



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Sede Amministrativa: Università degli Studi di Padova

Dipartimento di Processi Chimici dell'Ingegneria

SCUOLA DI DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA INDUSTRIALE

INDIRIZZO INGEGNERIA METALLURGICA

CICLO XXII

**POLVERI METALLICHE DI DIMENSIONI NANOMETRICHE
PRODOTTE CON METODO SONOELETTROCHIMICO A IMPULSI:
OTTIMIZZAZIONE DEL PROCESSO E
CARATTERIZZAZIONE DEI PRODOTTI**

Direttore della Scuola: Ch.mo Prof. Paolo Bariani

Coordinatore d'Indirizzo: Ch.mo Prof. Emilio Ramous

Supervisore: Prof. Manuele Dabalà

Dottoranda: Ing. Valentina Zin

a zia Silvia

Indice

	<i>Pag.</i>
Abstract	1
<hr/>	
Capitolo 1: Presentazione del metodo sonoelettrochimico a impulsi e dei nanomateriali prodotti	3
<hr/>	
1.1. Introduzione.....	3
1.2. Sonochimica.....	3
1.3. Sonoelettrochimica.....	5
1.4. Apparato sperimentale.....	8
1.5. Nanomateriali trattati nel presente lavoro.....	11
1.5.1. Lega ferro-cobalto	11
1.5.2. Lega ferro-cromo	12
1.5.3. Lega rame-ferro	13
1.5.4. Lega rame-nichel	13
1.5.5. Platino	14
1.5.6. Rame	15
Bibliografia.....	15
Capitolo 2: Tecniche elettroanalitiche e teoria della nucleazione tridimensionale	19
<hr/>	
2.1. Introduzione.....	19
2.2. Considerazioni teoriche e pratiche.....	19
2.3. Principali tecniche elettroanalitiche a potenziale controllato.....	23
2.3.1. Voltammetria a scansione lineare (LSV)	23
2.3.2. Voltammetria ciclica (CV)	24
2.3.3. Interpretazione dei dati: sistemi reversibili	26
2.3.4. Sistemi quasi reversibili e irreversibili	28
2.3.5. Step di potenziale: cronoamperometria	29
2.4. Teoria di Scharifker-Hills.....	32
2.4.1. Nucleazione in assenza di interazione	34
2.4.2. Nucleazione in presenza di interazione	37
Bibliografia.....	42

	<i>Pag.</i>
Capitolo 3: Caratterizzazione elettrochimica di sistemi redox mono e multi-componente	45
3.1. Introduzione.....	45
3.2. Studio del sistema platino.....	46
3.2.1. <i>Voltammetrie cicliche</i>	47
3.2.2. <i>Prove potenziodinamiche e galvanodinamiche</i>	50
3.2.3. <i>Cronoamperometrie a potenziale costante</i>	51
3.3. Studio del sistema rame.....	57
3.3.1. <i>Voltammetrie cicliche</i>	57
3.3.2. <i>Prove galvanodinamiche</i>	59
3.3.3. <i>Cronoamperometrie a potenziale costante</i>	61
3.4. Studio del sistema rame-ferro.....	65
3.4.1. <i>Voltammetrie cicliche</i>	66
3.4.2. <i>Elettrodeposizione su lamine</i>	71
3.5. Studio del sistema rame-nichel.....	79
3.5.1. <i>Voltammetrie cicliche</i>	82
3.5.2. <i>Elettrodeposizione su lamine</i>	87
Bibliografia.....	91
Capitolo 4: Sintesi sonoelettrochimica di nanopolveri metalliche e calcolo dell'efficienza di processo	93
4.1. Introduzione.....	93
4.2. Sintesi di nanopolveri di lega FeCo.....	95
4.2.1. <i>Ruolo dell'additivo organico</i>	96
4.2.2. <i>Ruolo dell'elettrolita supporto e del tipo di anione</i>	98
4.2.3. <i>Ruolo del tampone di pH</i>	100
4.2.4. <i>Concentrazione dei sali metallici e dell'elettrolita supporto</i>	101
4.2.5. <i>Temperatura di sintesi</i>	103
4.3. Sintesi di nanopolveri di lega FeCr.....	105
4.3.1. <i>Studio degli effetti di temperatura e pH</i>	108
4.4. Sintesi di nanopolveri di lega CuNi.....	111
4.5. Sintesi di nanopolveri di platino.....	111
4.5.1. <i>Studio degli effetti della gestione dei tempi di ciclo</i>	112
4.6. Sintesi di nanopolveri di rame.....	115
4.6.1. <i>Studio degli effetti della composizione elettrolitica</i>	116
Bibliografia.....	119

	<i>Pag.</i>
Capitolo 5: Caratterizzazione chimica, morfologica e strutturale di nanopolveri metalliche	121
5.1. Introduzione.....	121
5.2. Caratterizzazione di nanopolveri di lega FeCo	122
5.2.1. Effetti della composizione chimica del bagno di sintesi	122
5.2.2. Effetti della temperatura di sintesi	129
5.2.3. Stabilizzazione delle nanoparticelle con poliacrilati	134
5.3. Caratterizzazione di nanopolveri di lega FeCr.....	137
5.3.1. Effetti della temperatura di sintesi	137
5.3.2. Effetti della concentrazione di Fe e Cr	141
5.4. Caratterizzazione di nanopolveri di platino.....	146
5.4.1. Effetti della gestione dei tempi di ciclo	146
5.4.2. Stabilità e tendenza all'aggregazione	152
5.5. Caratterizzazione di nanopolveri di rame	154
5.5.1. Effetti della composizione elettrolitica	154
5.6. Caratterizzazione di nanopolveri di lega CuNi.....	161
Bibliografia.....	163
Conclusioni	165
Produzione scientifica	171

Abstract

Il presente lavoro rientra nell'ambito del Sesto Programma Quadro finanziato dall'Unione Europea, denominato SELECTNANO-TTC "Development of Multifunctional Nanometallic Particles by Sonoelectrochemistry", che si prefigge di sintetizzare particelle metalliche di dimensioni nanometriche da utilizzare in applicazioni avanzate, mediante una nuova tecnologia sonoelettrochimica.

Il metodo in questione abbina un processo elettrochimico di deposizione di metalli con corrente pulsata, all'azione di ultrasuoni ad elevata potenza, con frequenza ultrasonora di 20 kHz. Nella tecnica sonoelettrochimica a impulsi una sonda emettitrice di ultrasuoni è al contempo anche elettrodo lavorante, e viene sottoposto a cicli di impulsi elettrochimici, che rendono possibile la riduzione dei cationi metallici in soluzione, immediatamente seguiti da impulsi di ultrasuoni, che consentono il distacco dei nuclei metallici dalla superficie del "sonotrodo".

Il prodotto finale è una sospensione di nanoparticelle immerse nell'elettrolita, che viene filtrata in vuoto, per separare le nanopolveri così ottenute dalla fase liquida.

Il processo di sintesi è stato ottimizzato attraverso lo studio di parametri quali densità della corrente applicata, gestione dei tempi di ciclo e durata degli impulsi elettrochimici e di ultrasuoni, temperatura elettrolitica, pH, composizione del bagno di sintesi e impiego di stabilizzanti organici per limitare l'aggregazione delle nanoparticelle.

Sono stati valutati come risultati significativi della bontà del metodo in questione l'efficienza globale di processo, in termini di massa di materiale prodotta in rapporto al rendimento faradico, la composizione chimica delle nanopolveri, la struttura cristallina, la dimensione della grana e la morfologia delle nanoparticelle.

E' stato indagato come i vari parametri di processo influenzano, con la loro variabilità, le proprietà chimico-fisiche finali delle nanoparticelle e per ogni sistema elettrochimico studiato, è stata individuata la combinazione ottimale di parametri per avere un buon controllo sulle caratteristiche del materiale prodotto.

Oltre alla sintesi e alla caratterizzazione chimica, strutturale e morfologica delle nanopolveri, il lavoro presenta uno studio approfondito di tipo elettrochimico, riguardante le cinetiche di

elettrodeposizione di alcuni metalli puri e leghe binarie, al variare delle condizioni di deposizione quali pH, temperatura, composizione elettrolitica e densità di corrente.

Lo studio si è articolato attraverso prove di elettrodeposizione a corrente pulsata, prove galvanodinamiche e voltammetrie cicliche, al fine di individuare le condizioni ottimali da utilizzare nella sintesi sonoelettrochimica delle nanopolveri.

E' stato analizzato inoltre il meccanismo di nucleazione delle specie elettro-attive in esame, attraverso lo studio dei transienti cronoamperometrici a potenziale costante (curve i-t), determinando i coefficienti di diffusione dei cationi metallici in soluzione e la modalità di formazione e accrescimento dei nuclei. L'interpretazione dei transienti è stata eseguita facendo riferimento alla teoria di Scharifker-Hills per la nucleazione tridimensionale.

This work is about the production of metal nanopowders by pulsed sonoelectrochemical technique, optimized at University of Padova. The method couples an electrochemical process with the employment of high power ultrasound: an ultrasonic horn is also used as the working electrode and it is subjected to pulsed applied galvanic current and pulsed out-of-phase ultrasound. Foremost parameters are t_{ON} which is the time for electrochemical pulse, t_{US} which is the time for ultrasonic pulse and t_p , the rest time; the sum of t_{US} and t_p is defined as t_{OFF} , that is the time for cell passiveness. The final product of the sonication is a suspension of nanoparticles in the electrolyte which has to be filtered in order to separate metal nanoparticles from the liquid phase. Filtration is carried out under vacuum.

Nanoparticles made of FeCo, FeCr, CuNi alloy, Cu and Pt were synthesized sonoelectrochemically by changing process parameters such as temperature, pH, time management, current density and electrolytes' chemical composition, in order to study and evaluate the influence of these parameters on process efficiency and nanoparticles' features.

Produced material was characterized by X-EDS (and/or XRF) to determine chemical composition of powders and to find possible contaminations; X-ray diffraction was used in order to investigate the crystalline structure and measure the mean grain size and lattice parameter of nanoparticles; finally transmission electron microscopy was performed to study morphology.

Moreover electrochemical characterization of several metallurgical systems was carried out with the aim to find the optimal conditions to electrodeposit alloys and pure metals with the highest process efficiency and with the possibility to predict and control nanoparticles' final features.

Capitolo 1

Presentazione del metodo sonoelettrochimico a impulsi e dei nanomateriali prodotti

1.1. Introduzione

Una delle ragioni per cui si è originato un così crescente interesse per i nanomateriali risiede negli alti investimenti che le imprese devono sostenere per introdurre nuovi materiali sul mercato e nei processi di fabbricazione di manufatti e prodotti industriali.

Le nanotecnologie sembrano offrire la possibilità di ottenere nuove proprietà dei prodotti finiti impiegando materiali tradizionali e con note caratteristiche semplicemente riducendo le dimensioni delle particelle che li costituiscono.

Per questi motivi l'interesse suscitato dai nanomateriali ha promosso lo sviluppo di numerosi metodi di sintesi per la loro fabbricazione e messa a punto.

La sonochimica è una delle prime tecniche impiegate per preparare componenti di dimensioni nanometriche; si tratta di un'area di ricerca che si occupa di reazioni chimiche che avvengono sotto l'azione di ultrasuoni ad elevata frequenza (circa 10÷20 kHz) [1-3].

Dalla fine degli anni '80 in particolare, l'interesse nella sonoelettrochimica è cresciuto in modo considerevole e diversi studi nel campo sono stati svolti da vari gruppi di ricerca, inclusi quelli di K.S. Suslick nell'Illinois [4, 5], e di R. G. Compton a Oxford [6-8].

1.2. Sonochimica

Quando un'onda ultrasonora viaggia attraverso un mezzo liquido induce in esso una risposta non lineare chiamata *cavitazione acustica* ed è tale fenomeno fisico a regolare i processi sonochimici.

Diverse teorie sono state sviluppate per spiegare il fenomeno della rottura dei legami chimici ad opera di una radiazione sonora di 20 kHz e tutte concordano nell'affermare che in

sonochimica gli eventi principali che regolano i processi sono la creazione, crescita e collasso di bolle che si formano nel liquido.

La fase iniziale di crescita di una bolla si sviluppa attraverso diffusione di vapore del soluto che migra all'interno del volume della bolla stessa; la fase finale è invece l'implosione della bolla, che avviene quando il volume di quest'ultima raggiunge il suo valore critico, come mostra la Fig. 1.1.

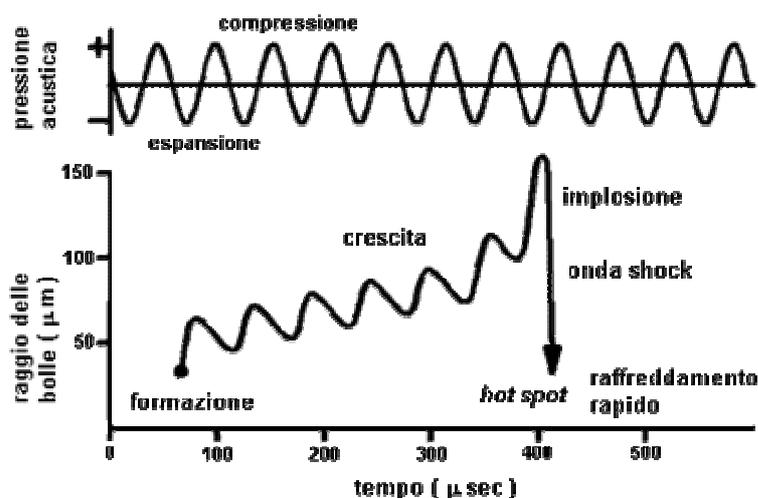


Fig. 1.1. Fasi che caratterizzano il fenomeno della cavitazione

Una delle teorie in grado di spiegare il perché della rottura dei legami chimici causata dall'implosione delle bolle, è il meccanismo "hot spot" (letteralmente "punto caldo"), secondo cui l'implosione di una bolla è talmente rapida da poter essere considerata un fenomeno adiabatico; tale teoria afferma che al momento dell'implosione il contenuto in gas della bolla raggiunge temperature e pressioni molto alte (superiori a 10'000° K e a 1'000 atm) [9].

Reazioni chimiche possono aver luogo nella fase gas molto calda e la dissociazione di complessi organici, ad esempio, può essere descritta alla pari di una termo-lisi. Poiché il collasso avviene in un tempo ridottissimo e il tempo di vita del punto caldo è inferiore a 10^{-7} s, si ottengono nella zona circostante velocità di raffreddamento dell'ordine di 10^{10} ° K s⁻¹.

L'alta velocità di raffreddamento ostacola l'organizzazione e la cristallizzazione dei prodotti nel liquido, e per questa ragione ogni volta che si utilizzano precursori volatili, in processi dove le reazioni in fase gassosa sono predominanti, si ottengono nanoparticelle amorfe.

Mentre quindi ben si spiega il perché della produzione di prodotti amorfi nei processi sonochimica, non risulta invece chiara la ragione della creazione di prodotti nanostrutturati.

Una possibile spiegazione può essere che le cinetiche molto veloci di tali processi non permettono la crescita dei nuclei, e che in ogni bolla che implode si formano pochi centri di nucleazione la cui crescita è limitata nel breve tempo della crescita della bolla stessa, prima che essa collassi.

Se, d'altra parte, i precursori sono costituiti da sostanze non volatili, la reazione avviene nello spazio di circa 200 nm attorno alla bolla in fase di collasso; in questo caso il processo sonochimico avviene in fase liquida e i prodotti sono spesso particelle nanocristalline.

Ciò dipende dalla temperatura nella regione circostante al punto in cui avviene la reazione e che coincide con la temperatura del bulk. Suslick ha stimato che tale temperatura si aggira attorno ai 1'900° K [4].

Oltre però ai fenomeni di natura chimica appena descritti l'attività degli ultrasuoni produce anche fenomeni meccanici; attorno a una bolla in fase di implosione si propagano nel liquido una serie di onde d'urto generando forze di taglio di alta intensità che vengono assorbite dalla fase liquida. Tale assorbimento è responsabile dell'instaurarsi di un gradiente di energia e di una forza che agisce in direzione normale alla superficie emittente gli ultrasuoni. Si innesca così un riassetto del liquido, chiamato *flusso acustico*, e avente velocità di circa $20 \div 40 \text{ cm s}^{-1}$, che può produrre vortici e causare un'agitazione della soluzione molto efficiente.

Inoltre quando una bolla collassa in prossimità di una superficie solida, l'implosione che ne risulta è molto asimmetrica; un getto di liquido penetra nella bolla e colpisce la superficie del substrato a una velocità superiore ai 100 m s^{-1} .

In breve, in quasi tutte le reazioni di tipo sonochimico che terminano in prodotti inorganici, si ottengono nanomateriali; essi variano per dimensioni, forma, struttura, ma sono sempre di grandezza nanometrica.

1.3. Sonoelettrochimica

Alla fine degli anni '80, l'Università di Coventry pubblicò un primo lavoro che descriveva una variazione nello sviluppo della sintesi elettro-organica, chiamata elettro-ossidazione di Kolbe, del cicloesanocarbossilato in metanolo [10], facendo riferimento a una precedente pubblicazione che riportava gli effetti dell'utilizzo di ultrasuoni nell'elettrodeposizione del

polimero conduttore politiofene [11]; vari studi furono realizzati sempre in quegli anni nell'ambito delle sintesi sonoelettrochimiche di prodotti organici, da Nonaka, Atobe e altri [12]; questi ricercatori osservarono un'inversione nell'andamento dell'elettroreduzione di composti carbonilici.

Da quel momento, l'interesse nella sonoelettrochimica è cresciuto in modo considerevole, anche come risultato dei generali progressi e miglioramenti realizzati ultimamente nelle strumentazioni sia elettrochimiche che sonochimiche e nei metodi di lavoro. Ciò ha permesso la realizzazione di una grande varietà di sperimentazioni e una sempre maggior comprensione del fenomeno; diversi studi nel campo sono stati svolti da vari gruppi di ricerca, inclusi quelli di Nonaka e Atobe a Tokio, e in particolare da R.G. Compton a Oxford [13-17].

Vale la pena di notare che mentre il finanziamento di questi studi è provenuto da una varietà di fonti, inclusi i National Research Councils e simili, il notevole sforzo europeo nella sonoelettrochimica è dovuto in particolare al supporto dell'Unione Europea, con una serie di iniziative rivolte alle "Metodiche non tradizionali" nella chimica.

Così le Università di Coventry, Oxford, Brussels e Coimbra hanno collaborato come partecipanti dell'iniziativa "EU Fourth Framework" che includeva il programma COST D6 "Chemical Reactions and Processes Under Extreme and Non-Classic Conditions".

Gli effetti degli ultrasuoni in un liquido riguardano la formazione della "corrente acustica" e di bolle di cavitazione e dipendono da parametri come la potenza degli ultrasuoni stessi, frequenza, caratteristiche della sorgente e da proprietà della soluzione come viscosità, volatilità e presenza di gas disciolti o siti di nucleazione [1].

Vari studi hanno consentito di affermare che la formazione e la rottura delle bolle di cavitazione comporta la realizzazione di condizioni estreme di temperatura e pressione, e che le bolle possono dare origine a micro-getti in grado di urtare una superficie eventualmente presente nelle vicinanze. Il fenomeno è responsabile dell'effetto pulente dei bagni di pulitura a ultrasuoni usati nei laboratori.

Inoltre la presenza di un'interfaccia eterogenea, costituita dalla superficie elettrochimica immersa in un mezzo liquido e sottoposta a sonicazione dà origine a diversi fenomeni ed effetti, in particolare correlati a una serie di parametri elettrochimici che influenzano l'andamento del processo.

Si tratta della composizione chimica dell'elettrolita, del materiale elettrochimico, della geometria della cella elettrolitica, dei potenziali elettrochimici, della densità della corrente e della sua

dinamica (se pulsata o fatta variare in modo continuo e ciclico); inoltre non si può escludere l'influenza di altre specie chimiche presenti in soluzione come agenti complessanti.

Ciò fornisce un ampio campo di lavoro e di studio nell'ambito dell'indagine della metodica sonoelettrochimica. Si possono predire vari effetti causati dall'azione degli ultrasuoni sul sistema elettrochimico [18], quali:

- il miglioramento generale del moto delle specie presenti in soluzione;
- alterazioni dei gradienti di concentrazione in vari punti del profilo di reazione e conseguente spostamento delle cinetiche di reazione con effetti sul meccanismo e sui prodotti delle reazioni stesse;
- l'effetto abrasivo e pulente sulla superficie elettroica;
- le reazioni indesiderate indotte sonochimicamente e che impiegano come reagenti le specie intermedie prodotte elettrochimicamente;
- la formazione per via sonochimica di specie che reagiscono elettrochimicamente in condizioni in cui il sistema dovrebbe trovarsi in una condizione inattiva.

La deposizione di metalli sotto l'influenza di ultrasuoni, nonostante le difficoltà sopra citate che costituiscono dei limiti del sistema in questione, sembra offrire vari benefici in più dell'elettrodeposizione tradizionale condotta in assenza di ultrasuoni.

Ad esempio vanno considerati l'incremento della durezza dei depositi, l'accrescimento dello spessore dei rivestimenti, le aumentate velocità di deposizione ed efficienze di processo e la migliore adesione dei depositi [19-21]. Tali effetti sono attribuiti a fattori come l'incremento del trasporto delle specie attive al catodo grazie alla "corrente acustica", la continua pulitura e riattivazione della superficie dell'elettrodo dovuta all'azione pulente degli ultrasuoni, tutti effetti risultanti dalla generazione e implosione delle bolle di cavitazione e dal degasaggio della soluzione prodotto dagli ultrasuoni.

In particolare ciò che si osserva sperimentalmente è che la sonicazione permette al sistema di operare in controllo di trasferimento elettronico, ossia poiché la soluzione viene continuamente agitata e rimescolata dall'azione delle bolle, la diffusione risulta non essere più lo stadio lento del processo elettrochimico, ma lo diventa invece il trasferimento elettronico, direttamente dipendente dalla composizione chimica dell'elettrolita e del materiale elettroico.

Gli ultrasuoni, inoltre, provocano il distacco del deposito dalla superficie elettrodica e questo fenomeno è alla base del metodo di produzione di nanoparticelle ideato e brevettato da J. Reisse e collaboratori [22], e utilizzato e ottimizzato presso l'Università di Padova [23].

1.4. Apparato sperimentale

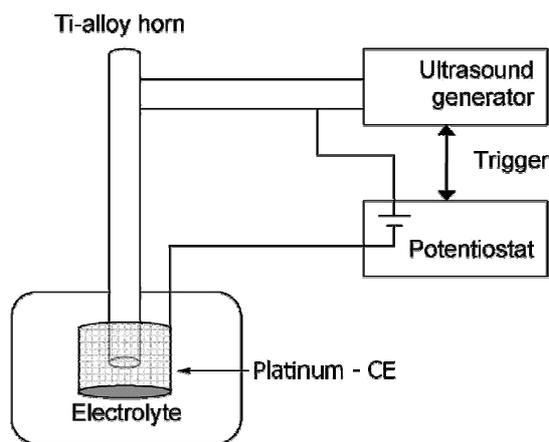
La tecnica sonoelettrochimica a pulsione si basa sull'uso combinato dell'elettrodeposizione a corrente pulsata e di impulsi di ultrasuoni, generati da una punta dotata di due elementi ceramici piezoelettrici interposti a una contro-massa e a un'asta di lega di titanio. La frequenza fondamentale di risonanza della punta è di 20kHz e la potenza degli ultrasuoni è tipicamente attorno a 75 W cm^{-2} .

Il sonotrodo è una versione modificata di una punta di lega Ti6-4 Bandelin Sonopuls HD 3200, adattata all'impiego come elettrodo. Ciascun impulso, sia elettrochimico che di ultrasuoni è attivato da un temporizzatore che regola sia l'attività del potenziostato che quella del generatore di ultrasuoni. E' stato impiegato un potenziostato AMEL Model 7060 e un generatore di ultrasuoni progettato su misura (Sintec Generator EG36). Il potenziostato è utilizzato in regime galvanostatico, poiché il processo è condotto in controllo di corrente e non di potenziale, quindi non risulta necessario l'impiego di un elettrodo di riferimento.

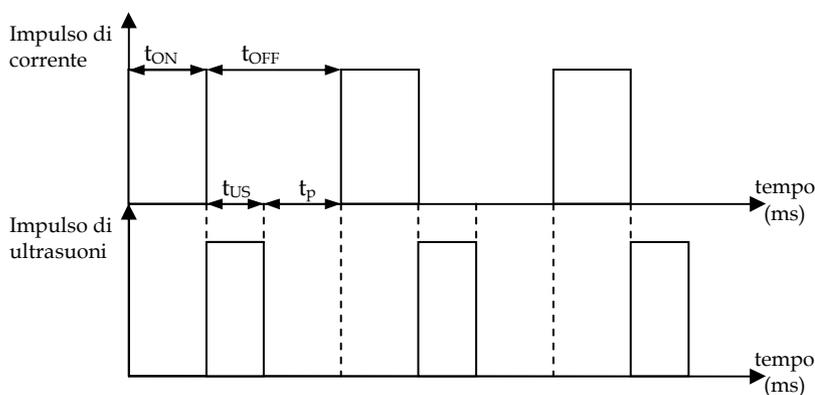
La punta di titanio funziona da catodo, collegata come Working Electrode (WE) e immersa nella soluzione elettrolitica; l'estremità della punta è isolata con una guaina polimerica in modo da lasciare esposta all'elettrolita, e quindi attiva, soltanto la superficie piatta inferiore di area pari a 1.227 cm^2 ($r = 0.625 \text{ cm}$).

L'anodo è costituito da un elettrodo a rete di forma cilindrica in platino; esso è collegato al potenziostato come Counter Electrode (CE) e il sonoelettrodo posizionato all'interno della rete; in questo modo il catodo risulta interamente circondato dalla superficie del contro-elettrodo e la distanza tra i due rimane costante. Le linee di flusso risultano quindi radiali attorno al WE. Entrambi gli elettrodi sono preventivamente puliti tramite immersione in acido nitrico per 5 minuti allo scopo di eliminare eventuali contaminanti.

La cella viene termostata per controllare le variazioni di temperatura dell'elettrolita e la soluzione è mantenuta areata. La geometria dell'apparato sperimentale utilizzato per la produzione delle nanopolveri è riportata in Fig. 1.2(a).



(a)



(b)

Fig. 1.2. (a) Rappresentazione schematica dell'impianto per la produzione di nanopolveri.
 (b) Fasi costituenti il processo di sintesi.

L'impulso elettrochimico ha una durata definita dal parametro t_{ON} , vi è poi un tempo di inattività della cella, definito come t_{OFF} , che è a sua volta suddiviso in due fasi: una prima di attività degli ultrasuoni, t_{US} , seguita da una fase di pausa dell'intero sistema, t_p (Fig. 1.2(b)) [3, 24].

La durata del t_{ON} viene scelta in modo che sia inferiore del tempo di transizione τ ottenibile dalla legge di Fick della diffusione per lo stato non stazionario [25]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right)}{\partial x}$$

Eq.(1.1)

Durante ciascun impulso elettrochimico nuclei metallici si formano sulla superficie del sonotrodo esposta alla soluzione. Più alta è la densità di corrente, o la sovratensione, più piccoli sono i nuclei più è rapido il processo di nucleazione. Di seguito è imposto al sistema un periodo di pausa, il t_{OFF} , nel quale non avvengono reazioni di tipo elettrochimico sulla superficie del WE.

Caratteristico della suddivisione del ciclo nelle varie fasi è il parametro χ , definito come rapporto $t_{ON}/(t_{ON} + t_{OFF})$ e scelto sempre di valore compreso tra 0.22 e 0.5 [26]. Terminato l'impulso elettrochimico viene inviato dal temporizzatore un segnale al generatore di ultrasuoni che attiva l'emissione della radiazione ultrasonora.

Durante questa fase si ha la comparsa del fenomeno della cavitazione: si accrescono all'interno del liquido una moltitudine di bolle di gas per migrazione di vapore dalla soluzione all'interno di ogni singola bolla; una volta raggiunta la dimensione critica si verifica l'implosione delle bolle con conseguente rilascio di energia d'urto che colpisce la punta del sonotrodo. Si ha quindi l'ablazione dei nuclei dalla superficie su cui si sono depositati, e l'immissione di una nube di particelle direttamente nell'elettrolita e disperse al suo interno per azione delle forze di taglio che si innescano a seguito dell'implosione delle bolle [7, 27]. A causa dell'intensa agitazione della soluzione prodotta dall'attività degli ultrasuoni, il doppio strato elettrico che si carica sulla superficie del titanio è costantemente rifornito di soluzione fresca, dopo ogni impulso.

La durata del t_{US} viene scelta inferiore al tempo di inattività della cella per permettere l'elettrodeposizione in assenza di convezione; infatti parte del t_{OFF} è impiegato per mantenere in pausa l'intero sistema.

Il periodo di pausa indicato come $t_p = t_{OFF} - t_{US}$ ha la funzione di ridurre il flusso acustico e permettere la produzione delle nanopolveri, in quanto il sistema riesce a ripristinare le condizioni iniziali prima del nuovo impulso elettrochimico.

Il prodotto finale del processo è una sospensione di nanoparticelle nel bagno elettrolitico che viene successivamente filtrata con un sistema filtrante che lavora in vuoto e con filtri di porosità $0.05 \mu\text{m}$, per separare le nanoparticelle dalla fase liquida.

In questo modo è possibile ottenere nanopolveri di elevata purezza e rapporto superficie/volume, caratteristiche che possono essere controllate variando parametri di processo come χ e la densità di corrente applicata.

Dopo il lavaggio dei filtri con acqua de-ionizzata ed etanolo, e la seguente essiccazione per 48 ore in atmosfera controllata in presenza di gel di silice, ogni singolo filtro viene pesato al fine di misurare l'efficienza del processo di sintesi come rapporto tra la massa di materiale effettivamente prodotta e il rendimento faradico.

1.5. Nanomateriali trattati nel presente lavoro

1.5.1. Lega ferro-cobalto

Le nanoparticelle di FeCo sono un materiale magnetico "soft", nel senso che commutano rapidamente il verso della magnetizzazione quando il campo magnetico esterno viene invertito, e tale proprietà le rende ideali per essere impiegate in circuiti elettrici ad alta frequenza utilizzati, per esempio, nella telefonia mobile.

Tuttavia, una delle applicazioni delle nanopolveri magnetiche che promette i maggiori risultati è il loro utilizzo nell'immagazzinamento di dati, che ha preso il via grazie alla scoperta dell'auto-organizzazione spontanea delle nanoparticelle magnetiche su una superficie. L'idea di fondo è sostituire i relativamente grandi domini magnetici orientati in modo casuale e attualmente presenti nei convenzionali mezzi adibiti all'immagazzinamento dei dati, con una singola nanoparticella ferromagnetica.

Le nanopolveri magnetiche soft hanno permesso di aprire una serie di possibili impieghi in campi completamente differenti; per esempio, funzionalizzare una singola nanoparticella magnetica con delle biomolecole aprirà la strada a nuove tecniche in ambito diagnostico o in terapie innovatrici per combattere il cancro. La possibilità di controllare intenzionalmente il moto delle nanoparticelle magnetiche insieme alla capacità dei campi magnetici di attraversare i tessuti umani senza difficoltà permetterà alle nanoparticelle di trasportare sostanze, quali farmaci anticancro o atomi di radionuclidi, ad una zona designata del corpo umano.

Inoltre le nanopolveri magnetiche rispondono fortemente a campi magnetici variabili nel tempo e quindi rendono possibile l'impiego di metodi dinamici del trattamento del cancro, o potrebbero essere utilizzate per aumentare il contrasto nella formazione dell'immagine in risonanza magnetica.

Fra tutti i materiali ferromagnetici conosciuti, la lega binaria di FeCo rappresenta sia un'occasione che una sfida. Le leghe $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ e $\text{Fe}_{75}\text{Co}_{25}$ esibiscono la più alta magnetizzazione di tutte le leghe ferromagnetiche binarie.

Di conseguenza i dispositivi magnetici caricati con nanopolveri di FeCo possono essere realizzati di dimensioni molto più piccole in confronto a quelli di uso comune e prodotti con magnetite; in particolare la sintesi di solidi costituiti da nanoparticelle di lega FeCo rappresenta oggi un punto di partenza importante verso la loro possibilità di impiego su larga scala in future applicazioni oltre all'immagazzinamento di dati.

1.5.2. Lega ferro-cromo

L'interesse nello studio di delle leghe FeCr deriva dalla grande varietà di fasi caratterizzate da diversa struttura [28] e proprietà magnetiche [29] che è possibile ottenere, e che dipendono da composizione chimica, temperatura e processo produttivo.

Queste leghe sono molto interessanti dal punto di vista tecnologico per le loro buone proprietà meccaniche, anticorrosive e di resistenza all'usura [30]. Sono infatti state proposte come sostitute economicamente accessibili del composto LaCrO_3 , utilizzato come materiale di interconnessione nelle celle a combustibile a ossido solido (Solid Oxide Fuel Cells), con il ruolo di catalizzatore della reazione di spostamento del gas d'acqua, che permette di eliminare il monossido di carbonio, CO, prodotto durante il funzionamento della cella [31].

Sottoforma di rivestimenti sottili nanostrutturati inoltre, le leghe FeCr possono essere impiegate per incrementare la magnetoresistenza e la stabilità termica di valvole sintetiche [32]. Grazie alle ridotte dimensioni, le nanoparticelle mostrano un ampio spettro di proprietà, rispetto ai loro precursori, aprendo la strada a una vasta gamma di possibilità di utilizzo e nuove applicazioni, come ad esempio nel campo della medicina.

I nano-sistemi magnetici stanno guadagnandosi un notevole interesse da parte del mondo della ricerca scientifica, in particolare la fisica, poiché le proprietà ottenibili dei nano-materiali risultano essere determinate dalle dimensioni, struttura e morfologia delle fase costituenti, così come la tipologia e la forza dell'accoppiamento magnetico tra essi.

Le particelle bi-metalliche, soprattutto, presentano proprietà chimico-fisiche anche molto diverse rispetto ai corrispondenti materiali massivi, o "bulk", della stessa composizione

chimica, proprio a causa delle ridotte dimensioni. A questo riguardo, le leghe FeCr non fanno eccezione [33].

1.5.3. Lega rame-ferro

Grande attenzione hanno suscitato negli ultimi tempi le proprietà di magnetoresistenza osservate nelle leghe di non-equilibrio ottenute per combinazione di un metallo ferromagnetico con un metallo non ferromagnetico [34-36].

Queste leghe vengono solitamente preparate da fase vapore, per alligazione meccanica [37], o per elettrodeposizione sotto particolari condizioni operative, poiché sono tendenzialmente costituite da elementi immiscibili, che spontaneamente tendono a formare due fasi separate, e pertanto non sono ottenibili attraverso solidificazione, come mostrano i rispettivi diagrammi di stato. La lega CuFe fa parte di questa famiglia, e infatti il suo diagramma di equilibrio non presenta alcuna zona dove sia termodinamicamente stabile una soluzione solida di Fe e Cu. Diventa possibile ottenere una lega di questo tipo, che combina metalli non miscibili allo stato solido, regolando in maniera opportuna i parametri del processo elettrochimico. Le leghe metastabili CuFe sono state trattate in vari studi [38, 39], allo scopo di determinare una relazione tra le proprietà magnetiche di questi materiali e gli effetti di magnetoresistenza esibiti.

1.5.4. Lega rame-nichel

Le leghe prodotte per elettrodeposizione e i compositi presentano proprietà molto spesso superiori rispetto ai materiali puri; sotto forma di film sottili le leghe elettrodepositate a base di nichel suscitano grande interesse per le loro caratteristiche come il basso grado di tensioni interne, le proprietà magnetiche, la durezza, la malleabilità e duttilità e la resistenza alla corrosione [40-44].

Le leghe NiCu sembrano avere grandi potenzialità in applicazioni industriali dove sono richieste una buona resistenza a corrosione e contemporaneamente delle buone proprietà termo-elettriche [42, 45]; l'elevata resistenza a corrosione che dimostrano le rende quindi

adatte per impieghi come rivestimenti protettivi in ambiente marino o particolarmente aggressivo [40].

Negli ultimi tempi si è aperta una nuova strada per l'utilizzo di queste leghe in forma micro e nanometrica: è il campo dei materiali compositi, che rispondono all'esigenza crescente di combinare le proprietà di materiali di natura diversa. per ottenere caratteristiche idonee alle più svariate applicazioni.

Le proprietà dei compositi, prodotti introducendo nanoparticelle metalliche in una matrice di natura diversa, quali resistenza all'usura e durezza, risultano superiori a quelle delle singole matrici; le particelle di dimensioni nanometriche possono essere largamente utilizzate per la produzione di dispositivi di ridotte dimensioni, dell'ordine dei micrometri, costituiti da materiali compositi contenenti particelle di almeno un ordine di grandezza più piccole.

1.5.5. Platino

Le celle a combustibile sono attualmente studiate e sviluppate per applicazioni riguardanti la generazione di energia elettrica, per dispositivi portatili e veicoli in grado di mantenere un'elevata efficienza con una discreta autonomia, e , contemporaneamente, avere un basso impatto ambientale [46].

La nanoparticelle di platino trovano impiego come materiale elettro-catalitico nelle celle a combustibile che operano a bassa temperatura, comprese le celle a membrana a scambio protonico (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC) e quelle al metanolo (Direct Methanol Fuel Cells, DMFC), utilizzate per applicazioni sensoristiche e immagazzinamento dell'energia solare. Nonostante vantaggi quali le basse temperature di esercizio e l'alta energia specifica, è tuttora molto complesso realizzare tali dispositivi su scala industriale e per applicazioni commerciali [47-50].

Al fine di ottimizzare le prestazioni, massimizzando l'attività catalitica, e di conseguenza la superficie esposta del catalizzatore, ma allo stesso tempo minimizzando la quantità di materiale nobile, e costoso, utilizzato per la realizzazione dei dispositivi [51], è necessario impiegare particelle di dimensioni nanometriche, caratterizzate da un elevato rapporto superficie/volume.

Esse però devono avere una stretta distribuzione delle dimensioni; in particolare la dimensione media, la forma e la dispersione sono variabili fondamentali che influiscono pesantemente sull'attività e l'efficienza del catalizzatore.

1.5.6. Rame

Le nanoparticelle di rame stanno ottenendo grande considerazione grazie alle loro proprietà per potenziali applicazioni in molti campi dell'industria, come ad esempio nella produzione di speciali inchiostri conduttivi utilizzati per lo stampaggio di componenti elettronici [56].

Inoltre il rame rappresenta un sostituto più economico e versatile alle nanoparticelle di metalli nobili, come oro e argento, attualmente impiegate nelle biotecnologie [57, 58], in spettroscopia Raman (SERS) [59], assorbimento fotonico e applicazioni nel fotovoltaico [60].

Essendo il rame elemento omologo di Au e Ag, ci si aspetta che abbia proprietà chimico-fisiche simili, e possa quindi essere impiegato con buoni risultati in elettronica, dispositivi antibatterici e per catalisi [61-63].

Inoltre le nanopolveri di rame sembrano rappresentare un promettente candidato per la realizzazione di oli e liquidi lubrificanti, grazie alle loro buone proprietà tribologiche e alla facilità con cui si disperdono in un opportuno solvente, creando sospensioni stabili.

Bibliografia

1. T.J. Mason, J.P. Lorimer "Applied Sonochemistry", Wiley-VCH, Weinheim, 2002
2. T. J. Mason, *Ultrason. Sonochem.*, 10, (2003), p.175.
3. J. Reisse, T. Caulier, C. Deckerkheer, O. Fabre, J. Vandercamnen, J.L. Delplancke, R. Winand, *Ultrason. Sonochem.*, 3 (1996) S147
4. K.S. Suslick "The chemistry of ultrasound" *Encyclopaedia Britannica*, Chicago (1994)
5. K.S. Suslick, G.J. Price, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29 (1999) 295
6. R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, T.O. Rebbitt, R.P. Akkermans, D.N. Waller, *Electrochim. Acta*, 42(19) (1997) 2919

7. M. E. Hyde, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 531 (2002) 19
8. J.L. Hardcastle, J.C. Ball, Q. Hong, F. Marken, R.G. Compton, S.D. Bull, S.G. Davies, *Ultrason. Sonochem.*, 7 (2000) 7
9. K.S. Suslick, S. B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, *Nat.*, 353 (1991) 414
10. D.J. Walton, A. Chyla, J.P. Lorimer, T.J. Mason, G. Smith, *Chem. Comm.* (1989) 603
11. S. Osawa, M. Ito, K. Tanaka, J. Kuwano, *Synt. Met.*, 18 (1987) 145
12. Y. Ono, Y. Nishiki, T. Nonaka, *Chem. Lett.*, (1994) 1623
13. D.J. Walton, S.S. Phull, "Advances in Sonochemistry", Vol. 4, *JAI Press*, (1996)
14. D.J. Walton, T.J. Mason, "Synthetic Organic Sonochemistry", *Plenum Press*, New York (1998)
15. M. Atobe, T. Nonaka, *Nippon Kagaku Kaishi*, (1998) 219
16. A.J. Saterlay, R.G. Compton, J. Fresenius, *Anal. Chem.*, 367 (2000) 308
17. R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, *Electroanal.*, 9 (1997) 509
18. L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(4) (1999) 1215
19. F. Marken, R.P. Akkermans, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 415 (1996) 55
20. C.G. Jung, F. Chapelle, A. Fontana, *Ultrason. Sonochem.*, 4 (1997) 117
21. A. Durant, H. Francois, J. Reisse, A.K. DeMesmaeker, *Electrochim. Acta*, 41(2) (1996) 277
22. J. Reisse, H. Francois, J. Vandercammen, O. Fabre, A.K. DeMesmaeker, C. Maerschalk, J.L. Delplancke, *Electrochim. Acta*, 39(1) (1994) 37
23. M. Dabalà, B.G. Pollet, V. Zin, E. Campadello, T. J. Mason, *J. Appl. Electrochem.*, 38(3) (2008) 395
24. V. Zin, A. Zanella, A. Agnoli, K. Brunelli, M. Dabalà, *Curr. Nanosci.*, 5 (2009) 232
25. R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, "Transport phenomena", 2 ed., *John Wiley & Son*, New York (2002)
26. V. Zin, B.G. Pollet, M. Dabalà, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 7201
27. D.M. Kirpalani, K.J. McQuinn, *Ultrason. Sonochem.*, 13 (2006) 1
28. G. Reiss, A. Hutten, *Nat. Mat.*, 4(10) (2005) 725
29. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.*, 14 (2004) 2161
30. Y. Jing, H. Sohn, T. Kline, R.H. Victora, J.P. Wang, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009) 07B305
31. R.S. Sundar, S.C. Deevi, *Int. Mat. Rev.*, 50(3) (2005) 157
32. T.B. Masalski, Editor, "Binary Alloy Phase Diagrams", Vol. 1, *American Society of Metals, Metals Park* (1990)
33. S.K. Burke *et al.*, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 13 (1983) 451

34. B.F.O. Costa *et al.*, *J. Alloy. Compd.*, 308 (2000) 49
35. M. Gich *et al.*, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 024303
36. R. Sbiaa and H. Morita, *Appl. Phys. Lett.*, 84 (2004) 5139
37. C. Lemoine, A. Fnidiki, D. Lemarchand and J. Teillet, *J. Phys.: Condens. Matter*, 11 (1999) 8341
38. J.Q. Xiao, J.S. Jiang, C.L. Chien, *Phys. Rev. Lett.*, 68 (1992) 3749
39. G. Xiao, J.Q. Wang, P. Xiong, *IEEE Trans. Magn.*, 29 (1993) 2694
40. S.J. Greaves, M. El-Hilo and K. O'Grady, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 1403
41. Y. Ueda, S. Ikeda, *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met.*, 36 (1995) 384
42. E.F. Kneller, *J. Appl. Phys.*, 35 (1964) 2210
43. P. Chubing, C. Haiying, L. Guozhong and D. Daosheng, *J. Appl. Phys.*, 76 (1994) 7102
44. K.V. Quang, E. Chassaing, B.L. Viet, *Met. Fin.*, 83 (1985) 25
45. L.T. Romankiw, *Proc. Symp. Magn. Mat. Proc. Dev.* 90 (1990) 339
46. W. Blum, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, 40 (1921) 307
47. J.R. Roos, J.P. Celis, C. Buelens, D. Goris, *Proc. Intern. Conf. Appl. Polariz. Meas. Contr. Met. Dep.*, 3 (1982) 177
48. W.N. Friend, "Corrosion of Nickel and Nickel Base Alloys", *J. Wiley & Sons*, New York (1980)
49. M.S. Despa, K.W. Kelly, J. R. Collier, *Microsys. Techn.*, 6 (1990) 60
50. J. Larminie, A. Dicks, "Fuel Cell Systems", *Wiley*, New York (2000)
51. S. Ge, X. Li, B. Yi, I.M. Hsing, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A1149
52. G. Lin, T.V. Nguyen, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A1942
53. R.F. Silva, S. Passerini, A. Pozio, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 2639
54. T.C. Deivaraj, J.Y. Lee, *J. Power Sources*, 142 (2005) 43
55. D.H. Lim, D.H. Choi, W.D. Lee, D.R. Park, H.I. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10 (2007) B87
56. Y. Lee, J.R. Choi, K.J. Lee, N.E. Stott, D. Kim, *Nanotech.*, 19(41) (2008) 415604
57. C.M. Niemeyer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40 (2001) 4128
58. Katz, E.; Willner, I. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (2004) 6042
59. J. Hu, B. Zhao, W. Xu, Y. Fan, B. Li, Y. Ozaki, *J. Phys. Chem. B.*, 106 (2002) 6500
60. C. Wen, K. Ishikawa, M. Kishima, K. Yamada, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, 61 (2000) 339

61. K. Akamatsu, S. Ikeda, H. Nawafune, H. Yanagimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 10822
62. N. Cioffi, L. Torsi, N. Ditaranto, G. Tantillo, L. Ghibelli, L. Sabbatini, T. Bleve-Zacheo, M. D'Alessio, P.G. Zambonin, E. Traversa, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 5255
63. V. Calo', A. Nacci, A. Monopoli, E. Ieva, N. Cioffi, *Org. Lett.*, 7 (2005) 617

Capitolo 2

Tecniche elettroanalitiche e teoria della nucleazione tridimensionale

2.1. Introduzione

La distinzione tra le diverse tecniche elettroanalitiche riflette differenze nel tipo di segnale elettrico usato per descrivere un determinato processo elettrochimico.

La prima e fondamentale classificazione dei metodi elettroanalitici è tra metodi potenziometrici (o di equilibrio) e tra metodi dinamici (potenziostatici o galvanostatici).

Le tecniche dinamiche potenziostatiche (a potenziale controllato) operano in condizioni di corrente non nulla. In questo caso, il potenziale elettrodoico viene sfruttato per far avvenire una reazione di trasferimento elettronico ed il parametro seguito è la corrente risultante. Il ruolo del potenziale è analogo a quello della lunghezza d'onda nelle misure spettroscopiche. Questo parametro può essere considerato come la forza motrice che pilota la tendenza delle diverse sostanze chimiche a perdere o ad acquistare elettroni. La corrente risultante, riflette la velocità con cui gli elettroni si muovono e vengono trasferiti attraverso l'interfaccia elettrodo-soluzione.

Con le tecniche potenziostatiche è possibile analizzare le sostanze che sono elettroattive, ovvero che possono ossidarsi o ridursi. I vantaggi delle tecniche a potenziale controllato stanno nell'elevata sensibilità e selettività, nell'ampiezza del campo di risposta lineare, nell'impiego di strumentazione di basso costo, nella possibilità di eseguire analisi sulla formazione di nuove specie chimiche. La selettività può essere migliorata accoppiando i metodi potenziostatici con le tecniche cromatografiche o spettroscopiche.

2.2. Considerazioni teoriche e pratiche

Le misure elettroanalitiche dinamiche vengono condotte di solito impiegando una cella elettrochimica ed un sistema potenziostatico a tre elettrodi [1-4].

La cella è costituita da un recipiente contenente la soluzione dell'analita e tre elettrodi. L'eventuale elettrolita di supporto, non elettroattivo nel campo di potenziali di lavoro, ha la funzione di diminuire la resistenza della soluzione, di eliminare l'effetto della migrazione e di mantenere costante la forza ionica nel corso della misura. L'elettrolita di supporto può eventualmente essere un tampone che assolve anche alla funzione di mantenere costante il pH nel corso della misura.

I tre elettrodi sono denominati: elettrodo lavorante, WE, elettrodo di riferimento e contro-elettrodo, CE. L'elettrodo lavorante, il cui potenziale viene variato nel corso della misura secondo una determinata legge, è l'elettrodo al quale avviene il processo elettrochimico d'interesse. Le sue dimensioni sono in genere ridotte per aumentarne la tendenza alla polarizzazione.

I microelettrodi usati in voltammetria possono essere stazionari, rotanti o a rinnovo periodico dello strato di diffusione (elettrodo a goccia di mercurio). Gli elettrodi stazionari sono solitamente costituiti da un dischetto di diametro compreso tra 1 e 5 mm, di materiale conduttore inserito in un supporto isolante (vetro, Teflon, resine epossidiche, ecc...) percorso internamente da un materiale conduttore in contatto elettrico con il dischetto.

Il materiale elettrodico può essere un metallo o un semiconduttore. In soluzione acquosa, l'intervallo di potenziale entro il quale si possono usare questi elettrodi dipende non solo dal tipo di materiale che costituisce l'elettrodo, ma anche dalla composizione della soluzione elettrolitica.

Il secondo elettrodo è un elettrodo di riferimento il cui potenziale rimane costante durante l'esperimento e rispetto al quale il potenziale dell'elettrodo lavorante viene misurato. In genere si impiega un elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl in KCl saturo ($E = 0.197 \text{ V vs NHE}$) o un Hg/Hg₂Cl₂ in KCl saturo (SCE, Saturated Calomel Electrode, $E = 0.241 \text{ V vs NHE}$). Per evitare problemi di contaminazione delle soluzioni di misura (ad es. a causa del rilascio di ioni Cl⁻), l'elettrodo di riferimento può essere separato dalla soluzione campione tramite un ponte salino aggiuntivo.

Il terzo elettrodo, chiamato contro-elettrodo, è costituito da un materiale metallico che presenta una superficie maggiore di quella dell'elettrodo lavorante. A questo fine si può impiegare una spirale od una piastrina di Pt, un disco di grafite o un pool di mercurio.

Il contro-elettrodo chiude il circuito all'interno della cella, consentendo il passaggio di una corrente elettrica tra WE e CE stesso.

Il trasporto di massa può avvenire secondo tre differenti modi [2-3]:

- **diffusione:** è il movimento spontaneo di una sostanza a seguito dell'effetto di un gradiente di concentrazione; la sostanza si muove dalle regioni a più elevata concentrazione verso quelle a concentrazione più bassa, tendendo così a minimizzare le differenze di concentrazione
- **convezione:** è il trasporto legato a movimento fisico massivo della soluzione; tale situazione si realizza quando la soluzione viene agitata, o l'elettrodo viene ruotato o fatto vibrare (convezione forzata) o quando esistono gradienti di densità (convezione naturale)
- **migrazione:** è il movimento di particelle cariche in un campo elettrico; la carica viene trasportata nella soluzione dagli ioni sulla base dei loro numeri di trasferimento

Il flusso J misura la velocità di trasferimento di massa. E' definito come il numero di molecole che attraversano una superficie unitaria nell'unità di tempo ed è espresso in moli $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$. Il flusso ad un elettrodo è descritto matematicamente da un'equazione differenziale nota come equazione di Nernst-Planck [5], che espressa in una sola dimensione spaziale (x), risulta:

$$J(x,t) = -D_0 \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} - \frac{zFD_0 c_0}{RT} \frac{\partial \Phi(x,t)}{\partial x} + c(x,t)V(x,t) \quad \text{Eq.(2.1)}$$

dove D_0 è il coefficiente di diffusione ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $\partial c(x,t)/\partial x$ è il gradiente di concentrazione alla distanza x ed al tempo t , $\partial \Phi(x,t)/\partial x$ è il gradiente di potenziale, z e c_0 sono, rispettivamente, la carica e la concentrazione della specie elettroattiva e $V(x,t)$ è la velocità idrodinamica nella direzione x .

In soluzioni acquose, D_0 assume generalmente valori compresi tra 10^{-5} e $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La corrente $I(x,t)$ è direttamente proporzionale al flusso:

$$I = -nFAJ(x,t) \quad \text{Eq.(2.2)}$$

dove A è l'area dell'elettrodo.

Come indicato dall'equazione Eq.(2.1), la situazione è abbastanza complessa quando i tre modi di trasporto operano contemporaneamente. La situazione si semplifica notevolmente se la migrazione e la convezione vengono eliminate ricorrendo all'aggiunta di un eccesso di elettrolita di supporto ed eseguendo le misure in soluzioni non agitate.

In queste condizioni, il movimento della sostanza elettroattiva è governato dalla sola diffusione. La prima legge di Fick [6] stabilisce che il flusso determinato dalla diffusione è direttamente proporzionale alla pendenza del gradiente di concentrazione:

$$J(x,t) = -D_0 \left[\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right] \quad \text{Eq.(2.3)}$$

Combinando le equazioni Eq.(2.2) e (2.3) si ottiene l'espressione generale per il responso in corrente:

$$I(x,t) = nFAD_0 \left[\frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right] \quad \text{Eq.(2.4)}$$

Quindi, in ogni istante, la corrente è proporzionale al gradiente di concentrazione della sostanza elettroattiva. Come indicato dalle equazioni illustrate, il flusso diffusivo dipende dal tempo.

Tale dipendenza è descritta dalla seconda legge di Fick [6], che per la diffusione lineare risulta:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_0 \left[\frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \right] \quad \text{Eq.(2.5)}$$

Quest'equazione riflette la velocità di variazione della concentrazione col tempo attraverso piani paralleli situati a distanza x e $(x + dx)$ dall'elettrodo. La seconda legge di Fick è valida per piani tra loro paralleli e perpendicolari alla direzione del flusso; queste sono le condizioni della diffusione lineare.

