola periodica

# Laser Induced Incandescence (LII)

⇒ Misura della **concentrazione** e delle **dimensioni** di particelle di natura **carboniosa**



## Vantaggi della tecnica:

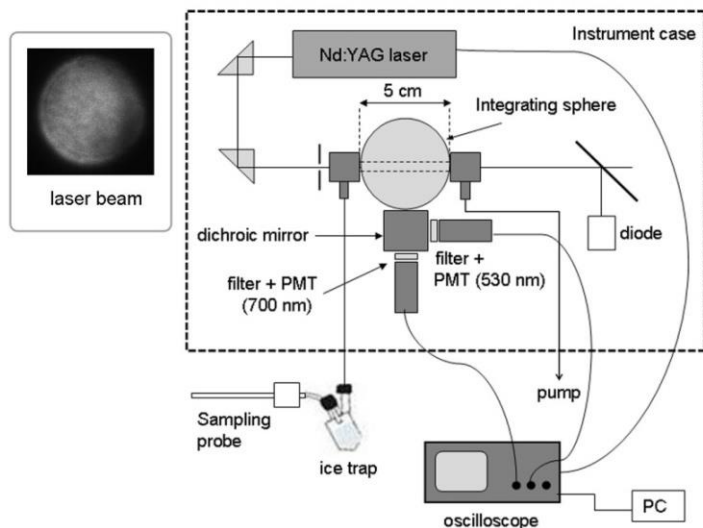
- ✓ Selettività della specie → solo **CARBONIO**
- ✓ Elevata risoluzione temporale e spaziale → monitoraggio on-line
- ✓ Elevata sensibilità ed ampio range dinamico →  $20 \text{ ng/m}^3$  –  $20 \text{ g/m}^3$

## Applicazioni della tecnica LII

- ✓ Misura della concentrazione di particelle carboniose in fiamme da laboratorio
- ✓ Studio del processo di combustione in motori a combustione interna
- ✓ Misure di particolato carbonioso nei gas di scarico
- ✓ Caratterizzazione del particolato atmosferico
- ✓ Caratterizzazione di Nanotubi di carbonio
- ✓ Studio di nanoparticelle sintetizzate:
  - Nanoparticelle metalliche, semiconduttori, ossidi (TiO<sub>2</sub>)  
! Limitazioni: Scarsa conoscenza delle proprietà ottiche
- ✓ Sospensioni (Black Carbon nella neve, ghiaccio e pioggia)

# Caratterizzazione del particolato carbonioso

⇒ **SILIIS** : Sphere-integrated LII Spectroscopy (Brevetto italiano ITRM20090617)

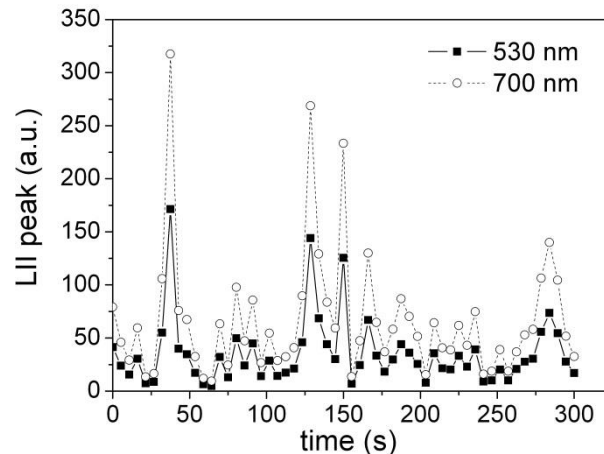


- ✓ Misure di diametro e concentrazione di particolato carbonioso
- ✓ Elevata sensibilità: limite inferiore di rilevazione  $\sim 200 \text{ ng/m}^3$
- ✓ Calibrazione mediante sorgente nota di particolato (progettata e realizzata presso i nostri laboratori)