Per risolvere il problema dell'integrazione è necessario stabilire opportune condizioni iniziali ed al contorno, sulla base delle specifiche condizioni sperimentali utilizzate nell'esecuzione della misura. Le relazioni corrente-concentrazione-tempo che derivano da tale trattamento saranno descritte nel seguito, per le diverse tecniche elettroanalitiche.

2.3. Principali tecniche elettroanalitiche a potenziale controllato

La base di tutte le tecniche a potenziale controllato è la misura del responso in corrente provocata dall'applicazione di un potenziale. Esiste un grande numero di forme di eccitazione di potenziale: rampa, gradino di potenziale, sequenza di impulsi, onda sinusoidale oltre a varie combinazioni di queste. Le tecniche impiegate nel presente lavoro sono descritte qui di seguito [7-9].

2.3.1. Voltammetria a scansione lineare (LSV)

È un esperimento voltammetrico che coinvolge una scansione lineare del potenziale applicata all'elettrodo lavorante.

La legge di variazione del potenziale utilizzata in questa tecnica è:

$$E_{appi} = E_i + vt \quad \text{Eq.(2.6)}$$

Dove E_i è il potenziale iniziale $|E_i| \ll |E^\circ|$ e v è la velocità di variazione del potenziale, generalmente compresa tra 10 e 200 mV s⁻¹.

La pendenza del gradiente di concentrazione è data da $[c_0 - c(0,t)]/\delta$, dove c_0 e $c(0,t)$ sono le concentrazioni nel bulk della soluzione e sulla superficie elettrodica, rispettivamente, e δ è lo spessore dello strato di diffusione. Le variazioni di pendenza, e quindi la corrente risultante, sono dovute a variazioni sia di $c(0,t)$ che di δ .

Inizialmente, man mano che il potenziale diventa sempre più negativo e si avvicina ad E° , la concentrazione sulla superficie diminuisce rapidamente, sulla base dell'equazione di Nernst. La diminuzione di $c(0,t)$ provoca l'aumento del gradiente di concentrazione che raggiunge il valore massimo all'incirca, quando $c(0,t)$ diventa uguale a zero. A questo punto è l'aumento dello spessore dello strato di diffusione che domina la variazione di pendenza ed il flusso diminuisce progressivamente con il tempo. Il risultato netto è un voltammogramma a forma di picco, come mostrato in Fig. 2.1.

La tecnica elettroanalitica che impiega una rampa lineare di potenziale è denominata Voltammetria a Scansione Lineare (LSV, dall'inglese "Linear Sweep Voltammetry").

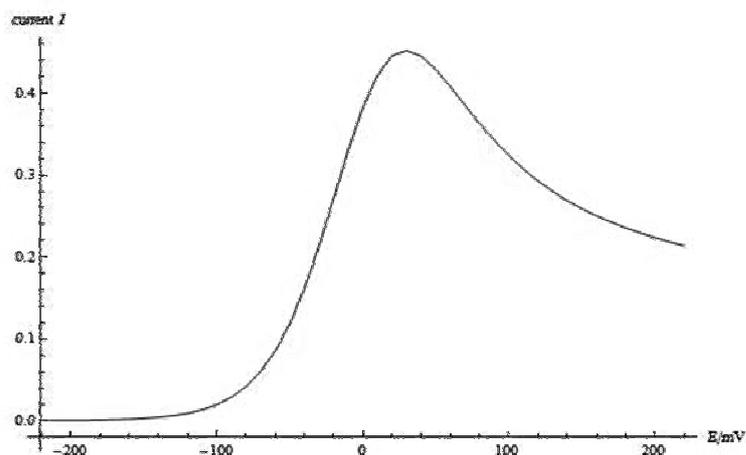


Fig. 2.1. Tipico andamento di una curva di LSV con trasferimento di due elettroni

Le equazioni che governano i responsi voltammetrici ottenuti con questa tecnica sono discussi nel paragrafo relativo alla voltammetria ciclica (CV) che differisce dalla LSV solo per il fatto che, nella CV, la scansione lineare di potenziale "diretta" è seguita da una scansione "inversa".

2.3.2. Voltammetria ciclica (CV)

La voltammetria ciclica (CV) è una tecnica ampiamente utilizzata nello studio dei meccanismi delle reazioni elettrochimiche. Le grandi potenzialità della voltammetria ciclica in questo campo, derivano dalla possibilità di ricavare rapidamente un grande numero di informazioni sulla termodinamica e sulla cinetica dei processi di ossido-riduzione e delle reazioni eterogenee di trasferimento elettronico.

La CV è spesso il primo approccio sperimentale utilizzato per affrontare lo studio elettroanalitico di un sistema redox. In particolare, essa consente una rapida individuazione dei potenziali ossido-riduttivi delle specie elettroattive, oltre ad una rapida valutazione degli effetti del mezzo e delle condizioni sperimentali sullo svolgimento del processo. In pratica, la voltammetria ciclica ha assunto il ruolo di tecnica routinaria per la caratterizzazione e lo studio delle proprietà redox di nuovi composti inorganici ed organici.

Come illustrato in Fig. 2.2, la CV consiste di una scansione lineare di potenziale, di forma triangolare, imposta ad un elettrodo lavorante stazionario (in soluzione non agitata); a seconda del tipo di informazione desiderata si possono utilizzare un unico ciclo o cicli

multipli. Durante le misure, il potenziostato misura la corrente che passa nelle cella in funzione del potenziale applicato.

Il grafico che si ottiene e che riporta la corrente in funzione del potenziale è detto voltammogramma ciclico.

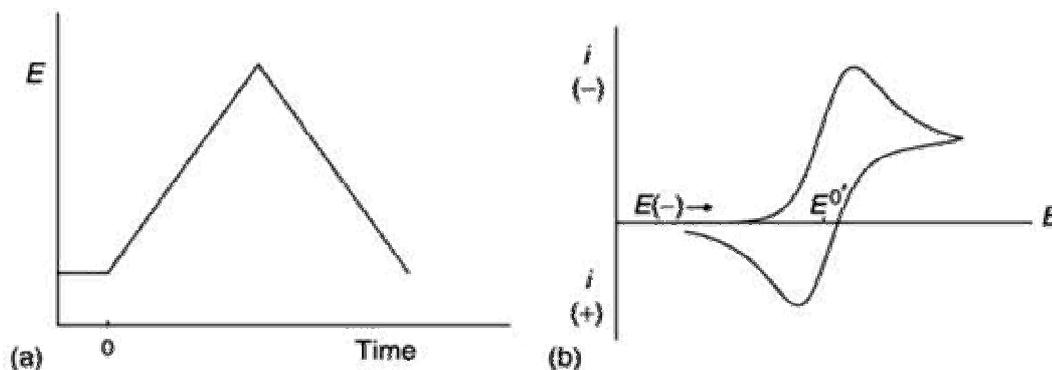


Fig. 2.2. (a) Forma d'onda del potenziale utilizzata nelle prove LSV, (b) esempio di voltammogramma ciclico

La Fig. 2.2 illustra un tipico responso registrato in voltammetria ciclica, imponendo un singolo ciclo di variazione del potenziale. Si considera che la specie in forma ossidata, sia l'unica specie elettroattiva inizialmente presente in soluzione.

Volendo studiare una riduzione, nel primo semiciclo (scansione diretta) il potenziale viene fatto variare linearmente verso valori sempre negativi, partendo da un potenziale iniziale (E_i) al quale non avviene alcuna riduzione (in maniera analoga alla LSV).

Man mano che il potenziale applicato si avvicina ad E° per la specie in esame, la corrente catodica aumenta fino a raggiungere un massimo per poi decrescere in base all'equazione di Cottrell [3, 8]. Dopo qualche centinaio di mV oltre il potenziale di picco, la direzione della scansione di potenziale viene invertita.

Durante la scansione inversa, o di ritorno, le molecole di Red, generate nella metà del ciclo corrispondente alla scansione diretta ed ancora presenti vicino alla superficie dell'elettrodo, vengono riossimate a Ox. Il risultato nel voltammogramma ciclico è un picco anodico. Va notato che il responso ciclico ottenuto nel primo emiciclo (scansione diretta) è identico a quello ottenibile con la voltammetria a scansione lineare di potenziale, LSV.

La forma a picchi dei voltammogrammi ciclici può essere meglio compresa dall'esame accurato dei profili di concentrazione che si stabiliscono in prossimità dell'elettrodo durante la scansione di potenziale.

Inizialmente in prossimità dell'elettrodo è presente solo la specie Ox , ad una concentrazione c_0 , pari a quella di bulk, e il potenziale applicato è E_i al quale la specie Ox non viene ridotta ($E_i \gg E^\circ$). Allo spostarsi del potenziale verso E° la concentrazione di Ox alla superficie diminuisce, poiché la specie viene ridotta, mentre quella di Red , prodotto della reazione elettrodica, aumenta.

Quando il potenziale applicato è uguale a E° , cioè al potenziale di equilibrio, le due specie Ox e Red sono presenti alla stessa concentrazione, come previsto dalla legge di Nernst. Con il proseguire della scansione verso potenziali più negativi, la concentrazione della specie Ox continua a diminuire fino al suo esaurimento sulla superficie dell'elettrodo, arrivando cioè alla condizione dove $c_{ox}(0,t)=0$ e $c_{red}(0,t)=\max$.

A questo punto inizia la scansione inversa, e nuovamente si raggiunge il potenziale di equilibrio in cui $c_{ox}(0,t)=c_{red}(0,t)$, però con un profilo diverso in quanto la condizione iniziale di questa scansione inversa è diversa da quella diretta.

Si può notare che la continua variazione di concentrazione di specie elettroattive sulla superficie dell'elettrodo è associata ad un aumento dello spessore dello strato diffusivo, come era da aspettarsi in una soluzione ferma. Tale variazione temporale di concentrazione sulla superficie elettrodica risulta in un andamento della corrente a forma di picco. Come già evidenziato, la diminuzione della corrente dopo il picco presenta una dipendenza da $t^{-1/2}$, indipendentemente dal potenziale applicato. Per le stesse ragioni, la corrente nella scansione inversa presenta anch'essa una forma a picco, simile a quella della scansione diretta.

2.3.3. Interpretazione dei dati: sistemi reversibili

Il voltammogramma ciclico è caratterizzato da una serie di parametri.

Per una coppia redox reversibile ($k^\circ > 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$), la corrente di picco a 25°C è data dall'equazione di Randles-Sevcik [3]:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A c_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Eq.(2.7)}$$

dove v è la velocità di scansione, n è il numero di elettroni scambiati, A è l'area dell'elettrodo, D_0 è il coefficiente di diffusione della specie elettroattiva in quel mezzo e c_0 è la

concentrazione dell'analita. Secondo questa equazione la corrente è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'analita ed aumenta linearmente con la radice quadrata della velocità di scansione.

La corrente di picco viene normalmente misurata tenendo presente la linea di base ricavata estrapolando la corrente di fondo che precede il segnale faradico.

In voltammetria ciclica, un parametro importante è il rapporto tra la corrente del picco diretto, I_{pd} e quella del picco inverso, I_{pi} . Per un processo nernstiano reversibile I_{pi}/I_{pd} è uguale ad uno. La posizione dei picchi sull'asse dei potenziali è legata al potenziale formale del processo redox:

$$E_p = E_{1/2} - 0.029/n \quad \text{Eq.(2.8)}$$

dove

$$E_{1/2} = E^\circ + \left(\frac{RT}{nF}\right) \log\left(\frac{D_{red}}{D_{ox}}\right)^{1/2} \quad \text{Eq.(2.9)}$$

Per una coppia reversibile, il potenziale di mezza onda $E_{1/2}$ è collocato a metà tra il potenziale di picco anodico (E_{pa}) ed il potenziale di picco catodico (E_{pc}) cioè:

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad \text{Eq.(2.10)}$$

La separazione tra i potenziali di picco, per una coppia reversibile, è data da:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} \quad \text{Eq.(2.11)}$$

Quindi, la separazione dei picchi può essere usata per determinare il numero di elettroni trasferiti. In accordo con l'equazione Eq.(2.11), un processo monoelettronico reversibile presenta una differenza tra i potenziali di picco di circa 59 mV. E' importante notare che, in

questi caso, entrambi i potenziali di picco, sia catodico che anodico, sono indipendenti dalla velocità di scansione.

Il voltammogramma ciclico relativo ad un processo di trasferimento multielettronico reversibile è costituito invece da diversi picchi che sono più o meno distinti tra di loro a seconda della separazione dei potenziali degli step individuali.

La situazione è molto diversa quando la reazione redox è lenta oppure associata ad una reazione chimica. In realtà, sono proprio questi processi “non ideali” quelli che normalmente destano più interesse in chimica e per i quali le potenzialità diagnostiche della voltammetria ciclica sono più utili. Tali informazioni sono usualmente ottenute dal confronto tra i voltammogrammi registrati sperimentalmente con quelli ricavati da modelli teorici simulati.

2.3.4. Sistemi quasi reversibili e irreversibili

I voltammogrammi ciclici relativi a processi irreversibili, cioè, caratterizzati da uno scambio di elettroni lento ($k^\circ < 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ dove k° è la costante cinetica del processo di trasferimento di carica), sono caratterizzati dalla presenza di picchi individuali di altezza ridotta rispetto a quelli presentati dai sistemi reversibili e, inoltre, il picco diretto e inverso sono molto separati e caratterizzati quindi da un ΔE_p molto elevato.

I sistemi totalmente irreversibili si caratterizzano per il fatto che i potenziali di picco si spostano in funzione della velocità di scansione in accordo con l'equazione:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left[0.78 - \ln \frac{k^\circ}{D_0^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n_\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad \text{Eq.(2.12)}$$

dove α è il coefficiente di trasferimento che quantifica la differenza di energia di attivazione tra reazione di formazione dei prodotti e dei reagenti, e n_α rappresenta il numero di elettroni coinvolti nello stadio lento del trasferimento di carica. E_p risulta localizzato a valori di potenziale maggiori in valore assoluto di E° , con una sovratensione che è una funzione di k° e α . Perciò, i voltammogrammi diventano più “sdraiati” man mano che diminuisce αn_α , cioè, aumenta il carattere irreversibile della reazione. Per processi completamente irreversibili, la corrente di picco è data da:

$$I_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n_\alpha)^{1/2} A c_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Eq.(2.13)}$$

Tale corrente continua ad essere proporzionale alla concentrazione dell'analita in soluzione, ma, il valore della costante di proporzionalità sarà minore che nel caso di un sistema reversibile.

Assumendo un valore di $\alpha=0.5$, il rapporto tra le correnti di picco reversibile e irreversibile diventa 1.27. Il che significa che la corrente di picco in un processo irreversibile è circa l'80% di quella di un processo reversibile.

E' interessante notare come, analizzando la dipendenza di I_p da $v^{1/2}$, noti c_0 e D_0 è possibile ricavare il valore del prodotto αn_α . Inoltre, studiando la variazione di E_p con v , una volta ricavato αn_α e noto E° , è possibile ricavare k° .

Nel caso di sistemi quasi reversibili (con $10^{-5} < k^\circ < 10^{-1} \text{ cm s}^{-1}$) la corrente è controllata sia dal trasferimento di carica che dal trasferimento di massa.

2.3.5. Step di potenziale: cronoamperometria

Si tratta di un esperimento nel quale ad un elettrodo lavorante viene applicato, per un certo tempo, un potenziale costante che provoca la reazione $Ox + ne^- \rightarrow Red$. Le condizioni sperimentali sono:

- applicazione di un potenziale che corrisponde alla riduzione completa di Ox ($E_{app} \ll E^\circ$)
- soluzione ferma
- elettrodo stazionario planare
- solo la specie Ox è inizialmente presente in soluzione

Le relazioni i vs t che caratterizzano un esperimento di questo tipo possono essere comprese dai risultanti profili concentrazione-tempo. Quando si applica il valore di potenziale che caratterizza il gradino, dato che $E_{app} \ll E^\circ$, la concentrazione di Ox sulla superficie dell'elettrodo va istantaneamente a zero (cfr. eq. Nernst); ciò provoca l'instaurarsi di un gradiente di concentrazione in vicinanza della superficie elettrodica.

La regione in cui la concentrazione di Ox è più bassa di quella iniziale viene denominata strato di diffusione ed il suo spessore è dato da δ . All'inizio dell'esperimento lo strato di diffusione è molto sottile. All'aumentare di t , lo strato di diffusione si espande, e conseguentemente, il gradiente di concentrazione diminuisce. Le condizioni iniziali ed al contorno per tali esperimenti includono:

- $c(x,0) = c_0$, cioè al tempo $t=0$, la concentrazione è uniforme ed è uguale alla concentrazione analitica, o di bulk
- $c(0,t) = 0$ per $t>0$, ossia durante l'esperimento, la concentrazione sulla superficie dell'elettrodo è sempre zero
- $c(x,0) \rightarrow c_0$ per $x \rightarrow \infty$, ossia la concentrazione cresce al crescere della distanza dalla superficie dell'elettrodo

La soluzione delle leggi di Fick per la diffusione lineare dà come risultato :

$$c(x,t) = c_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{(4D_0t)^{1/2}} \right] \right\} \quad \text{Eq.(2.14)}$$

dove erf è una particolare funzione matematica denominata funzione dell'errore di $x/(4D_0t)^{1/2}$. La derivata della Eq.(2.14) rispetto ad x permette di ottenere il gradiente di concentrazione:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0}{(\pi D_0 t)^{1/2}} \quad \text{Eq.(2.15)}$$

che sostituito in Eq.(2.4) porta all'equazione di Cottrell:

$$I(t) = \frac{nFAc_0D_0}{(\pi D_0 t)^{1/2}} = nFAc_0 \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} \quad \text{Eq.(2.16)}$$

La corrente faradica, in questo tipo di esperimento, diminuisce con la radice quadrata del tempo.

Va notato che la grandezza $(\pi D_0 t)^{1/2}$ corrisponde allo spessore dello strato di diffusione δ .

La tecnica elettroanalitica che sfrutta la variazione di corrente in funzione del tempo a seguito dell'applicazione di un impulso di potenziale ad un elettrodo stazionario in una soluzione non agitata, è chiamata cronoamperometria.

Per eseguire una misura cronoamperometrica, si applica all'elettrodo lavorante un potenziale iniziale E_1 , al quale non avviene nessuna reazione faradica, variando poi il potenziale applicato all'elettrodo ad un valore E_2 , al quale la concentrazione della specie elettroattiva sulla superficie dell'elettrodo viene istantaneamente portata a zero (Fig. 2.3).

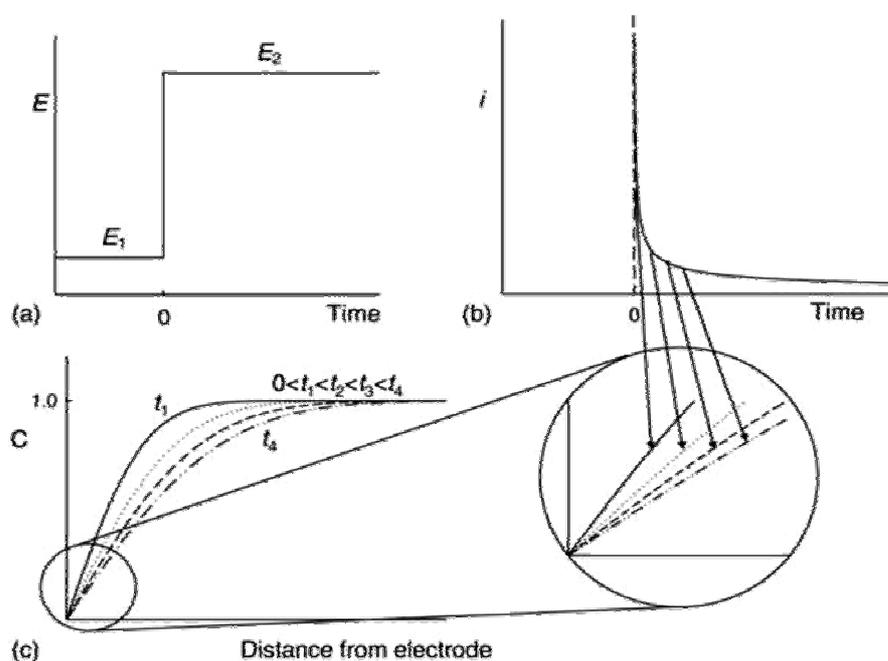


Fig. 2.3. (a) Forma d'onda dello step di potenziale applicato usato in cronoamperometria; (b) esempio di profilo i vs t ottenibile da un esperimento cronoamperometrico; (c) profilo di concentrazione al variare del tempo di acquisizione del segnale dopo l'inizio dell'esperimento (inserto circolare)

Poichè si opera in condizioni sperimentali, per cui il trasporto di massa è controllato dalla diffusione, (elettrodo piano stazionario, soluzione ferma contenente elettrolita supporto) lungo la curva i vs t la corrente decade con il tempo in accordo con l'equazione di Cottrell Eq.(2.16). La costanza del prodotto $it^{1/2}$ è indice di un comportamento "cottrelliano" del sistema.

Come conseguenza dell'insorgere di fenomeni di convezione naturale, per tempi lunghi (>100 s) si osserva una deviazione da questo comportamento.

Nel caso di un elettrodo caratterizzato da un elevato rapporto perimetro/area, per $t > 1$ s si osserva l'instaurarsi di una corrente indipendente dal tempo, ma proporzionale alla concentrazione, e legata al contributo della diffusione radiale.

Si ricorda che per $t < 50$ ms, cioè tempi brevi, è da tenere conto anche del contributo capacitivo, cioè della corrente di fondo, data dall'equazione: $I_c(t) = (E/R_s) \exp(-t/RC)$.

La cronoamperometria viene generalmente impiegata per misurare il coefficiente di diffusione delle specie elettroattive, nota l'area dell'elettrodo, o l'area della superficie dell'elettrodo, noto il coefficiente di diffusione. In entrambe i casi si opera a concentrazione nota di analita.

La tecnica è utilizzata, inoltre, per lo studio del meccanismo delle reazioni elettrodiche. Le applicazioni analitiche della cronoamperometria si basano sull'applicazione di impulsi di potenziale all'elettrodo lavorante che vengono ripetuti a intervalli fissi di tempo.

2.4. La teoria di Scharifker-Hills

I primi stadi di un processo di elettrodeposizione sono associati a fenomeni di nucleazione multipla tridimensionale, la velocità dei quali, e quindi il numero di nuclei in formazione, dipende fortemente dalla sovratensione applicata. Segue poi una fase di accrescimento e coalescenza dei nuclei formati sulla superficie elettrodica, controllata dalla diffusione.

Risulta perciò fondamentale, al fine di investigare e caratterizzare la nucleazione eterogenea, poter stabilire una correlazione tra la sovratensione di attivazione del processo elettrodepositivo e la cinetica di nucleazione [10, 11].

In molti dei casi di elettrodeposizione di metalli da soluzioni acquose [12, 13], la fase di trasferimento elettronico è rapida e la velocità di accrescimento dei nuclei è ben descritta in termini di controllo di trasferimento di massa degli ioni metallici verso i centri di accrescimento.

A causa delle piccole dimensioni dei nuclei, l'accrescimento può essere messo in relazione al fenomeno di diffusione sferica localizzata [14]; la corrente di accrescimento di un singolo nucleo emisferico risulta dipendere dal coefficiente di diffusione D_0 , dalla concentrazione di bulk c_0 , e dalla carica molare della specie in fase di deposizione zF , dal peso molecolare e dalla densità del deposito, rispettivamente M e ρ :

$$I(t) = \frac{zF\pi(2D_0c_0)^{3/2} M^{1/2} t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad \text{Eq. (2.17)}$$

Nella casistica reale però, la formazione di nuclei singoli è più un'eccezione che la regola, e diventa quindi necessario considerare l'interazione, durante nucleazione e accrescimento, tra più nuclei che si formano contemporaneamente.

Le reazioni secondarie, come ad esempio la riduzione dei protoni H^+ , spesso avvengono in concomitanza all'elettrodeposizione dei metalli da soluzioni acquose dei loro stessi ioni $M_{(aq)}^{z+}$; tali reazioni sono in genere indesiderate, ma in molti casi inevitabili, e di conseguenza influenzano le proprietà finali del deposito e provocano un abbassamento dell'efficienza di processo, limitando inoltre lo studio del processo elettrodepositivo del metallo in esame [15].

La descrizione dei processi elettrochimici che coinvolgono l'elettrocristallizzazione dei metalli contemporaneamente allo sviluppo di concorrenti reazioni di trasferimento di carica, diventa pertanto di notevole interesse [16].

Solitamente un nucleo, paragonabile a un cluster di atomi, è stabile se supera una dimensione minima critica. L'accrescimento di ogni nucleo è così determinata dalla velocità di inglobamento di nuovi atomi, ossia da processi di trasferimento di carica e/o diffusivi. In genere il fenomeno viene classificato in due categorie: il "controllo di carica", favorito dalle alte concentrazioni e basse sovratensioni, e il "controllo diffusivo", favorito dalle condizioni opposte. Durante il processo, avviene la sovrapposizione dei centri di accrescimento, e nel caso il sistema si trovi in controllo di trasferimento elettronico, ciò corrisponde alla coalescenza, di tipo fisico, dei nuclei [16-18].

Nel caso invece in cui il sistema si trovi in controllo di diffusione, occorre considerare l'interazione tra le diverse zone di diffusione che si sviluppano attorno a ogni singolo nucleo [19-21].

La questione legata a tale sovrapposizione delle aree di diffusione è illustrata, per tempi sufficientemente lunghi, dall'equazione di Cottrell [3], che esprime la corrente in funzione della concentrazione di bulk c_0 , tempo t , area elettrodica A e coefficiente di diffusione nel bulk della specie ionica in esame, D_0 :

$$I(t) = nFAc_0 \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} \quad \text{Eq.(2.18)}$$

dove la grandezza $(\pi D_0 t)^{1/2}$ corrisponde allo spessore dello strato di diffusione δ .

E' da notare che l'equazione di Cottrell, relativa alla corrente faradica, prevede che la corrente descriva un andamento proporzionale a $t^{1/2}$.

Tuttavia l'equazione non consente di descrivere gli stadi iniziali del processo di formazione dei primi nuclei, osservabili attraverso test di cronoamperometria a potenziale costante, di cui Fleischmann e Thirsk furono i pionieri negli anni '50 [22, 23].

Questo è dovuto al fatto che la diffusione secondo Cottrell avviene sostanzialmente solo in direzione perpendicolare alla superficie elettrodica (diffusione lineare semi-infinita) e l'equazione si applica a elettrodi piani stazionari e per soluzioni ferme; la costanza del prodotto $it^{1/2}$ è, come già accennato in precedenza, indice di un comportamento "cottrelliano" del sistema.

L'elettrodeposizione di un metallo, invece, è un fenomeno complesso caratterizzato da più stadi, dal trasporto di specie solvate dal bulk alla superficie elettrodica, alla loro riduzione in prossimità dell'interfaccia tra catodo e soluzione elettrolitica, seguita infine dalla formazione di nuclei.

La crescita dei nuclei avviene sulla superficie del substrato estendendosi perpendicolarmente ad esso e lateralmente, lungo la superficie, formando depositi tridimensionali. Il fenomeno coinvolge sia l'incorporazione diretta di ioni che si riducono all'interfaccia deposito-soluzione, che la formazione di molecole adsorbite che diffondono sulla superficie fino a siti cristallini dove è possibile l'inglobamento.

La velocità del processo di riduzione può essere limitata dal trasferimento di massa o dall'inglobamento di atomi nei centri delle zone deposito in fase di accrescimento; in ogni caso l'area disponibile per la riduzione degli ioni metallici e per quella di altre specie che si possono ridurre sulla superficie dei nuclei varia a causa della variazione dipendente dal tempo delle dimensioni dei nuclei in crescita [24].

2.4.1. Nucleazione in assenza di interazione

Su una superficie reale la velocità di nucleazione è data dall'equazione:

$$\frac{dN}{dt} = A(N_0 - N) \quad \text{Eq.(2.19)}$$

dove N_0 è il numero di siti attivi per unità di area sulla superficie catodica e A la velocità di nucleazione [24-26]. L'Eq.(2.19) integrata, considerando $N=0$ al tempo $t=0$, dà luogo all'espressione che permette di calcolare la densità di nuclei in funzione del tempo:

$$N(t) = N_0 \cdot [1 - \exp(-At)] \quad \text{Eq.(2.20)}$$

Assumendo che i nuclei siano emisferici e che crescano isolati gli uni dagli altri, quindi in assenza di interazione tra le zone di diffusione, si giunge a ricavare due casi limite:

- **nucleazione istantanea**, caratterizzata da velocità di nucleazione elevata, $A \gg 1$, e bassa densità numerica di siti attivi sulla superficie elettrodica; in queste condizioni il rapporto $N_0/A \rightarrow 0$ e l'equazione diventa $N(t) = N_0$; la densità massima di nuclei si raggiunge immediatamente dopo l'applicazione della differenza di potenziale e non subisce variazioni successive.
- **nucleazione progressiva**, che avviene con velocità di nucleazione molto basse, $A \ll 1$, e in presenza di un elevato numero di siti attivi disponibili; in questo caso il rapporto $N_0/A \rightarrow \infty$ e l'equazione diventa $N(t) = N_0 \cdot At$; i nuclei si formano a velocità costante poiché in condizioni stazionarie $dN/dt = \text{cost}$ e di conseguenza la densità di nuclei aumenta linearmente con il tempo; tramite integrazione si ottiene $N = \text{cost} \cdot \Delta t$.

E' universalmente riconosciuto che i nuclei abbiano forma emisferica, si accrescano tridimensionalmente in direzione del bulk e in controllo diffusivo. In buona approssimazione il raggio R di tali emisfere può essere espresso da:

$$R = \left(2D_0 c_0 \frac{M}{\rho} \right)^{1/2} (t - u)^{1/2} \quad \text{Eq.(2.21)}$$

dove u rappresenta l'istante in cui il nucleo in questione ha superato la dimensione critica, diventando stabile, e il rapporto ρ/M è la densità molare, in mol cm^{-3} , della specie depositata. L'Eq.(2.21) si applica al caso in cui il moto della superficie delle emisfere che si sposta verso il bulk, durante l'accrescimento, può essere trascurata [27]. Da essa segue l'espressione per la corrente corrispondente all'accrescimento di un singolo nucleo:

$$j(t) = zFc_0\pi(2D_0)^{3/2}\left(\frac{Mc_0}{\rho}\right)^{1/2}\int_0^t(t-u)^{1/2}\frac{dN}{du}du \quad \text{Eq.(2.22)}$$

Le soluzioni dell'integrale sono date solamente per i casi limite dell'Eq.(2.20), già citati come nucleazione istantanea e progressiva e sono rispettivamente:

$$j(t) = zFc_0\pi(2D_0)^{3/2}\left(\frac{Mc_0}{\rho}\right)^{1/2}\frac{2}{3}AN_0t^{3/2} \quad (\text{Nucleazione istantanea}) \quad \text{Eq.(2.23)}$$

$$j(t) = zFc_0\pi(2D_0)^{3/2}\left(\frac{Mc_0}{\rho}\right)^{1/2}N_0t^{1/2} \quad (\text{Nucleazione progressiva}) \quad \text{Eq.(2.24)}$$

Tracciando l'andamento di $j(t)$ in funzione di $t^{3/2}$ o $t^{1/2}$ è possibile caratterizzare la cinetica di nucleazione della specie ionica in esame.

Se la prima tendenza è lineare, si considera il processo come progressivo e si può calcolare il valore di AN_0 dalla pendenza della retta; se invece l'andamento vs $t^{1/2}$ è lineare, si può concludere che la nucleazione tende ad essere istantanea e il solo parametro N_0 è ottenibile dal medesimo coefficiente angolare.

L'approccio appena illustrato descrive in modo soddisfacente la nucleazione, ma soltanto in assenza di sovrapposizione delle zone di diffusione; infatti il modello fallisce se si considera che i nuclei non crescano in maniera indipendente gli uni dagli altri, ma interagiscono tra loro; è il caso in cui le emisfere coalescono e le zone di diffusione attorno a ogni singolo nucleo si sovrappongono, come mostrato in Fig. 2.4. Inoltre in tali condizioni la simmetria del processo diffusivo si modifica gradualmente passando da sferica a planare.

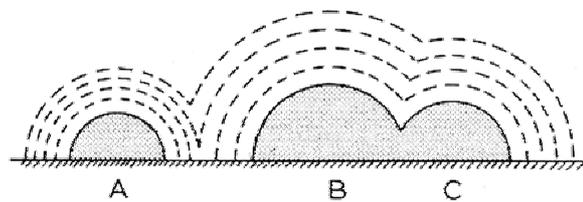


Fig. 2.4. Semplificazione grafica della forma delle zone di diffusione attorno ai centri di accrescimento

2.4.2. Nucleazione in presenza di interazione

Vari studi hanno dimostrato che la velocità di crescita di N cristalliti è significativamente inferiore al prodotto di N per la velocità nota di crescita di un singolo cristallo isolato; questo significa che l'accrescimento di nuclei su un elettrodo policristallino non avviene senza interazioni tra i nuclei stessi. La crescita considerata in questi termini non viene spiegata con il semplice teorema di Avrami [28, 29] utilizzato per risolvere il problema precedentemente considerato in due sole dimensioni.

Il modello di Avrami risulta valido infatti soltanto per una distribuzione casuale di nuclei su un substrato, crescita isotropa e con velocità costante. Il modello non tiene conto dell'interazione tra le zone di diffusione, che provoca un rallentamento nella formazione di nuclei in quelle aree dove la concentrazione di ioni si abbassa a causa della migrazione verso nuclei già formati e in fase di accrescimento.

A ciò si aggiunge l'acquisizione di un'anisotropia nella crescita, legata proprio alla sovrapposizione delle zone di diffusione e un'orientazione preferenziale della distribuzione dei nuovi nuclei, che non si formeranno nelle aree eccessivamente impoverite di ioni. In questi termini il problema della descrizione di un simile fenomeno diventa a $2\frac{1}{2}$ dimensioni. Sono stati sviluppati vari modelli teorici per risolvere analiticamente tale problema; nel presente lavoro si è utilizzata la teoria S-H [19, 20]. Secondo l'approccio di Scharifker e Hills ogni nucleo si trova al centro di una zona cilindrica di diffusione di raggio di base r_d e altezza h , pari alla distanza dalla superficie elettrodica a cui la concentrazione di ioni raggiunge il valore di bulk, quindi allo spessore dello strato di Nernst; il cilindro di diffusione può essere proiettato sulla superficie catodica e chiamato in questo caso "zona di diffusione planare".

Il raggio di tale zona risulta maggiore del raggio del nucleo. Si ottiene così una superficie planare di area sufficiente a realizzare lo stesso flusso di materia che sarebbe trasferito al centro di accrescimento mediante diffusione sferica tridimensionale.

Si suppone un flusso di tipo lineare e con questa condizione al contorno la sovrapposizione delle zone di diffusione riferita a un singolo nucleo viene ridotta a un problema in due dimensioni, cui si può applicare con esattezza il teorema di Avrami.

Il cilindro di diffusione citato nel modello è il risultato dell'interazione che coinvolge i nuclei in accrescimento: ogni zona reale di diffusione, di forma emisferica, e che si sviluppa attorno a ogni nucleo, cresce con una velocità radiale tale che il raggio δ venga espresso in funzione del tempo come:

$$\delta(t) = (kD_0t)^{1/2} \quad \text{Eq.(2.25)}$$

Con k costante e dipendente dalle condizioni sperimentali, diversa nei due casi limite. All'aumentare delle dimensioni delle zone di diffusione si raggiunge una condizione di sovrapposizione delle stesse; in concomitanza l'apporto di materiale al centro di accrescimento è ostacolato nelle direzioni adiacenti al nucleo e la sola direzione perpendicolare alla superficie del substrato diventa preferenziale per il trasferimento di massa, creando così il cilindro di diffusione precedentemente citato.

In breve, le zone si sovrappongono al punto che il trasferimento di massa in volume emisferico lascia il posto a un trasferimento di tipo lineare, perpendicolare all'area elettrodica, come mostrato in Fig. 2.5.

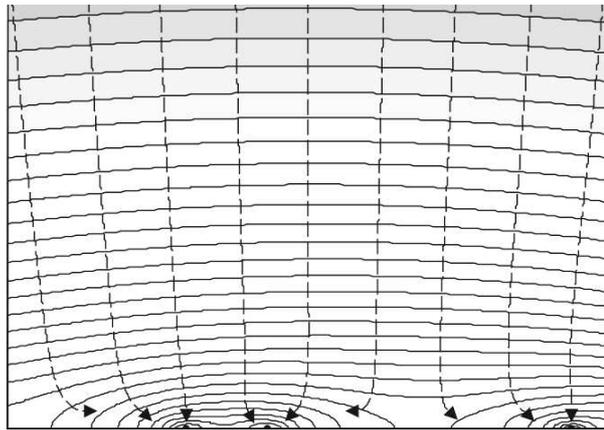


Fig. 2.5. Rappresentazione grafica del trasferimento di massa lineare semi-infinito che interessa l'accrescimento dei nuclei

Il flusso di materia diventa così lineare semi-infinito e verso quella frazione planare della superficie elettrodica circoscritta alla zona di diffusione del relativo nucleo e pari a:

$$S(t) = \pi \cdot \delta^2(t) = \pi k D_0 t \quad \text{Eq.(2.26)}$$

Nel caso limite di nucleazione istantanea la superficie elettrodica totale, occupata dalle zone di diffusione dei N nuclei stabilizzati, diventa perciò:

$$\theta_{ex} = N \pi k D_0 t \quad \text{Eq.(2.27)}$$

dove θ_{ex} è definita come “area estesa” e rappresenta la frazione teorica di area elettrodica occupata da nuclei senza considerare l’interazione tra essi e quindi la sovrapposizione della zone di diffusione. A questo punto applicando il teorema di Avrami si ottiene la reale frazione di superficie elettrodica ricoperta da nuclei:

$$\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex}) \quad \text{Eq.(2.28)}$$

Il teorema di Avrami consente di esprimere una relazione tra la densità di flusso radiale attraverso la superficie esterna delle zone di diffusione reali e un flusso equivalente attraverso un elettrodo di area θ [28]. Secondo Scharifker-Hills il bilancio di massa è quindi dato dall’uguaglianza tra la corrente che fluisce a un nucleo emisferico e la corrente di Cottrell che fluisce a un’area equivalente, considerando che l’altezza del cilindro di diffusione inizia ad aumentare dal momento in cui si ha la nascita del nucleo.

$$I(t) = zFc_0 \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} \cdot \theta = zFc_0 \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} [1 - \exp(-\theta_{ex})] \quad \text{Eq.(2.29)}$$

e quindi sostituendo θ_{ex} :

$$I(t) = zFc_0 \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} [1 - \exp(-N\pi k D_0 t)] \quad \text{Eq.(2.30)}$$

Ne deriva la seguente espressione di k :

$$k = \left(\frac{8\pi c_0 M}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{Eq.(2.31)}$$

Se invece la nucleazione è progressiva allora $N(t) = AN_\infty t$ e la superficie totale occupata diventa nel caso generale (valido anche per la nucleazione istantanea):

$$\theta_{ex} = \int_0^t AN\pi k^1 D_0 t dt = AN_\infty \pi k^1 D_0 t^2 / 2 \quad \text{Eq.(2.32)}$$

Da cui segue il valore di corrente $I(t)$ determinato applicando l'Eq.(2.29):

$$I(t) = zFc_0 \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} \left[1 - \exp\left(- AN_\infty \pi k' D_0 t^2 / 2\right) \right] \quad \text{Eq.(2.33)}$$

E di conseguenza si avrà per la costante k' :

$$k' = \frac{4}{3} k \quad \text{Eq.(2.34)}$$

In entrambi i casi limite l'andamento della corrente presenta un massimo e poi decade asintoticamente approssimando la corrente limite di Cottrell.

Il valore massimo di corrente osservato nei transienti cronoamperometrici e il relativo t_m , si ottengono ponendo le derivate dell Eq.(2.30) e (2.33) uguali a zero, e fornisce le informazioni necessarie per valutare simultaneamente la densità numerica di siti attivi sulla superficie elettrodica e la velocità di nucleazione per sito e quindi per ricavare i parametri cinetici che descrivono la formazione e crescita di una fase a partire da dati sperimentali e confrontandoli con gli andamenti teorici riportati in Tab.2.1.

Nucleazione Istantanea	Nucleazione Progressiva
$t_m = \frac{1.2564}{N\pi k D_0}$	$t_m = \left(\frac{4.6733}{AN_\infty \pi k' D_0} \right)^{1/2}$
$I_m = 0.6382 z F D_0 c_0 (kN)^{1/2}$	$I_m = 0.4615 z F c_0 D_0^{3/4} (k' AN_\infty)^{1/4}$
$I_m^2 t_m = 0.1629 (z F c_0)^2 D_0$	$I_m^2 t_m = 0.2598 (z F c_0)^2 D_0$
$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564(t/t_m)\right] \right\}^2$	$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp\left[-2.3367(t/t_m)^2\right] \right\}^2$

Tab. 2.1. Equazioni descrittive dei due casi limite di nucleazione trattati dal modello S-H

Il prodotto $I_m^2 t_m$ non dipende dalle grandezze k , k' , AN_∞ o N , ed è quindi un buon indice descrittivo della particolare forma di nucleazione cui si riferisce. In alternativa i transienti possono essere espressi in forma normalizzata adimensionale utilizzando le coordinate

I^2 / I_m^2 vs t / t_m , e confrontando l'andamento sperimentale con quello teorico che compare in Tab. 1 ed è riportato graficamente in Fig. 2.6.

Le curve teoriche hanno forma caratteristica e consentono di classificare il carattere istantaneo/progressivo del fenomeno di nucleazione della specie in esame.

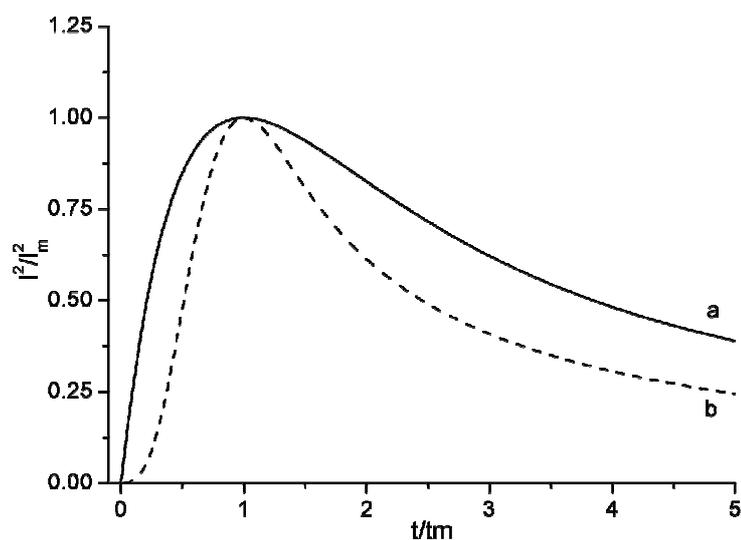


Fig. 2.6. Andamento grafico in coordinate ridotte per (a) nucleazione istantanea, (b) nucleazione progressiva

Il limite del modello risiede nella necessità di trattare i due casi limite separatamente e quindi nell'impossibilità di ricavare i parametri descrittivi della reazione nei casi intermedi; si può quindi ottenere per essi un intervallo di valori che approssima il reale andamento del fenomeno.

La questione è stata in parte risolta con la teoria di Scharifker e Mostany (modello SM) [20], in cui si definisce priori la costante k attribuendole il valore utilizzato per la nucleazione istantanea, $k = (8\pi c_0 M / \rho)^{1/2}$, ed evitando così di separare i due casi limite e si fa ricorso alla variabile temporale $\tau = (t-u)$, al posto di t , che rappresenta l'età della zona di diffusione.

Viene inoltre introdotto un nuovo parametro, $\alpha = \pi D_0 k N_0 / A$, tale che $\alpha \rightarrow 0$ nel caso di nucleazione istantanea e $\alpha \rightarrow \infty$ nel caso di nucleazione progressiva [26]; si tratta di una funzione dimensionale che rappresenta un indice del grado di sovrapposizione delle zone di diffusione. Con questo approccio il valore di θ_{ex} diventa:

$$\theta_{ex} = \alpha [A \tau - 1 + \exp(-A \tau)] \quad \text{Eq.(2.35)}$$

La corrente $I(t)$ rimane sempre espressa dall'Eq.(2.29) e con le opportune sostituzioni è espressa da:

$$I(\tau) = zFc_0 \left(\frac{D_0}{\pi\tau} \right)^{1/2} \{1 - \exp[-\alpha(A\tau - 1 + \exp(-A\tau))]\} \quad \text{Eq.(2.36)}$$

I due modelli presi in considerazione non sono tuttavia in grado di descrivere l'accrescimento dei nuclei in assenza di sovrapposizione delle zone di diffusione, in quanto approssimare il flusso radiale contenuto in una zona di diffusione emisferica, con un flusso lineare equivalente attraverso la superficie superiore di un cilindro ha un limite sostanziale.

Infatti si assume che all'interno del cilindro la concentrazione della specie in esame vari proporzionalmente con la distanza dalla superficie elettroica; tuttavia i cilindri che afferiscono a nuclei diversi avranno altezze diverse e pertanto il gradiente di concentrazione non sarà uniforme su tutta la superficie del substrato.

In queste condizioni il teorema di Avrami non è applicabile, perché presuppone che l'accrescimento sia isotropo, uniforme e a velocità costante, e di conseguenza non sono più valide le equazioni che consentono di calcolare θ e $I(t)$.

Nonostante questo limite la teoria S-H e S-M ben descrivono il fenomeno di nucleazione in presenza di interazioni tra nuclei in accrescimento, e questo rappresenta la quasi totalità dei casi reali che si verificano durante l'elettrodeposizione dei metalli; quindi nel presente lavoro si è scelto di utilizzare comunque le equazioni riportate in Tab. 2.1 allo scopo di caratterizzare il processo di formazione dei nuclei per i vari sistemi elettrochimici analizzati.

Bibliografia

1. R. Ugo, "Analisi Chimica Strumentale", *L'editrice Scientifica L.G. Guadagni* (1980)
2. D.A. Jones, "Principles and prevention of corrosion", *Macmillan Publishing*, New York (1992)
3. A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications", *John Wiley & Sons* (1980)

4. R.D. Braun, "Introduction to Instrumental Analysis", McGRAW-HILL International Editions - Chemistry Series (1987)
5. J. Keener, J. Sneyd, "A Mathematical Physiology", Springer-Verlag, New York Inc. (2001)
6. R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, E. Sebastiani, "Fenomeni di Trasporto", Casa Editrice Ambrosiana, Milano (1979)
7. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, "Principles of Instrumental Analysis", Saunders College Publishing, Philadelphia (1998)
8. D.C. Harris, "Quantitative Chemical Analysis", W. H. Freeman, New York (2003)
9. G.D. Christian, "Analytical Chemistry", Wiley, New York (2004)
10. R. Kaischew, B. Mutaftchiew, *Electrochim. Acta*, 10 (1965) 643
11. M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Electrochim. Acta*, 2 (1960) 22
12. F. Palmisano, E. Desimoni, L. Sabbatini, G. Torsi, *J. Appl. Electrochem.*, 9 (1979) 517
13. B. Scharifker, G. Hills, *J. Electroanal. Chem.*, 130 (1981) 81
14. G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson, *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 657
15. E. Gómez, J. Ramírez, E. Vallès, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1988) 71
16. M. Y. Abyaneh, M. Fleischmann, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2491
17. M. Y. Abyaneh, *J. Electroanal. Chem.*, 387 (1995) 29
18. Y.G. Li, W. Chrzanowski, A. Lasia, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 843
19. B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28(7) (1983) 879
20. B. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* 177 (1984) 13
21. M. Sluyters-Rehbach, J.H.O.J. Wilenberg, E. Bosco, J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, 236 (1987) 1
22. M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 51 (1955) 71
23. M. Fleischmann, H.R. Thirsk, *Electrochim. Acta*, 1 (1958) 146
24. M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 4736
25. L. Heerman, A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, 470 (1999) 70
26. E. Matthijs, S. Langerock, E. Michailova, L. Heerman, *J. Electroanal. Chem.*, 570 (2004) 123
27. R. de Levie in H. Gerischer e C.W. Tobias (Editori), "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 13, Wiley, New York (1984)
28. M.E. Hyde, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 549 (2003) 1
29. M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, 7 (1939) 1103

Capitolo 3

Caratterizzazione elettrochimica di sistemi redox mono e multi-componente

3.1. Introduzione

L'indagine elettrochimica ha interessato lo studio del comportamento redox di metalli puri e leghe, allo scopo di determinare le condizioni operative ottimali per realizzare la riduzione del metallo con la maggior efficienza di processo possibile, minimizzando le perdite di energia legate allo sviluppo di reazioni secondarie parassite, e allo stesso tempo, nel caso delle leghe metalliche, ottenere il controllo della composizione chimica del deposito.

Con questo obiettivo si è proceduto dapprima alla realizzazione di voltammetrie cicliche e test galvanodinamici e potenziodinamici, allo scopo di determinare il potenziale di scarica delle specie di interesse e individuare quindi le condizioni di potenziale all'elettrodo lavorante, WE, e densità di corrente, da applicare durante l'elettrodeposizione.

Si è poi proseguito, per alcuni dei sistemi elettrochimici trattati, con lo studio del processo di nucleazione tramite prove cronoamperometriche a potenziale costante, con l'obiettivo di caratterizzare la cinetica di formazione dei nuclei metallici e le modalità di accrescimento delle particelle sul substrato.

Infine sono stati eseguiti test di elettrodeposizione a corrente costante e/o impulsata in diverse condizioni ambientali (pH, temperatura, composizione dell'elettrolita) e di processo (densità di corrente, durata degli impulsi), su alcuni dei sistemi esaminati, allo scopo di determinare l'influenza dei diversi parametri sul prodotto finale dell'elettrodeposizione, in particolare l'analisi elementare, e ottimizzare quindi il processo, attraverso la gestione dei parametri operativi.

Per tutte le specie indagate le prove elettrochimiche sono state standardizzate e quindi realizzate a parità di condizioni: è stato utilizzato un potenziostato AMEL 6070, operante con microelettrodi di lega di titanio per il WE, lo stesso materiale di cui è costituito il sonotrodo impiegato per la sintesi sonoelettrochimica delle nanopolveri, e di platino, per il CE, ed elettrodo di riferimento al calomelano (SCE), mentre i test di elettrodeposizione su lamine

sono stati eseguiti impiegando un substrato di lega Ti6-4 (6% Al e 4% V), e solo per il sistema CuFe, si è impiegato un materiale catodico diverso, costituito da lega di alluminio 5754.

3.2. Studio del sistema platino

La soluzione elettrolitica è costituita da cationi metallici Pt^{2+} alimentati da potassio tetracloroplatinato, e da cloruro di sodio come elettrolita supporto. La temperatura è stata mantenuta costante con l'ausilio di un bagno termostato e il pH è stato regolato con acido cloridrico. La composizione del bagno e le condizioni ambientali sono riportate di seguito in Tab. 3.1:

Soluzione di Pt	
K_2PtCl_4	0.1 mol l ⁻¹
NaCl	0.5 mol l ⁻¹
pH	1.5 ± 0.2
T	25° ± 1° C

Tab.3.1. *Composizione chimica della soluzione di Pt(II) e condizioni ambientali impiegate nei test elettrochimici*

La reazione di interesse che avviene al catodo, e che è stata studiata tramite la caratterizzazione elettrochimica, corrisponde alla riduzione della specie Pt(II) a Pt(0), ed è il processo che si desidera ottimizzare in quanto consente la produzione delle nanopolveri di platino:



La reazione di riduzione coinvolge la rottura di numerosi legami Cl e di conseguenza ci si aspettava di riscontrare basse densità di corrente di scambio e un'elevata irreversibilità del processo [1]. Inoltre in presenza di alte concentrazioni di cloruri, condizione che si ottiene impiegando un sale a base di cloro come elettrolita supporto, la riduzione di Pt(II) a Pt(0) è

fortemente polarizzata, indice di una difficoltà di scarica dei cationi e di un rallentamento della reazione.

3.2.1. Voltammetrie cicliche

Inizialmente si è indagato il comportamento della specie Pt(II) in assenza di elettrolita supporto, quindi eseguendo le voltammetrie cicliche su una soluzione costituita esclusivamente da K_2PtCl_4 , con diverse velocità di scansione del potenziale elettrodico applicato. I voltammogrammi sono riportati in Fig. 3.1.

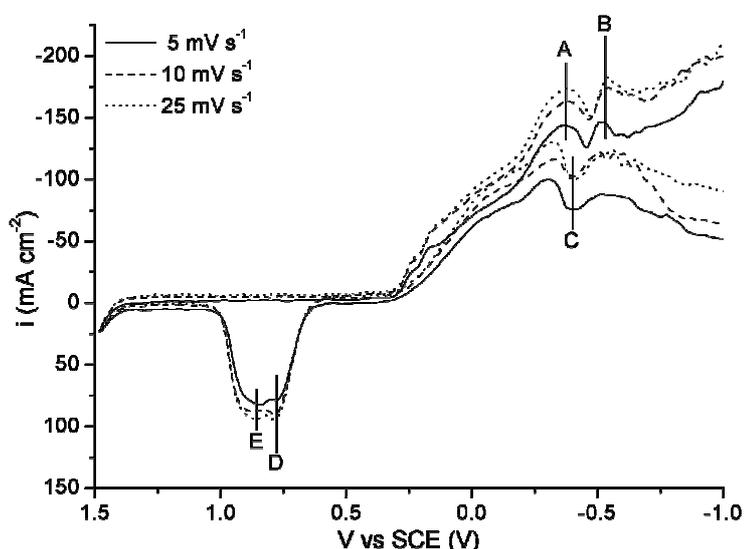


Fig. 3.1. Voltammogrammi relativi a una soluzione elettrolitica contenente soltanto K_2PtCl_4

L'andamento mostrato è molto simile alle curve riportate in letteratura [2, 3]. Il primo picco in direzione catodica, a potenziali negativi, A, è attribuibile alla riduzione degli ioni platino bi-valenti, ed è seguito dal picco relativo alla scarica dei cationi H^+ (B).

A potenziali maggiormente catodici, quindi più negativi, la superficie elettrodica risulta completamente saturata e lo sviluppo di idrogeno gassoso avviene all'interfaccia della soluzione con i nuclei di platino già formati.

Il picco C localizzato nel ramo di ritorno della scansione catodica è probabilmente associato al de-sorbimento ed elettro-ossidazione dell'idrogeno; questo è in realtà un processo anodico, ma la corrente complessiva misurata risulta negativa poiché il processo è

concomitante con la riduzione di Pt(II) che sta ancora avendo luogo. Infine i picchi D ed E, nella scansione anodica, si riferiscono all'ossidazione di Pt(0) e Cl⁻ [2-6].

I medesimi test sono stati condotti anche su un bagno contenente NaCl come elettrolita supporto, allo scopo di comparare i dati precedentemente ottenuti, e relativi al comportamento della sola specie K₂PtCl₄, con le reali condizioni che si realizzano durante la sonicazione, e quindi la produzione di nanoparticelle, a partire da una soluzione multi-componente.

L'aggiunta di NaCl influenza i processi faradici e in particolare le cinetiche di nucleazione e accrescimento dello strato elettrodepositato.

Infatti dai grafici in Fig. 3.2 è possibile osservare che l'intensità del picco A aumenta e la sua posizione appare traslata verso valori meno negativi del potenziale, indice di una minore sovratensione necessaria ad attivare la scarica degli ioni platino.

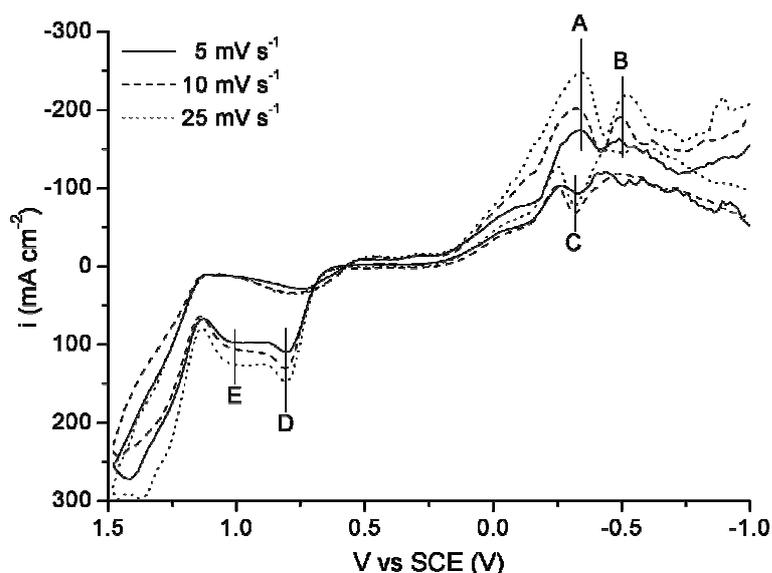


Fig. 3.2. Voltammogrammi relativi al bagno contenente anche NaCl come elettrolita supporto

Sono stati poi ricavati i potenziali elettrodi, relativi all'elettrodo di riferimento SCE, per i vari processi elettrochimici illustrati, e riportati in Tab. 3.2.

Lo "shift" anodico che si riscontra nei voltammogrammi relativi alla soluzione contenente NaCl, è legato all'aumento della conducibilità della soluzione e alla compressione del doppio strato elettrico, in particolare il piano esterno di Helmholtz, fenomeno che si accompagna alla riduzione della sovratensione necessaria alla scarica delle specie elettro-attive.

Picco	Reazione	Posizione	
		(V vs SCE)	
		Pt	Pt+NaCl
A	$\text{Pt}^{2+} \rightarrow \text{Pt}^0$	-0.38	-0.34
B	$2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$	-0.53	-0.50
C	elettro-ossidazione di H_2	-0.40	-0.32
D	$\text{Pt}^0 \rightarrow \text{Pt}^{2+}$	+0.77	+0.81
E	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$	+0.86	+1.00

Tab. 3.2. Potenziali elettrodici relativi ai picchi riportati nei voltammogrammi di Fig. 3.1 e Fig. 3.2

Ciò aumenta la costante di velocità della reazione di riduzione e inoltre la relazione lineare che sussiste tra il valore massimo di corrente registrato sul picco A, e la radice quadrata della velocità di scansione applicata all'elettrodo di lavoro, dimostra che la reazione di riduzione della specie Pt(II) è un processo controllato da fenomeni diffusivi, come è mostrato di seguito in Fig. 3.3.

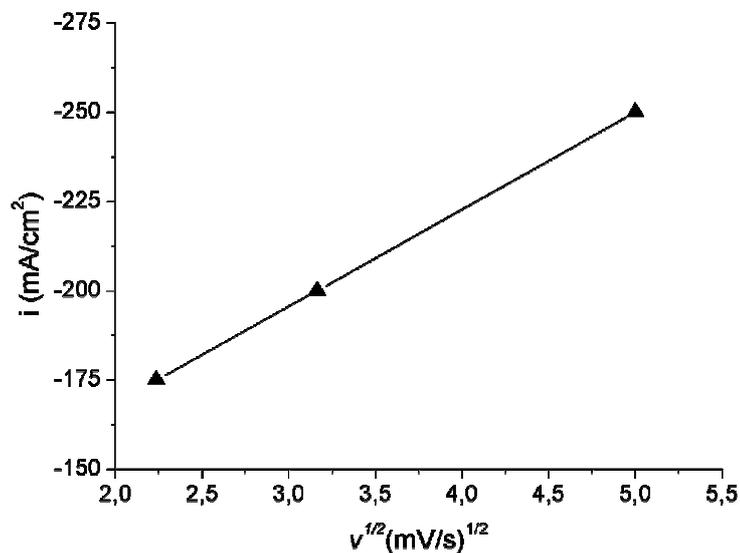


Fig. 3.3. Andamento della corrente di picco relativo alla scarica degli ioni Pt^{2+} in funzione della radice quadrata della velocità di scansione del potenziale applicato

3.2.2. Prove potenziodinamiche e galvanodinamiche

Oltre alle voltammetrie cicliche la soluzione di Pt+NaCl è stata sottoposta ad ulteriori accertamenti e test allo scopo di confermare i dati ottenuti dalle precedenti indagini e ottenere infine una descrizione completa ed esaustiva della cinetica di deposizione del platino metallico. Sono state eseguite quindi prove potenziodinamiche e galvanodinamiche, sottoponendo la soluzione a scansioni di potenziale elettrodico e corrente a velocità costante e ottenendo i risultati riportati di seguito in Fig. 3.4 e 3.5.

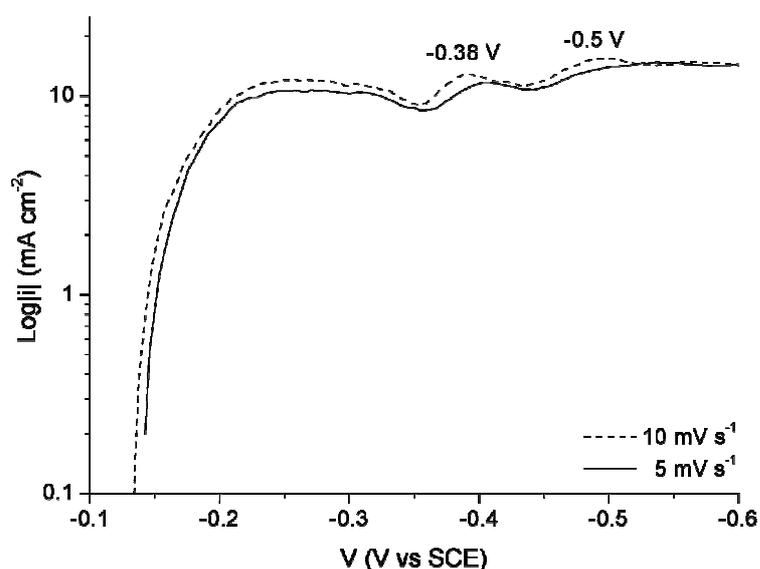


Fig. 3.4. Curve potenziodinamiche relative a una soluzione di Pt+NaCl a diverse velocità di scansione

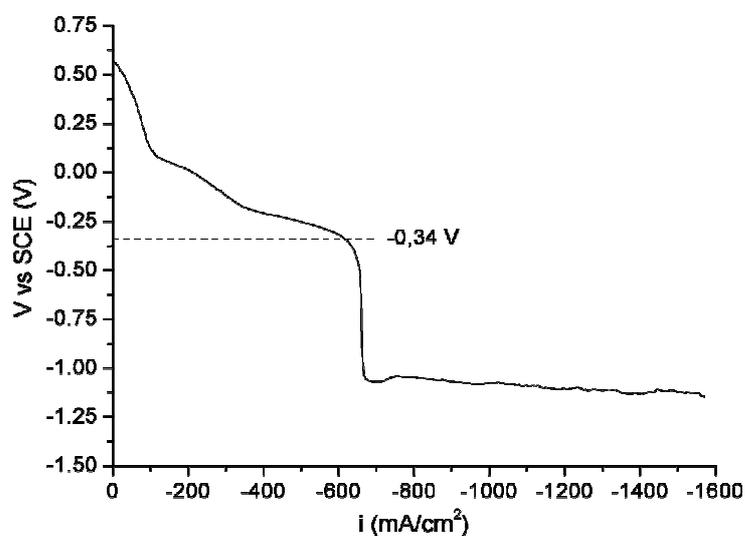


Fig. 3.5. Curva galvanodinamica realizzata su soluzione di Pt+NaCl

Le prove sono state condotte utilizzando microelettrodi, rispettivamente di lega Ti6-4 per il WE e platino per il CE; come elettrodo di riferimento si è scelto un SCE.

Dai grafici si può osservare che i valori riportati per i potenziali di scarica delle specie che si riducono durante il processo catodico sono in buon accordo con i dati ottenuti dalle voltammetrie cicliche.

In particolare è riconfermato il potenziale di riduzione della specie Pt(II), chiaramente osservabile in Fig. 3.5 e localizzato a circa -0.34 V vs SCE, mentre lo stesso valore appare leggermente traslato (-0.38 V vs SCE) nelle curve potenziodinamiche.

Bisogna aggiungere tuttavia che la velocità di scansione per queste prove è stata scelta piuttosto lenta e tale decisione va ad influenzare le cinetiche dei processi elettrochimici: infatti per scansioni lente le reazioni di riduzione avvengono su un substrato di titanio platinato, con un conseguente variazione della sovratensione di attivazione.

3.2.3. Cronoamperometrie a potenziale costante

Poiché l'elettrodeposizione avviene attraverso le due successive fasi di nucleazione e accrescimento, lo studio della cinetica di nucleazione diventa un aspetto importante nell'ambito di uno studio di un sistema elettrochimico, al fine di produrre nanoparticelle metalliche attraverso l'impiego di una tecnica a impulsi.

In particolare la crescita di ogni singolo nucleo è determinata contemporaneamente da fenomeno diffusivi e di trasferimento di carica.

Secondo il modello di Scharifker e Hills, illustrato nei capitoli precedenti, la velocità di accrescimento di un nucleo tridimensionale durante un processo di elettrodeposizione si colloca tra due possibili condizioni limite teoriche, che sono la nucleazione istantanea e progressiva.

La prima è caratterizzata da una lenta crescita di nuclei su un numero limitato di siti attivi sulla superficie elettrodica, tutti attivati nello stesso istante; la seconda invece presenta una elevata velocità di accrescimento su molti siti di nucleazione che si attivano progressivamente durante l'elettrodeposizione.

L'analisi dei transienti cronoamperometrici è risultata estremamente utile nella caratterizzazione delle modalità di formazione della fase elettrodepositata e per studiare quindi la cinetica di elettrocristallizzazione.

La forma delle curve, comunemente chiamate transienti, è caratteristica di ogni determinato processo di nucleazione e accrescimento; generalmente i transienti presentano un andamento che si può ricondurre al seguente: inizialmente si ha un rapido incremento di corrente (in valore assoluto) per tempi molto brevi, che corrisponde al caricamento del doppio strato elettrico in prossimità della superficie elettrodica.

Segue poi un decremento di $|i|$ dovuto alla crescita isolata dei singoli nuclei metallici e all'aumentare in numero dei nuclei presenti sulla superficie catodica; durante questa fase il trasporto delle specie elettro-attive verso i nuclei adesi alla superficie avviene attraverso diffusione radiale emisferica attorno a ogni singolo centro di accrescimento.

Ciò è in accordo con il modello descrittivo della nucleazione 3D di cluster emisferici di atomi, seguita da una crescita regolata dalla diffusione.

Anche in questo caso sono state realizzate le prove elettrochimiche dapprima su una soluzione mono-componente e in seguito su un elettrolita contenente anche NaCl.

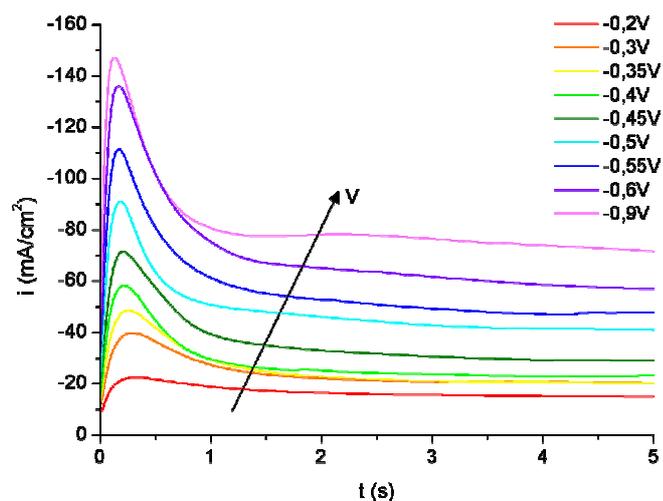
I profili i vs t sono stati ottenuti registrando le variazioni dell'intensità di corrente nel tempo dopo aver sottoposto l'elettrodo lavorante a un salto di potenziale, a partire dal potenziale di cella aperta (OCV), che è stato portato un valore selezionato attorno alla posizione del picco A osservato nelle precedenti prove di voltammetria ciclica, compreso tra -0.2 e -0.9 V vs SCE.

In Fig. 3.6 sono riportati i transienti cronoamperometrici registrati per una soluzione di solo K_2PtCl_4 e le curve relative alla soluzione bi-componente.

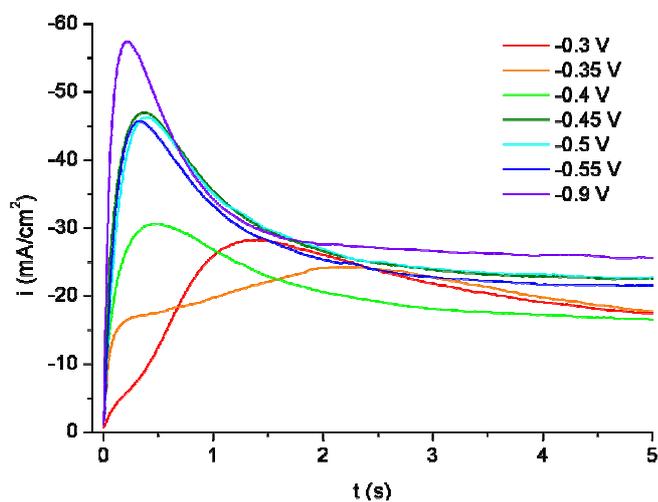
Dagli andamenti mostrati in Fig. 3.6 si può notare che la densità di corrente del picco relativo al caricamento del doppio strato è più bassa per la soluzione contenente l'elettrolita supporto, e che la forma dei transienti è meno regolare e presenta l'andamento caratteristico descritto precedentemente soltanto per valori del potenziale catodico più negativi di -0.4 V vs SCE.

Il fenomeno è dovuto all'interazione tra le diverse specie elettro-attive presenti in soluzione, come ad esempio l'elevata concentrazione dei cloruri che si ottiene aggiungendo 0.5 mol l^{-1} di NaCl, che disturba l'indagine sul comportamento della specie Pt(II).

Questo genere di prove infatti sono molto sensibili all'ambiente chimico e alle variazioni anche di piccola entità che si effettuano sul sistema in esame, e pertanto è raccomandabile indagare il comportamento di una determinata specie attraverso lo studio di una soluzione mono-componente.



(a)



(b)

Fig. 3.6. Transienti cronoamperometrici relativi a una soluzione elettrolitica contenente (a) Pt e (b) Pt e NaCl

Le equazioni utilizzate per il calcolo dei parametri descrittivi del processo di nucleazione e accrescimento 3D dei nuclei di platino, sono riportate di seguito e sono già state discusse ed esplicate nei capitoli precedenti:

$$D_0 = \frac{I_m^2 t_m}{0.1629(zFc_0)^2} \text{ per la nucleazione istantanea} \quad \text{Eq.(3.2)}$$

$$D_0 = \frac{I_m^2 t_m}{0.2598(zFc_0)^2} \text{ per la nucleazione progressiva} \quad \text{Eq.(3.3)}$$

dove I_m e t_m sono rispettivamente il massimo di densità di corrente registrato nel transiente e l'istante in cui esso si verifica. Nel caso in esame sono stati utilizzati inoltre i seguenti parametri: $z=2$, $F=96'500 \text{ C mol}^{-1}$, $c_0=0.1 \text{ mol l}^{-1}$. I_m e t_m si ricavano direttamente dall'osservazione delle curve cronoamperometriche.

Da queste grandezze caratteristiche è possibile valutare il coefficiente di diffusione D_0 della specie di interesse, in questo caso Pt(II).

L'istante in cui si verifica il massimo di densità di corrente corrisponde alla sovrapposizione delle zone di diffusione attorno ai singoli nuclei, e al passaggio quindi da una condizione di trasferimento di massa radiale emisferico, verso un modello di diffusione lineare, come previsto dalla teoria S-H.

I transienti sperimentali possono essere rappresentati in forma ridotta e normalizzata adimensionale, per poter essere facilmente confrontati con gli andamenti teorici dei casi limite di nucleazione, come illustrato in Fig. 3.7, dove sono mostrate le curve relative alla soluzione di solo K_2PtCl_4 .

Ad eccezione dei potenziali catodici più bassi, e inferiori a 0.4V vs SCE, in valore assoluto, i transienti illustrati in Fig. 3.7 seguono un andamento prossimo a quello teorizzato per un processo di nucleazione istantanea.

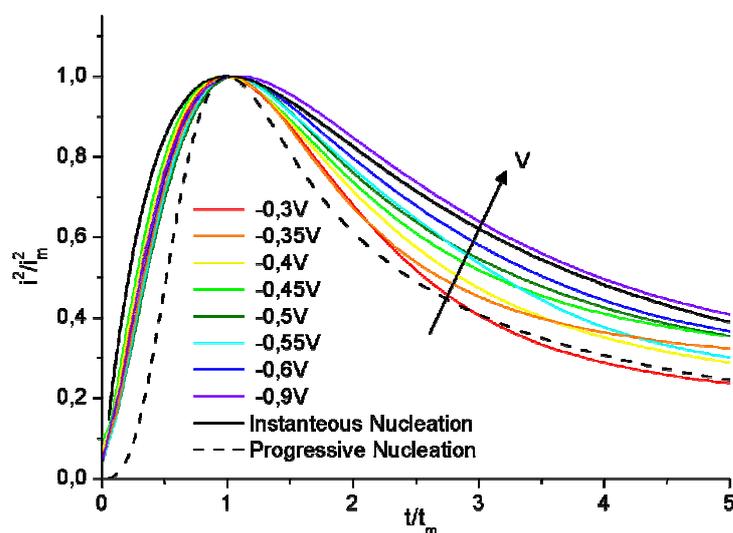


Fig. 3.7. Transienti cronoamperometrici relativi alla soluzione di solo K_2PtCl_4 rappresentati in coordinate ridotte

Per la specie platino in esame le curve mostrano una transizione del sistema da una tendenza progressiva a istantanea, all'aumentare della sovratensione applicata; il sistema non si discosta dalle previsioni e mostra un comportamento simil-progressivo a potenziali catodici

inferiori, in valore assoluto, al valore di picco riscontrato nelle voltammetrie cicliche per la reazione di riduzione $\text{Pt(II)} \rightarrow \text{Pt(0)}$, mentre esibiscono un andamento istantaneo a potenziali maggiormente catodici, indice di un fenomeno interamente controllato dalla diffusione e non dal trasferimento di carica, come invece può essere interpretata la nucleazione progressiva. Il coefficiente di diffusione, D_0 , è stato calcolato per i due casi limite ed è riportato in Tab. 3.3.

V vs SCE	D (ist)	D (progr)	V vs SCE	D (ist)	D (progr)
-0.3	-	$4.93 \cdot 10^{-6}$	-0.5	$2.47 \cdot 10^{-5}$	$1.55 \cdot 10^{-5}$
-0.35	-	$6.38 \cdot 10^{-6}$	-0.55	$3.28 \cdot 10^{-5}$	$2.06 \cdot 10^{-5}$
-0.4	$1.24 \cdot 10^{-5}$	$7.75 \cdot 10^{-6}$	-0.6	$4.89 \cdot 10^{-5}$	-
-0.45	$1.69 \cdot 10^{-5}$	$1.06 \cdot 10^{-5}$	-0.9	$4.28 \cdot 10^{-5}$	-

Tab. 3.3. Valori calcolati del coefficiente di diffusione della specie Pt(II) sulla base della morfologia dei transienti cronoamperometrici

Per alcuni valori del potenziale catodico il calcolo del coefficiente di diffusione non è stato eseguito per entrambi i modelli di nucleazione, in quanto la curva corrispondente segue in maniera preferenziale e con buona approssimazione uno dei due andamenti teorici.

Per le curve invece posizionate nello spazio compreso tra i due, sono stati presi in considerazione entrambi i casi limite citati nel modello S-H.

Infine la densità di siti attivi è stata stimata con le seguenti formule [4, 7]:

$$I_m = 0.6382zFD_0c_0(kN)^{1/2} \quad \text{Eq.(3.4)}$$

$$k = (8\pi_0M/\rho)^{1/2} \quad \text{Eq.(3.5)}$$

$$N = \left(\frac{I_m}{0.6382zFD_0c_0} \right)^2 \cdot \sqrt{\frac{\rho}{8\pi_0M}} \quad \text{Eq.(3.6)}$$

con $M=195.08 \text{ g mol}^{-1}$ e $\rho=21.45 \text{ g cm}^{-3}$.

Si è riscontrato che il valore di N diminuisce all'aumentare della sovratensione elettrodica; ciò è dovuto al fatto che la riduzione del platino è influenzata dal concomitante sviluppo di idrogeno, o dalla riduzione dell'acqua, e pertanto tali reazioni secondarie e parassite concorrono a diminuire l'efficienza del processo elettrodepositivo.

Nel frattempo il coefficiente di diffusione D_0 tende ad aumentare con il potenziale applicato, mostrando un andamento opposto, come illustrato in Fig. 3.8.

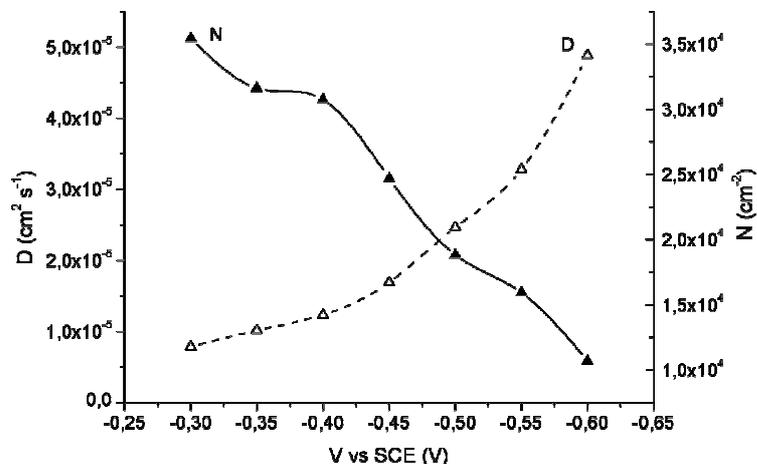


Fig. 3.8. Andamenti di N e D_0 in funzione del potenziale applicato, misurati sperimentalmente sulla base dei transienti cronoamperometrici registrati per la soluzione contenente solo K_2PtCl_4

Pertanto, allo scopo di ottimizzare il processo di riduzione di Pt(II) e la formazione dei nuclei metallici, è necessario scegliere una condizione operativa che sia un compromesso tra due tendenze che mostrano un andamento inversamente proporzionale, quindi in prossimità dell'intersezione tra le due curve che descrivono i comportamenti di N e D_0 .

Dai dati sperimentali si è riscontrato che le curve si incontrano a un valore di potenziale prossimo a -0,48 V vs SCE, maggiormente catodico del valore di picco osservato nelle voltammetrie cicliche e relativo alla riduzione delle specie Pt(II).

In conclusione sarà necessario, al fine di ottimizzare l'elettrocristallizzazione del platino, realizzare tali condizioni di processo, in modo da favorire al massimo la nucleazione sul maggior numero di siti attivi compatibilmente con i fenomeni diffusivi che regolano il trasporto di massa ai siti dove avviene la riduzione degli ioni Pt^{2+} .

In queste condizioni operative la formazione dei nuclei seguirà il modello della nucleazione istantanea e ciò favorirà la nascita contemporanea dei nuclei, rendendo il processo di accrescimento uguale per tutti e controllabile regolando la durata degli impulsi elettrochimici.

Questa cinetica di accrescimento rende molto più semplice la gestione del processo di sintesi e consente di controllare la dimensione finale delle particelle ottenendo una buona omogeneità dimensionale.

3.3. Studio del sistema rame

L'indagine elettrochimica svolta sul sistema platino, è stata replicata anche sulla specie Cu(II), per studiare la cinetica di elettrodeposizione delle particelle di rame.

Anche in questo caso si è proceduto dapprima con l'individuazione del potenziale di scarica della specie di interesse e si è successivamente proseguito con le prove cronoamperometriche a potenziale costante per descrivere le modalità di nucleazione del rame metallico.

Le peculiarità dell'elettrodeposizione di rame sono la bassa densità di corrente di scambio e di conseguenza una cinetica di accrescimento regolata dal trasferimento di carica attraverso il doppio strato elettrico, almeno negli stadi iniziali del processo [8].

Le soluzioni testate in questo caso sono state più di una, allo scopo di determinare l'influenza dell'elettrolita supporto selezionato, solfato di sodio, Na_2SO_4 , e del pH sulla deposizione del rame. Le composizioni sono riportate in Tab. 3.4.

Soluzione Cu1		Soluzione Cu2		Soluzione Cu3	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.16 mol l ⁻¹	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.16 mol l ⁻¹	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.16 mol l ⁻¹
H_2SO_4	0.5 mol l ⁻¹	H_2SO_4	per acidificare	H_2SO_4	per acidificare
Na_2SO_4	-	Na_2SO_4	0.5 mol l ⁻¹	Na_2SO_4	-
pH	0	pH	1.5	pH	1.5
T	20 °C	T	20 °C	T	20 °C

Tab. 3.4. *Composizione chimica dei bagni di elettrodeposizione impiegati nella caratterizzazione elettrochimica del sistema rame*

3.3.1. Voltammetrie cicliche

Le voltammetrie cicliche sono state eseguite con una velocità di scansione di 25 mV s⁻¹, utilizzando un elettrodo di lega Ti6-4 di area 1 cm², come WE, un microelettrodo di Platino come CE e un elettrodo al calomelano come riferimento (SCE).

I voltammogrammi ottenuti sono riportati di seguito in Fig. 3.9, dove è stata evidenziata la zone di interesse per poter eseguire dei confronti tra i comportamenti delle soluzioni in esame.

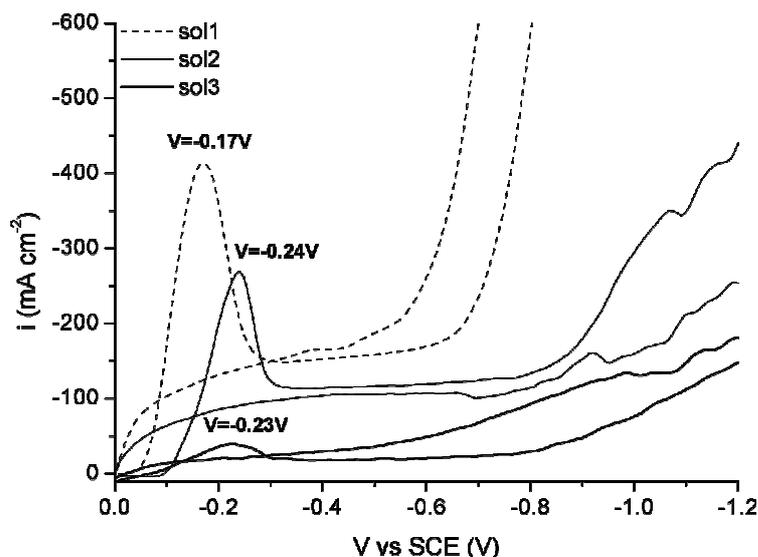


Fig. 3.9. Ramo catodico dei voltammogrammi ottenuti dai test elettrochimici svolti sulle tre soluzioni di rame

Il picco evidenziato in Fig. 3.9 è stato attribuito alla riduzione della specie Cu(II):



Ad esso segue una “caduta catodica” relativa alla scarica di idrogeno, che concorre ad abbassare l’efficienza di processo, in quanto utilizza l’energia fornita al sistema per lo sviluppo di gas, sottraendone al processo di riduzione di Cu(II).

Si osserva che le reazioni secondarie parassite si attivano per la soluzione Cu1 già a -0.65 V vs SCE, e la curva presenta un andamento molto ripido, mentre per le altre soluzioni esaminate il trend risulta più lento.

Questa differenza di comportamento è da attribuire all’elevato contenuto di acido solforico presente nella soluzione Cu1, che libera una grande quantità di ioni H⁺ in soluzione, favorendo quindi lo sviluppo di H₂, in quanto il processo è regolato esclusivamente dal trasferimento carica, che per questa reazione è molto rapido.

Dal grafico si osserva anche che la scarica della specie Cu(II) avviene per la soluzione Cu1 a potenziali inferiori in valore assoluto, richiedendo quindi una minore sovratensione di attivazione del processo catodico, e quindi un minor dispendio di energia.

Tuttavia l’ambiente elettrolitico risulta molto aggressivo, in quanto presenta un pH prossimo a zero, e ciò può influenzare negativamente la produzione di nanoparticelle, rendendole instabili e favorendone l’ossidazione e il conseguente ridiscioglimento.

Inoltre lo “shift” di potenziale presentato dalle altre due soluzioni, Cu2 e Cu3, è piuttosto ridotto e quasi uguale nei due casi, e non ne consegue una dissipazione energetica troppo onerosa in fase di attivazione del processo di scarica di Cu(II).

3.3.2. Prove galvanodinamiche

Ai test voltammetrici si aggiunge anche una serie di prove in regime galvanodinamico, realizzate registrando la variazione della differenza di potenziale di cella in funzione di una variazione di corrente a velocità costante.

E' possibile in questo modo osservare l'attivazione dei vari processi elettrochimici man mano che si raggiungono le condizioni necessarie alla scarica delle specie presenti in soluzione; i profili sono mostrati in Fig. 3.10.

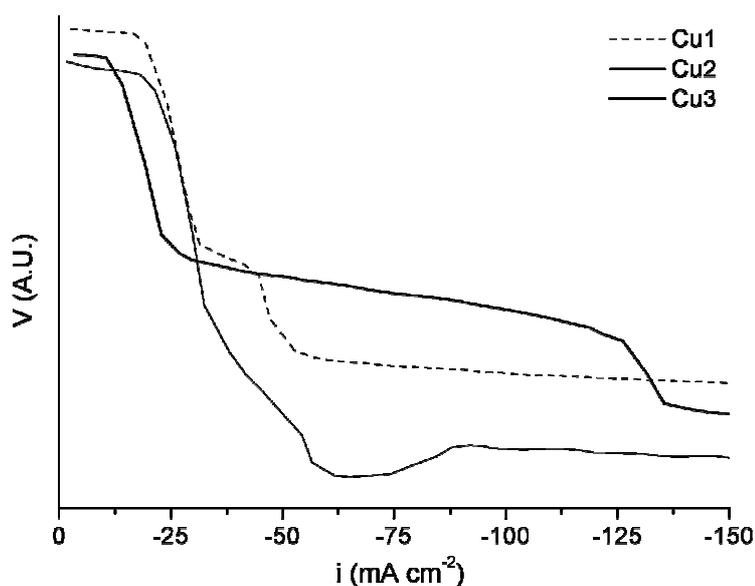


Fig. 3.10. Curve galvanodinamiche registrate per le tre soluzioni di rame a seguito della variazione a velocità costante della corrente applicata

Nel grafico si possono notare per le tre curve le variazioni di pendenza che corrispondono all'attivazione di un processo ossido-riduttivo; ogni plateau del potenziale rappresenta una reazione che inizia all'interno della cella e si può quindi determinare l'ordine di attivazione delle scariche delle diverse specie presenti e il numero di reazioni che hanno luogo.

Sulla base della scala dei potenziali standard relativi ai processi di riduzione delle specie H^+ , $Cu(I)$ e $Cu(II)$ sono stati evidenziati i seguenti processi i quali, pur non potendone individuare i potenziali di attivazione con questa tecnica, non essendo stato impiegato un elettrodo di riferimento, tendono ad attivarsi rispettando l'ordine relativo che li caratterizza sulla scala standard rispetto all'elettrodo di idrogeno (SHE):

1. $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$ $E^0 = 0.522V$
2. $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ $E^0 = 0.34V$
3. $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$ $E^0 = 0.158V$
4. $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^0 = 0V$

Pertanto il primo processo che si attiva è la riduzione della specie Cu^{2+} a rame metallico, in quanto in principio non sono presenti in soluzione ioni Cu^+ ; all'aumentare della sovratensione si attiverà la reazione $Cu^{2+} \rightarrow Cu^+$, concomitante e quindi competitiva al processo redox già in atto.

Al contempo si avrà anche l'inizio della reazione $Cu^+ \rightarrow Cu$, che già avrebbe avuto luogo per prima se ci fossero stati ioni Cu^+ liberi. Ultima in ordine di tempo la scarica dell'idrogeno.

Questo tipo di test è perciò in grado di rilevare abbastanza chiaramente la quantità di reazioni che si verificano e il rispettivo ordine di attivazione, dando inoltre un'idea della corrente circolante nella cella tale da consentire di raggiungere le condizioni necessarie all'attivazione di ogni processo redox.

Valutando l'andamento delle curve in Fig. 3.10, si nota che la soluzione Cu1, come già precedentemente osservato dai voltammogrammi ciclici, presenta l'attivazione della riduzione dell'idrogeno ben prima rispetto alle soluzioni Cu2 e Cu3.

Infatti l'ultimo plateau, relativo proprio a questa reazione, inizia mentre le altre curve mostrano ancora la riduzione della specie $Cu(II)$; ciò è indice di una maggiore conducibilità della soluzione, in quanto gli elettroliti non sono agitati e di conseguenza lo stadio lento diventa il trasporto di massa attraverso la soluzione, che alimenta protoni alla superficie elettrodica dove avviene la riduzione.

Questo per quanto riguarda la scarica dell'idrogeno, mentre osservando l'inizio del secondo plateau, che si riferisce alla riduzione della specie $Cu(II)$, esso è spostato verso valori inferiori

di densità di corrente per la soluzione Cu3, pur essendo identica per tutti gli elettroliti la concentrazione di solfato di rame, pari a 0.16 mol l⁻¹.

La soluzione Cu2 invece attiva la riduzione di Cu(II) più tardi. La ragione di questo diverso comportamento può risiedere nella presenza in soluzione Cu3 di una maggiore concentrazione di anioni SO₄²⁻, che influenzano la cinetica del processo anodico causando ripercussioni anche sulla velocità di reazione di quanto avviene al catodo.

Analogo è il discorso per la soluzione Cu1, che presenta un più alto contenuto di anioni SO₄²⁻, ma anche di protoni H⁺.

La soluzione più promettente, alla luce di queste considerazioni, sembra essere la Cu3; la Cu1 invece lascia sempre incognito e da verificare l'aspetto legato all'aggressività ambientale.

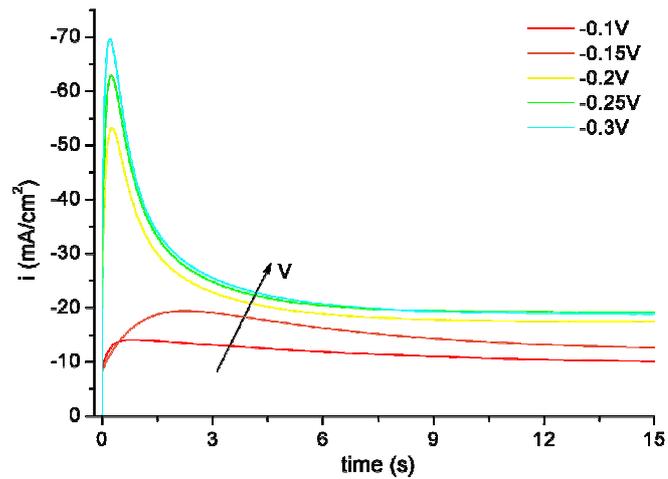
3.3.3. Cronoamperometrie a potenziale costante

Le cronoamperometrie sono state eseguite per tutte le soluzioni preparate, testando potenziali selezionati attorno al valore di picco osservato nelle voltammetrie cicliche e quindi rispettivamente: -0.15, -0.2, -0.25, -0.3, -0.35 V vs SCE.

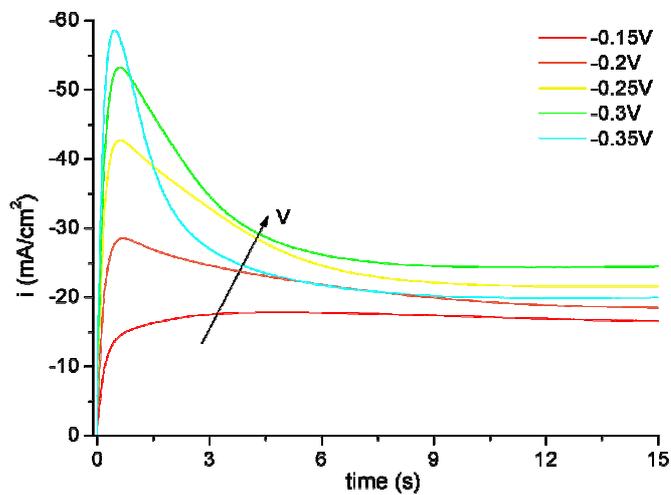
In tutte le soluzioni a potenziali elettrodi inferiori in valore assoluto a 0.2V vs SCE i transienti presentano un andamento che non mostra il caricamento del doppio strato e il tipico segnale relativo alla nucleazione tridimensionale.

Ciò significa che la sovratensione applicata non è sufficiente ad attivare il trasferimento di carica e quindi la scarica della specie Cu(II) con la conseguente formazione di cluster di atomi ridotti. I transienti *it* sono mostrati in Fig. 3.11. Passando poi alle coordinate ridotte adimensionali I^2/I_m^2 vs t/t_m si ottengono gli andamenti mostrati in Fig. 3.12.

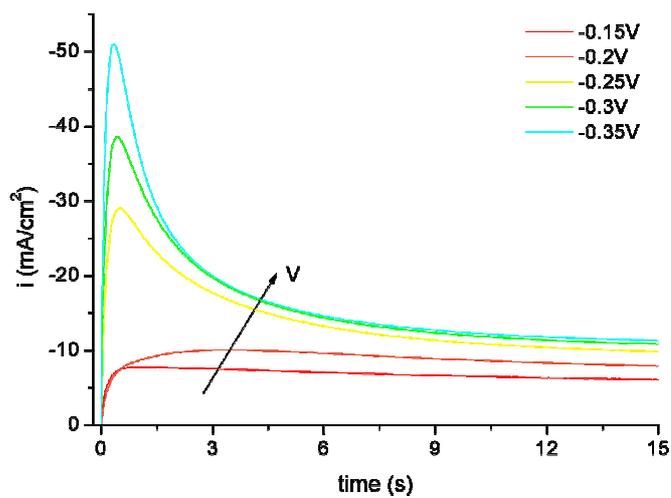
Nei tre casi, come appare evidente nella Fig. 3.11, le curve cronoamperometriche registrate ai potenziali elettrodi di -0.15 e -0.2 V vs SCE non mostrano una tendenza consistente e descrivibile con il modello S-H; nel caso della soluzione Cu2 anche le curve ottenute da altri valori di potenziale catodico hanno un trend anomalo. Tuttavia si può constatare che a potenziali più negativi il sistema presenta una transizione verso un comportamento dapprima istantaneo e successivamente progressivo, come si poteva facilmente prevedere considerando che la scarica della specie Cu(II) è caratterizzata da basse correnti di scambio.



(a)

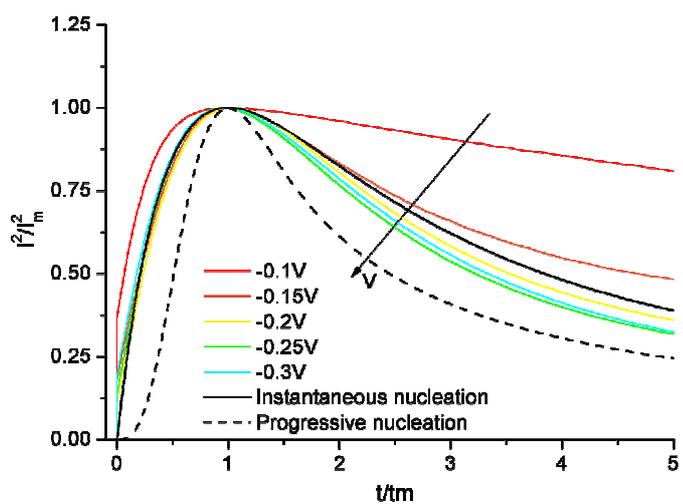


(b)

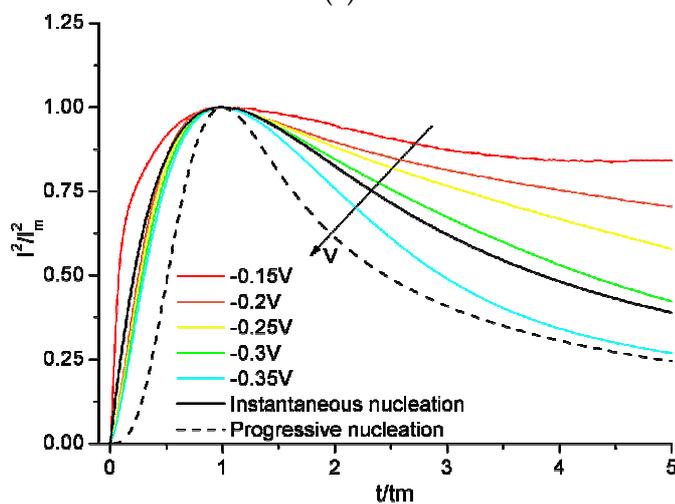


(c)

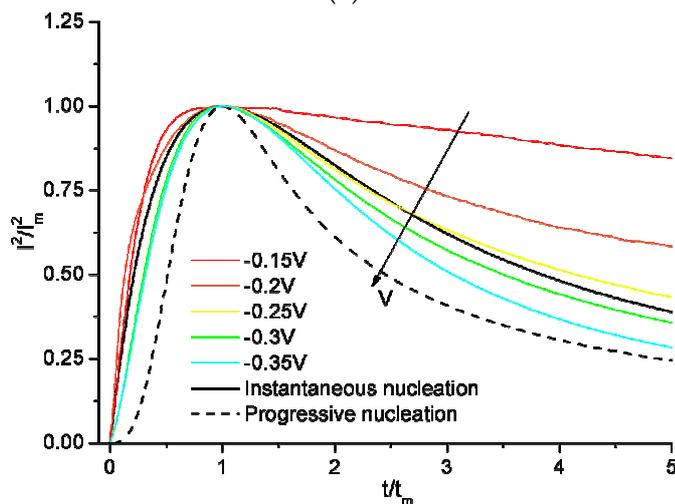
Fig. 3.11. Transienti cronoamperometrici relativi alle soluzioni di rame (a) Cu1, (b) Cu2 e (c) Cu3



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. 12. Transienti cronoamperometrici rappresentati in coordinate ridotte per le tre soluzioni (a) Cu1, (b) Cu2 e (c) Cu3

L'evoluzione risulta opposta rispetto a quanto osservato per il sistema Platino, nel quale, all'aumentare del potenziale catodico, in valore assoluto, corrisponde una transizione verso un comportamento istantaneo, anziché progressivo.

Anche per questa specie dove possibile sono stati calcolati i valori dei coefficienti di diffusione, per le tre soluzioni, relativi alla condizione di nucleazione istantanea come illustrato in Tab. 3.5.

V vs SCE	D_0 (ist)		
	Cu1	Cu2	Cu3
-0.1	-	-	-
-0.15	$1.38 \cdot 10^{-5}$	-	-
-0.2	$1.22 \cdot 10^{-5}$	-	-
-0.25	$1.7 \cdot 10^{-5}$	-	$7.3 \cdot 10^{-6}$
-0.3	$1.76 \cdot 10^{-5}$	$4.21 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
-0.35	-	$5.7 \cdot 10^{-6}$	$1.02 \cdot 10^{-5}$

Tab. 3.5. Valori del coefficiente di diffusione della specie Cu(II) al variare del potenziale elettrodico applicato

Sono stati calcolati soltanto i coefficienti relativi alla nucleazione istantanea, essendo questo modello il più vicino al comportamento reale dimostrato dagli elettroliti in esame. Infatti dalle curve in Fig. 3.12 non emerge per nessuna soluzione e per nessun valore del potenziale catodico una nucleazione descrivibile come progressiva.

I potenziali ai quali corrispondono curve posizionate al di fuori dell'intervallo delimitato dalle due curve teoriche non sono stati presi in considerazione, in quanto il calcolo del valore di D_0 non risulterebbe veritiero, ma richiederebbe un'approssimazione eccessiva.

L'elaborazione dei dati conferma la differenza di conducibilità delle tre soluzioni e la scala delle efficienze di trasporto di massa già osservata dai grafici; la soluzione Cu1 risulta maggiormente conduttiva in quanto presenta i più alti valori del coefficiente di diffusione della specie Cu(II) per i vari potenziali elettrodici analizzati, mentre la Cu2 mostra i valori inferiori di D_0 .

In conclusione quindi, a seguito dell'indagine elettrochimica eseguita sulle tre possibili soluzioni da utilizzare per la produzione delle nanopolveri la più promettente risulta la soluzione Cu3, in quanto rappresenta il miglior compromesso tra conducibilità ed efficienza

del trasporto di massa da un lato, e ridotta aggressività ambientale dall'altro, con conseguente minor rischio di ridissoluzione delle particelle prodotte.

3.4. Studio del sistema rame-ferro

A seguito dello studio dei metalli puri, quali platino e rame, l'attenzione è stata rivolta allo studio elettrochimica dei sistemi multicomponente, in particolare i sistemi binari, allo scopo di caratterizzarne il comportamento elettrochimico e la cinetica di elettrodeposizione di leghe binarie, in particolare i sistemi Cu-Fe e Cu-Ni. Gli elettroliti utilizzati per lo studio della riduzione della lega CuFe sono stati ottenuti attraverso il mescolamento in diverse proporzioni di due soluzioni rispettivamente a base Fe e a base Cu [10-11]. Le composizioni dei bagni di partenza sono riportate di seguito in Tab. 3.7:

Base Fe		Base Cu	
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.1 mol l ⁻¹	CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.1 mol l ⁻¹
H ₃ BO ₃	0.1 mol l ⁻¹	H ₃ BO ₃	0.1 mol l ⁻¹
K ₂ SO ₄	0.1 mol l ⁻¹	K ₂ SO ₄	0.1 mol l ⁻¹
a. L-ascorbico	0.005 mol l ⁻¹		
pH = 2.5÷3 (regolato con H ₂ SO ₄)			
T = T _{amb}			

Tab. 3.7. *Composizione chimica dei bagni di elettrodeposizione da cui poi verranno preparati gli elettroliti con diverso rapporto di concentrazione Cu/Fe*

Sono stati realizzati cinque bagni di elettrodeposizione miscelando le due soluzioni di partenza in modo da ottenere i seguenti rapporti di concentrazione delle specie Fe e Cu:

1. Cu
2. Cu:Fe=2:1
3. Cu:Fe=1:1
4. Cu:Fe=1:2
5. Fe

3.4.1. Voltammetrie cicliche

Sono state poi eseguite voltammetrie cicliche a temperatura ambiente, con velocità di scansione di 50 mV s^{-1} , utilizzando un elettrodo di lega Ti6-4 come WE, un microelettrodo di platino come CE e un elettrodo al calomelano per riferimento.

I voltammogrammi ottenuti sono riportati in Fig. 3.13.

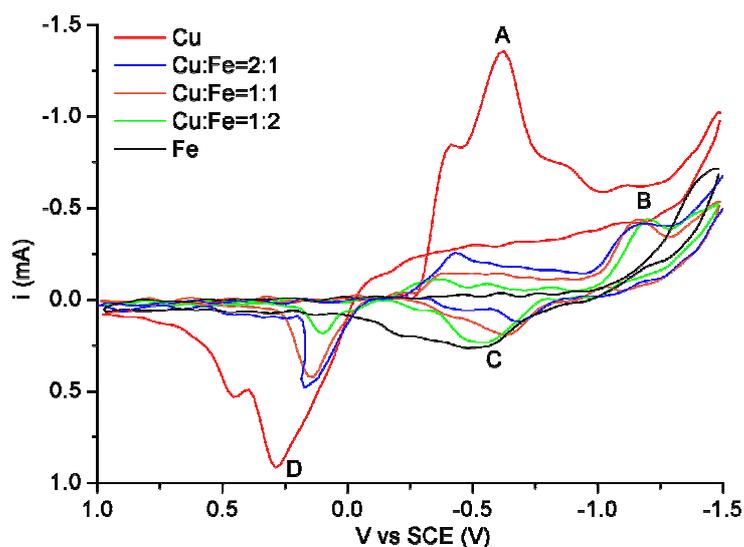


Fig. 3.13. Voltammetrie cicliche eseguite su cinque soluzioni elettrolitiche di rame e ferro con diverso rapporto di concentrazione

Dal grafico si può osservare l'evoluzione della reazione di scarica delle due specie ioniche presenti, Fe(II) e Cu(II) al variare della composizione chimica del bagno elettrolitico.

La curva relativa alla soluzione di solo Cu presenta il picco caratteristico della riduzione $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$, il picco A, localizzato a -0.6 V vs SCE , che negli altri voltammogrammi appare perdere gradatamente in intensità e traslare verso potenziali catodici meno negativi all'aumentare del contenuto di ferro nella soluzione sottoposta a scansione.

Tale traslazione, osservata da -0.6 a -0.34 V vs SCE , nella soluzione con rapporto $\text{Cu/Fe}=1/2$, è legata al fatto che la riduzione del metallo più nobile può avvenire a potenziali minori in valore assoluto se è concomitante alla deposizione di un altro metallo meno nobile, col quale va a formare una lega binaria [12]. Analogo discorso vale per le specie Fe(II), che presenta un elevato grado di irreversibilità, caratterizzato da una caduta catodica per la soluzione di solo ferro posizionata a -1.2 V vs SCE , che viene successivamente sostituita da un picco di scarica presente soltanto nelle soluzioni bi-componente, indicato con B. Sempre nel ramo catodico è

presente un ulteriore segnale di un processo redox tipico della soluzione di solo Fe(II), che cala di intensità all'aumentare del contenuto di rame nell'elettrolita (picco C) e che presenta una corrente globale positiva, indicando quindi una reazione anodica, la probabile ossidazione della specie ferro ridotta. Lungo il ramo anodico, a potenziale positivo, invece è il segnale dell'ossidazione del solo rame, il picco D, a emergere con elevata intensità per poi diminuire progressivamente nelle altre scansioni, subendo anch'esso una traslazione, questa volta verso potenziali inferiori. Ne consegue che all'aumentare del contenuto di ferro la conducibilità della soluzione tende ad crescere, in quanto i picchi risultano traslati verso lo zero, fenomeno che interessa entrambi i rami dei voltammogrammi; ciò significa che l'attivazione dei processi redox richiedono minori sovratensioni e quindi minor dispendio energetico. Occorre poi considerare che in tutte le curve relative all'analisi effettuata i picchi relativi alle scariche di Fe(II) e Cu(II) appaiono separati, indice di una notevole difficoltà di deposizione della lega di interesse; le due specie sembra che si depositino individualmente, dando origine di conseguenza a un deposito multifasico e non a una lega. Tuttavia emerge da questi test la necessità di indagare la natura del picco B, che appare soltanto nelle scansioni eseguite su soluzioni bi-componente. La difficoltà nell'ottenimento della lega era già stata comunque prevista in base all'osservazione del diagramma di stato del sistema Cu-Fe, in Fig. 3.14 [13], secondo il quale i due elementi non sono miscibili allo stato solido e non possono formare spontaneamente una lega stabile a temperatura ambiente. Infatti il diagramma di stato emerge la formazione di due fasi separate di rame e ferro.

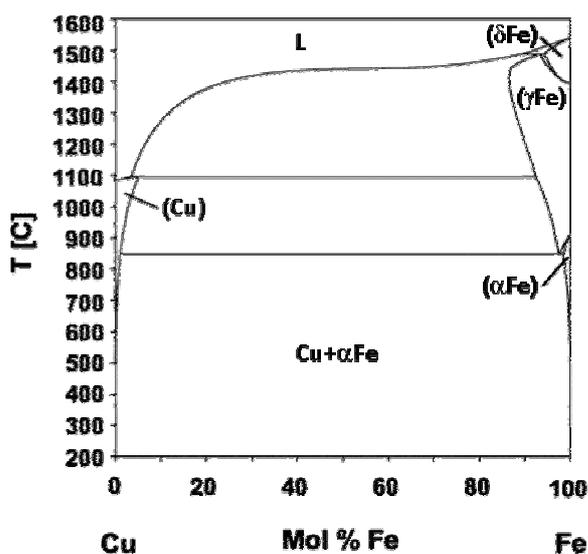


Fig. 3.14. Diagramma di fase relativo al sistema binario CuFe

Inoltre i due elementi hanno potenziali di riduzione molto diversi, secondo la scala dei potenziali standard, e questo rende molto più difficile la scarica contemporanea delle due specie, a meno di non complessarne una per favorire la riduzione della specie meno nobile, in questo caso Fe(II), modificando i potenziali di attivazione dei processi ossido-riduttivi. I valori dei potenziali standard risultano infatti:

1. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} \quad E^0 = 0.34\text{V}$
2. $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe} \quad E^0 = -0.44\text{V}$

La formazione di una lega di composizione chimica controllata, tramite la composizione dell'elettrolita, è pertanto un fenomeno estremamente complesso, che richiede innanzi tutto che le due specie in esame abbiano potenziali di riduzione prossimi uno all'altro, circostanza che non si verifica senza l'utilizzo di un opportuno agente complessante.