# Scarico di sistemi di combustione

Misura di particolato allo scarico di un impianto di combustione a letto fluido  
(in collaborazione con l'Istituto Ricerche sulla Combustione)

Combustione di **pellet di legno**

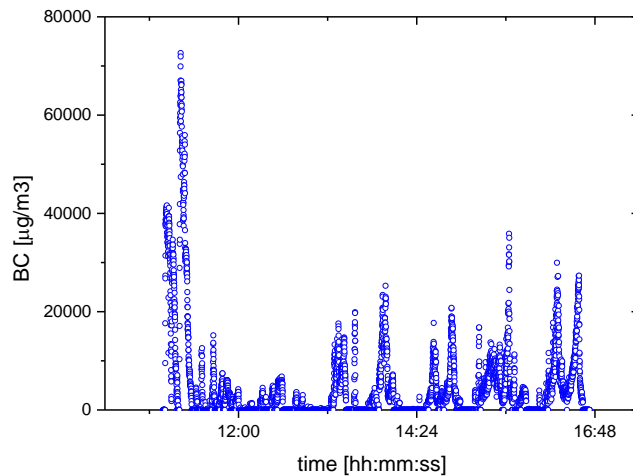


Concentrazione di particolato non costante

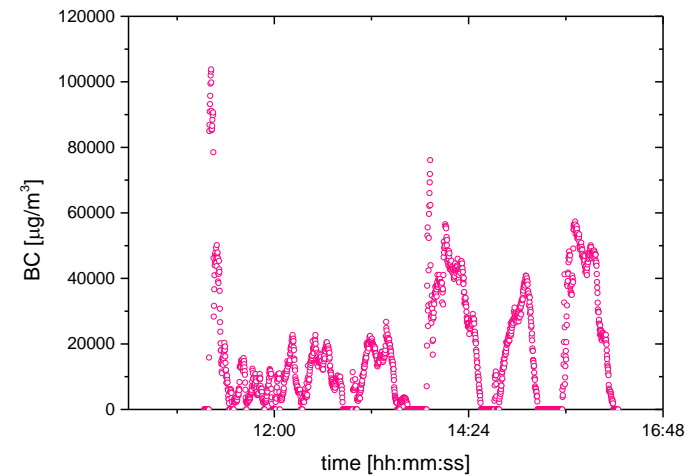
# Scarico di sistemi di combustione

Misura di particolato allo scarico di stufe a legna  
(in collaborazione con il Politecnico di Milano ed il consorzio LEAP)

faggio



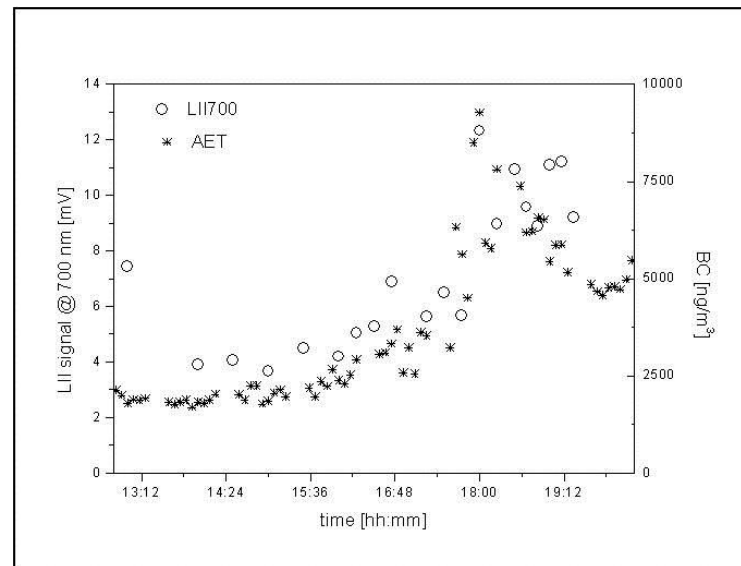
abete



# Monitoraggio ambientale – Misure Black Carbon (BC)

Monitoraggio ambientale nelle vicinanze della città di Piacenza  
(in collaborazione con il Politecnico di Milano ed il consorzio LEAP)

campionamenti e misure dell'aerosol atmosferico utilizzando diversi strumenti di misura commerciali.

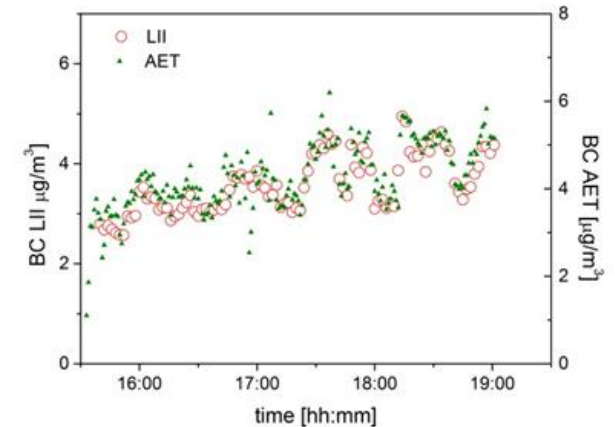
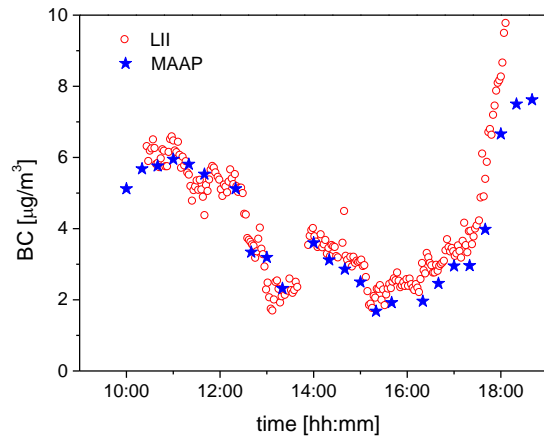


Buona correlazione tra il segnale di incandescenza e la concentrazione di Black Carbon ottenuta tramite un etalometro a 7 lunghezze d'onda



# Monitoraggio ambientale – Misure Black Carbon (BC)

Monitoraggio ambientale presso il supersito di Via Pascal a Milano  
(in collaborazione con il Politecnico di Milano, l' Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima e ARPA Lombardia)



⇒ Attualmente in corso: Monitoraggio ambientale progetto **BlackCAT**  
(in collaborazione con il Politecnico di Milano, l' Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima e ARPA Lombardia)

# Studio della natura e proprietà ottiche di nanoparticelle di carbonio

⇒ Il segnale di incandescenza dipende dalle proprietà ottiche delle nanoparticelle

$$T_s = T_g + \frac{6\pi E(m)R_0}{\lambda_{exc}\rho_{soot}c_{soot}}$$

$T_g$ : temperatura del gas

$E(m)$ : funzione di assorbimento

$R_0$ : densità di energia del laser

$\lambda_{exc}$ : lunghezza d'onda di eccitazione

$\rho_{soot}$ : densità della particella

$c_{soot}$ : calore specifico della particella

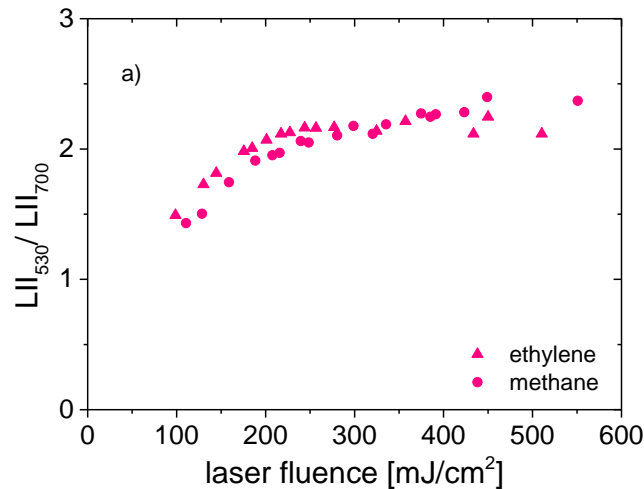
- ✓ Produzione di nanoparticelle carboniose di diversa natura tramite generatore di particolato:
  - particelle prodotte da combustione di combustibili tradizionali e/o biocombustibili
- ✓ Misure di incandescenza al variare della densità di energia laser