Poiché la soluzione base Fe contiene acido L-ascorbico, impiegato come stabilizzante per limitare l'ossidazione di Fe(II) a Fe(III), ed essendo tale componente per natura un agente complessante che può rendere più difficoltosa la riduzione del ferro, sono state eseguite delle voltammetrie cicliche per studiare il comportamento della specie Fe(II) in presenza dell'additivo organico, come evidenziato in Fig. 3.15.

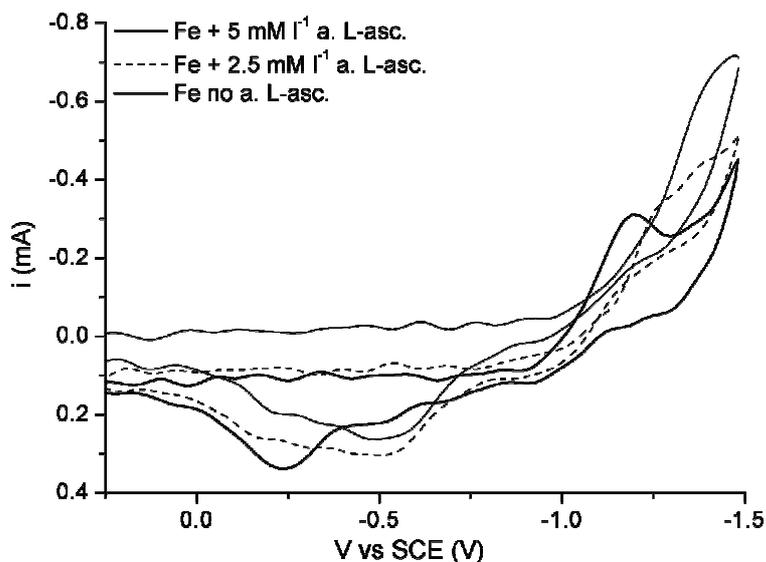


Fig. 3.15. Voltammetrie cicliche eseguite su bagni a base ferro con diversa concentrazione di acido L-ascorbico

Si osserva che l'acido L-ascorbico provoca la traslazione del picco di riduzione della specie Fe(II) verso potenziali più negativi partendo da -1.2 V vs SCE all'aumentare del contenuto di stabilizzante; ciò indica l'azione complessante che questa sostanza esercita su una specie che già fatica a depositarsi in concomitanza con il rame a causa del più basso grado di nobiltà e della elevata sovratensione che richiede il processo per attivarsi.

Il voltammogramma relativo alla soluzione di solo Fe presenta inoltre un andamento caratterizzato da una minore irreversibilità del sistema, come invece appare evidente aggiungendo al bagno soltanto 0.0025 mol l⁻¹ di stabilizzante.

Di conseguenza appare necessario tener conto di questo fenomeno nell'ambito dello studio dell'elettrodeposizione della lega, considerando il fatto che eliminare del tutto l'additivo organico accelera notevolmente la tendenza all'ossidazione della specie Fe(II), rendendo la soluzione, esposta all'aria, ulteriormente instabile.

Sono state realizzate voltammetrie cicliche anche variando la temperatura del bagno per studiare l'influenza di questo parametro sulla cinetica di deposizione delle due specie oggetto di studio, e individuare se possibile le condizioni ottimali per favorire la deposizione della specie meno nobile.

I valori testati di temperatura per gli elettroliti sono 20°, 35°, 50° e 65°C. Gli esiti delle prove sono rappresentati in Fig. 3.16 ottenuti miscelando le due soluzioni base per ottenere un rapporto di concentrazione Cu:Fe=1:2.

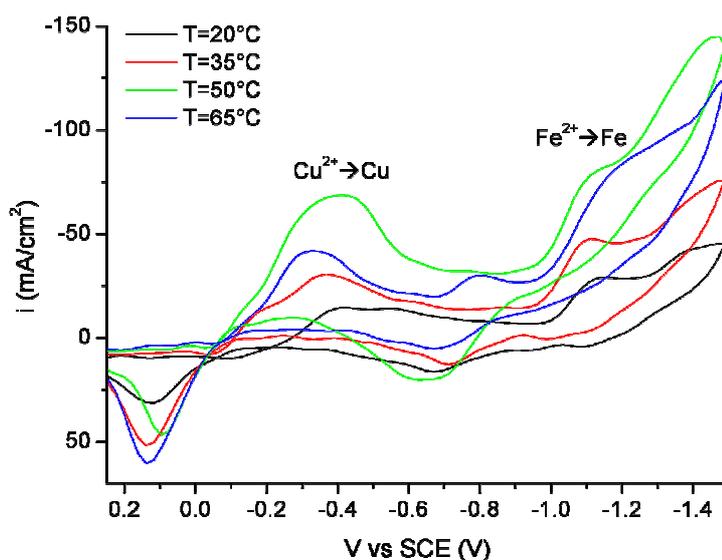


Fig. 16. Voltammetrie cicliche realizzate su una soluzione con rapporto di concentrazione Cu:Fe=1:2 a diverse temperature del bagno

Generalmente all'aumentare della temperatura del bagno di deposizione il potenziale di scarica delle specie presenti diminuisce [10]; infatti la dimensione media della grana del deposito aumenta con la temperatura e induce una diminuzione nel valore del potenziale di deposizione. Inoltre l'incremento di T accresce la velocità di diffusione e la mobilità ionica, e di conseguenza la conducibilità del bagno elettrolitico [14].

Si può osservare che effettivamente il picco catodico relativo alla scarica della specie caratterizzata dal maggior grado di nobiltà, Cu(II), si sposta progressivamente verso potenziali meno catodici all'aumentare della temperatura, passando da -0.4 a -0.3 V vs SCE.

Ciò significa che il controllo della composizione chimica della lega FeCu depositata risulta ulteriormente più difficoltosa, a causa dell'interazione delle specie Cu(II) e Fe(II). Lo "shift" catodico osservato per il rame favorisce la deposizione del metallo più nobile.

E' stata inoltre osservata alla temperatura più alta tra quelle testate una precipitazione spontanea di rame, che ha causato una colorazione rosata dell'elettrolita già in fase di preparazione della prova, ottenuta semplicemente portando la soluzione in temperatura. Il fenomeno non è stato osservato utilizzando un bagno con la medesima composizione ma privo di acido L-ascorbico, additivo che è stato eliminato allo scopo di verificarne l'influenza sulla cinetica di riduzione di Cu(II).

E' stato così provato che la sostanza organica utilizzata come stabilizzante per impedire l'ossidazione di Fe(II) agisce come complessante anche per gli ioni Cu^{2+} , modificandone il potenziale di scarica e portandolo a valori prossimi a quelli che si ottengono in circuito aperto. Questo fenomeno contribuisce a rendere ancora più complesso il controllo della composizione di lega, in quanto l'acido L-ascorbico non si limita a complessare la specie Fe(II), ma agisce anche su rame presente in soluzione.

L'effetto dell'additivo comunque risulta essere maggiormente evidente alle alte temperature, ed è stato osservato a temperatura ambiente soltanto per concentrazioni di acido L-ascorbico superiori a 0.01 mol l^{-1} .

L'osservazione consente di concludere che l'additivo agisce preferibilmente sugli ioni Fe^{2+} e solo dopo aver complessato tale specie svolge un'azione riducente nei confronti di Cu^{2+} .

Infatti con un contenuto di acido pari a 0.005 mol l^{-1} , la precipitazione spontanea di rame metallico è osservabile solo a temperature superiori ai valori ambientali.

Tuttavia non bisogna dimenticare che lo stabilizzante organico utilizzato tende ad aumentare il potenziale di scarica del ferro, e pertanto in queste condizioni i potenziali di riduzione si

allontanano anziché avvicinarsi, come invece sarebbe necessario per ottenere una co-deposizione dei due metalli.

3.4.2. *Elettrodeposizione su lamina*

Per verificare l'effettiva formazione di una lega binaria costituita da rame e ferro, durante gli impulsi elettrochimici, in sede di produzione delle nanoparticelle tramite sonicazione, sono state eseguite prove di elettrodeposizione su substrato di lega Ti6-4.

Le lamine, utilizzate come WE, sono state sottoposte preventivamente a un trattamento di attivazione della superficie tramite immersione in una soluzione di H₂O e HF(5%).

Sono poi state lavate con acqua deionizzata e lasciate asciugare per 2 ore all'interno di un essiccatore contenente gel di silice. Si sono realizzati quattro bagni di elettrodeposizione miscelando le due soluzioni di partenza a base ferro e a base rame, in modo da ottenere i seguenti rapporti di concentrazione delle due specie Fe e Cu:

- Cu:Fe = 1 → Campione EL01
- Cu:Fe = 1:2 → Campione EL02
- Cu:Fe = 1:4 → Campione EL03
- Cu:Fe = 1:8 → Campione EL04

L'elettrodeposizione della lega FeCu è stata realizzata utilizzando una densità di corrente $i = -2 \text{ mA cm}^{-2}$ e una durata complessiva del processo di 15 minuti.

I campioni così ottenuti sono stati in seguito sottoposti a caratterizzazione tramite diffrazione di raggi X (XRD), per valutare struttura e composizione dei depositi prodotti, ed spettroscopia a dispersione di energia (X-EDS/EDAX) per determinarne la composizione chimica e misurare il rapporto di concentrazione tra Fe e Cu.

All'analisi X-EDS si è accompagnata necessariamente un'osservazione al microscopio elettronico a scansione (SEM), eseguita con elettroni retrodiffusi, BSE, per individuare le zone su cui effettuare l'analisi elementare e studiare la morfologia dello strato depositato sulla laminetta esaminata.

Primo scopo di tale caratterizzazione è stato di verificare l'effettiva formazione di una lega FeCu anziché di due fasi separate a base di Fe e di Cu, e di determinare se la composizione chimica del bagno veniva rispettata all'interno del deposito.

Ci si aspettava che si formassero due fasi separate Fe e Cu, in quanto, come già osservato in Fig. 3.14, le due specie sono immiscibili allo stato solido secondo quanto riportato nel diagramma di equilibrio; inoltre avendo i due elementi potenziali standard di scarica molto diversi si è supposto che avvenisse una deposizione preferenziale di Cu rispetto a Fe.

Non si è riscontrata la presenza di un deposito omogeneo e monofasico costituito da lega CuFe; è stata invece rilevata una struttura principalmente bifasica formata da una matrice di rame arricchito di ferro, assimilabile a una lega CuFe con contenuto di Fe variabile tra 2 e 3%, e da cristalli di rame pressoché puro ($\text{Cu} > 99\%$) con morfologia aciculare e ramificata.

Soltanto la lamina sottoposta a elettrodeposizione a partire da una soluzione molto ricca di ferro ($\text{Cu:Fe} = 1:8$), presenta piccole quantità di una terza fase contenente circa 10% di Fe.

L'esito della caratterizzazione chimica X-EDS è riportato in Tab. 3.8 e gli spettri in Fig. 3.17:

Campione	Cu:Fe	ZONA	%Cu	%Fe
EL02	1:2	bianca	99.67	0.33
		grigia	97.66	2.34
EL03	1:4	bianca	99.54	0.46
		grigia	97.79	2.21
			97.14	2.86
EL04	1:8	bianca	99.35	0.65
		grigia	97.32	2.68
			97.95	2.05
		grigia scura	89.90	10.10

Tab. 3.8. Esiti dell'analisi X-EDS eseguita su laminette di lega Ti6-4 sottoposte a elettrodeposizione della lega CuFe in diversi rapporti di concentrazione delle specie Cu e Fe

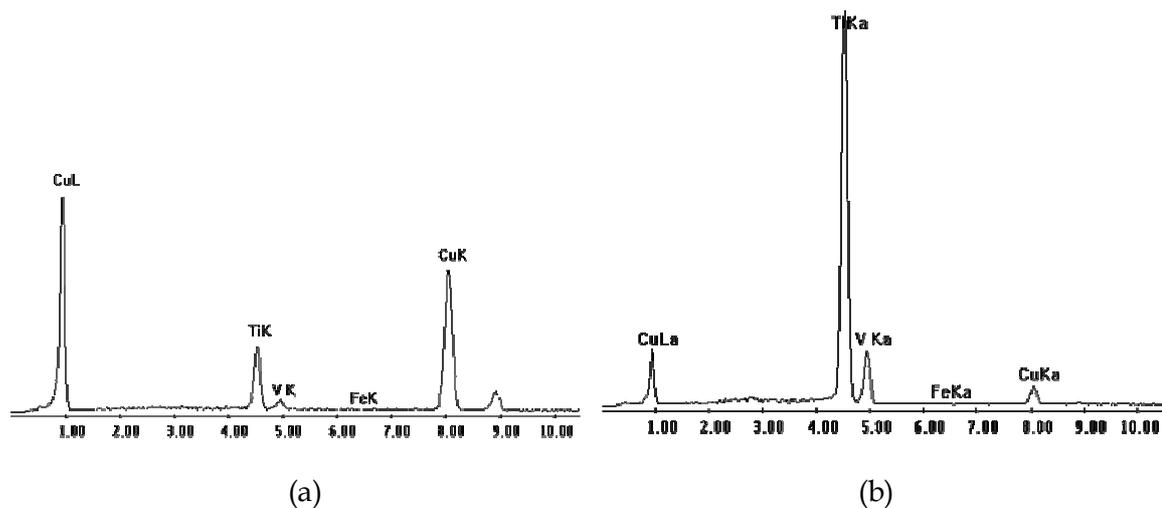


Fig. 3.17. Spettri X-EDS relativi alle fasi, presenti sui campioni analizzati. (a) zona bianca, (b) zona grigia

Le immagini SEM di Fig. 3.18, mostrano come siano presenti sulla superficie della lamina analizzata cristalli chiari di rame di forma ramificata e cristalli di forma tondeggiante.

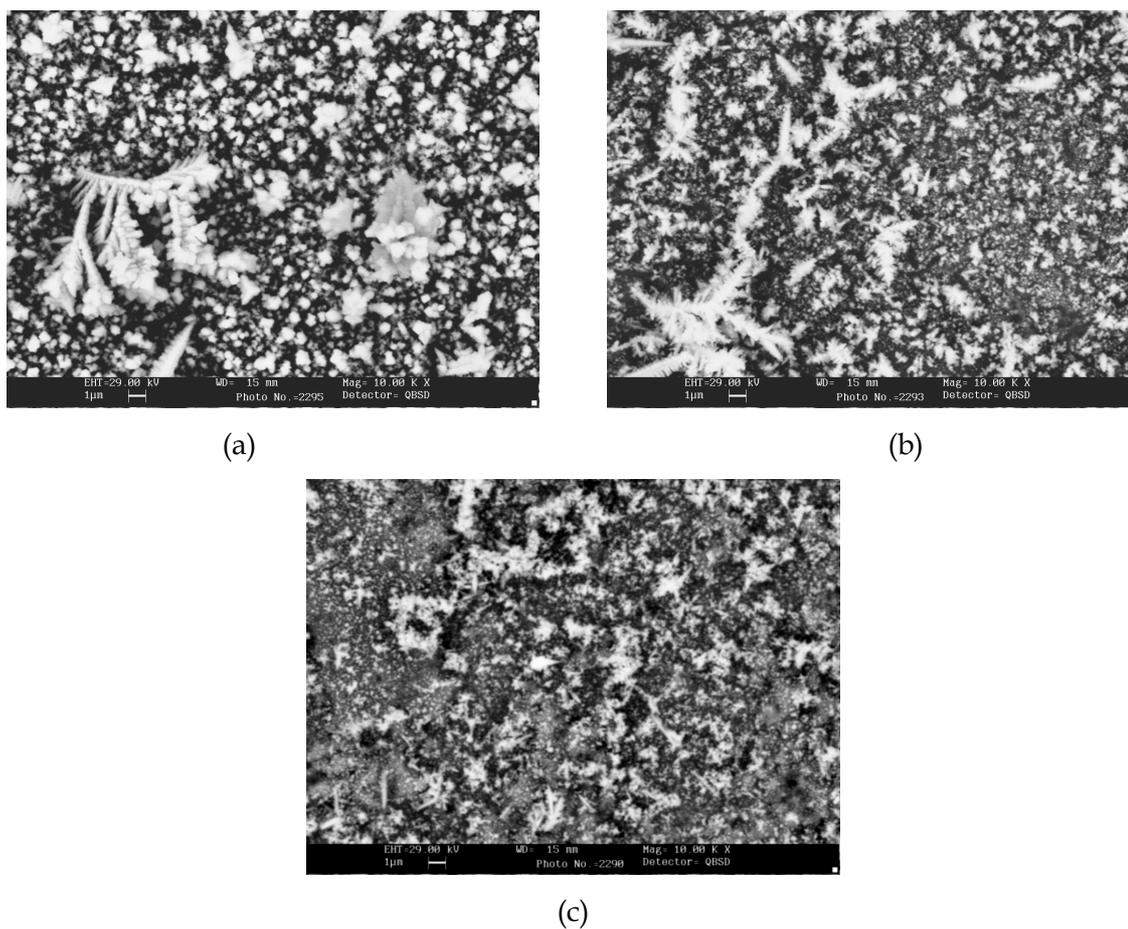


Fig. 18. Immagini BSE relative ai campioni (a) EL02, (b) EL03, (c) EL04. Ingrandimento: 10000X

I risultati ottenuti dall'analisi elementare sono stati successivamente confermati dalla caratterizzazione strutturale XRD, che si può osservare in Fig. 3.19:

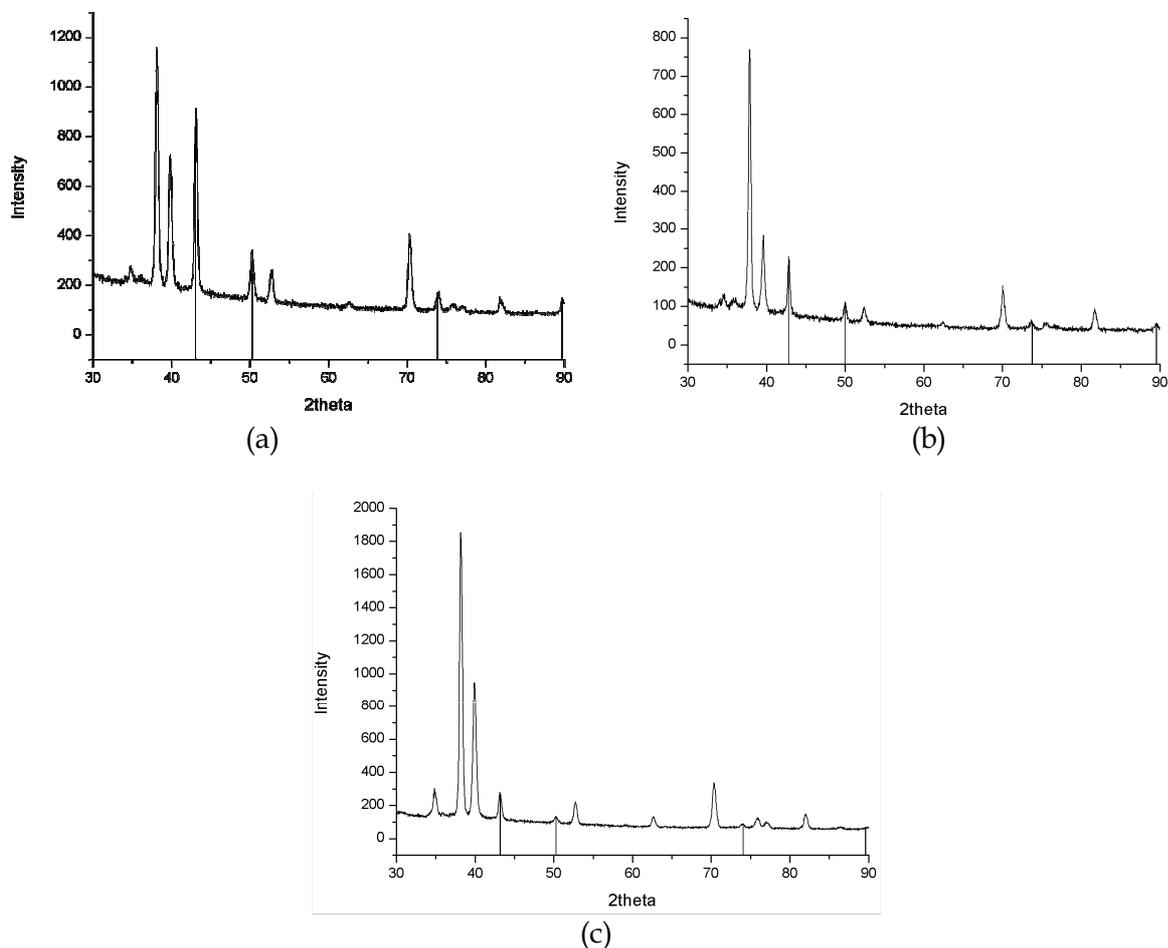


Fig. 3.19. Spettri XRD relativi alle lamine sottoposte a elettrodeposizione della lega CuFe. Campioni (a) EL02, (b) EL03 e (c) EL04

Secondo tale caratterizzazione non è stato possibile osservare alcun segnale emesso da una fase contenente ferro, né tanto meno da ferro puro, mentre sono risultati evidenti picchi attribuibili all'elemento rame e alla lega Ti6-4 di cui sono costituite le lamine.

Come si può osservare in Fig. 3.19, il segnale del rame è ben visibile, mentre non vi è traccia di picchi relativi ad alcun composto contenente Fe.

Tutti gli altri picchi rilevati negli spettri sono attribuibili alla lega Ti6-4 di cui è costituito il substrato.

Le barre verticali presenti sui grafici XRD rappresentano la posizione dei picchi caratteristici della fase Cu, ottenuti dal database JCPDS, scheda numero #85-1326, per la quale i picchi del rame sono localizzati come segue:

- Intensità 99.9% → $2\theta = 43.35$
- Intensità 42.7% → $2\theta = 50.49$
- Intensità 17.1% → $2\theta = 74.20$
- Intensità 15.6% → $2\theta = 90.03$

Si può inoltre osservare che all'aumentare del contenuto di ferro nel bagno di elettrodeposizione, l'intensità dei picchi relativi al Cu diminuisce gradualmente, segno di una deposizione che diventa progressivamente difficoltosa; tuttavia l'aumento del contenuto di Fe non favorisce la deposizione di tale elemento al catodo; infatti solo nel campione EL04, con rapporto Cu:Fe=1:8, il ferro è presente, ma solo in quantità molto limitata e non risulta visibile nel corrispondente spettro XRD.

Occorre tener presente che, mentre l'analisi X-EDS è locale, e quindi viene effettuata su un punto preciso del campione e caratterizza un'area circoscritta di diametro circa pari a $1\mu\text{m}$, la caratterizzazione XRD coinvolge tutto il campione e dà un risultato medio della struttura e composizione dell'intero deposito sottoposto ad analisi.

In conclusione pertanto con le quattro soluzioni utilizzate non è stato possibile realizzare la lega CuFe per elettrodeposizione; si osserva invece una deposizione preferenziale di rame sulla superficie catodica e la quasi totale assenza di fase Fe.

Si è tentato quindi di elettrodeporre la lega CuFe variando le specie costituenti il bagno, in particolare sostituendo CuSO_4 con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, secondo quanto scritto in letteratura [15-16]. È stato realizzato un bagno a base di Fe e Cu con la composizione riportata in Tab. 3.9:

Componente	Concentrazione
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.08 mol l^{-1}
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.144 mol l^{-1}
H_3BO_3	0.1 mol l^{-1}
MgSO_4	0.1 mol l^{-1}

Tab. 3.9. Composizione del bagno di elettrodeposizione secondo i riferimenti [15] e [16]

Allo scopo di valutare l'influenza dell'elettrolita supporto e del tampone di pH sull'elettrodeposizione della lega, e di evitare eventuali effetti inibitori sulla scarica dei

cationi metallici da parte di queste sostanze, è stata preparata anche una soluzione contenente soltanto i sali dei metalli da depositare.

Sono quindi state realizzate due ulteriori prove di elettrodeposizione sempre su lamine di lega Ti6-4, utilizzando una densità di corrente pari a 10 mA cm⁻² e una durata complessiva di 10 minuti, come riscontrato in letteratura [15-16].

I depositi ottenuti in queste condizioni sono stati anch'essi caratterizzati chimicamente mediante analisi X-EDS, le quali non hanno rivelato sostanziali differenze tra il deposito prodotto dal bagno esente da MgSO₄ e H₃BO₃, e quello invece realizzato dal bagno contenente tali additivi.

I risultati sono riportati di seguito in Tab. 3.10 e gli spettri in Fig. 3.20.

Campione	Cu:Fe	Bagno	%Cu	%Fe
EL05	1:2	no	97.84	2.16
		MgSO ₄ H ₃ BO ₃	96.95	3.05
EL06	1:2	con	97.42	2.58
		MgSO ₄ H ₃ BO ₃	97.65	2.35

Tab. 3.10. Esiti dell'analisi X-EDS eseguite su lamine sottoposte a elettrodeposizione della lega CuFe da elettroliti secondo i riferimenti bibliografici [15] e [16]

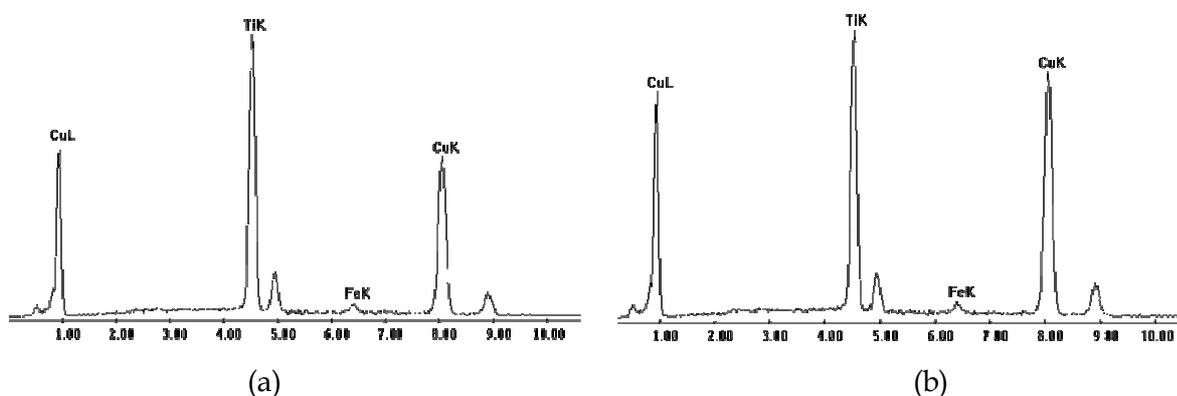


Fig. 3.20. Spettri X-EDS relativi alle prove (a) EL05 e (b) EL06

Dai dati si può osservare che a partire da un bagno contenete nitrato anziché solfato di rame scompare la struttura bifasica costituita da zone chiare di rame pressoché puro e zone scure formate essenzialmente da rame contenente 2÷3% di ferro; le strutture di entrambi i depositi sono caratterizzate dalla presenza di quella che nei campioni EL01, EL02 e EL03 era definita come “zona grigia”.

Il contenuto di ferro nei depositi tuttavia si assesta soltanto tra 2 e 4% circa. Unico aspetto positivo è la formazione di un'unica fase, anziché di due fasi cristalline separate e caratterizzate da diversa composizione chimica.

In conclusione di questo aspetto dello studio elettrochimico del sistema CuFe, anche con il bagno elettrolitico modificato non è stato possibile elettrodeporre una lega CuFe di composizione voluta, ma soltanto una fase molto ricca in rame e contenente un molto limitato quantitativo di ferro.

Un ulteriore sviluppo di questa indagine ha portato all'impiego di un WE di lega di alluminio, allo scopo di modificare le sovratensioni di attivazione della scarica di rame e ferro e avvicinare così i potenziali di riduzione delle due specie in esame, per rendere possibile l'elettrodeposizione di ferro limitando quella del rame, e rendendo i due processi concomitanti [15-16].

Ciò è stato realizzato mettendo a punto altre due soluzioni elettrolitiche, una a base di solfati e una contenente solfato di Fe(II) e nitrato di Cu(II). E' stata usata come substrato la lega Al-Mg 5754, contenente circa il 3% di magnesio; le lamine sono state lucidate e sottoposte ad attacco acido con una soluzione Bonder Gardacid Al 10 per 1 minuto allo scopo di attivare la superficie catodica e promuovere quindi l'adesione dello strato elettrodepositato. E' stato realizzato per entrambe le soluzioni un rapporto Cu:Fe=1:4; le composizioni sono riportate di seguito in Tab. 3.11:

Soluzione 1 (Prova EL07)		Soluzione 2 (Prova EL08)	
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.04 mol l ⁻¹	Cu(NO ₃) ₂ · 3H ₂ O	0.04 mol l ⁻¹
FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.16 mol l ⁻¹	FeSO ₄ · 7H ₂ O	0.16 mol l ⁻¹
H ₃ BO ₃	0.1 mol l ⁻¹	H ₃ BO ₃	0.1 mol l ⁻¹
MgSO ₄	0.1 mol l ⁻¹	MgSO ₄	0.1 mol l ⁻¹

Tab. 3.11. *Composizione dei bagni elettrolitici utilizzati per elettrodeporre la lega CuFe su substrato di lega di alluminio.*

L'elettrodeposizione della lega CuFe è stata realizzata sottoponendo le lamine di lega di alluminio a una corrente di densità -5 mA cm^{-2} per 15 min; il valore del pH è stato regolato per entrambe le soluzioni a 2.5 con acido solforico .

I risultati della caratterizzazione chimica eseguita con la sonda EDS sulle lamine ha rivelato risultati analoghi a quelli precedentemente ottenuti nelle prove EL05 e EL06 per quanto riguarda il deposito sulla lamina EL07, anche se il rapporto tra i due costituenti era di 1:4 anziché 1:2.

Invece la prova EL08 presenta un film costituito da circa 8% di ferro e 90% di rame, come riportano i risultati di seguito in Tab. 3.12 e Fig. 3.21:

Campione	Cu:Fe	%Cu	%Fe
EL08	1:4	92.48	7.52
		91.04	8.96

Tab. 3.12. Risultati dell'analisi elementare su deposito ottenuto dalla prova EL08

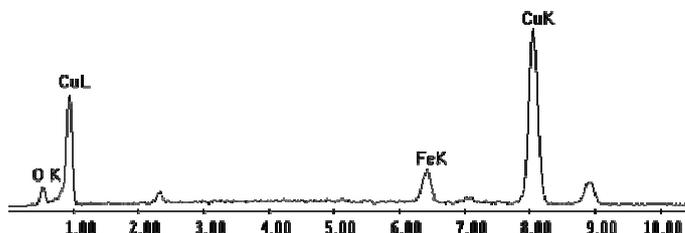


Fig. 3.21. Spettro X-EDS relativo al deposito della prova EL08

Dai dati sperimentali emerge che effettivamente un substrato in Alluminio o sua lega consente di ottenere un deposito con un maggior contenuto di ferro rispetto alle altre condizioni in cui si è tentato di realizzare la lega. Tuttavia il deposito ottenibile è molto poco aderente al substrato e si stacca facilmente anche per semplice immersione in acqua, una volta estratto dalla soluzione elettrolitica; inoltre il contenuto di ferro nel film è notevolmente inferiore rispetto a quanto realizzato nel bagno di deposizione, che nel caso della prova EL08 conteneva ferro in quantità 4 volte superiore rispetto al rame presente.

Nel complesso la lega CuFe si è dimostrata molto complessa da produrre per via elettrochimica, come invece richiede l'impiego della tecnica sonoelettrochimica atta alla

produzione di nanoparticelle; il sistema CuFe non consente di effettuare un controllo rigoroso o perlomeno soddisfacente sulla composizione chimica del materiale prodotto per elettrolisi e di conseguenza rende pressoché impossibile la realizzazione di una produzione controllata di nanopolveri caratterizzate da analisi elementare voluta.

Per questo motivo la produzione di nanoparticelle per via sonoelettrochimica non è stata realizzata e il sistema CuFe è stato accantonato in favore di sistemi multicomponente di più facile gestione.

3.5. Studio del sistema rame-nichel

A seguito dell'indagine elettrochimica sulla lega CuFe è stata studiata la co-deposizione di rame e nichel, allo scopo di controllare la composizione di questo tipo di lega, variando parametri di processo quali densità di corrente, temperatura, composizione del bagno. È stato utilizzato un additivo organico, il citrato di sodio, per complessare il rame e uniformare i potenziali di scarica delle specie Cu(II) e Ni(II), e risolvere così i problemi già precedentemente incontrati con il sistema CuFe [17].

Secondo il diagramma di equilibrio, riportato in Fig. 3.22, rame e nichel presentano un intervallo di miscibilità allo stato solido molto ampio e pertanto ci si aspetta che sia possibile elettrodeporre la lega e controllarne la composizione, evitando la formazione di due fasi separate, come invece è accaduta durante i tentativi effettuati per produrre elettrochimicamente una lega CuFe.

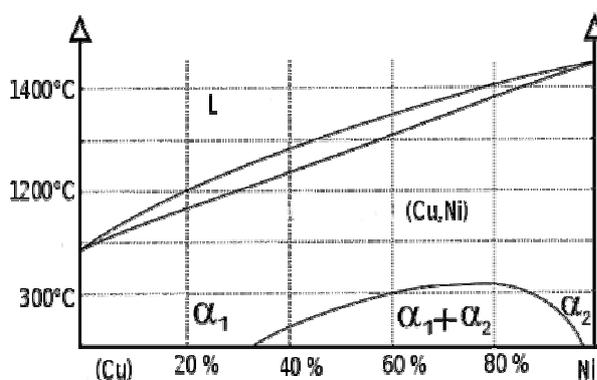


Fig. 3.22. Diagramma di equilibrio relativo al sistema CuNi

La miscibilità tra i due elementi appare realizzabile in tutte le proporzioni, dando luogo a una soluzione solida di tipo sostituzionale, e ciò rende il sistema in esame molto interessante, in quanto consentirà di produrre nanoparticelle di lega CuNi di varie composizioni, al fine di ottenere strutture e caratteristiche chimico-fisiche diversificate.

Dal punto di vista elettrochimico, tuttavia, le due specie hanno potenziali di scarica (vs SHE) molto diversi a distanza circa 0.6V:

1. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^0 = 0.34\text{V}$
2. $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$ $E^0 = -0.25\text{V}$

Ciò comporta una difficoltà di controllo della composizione di lega a meno che non si impieghino degli agenti complessanti organici per diminuire il gap tra i due potenziali di scarica, e rendere così possibile la co-deposizione dei due metalli, impedendo alla specie Cu(II), caratterizzata da un maggior grado di nobiltà rispetto a Ni(II), di depositarsi preferenzialmente.

Una maggiore polarizzazione di attivazione si può ottenere attraverso la riduzione di specie complessate cationiche sulla superficie dei cristalli in fase di accrescimento: infatti, le molecole complessate vengono adsorbite momentaneamente sulla superficie dei cristalli, prima che diffondano verso il bulk. Questo riduce l'area attiva di deposizione disponibile per nuovi siti di nucleazione sulla superficie catodica. Indirettamente il fenomeno aumenta la carica per unità di area, e quindi la polarizzazione di attivazione.

Di conseguenza le specie complessate di citrato contribuiscono all'incremento della sola η_a , sovratensione di attivazione, che consente la formazione di nanocristalli.

A tal scopo il citrato di sodio appare dalla letteratura il complessante più promettente [18], ed è stato pertanto impiegato in questo lavoro nella preparazione delle soluzioni elettrolitiche. Infatti questa sostanza è caratterizzata da bassa tossicità, buona capacità complessante nei confronti di Cu(II), consentendo l'ottenimento di leghe ad alto contenuto di nichel e con elevata efficienza di corrente; inoltre agisce come tampone di pH, mantenendo costante l'acidità dell'elettrolita [19, 20].

La deposizione della lega CuNi da bagni contenenti citrato avviene attraverso due fasi di scarica del complesso Cu(II)Cit ed è un processo controllato dalla diffusione, che porta a un aumento della concentrazione di ioni Ni²⁺ che rimangono liberi.

Il complesso Cu(II)Cit viene trasportato verso la superficie catodica per diffusione da un complesso solubile Cu(I)Cit. Durante il processo di riduzione la de-complessazione libera sulla superficie un eccesso di ioni citrato "liberi", che possono diffondere verso il bulk o venire adsorbiti sulla superficie elettrodica. Gli ioni che vengono adsorbiti impiegano un certo tempo, a causa del loro ingombro sterico, a liberarsi e migrare nuovamente verso il bulk; si forma così un layer di citrato adiacente alle specie Cu scaricatesi. Questo apparentemente inibisce la scarica dei complessi di Cu(II) in certe zone della superficie catodica a causa del loro ingombro sterico, favorendo quindi la scarica degli ioni liberi di Ni e costruendo un layer arricchito in Ni.

La scarica della specie Ni(II) avviene in due fasi, passando attraverso una condizione transitoria intermedia in cui gli ioni di nichel vengono adsorbiti sulla superficie catodica dando origine alla specie Ni(II)_{ads} [19, 21]. Le reazioni di deposizione del nichel sono catalizzate dalla formazione di nuovi siti attivi, costantemente rigenerati sulla superficie del deposito in formazione.

In regime di corrente pulsata lo strato diffusivo è costantemente agitato dalla successione continua di impulsi di corrente, che consentono di ripristinare grazie al trasporto di massa la concentrazione di ioni alla superficie elettrodica impoveritasi dopo la scarica.

In questa condizione la velocità di formazione dei nuclei è maggiore che non in regime di corrente costante viene di conseguenza incrementato il contenuto di nichel nel deposito. Tuttavia l'agitazione della soluzione, condizione che si verifica durante la sonicazione, incrementando il trasporto di massa tende a favorire la riduzione del rame e ad aumentarne il contenuto in lega [19]. Tutto ciò rende lo strato diffusivo omogeneo lungo la superficie elettrodica e non suddiviso in zone dove si abbia la deposizione preferenziale di Ni in seguito all'adsorbimento degli ioni citrato. Secondo quanto riportato in letteratura [22, 23], l'elettrodeposizione della lega CuNi da bagni contenenti citrato coinvolge le seguenti reazioni:

1. $\text{Cu}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{CuCit}^-$
2. $\text{Ni}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \rightleftharpoons \text{NiCit}^-$
3. $\text{CuCit}^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Cit}^{3-}$
4. $\text{NiCit}^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + \text{Cit}^{3-}$
5. $\text{HCit}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Cit}^-$

dove Cit^{3-} è la specie $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$.

Oltre a queste sono presenti anche le reazioni che coinvolgono specie non complessate.

Con i test elettrochimici è stata valutata l'influenza di pH, temperatura e contenuto di citrato sulla cinetica di deposizione dei due metalli attraverso prove di voltammetria ciclica ed elettrodeposizione a corrente pulsata.

E' stata utilizzata una soluzione a base di solfati di nichel e rame con concentrazioni diversificate di citrato di sodio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, come riportato in Tab. 3.13.

Soluzione CuNi1		Soluzione CuNi2	
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2 mol l ⁻¹	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.2 mol l ⁻¹
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.04 mol l ⁻¹	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.04 mol l ⁻¹
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.15 mol l ⁻¹	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.2 mol l ⁻¹

Tab. 13. Composizione dei bagni utilizzati per lo studio elettrochimico del sistema CuNi

Il contenuto di rame è stato mantenuto basso, come riscontrato in letteratura [24], e la concentrazione di citrato di sodio non ha superato il 0.2 mol l⁻¹, poiché, pur essendo utilizzato come elettrolita supporto, è in realtà una sostanza tampone e in particolare un alcalinizzante; come conseguenza, un eccesso di tale reagente rende difficile studiare l'influenza del pH, soprattutto se necessario acidificare il bagno. E' stato infatti osservato che la soluzione CuNi2 si assesta spontaneamente a pH 3. La regolazione del pH per questi bagni è stata realizzata attraverso l'aggiunta di acido solforico in soluzione.

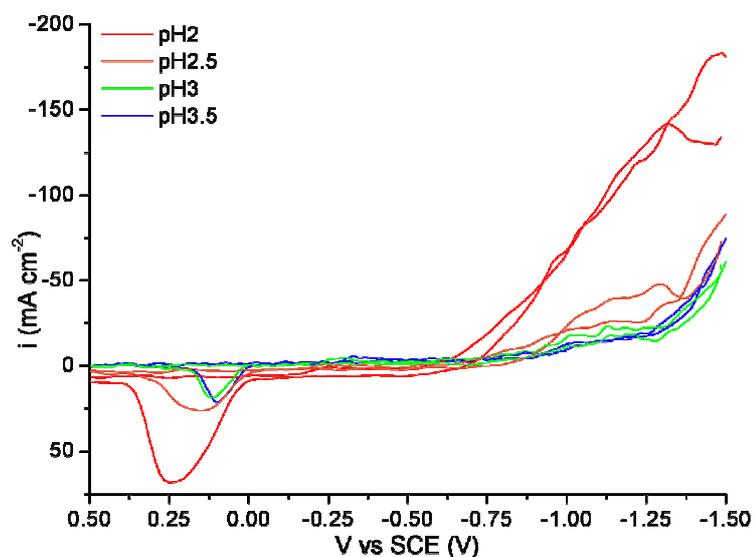
3.5.1. Voltammetrie cicliche

Sono state esaminate diverse condizioni operative di pH e temperatura, allo scopo di determinare l'influenza di questi due parametri sulla cinetica di deposizione della lega e sulla composizione chimica finale dei depositi. Il pH è stato fatto variare tra 2 e 3.5, con step di 0.5, e la temperatura dell'elettrolita invece è stata fissata e mantenuta costante per ogni serie di prove a 20° C e successivamente 40° C.

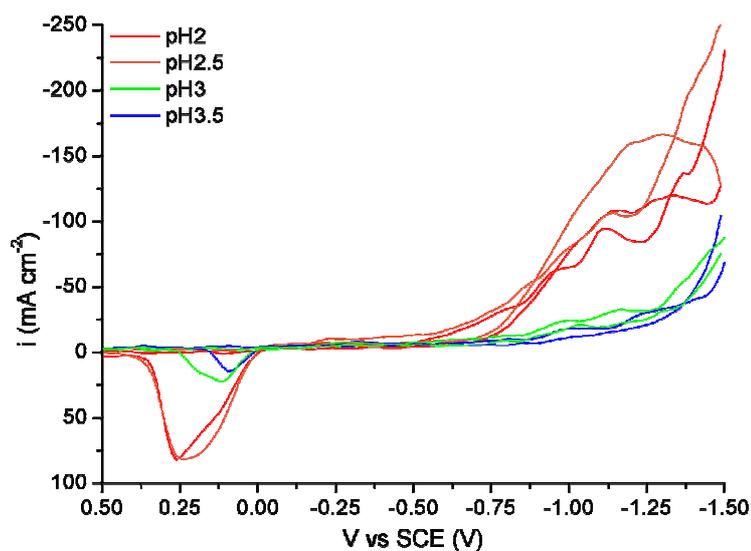
Per eseguire le prove sono stati utilizzati microelettrodi di lega Ti6-4, per il WE, e platino, per il CE; come riferimento si è scelto un elettrodo al calomelano (SCE).

La velocità di scansione per la voltammetria è stata fissata a 25 mV s^{-1} , in un intervallo di potenziale compreso tra -1.5 e 1 V vs SCE . La prima serie di prove è stata condotta sulla soluzione CuNi1, contenente 0.15 mol l^{-1} di citrato di sodio, e i voltammogrammi sono riportati in Fig. 3.23.

Dai risultati di entrambe le serie di prove emerge la mancanza di picchi catodici relativi alla scarica delle specie presenti in soluzione, e l'andamento delle curve mostra un'elevata irreversibilità delle reazioni che avvengono all'interno della cella elettrolitica.



(a)



(b)

Fig. 3.23. Voltammogrammi relativi alla soluzione CuNi1 registrati al variare del pH (a) a 20°C e (b) 40°C

Non è pertanto possibile ottenere informazioni sui potenziali di riduzione dei metalli coinvolti nella prova, da questi grafici, anche se, tuttavia, si può constatare la presenza di una flessione catodica che molto probabilmente è correlata all'attivazione di un processo di scarica, molto probabilmente la riduzione delle specie ioniche in soluzione.

Il cambio di pendenza delle curve voltammetriche si verifica, nelle prove eseguite a temperatura ambiente, a -0.75 V vs SCE solo per la soluzione più acida, a pH 2, mentre le altre presentano la flessione a potenziali oltre -1 V vs SCE.

Il comportamento riportato in figura mostra che l'elettrolita più acido è caratterizzato da una maggiore conducibilità, legata molto probabilmente alla più alta concentrazione di cationi H^+ liberi, dato che le altre condizioni operative sono standardizzate e mantenute costanti.

Il più rapido trasporto di massa, consente di attivare il processo di scarica a potenziali più bassi, in valore assoluto, e quindi con minori sovratensioni, cosa che invece accade con le altre soluzioni utilizzate. Analogo comportamento si osserva lungo la scansione anodica, dove si può osservare un picco di ossidazione molto più intenso per la soluzione a pH 2.

Andamento simile si verifica con la stessa soluzione testata a temperatura maggiore, 40° C, che presenta la variazione di pendenza in relazione e minori sovratensioni elettrodeiche sia per il bagno a pH 2 che per quello a pH 2.5, che prima mostrava una tendenza analoga agli elettroliti mantenuti a pH meno acidi.

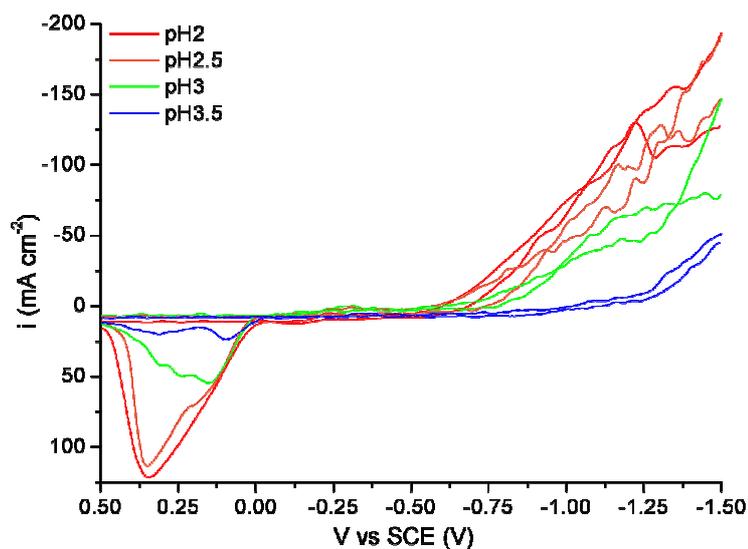
Il fenomeno si spiega con l'effetto che l'innalzamento della temperatura esercita su un sistema elettrochimico, in particolare sul processo di trasferimento di massa, che viene accelerato, rendendo la reazione attiva già a potenziali più bassi, in valore assoluto.

Da questi risultati emerge l'interesse di realizzare la produzione della lega a temperature superiori rispetto ai valori ambientali, allo scopo di ridurre il dispendio di energia necessario all'attivazione della riduzione delle due specie ioniche e quindi ottenere una più alta efficienza globale di processo.

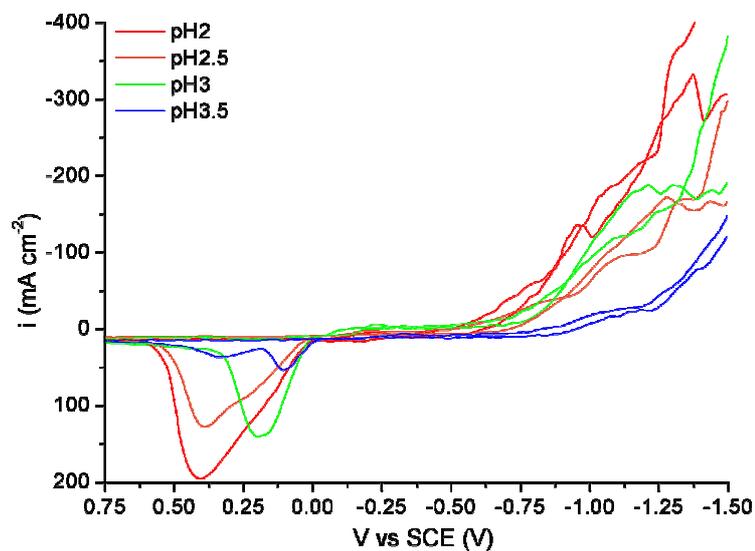
Analoghe prove di voltammetria ciclica sono state eseguite sulla soluzione Cu_2 , contenente 0.2 mol l^{-1} di citrato di sodio, per determinare, oltre all'influenza dei parametri già testati nelle precedenti prove, temperatura del bagno e pH, l'effetto del contenuto di additivo sulla cinetica di riduzione delle specie $Cu(II)$ e $Ni(II)$.

I voltammogrammi relativi a questa seconda serie di prove sono riportati di seguito in Fig. 3.24. Anche con la soluzione $CuNi_2$ non si possono riscontrare picchi catodici relativi alle reazioni di riduzione delle specie ioniche presenti [25]; tuttavia i grafici presentano la flessione catodica che già caratterizzava le altre prove eseguite sul sistema $CuNi$.

Il comportamento di questo secondo elettrolita di discosta leggermente e mostra una maggior tendenza all'attivazione dei processi elettrochimici a potenziali meno catodici; infatti per la soluzione testata a temperatura ambiente la variazione di pendenza è localizzata a -0.7 V vs SCE per il bagno a pH 2 e va traslando verso valori più negativi all'aumentare del pH, spostandosi fino a -1.3 V vs SCE per pH 3.5.



(a)



(b)

Fig. 3.24. Voltammogrammi relativi alla soluzione CuNi_2 registrati al variare del pH (a) a 20° C e (b) 40° C

Nelle prove eseguite sulla soluzione con minor contenuto di citrato di sodio, tale flessione avveniva a -1.3 V vs SCE già a pH 3, e soltanto il bagno più acido presentava l'attivazione del processo catodico attorno a -0.8 V vs SCE.

Il fenomeno è indice di una maggiore conducibilità dell'elettrolita, che si accompagna a una più alta efficienza della riduzione dei cationi, correlata all'azione complessante del citrato che è presente in concentrazioni più alte.

Un ulteriore miglioramento nell'attivazione dei processi redox si può notare nei voltammogrammi relativi alla soluzione CuNi2 a 40° C: i cambi di pendenza delle curve sono localizzati a potenziali ancora meno catodici, segno di una minore sovratensione necessaria per far avvenire le reazioni. Si osserva una traslazione di circa 0.5 V in direzione anodica all'aumentare della temperatura dell'elettrolita.

A differenza di quanto si è potuto osservare con la soluzione CuNi1, l'influenza della temperatura sulla posizione della variazione di pendenza delle curve è meno marcato per la soluzione CuNi2, mentre l'effetto della concentrazione di citrato di sodio è nettamente superiore, soprattutto per i bagni a pH superiore. I risultati delle voltammetrie sono sintetizzati in Tab. 3.14:

Soluzione CuNi1				Soluzione CuNi2			
T=20° C		T=40° C		T=20° C		T=40° C	
pH	V vs SCE	pH	V vs SCE	pH	V vs SCE	pH	V vs SCE
2	-0.75	2	-0.80	2	-0.70	2	-0.65
2.5	-1.00	2.5	-0.80	2.5	-0.80	2.5	-0.75
3	-1.30	3	-1.30	3	-0.90	3	-0.80
3.5	-1.30	3.5	-1.35	3.5	-1.30	3.5	-1.00

Tab. 3.14. Posizione della flessione catodica osservata in tutte le condizioni operative testate per le due soluzioni a diverso contenuto di citrato di sodio

Alla luce dei risultati ottenuti si può concludere che operando a temperatura ambiente è preferibile utilizzare una soluzione con un maggior contenuto di citrato, in modo da ridurre la sovratensione necessaria all'attivazione dei processi redox, mentre in condizioni di temperatura superiore ai valori ambientali è bene, in alternativa all'aumentato contenuto di citrato, operare in condizioni di basso pH.

Per la produzione di nanoparticelle sono state due combinazioni di condizioni di processo da impiegare durante la sonicazione:

1. soluzione CuNi1 a pH 2÷2.5 e temperatura di sintesi 40° C
2. soluzione CuNi2 a pH 2÷3 e temperatura di sintesi 20° C

In questo modo da un lato si riduce il contenuto di additivo e quindi si ottiene un risparmio sul costo dei reagenti da impiegare in fase di produzione, dall'altro si limitano i consumi energetici legati al mantenimento in temperatura della soluzione elettrolitica.

A questo punto deve necessariamente seguire un'indagine atta a determinare l'influenza dei parametri di processo sulla composizione chimica del prodotto finale.

3.5.2. Elettrodeposizione su lamine

Per studiare la composizione chimica della lega CuNi al variare delle condizioni di deposizione sono state realizzate elettrodeposizioni in regime di corrente pulsata su substrato di lega Ti6-4.

Le prove sono state condotte sottoponendo un elettrodo di lega di titanio di area 1 cm² a impulsi di corrente della durata di 0.3 s, per un tempo totale di un minuto [25].

Inizialmente si è operato soltanto sulla soluzione CuNi2, mantenendo costante il pH a 3.5 e la temperatura del bagno a 25°C, e variando la densità di corrente applicata, al fine di individuare la condizione che favorisse il più possibile la riduzione della specie Ni(II).

Infatti i potenziali di scarica di rame e nichel sono molto diversi, come già si era osservato per il sistema CuFe, e ci si aspettava quindi una deposizione preferenziale di rame, a discapito della riduzione di nichel.

Questa serie di prove è stata quindi realizzata allo scopo di standardizzare i parametri elettrochimici, in particolare la corrente applicata, per le successive prove. L'analisi chimica sui depositi è stata effettuata tramite spettroscopia X-EDS e l'esito dell'indagine è mostrato in Tab. 3.15 e Fig. 3.25.

i (mA cm ⁻²)	%Cu	%Ni
-20	89.88	10.12
-50	81.84	18.16
-100	72.14	27.86
-150	83.58	16.42
-200	82.48	17.52

Tab. 3.15. Analisi elementare tramite X-EDS dei depositi di lega CuNi ottenuti dalla soluzione CuNi2 al variare della densità di corrente applicata

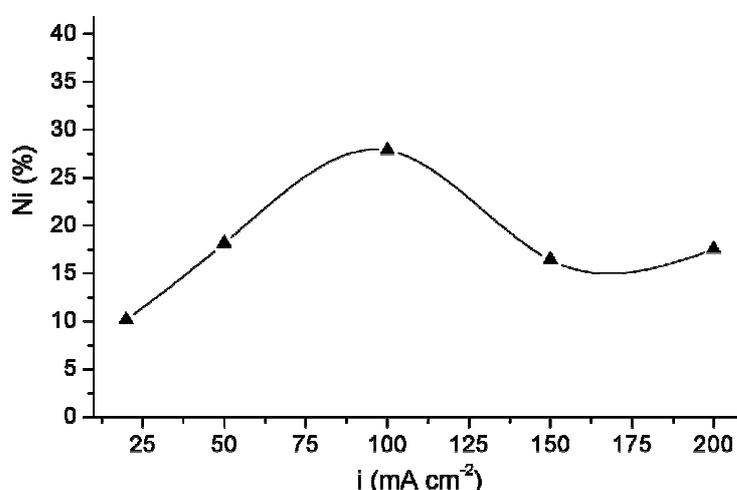


Fig. 3.25. Concentrazione di Ni nei depositi ottenuti dalla soluzione cuNi2 al variare della densità di corrente applicata

L'andamento del contenuto di nichel nel deposito in funzione della densità di corrente applicata è stato interpretato in termini di equilibrio tra diffusione e trasferimento di carica; infatti si osserva che a bassi valori di densità di corrente il rame si scarica in controllo di diffusione, poiché il suo potenziale standard di riduzione è positivo e pari a +0.34 V vs SHE, quindi la specie Cu(II) inizia a ridursi appena la corrente inizia a circolare nella cella e dopo che il potenziale elettrodo ha raggiunto il valore necessario ad attivare il processo.

Il nichel invece, che ha potenziale standard di -0.23 V vs SHE, si riduce in controllo di trasferimento elettronico, perchè l'energia fornita al sistema viene innanzitutto impiegata per la scarica della specie più nobile.

Il rame si deposita per primo, in quanto ha un potenziale più alto, quindi all'inizio del processo tutti gli ioni Cu²⁺ presenti all'interfaccia con il catodo si riducono portando la concentrazione della specie Cu(II) all'elettrodo pari a zero (trasferimento elettronico veloce)

[26, 27]; successivamente la reazione passa in controllo di trasferimento di massa e gli ioni si scaricano quando giungono al catodo dal bulk tramite diffusione.

Gli ioni Ni^{2+} , per i quali la sovratensione di riduzione è superiore, si scaricano dopo gli ioni Cu^{2+} e la riduzione non è in controllo diffusivo, ma di trasferimento di carica. Per bassi valori di corrente, quindi, l'energia fornita al sistema viene inizialmente utilizzata per la riduzione della specie Cu(II) , e il surplus è usato per la scarica del nichel. Come conseguenza il deposito risulta arricchito di rame.

All'aumentare della corrente applicata, invece, l'energia in gioco cresce, e il nichel inizia a depositarsi a velocità crescenti fino a quando non raggiunge il proprio valore di corrente limite e la reazione passa in controllo di diffusione. In questa fase i depositi si arricchiscono di nichel, in quanto la velocità di deposizione del rame è costante e regolata da fenomeni diffusivi.

La percentuale di nichel perciò aumenta fino a un valore di densità di corrente pari a 100 mA cm^{-2} , in seguito anche la deposizione della specie Ni(II) diventa controllata dalla diffusione; aumentando ulteriormente la corrente applicata, entrambe le specie si scaricano in controllo di diffusione, ma il rame, che presenta un trasferimento di carica più veloce, arricchisce i depositi a discapito del nichel, e la percentuale atomica di questa specie torna a diminuire nella composizione chimica del prodotto finale.

Per favorire quindi la riduzione del nichel si è scelto di operare nelle successive prove di elettrodeposizione con una densità di corrente di 100 mA cm^{-2} , utilizzando entrambe le soluzioni a diverso contenuto di citrato di sodio, variando pH e temperatura di deposizione. I risultati dell'analisi elementare eseguita con la tecnica X-EDS, sono riportati nelle tabelle Tab. 3.16 e 3.17.

T=20° C			T=40° C		
pH	%Cu	%Ni	pH	%Cu	%Ni
2	67.70	32.30	2	69.34	30.66
2.5	38.70	61.30	2.5	64.10	35.90
3	34.92	65.08	3	42.21	57.79
3.5	29.66	70.34	3.5	34.14	65.86

Tab. 3.16. Composizione elementare tramite X-EDS dei depositi prodotti dal bagno CuNi1

T=20° C			T=40° C		
pH	%Cu	%Ni	pH	%Cu	%Ni
2	48.29	51.71	2	71.61	28.39
2.5	40.97	59.03	2.5	64.93	35.07
3	40.38	59.62	3	38.41	61.59
3.5	30.57	69.43	3.5	38.10	61.90

Tab. 3.17. Composizione elementare tramite X-EDS dei depositi prodotti dal bagno CuNi2

In Fig. 3.26 è proposto invece l'andamento del contenuto di nichel nei depositi, in percentuale atomica, al variare del pH del bagno elettrolitico.

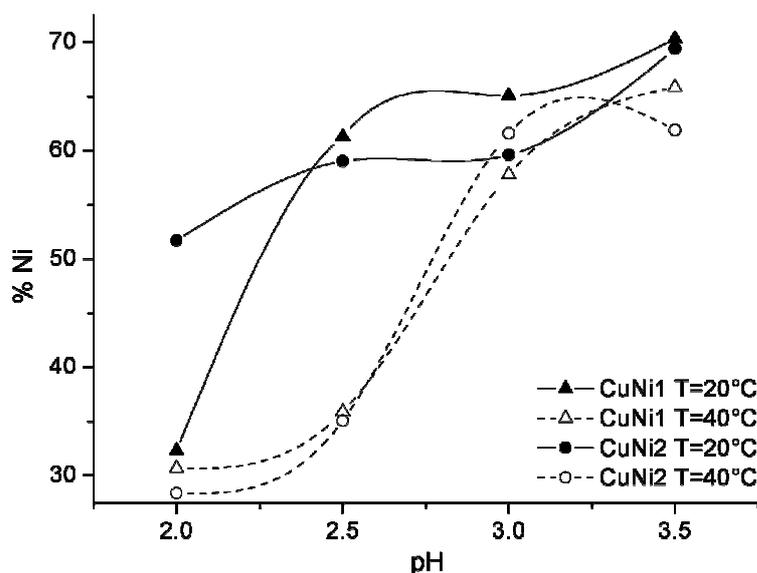


Fig. 3.26. Concentrazione di nichel nei depositi in funzione del pH

Dal grafico che riassume l'influenza dei parametri di processo sulla composizione chimica dei depositi si può osservare che al diminuire dell'acidità dell'elettrolita aumenti il contenuto di nichel nel prodotto finale; ciò significa che a pH più acidi è favorita la deposizione di rame rispetto alla scarica del nichel.

Inoltre la temperatura svolge un ruolo altamente riproducibile; infatti l'andamento della percentuale atomica di Ni è molto simile per le due soluzioni testate, sia a 20° che a 40° C.

In particolare ad alta temperatura, l'influenza del pH sulla variazione di composizione dei depositi appare più marcata, e infatti la pendenza delle curve tratteggiate è maggiore.

Volendo quindi ottenere un miglior controllo sulla composizione della lega e quindi una minore sensibilità del sistema alla variabilità delle condizioni operative, risulta preferibile realizzare la sintesi della lega a temperatura ambiente e impiegando la soluzione elettrolitica CuNi₂.

Bibliografia

1. G. Lu, G. Zangari, *J. Phys. Chem.*, 109 (2005) 7998
2. J.L. Zubimendi, L. Vazquez, P. Ocon, J.M. Vara, W.E. Triaca, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 5095
3. A.C. Hill, R.E. Patterson, J.P. Sefton, M.R. Columbia, *Langmuir*, 15 (1999) 4005
4. L. Jiang, D. Pletcher, *J. electroanal. Chem.*, 149 (1983) 237
5. K. Shimazu, D. Weisshaar, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem.*, 223 (1987) 223
6. N. Georgolios, D. Weisshaar, P. Karabinas, *J. Electroanal. Chem.*, 264 (1989) 235
7. F. Gloaguen, J.M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, *Electrochim. Acta*, 44 (1999) 1805
8. A. Milchev, T. Zapryanova, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2926
9. E. Michailova, I. Vitanova, D. Stoychev, A. Milchev, *Electrochim. Acta*, 38 (1993) 2455
10. S.D. Sartale, C.D. Lokhande, *Mat. Chem. Phys.*, 70 (2001) 274
11. J.M. Williams, H.J. Blythe, V.M. Fedosyuk, *J. Mag. Mag. Mat.*, 155 (1996) 355
12. C.D. Lokhande, S.H. Pawar, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 20 (1987) 7213
13. C.P. Wang, X.J. Liu, M. Jiang, I. Ohnuma, R. Kainuma, *J. Phys. Chem. Sol.*, 66 (2005) 256
14. S.B. Jundale, C.D. Lokhande, *Mater. Chem. Phys.*, 38 (1994) 325
15. M.K. Roy, H.C. Verma, *J. Mag. Mat.*, 270 (2004) 186
16. M.K. Roy, V.S. Subrahmanyam, H.C. Verma, *Phys. Lett. A*, 328 (2004) 375
17. I. Baskaran, T.S.N. Sankara Narayanan, A. Stephen, *Mat. Lett.*, 60 (2006) 1990
18. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, Vol. II, Academic Press, New York (1963)
19. S.K. Ghosh, A.K. Grover, G.K. Dey, M.K. Totlani, *Surf. Coat. Technol.*, 126 (2000) 48

20. M. Pushpavanam, K. Balakrishnan, *J. Appl. Electrochem.*, 26 (1996) 1065
21. E. Chassaing, K. Vu Quang, R. Wiart, *J. Appl. electrochem.*, 17 (1987) 1267
22. R.Y. Ying, P.K. Ng, Z. Mao, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2964
23. E.J. Podlaha, C. Bonhote, D. Landolt, *electrochim. Acta*, 39 (1994) 2649
24. D.M. Tench, J.T. White, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (1992) 3061
25. S.K. Gosh, A.K. Grover, G.K. Dey, U.D. Kulkarni, R.O. Dusane, A.K. Suri, S. Banerjee, *J. Mater. Res.*, 21(1) (2006) 45
26. L. T. Romankiw, *Proc. Symp. Mag. Mat. Proc. Dev.*, 90 (1990) 339
27. E. Beltowska-Lehman, P. Ozga, *Electrochim. Acta*, 43(5-6) (1998) 617

Capitolo 4

Sintesi sonoelettrochimica di nanopolveri metalliche e calcolo dell'efficienza di processo

4.1. Introduzione

Il presente capitolo riguarda la sintesi di nanopolveri metalliche di metalli puri e leghe binarie ottenute con il metodo sonoelettrochimico a impulsi.

Sono state prodotte con la tecnica oggetto di studio nanoparticelle di:

- Lega ferro-cobalto
- Lega ferro-cromo
- Lega rame-nichel
- Platino
- Rame

La tecnica è già stata precedentemente descritta nel paragrafo 1.4, e i parametri di processo utilizzati nella sintesi delle diverse tipologie di polvere, sono stati scelti sulla base delle indagini elettrochimiche svolte sui sistemi in esame, e in funzione delle proprietà chimico-fisiche del materiale prodotto che si intendevano studiare.

Pertanto le condizioni di sintesi non sono state standardizzate, e ogni sistema è stato studiato indipendentemente dagli altri. Fattore comune a tutte le prove eseguite è stato, tuttavia, il mantenimento della temperatura dell'elettrolita, che è stato realizzato attraverso l'impiego di un bagno termostatico collegato a un becher incamiciato entro cui far circolare l'acqua di raffreddamento, o di riscaldamento, a seconda del valore di temperatura scelto per far avvenire la sintesi.

Il pH è stato misurato prima e dopo ogni sintesi con un pH-metro Mettler Toledo Seven Easy pH Meter S20.

L'apparato per la sonicazione è quello già illustrato nel paragrafo 1.4 e i parametri di processo indagati e variati da un sistema all'altro sono stati i seguenti:

- Densità di corrente applicata i (mA cm⁻²)
- Durata degli impulsi t_{ON} , t_{OFF} e t_p (s)
- Gestione dei tempi di ciclo χ
- Temperatura di sintesi T (°C)
- Composizione chimica del bagno elettrolitico

Anche le metodiche di raccolta delle nanopolveri e della loro conservazione sono state uniformate per tutti i materiali prodotti; in particolare si è utilizzato un crogiolo filtrante dotato di setto poroso, posizionato su una beuta, collegata a sua volta a una pompa da vuoto rotativa. La conservazione è avvenuta in capsule di vetro inserite in un essiccatore contenente gel di silice e mantenuto in bassa pressione tramite tiraggio dell'aria da un'apposita valvola posta sulla sommità del contenitore, per mezzo della medesima pompa da vuoto utilizzata per la filtrazione. Ogni filtro contenente nanopolveri è stato pesato in seguito essiccazione di 48 h con una bilancia di precisione analitica, e l'efficienza di processo è stata calcolata come rapporto tra la massa di polvere realmente prodotta durante la sonicazione, e il rendimento faradico, calcolato con la seguente formula [1]:

$$m_f = \frac{\chi \cdot I \cdot t}{F} \cdot \frac{\sum_i (x_i \cdot PA_i)}{\sum_i (x_i \cdot n_{ei})} \quad \text{Eq. (4.1)}$$

dove χ è il rapporto $t_{ON}/(t_{ON}+t_{OFF})$, che rappresenta la frazione di tempo in cui circola corrente nella cella, I è l'intensità della corrente applicata, espressa in A, t la durata totale della sintesi, in s, F la costante di Faraday (96'500 C mol⁻¹), x_i la frazione molare della specie i -esima, PA_i il peso atomico espresso in g mol⁻¹ e n_{ei} il numero di elettroni trasferiti.

Per ogni sonicazione, l'efficienza catodica η , in percentuale, è stata determinata come:

$$\eta = \frac{m_r}{m_f} \cdot 100 \quad \text{Eq. (4.2)}$$

con m_f intesa come resa faradica del processo, vale a dire la massa teorica prodotta senza dissipazioni di energia o sviluppo di reazioni secondarie parassite, e m_r la massa reale di materiale raccolta sul filtro.

Per tutti i sistemi studiati sono state individuate le condizioni ottimali per la produzione di nanopolveri caratterizzate dalla massima omogeneità dimensionale, morfologica e di analisi chimica, purezza, stabilità, minori dimensioni possibili e maggiore efficienza di processo in termini di materiale prodotto.

4.2. Sintesi di nanopolveri di lega FeCo

Lo scopo di questa sezione è lo studio dell'effetto della composizione chimica della soluzione elettrolitica sulla sintesi di nanoparticelle di lega Fe₃₅Co₆₅: in particolare, si sono indagati gli effetti sul rendimento sulle proprietà, composizione chimica, morfologia e struttura, delle nanopolveri ottenute.

Sono state testate varie soluzioni elettrolitiche allo scopo di determinare l'influenza di ciascun componente sulla produzione di nanoparticelle e sull'efficienza catodica.

Tutte le soluzioni sono state preparate il giorno stesso della prova al fine di limitare l'ossidazione spontanea della specie Fe(II); il pH è stato regolato a 2.5 per tutti i bagni, utilizzando una soluzione 6 mol l⁻¹ di HCl oppure 1 mol l⁻¹ di NaOH.

Le composizioni degli elettroliti utilizzati sono riportati in Tab. 4.1.

Reagenti		Concentrazione (mol l ⁻¹)					
Soluzione (Co ₆₅ Fe ₃₅)		S1	C1	S2	C2	S3	C3
Tipo di anione	FeSO ₄ +CoSO ₄	0.27	-	0.27	-	0.35	-
	FeCl ₂ +CoCl ₂	-	0.27	-	0.27	-	0.27
Tampone pH	H ₃ BO ₃	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48
Elettrolita supporto	NH ₄ Cl	0.48	0.48	-	-	-	-
	NaCl	-	-	0.48	0.48	-	-
	CaCl ₂	-	-	-	-	-	0.48
	Na-Gluconate	-	-	-	-	0.24	-
Additivo organico	Acido citrico o acido L-ascorbico	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

Tab. 4.1. Composizione dei bagni utilizzati per la produzione di nanopolveri di lega Fe₃₅Co₆₅

Ogni soluzione è stata preparata sul modello della formulazione originaria di Aotani, indicata in Tab. 4.1 con la sigla S1, che è largamente impiegata per produrre elettrochimicamente la lega FeCo [2-4].

Lo sviluppo dell'indagine si è articolato attraverso la sostituzione progressiva di alcuni costituenti del bagno S1, come ad esempio il tipo di contro-ione, l'elettrolita supporto, il tampone di pH, con altri reagenti e la variazione in ultima della concentrazione dei sali metallici. Sono state impiegate e confrontate tra loro due tipologie di sali, cloruri e solfati; NH_4Cl , CaCl_2 , NaCl e gluconato di sodio ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$) sono stati testati come elettroliti supporto, acido borico è stato utilizzato come tampone di pH, e un additivo organico, come l'acido citrico è stato introdotto per minimizzare l'ossidazione spontanea $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ durante il processo di sintesi. Sono stati studiati soprattutto l'influenza del tipo di additivo organico, della concentrazione dei sali metallici e l'effetto della temperatura della soluzione.

Poiché lo scopo del lavoro è stato lo studio dell'effetto della composizione chimica dell'elettrolita sulle proprietà delle nanopolveri e sul rendimento globale del processo, si è deciso di mantenere costanti tutti i parametri riguardanti il processo sonoelettrochimico, come illustrato in Tab. 4.2.

Parametri di processo			
t_{ON}	0.5 s	densità di corrente I	-80 mA cm ⁻²
t_{US}	0.3 s	potenza ultrasuoni	65 W cm ⁻²
t_{P}	0.2 s	temperatura	25° C
durata sintesi	90 min	pH	2.5

Tab. 4.2. Parametri di processo impiegati nella produzione di nanopolveri di lega $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{65}$

Il pH, misurato prima e dopo ogni sonicazione, non ha mai mostrato rimarchevoli variazioni legate allo svolgimento del processo.

4.2.1. Ruolo dell'additivo organico

Un primo aspetto dello studio eseguito sulla lega $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{65}$ è stata la determinazione del ruolo dell'additivo organico, acido citrico e acido L-ascorbico, impiegato per stabilizzare la specie

Fe(II) e limitarne l'ossidazione a Fe(III), sull'efficienza di processo e sulle proprietà chimico-fisiche delle particelle prodotte.

L'acido L-ascorbico generalmente impedisce l'ossidazione del ferro bi-valente durante l'elettrodeposizione prevenendo da un lato il calo della concentrazione di ioni Fe^{2+} disponibili per essere ridotti al catodo e non influenzando dall'altro la composizione chimica della nanoparticelle. Al fine di valutare gli effetti dello stabilizzante sulla sonoelettro-sintesi, sono state realizzate alcune sonicazioni sostituendo l'acido citrico con il composto da testare, l'acido L-ascorbico, utilizzato con la stessa concentrazione di 0.01 mol l^{-1} , nelle soluzioni S1, C1 e S2 di Tab. 4.1. I parametri di processo non sono stati modificati, e i rendimenti ottenuti sono mostrati in Tab. 4.3:

Prova	η (%)	
	acido citrico	acido L-ascorbico
S1	2	28
C1	2	20.5
S2	1	39

Tab. 4.3. Rendimenti di processo ottenuti sostituendo nelle soluzioni S1, C1 e S2 l'acido citrico con l'acido L-ascorbico

Risulta chiaro dai dati che le nanoparticelle prodotte da elettroliti contenenti acido citrico come agente stabilizzante per il ferro sono prodotte con la più bassa efficienza di processo, con una variazione di oltre un ordine di grandezza.

Il fenomeno è stato spiegato facendo riferimento alla struttura chimica delle molecole organiche utilizzate e alla stabilità dei complessi che si formano con gli ioni metallici.

L'acido citrico è un agente chelante; in Fig. 4.2(a), si può osservare la molecola presenta una struttura lineare e pertanto può formare con gli ioni Fe^{2+} dei complessi più stabili rispetto a quanto accade in presenza di acido L-ascorbico, il quale presenta una struttura caratterizzata da un notevole ingombro sterico (Fig. 4.2(b)).

Inoltre il ferro ha una grande affinità con l'acido citrico: la costante di stabilità dei complessi tra ioni ferrosi e lo stabilizzante lineare è nell'intervallo compreso tra 2.12 e 3.08 [5], ed è maggiore di quella della specie Fe(II) con la molecola ciclica il cui valore è circa 1.30 [6, 7].

Infatti la struttura dell'acido citrico presenta tre gruppi carbossilici $-COOH$, caratterizzati da ossigeni polarizzati negativamente, che possono formare dei complessi chelati piuttosto

stabili con gli ioni metallici positivi in soluzione; invece l'acido L-ascorbico presenta un solo ossigeno legato con un doppio legame: questo lascia intuire che i complessi siano meno stabili di quelli formati dall'acido citrico.

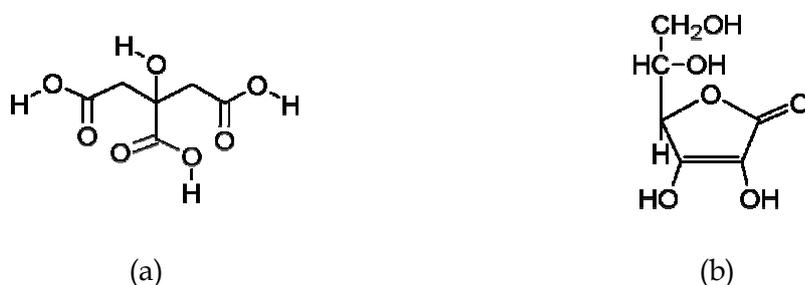


Fig. 4.2. Strutture molecolari (a) dell'acido citrico a (b) dell'acido L-ascorbico

In conclusione, quindi, l'acido citrico ha maggiore affinità con gli ioni metallici bi-valenti del ferro, previene la loro riduzione sulla superficie catodica e induce un abbassamento della resa globale del processo di produzione delle nanopolveri, in quanto tende a formare complessi stabili con gli ioni Fe^{2+} . Invece l'acido L-ascorbico svolge soltanto la funzione di evitare l'ossidazione spontanea $Fe(II) \rightarrow Fe(III)$ durante l'elettrodeposizione [8].

A ciò si aggiunge il fatto che l'acido citrico agisce come agente complessante per entrambi gli ioni del ferro, quindi sia nei confronti di Fe^{2+} che di Fe^{3+} , ma il secondo complesso risulta essere più stabile del primo. Pertanto durante l'elettrodeposizione gli ioni Fe^{2+} possono essere de-complessati al fine di formare il più stabile complesso del citrato con la specie $Fe(III)$ [9]; in questo modo l'acido citrico non si comporta veramente da anti-ossidante per la specie $Fe(II)$, come invece sarebbe il suo ruolo all'interno dell'elettrolita.

Il crollo del rendimento che si verifica utilizzando l'acido citrico è attribuito principalmente alla formazione di complessi troppo stabili che ostacolano la riduzione degli ioni sulla superficie dell'elettrodo.

4.2.2. Ruolo dell'elettrolita supporto e del tipo di anione

La scelta dei composti da sottoporre a indagine è stata fatta con riferimento alla bibliografia e ai lavori precedenti realizzati sull'elettrodeposizione dei metalli.

Per quanto concerne l'elettrolita supporto, le sonicazioni sono state condotte impiegando nei bagni di sintesi gluconato di sodio, cloruro di sodio e cloruro di calcio in sostituzione al cloruro di ammonio presente nella formulazione di Aotani.

Il gluconato è stato selezionato in quanto sembrava che consentisse di ottenere un'elevata efficienza catodica e una struttura più fine dei depositi, che si poteva tradurre in una distribuzione più stretta delle dimensioni delle particelle prodotte [8].

Gli altri composti sono stati valutati sulla base dell'influenza esercitata sulla resa finale della produzione di nanopolveri.

Allo scopo di studiare differenti tipologie di contro-ioni, sono stati messi a punto bagni elettrolitici a base di cloruri per rimpiazzare il bagno al solfato della soluzione S1. La ragione di questo tentativo è che le efficienze di processo nei bagni al cloruro risultano essere indipendenti dal contenuto di ioni Fe^{2+} in soluzione, mentre nei bagni al solfato la resa finale diminuisce gradualmente all'aumentare della concentrazione della specie Fe(II). Il fenomeno in questione può essere il risultato di una bassa corrente limite, nei bagni a base di cloruri per la scarica di idrogeno, se comparata a quella registrata per i bagni a base di solfati [2].

In Tab. 4.4 è presentata la resa globale delle sonicazioni, η , per ogni test eseguito; alla luce dei precedenti risultati ottenuti studiando gli stabilizzanti organici, tutti i bagni sono stati preparati utilizzando acido L-ascorbico come additivo.

Prova	Anione	Elettrolita supporto	η (%)
S1	solfo	NH_4Cl	28
C1	cloruro		20.5
S2	solfo	NaCl	39
C2	cloruro		39
S3	solfo	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7\text{Na}$	11.5
C3	cloruro	CaCl_2	33.8

Tab. 4.4. Efficienza di processo al variare dell'elettrolita supporto in bagni contenenti acido L-ascorbico

Si può osservare dai dati che l'efficienza di processo non supera in nessun caso il 40%; ciò suggerisce che in ogni sonoelettro-sintesi più della metà dell'energia fornita al sistema elettrochimico viene persa per l'attivazione di reazioni competitive e processi secondari

indesiderati, come ad esempio la riduzione dell'acqua, lo sviluppo di idrogeno e altri fenomeni dissipativi.

Oltre a questo, che è un fenomeno comune a tutti i bagni utilizzati, le differenze sono da imputare alle variazioni nelle composizioni chimiche introdotte nei bagni elettrolitici: la tipologia di elettrolita supporto sembra avere una notevole influenza sulla resa globale. Infatti le soluzioni contenenti NaCl mostrano il più alto valore registrato, 39%, sebbene contengano un diverso tipo di sale metallico, mentre il rendimento si abbassa fino al 20-30% quando si impiega NH_4Cl , e raggiunge il valore più basso, 11.5% nel bagno con gluconato di sodio.

Non appare molto chiaro l'effetto della tipologia di sale utilizzato, in quanto il comportamento reciproco delle soluzioni S1 e C1 è molto diverso da quello esibito dalle S2 e C2, a parità di tutte le altre condizioni. I bagni S2 e C2 infatti, mostrano lo stesso valore del rendimento, mentre le soluzioni S1 e C1 differiscono di quasi 10 punti percentuali. È necessario svolgere ulteriori studi per chiarire il fenomeno e stabilire il vero ruolo del controllo durante l'elettrodeposizione della lega.

4.2.3. Ruolo del tampone di pH

Per quanto riguarda lo studio degli effetti dell'acido borico, utilizzato per mantenere costante il pH dell'elettrolita durante la sonicazione, sono state condotte delle prove di sintesi in presenza e assenza di H_3BO_3 nella composizione del bagno.

Nello specifico sono state testate soluzioni contenenti sia solfati che cloruri metallici, come mostrato in Tab. 4.5. Nella preparazione delle soluzioni è stato impiegato acido L-ascorbico come agente stabilizzante per la specie Fe(II).

Prova	η (%)	
	con acido borico	senza acido borico
C1	20.5	18
S2	39	41

Tab. 4.5. Efficienza di processo di sintesi effettuate con e senza il tampone di pH H_3BO_3

Le condizioni sperimentali di tutte le sonoelettro-sintesi sono state standardizzate in modo che i risultati siano confrontabili tra loro; i risultati relativi al calcolo del rendimento mostrano che la resa non è influenzata dalla presenza dell'acido borico. Infatti i valori calcolati rimangono pressoché costanti a parità di composizione chimica dell'elettrolita testato.

Inoltre, nonostante l'assenza del tampone di pH in alcuni bagni sottoposti a sonicazione, non è stata osservata la formazione di idrossido di ferro, che tende a precipitare quando il pH della soluzione raggiunge il valore di 3.5. Ciò è probabilmente dovuto al basso valore settato all'inizio della prova, 2.5, e alla breve durata del processo. In conclusione, quindi, l'efficienza di processo risulta essere indipendente dall'azione dell'acido borico.

4.2.4. Concentrazione dei sali metallici e dell'elettrolita supporto

Da studi precedenti è stato osservato che, mentre la concentrazione degli ioni metallici aumenta, la corrente limite subisce anch'essa un incremento, e il fenomeno è responsabile della crescita del rendimento dell'elettrodeposizione del metallo in esame. Questo si realizza quando la velocità di reazione è controllata dalla diffusione delle specie elettro-attive verso la superficie elettrodica dove avviene la riduzione, piuttosto che dalla velocità del trasferimento elettronico.

In questo modo la presenza di una elevata concentrazione di ioni in soluzione consente al processo di svilupparsi più rapidamente e con un'efficienza superiore.

Pertanto sono state realizzate prove di sintesi di nanoparticelle variando il contenuto dei sali metallici nei bagni elettrolitici, al fine di determinare la concentrazione ottimale per l'ottenimento di nanopolveri con la massima resa possibile, compatibilmente ai costi dei reagenti impiegati per la preparazione delle soluzioni.

I bagni sono stati preparati introducendo concentrazioni variabili di sali metallici: da 0.27 mol l⁻¹, a 0.54 mol l⁻¹, fino a 0.81 mol l⁻¹, nelle soluzioni S1 e C1, contenenti rispettivamente solfati e cloruri metallici. Tutti i bagni contenevano acido L-ascorbico come additivo organico.

Gli effetti della variazione di concentrazione delle specie elettro-attive sul rendimento globale di processo sono sintetizzati in Fig. 4.3.

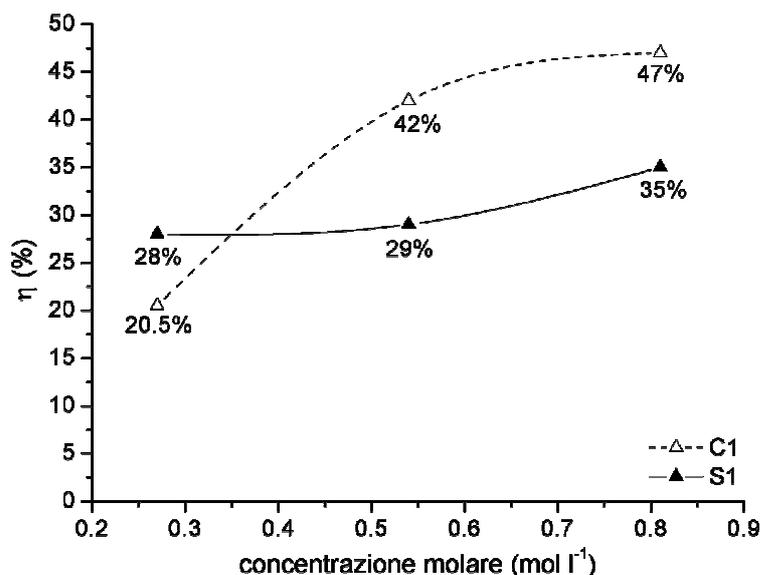


Fig. 4.3. Dipendenza dell'efficienza di processo dalla concentrazione di ioni metallici nelle soluzioni S1 e C1

Si può osservare dal grafico che la resa è principalmente influenzata dalla concentrazione di ioni metallici per la soluzione C1, che è un bagno a base di cloruri, per la quale il rendimento varia da 20.5% fino a 47%, che più del doppio del valore più basso registrato.

Invece la soluzione S1, che è a base di solfati metallici, mostra una più debole variazione del rendimento, passando da 28% a 35% al triplicare della concentrazione dei sali. Questa differenza di comportamento può essere imputata alla reazione che regola l'intero processo redox all'interno della cella, durante l'impulso elettrochimico, per le due soluzioni; infatti, il cloruri tendono a catalizzare l'elettrodeposizione dei metalli, probabilmente attraverso la formazione di legami ionici tra la superficie elettrodica e gli ioni in fase di scarica [1, 5].

L'alta efficienza di corrente ottenuta nei bagni di cloruri, all'aumentare della concentrazione degli ioni metallici, in confronto al comportamento delle soluzioni di solfati esaminate nelle medesime condizioni operative, risulta da un simile meccanismo catalitico ed è causata dal diverso contenuto di anioni cloro nelle due tipologia di elettrolita.

Infatti la soluzione C1 contiene globalmente fino 1.02 mol l⁻¹ di ioni Cl⁻, mentre la soluzione S1 appena 0.48 mol l⁻¹.

Per confermare tale ipotesi sul comportamento dei due tipi di bagno, il contenuto di cloruri nella soluzione S1 è stato aumentato, raddoppiando la concentrazione dell'elettrolita supporto, NH₄Cl; il rendimento del processo passa in questo caso da 28% a 38%, con un contenuto di cloruri variabile da 0.48 a 0.96 mol l⁻¹, e mantenendo costante la concentrazione dei sali metallici.

In conclusione, quindi, i due bagni contenenti quasi lo stesso contenuto di ioni Cl^- mostrano un comportamento molto simile, indipendentemente dalla concentrazione di ioni metallici presente in soluzione (0.81 mol l^{-1} nel bagno C1 e 0.27 mol l^{-1} nel bagno S1). Questi ultimi risultati confermano che un'elettrolita a base di cloruri realmente catalizza l'elettrodeposizione dei metalli e consente al sistema di operare con alte efficienze di corrente.

Al termine degli studi realizzati sulla composizione chimica delle soluzioni elettrolitiche utilizzate per la produzione di nanopolveri, le soluzioni più promettenti sembrano essere, dal punto di vista del rendimento di processo, quelle a base di solfati S1 e S2, in quanto mostrano un'efficienza superiore agli altri bagni, che può essere aumentata semplicemente incrementando il contenuto di elettrolita supporto, che è il reagente meno costoso tra tutti i costituenti del bagno.

A queste indagini occorre affiancare una caratterizzazione chimica, morfologica e strutturale delle nanopolveri prodotte, per confermare le conclusioni raggiunte durante questa prima parte dello studio sulla lega $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{65}$ e descrivere le proprietà chimico-fisiche del prodotto finale.

4.2.5. Temperatura di sintesi

Un ulteriore parametro che è stato studiato nell'ambito della produzione delle nanopolveri di lega $\text{Fe}_{35}\text{Co}_{65}$ è la temperatura di sintesi. Il bagno utilizzato per questa indagine è stato selezionato tra quelli di Tab. 4.1; in particolare è stata scelta la soluzione S2, contenente solfati metallici, acido bórico, cloruro di sodio e acido L-ascorbico.

I parametri di processo per le sonoelettro-sintesi non sono stati variati da quanto riportato in Tab. 2, e le temperature testate sono state scelte pari a 10° , 25° , 40° e 60° C.

Inoltre, sono state eseguite due prove, a 10° e 25° C, sempre utilizzando la soluzione S2, ma con concentrazione doppia dell'elettrolita supporto, cioè fino a 0.96 mol l^{-1} di NH_4Cl ; queste ultime due sonicazioni sono state realizzate per verificare se il rendimento della prova S2 dipendesse dal contenuto di cloruri, come è stato già riscontrato per la prova S1.

In Fig. 4.4 è riportato il valore del rendimento del processo al variare della temperatura per la soluzione S2; la resa presenta un minimo assoluto a 10° C, pari a 25%, e aumenta riscaldando la soluzione fino a 25° C, dove compare il massimo assoluto, 39%; a temperature

superiori a 25° C, ogni aumento di T comporta la diminuzione del rendimento che a 60° C raggiunge il 29%.

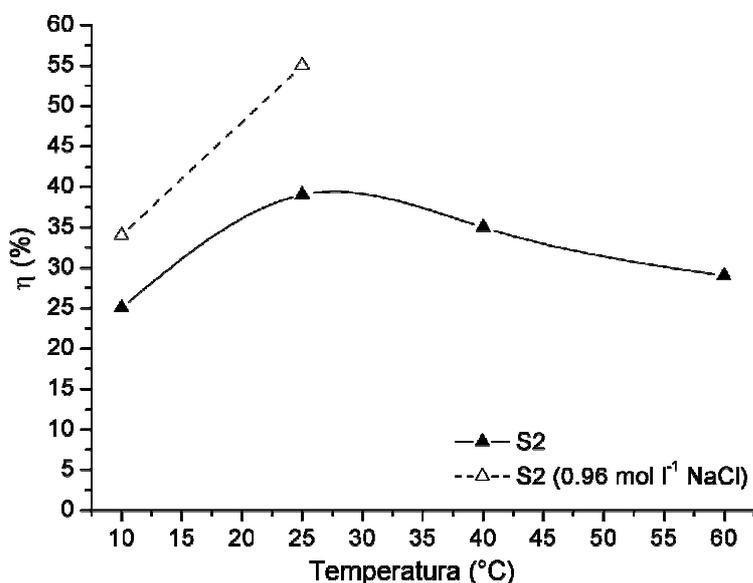


Fig. 4.4. Rendimento del processo in funzione della temperatura della soluzione S2 e della stessa soluzione con una concentrazione raddoppiata di NaCl

In generale, l'innalzamento della temperatura della soluzione provoca l'aumento della solubilità dei sali metallici e l'incremento della conducibilità della soluzione, favorendo così i processi diffusivi; inoltre, la mobilità degli ioni è maggiore e diminuisce la viscosità della soluzione, di modo che lo strato di diffusione viene rigenerato più rapidamente.

Questi effetti dovrebbero aumentare il valore della corrente limite del processo e quindi il rendimento totale [10, 11].

Tuttavia è stato osservato che l'efficienza globale del processo si abbassa a temperature maggiori delle condizioni ambientali e raggiunge il suo massimo solo tra i 25° e i 40°C.

Una possibile spiegazione di questo andamento può risiedere nell'aumento dell'ossidazione degli ioni Fe²⁺ ad elevate temperature, che riduce il numero di ioni disponibili per la riduzione, con conseguente aumento della concentrazione di ioni Fe³⁺, che si riducono più difficilmente in quanto trivalenti [12]; oppure, il calo del rendimento può essere dovuto ad un aumento dello sviluppo di reazioni secondarie parassite, come la scarica dell'idrogeno.

In Fig. 4.4 è mostrato anche il rendimento del processo al variare della temperatura della soluzione S2 con una concentrazione raddoppiata di NaCl: si notano due aspetti importanti. Anzitutto, il rendimento aumenta portando la temperatura da 10° a 25° C, e ciò conferma

l'andamento crescente dell'efficienza di processo con la temperatura, come osservato in precedenza. Inoltre, a parità di temperatura di sintesi, si nota un incremento di circa 10 punti percentuali tra la soluzione S2 e la stessa S2 con 0.96 mol l⁻¹ di NaCl.

Questo effetto della concentrazione dell'elettrolita supporto sul rendimento era stato già osservato nelle prove con la soluzione S1; pertanto si può concludere che le soluzioni contenenti solfati di ferro e cobalto, come la S1 e la S2, la resa globale risulta determinata dal contenuto di cloro.

Pertanto si è riscontrato che il miglior compromesso tra un rendimento faradico soddisfacente e una limitata tendenza allo scioglimento del materiale prodotto e all'ossidazione del bagno elettrolitico si verifica operando a temperatura ambiente.

4.3. Sintesi di nanopolveri di lega FeCr

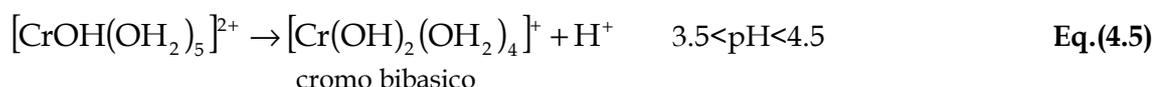
Le nanopolveri di lega FeCr sono state elettrodepositate da un bagno a base di cromo trivalente, contenente glicina come agente complessante per gli ioni Cr³⁺.

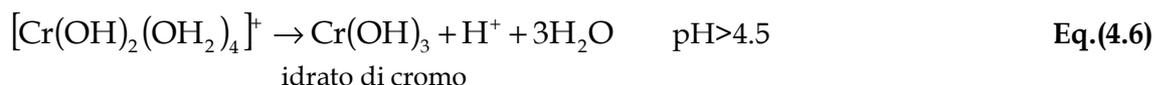
La glicina presenta una buona capacità complessante nei confronti della specie Cr(III) e dà buoni risultati al fine dell'elettrodeposizione [13-15].

La produzione di una lega binaria ad alto contenuto di cromo è un processo piuttosto complesso: il cromo, infatti, è un elemento di transizione e come tale in acqua ha la capacità di formare complessi. In particolare il cromo trivalente forma un complesso stabile con 6 molecole d'acqua, il quale è noto come cromo *esaquo*:



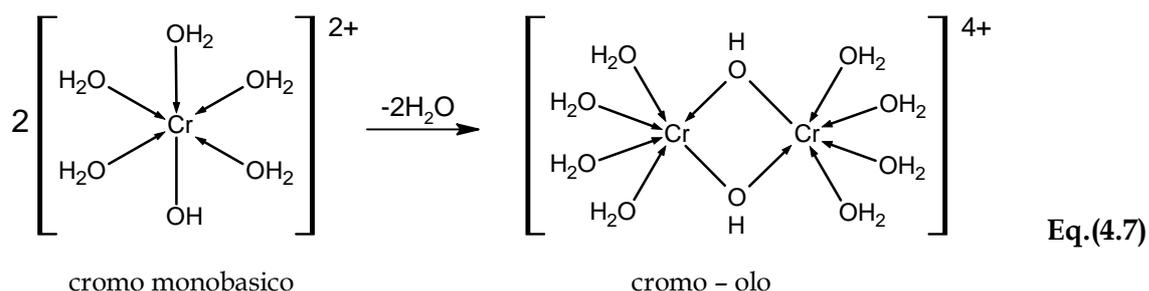
Questa specie è un acido di Lewis mediamente forte e dà origine a 3 equilibri di dissociazione in funzione delle condizioni ambientali:





Nelle condizioni operative realizzate per la produzione di nanopolveri, per le quali il pH è fissato a 3, si assiste alla formazione del cromo monobasico, una specie che tende a modificarsi nel tempo formando delle specie stabili agli acidi.

Questa reazione prende il nome di *olazione* [16].



Come si vede in Eq.(4.7) il ponte-olo è rappresentato da un gruppo idrossido che forma un legame covalente con un atomo di Cr e un legame coordinativo con un altro atomo di Cr. Quando il cromo monobasico subisce l'*olazione* non è più in grado di ritornare allo stato originale.

La quantità e le dimensioni del cromo-olo che si forma sono funzione del tempo, della basicità (e quindi del pH), della concentrazione e della temperatura; ed è legata a tutte queste grandezze in modo direttamente proporzionale.

Maggiore è il grado di *olazione* (numero di complessi di Cr reticolati), maggiore è la grandezza della molecola e di conseguenza più difficoltosa è la de-complessazione dello ione Cr^{3+} e la sua riduzione al catodo.

La reazione di *olazione* è un fenomeno spontaneo che ha luogo in elettroliti acquosi contenenti cromo trivalente, come quello utilizzato nelle sonoelettro-sintesi.

Per prevenire questo meccanismo dannoso per la riduzione della lega FeCr, è stato necessario provvedere a una complessazione della specie Cr(III) con una sostanza che fosse un migliore agente complessante dell'acqua nei confronti degli ioni Cr^{3+} , ma allo stesso tempo consentisse una facile de-complessazione del cromo durante il processo di elettrodeposizione. L'additivo organico è stato individuato nella glicina, utilizzata in proporzione 1:1 molare con il contenuto di cromo nel bagno [14, 17].

Le molecole di glicina, infatti, sono in grado di formare un anello coordinato attorno allo ione Cr^{3+} legato tramite i loro atomi di azoto e ossigeno [18, 19]; l'energia del legame tra Cr(III) e il chelante determina il potenziale necessario a de-complessare gli ioni metallici e consentire la riduzione del cromo simultaneamente con il ferro.

A seguito della formazione del complesso Cr(III)-glicina, ci si aspetta che la nuova specie chimica influenzi le cinetiche di deposizione delle specie elettro-attive presenti in soluzione, in particolare modificando il comportamento del cromo, e infatti, come risultato, grazie all'azione della glicina, la co-deposizione di Fe(II) e Cr(III) può avvenire [20].

Tuttavia, nonostante i benefici che la glicina porta alla cinetica di deposizione della lega, è necessario un maggior dispendio energetico per ottenere un alto contenuto di cromo nei depositi; impiegando questo tipo di agente complessante non è possibile ridurre il cromo con una densità di corrente circolante nella cella inferiore a 100 mA cm^{-2} [15].

La soluzione è stata preparata utilizzando cloruri di Cr(III) e Fe(II), acido borico come tampone di pH, acido L-ascorbico come antiossidante per la specie Fe(II), glicina, e cloruro di ammonio come elettrolita supporto, in quanto gli ioni ammonio, NH_4^+ , sono necessari a garantire una buona interazione tra Cr(III) e glicina [17].

La composizione chimica del bagno elettrolitico è riportata in Tab. 4.5.

Costituente	Concentrazione (mol l ⁻¹)
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	x
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$0.5-x$
H_3BO_3	0.25
NH_4Cl	0.5
glicina	$0.5-x$
acido L-ascorbico	0.01

Tab. 4.5. *Composizione chimica del bagno di elettrodeposizione per la produzione di nanoparticelle di lega FeCr*

Le sonoelettro-sintesi di nanopolveri di lega $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ sono state realizzate impiegando i parametri operativi riportati in Tab. 4. 6, in assenza di agitazione della soluzione, con volume di 150 ml; il valore del pH è stato misurato prima e dopo ogni prova.

Parametri di processo			
x	0.5	densità di corrente I	-120 mA cm ⁻²
t_{ON}	0.5 s	potenza ultrasuoni	65 W cm ⁻²
t_{US}	0.3 s	pH	3
t_P	0.2 s	temperatura	10°, 25°, 40°, 60° C

Tab.4. 6. Parametri di processo utilizzati per la produzione di nanopolveri di lega FeCr

In particolare nell'ambito di questa indagine è stata valutata l'influenza della temperatura sull'efficienza di processo e sulle proprietà chimico-fisiche del prodotto finale, variando il parametro tra 10° e 60° C, come mostrato in Tab. 4.6.

Un ulteriore indagine è stata condotta variando la composizione dell'elettrolita e modificando il rapporto di concentrazione di ferro e cromo; è stata posta la frazione molare di ferro, x , pari a 0.4, 0.5 e 0 mol l⁻¹, producendo in questo modo nanoparticelle di lega Fe₈₀Cr₂₀, Fe e Cr puri, al fine di valutare gli effetti del contenuto di ferro e cromo nei bagni di elettrodeposizione, sulla morfologia e struttura finali delle nanopolveri prodotte sonoelettrochimicamente.

In questa seconda parte dello studio sulla lega FeCr la temperatura di sintesi è stata mantenuta a 25° C.

4.3.1. Studio degli effetti di temperatura e pH

Sono state effettuate sonicazioni a diversi valori di temperatura di sintesi e il rendimento di processo in funzione della temperatura è riportato in Fig. 4.5.

A differenza della lega FeCo l'efficienza di processo è globalmente inferiore e la resa massima si ottiene alla temperatura più bassa tra quelle testate, 10° C, dove si raggiunge un rendimento del 21%. Il decremento del rendimento in funzione della temperatura è rilevante, tanto che, superata la temperatura ambiente, scende al di sotto del 10%.

L'efficienza di processo è fortemente influenzata dall'equilibrio che si instaura tra i fenomeni e le reazioni che hanno luogo all'interno della cella durante l'elettrodeposizione della lega, e che si trovano in competizione tra loro; da un lato, come accade in tutte le soluzioni portate a $T > T_{amb}$, si assiste a un incremento della solubilità dei sali, della conducibilità e delle velocità

di reazione, mentre al contempo si riducono la viscosità del bagno e lo spessore dello strato di diffusione a causa dell'agitazione termica. Questa condizione permette una rigenerazione più rapida del doppio strato, come già accennato nella trattazione della lega FeCo, in seguito all'impulso di corrente, e una contrazione dello stesso a causa dell'agitazione termica.

Tutto questo, combinato alla possibile attivazione termica di nuovi siti di nucleazione, dovrebbe incrementare la corrente limite del processo elettrochimico e di conseguenza l'efficienza globale, in termini di densità di popolazione di nuclei [10, 11].

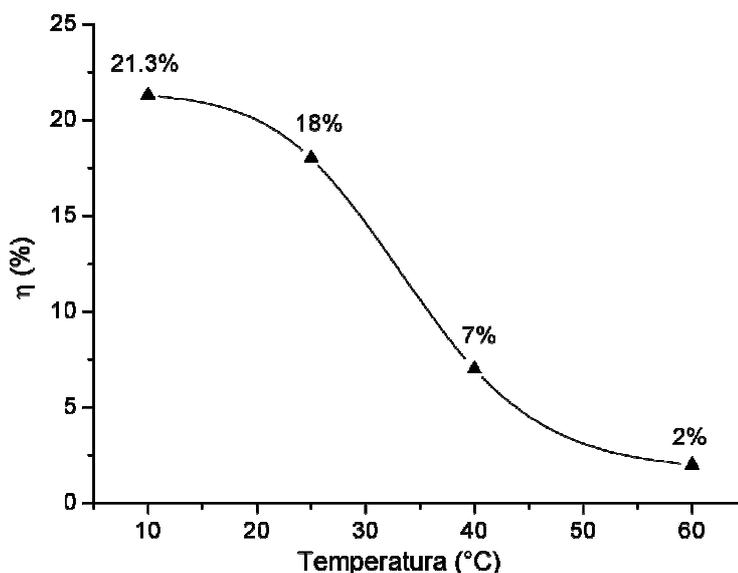


Fig. 4.5. Effetto della temperatura di sintesi sull'efficienza di processo nella produzione di nanoparticelle di lega FeCr

Dall'altro lato l'alta temperatura di sintesi, mantenuta durante la sonicazione, favorisce l'ossidazione $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{Fe(III)}$ in soluzione, e ostacola la riduzione del ferro al catodo; in più è risaputo che un alto valore di temperatura dell'elettrolita accelera i fenomeni di ridissoluzione delle piccole nanoparticelle nell'elettrolita.

Infatti esse presentano un elevato rapporto superficie/volume e sono di conseguenza molto più attive del corrispondente metallo massivo.

L'abbassamento di resa ad alta temperatura è decisamente più marcato di quanto già osservato con la lega FeCo, a causa del contributo negativo legato all'abbassamento di pH, che accompagna l'incremento di temperatura della soluzione, come mostrato in Fig. 4.6.

E' stato osservato sperimentalmente che successivamente a ogni sintesi di nanopolveri il valore di pH era sensibilmente diminuito rispetto al valore fissato all'inizio della prova, con

conseguente acidificazione dell'elettrolita, nonostante fosse presente in soluzione un tampone di pH, come l'acido bórico.

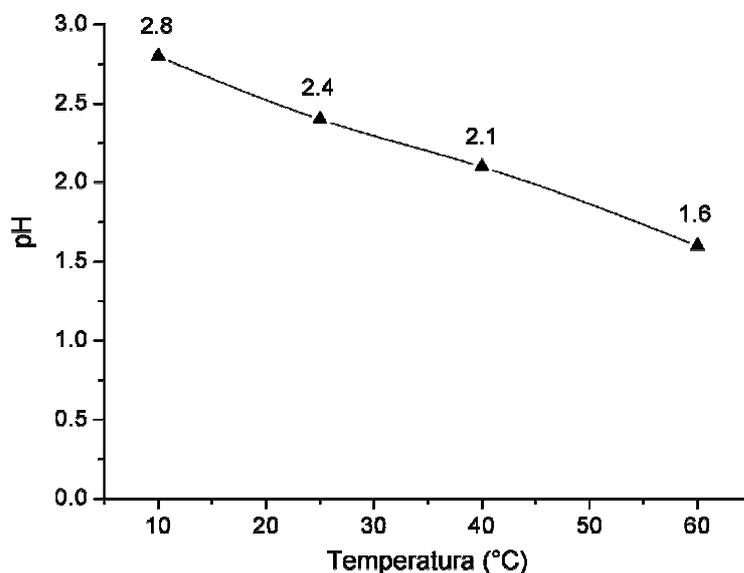


Fig. 4.6. *Variazione del pH del bagno elettrolitico in funzione delle variazioni di temperatura*

Il fenomeno è caratteristico dei bagni al cromo trivalente, che presentano una bassa capacità di mantenimento del pH [21], e si è dimostrato con maggior evidenza nelle sonicazioni condotte a 40° e 60° C.

Ciò conferma il fatto che il tampone di pH, impiegato allo scopo di mantenere costante l'acidità della soluzione, non svolge efficacemente la sua funzione a temperature superiori ai valori ambientali; pertanto in queste condizioni l'ambiente elettrochimico diventa molto più aggressivo e viene promossa e accelerata la ri-dissoluzione delle nanoparticelle.

Di conseguenza il fenomeno invalida i benefici che si potrebbero ottenere grazie all'aumento di temperatura, in termini di trasferimento di massa e valore della corrente limite.