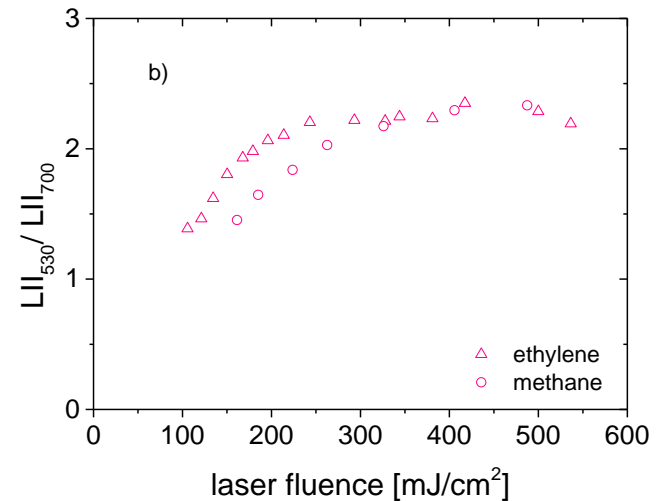
Informazioni circa le proprietà ottiche in esame e correlazione con la loro natura

# Nanoparticelle "a caldo" vs nanoparticelle "a freddo"

"a caldo" - fiamma

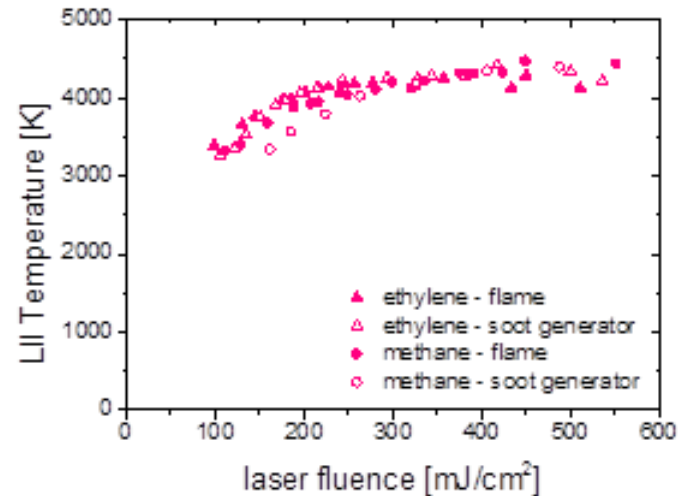


"a freddo" – scarico generatore di particolato



Considerando la calibrazione del segnale di incandescenza, è possibile ricavare i valori della temperature di incandescenza in funzione della densità di energia del laser