A seguito di questi risultati è parso che la sonoelettro-sintesi risulta più efficiente se condotta al più a temperatura ambiente, altrimenti le nanopolveri incorrono in fenomeni di ri-discioglimento legati all'aggressività dell'elettrolita in cui si trovano immerse in seguito al distacco dalla superficie catodica, con conseguente considerevole abbassamento della resa globale di processo.

4.4. Sintesi di nanopolveri di lega CuNi

Le nanopolveri di lega CuNi sono state prodotte a partire dalla soluzione CuNi1, studiata dal punto di vista elettrochimico nel paragrafo 3.5. Dai risultati della precedente indagine sono emerse due combinazioni ottimali dei parametri operativi, da testare per la produzione delle nanoparticelle:

3. soluzione CuNi1 a pH 2÷2.5 e temperatura di sintesi 40° C
4. soluzione CuNi2 a pH 2÷3 e temperatura di sintesi 20° C

Finora è stata provata solo la prima combinazione di parametri, utilizzando per la sintesi la soluzione contenente, oltre a solfati di Cu(II) e Ni(II), in rapporto di concentrazione Ni:Cu=5:1, 0.15 mol l⁻¹ di citrato di sodio come elettrolita supporto e agente complessate per il rame. I parametri di processo utilizzati per la sintesi sono riportati di seguito in Tab. 4.7.

Parametri di processo			
t_{ON}	0.3 s	densità di corrente I	-100 mA cm ⁻²
t_{US}	0.3 s	temperatura	40° C
t_P	0.2 s	soluzione	CuNi1
pH	2.5	potenza ultrasuoni	65 W cm ⁻²

Tab. 4.7. Parametri di processo utilizzati per la produzione di nanopolveri di lega CuNi

La durata della sintesi è stata fissata a 60 minuti di sonicazione. La massa di nanopolveri prodotta è stata di 10.9 mg, con un rendimento globale di processo $\eta=18.8$ %.

4.5. Sintesi di nanopolveri di platino

A seguito della caratterizzazione elettrochimica eseguita sul sistema platino, sono state prodotte nanoparticelle del metallo puro impiegando la stessa soluzione testata nel paragrafo 3.2, e contenente quindi un sale di platino, cloruro tetra-cloro-platinato K₂PtCl₄, e cloruro di sodio come elettrolita supporto. Il pH è stato aggiustato a (1 ± 0.1) con acido cloridrico e misurato prima e dopo ogni sonoelettro-sintesi, non mostrando in nessuna prova

apprezzabili variazioni rispetto al valore iniziale. I parametri operativi utilizzati sono riportati in Tab. 4.8.

In questa parte dello studio, oltre alle proprietà chimiche, morfologiche strutturali delle nanopolveri, è stato indagato l'effetto della gestione dei tempi di processo sul prodotto finale, modificando quindi i valori di t_{ON} , t_{US} e χ .

Parametri di processo			
t_{ON}	0.2, 0.3, 0.5 s	densità di corrente I	-50 mA cm ⁻²
t_{US}	0.3, 0.5 s	temperatura	25° C
t_P	0.2 s	pH	1 ± 0.1
χ	0.222÷0.5	potenza ultrasuoni	65 W cm ⁻²

Tab. 4.8. Parametri di processo utilizzati per la produzione di nanopolveri di platino

4.5.1. Studio degli effetti della gestione dei tempi di ciclo

La sintesi di nanoparticelle ha interessato principalmente lo studio del parametro $\chi = t_{ON}/(t_{ON} + t_{OFF})$, che è stato fatto variare tra 0.222 e 0.5, impostando diversi valori per t_{ON} e t_{US} , al fine di ottimizzare la produzione delle polveri ottenendo la massima resa di processo. La durata totale delle prove è stata fissata a 60 minuti. L'efficienza di corrente calcolata per ogni prova è riportata in Tab. 4.9 e Fig. 4.7, insieme ai valori dei parametri di processo relativi alla gestione dei tempi di ciclo, utilizzati in ogni sonicazione.

Prova	t_{ON}	t_{US}	t_P	χ	η
#	s	s	s		%
Pt1	0.2	0.5	0.2	0.222	67.5
Pt2	0.2	0.3	0.2	0.2857	80.5
Pt3	0.3	0.5	0.2	0.3	59.3
Pt4	0.3	0.3	0.2	0.375	83.4
Pt5	0.5	0.3	0.2	0.5	73.8

Tab. 4.9. Efficienza di processo della produzione di nanopolveri di platino in funzione della variazione dei tempi di ciclo

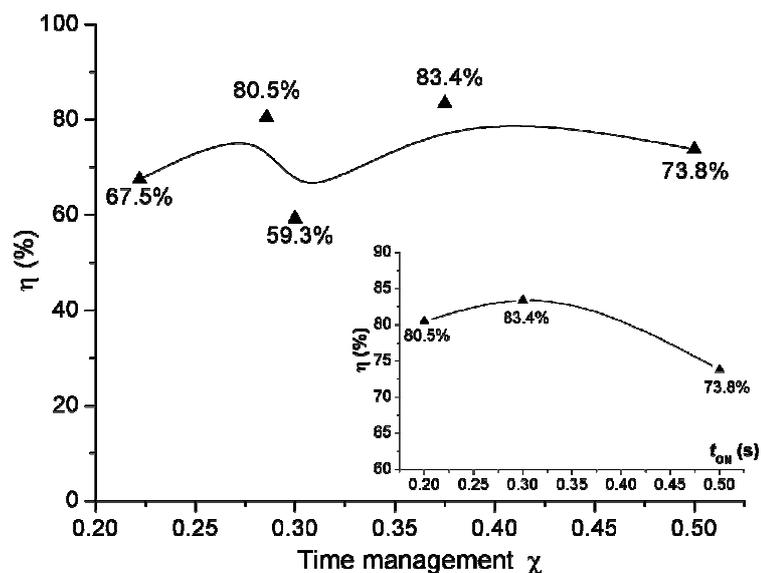


Fig. 4.7. Rendimento di corrente in funzione della gestione dei tempi di ciclo (χ) relativo alla produzione di nanoparticelle di platino. Inserto: rendimento in funzione di t_{ON}

Dai dati risulta evidente che l'efficienza di processo si mantiene stabilmente oltre 50% in tutte le condizioni operative selezionate per le prove di sonoelettro-sintesi; in particolare è stato superata la resa di 80% per valori del parametro χ di 0.2875 e 0.375, che rappresentano i valori intermedi tra quelli esaminati.

Questo si spiega attraverso l'analisi delle condizioni operative che vengono utilizzate per ottenere valori di χ particolarmente bassi o elevati, e considerando che, come emerso dall'indagine elettrochimica svolta sul sistema platino, la specie Pt(II) tende a seguire il regime di nucleazione simil-istantaneo, con formazione sincrona dei nuclei.

Per realizzare bassi valori di χ , come 0.222, è necessario che la durata dell'impulso elettrochimico t_{ON} sia sensibilmente inferiore a quella dell'impulso di ultrasuoni t_{US} , vale a dire che l'elettrodeposizione del metallo sia più breve dell'irraggiamento ultrasonoro.

La combinazione di parametri rende possibile, in questo modo, l'ottenimento di una bassa densità nuclei di platino sulla superficie del sonotrodo, e fa sì che una grande quantità di energia venga dissipata nella soluzione elettrolitica, la temperatura aumenti localmente in prossimità della superficie elettrodica a causa della prolungata vibrazione del sonotrodo, e infine che le particelle mostrino una maggiore tendenza alla ri-dissoluzione.

Inoltre, dai dati riportati, i valori più bassi dell'efficienza catodica, di 59.3% e 67.5%, sono stati ottenuti con una durata di t_{US} pari a 0.5 s, osservazione che risulta un buon accordo con la precedente ipotesi sugli effetti negativi di una prolungata esposizione all'irraggiamento di ultrasuoni delle nanoparticelle [22].

Dall'altro lato, per lunghe durate di t_{ON} , una maggior densità di nuclei di platino si formano sulla superficie del sonotrodo, rendendo possibile l'attivazione della reazione di riduzione dell'acqua all'interfaccia tra nuclei ed elettrolita, caratterizzata da una bassa sovratensione. In altri termini, le reazioni secondarie divengono predominanti e ostacolano la riduzione del metallo. A questo fatto si aggiunge la maggior tendenza dei nuclei ad accrescersi, a causa della durata dell'impulso elettrochimico, con conseguente crescente difficoltà di distacco delle nanoparticelle dalla superficie elettrodica attraverso l'azione degli ultrasuoni.

La conseguenza è l'abbassamento del rendimento globale di processo, che è effettivamente stato registrato per alti valori di χ . Il fenomeno è osservabile nell'inserto di Fig. 4.7.

L'ipotesi descritta consente di spiegare anche il basso valore di efficienza ottenuto nella prova Pt3, con $\chi=0.3$; infatti, la sintesi è caratterizzata dalla più lunga durata del parametro t_{US} abbinata a relativamente lungo t_{ON} , se comparata con il test Pt1.

Le due sonoelettro-sintesi sono entrambe affette dallo stesso calo di rendimento causato dalla prolungata esposizione agli ultrasuoni, che si irradiano per 0.5 s per ciclo, ma il test Pt3 è caratterizzato da impulsi elettrochimici più lunghi, che sono responsabili di un'ulteriore caduta della resa di processo. La Fig. 4.8 mostra la dipendenza del parametro χ dalle durate degli impulsi che caratterizzano il ciclo di sonicazione, t_{ON} e t_{OFF} ($t_{US} + 0.2$ s).

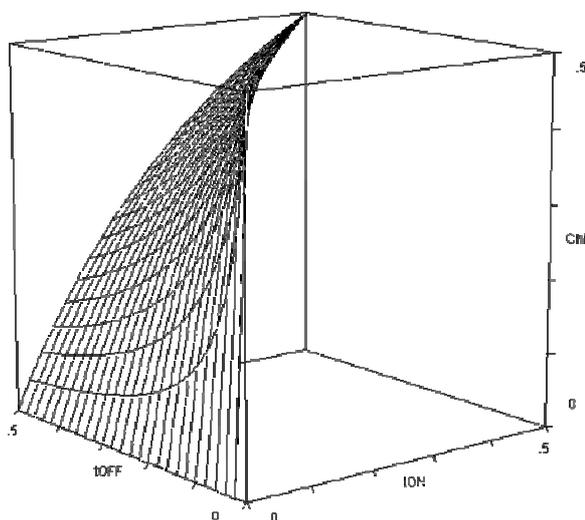


Fig. 4.8. Parametro χ in funzione di t_{ON} e t_{OFF}

Si può osservare come all'aumentare di χ in funzione di t_{ON} l'andamento sia molto più ripido per piccoli valori di t_{OFF} . Invece χ decresce più rapidamente quando $t_{US} \gg t_{ON}$, in particolare

quando t_{ON} è prossimo a zero. Dall'osservazione sperimentale emerge quindi che le condizioni ottimali per realizzare la produzione di nanoparticelle, massimizzando il rendimento del processo, sono collocate tra le due condizioni estreme tra quelle testate, ovvero con $t_{ON}=0.2\div 0.3$ s e $t_{US}=0.3$ s. Chiaramente, l'irraggiamento di ultrasuoni deve svolgere soltanto il ruolo di indurre il fenomeno della cavitazione all'interno della soluzione elettrolitica [23, 24], e di produrre il distacco dei nuclei metallici dalla superficie catodica.

I nuclei formati sulla superficie di titanio durante l'impulso elettrochimico t_{ON} vengono poi immessi nell'elettrolita durante il t_{US} . Hanno luogo fenomeni di cavitazione, e le bolle di gas collasano e implodono nel liquido provocando un notevole rilascio di energia [24, 25]. Localmente le onde d'urto si propagano attraverso il liquido generando forze di taglio molto intense che causano un'instabilità dell'elettrolita, nota come "flusso acustico", che promuove l'agitazione della soluzione in corrispondenza del sonotrodo, incrementando il trasporto di massa a consentendo alle reazioni elettrochimiche di svilupparsi in controllo di trasferimento di carica [26].

4.6. Sintesi di nanopolveri di rame

Sono state prodotte sonoelettrochimicamente le nanopolveri di rame, variando parametri quali temperatura di sintesi, durata dell'impulso elettrochimico e composizione dell'elettrolita, utilizzando le tre soluzioni messe a punto nell'ambito dello studio elettrochimico svolto sul sistema rame e riportato nel paragrafo 3.3.

Nonostante fosse emerso, dalla precedente indagine, che la soluzione Cu3 era da considerare come la più promettente per la sintesi di nanoparticelle, si è deciso di sottoporre a sonicazione comunque le altre due composizioni, per verificare le veridicità della conclusioni raggiunte. Le tre soluzioni sono brevemente riassunte di seguito:

- **Cu1:** $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ pH \rightarrow 0
- **Cu2:** $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ pH = 1.5
- **Cu3:** CuSO_4 pH = 1.5

I parametri di processo utilizzati sono sintetizzati in Tab. 4.10.

Parametri di processo			
t_{ON}	0.3, 0.5 s	densità di corrente I	-80 mA cm ⁻²
t_{US}	0.3 s	temperatura	10°, 25°, 50° C
t_P	0.2 s	elettrolita	Cu1, Cu2, Cu3
durata	90 min	potenza ultrasuoni	65 W cm ⁻²

Tab. 4.10. Parametri di processo utilizzati per la produzione di nanopolveri di rame

4.6.1. Studio degli effetti della composizione elettrolitica

E' stato indagato principalmente il comportamento delle tre soluzioni elettrolitiche e i suoi effetti sulla produzione delle nanopolveri, in particolare legati al valore di pH e al ruolo dell'elettrolita supporto, dove presente. A seguito di ciò è stata fatta variare la durata dell'impulso elettrochimico e, una volta ottimizzata la composizione chimica dell'elettrolita, sulla base del massimo rendimento ottenibile dalla sonoelettro-sintesi, si è studiata anche la temperatura di sintesi, allo scopo di determinare ulteriori condizioni favorevoli alla produzione di nanopolveri. I risultati del calcolo dell'efficienza di processo, η , per tutte le prove eseguite sono raccolte in Tab. 4.11.

Prova	Elettrolita	pH	Temperatura	t_{ON}	η
#			°C	s	%
1	Cu3	1.5	25	0.5	15
2	Cu1	~0	25	0.5	10.3
3	Cu2	1.5	25	0.5	4
4	Cu3	1.5	25	0.3	18
5	Cu2	1.5	25	0.3	7.7
6	Cu1	~0	25	0.3	26
7	Cu3	1.5	50	0.3	20
8	Cu3	1.5	10	0.3	14.3

Tab. 4.11. Efficienza di processo in funzione dei parametri operativi utilizzati nelle prove di sonoelettro-sintesi di nanoparticelle di rame

Dai dati si può osservare che la soluzione Cu2, contenente solfato di sodio come elettrolita supporto, è caratterizzata dal rendimento più basso tra quelli registrati nelle altre prove. Infatti già nell'indagine elettrochimica era risultata la soluzione con minore conducibilità, e presentava la maggior sovratensione necessaria per l'attivazione della reazione di riduzione della specie Cu(II).

Anche nelle cronoamperometrie aveva mostrato un comportamento diverso rispetto a quello previsto ed effettivamente seguito dagli altri elettroliti Cu1 e Cu3, non rendendo possibile la caratterizzazione della cinetica di nucleazione del deposito di rame.

Dai dati riportati in Tab. 4.11 emerge che la resa globale raggiunge al massimo la metà dei rendimenti calcolati nelle altre prove a parità di condizioni. Questo rende la soluzione inutilizzabile e priva di interesse al fine di ottimizzare il processo sonoelettrochimico per la produzione di nanopolveri di rame. Di conseguenza non è più stata presa in considerazione. Sempre osservando i risultati di Tab. 4.11, è interessante notare che la durata dell'impulso di corrente influenza il rendimento globale della sonicazione: infatti per tutte le soluzioni testate si assiste a un abbassamento della resa all'aumentare della durata di t_{ON} , come illustrato in Fig. 4.9.

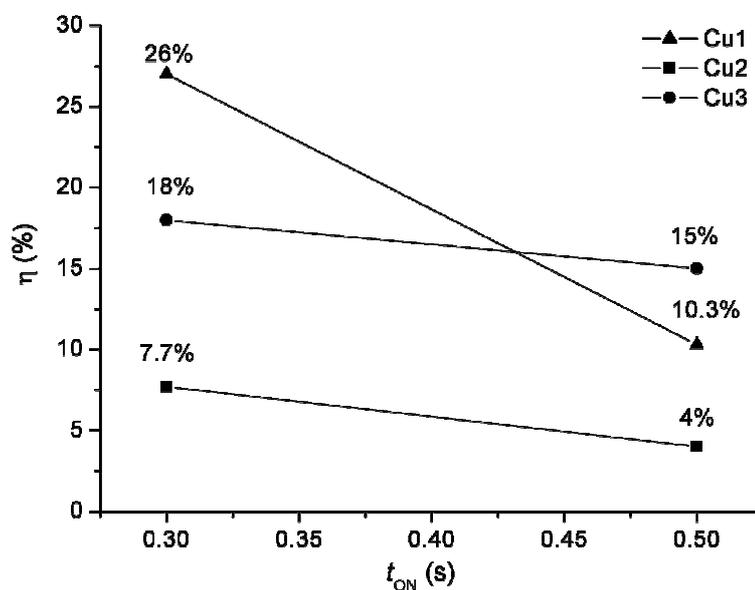


Fig. 4.9. Andamento dell'efficienza di processo in funzione della durata di t_{ON}

Il fenomeno appare più marcato nel caso della soluzione Cu1, ma l'andamento è concorde per tutti gli elettroliti utilizzati.

La causa di questo comportamento è da ricercare, come già riscontrato nell'ambito dello studio delle nanoparticelle di platino, nella difficoltà di distacco dei nuclei dalla superficie catodica, a seguito di un eccessivo accrescimento degli stessi durante l'impulso elettrochimico.

Pertanto si riconferma la tesi secondo cui impulsi di corrente più brevi consentono di ottenere maggiori rendimenti, in quanto è limitato l'accrescimento dei nuclei e pertanto l'azione ablativa degli ultrasuoni si sviluppa con sufficiente efficacia.

La soluzione Cu3, tuttavia, mostra la migliore stabilità in quanto le variazioni della resa sono meno influenzate dal parametro studiato, ed è stata scelta per valutare il ruolo della temperatura attraverso l'esecuzione di due ulteriori prove di sonicazione, la #7 e la #8, condotte rispettivamente a 50° e 10° C.

Il rendimento segue un andamento crescente all'aumentare della temperatura di sintesi, come mostrato in Fig. 4.10.

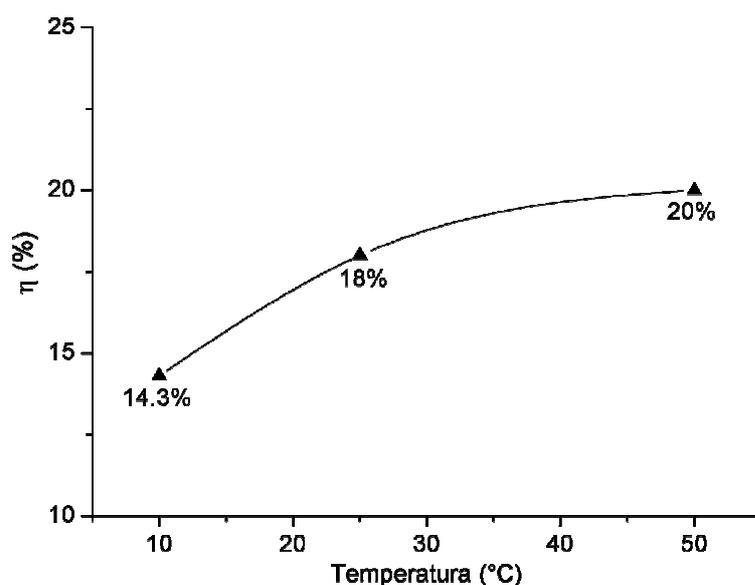


Fig. 4.10. Effetto della temperatura di sintesi sull'efficienza di processo. Soluzione Cu3

Dal grafico emerge che il rame si deposita più facilmente ad alta temperatura, nonostante la tendenza alla ri-dissoluzione delle nanoparticelle già osservata in altri sistemi.

Questo comportamento era già stato notato durante lo studio dell'elettrodeposizione della lega CuNi: i depositi ottenuti a più alta temperatura erano risultati maggiormente ricchi di rame, rispetto a quelli prodotti a temperatura ambiente.

Inoltre i potenziali elettrodi di attivazione della reazione di riduzione della lega CuNi erano risultati traslati in direzione anodica in entrambe le soluzioni testate, segno che le sovratensioni di attivazione dei processi elettrochimici sono più basse ad alta temperatura.

Di conseguenza, essendo il trasferimento elettronico piuttosto veloce per la specie Cu(II), la reazione avviene in controllo di trasferimento di massa, processo che viene agevolato e accelerato a temperature più alte e grazie anche all'azione degli ultrasuoni che a ogni ciclo agitano la soluzione in prossimità del sonotrodo. Ciò significa che le alte temperatura promuovono la riduzione della specie Cu(II), che avviene con rendimenti maggiori.

Il fenomeno già riscontrato in precedenza è stato ora confermato dalle prove di sonoelettrosintesi eseguite sul sistema mono-componente rame.

In conclusione quindi, allo scopo di massimizzare il rendimento di processo, diventa necessario utilizzare come parametri della sonicazione una breve durata degli impulsi elettrochimici, combinata con una temperatura di sintesi sufficientemente elevata.

Le soluzioni da utilizzare per la produzione di nanopolveri di rame sono state individuate nelle composizioni degli elettroliti Cu1 e Cu3.

Bibliografia

1. D.A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd ed., Macmillan Publishing Company: New York (1992)
2. D. Kim, D.Y. Park, B.Y. Yoo, P.T.A. Sumodjo, N.V. Myung, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 819
3. J.L. Delplancke, J. Dille, J. Reisse, J.Y. Long, A. Mohan, F. Grandjean, *Chem. Mater.*, 12 (2000) 946
4. V. Mancier, J.L. Delplancke, J. Delwiche, M.J. Hubin-Franskin, C. Piquer, L. Rebbouh, F. Grandjean, *J. Magn. Magn. Mater.*, 281 (2004) 27
5. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L.G. Sillén, *Stability Constants of Metal-ion Complexes Part I: Organic Ligands*, Burlington House: London (1957)
6. C.M. Plug, D. Dekker, A. Bult, *Pharm. World Sci.*, 6(6) (1984) 245
7. J.E. Gorman, F.M. Clydesdale, *J. Food Sci.*, 48(4) (1983) 1217
8. K.S. Suslick, Y. Didenko, M.M. Fang, T. Hyeon, K.J. Kolbeck, W.B. McNamara, M.M. Mdeleni, M. Wong, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 357 (1999) 335
9. V. Costa Kieling, *Surf. Coat. Technol.*, 96 (1997) 135

10. D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 4405
11. T. Mahalingam, S. Thanikaikarasan, R. Chandramohan, M. Raja, C. Sanjeeviraja, J.H. Kim, Y.D. Kim, *Mat. Chem. Phys.*, 106 (2007) 369
12. E.A. Abd El Meguid, S.S. Abd El Rehim, E.M. Moustafa, *Thin Solid Films*, 443 (2003) 53
13. F. Wang, T. Watanabe, *Mat. Sci. Eng.*, A349 (2003)183
14. J. McDougall, M. El-Sharif, S. Ma, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 929
15. L. Philippe, C. Heiss, J. Michler, *Chem Mater.*, 20 (2008) 3377
16. A.M. Smith, A. Watson, D.H. Vaughan, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 71 (1993) 106
17. T. Boiadjieva, D. Kovacheva, L. Lyutov, M. Monev, *J. Appl. Electrochem.*, 38 (2008) 1435
18. D.K. Geiger, *Coord. Chem. Rev.*, 164 (1997) 261
19. R.F. Bryan, P.T. Greene, P.F. Stokely, E.W. Wilson, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1468
20. B. Li, A. Lin, X. Wu, Y. Zhang, F. Gan, *J. All. Com.* 453 (2008) 93
21. Y. B. Song, D.T. Chin, *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 349
22. M. Dabalà, B.G. Pollet, V. Zin, E. Campadello, T.J. Mason, *J. Appl. Electrochem.*, 38(395) (2008) 402
23. R. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, T.O. Rabbit, R.P. Ackerman's, D.N. Waller, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 2919
24. J.L. Hardcastle, J.C. Ball, Q. Hong, F. Marken, R.G. Compton, S.D. Bull, S.G. Davies, *Ultrason. Sonochem.*, 7(1) (2007) 7
25. C. Sauter, M.A. Emin, H.P. Shuchmann, S. Tavman, *Ultrason. Sonochem.*, 15 (2008) 517
26. M. Hyde, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 531 (2002) 19

Capitolo 5

Caratterizzazione chimica, morfologica e strutturale di nanopolveri metalliche

5.1. Introduzione

Nel presente capitolo vengono descritti e illustrati i risultati della caratterizzazione eseguita sui filtri contenenti le polveri nanometriche.

Oltre a essere presentati e documentati, gli esiti vengono commentati anche facendo riferimento a quanto appreso in letteratura e all'indagine precedentemente svolta sulla strumentazione e sul sistema elettrochimico in esame utilizzato per la sintesi delle nanopolveri.

Le nanopolveri ottenute con il metodo sonoelettrochimico a impulsi sono state caratterizzate in modo approfondito e con metodologia standardizzata sia dal punto di vista della preparazione dei campioni, che dello svolgimento delle analisi e acquisizione dei dati.

La caratterizzazione ha interessato lo studio delle proprietà chimiche e fisiche del materiale, come ad esempio l'analisi chimica, morfologia, in particolare le dimensioni medie delle nanoparticelle, e struttura cristallina, dove presente e riscontrabile.

Tutte le polveri prodotte dalle sonoelettro-sintesi descritte nel Capitolo 4 sono state analizzate tramite spettroscopia X-EDS (sonda Philips EDAX PV9800 montata su un SEM Cambridge STEREOSCAN 440) per identificarne la composizione chimica e verificarne l'omogeneità; è stata eseguita l'acquisizione del segnale per 120 s, operando a 25 kV e 250 pA. Oltre a questa tecnica è stata utilizzata anche la spettroscopia X in fluorescenza, XRF, utilizzando uno spettrometro SPECTRO X-LAB 2000, con target secondario di molibdeno per l'analisi in dispersione di energia.

Lo studio morfologico è stato eseguito utilizzando la microscopia elettronica in trasmissione, TEM (JEOL 2000FX operante a 160 kV), e le indagini sulla struttura cristallina del materiale prodotto sono state condotte con spettroscopia XRD (diffrattometro Siemens D500) utilizzando un tubo radiogeno $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$, 40 kV e 30 mA) per l'identificazione delle

fasi cristalline presenti nei campioni e la misura della dimensione della grana e dei parametri reticolari.

I diffrattogrammi $2\theta/\theta$ sono stati ottenuti nell'intervallo di interesse della lega o metallo puro sotto osservazione, con uno step di 0.03° e un tempo di acquisizione di 30 s per step.

L'indagine sul fenomeno dell'aggregazione, eseguita su nanopolveri di lega FeCo e Pt, è stata realizzata con la tecnica del Dynamic Light Scattering, utilizzando una sospensione di nanoparticelle immerse in diversi solventi.

5.1. Caratterizzazione di nanopolveri di lega FeCo

5.1.1. Effetti della composizione chimica del bagno di sintesi

Analisi della composizione chimica delle nanopolveri prodotte dalle soluzioni riportate nel paragrafo 4.2, sono state realizzate tramite spettroscopia X-EDS e spettroscopia X in fluorescenza (XRF).

Dall'analisi XRF è emerso che le nanoparticelle presentano un contenuto di ferro superiore al rapporto di concentrazione realizzato nei bagni di sintesi, come è mostrato in Tab. 5.1, dove sono riportate le percentuali atomiche degli elementi rilevati sui filtri.

Elettrolita di sintesi	%Fe	%Co
S1	39.8	60.2
C1	45.6	54.4
S2	36.2	63.8
C2	42.1	57.9
S3	36.1	63.9
C3	37.3	62.7
Soluzione	35	65

Tab. 5.1. *Esiti dell'analisi XRF [righe Fe(K) a Co(K)] eseguite sui filtri contenenti nanopolveri di lega FeCo, ottenute da soluzioni elettrolitiche con rapporto di concentrazione Fe/Co=35/65*

Le nanoparticelle analizzate sono state ottenute da soluzioni contenenti acido L-ascorbico come antiossidante per la specie Fe(II).

Si può osservare dai dati che durante la sintesi delle nanopolveri avviene una deposizione preferenziale di ferro: infatti, la riduzione della specie Fe(II) ha una minore sovratensione di attivazione rispetto alla specie Co(II), nonostante sia meno nobile, e pertanto la scarica degli ioni Fe^{2+} risulta predominante [1].

Il fenomeno appare più marcato nei campioni ottenuti da soluzioni elettrolitiche a base di cloruri; i bagni al solfato, invece, consentono di produrre nanoparticelle di composizione chimica più aderente al rapporto di concentrazione realizzato nell'elettrolita; in particolare l'analisi chimica delle nanopolveri ottenute dalle soluzioni S2 e S3 è molto simile a quella teorica. Quindi appare chiaro che i cloruri catalizzano non soltanto l'elettrodeposizione del metallo, come già osservato nell'ambito dello studio del rendimento di processo, ma soprattutto la scarica del ferro.

Al fine di controllare la composizione chimica del prodotto finale, risulta opportuno impiegare per le sonoelettro-sintesi i bagni a base di solfati metallici piuttosto che bagni ai cloruri, sebbene questi ultimi permettano di raggiungere efficienze globali di processo più elevate, grazie all'azione catalitica nei confronti della scarica degli ioni metallici, precedentemente osservata e discussa nel paragrafo 4.2.2.

Ulteriori analisi sulla composizione chimica delle nanoparticelle sono state eseguite con la tecnica X-EDS, come mostrato in Fig. 5.1.

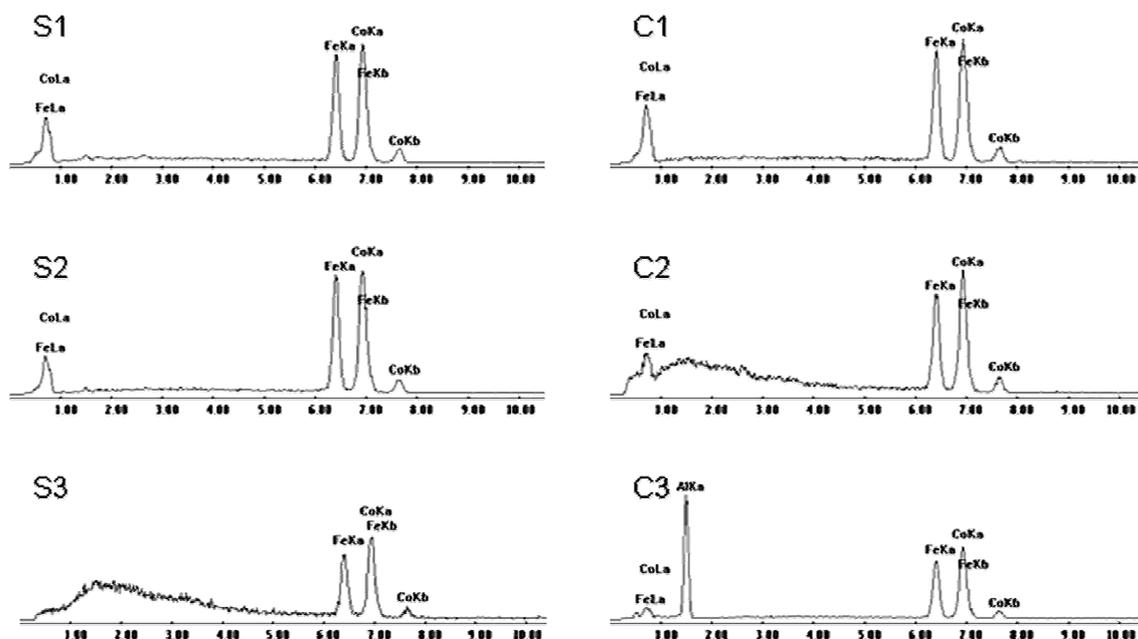


Fig. 5.1. Spettri EDAX relativi all'analisi chimica eseguita sulle nanopolveri prodotte da diversi elettroliti

La differenza principale tra le due tecniche risiede nel fatto che mentre la spettroscopia XRF consente di eseguire un'analisi della composizione media del materiale, in quanto viene eseguita su tutto il filtro, la spettroscopia X-EDS è una caratterizzazione locale, eseguita su determinati aggregati, o clusters, di nanoparticelle osservabili al microscopio elettronico a scansione (SEM), e pertanto può dare come risultato una valutazione semi-quantitativa della composizione chimica della sostanza sotto esame.

Nei pattern EDAX, riportati in Fig. 5.1, non è possibile osservare alcuna contaminazione di titanio proveniente dal sonotrodo, né di altre sostanze chimiche diverse, in nessuna delle prove analizzate, ma sono visibili soltanto i picchi relativi al segnale di ferro e cobalto. Anche nella caratterizzazione X-EDS è stato riscontrato un contenuto di ferro maggiore di 35%, come emerso dall'indagine XRF. Per quanto riguarda l'influenza dell'additivo organico, sono state analizzate anche le nanoparticelle prodotte dalle stesse soluzioni riportate in Tab. 1, ma contenenti acido citrico come stabilizzante per gli ioni Fe²⁺.

Gli esiti della caratterizzazione XRF sono raccolti in Tab. 5.2.

Elettrolita di sintesi		%Fe	%Co
S1	a. L-ascorbico	39.8	60.2
	a. citrico	40.1	59.9
C1	a. L-ascorbico	45.6	54.4
	a. citrico	57.2	42.8
	a. L-ascorbico no a. borico	40.3	59.7
S2	a. L-ascorbico	36.2	63.8
	a. citrico	46.0	54.0
	a. L-ascorbico no a. borico	40.1	59.9

Tab. 5.2. *Analisi chimica delle nanoparticelle di lega FeCo ottenute da diversi elettroliti*

Per quanto riguarda l'influenza dello stabilizzante organico, sembra che la presenza di acido citrico favorisca la deposizione di ferro rispetto a quella di cobalto; infatti la percentuale di ferro aumenta in tutte le prove: questo risultato era già stato rilevato in studi relativi alla deposizione di leghe FeNi [2].

Ne deriva che risulta preferibile utilizzare nelle sonoelettro-sintesi l'acido L-ascorbico piuttosto che l'acido citrico, sia in quanto aumenta il rendimento del processo, sia perché il rapporto di concentrazione tra ferro e cobalto nelle polveri è più aderente a quello della soluzione elettrolitica di partenza.

Invece, l'effetto dell'acido borico è di difficile interpretazione: nelle prove eseguite con la soluzione C1 sembra che la sua presenza aumenti la percentuale di ferro, mentre nelle prove con la soluzione S2 sembra che l'aggiunta di acido borico diminuisca la percentuale di ferro, come riportato in letteratura sempre per le leghe FeNi [2]. Non è quindi possibile trarre delle conclusioni utili sugli effetti del suo utilizzo.

Per conoscere le fasi cristalline presenti nel prodotto finale è stata effettuata una caratterizzazione strutturale tramite diffrazione di raggi X sulle nanopolveri ottenute dalle soluzioni di Tab. 1 contenenti sia acido borico che acido L-ascorbico.

Gli spettri ottenuti sono stati interpretati dapprima con il software *Match!1.9d* per determinare la composizione delle fasi dalla posizione dei picchi di diffrazione, e successivamente i dati sono stati elaborati con il programma *Maud 2.14*, sviluppato presso l'Università di Trento [3], allo scopo di misurare la dimensione media dei cristalliti e i parametri di cella delle fasi in esame, mediante il metodo iterativo di Rietveld applicato alla forma dei picchi, in particolare l'allargamento [4].

La posizione dei picchi di diffrazione è stata comparata a quello delle leghe FeCo riportate nel database JCPDS. I pattern di diffrazione, relativi a cinque di sei soluzioni elettrolitiche testate, sono illustrati in Fig. 5.2.

Gli spettri rivelano la presenza di tre picchi di diffrazione in ogni pattern, che sono localizzati nelle posizioni dei picchi caratteristici di una soluzione solida di tipo costituzionale FeCo, con struttura cristallina cubica a corpo centrato; la fase osservata corrisponde alla scheda del database JCPDS numero #49-1568.

Dalla Fig. 5.2 si può osservare la posizione dei picchi di diffrazione in corrispondenza dei valori di 2θ a 44.7° , 65.1° e 82.6° .

I picchi visibili sono stati attribuiti ai piani (110), (200) e (211), che sono tipici di una struttura ccc. Non sono stati osservati picchi relativi alle singole fasi Fe e Co, e ciò prova quanto la tecnica sonoelettrochimica a impulsi renda possibile l'ottenimento di prodotti caratterizzati da elevata purezza e consenta la produzione di nanoparticelle legate piuttosto che la sintesi di fasi separate di metalli puri, da un sistema elettrochimico bi-componente.

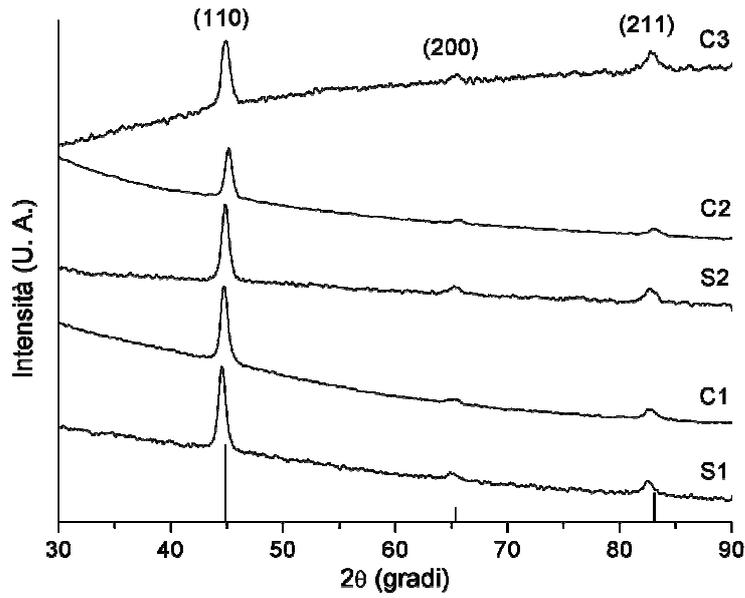


Fig. 5.2. Pattern di diffrazione X di filtri contenenti nanopolveri di lega FeCo (picchi caratteristici a $2\theta = 44.91^\circ$, 65.37° e 82.82°)

I risultati ottenuti sono in ottimo accordo con quanto riportato nel diagramma di fase per la lega FeCo in Fig. 5.3, che presenta miscibilità totale allo stato solido a temperatura ambiente e per contenuto di ferro superiore al 20% in percentuale atomica [5]; inoltre dalla scheda di riferimento emerge che il parametro reticolare della lega in esame è $a = 2.855 \text{ \AA}$ [6, 7].

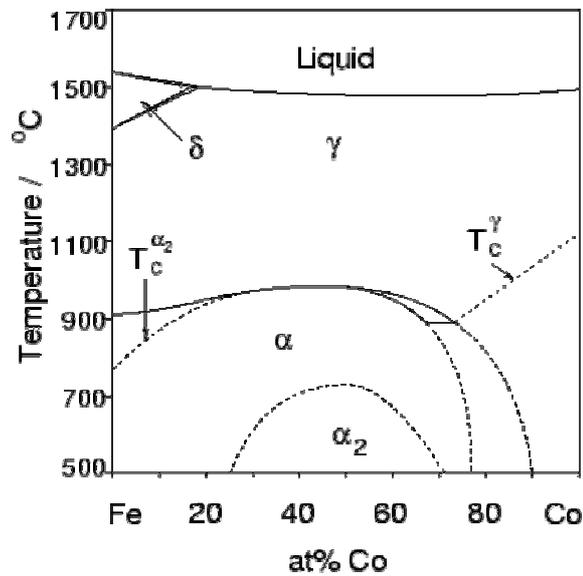


Fig. 5.3. Diagramma di stato relativo al sistema Fe-Co

La dimensione media della grana cristallina e il parametro reticolare sono stati calcolati per ogni test e i risultati sono riportati in Tab. 5.3.

Prova	Parametro reticolare a	Dimensione dei cristalliti
#	Å	nm
S1	2.87	17.7
C1	2.86	17.5
S2	2.86	18.7
C2	2.84	23
C3	2.85	14

Tab. 5.3. Parametri strutturali ottenuti dall'elaborazione degli spettri XRD realizzati su nanopolveri di lega FeCo

I dati mostrano che le nanoparticelle di lega FeCo presentano una dimensione media della grana cristallina variabile tra 14 e 23 nm, valori che si trovano in accordo con la caratterizzazione eseguita con il microscopio elettronico in trasmissione e di cui si parlerà più avanti in questo capitolo.

Inoltre il parametro reticolare calcolato dagli spettri XRD presenta valori molto prossimi a quello riportato sulla scheda di riferimento e misurato per una soluzione solida costituzionale di FeCo. Oltre a ciò le nanoparticelle, che hanno dimensioni molto ridotte, presentano pattern di diffrazione caratterizzati da picchi molto allargati.

Il risultati evidenziano che le drastiche condizioni che si realizzano durante le sonoelettrosintesi, e che sono indotte da fenomeni di cavitazione e causate dal meccanismo *hot-spot* [8], non sembrano influenzare la struttura cristallina delle nanoparticelle prodotte con questa tecnica.

La conclusione è che il metodo sonoelettrochimico consente di produrre nanopolveri di elevata purezza e omogeneità di composizione chimica, struttura cristallina controllata e stretta dispersione delle dimensioni medie della grana cristallina.

La caratterizzazione morfologica è stata realizzata tramite microscopia TEM; le immagini mostrate in Fig. 5.4 si riferiscono a nanoparticelle prodotte dalle soluzioni elettrolitiche S1, S2, C1 e C3.

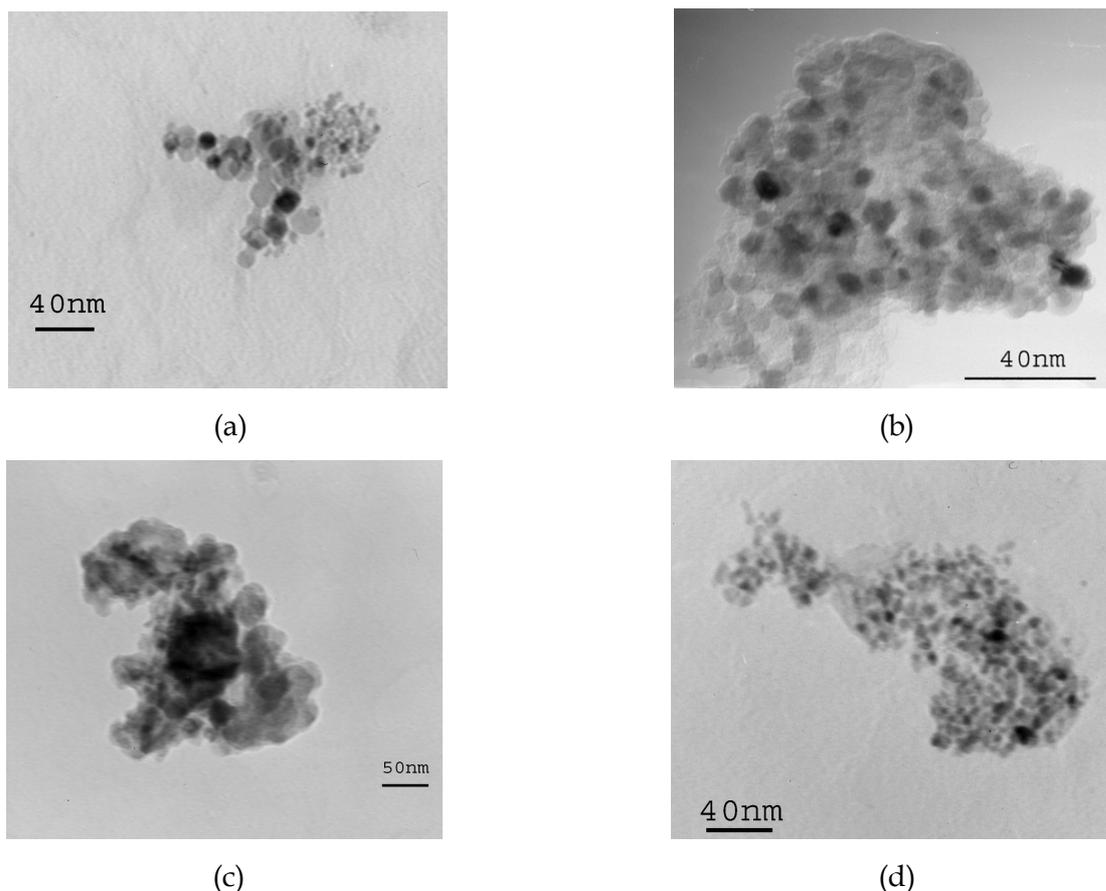


Fig. 5.4. Immagini TEM di nanoparticelle di lega FeCo ottenute da diversi elettroliti: (a) S1, (b) S2, (c) C1 e (d) C3

La maggior parte delle nanoparticelle visibili mostra una dimensione media compresa tra 15 e 25 nm, esattamente confrontabile ai risultati ottenuti dall'elaborazione dei dati XRD relativamente alla dimensione media della grana cristallina. E' stata eseguita un'analisi d'immagine sulla foto in Fig. 5.4(d) che ha permesso di valutare la dimensione media delle nanoparticelle, la quale è risultata pari a 13.43 nm con una deviazione standard di 3.29 nm. Da questi dati si può concludere che le nanoparticelle risultano essere monocristalline, in quanto la loro dimensione media coincide con la dimensione dei cristalliti, precedentemente calcolata nell'ambito delle analisi strutturali XRD.

La nanopolveri appaiono aggregate in strutture più grandi e tridimensionali, di dimensioni di qualche centinaio di nanometri; il fenomeno è legato molto probabilmente alle proprietà magnetiche della lega FeCo [9], e alla natura fisica delle nanoparticelle, che sono caratterizzate da un elevato rapporto superficie/volume, e quindi da un'elevata energia superficiale, e pertanto tendono spontaneamente all'aggregazione per minimizzare l'energia totale del sistema.

5.2.2. Effetti della temperatura di sintesi

La composizione chimica delle nanopolveri prodotte sonoelettrochimicamente a diverse temperature dell'elettrolita è stata valutata tramite spettroscopia X-EDS, e sono state calcolate le percentuali atomiche rispettiva di ferro e cobalto.

Si ricorda che la soluzione sottoposta all'indagine sugli effetti della temperatura di sintesi è stata la S2, contenente solfati di ferro e cobalto, NaCl come elettrolita supporto e acido L-ascorbico come additivo per limitare l'ossidazione degli ioni Fe^{2+} .

I dati mostrano che il contenuto di ferro nei campioni analizzati varia tra 40% e 45%, quando la composizione realizzata nel bagno elettrolitico era di 35%. Risulta difficile trovare una correlazione tra l'andamento della concentrazione del ferro nelle nanopolveri e la temperatura di sintesi e separare il contributo di T dall'errore sperimentale.

Si osserva una generale deposizione preferenziale di ferro, fenomeno che accomuna tutte le prove e che è legato, come già osservato in precedenza, alla bassa sovratensione di scarica della specie $Fe(II)$, rispetto al più nobile cobalto [1].

L'andamento della percentuale atomica di ferro nel prodotto finale, in funzione della temperatura dell'elettrolita è presentata in Fig. 5.5.

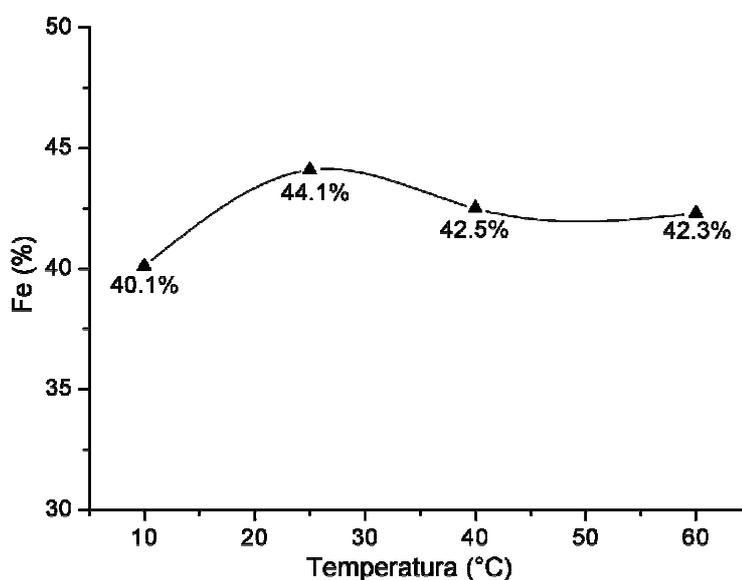


Fig. 5.5. Contenuto di ferro nelle nanopolveri di lega FeCo in funzione della temperature di sintesi

Inoltre non si sono osservate neanche in questo caso contaminazioni da parte di specie diverse da Fe e Co, come ad esempio titanio e platino, provenienti dagli elettrodi, o solfati e

cloruri provenienti dalla soluzione di sintesi. Sono visibili negli spettri soltanto i picchi caratteristici di FeK e CoK, come illustrato in Fig. 5.6, e il picco dell'alluminio, AlK, di cui è costituito il porta-campione.

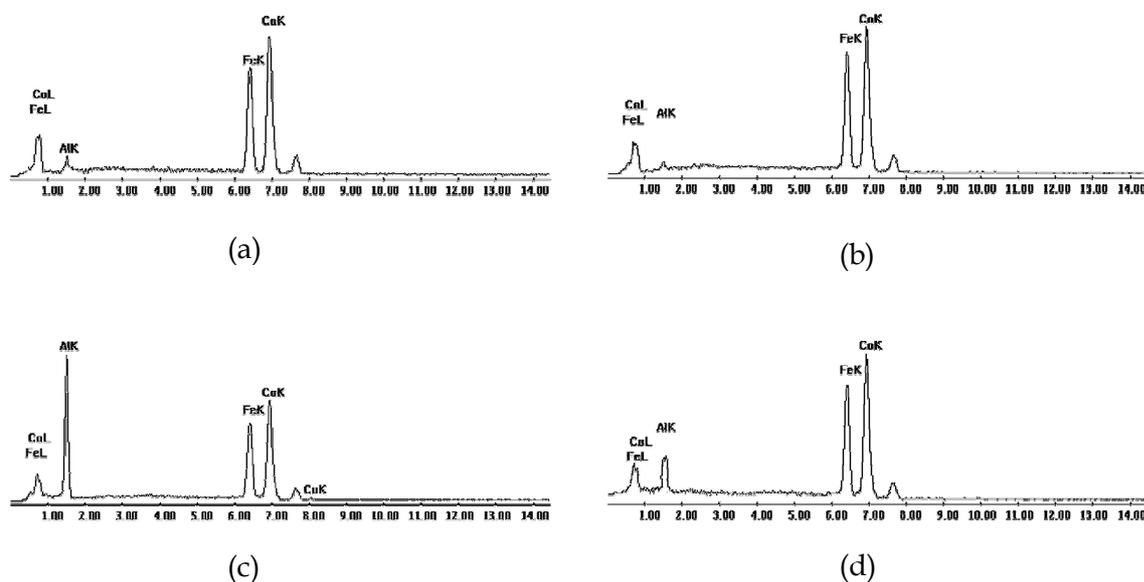


Fig. 5.6. Spettri EDAX relativi alle nanopolveri di lega FeCo prodotte dalla soluzione elettrolitica S2 a diverse temperature di sintesi, (a) 10°C, (b) 25°C, (c) 40°C e (d) 60°C

I pattern XRD, utilizzati per la determinazione e lo studio dell'evoluzione della struttura cristallina delle nanopolveri in funzione del parametro T, sono riportati in Fig. 5.7.

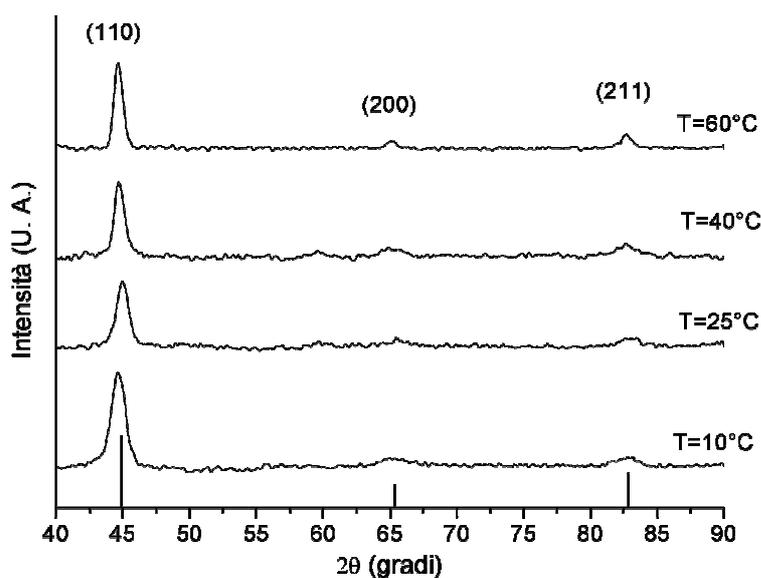


Fig. 5.7. Pattern XRD relativi alle nanopolveri di lega FeCo ottenute a diverse temperature di sintesi

Negli spettri si possono chiaramente distinguere tra picchi, relativi alla lega FeCo e corrispondenti a una singola fase FeCo, identificabile con una soluzione solida costituzionale. Anche per questa serie di prove come scheda di riferimento del database JCPDS è stata individuata la numero #49-1568. I picchi sono localizzati rispettivamente a valori di 2θ di 44.7° , 65.1° and 82.6° , mentre le fase di riferimento presenta picchi a 44.91° , 65.37° and 82.82° , e un parametro reticolare di $a = 2.855 \text{ \AA}$ [5, 6].