# Nanoparticelle "a caldo" vs nanoparticelle "a freddo"

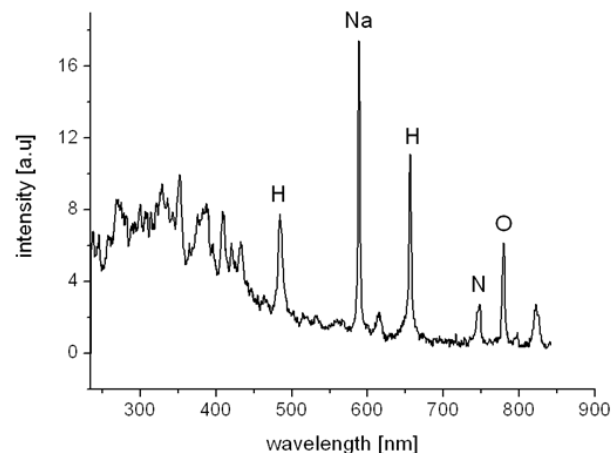
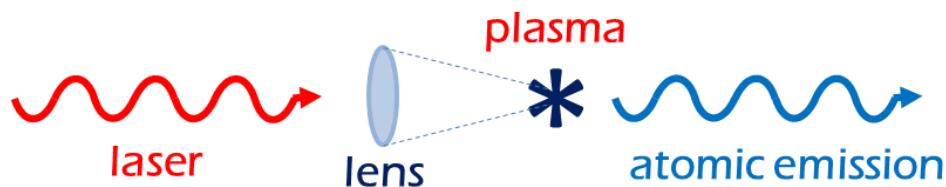


- ✓ Le particelle prodotte da combustione di metano "a freddo" mostrano un andamento diverso rispetto agli altri casi
  - diverse proprietà ottiche
  - diverso grado di aggregazione delle particelle
  - coating
  - diverso grado di maturazione (varia il rapporto H/C)

Migliorini F., De Iuliis S., Maffi S., Zizak G., "Saturation curves of two-color laser-induced incandescence measurements for the investigation of soot optical properties", Applied Physics B 120 (2015).

# Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

⇒ Analisi **elementali qualitative** e **quantitative** di micro-inquinanti di diversa natura.



Spettroscopia ad emissione atomica che utilizza un microplasma indotto da laser:

- ✓ il processo di breakdown decompone ed eccita le specie nel volume di misura
- ✓ la radiazione risultante è caratterizzata da uno spettro continuo con sovrapposte linee di emissioni atomiche delle specie stesse.

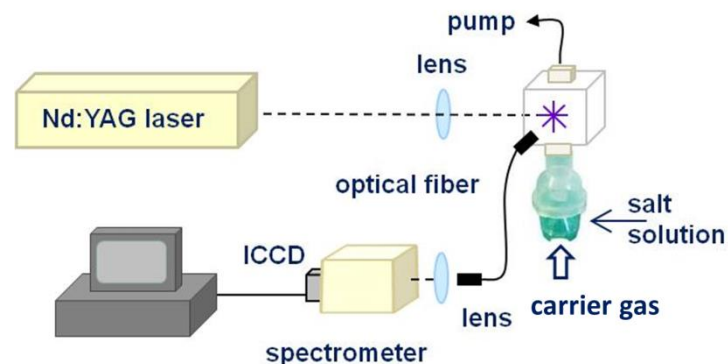
# Applicazioni della tecnica LIBS

- ✓ Analisi di metalli/ leghe metalliche
- ✓ Analisi di liquidi e materiali contenuti in liquidi
- ✓ Analisi di aerosols
- ✓ Applicazioni in campo spaziale ( Missioni su Marte)
- ✓ Analisi del terreno
- ✓ Misura di tracce di esplosivi
- ✓ Identificazione di polimeri
- ✓ Analisi chimica per la conservazione dei beni culturali
- ✓ Analisi di campioni biologici / applicazioni biomedicali

# Analisi di nanoparticelle sospese in aerosol

⇒ Applicabilità della tecnica LIBS per l'analisi di **micro-inquinanti** allo scarico di sistemi di combustione ed in ambiente