Anche per queste prove i picchi sono stati attribuiti ai piani (110), (200) e (211) che sono caratteristici di una struttura cubica a corpo centrato.

Non sono visibili negli spettri di Fig. 5.7 picchi caratteristici di altre fasi, in particolare di ferro e cobalto puri, e ciò significa che la temperatura non promuove la riduzione di Fe separatamente da Co, ma la sonoelettro-sintesi permette l'ottenimento della lega FeCo anche variando le condizioni operative.

La dimensione media della grana cristallina e il parametro reticolare, calcolati tramite elaborazione dei dati XRD con software dedicati e già citati precedentemente sono sintetizzati in Tab. 5.4.

Prova	T	Dimensione dei cristalliti	Parametro reticolare a
#	$^\circ\text{C}$	nm	\AA
1	10	$8,6 \pm 0,3$	2,86
2	25	$12,3 \pm 0,5$	2,84
3	40	$25,1 \pm 1,3$	2,85
4	60	$28,1 \pm 1,4$	2,86
JCPDS 49-1568	-	-	2,85

Tab. 5.4. Parametri strutturali della nanoparticelle di lega FeCo prodotte a diverse temperature

Dai dati emerge che la temperatura di sintesi influenza la dimensione media della grana cristallina: infatti la dimensione dei cristallini aumenta all'aumentare di T a partire da circa 10 nm, alla temperatura più bassa tra quelle testate, 10°C , fino a quasi 30 nm quando si raggiungono valori di 60°C , come illustrato in Fig. 5.8.

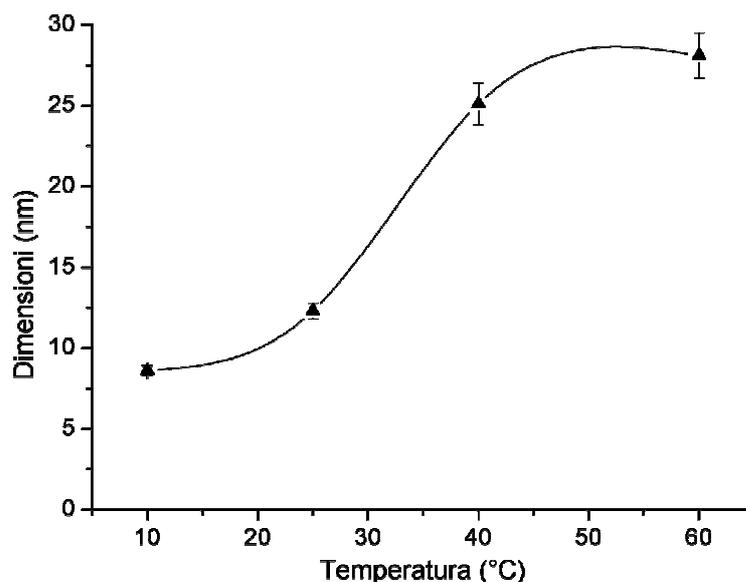


Fig. 5.8. *Variazioni delle dimensioni medie dei cristalliti delle nanopolveri di lega FeCo in funzione della temperatura di sintesi*

Il fenomeno si può osservare anche negli spettri XRD di Fig. 5.7, che mostrano un graduale allargamento dei picchi alle temperature più basse, segno di una dimensione media della grana, della fase in esame, più ridotta rispetto a quanto si può osservare a temperature superiori. Ciò può essere spiegato in termini di velocità di accrescimento dei nuclei metallici sulla superficie catodica, prima che avvenga il distacco per opera dell'irraggiamento ultrasonoro. A più alte temperature l'accrescimento prevale sui processi di nucleazione e la conseguenza diretta è che un minor numero di nuclei si formano sul catodo, da cui ne derivano un abbassamento del rendimento di processo e l'ottenimento di nanoparticelle di dimensioni maggiori. L'andamento opposto si riscontra a basse temperature, per le quali i fenomeni di trasferimento di massa, che controllano la velocità di accrescimento dei nuclei metallici, sono inibiti e rallentati. Si osserva invece che il parametro reticolare a rimane invariato e in buon accordo con il valore di riferimento e risulta quindi essere indipendente dalla temperatura di sintesi delle nanopolveri.

La caratterizzazione morfologica, è stata eseguita al TEM sulla prova ottenuta nelle condizioni più promettenti, in termini di composizione chimica ed efficienza di processo, che è risultata essere la numero #2, prodotta a 25°C, una cui immagine è riportata in Fig. 5.4(c).

Oltre all'osservazione diretta è stata eseguita un'analisi in diffrazione di elettroni (SAED), allo scopo di confermare i risultati precedentemente ottenuti dall'elaborazione dei dati tratti dalla caratterizzazione XRD.

Gli anelli di diffrazione sono stati indicizzati in modo soddisfacente con la riflessione di una fase cubica a corpo centrato, la struttura già precedentemente confermata dall'analisi XRD, e i dati ottenuti sono stati elaborati con il software *ProcessDiffraction V_6.2.0* [10-12].

Il programma consente l'identificazione di una fase cristallina verificando se la serie di anelli di diffrazione, registrata con un goniometro di parametri noti, può essere indicizzata in modo adeguato con la riflessione di un reticolo di Bravais selezionato, con determinati parametri di cella. Il pattern di diffrazione e la conversione dello stesso a spettro, sulla base dell'intensità degli anelli sono illustrati in Fig. 5.9.

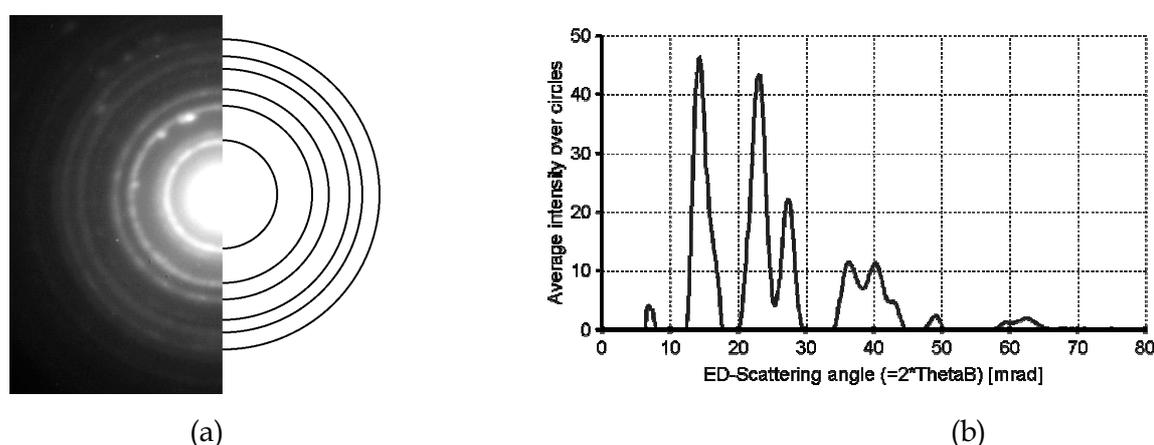


Fig. 5.9. Immagine degli anelli di diffrazione ottenuti dalla caratterizzazione SAED sulla prova #2 e conversione dell'immagine a spettro per l'elaborazione dei dati

E' stata inoltre trovata una buona corrispondenza tra il parametro reticolare riportato nella scheda di riferimento #49-1568 del database JCPDS e il valore ottenuto nell'elaborazione dati. L'orientazione casuale delle nanoparticelle è stata considerata come la ragione dell'allargamento degli anelli osservata nella foto di Fig. 5.9(a).

Dalla conversione dell'immagine a spettro di diffrazione è stato possibile calcolare i valori delle distanze interplanari d_{hkl} per confrontarli con i valori di riferimento; i risultati dell'elaborazione dati sono riportati in Tab. 5.5. I risultati confermano che le nanoparticelle di lega FeCo della prova #2 hanno struttura *ccc*, con parametro reticolare $a = (2.845 \pm 0.015) \text{ \AA}$, calcolato dall'equazione Eq.(5.1), valida per le strutture cubiche:

$$a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Eq. (5.1)}$$

con $h + k + l = 2n$ per il reticolo *ccc* [13].

ProcessDiffraction		JCPDS #49-1568	
d(Å)	d(Å)	h	k l
2.01 ± 0,01	2.018	1	1 0
1.285 ± 0,004	1.428	2	0 0
1.151 ± 0,001	1.165	2	1 1
0.948 ± 0,001	1.009	2	2 0

Tab. 5. Parametri strutturali ottenuti dalla caratterizzazione SAED sulla prova #2

Va sottolineato a riguardo che la caratterizzazione dei materiali con la tecnica SAED è meno precisa e accurata del metodo XRD ed è stata impiegata in questo lavoro allo scopo di confermare i risultati precedentemente ottenuti dall'elaborazione degli spettri di diffrazione di raggi X.

A causa dell'allargamento degli anelli dovuto all'orientazione casuale dei nanocristalli, risulta meno affidabile la misura dei valori dei diametri e pertanto l'elaborazione è soggetta ad un errore sperimentale che può essere anche piuttosto elevato. Tuttavia applicando un approccio statistico alla misura dei raggi degli anelli si sono ottenuti dei risultati soddisfacenti e in linea con le precedenti analisi.

5.2.3. Stabilizzazione delle nanoparticelle con poliacrilati

Sono state realizzate anche delle prove con dynamic light scattering (DLS), allo scopo di determinare la dimensione dei cluster di nanoparticelle che si formano in sospensione a causa di fenomeni di aggregazione che coinvolgono le nanopolveri. E' stata inoltre studiata la stabilità nel tempo degli agglomerati.

L'analisi dimensionale è stata effettuata su una sospensione in acqua di nanopolveri della prova #2 (campione A) e due sospensioni delle stesse nanopolveri in una soluzione acquosa con il 10% in volume di Sokalan PA20®, un poliacrilato di sodio prodotto e commercializzato da BASF; la quantità di materiale in ciascun campione è stata standardizzata a 1 mg in 10 ml di liquido.

Dei due campioni contenenti il polimero, uno è stato sottoposto a irraggiamento di ultrasuoni, per immersione nella sospensione di una punta vibrante di diametro $d = 2$ mm,

per 10 minuti, lo stesso giorno della misura (campione B), il secondo è stato sonicato per 10 minuti 10 giorni prima dell'analisi (campione C). Il campione A è stato irraggiato per 10 minuti lo stesso giorno dell'analisi.

L'intervallo di misura dello strumento utilizzato è compreso tra 3 e 3'000 nm, la lunghezza d'onda del laser è 632.8 nm e l'angolo di rivelazione del detector di 90°. Gli esiti delle analisi e un prospetto riassuntivo dei risultati ottenuti dai campioni analizzati sono mostrati in Fig. 5.10 e Tab. 5.6.

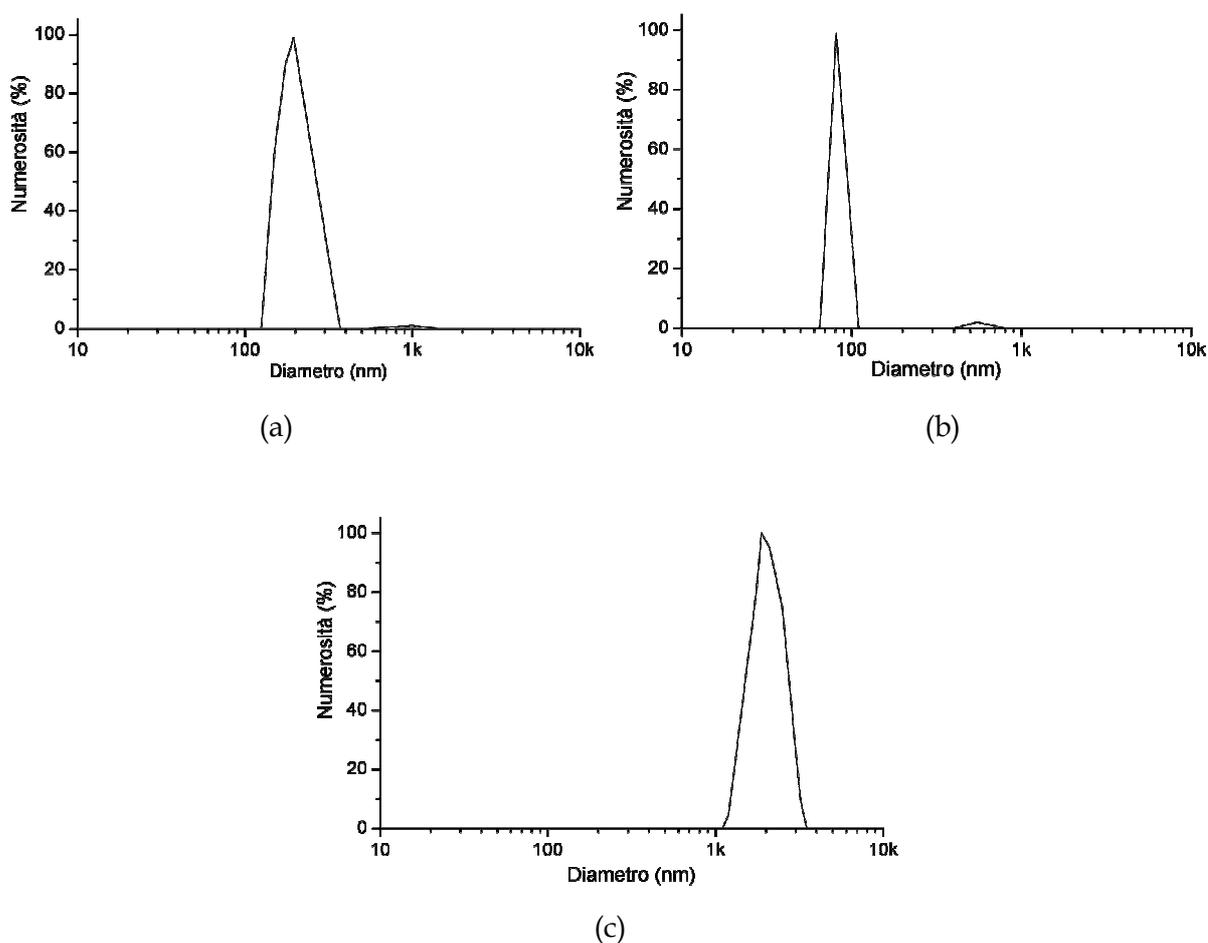


Fig. 5.10. Grafici ottenuti dall'analisi DLS su nanopolveri di lega FeCo (a) campione A, (b) campione B e (c) campione C

In ciascun grafico di Fig. 5.10 è rappresentata la distribuzione in funzione del diametro delle particelle relativa al numero delle particelle che diffondono la luce.

La distribuzione numerica è quella di maggior interesse, poiché fornisce informazioni sul numero di cluster che costituiscono la popolazione caratterizzata da una determinata dimensione media.

Campione	1° picco	Numerosità	2° picco	Numerosità
A	195 nm	99.9%	992 nm	0.1%
B	81 nm	99.8%	548 nm	0.2%
C	1'878 nm	100%	-	-

Tab. 5.6. Posizione dei picchi relativi alla distribuzione numerica per i tre campioni analizzati

Nel campione A si nota la presenza di due popolazioni: una costituita da agglomerati di nanoparticelle con diametro di circa 200 nm e un'altra con diametro di quasi 1 μm . Anche nel campione B si possono osservare due popolazioni: una di dimensioni pari a 80 nm e l'altra con un diametro di 550 nm.

In entrambi i casi la percentuale numerica della popolazione con dimensioni inferiori è molto vicina al 100%, quindi la popolazione relativa al secondo picco è trascurabile sotto l'aspetto numerico. Nel campione C invece si osserva la presenza di una sola popolazione con dimensioni comprese tra 1 e 3 μm .

Considerando che la misura DLS è avvenuta dopo un intervallo di tempo che va da un'ora e mezza a due ore dal termine della sonicazione dei campioni A e B, si può ipotizzare che in essi, nel momento della misura, sia già avvenuta una parziale agglomerazione delle particelle più piccole. Nel campione B, la presenza del polimero ha ritardato il processo di aggregazione e per questo le dimensioni dei cluster appaiono inferiori.

I risultati ottenuti sul campione C confermano questa ipotesi; infatti, a distanza di 10 giorni dalla preparazione, il dynamic light scattering rivela la presenza di agglomerati molto grandi, di qualche micron, ma non di particelle di dimensioni inferiori.

La misura sui campioni A e B è stata ripetuta subito dopo aver immerso le due provette in un bagno a ultrasuoni. Da questa analisi lo strumento ha rivelato, per entrambi i campioni, una popolazione di particelle con diametro compreso tra 30 e 50 nm, come è possibile vedere dai grafici riportati in Fig. 5.11 e in Tab. 5.7.

Immediatamente dopo la sonicazione, le particelle in sospensione, siano esse nanoparticelle singole o cluster, presentano dimensioni inferiori rispetto a quelle misurate della prima misura, e dopo circa due ore si osserva una crescita dimensionale della popolazione evidenziata nei grafici dallo spostamento dei picchi verso valori del diametro medio maggiori; questa crescita è rallentata in misura significativa nel campione B che contiene il polimero.

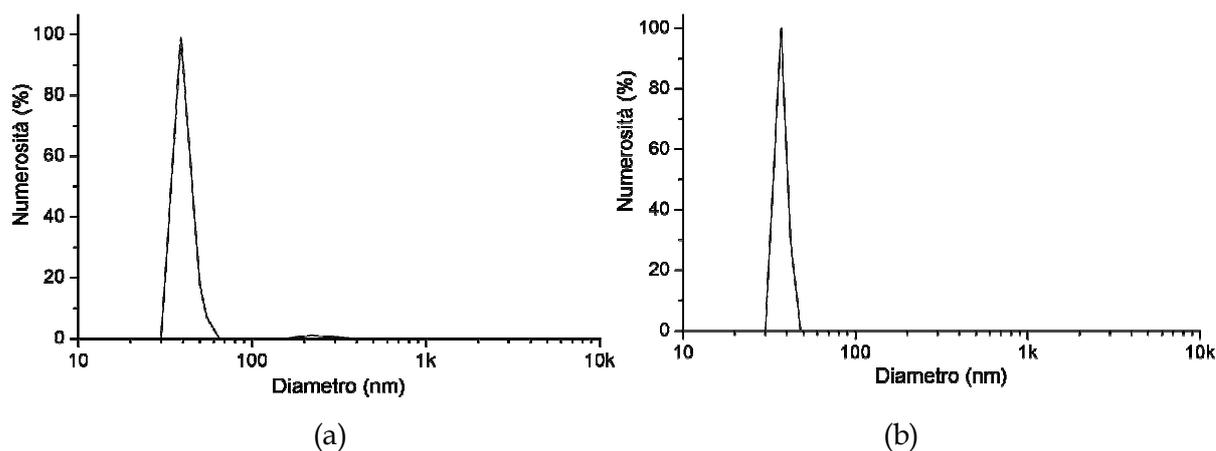


Fig. 5.11. Grafici DLS ottenuti per i campioni (a) A e (b) B immediatamente dopo trattamento in bagno a ultrasuoni

Campione	1° picco	Numerosità	2° picco	Numerosità
A	39 nm	99.9%	219 nm	0.1%
B	37 nm	100%	-	-

Tab. 5.7. Posizione dei picchi relativi alla distribuzione numerica per i campioni A e B immediatamente dopo il trattamento in bagno a ultrasuoni

Questi risultati dimostrano che il processo di aggregazione è rapido e che il Sokalan PA20® influisce sulla velocità di accrescimento dei cluster ritardando il fenomeno.

Il fatto che nelle foto SEM delle polveri di lega FeCo trattate con il polimero non si osservino particelle con diametro compreso tra 30 e 50 nm, è spiegabile se si considera che prima dell'osservazione è necessario attendere la completa evaporazione del solvente durante la fase di preparazione del campione, processo che può durare alcune ore a causa della viscosità del polimero. E' perciò probabile che nel frattempo avvenga una certa aggregazione all'interno del liquido residuo.

5.3. Caratterizzazione di nanopolveri di lega FeCr

5.3.1. Effetti della temperatura di sintesi

La composizione chimica delle nanopolveri di lega FeCr è stata valutata attraverso analisi X-EDS, e le concentrazioni atomiche di ferro e cromo sono state calcolate con una procedura

ZAF e mediate sulla base di diverse misurazioni raccolte con energia del fascio primario pari a 25 kV. I risultati della caratterizzazione X-EDS sono illustrati in Tab. 8 e gli spettri sono presentati in Fig. 5.12.

Prova	T	Fe	Cr
#	°C	%	%
1	10	48.6	51.4
2	25	58.8	41.2
3	40	54.3	45.7
4	60	37.8	62.2
Soluzione	-	50	50

Tab. 5.8. *Composizione chimica delle nanopolveri di lega FeCr. Caratterizzazione EDAX*

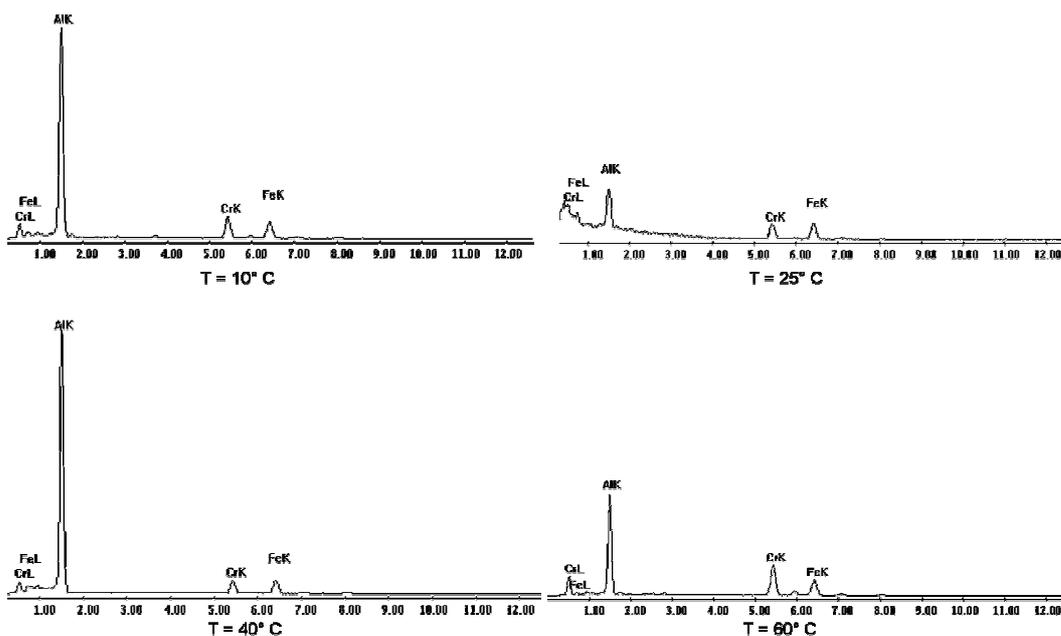


Fig. 5.12. *Spettri EDAX relativi alle nanopolveri di lega FeCr ottenuti a diverse temperature di sintesi*

Dall'immagine in Fig. 5.13 si può notare che il contenuto di ferro nel materiale prodotto è prossimo alla concentrazione del bagno di sintesi soltanto per la prova condotta alla temperatura di 10° C. Poi esso tende ad aumentare a supera il valore di 50% quando la temperatura è compresa tra 25° e 40° C, raggiungendo rispettivamente le percentuali di 59% a temperatura ambiente, e 54% a 40° C; infine il contenuto di ferro cala a 38% per la temperatura dei sintesi di 60° C.

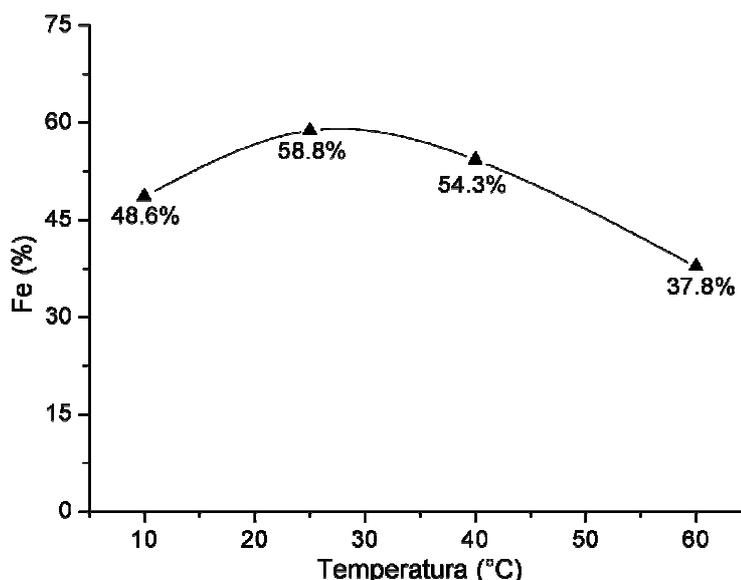


Fig. 5.13. Andamento del contenuto di ferro nelle polveri di lega FeCr in funzione della temperatura di sintesi.

Le nanoparticelle prodotte a una temperatura del bagno di 60° C presentano un eccesso di cromo, e ciò significa che la riduzione della specie Fe(II) è inibita ad alta temperatura. La ragione del fenomeno risiede molto probabilmente nelle variazioni di pH che si accompagnano alle modificazioni di temperatura dell'elettrolita. Infatti il pH, come già osservato nel paragrafo 4.3.1, decresce a 1.6 quando T raggiunge i 60° C.

L'aumento di cromo osservato a bassi valori di pH può essere associato al grado di polimerizzazione e alla reazione di *olazione* che avviene in soluzione [14-16]. Infatti più basso è il pH, meno estesa è l'oligomerizzazione e, di conseguenza, più alta è la concentrazione di complessi di cromo elettro-attivi disponibili e, infine, vengono depositate nanoparticelle a più alto contenuto di cromo [17]

Pertanto la composizione chimica delle nanopolveri prodotte differisce progressivamente da quella realizzata in soluzione al variare del pH e della temperatura di sintesi; la migliore uniformità tra nanoparticelle ed elettrolita si è ottenuta per condizioni operative quali temperatura di 25° C e pH prossimo a 3. In questo modo il pH non mostra apprezzabili variazioni dal valore settato all'inizio della prova di sonoelettro-sintesi, a causa dell'aumento di temperatura, e la codeposizione di ferro e cromo è favorita nelle corrette proporzioni.

La microstruttura e morfologia della nanopolveri di lega FeCr è stata determinata analogamente a quanto fatto per la lega FeCo, utilizzando tecniche quali XRD, SAED e TEM. Al fine di analizzare la struttura delle nanoparticelle, i pattern XRD sono stati confrontati con

le fasi cristalline raccolte nel database JCPDS. Si può osservare in Fig. 5.14 che sono visibili tre picchi in due diffrattogrammi sui tre riportati, a 2θ rispettivamente pari a 44.5° , 65° a 82° , e ciò indica che è presente un sostanza con struttura cristallina.

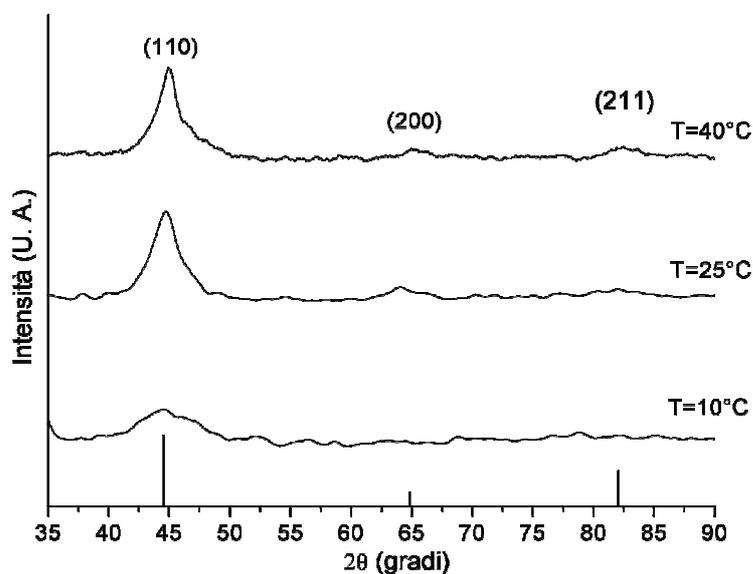


Fig. 5.14. Pattern XRD relativi alle nanopolveri di lega FeCr ottenute a diverse temperature di sintesi

La più bassa tra le temperature testate è sembrata avere una notevole influenza sulla struttura cristallina delle nanoparticelle prodotte; la prova realizzata a 10°C mostra un pattern caratteristico di una sostanza amorfa o con basso grado di cristallinità [18]; infatti lo spettro presenta un solo picco di larghezza circa 9° . Gli altri campioni, invece, esibiscono picchi allargati, segnale tipico di una nanostruttura.

I dati raccolti sono stati confrontati con la scheda del database JCPDS numero #34-0396, secondo la quale la lega FeCr presenta tre picchi posizionati a 44.52° , 64.84° e 82.06° . ha una struttura cubica a corpo centrato, con parametro reticolare $a = 2.87 \text{ \AA}$ [19]

I picchi visibili sono stati attribuiti a i piani cristallografici (110), (200) e (211), caratteristici delle strutture *ccc*. Neanche in questo sistema sono state riscontrate contaminazioni e picchi tipici di altre fasi cristalline diverse dalla lega FeCr, o appartenenti alle strutture dei metalli puri Fe e Cr, segno che le nanoparticelle prodotte con la tecnica sonoelettrochimica a impulsi sono legate e costituite s da un'unica fase.

La dimensione media della grana e il parametro reticolare sono stati calcolti con il metodo di Rietveld applicato al picco più intenso rilevato in ogni spettro, utilizzando gli stessi software

e le stesse metodologie di elaborazione dati già impiegati nella caratterizzazione delle nanopolveri di lega FeCo [3, 4]. I risultati sono riportati in Tab. 5.9.

Prova	T	Dimensione dei cristalliti	Parametro reticolare a
#	°C	nm	Å
1	10		struttura amorfa
2	25	4.5	2.85
3	40	5	2.85
JCPDS 34-0396	-	-	2.87

Tab. 5.9. Parametri strutturali calcolati per le nanoparticelle di lega FeCr utilizzando il metodo di Rietveld

I dati sperimentali mostrano che le nanopolveri hanno dimensione media dei cristalliti inferiore a 10 nm, osservazione conforme a quanto osservato nell'ambito della caratterizzazione morfologica al TEM, discussa più avanti in questo capitolo.

Inoltre il parametro reticolare calcolato è risultato prossimo al valore di riferimento acquisito dalla scheda JCPDS. I risultati provano che la temperatura di sintesi non influenza la dimensione media della grana cristallina delle nanoparticelle prodotte; infatti i campioni ottenuti a 25° e 40° C mostrano la stessa dimensione dei cristalliti, di circa 5 nm, e lo stesso valore del parametro reticolare.

Non è stato possibile esaminare e valutare la struttura cristallina della prova #4, realizzata a 60° C, a causa dell'esigua quantità di materiale raccolto sul filtro; si ricorda che per questo test la resa di processo si attestava a 2.2%. Oltre a questo, anche lo spettro XRD della prova #1 non è stato elaborato in quanto presenta l'andamento tipico dei materiali con struttura disordinata o amorfa. Pertanto l'elaborazione dei dati non ha portato all'ottenimento di risultati affidabili.

5.3.2. Effetti della concentrazione di Fe e Cr

La caratterizzazione strutturale con diffrazione di raggi X è stata eseguita anche su campioni di nanopolveri ottenute a una temperatura di sintesi di 25° C da soluzioni elettrolitiche con

diverso rapporto di concentrazione tra ferro e cromo. Sono state studiate nanoparticelle di lega $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$, Fe e Cr, come mostrato in Fig. 5.15 e Tab. 5.10.

Si può osservare che il grado di cristallinità dei campioni analizzate aumenta al crescere del contenuto di ferro nelle nanopolveri prodotte, e i picchi di diffrazione appaiono più intensi e ben definiti negli spettri relativi ai campioni $\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$ e Fe.

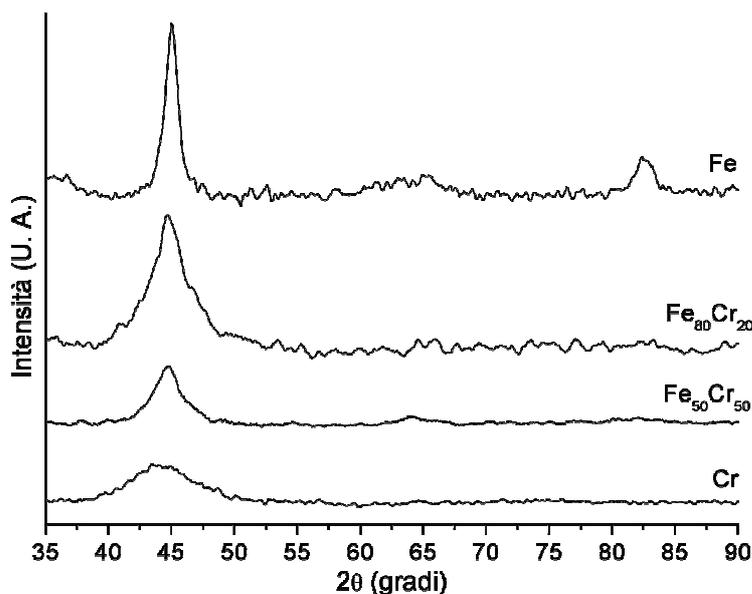


Fig. 5.15. Spettri XRD relativi alle nanopolveri di lega FeCr, Fe e Cr

Prova	Dimensione dei cristalliti	Parametro reticolare a
	nm	Å
Cr	struttura amorfa	
$\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$	4.5	2.85
$\text{Fe}_{80}\text{Cr}_{20}$	4	2.85
Fe	14	2.84

Tab. 5.10. Parametri strutturali ottenuti dall'elaborazione dei dati XRD sulle nanopolveri di Fe, Cr e lega FeCr

La dimensione media della grana cristallina è stata calcolata per i nuovi campioni in maniera analoga a quanto fatto per le precedenti prove di sonoelettro-sintesi; i risultati sono in accordo con i precedenti e confermano che le nanoparticelle di lega FeCr hanno una dimensione dei cristalliti di circa 4÷5 nm con parametro reticolare $a = 2.85 \text{ \AA}$.

Dati diversi sulla struttura delle nanoparticelle sono stati ottenute dal campione di solo ferro, che mostra un reticolo *ccc*, una dimensione media dei cristalliti di 14 nm e un parametro reticolare $a = 2.84 \text{ \AA}$; la scheda del database JCPDS con la quale si è riscontrata la migliore corrispondenza è la numero #01-1267, relativa a una fase α -Fe, che presenta i tre picchi a maggiore intensità a 2θ di 45.11° , 65.25° e 82.43° .

Le posizioni di questi sono molto simili a quelle della fase FeCr precedentemente identificata nell'ambito dello studio dei parametri strutturali delle nanopolveri legate; tuttavia essi risultano tutti traslati di mezzo grado verso i valori più elevati di 2θ , e ciò conferma che non si tratta della stessa fase studiata in precedenza.

In più la dimensione media della grana cristallina è diversa da quella della lega FeCr e tre volte maggiore; la forma dello spettro di diffrazione, inoltre, è meglio definito degli altri diffrattogrammi raccolti, segno di una diversa struttura cristallina sotto esame.

L'ipotesi emerge anche dalle differenze osservabili nell'allargamento dei picchi: nello spettro del campione di solo ferro, il picco più intenso è piuttosto stretto, 3.5° , mentre i picchi degli spettri degli altri campioni analizzati sono molto più larghi.

Questi risultati confermano che la struttura delle nanoparticelle cambia gradualmente evolvendosi verso una condizione amorfa all'aumentare del contenuto di cromo nel bagno elettrolitico e di conseguenza in lega [20]. Non sono stati rilevati in nessuna analisi picchi caratteristici di altra fasi cristalline né di ossidi, probabilmente questi ultimi, a causa dei limiti di rilevabilità della tecnica utilizzata (5% in peso).

Allo scopo di confermare i risultati ottenute e le conclusioni maturate, è stata svolta un'analisi in diffrazione di elettroni, con tecnica SAED, sulla prova #2, relativa alla lega $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{50}$ prodotta a $T = 25^\circ \text{C}$. Il pattern di diffrazione può essere indicizzato con la riflessione di una struttura cubica a corpo centrato, e la conclusione conferma le precedenti deduzioni ricavate dallo studio dei risultati XRD.

Infatti è stata trovata una buona corrispondenza con la scheda di riferimento JCPDS #34-0396, precedentemente utilizzata.

Anche in questo caso l'orientazione casuale dei nanocristalli ha causato un allargamento degli anelli di diffrazione, che appaiono continui e costituiti da una moltitudine di piccoli spot affiancati uno all'altro, come mostrato in Fig. 5.16(a).

L'immagine SAED è stata elaborata e convertita a spettro in base all'intensità degli anelli di diffrazione di Fig. 5.16(b); dall'elaborazione dati sono stati calcolati, attraverso la misura del

diametro dei singoli anelli, i valori delle distanze interplanari d_{hkl} , e confrontati con i parametri teorici della fase di riferimento, come mostrato in Tab. 5.11.

Dai valori di d_{hkl} è stato calcolato il parametro reticolare per la prova #2, analogamente a quanto fatto per la lega FeCo, ed è risultato pari a $(2.881 \pm 0.003) \text{ \AA}$, valore prossimo a quello di riferimento della scheda #34-0396, pari a 2.87 \AA .

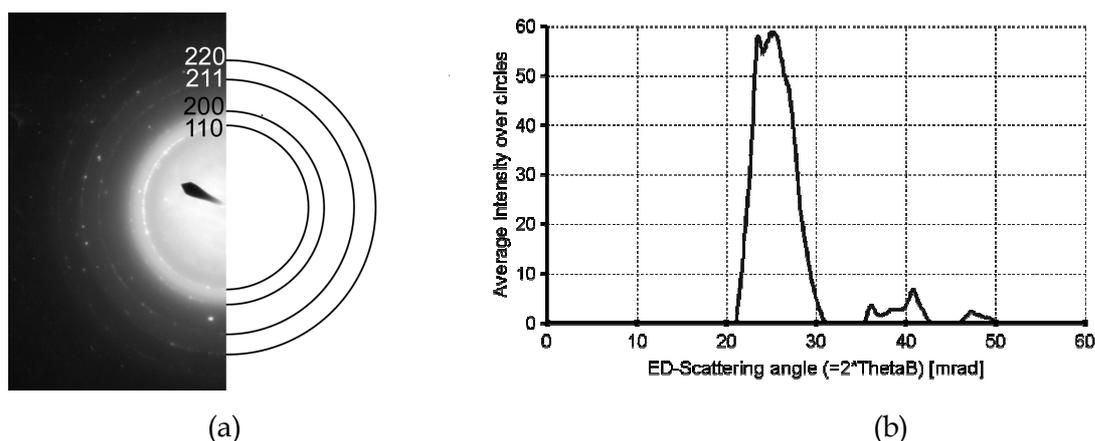


Fig. 5.16. Immagine degli anelli di diffrazione ottenuti dalla caratterizzazione SAED sulla prova #2 e conversione dell'immagine a spettro per l'elaborazione dei dati

ProcessDiffraction	JCPDS 34-0396	
d(Å)	d(Å)	h k l
2.037 ± 0.002	2.035	1 1 0
1.326 ± 0.002	1.438	2 0 0
1.171 ± 0.002	1.174	2 1 1
0.989 ± 0.019	1.017	2 2 0

Tab. 5.11. Parametri strutturali ottenuti dalla caratterizzazione SAED sulla prova #2

La caratterizzazione morfologica al TEM ha evidenziato la presenza di nanoparticelle di dimensioni comparabili con la grana media calcolata dagli spettri XRD, come si può osservare nelle immagini in Fig. 5.17, nelle quali sono visibili particelle con diametro minimo inferiore a 10 nm. Con tecniche di analisi d'immagine eseguita sulla foto in Fig.5.17(b) è stata determinata la dimensione media delle nanoparticelle, che è risultata di 8.03 nm con deviazione standard di 1.86 nm.

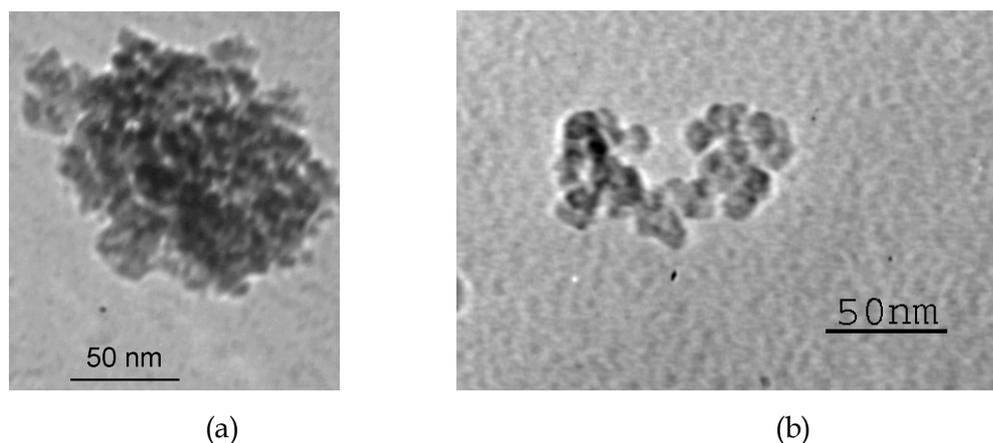
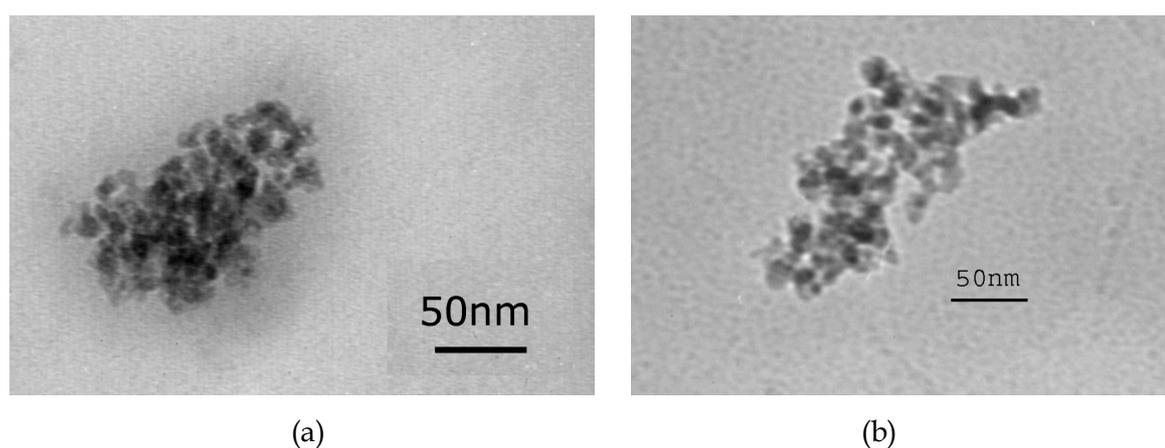


Fig. 5.17. Caratterizzazione morfologica al TEM eseguita sulla prova #2 di lega FeCr

La corrispondenza con i valori ottenuti dalla caratterizzazione XRD, e la conseguente elaborazione dei dati con il metodo di Rietveld, consente di affermare che anche in questo caso le nanoparticelle sono monocristalline. Oltre a questa prova, anche le nanopolveri di metalli puri, ferro e cromo sono state caratterizzate morfologicamente attraverso microscopia elettronica in trasmissione, come mostrato in Fig. 5.18 e 5.19.

La conclusione di questa caratterizzazione è che la tecnica sonoelettrolitica consente di produrre nanopolveri legate e di metalli puri, in base alla natura della soluzione elettrolitica impiegata nella sintesi. In tutti i casi la nanoparticelle sono esenti da contaminazioni da parte di altre sostanze presenti nel bagno o provenienti da materiale elettrodico, sono monocristalline e hanno dimensione media compresa tra 5 e 15 nm.



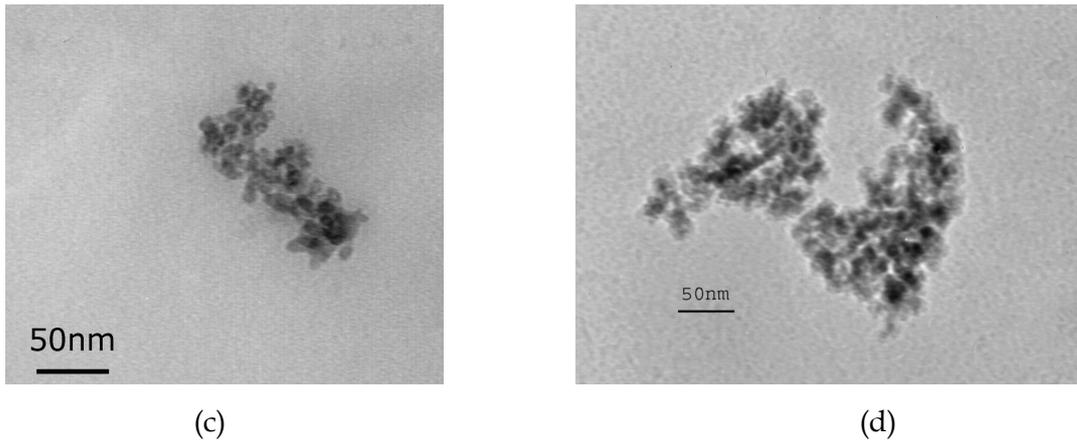


Fig. 5.18. Caratterizzazione morfologica al TEM eseguita sulle nanopolveri di ferro

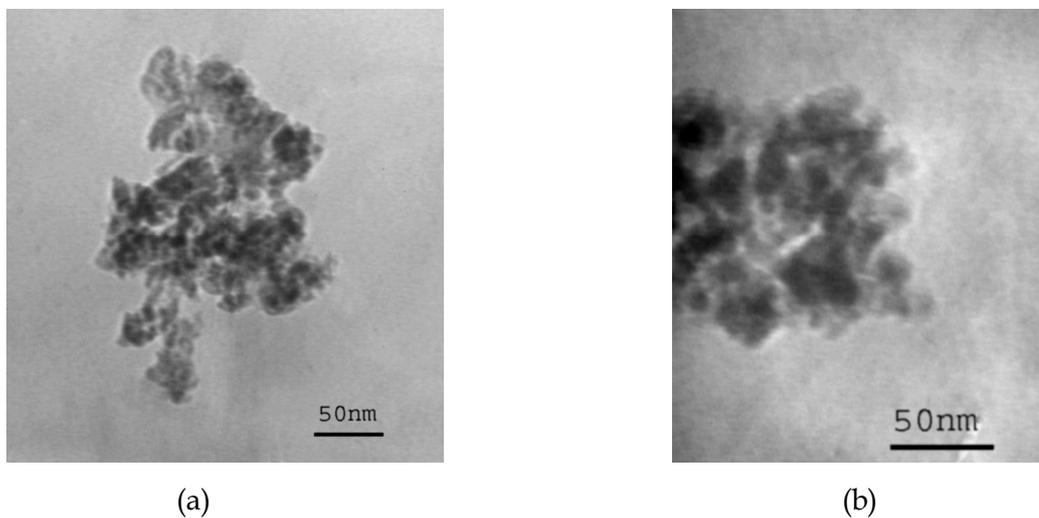


Fig. 5.19. Caratterizzazione morfologica al TEM eseguita sulle nanopolveri di cromo

5.4. Caratterizzazione di nanopolveri di platino

5.4.1. Effetti della gestione dei tempi di ciclo

Le analisi di composizione chimica delle nanopolveri di platino sono state eseguite con spettroscopia X-EDS e diffrattometria XRD, allo scopo di escludere la presenza di contaminanti da parte dei componenti del bagno e del materiale di cui sono costituiti gli elettrodi, e verificare che le nanopolveri siano costituite esclusivamente da platino.

I risultati della caratterizzazione chimica hanno confermato l'ipotesi iniziale: è stata infatti rilevata la sola presenza di fase Pt nei campioni, oltre al consueto segnale di alluminio, proveniente dal porta-campione (Fig. 5.20).

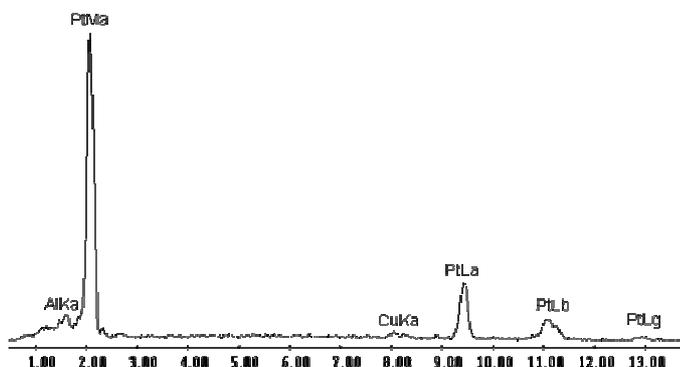


Fig. 5.20. spettro X-EDS di nanopolveri di platino

La caratterizzazione tramite XRD non ha evidenziato segnali di specie diverse dalla fase platino e ha permesso di studiare la microstruttura delle nanopolveri prodotte sonoelettrochimicamente. Ciò consente di affermare che le nanopolveri di platino ottenute con questa tecnica sono contraddistinte da elevata purezza. Gli spettri sono riportati in Fig. 5.21, al variare del parametro responsabile della gestione dei tempi di ciclo, χ .

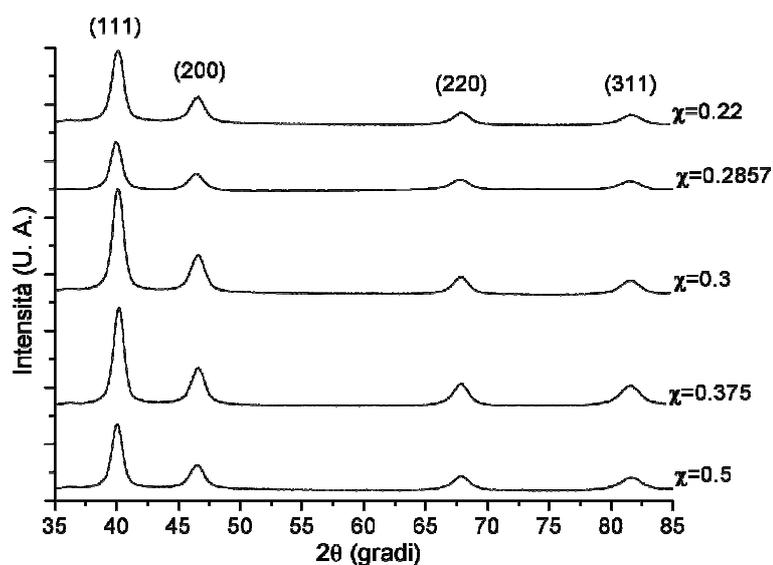


Fig. 21. Spettri di diffrazione X relativi alle nanopolveri di platino prodotte a diverse combinazione dei tempi di ciclo di sonicazione

La dimensione media della grana e il parametro reticolare a delle fasi individuate sono stati calcolati applicando il metodo di Rietveld ai pattern di diffrazione X delle cinque prove sottoposte ad analisi [3, 4]. A causa della ridotta dimensione delle particelle i picchi negli spettri appaiono poco intensi e allargati.

I diffrattogrammi rivelano la presenza di quattro picchi in ogni prova, che sono tipici di una fase singola con struttura cubica a facce centrate, descritta nella scheda del database JCPDS numero #01-1194, per la quale i picchi sono posizionati a valori di 2θ pari a 40.08° , 46.58° , 67.92° e 81.59° , corrispondenti rispettivamente ai piani cristallografici (111), (200), (220) e (311) della fase *fcc* di platino [21]. Si ricorda che gli indici di Miller dei piani cristallografici della struttura cubica a facce centrate sono tutte cifre pari o tutte cifre dispari.

Inoltre le nanoparticelle di platino mostrano picchi molto allargati, e questa caratteristica che accomuna gli spettri è risultata piuttosto utile nell'applicazione del metodo di Rietveld per descrivere la microstruttura dei campioni in esame.

Nessun segnale da parte di altre specie contaminanti, o dal sonotrodo è stato riscontrato nei dati XRD. Ancora una volta si può affermare che, nelle condizioni operative testate, le nanopolveri prodotte sono elettrochimicamente mono-componente.

La dimensione media della grana cristallina e il parametro reticolare, calcolati per tutte le prove di sintesi realizzate a diversi valori di χ , sono riassunti in Tab. 5.12.

Prova	χ	t_{ON}	t_{US}	Dimensione dei cristalliti	Parametro reticolare a
#		s	s	nm	Å
1	0.222	0.2	0.5	13.1	3.87
2	0.2857	0.2	0.3	13.3	3.90
3	0.3	0.3	0.5	14.5	3.88
4	0.375	0.3	0.3	14.3	3.88
5	0.5	0.5	0.3	13.6	3.89
JCPDS 01-1194	-	-	-	-	3.89

Tab. 5.12. Parametri microstrutturali delle nanopolveri di platino al variare di χ

Le nanoparticelle presentano una dimensione dei cristalliti variabile tra 13 e 15 nm, intervallo concorde con le indagini morfologiche eseguite al microscopio elettronico in trasmissione.

Anche il parametro reticolare è aderente al valore riportato in letteratura, sulla scheda di riferimento e pari a 3.91Å [22, 23].

Si può inoltre stabilire dall'analisi dei dati di Tab. 5.12, che la gestione dei tempi di ciclo durante la sonoelettro-sintesi, non influenza la microstruttura della nanopolveri di platino prodotte; in breve, i campioni non differiscono molto l'uno dall'altro per quanto riguarda la dimensione media dei cristalliti e il valore di a .

La conclusione è che il metodo sonoelettrochimico a impulsi consente la produzione di nanoparticelle di dimensioni inferiori a 15 nm operando con un valore massimo di "time management" di 0.5.

Ciò permette di affermare che nonostante le condizioni ambientali drastiche cui si incorre durante la sonicazione nell'elettrolita, le nanoparticelle non subiscono modificazioni microstrutturali causate dal meccanismo *hot-spot* [8, 24].