✓ Produzione di nanoparticelle metalliche tramite nebulizzazione

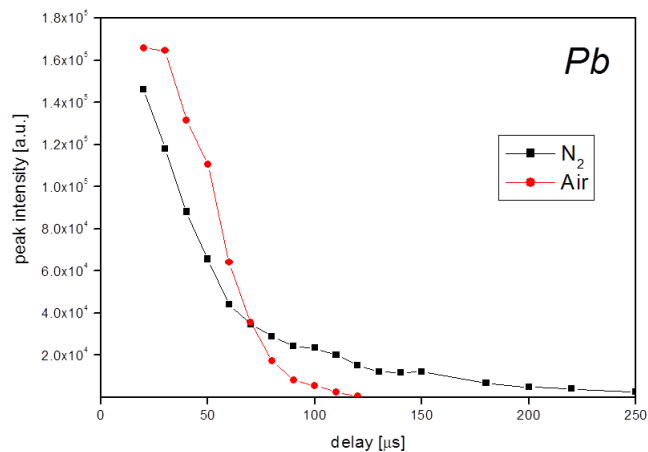
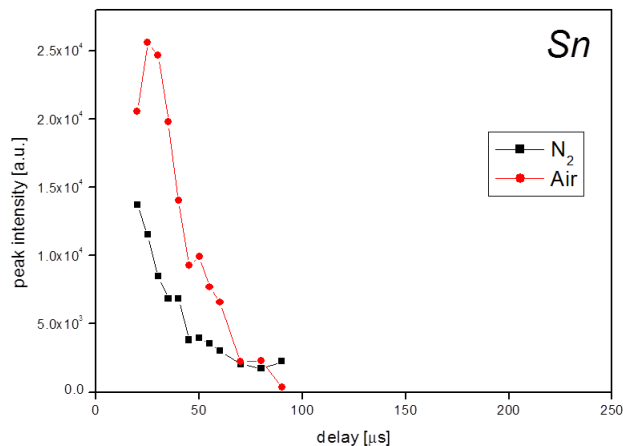
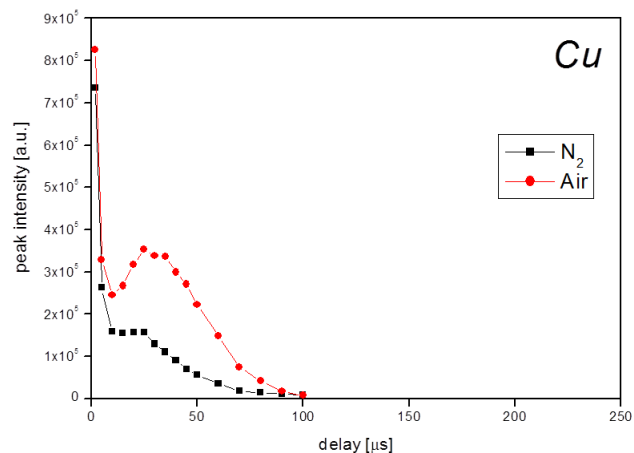
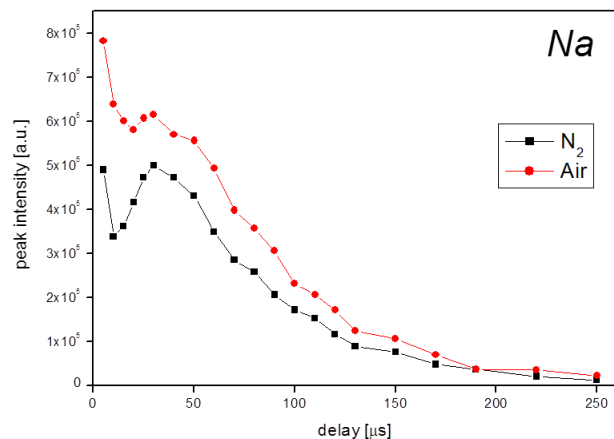


✓ Studio dell'**effetto matrice**:

- Effetto del gas di nebulizzazione (**N<sub>2</sub> vs Aria**) sulla temperature del plasma
- Ottimizzazione dei paramentri caratteristici di acquisizione del segnale
- Curva di calibrazione in N<sub>2</sub> e Aria

# Analisi di nanoparticelle sospese in aerosol

✓ Ottimizzazione parametri di acquisizione del segnale LIBS

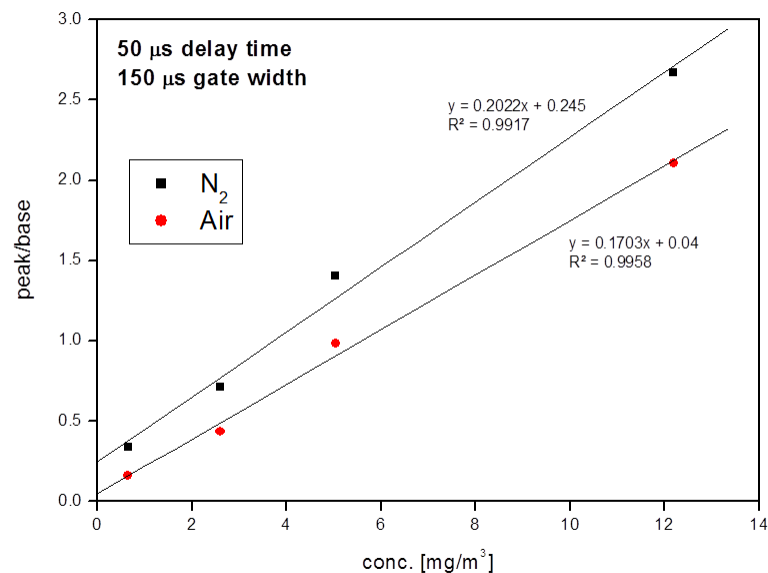
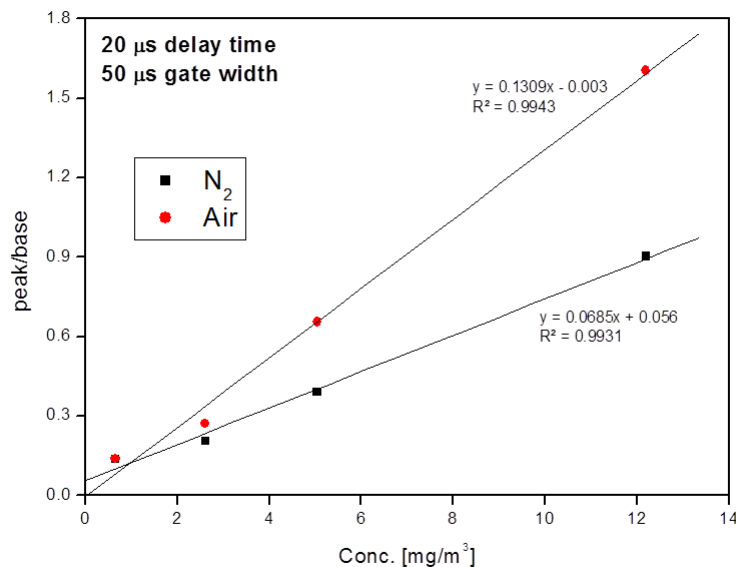




# Analisi di nanoparticelle sospese in aerosol

✓ Calibrazione del segnale per l'analisi quantitativa

## Calibrazione Pb



!!! Diverso comportamento in base al tempo di acquisizione del segnale

## Conclusioni e Prospettive future

- ✓ Applicabilità delle tecniche LII e LIBS per l'analisi chimica e strutturale di nanoparticelle sospese in aerosol;
- ✓ Potenzialità delle tecniche ottiche e vantaggi rispetto alle tecniche tradizionali;
- ✓ Ulteriore sviluppo dello strumento SILIIS per aumentarne la **sensibilità**;
- ✓ Utilizzo della tecnica LII per studiare la natura delle particelle carboniose prodotte da **Biocombustibili**;
- ✓ Sviluppo della tecnica LIBS per l'analisi quantitativa di microinquinanti in **tempo reale**;
- ✓ Sviluppo di uno **strumento combinato LII-LIBS** per il monitoraggio ambientale;
- ✓ Studio dell'applicabilità delle due tecniche in altri ambiti.

**GRAZIE PER L'ATTENZIONE!**