La Fig. 5.22(a) mostra il pattern di diffrazione di elettroni elaborato per la determinazione della tipologia della cella elementare e il calcolo delle distanze interplanari d_{hkl} , a seguito della caratterizzazione TEM [10-12].

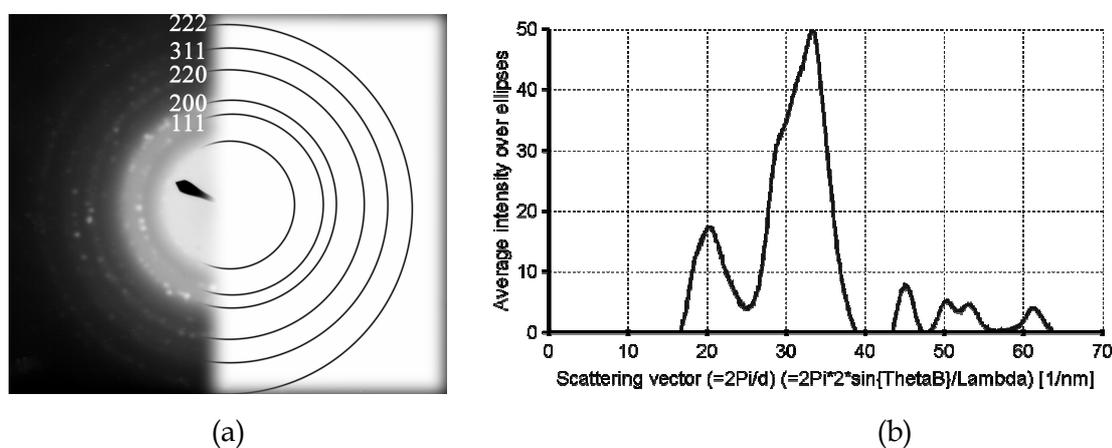


Fig. 22. (a) Immagine di diffrazione di elettroni relativa alle nanopolveri di platino della prova #1 e (b) spettro di diffrazione ottenuto dall'immagine SAED

In Fig. 5.22(b) è riportata la conversione dell'immagine SAED a spettro di diffrazione, in base all'intensità degli anelli del pattern. Il pattern di diffrazione di elettroni è stato indicizzato con una struttura cubica a facce centrate, reticolo che era già stato constatato nelle precedenti indagini XRD. L'orientazione casuale delle nanoparticelle è responsabile dell'allargamento degli anelli e della loro perdita di definizione.

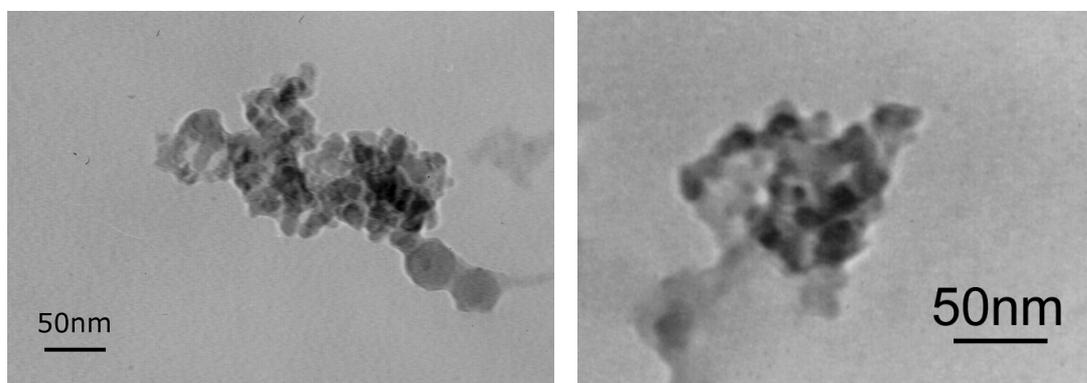
Le distanze interplanari calcolate dall'elaborazione dello spettro di diffrazione di Fig. 5.22(b) sono state confrontate con i valori presenti nella scheda di riferimento e sono riportati in Tab. 5.13.

ProcessDiffraction		JCPDS #01-1194	
d(Å)	d(Å)	h	k l
2.26	2.25	1	1 1
1.93	1.95	2	0 0
1.44	1.38	2	2 0
1.21	1.18	3	1 1
1.06	1.13	2	2 2

Tab. 5.13. Distanze interplanari calcolate per le nanoparticelle di platino della prova #1

Per la struttura *fcc* il calcolo del parametro reticolare si ottiene sempre dall'equazione Eq.(1) ed è risultato pari a 3.854 Å, che è in buon accordo con il valore di riferimento di 2.89 Å.

La caratterizzazione morfologica è stata eseguita con microscopia elettronica in trasmissione. La Fig. 5.23 mostra la morfologia delle nanoparticelle di platino della prova #1; si possono osservare le particelle più piccole prodotte sonoelettrochimicamente, che presentano un diametro variabile da 10 e 20 nm circa. Tramite analisi d'immagine sull'immagine di Fig. 5.23(a) si è potuto calcolare con buona approssimazione la dimensione media delle nanoparticelle di platino, che è risultata di (14.06 ± 2.78) nm, in ottimo accordo con quanto ricavato dall'elaborazione degli spettri XRD, per i quali la dimensione media dei cristalliti, per la stessa prova, era di 13.1 nm.



(a)

(b)

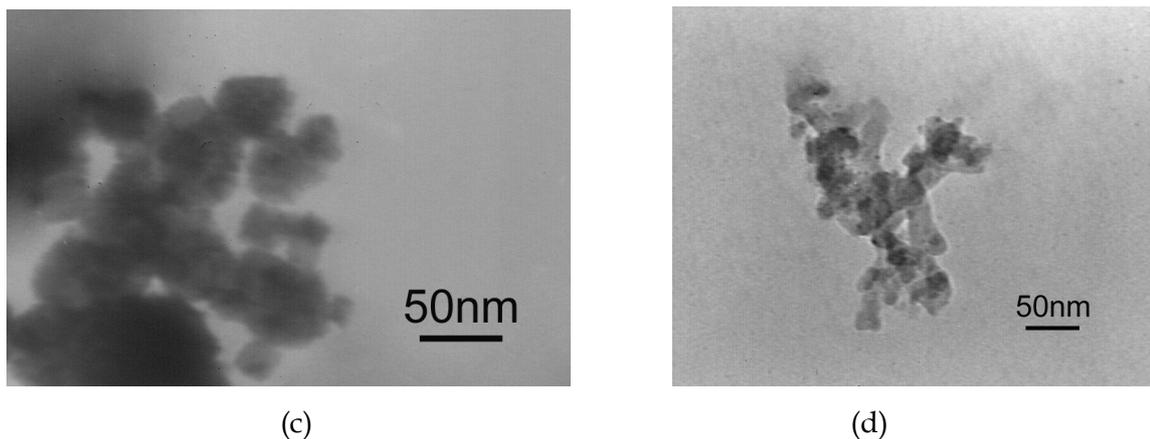


Fig. 5.23. Immagini TEM relative alle nanoparticelle della prova #1

Si può concludere che le nanoparticelle sono monocristalline, in quanto la dimensione media ottenuta dalle immagini TEM coincide con la dimensione media della grana cristallina calcolata dall'analisi in diffrazione X.

Dalla dimensione media è stato possibile determinare attraverso l'Eq.(5.2) l'area superficiale, SA, espressa in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, delle nanoparticelle di tutte le prove eseguite, assumendo che esse siano sferiche e dimensionalmente omogenee all'interno del medesimo campione.

$$SA = \frac{6 \cdot 1000}{\rho d} \quad \text{Eq.(5.2)}$$

dove $\rho = 21.4 \text{ g cm}^{-3}$ è la densità del platino e d è la dimensione media delle particelle, ricavata dai dati XRD, supposto che le nanopolveri siano monocristalline.

I dati sull'area superficiale sono riportati in Tab. 5.14.

Prova	χ	d	SA
#		nm	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
1	0.222	13.1	21.40
2	0.2857	13.3	21.08
3	0.3	14.5	19.34
4	0.375	14.3	19.61
5	0.5	13.6	20.62

Tab. 5.14. Area superficiale calcolata dalla dimensione media delle nanoparticelle di platino

Ne risulta che l'area superficiale della nanoparticelle varia tra 19 e 22 m² g⁻¹ per tutti i test effettuati. Da ciò consegue che la nanopolveri di platino prodotte sono elettrochimicamente rappresentano un ottimo candidato come materiale catalitico per applicazioni nel campo delle celle a combustibile.

Infatti è stato dimostrato da recenti studi che le nanoparticelle di Pt con area superficiale inferiore a 65 m² g⁻¹ mostrano un'eccellente attività elettro-catalitica per la reazione di riduzione di O₂ nelle PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells) [25].

5.4.2. Stabilità e tendenza all'aggregazione

Anche per le nanopolveri di platino è stata eseguita la caratterizzazione con dynamic light scattering, per valutare la tendenza all'aggregazione delle nanoparticelle in sospensione, e la stabilità delle sospensioni stesse.

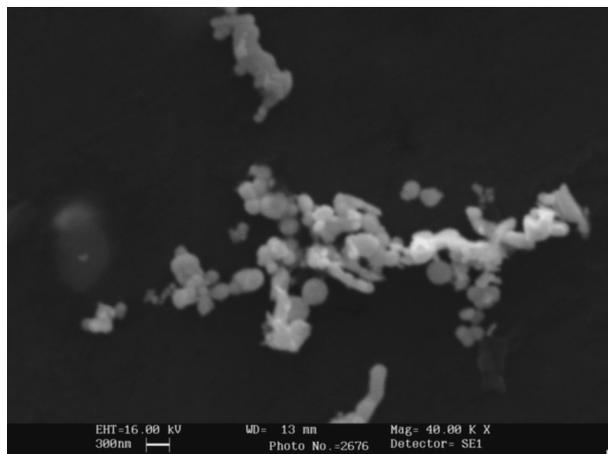
In questo caso non sono state utilizzate sostanze polimeriche per limitare l'agglomerazione, per evitare di contaminare un materiale che dovrebbe essere preferibilmente utilizzato puro. Si è scelto invece di testare diversi solventi, preparando tre campioni, nei quali le nanoparticelle sono state disperse in acqua (campione A), etanolo (campione B) e metanolo (campione C), e sottoposte a irraggiamento di ultrasuoni per 10 minuti, due ore prima dell'analisi, per omogeneizzare le sospensioni.

Ne è risultata per questo materiale una forte tendenza all'agglomerazione, con formazione di cluster di dimensioni fino a 3µm, come riportato in Tab. 5.15. Si può notare che, mentre la caratterizzazione al TEM aveva rilevato la presenza di nanoparticelle di dimensioni inferiori a 20 nm, in sospensione esse tendono inevitabilmente ad aggregarsi, fenomeno che è stato confermato anche dalla caratterizzazione morfologica eseguita al SEM in seguito ai risultati ottenuti dalle analisi DLS.

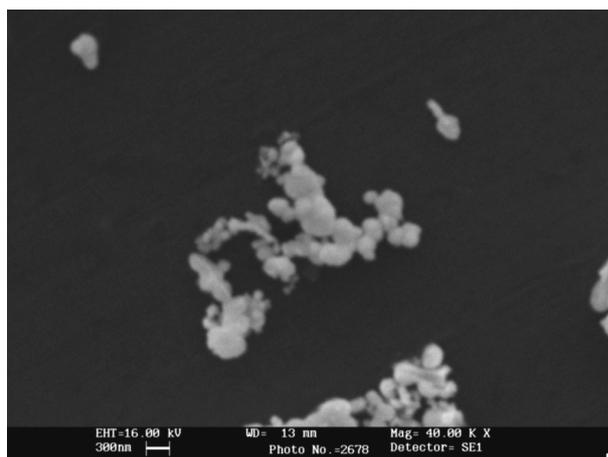
Campione	Solvente	1° picco	Numerosità	2° picco	Numerosità
A	acqua	618 nm	87.8%	2358 nm	12.2%
B	etanolo	459 nm	84.8%	1744 nm	15.2%
C	metanolo	935 nm	87.3%	3385 nm	12.7%

Tab. 5.15. Risultati DLS ottenuti da sospensioni di nanopolveri di platino in diversi solventi

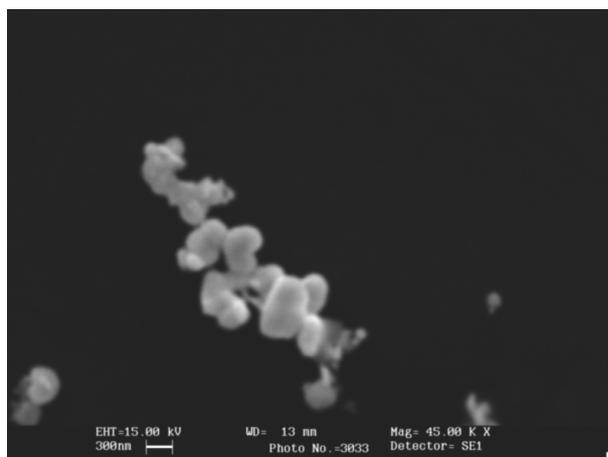
E' stata osservata al microscopio elettronico a scansione una goccia di sospensione tratta dal campione B, depositata su un supporto di alluminio (Fig. 5.24).



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5.24. Immagini SEM a elettroni secondari di cluster di nanopolveri di platino del campione B

Nelle foto sono visibili i cluster di nanoparticelle, che presentano dimensioni di circa 200 ± 300 nm; da ciò emerge la necessità di trovare un metodo per stabilizzare le nanoparticelle ed evitare, o almeno limitare la formazione di agglomerati di dimensioni sub-micrometriche, al fine di poter impiegare le nanopolveri per le applicazioni che si avvalgono delle loro ridotte dimensioni.

5.5. Caratterizzazione di nanopolveri di rame

5.5.1. Effetti della composizione elettrolitica

L'analisi chimica delle nanoparticelle di rame è stata eseguita con X-EDS, per verificare che i campioni fossero costituiti essenzialmente da rame e non ci fossero tracce di contaminanti, né di materiale elettrodico.

I risultati della caratterizzazione EDAX svolta su tutti i campioni di nanopolveri prodotte, sottoforma di spettri, sono mostrati in Fig. 5.25. La numerazione delle prove fa riferimento alla Tab. 4.11 del paragrafo 4.6.

Dai grafici si può notare la mancanza di elementi diversi da Cu; il picco di alluminio rappresenta il segnale del porta-campioni su cui sono depositate le polveri.

Si riscontra in alcune prove la presenza di un picco dell'ossigeno, che si riferisce alla presenza di una piccola percentuale di ossido nei campioni esaminati.

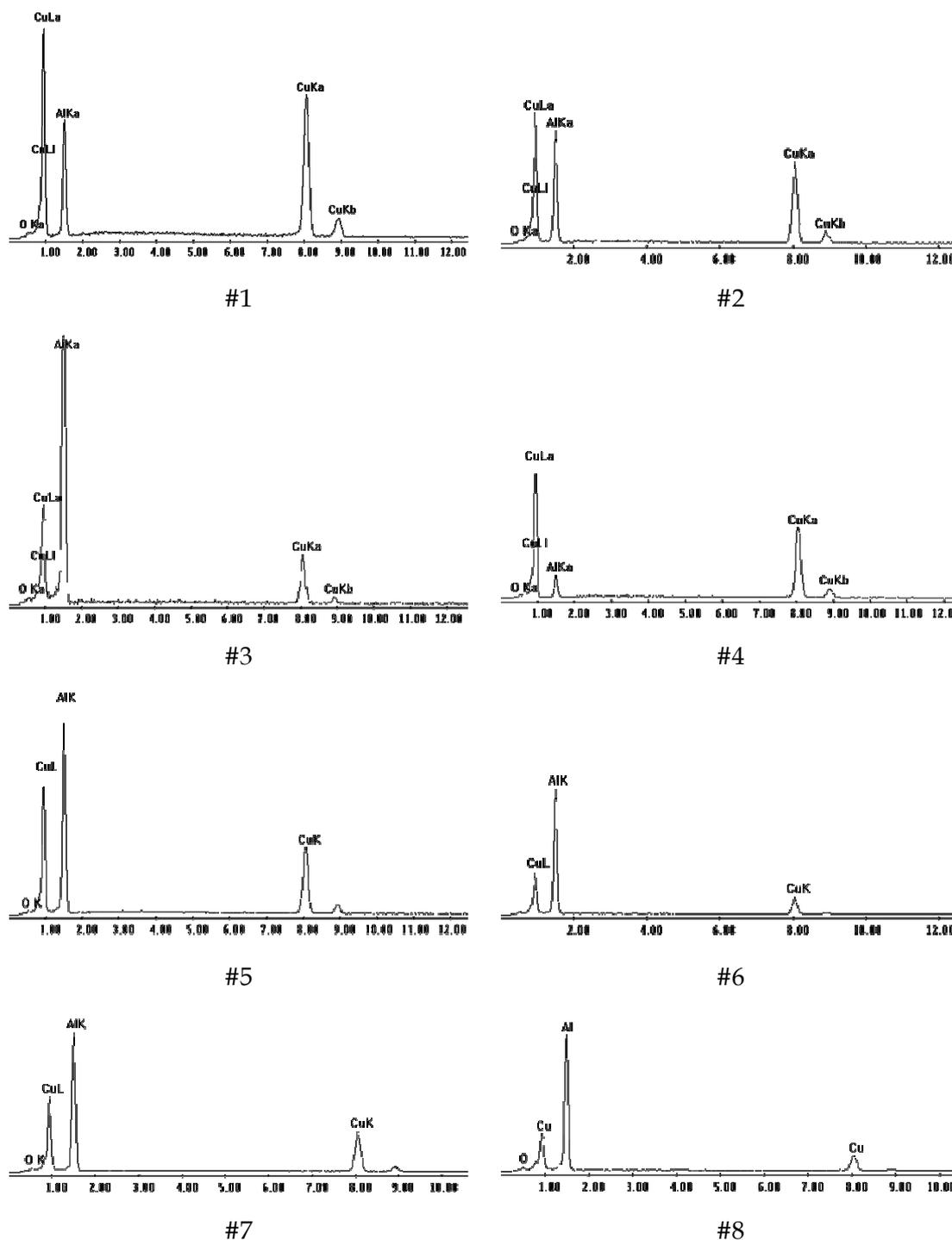


Fig. 5.25. Spettri X-EDS relativi alle nanopolveri di rame prodotte sonoelettrochimicamente

Le nanoparticelle, prodotte all'interno di una soluzione areata, ed esposte all'aria dopo filtrazione, tendono ad ossidarsi superficialmente dando origine a una struttura di tipo *core-shell*. Tuttavia la quantità di ossido rilevabile è piuttosto limitata, e viene distinta con difficoltà dal rumore di fondo dei vari spettri in cui è presente, segno di un'ossidazione

esigua. La conclusione della caratterizzazione chimica conferma quanto emerso dallo studio di tutti gli altri sistemi metallurgici: la tecnica sonoelettrochimica a impulsi si contraddistingue per l'elevata purezza del prodotto finale, per l'assenza di contaminazione, soprattutto da parte del sonotrodo che, essendo al contempo catodo e sonificatore, è soggetto all'azione aggressiva delle onde d'urto generate dall'irraggiamento della radiazione ultrasonora, e pertanto ci si è aspettati più volte di riscontrare la presenza di materiale abraso dalla punta nei campioni analizzati.

L'analisi XRD ha consentito di identificare la struttura cristallina delle nanoparticelle di rame, e di individuare una fase di riferimento i cui parametri strutturali sono stati utilizzati per lo studio delle nanopolveri. Si è impiegato ancora una volta il database JCPDS, da cui è stata estratta la scheda numero #03-1005, relativa a una struttura cristallina cubica a facce centrate avente parametro reticolare $a = 3.607 \text{ \AA}$ [26].

I picchi di tale fase sono posizionati rispettivamente a 2θ di 43.29° , 50.42° , 74.07° e 90.03° . Dal confronto dei diffrattogrammi X con la posizione dei picchi di fasi note, realizzato con l'impiego del software *Match!1.9d*, è stata constatata la presenza di picchi relativi alla sola fase rame, mentre non è stato osservato alcun segnale relativo a una fase ossidata, CuO o Cu_2O , indice di un basso contenuto di ossido, non rilevabile con la tecnica XRD.

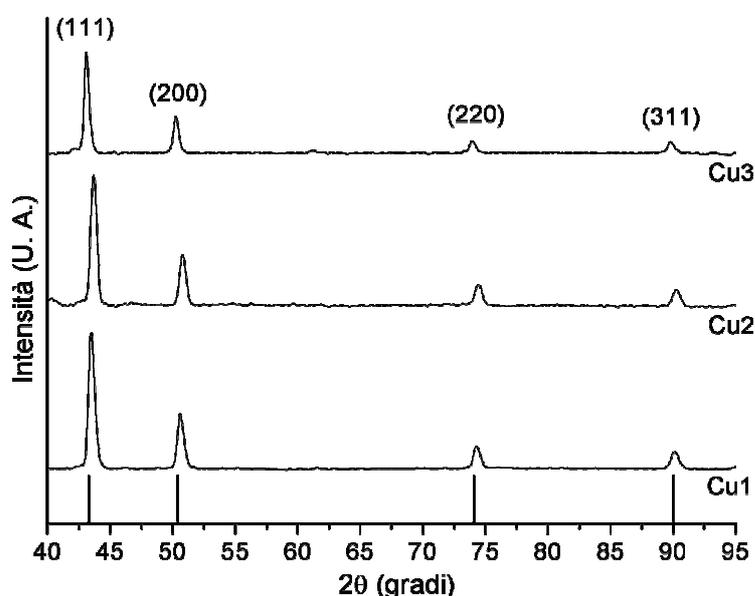


Fig. 5.26. Pattern XRD relativi a nanopolveri prodotte dalle tre soluzioni elettrolitiche utilizzate per la sonoelettro-sintesi: Cu1, Cu2 e Cu3

Gli spettri relativi ai campioni #4, #5 e #6, ottenuti dalle tre soluzioni elettrolitiche testate, a parità di condizioni operative di sintesi (temperatura, tempi di ciclo), sono riportati in Fig. 5.26. Si ricorda che i parametri di processo utilizzati per le prove analizzate sono:

- $T = 25^\circ \text{C}$
- $t_{\text{ON}} = 0.3 \text{ s}$
- $t_{\text{US}} = 0.3 \text{ s}$
- $I = 80 \text{ mA cm}^{-2}$

Si è osservata una buona corrispondenza tra gli spettri sperimentali e le posizioni dei picchi della fase di riferimento; i picchi sono stati associati ai piani cristallografici (111), (200), (220) e (311), caratterizzati da indici di Miller tutti pari o dispari.

Con l'elaborazione dati è stata calcolata la dimensione media della grana cristallina, che è risultata essere sensibilmente maggiore rispetto a tutti gli altri sistemi studiati in precedenza siano essi leghe o metalli puri. I cristalliti, infatti, sono risultati dell'ordine di 100 nm, come mostra la Tab. 5.16.

I dati mostrano risultati completamente diversi da quelli precedentemente ottenuti: i cristalliti sono di grandi dimensioni, e le nanoparticelle, assumendo che siano monocristalline, come già constatato nelle precedenti indagini, non presentano quindi dimensioni inferiori a quelle riportate in Tab. 5.16.

Prova	Elettrolita	Dimensione dei cristalliti	Parametro reticolare a
#	$^\circ\text{C}$	nm	\AA
4	Cu3	99	3.62
5	Cu2	120	3.58
6	Cu1	250	3.59
JCPDS 03-1005	-	-	3.61

Tab. 5.16. Parametri strutturali delle polveri di rame ottenuti dall'elaborazione dei dati XRD

Se ne deduce che la specie Cu, depositandosi con basse sovratensioni e seguendo un modello di nucleazione istantanea, come osservato nell'ambito dello studio elettrochimico sul sistema

rame, è caratterizzata da importanti fenomeni di accrescimento, che si traducono in una distribuzione dimensionale delle polveri centrata su valori elevati, tanto che le particelle non possono essere più considerate nano-dimensionali.

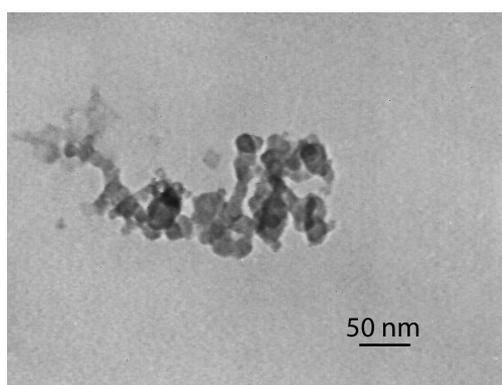
A questo punto diventa necessario ottimizzare i parametri di processo, come ad esempio la durata degli impulsi, soprattutto elettrochimici, e densità della corrente applicata, al fine di limitare l'accrescimento e ottenere polveri più fini, che presentino una dimensione media delle particelle inferiore a 50 nm.

Altro parametro su cui agire è la temperatura di sintesi, che si è dimostrata avere influenza sulla dimensione media della grana cristallina di certi sistemi, come la lega FeCo.

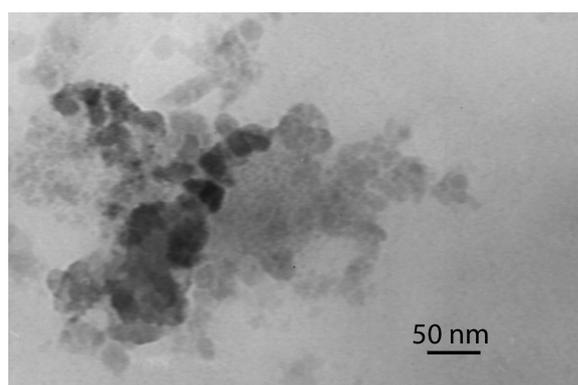
E' stata in ogni caso completata la caratterizzazione dal punto di vista morfologico, attraverso osservazione del campione #4 al TEM e in diffrazione di elettroni SAED, allo scopo, quest'ultima, di confermare la struttura dedotta dalla caratterizzazione XRD, sulla quale erano sorti alcuni dubbi, soprattutto alla luce dei risultati ottenuti sulla dimensione della grana cristallina. Il parametro reticolare, invece, è sembrato essere in buon accordo con il valore riportato nella scheda di riferimento della struttura *fcc* di rame.

Le immagini TEM sono mostrate in Fig. 5.27.

Dalle foto TEM emerge che le nanoparticelle sono di dimensioni più piccole rispetto a quanto indicato dalla caratterizzazione XRD; in particolare dall'analisi d'immagine eseguita sulla foto di Fig. 5.27(a) è emersa una dimensione media delle particelle di (22.5 ± 4.54) nm, in disaccordo con i dati di Tab. 5.16.



(a)



(b)

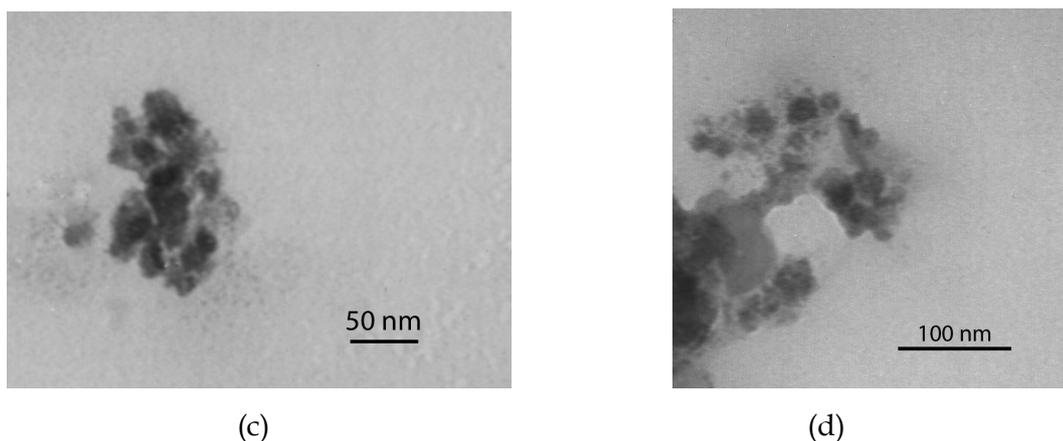


Fig. 5.27. Immagini TEM relative alle nanopolveri di rame della prova #4

I risultati della caratterizzazione SAED sono sintetizzati in Tab. 5.17.

ProcessDiffraction		JCPDS #03-1005	
$d(\text{\AA})$		$d(\text{\AA})$	h k l
2.09 ± 0.02		2.09	1 1 1
1.76 ± 0.03		1.81	2 0 0
1.53 ± 0.01		1.28	2 2 0
1.16 ± 0.01		1.09	3 1 1

Tab. 5.17. Distanze interplanari calcolate dall'elaborazione delle immagini SAED sulla prova #4

In questo caso i risultati confermano la bontà della scelta della scheda JCPDS: le distanze interplanari sono in buon accordo con i valori di riferimento, e il parametro reticolare, calcolato dai valori di d_{hkl} , con l'Eq.(5.1) conferma anche i risultati dell'analisi XRD, come mostra la Tab. 5.18.

JCPDS 03-1005	SAED	XRD
$a (\text{\AA})$		
3.607	3.62 ± 0.04	3.62 ± 0.01

Tab. 5.18. Parametro reticolare calcolato con diverse tecniche diffrattometriche

Considerando che le elaborazioni dati fossero corrette, in quanto i risultati di ciascuna tecnica sono stati confermati dai controlli incrociati eseguiti con altri sistemi, si è ipotizzato

che la distribuzione dimensionale delle polveri fosse molto ampia, e che l'analisi XRD, che è un'analisi media della struttura del campione analizzato, fosse influenzata dalla presenza di particelle di grandi dimensioni che spostavano il calcolo della dimensione media dei cristalliti verso valori maggiori.

Le particelle di dimensioni nanometriche, essendo molto piccole, dovevano avere sulla media calcolata un peso irrilevante se confrontato con quello delle particelle sub-micrometriche, e pertanto il loro contributo risultava trascurabile.

Questo non accade eseguendo analisi locali su campioni caratterizzati da una bassa numerosità campionaria di particelle, con tecniche quali la microscopia elettronica in trasmissione e la diffrazione di elettroni. Pertanto sono state svolte alcune osservazioni al SEM per osservare la distribuzione dimensionale delle particelle e dei cluster (Fig. 5.28).

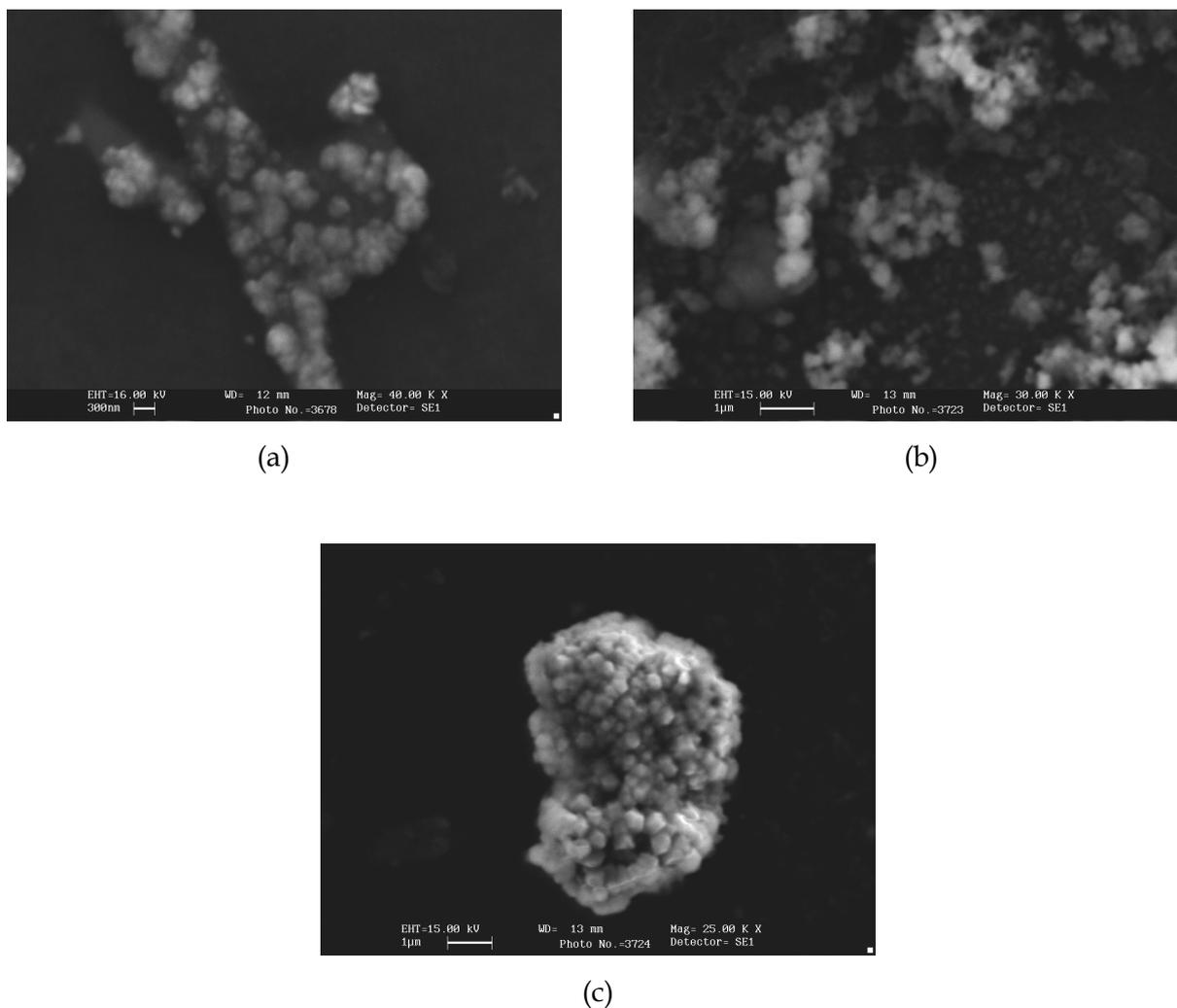


Fig. 5.28. Immagini SEM di particelle di rame (a) prova #4, (b) prova #5 e (c) prova #6

Dalla caratterizzazione SEM sono emersi diversi tipi di particelle: in Fig. 5.28(c) per esempio si possono vedere le particelle di dimensioni maggiori, fortemente aggregate e di diametro sub-micrometrico, circa pari a $250\div 300$ nm, in base al confronto visivo con il marker presente sulla foto, dato che si accorda con quanto ottenuto dall'analisi XRD sulla prova #6.

Le particelle di Fig. 5.28(a) sono invece di dimensioni più ridotte, tanto che la foto, ottenuta a ingrandimenti superiori consente di osservare particelle di dimensioni di circa un centinaio di nanometri, ancora una volta in accordo con la caratterizzazione XRD.

Al termine di tutta la caratterizzazione, la soluzione elettrolitica che ha dato risultati migliori è stata la Cu3, sia in termini di rendimento complessivo di processo, che di dimensioni delle particelle prodotte.

Rimane interessante anche la soluzione Cu1, anche se al dimensione media calcolata dall'elaborazione XRD è risultata leggermente superiore.

In conclusione, quindi, tutti i campioni analizzati sono molto disomogenei morfologicamente; le nanopolveri di rame sono caratterizzate da un'elevata dispersione di dimensioni delle particelle prodotte: quelle più piccole hanno un diametro inferiore a 25 nm, ma le particelle di dimensioni maggiori arrivano fino a 100 nm e danno un contributo determinante al calcolo della media delle dimensioni, come riscontrato nell'ambito dello studio XRD.

E' necessario quindi, ottimizzare il processo di sonoelettro-sintesi, al fine di uniformare il più possibile il materiale prodotto e portare la media verso valori più bassi.

5.6. Caratterizzazione di nanopolveri di lega CuNi

E' stato possibile eseguire una sola prova di sonoelettro-sintesi di nanopolveri di lega CuNi, a causa di problemi tecnici legati alla manutenzione dell'impianto sonoelettrochimico e degli strumenti di caratterizzazione.

Lo studio della produzione di nanoparticelle di questa lega verrà proseguito prossimamente, non appena ci saranno le condizioni per portarlo a termine.

Tuttavia è stato realizzato un campione di polveri CuNi, che è stato sottoposto a caratterizzazione chimica e strutturale, tramite X-EDS e XRD, e osservazione della

morfologia dei cluster di nanoparticelle tramite SEM. Lo studio della composizione chimica ha evidenziato la formazione di una lega costituita da 23.79% Ni e 76.21% Cu.

Nell'ambito dell'indagine elettrochimica descritta nel paragrafo 3.5, era risultato, a seguito di elettrodeposizione a impulsi su lamina di lega Ti6-4, un deposito contenente 35.9% di Ni, mentre le nanopolveri prodotte presentano un contenuto di nichel inferiore di oltre 10 punti percentuali. La spiegazione di questo fenomeno può risiedere nelle diverse condizioni di elettrodeposizione realizzate nelle due prove: durante la sonoelettro-sintesi i nuclei si formano a ogni impulso su substrato di lega di titanio, mentre durante elettrodeposizione a impulsi su lamina il substrato cambia con il tempo. Inizialmente infatti esso è costituito da lega Ti6-4, ma dopo i primi impulsi di corrente si forma uno strato di lega CuNi, e di conseguenza le sovratensioni di scarica delle specie Ni(II) e Cu(II) si modificano in funzione del diverso materiale elettrodico. Il rame infatti ha una sovratensione di scarica più bassa sul titanio che non sul rame stesso e ciò spiega il diverso comportamento osservato durante la sonoelettro-sintesi e le prove elettrochimiche e soprattutto il diverso contenuto di rame presente nei campioni analizzati [27]. Quindi in fase di preparazione delle nanoparticelle, poiché il substrato è sempre costituito da lega di titanio, è necessario favorire ulteriormente la riduzione del nichel, regolando il pH a valori superiori a 2.5, utilizzato nelle prove di sintesi già eseguite, e abbassando la temperatura dell'elettrolita. La caratterizzazione strutturale sulle nanopolveri di lega CuNi è stata eseguita con diffrazione X e lo spettro è riportato in Fig. 5.29.

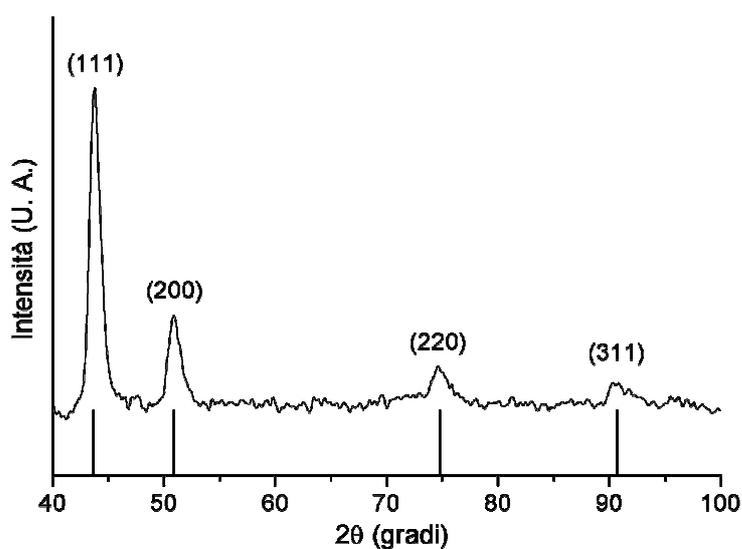


Fig. 5.29. Spettro XRD relativo alle nanopolveri di lega CuNi

Lo spettro è stato confrontato con la fase CuNi registrata nella scheda JCPDS #47-1406, relativa a una struttura *fcc* con parametro reticolare $a = 3.59 \text{ \AA}$ [28].

I piani cristallografici con cui è stato indicizzato lo spettro sono caratterizzati da indici di Miller tutti pari o dispari, tipici di un reticolo cubico a facce centrate: (111), (200), (220), (311); le posizioni cui sono localizzati i picchi di diffrazione sono a valori di 2θ di 43.78° , 50.89° , 74.68° e 90.62° , mentre i picchi corrispondenti della fase #47-1406 sono posizionati a 43.64° , 50.84° , 74.75° e 90.73° ; si può concludere che la corrispondenza tra le due fasi è esatta. L'elaborazione dati ha stabilito che il campione ha dimensione media della grana cristallina di $(10.6 \pm 0.3) \text{ nm}$ e parametro reticolare pari a 3.57 \AA . I dati sono in buon accordo con i valori di riferimento, in particolare il parametro di cella a .

A differenza di quanto osservato per la nanoparticelle di rame puro, le nanopolveri di lega CuNi presentano dimensione media in linea con i valori riscontrati per le altre leghe prodotte sonoelettrochimicamente. In questo caso si tratterebbe di nanoparticelle vere e proprie.

Tuttavia, avendo eseguito una sola prova di sonoelettro-sintesi su questa lega, rimane aperta la strada per un'indagine più approfondita, che consenta di verificare e determinare con chiarezza e univocamente le proprietà chimico-fisiche del materiale prodotto.

In ogni caso la caratterizzazione eseguita sull'unico campione disponibile è incoraggiante, e se confermata, consentirebbe di stabilire ancora una volta che il metodo sonoelettrochimico a impulsi è estremamente affidabile e riproducibile, e particolarmente adatto per la sintesi di nanopolveri legate, in quanto rende possibile l'ottenimento di nanoparticelle omogenee per diametro medio e composizione chimica, caratterizzate da una stretta dispersione dimensionale.

Bibliografia

1. A. Brenner, "Electrodeposition of alloys: principles and practice", *Academic Press*, New York (1963)
2. V. C. Kieling, *Surf. Coat. Tec.*, 96 (1997) 135
3. L. Lutterotti, *Maud version 2.0: Materials Analysis Using Diffraction* (2005) disponibile on line presso l'indirizzo web <http://www.ing.unitn.it/~maud>

4. R.A. Young, "The Rietveld Method", *International Union of Crystallography, Oxford University Press*, Oxford (1993)
5. T. Nishizawa, K. Ishida, "The Co-Fe (Cobalt-Iron) system", *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 5(3) (1984) 250
6. C.J. Smithells, "Metal Reference Book", Vol. 1, 3rd ed., *London Butterworths*, London (1962)
7. A. Fernandez-Guillermot, *High Temp. High Press.*, 19 (1987) 477
8. K.S. Suslick, S.B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, *Nat.*, 353 (1991) 414
9. J.T. Nurmi, P.G. Tratnyek, V. Sarathy, D.R. Baer, J.E. Amonette, K. Pecher, C. Wang, J.C. Linehan, D.W. Matson, R.L. Penn, M.D. Driessen, *Environ. Sci. Technol.*, 39(5) (2005) 1221
10. J.L. Lábár, 2000-2009. *ProcessDiffraction Version 6.2.0*, disponibile on line presso l'indirizzo web <http://www.mfa.kfki.hu/~labar/ProcDif.htm>
11. Labar, J.L., 2005. *Ultramic.*, 103 237-249
12. Lábár, J.L., 2008. *Microsc. Microanal.*, 14 (4), 287-295
13. D.B. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", 2nd ed., *Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts* (1978)
14. T.Z. Boiadjeva, D. Kovaceva, L. Lyutov, M. Monev, *J. Appl. Electrochem.*, 38 (2008) 1435
15. B. Li, A. Lin, X. Wu, Y. Zhang, F., *J. All. Com.*, 453 (2008) 93
16. Y. B. Song, D.-T. Chin, *Electrochim. Acta*, 48 (2002) 349
17. J. McDougall, M. El-Sharif, S. Ma, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 929
18. L.N. Vykhodtseva, A.A. Edigaryan, E.N. Lubnin, Yu.M. Polukarov, V.A. Safonov, *Elektrokhimiya*, 40(4) (2004) 435
19. D.E. Pfoertsch, "USA ICDD Grant-in-Aid", PDF 34-0396, *Penn State University, University Park, Pennsylvania*, (1983)
20. F. Wang, T. Watanabe, *Mat. Sci. Eng.*, A349 (2003) 183
21. H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd ed., *Wiley-VCH* (1974)
22. J.D. Hanawalt, H.W. Rinn, L.K. Frevel, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 10 (1938) 10475
23. "International Tables for X-ray Crystallography", vol. IV, *Kynoch Press, Birmingham* (1974)
24. C. Sauter, M.A. Emin, H. P. Schuchmann, S. Tavman, *Ultrason. Sonochem.*, 15 (2008) 517
25. Z. Liu, Z.Q. Tian, S.P. Jiang, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1213
26. Z. Jung, *Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.*, 64 (1926) 419
27. A.J.B. Dutra, T.J. O'Keefe, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 1217
28. R. Samvel'yan, E. Abovyan, S. Agbalyan, N. Manukyan, M. Sakanyan, *Soviet. Powder. Metall. and Met. Ceramics*, 30 (1991) 606

Conclusioni

Il progetto su cui si basa il presente lavoro ha fatto parte del Sesto Programma Quadro finanziato dall'Unione Europea, denominato SELECTNANO-TTC "Development of Multifunctional Nanometallic Particles by Sonoelectrochemistry", che si prefigge di sintetizzare particelle metalliche di dimensioni nanometriche da utilizzare in applicazioni avanzate, mediante la nuova tecnologia sonoelettrochimica.

1. Sintesi e caratterizzazione di nanopolveri di lega FeCo

E' stato studiato l'effetto della composizione chimica della soluzione nella sintesi di nanoparticelle di lega $Fe_{35}Co_{65}$: in particolare sono stati indagati gli effetti dei vari costituenti della soluzione sul rendimento del processo e sulle proprietà delle nanopolveri ottenute.

Sono state pertanto preparate sei soluzioni chimiche per l'elettrodeposizione di lega FeCo, differenti principalmente per la natura del sale metallico e dell'elettrolita di supporto. Sono state eseguite delle sintesi sonoelettrochimiche di polveri e ulteriori prove sono state condotte modificando il tipo di additivo organico usato come agente antiossidante, la concentrazione dei sali metallici, dell'elettrolita e la temperatura della soluzione durante il processo di sintesi. Il rendimento del processo è risultato dipendere in maniera decisiva dal tipo di elettrolita di supporto, mentre in misura minore dalla natura del sale metallico: il rendimento più elevato (39%) è stato ottenuto con una soluzione contenente cloruri metallici e NaCl. Si è riscontrata la notevole importanza assunta dalla natura dell'additivo organico impiegato nella preparazione della soluzione di partenza: utilizzando infatti acido citrico invece che acido L-ascorbico il rendimento del processo è calato anche di un ordine di grandezza. Inoltre le soluzioni contenenti cloruri metallici hanno evidenziato un incremento del rendimento con l'aumento della concentrazione del sale metallico; il contrario è stato rilevato nelle soluzioni contenenti solfati metallici nelle quali un incremento decisivo del rendimento è imputabile all'aumento della concentrazione dell'elettrolita supporto.

Anche la temperatura della soluzione influenza il rendimento del processo: questo aumenta mantenendo la soluzione fino a 25°C, mentre a temperature maggiori la resa finale si abbassa. La composizione chimica delle polveri è stata determinata tramite fluorescenza X (XRF) e microanalisi in dispersione di energia (X-EDS). Dalle analisi è stato osservato il fenomeno della deposizione preferenziale del Fe rispetto al Co; infatti in tutte le prove la percentuale di ferro è risultata maggiore di quella realizzata nella soluzione di partenza (35% Fe) ed è stata valutata in un intervallo compreso tra 36% e 45%. Invece, non sono state osservate evidenti relazioni tra il contenuto di ferro misurato e la concentrazione dell'elettrolita di supporto o la temperatura della soluzione durante il processo di sonicazione. Le fasi cristalline presenti nelle polveri sono state indagate tramite diffrazione di raggi X (XRD): ferro e cobalto sono stati rilevati sotto forma di soluzione solida sostituzionale, con struttura cubica a corpo centrato (ccc), come previsto dal diagramma di stato. Inoltre, è stata determinata la dimensione media dei cristalliti delle varie polveri con il metodo di elaborazione di Rietveld: i valori ricavati sono compresi nell'intervallo 14÷23 nm. E' stato rilevato inoltre che, più bassa è la temperatura della soluzione durante la sintesi, minore è la dimensione media dei cristalli.

La morfologia delle polveri è stata indagata tramite TEM. L'analisi al TEM ha consentito di individuare nanoparticelle, la cui dimensione corrisponde a quella dei cristalliti, calcolata dai pattern XRD: in conclusione perciò le nanoparticelle di Fe₃₅Co₆₅ prodotte risultano essere monocristalline.

Per quanto riguarda invece la tendenza all'aggregazione spontanea delle nanoparticelle di lega CoFe, sembra che un poliacrilato commerciale prodotto da BASF consenta di limitare nel tempo il fenomeno; è stato possibile caratterizzare una sospensione di nanopolveri con il Dynamic Light Scattering, grazie al quale si è confermato l'effetto ritardante del polimero sulla velocità di aggregazione delle nanoparticelle.

2. Sintesi e caratterizzazione di nanopolveri di lega FeCr

La lega FeCr è stata elettrodepositata a partire da una soluzione contenente Cr(III), Fe(II) e glicina come agente complessante. Inoltre si è impiegato acido L-ascorbico per ridurre l'ossidazione del Fe(II) così come è stato fatto per la soluzione FeCo.

Il ruolo della glicina è quello di fungere da agente chelante per lo ione cromo grazie all'azione degli atomi di azoto e di ossigeno presenti nella struttura molecolare dell'additivo. La massima quantità di cromo elettrodepositato è quindi legata al contenuto di glicina della soluzione di partenza e pari a un rapporto Gly/CrCl₃ circa uguale a 1.

Sono state eseguite varie prove di sintesi di nanopolveri in condizioni diverse di controllo di temperatura, rispettivamente a 10, 25, 40 e 60° C; il rendimento del processo risulta essere fortemente influenzato da questo parametro, in particolare passa dal 21% al 2% all'aumentare della temperatura cui viene mantenuta la soluzione durante la sintesi. Le analisi chimiche eseguite con le tecniche XRF e X-EDS hanno evidenziato una deposizione preferenziale di ferro, la cui concentrazione si aggira tra 55% e 60%.

Sono stati ottenuti pattern XRD dai filtri contenenti nanopolveri di lega FeCr e dalle analisi si rileva la presenza di fase cristallina attribuibile a una lega FeCr con struttura cubica a corpo centrato. Sono state inoltre preparate polveri di solo Fe e solo Cr, oltre che una lega ad alto contenuto di ferro al fine di verificare se il carattere cristallino del materiale variasse al variare della composizione delle polveri. Le nanoparticelle di ferro sono risultate essere cristalline e la posizione dei picchi corrisponde alla fase α -Fe con struttura *ccc* e parametro reticolare $a = 2.86 \text{ \AA}$. Dall'elaborazione dello spettro è emerso che le polveri prodotte con la soluzione di solo ferro presentano dimensione media dei cristalliti di circa 15 nm.

Le nanopolveri ottenute dalla soluzione a base di solo cromo mostrano invece uno spettro tipico di una fase con carattere amorfo molto più accentuato rispetto a quelli realizzati eseguendo la diffrazione X sulla lega FeCr. Confrontando gli spettri anche con quello della lega Fe₈₀Cr₂₀, si osserva che l'altezza e la definizione dei picchi aumenta all'aumentare del contenuto di ferro delle nanopolveri analizzate. Ciò fa supporre che la presenza di ferro conferisca un maggior carattere cristallino alla lega, mentre la presenza del cromo tenda a renderla amorfa.

Dalle analisi morfologiche eseguite al TEM è stato osservato che le polveri sintetizzate si presentano di dimensioni di circa 10nm, sia per le polveri di ferro e di cromo che per quelle della lega FeCr. Ciò è in accordo con l'elaborazione eseguita sugli spettri XRD che stimava la dimensione media dei cristalliti proprio tra 5 (FeCr) e 15 (Fe) nm. Si può quindi concludere che le particelle siano da considerarsi monocristalline alla luce dei risultati ottenuti.

3. Studio elettrochimico del sistema FeCu

L'elettrodeposizione su lamine di lega Ti6-4 è stata effettuata da una soluzione ottenuta dal mescolamento in diverse proporzioni di due soluzioni a base di solfati di Fe e di Cu, in modo da ottenere diversi rapporti di concentrazione delle due specie Fe e Cu.

I depositi ottenuti sono stati sottoposti a caratterizzazione XRD e X-EDS per valutarne struttura e composizione chimica.

Primo scopo di tale caratterizzazione è stato verificare l'effettiva formazione di una lega FeCu anziché di due fasi separate a base di Fe e di Cu, e di determinare se la composizione chimica del bagno era rispettata all'interno del deposito. Sulle lamine non si è riscontrata la presenza di un deposito omogeneo e monofasico costituito da lega CuFe; è stata invece rilevata dall'analisi al SEM con elettroni retrodiffusi una struttura bifasica formata da una matrice di Cu arricchito di Fe (assimilabile a una lega CuFe con contenuto di Fe variabile tra 2 e 3%) e da cristalli di rame pressoché puro ($\text{Cu} > 99\%$) di forma aciculare e ramificata.

Soltanto la lamina sottoposta a elettrodeposizione da una soluzione con rapporto di concentrazione $\text{Cu/Fe} = 1/8$, presenta piccole quantità di una terza fase con circa il 10% di Fe. Tali risultati sono confermati dalla caratterizzazione strutturale XRD, secondo la quale non è stato possibile osservare alcun segnale dato da una fase contenente ferro, mentre sono risultati evidenti picchi attribuibili all'elemento rame e alla lega Ti6-4 di cui sono costituite le lamine. Inoltre all'aumentare del contenuto di Fe nel bagno di elettrodeposizione l'intensità dei picchi di Cu diminuisce progressivamente, segno di una deposizione sempre più difficoltosa; tuttavia l'aumento del contenuto di Fe non favorisce la deposizione di tale elemento rilevabile.

Si è tentato perciò di elettrodeporre la lega CuFe variando le specie costituenti il bagno, in particolare sostituendo CuSO_4 con $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, secondo quanto scritto in letteratura.

Nei risultati delle analisi chimiche eseguite sui depositi scompare la struttura bifasica iniziale, sostituita da un'unica fase con contenuto in Fe che si assesta tra il 2% e il 4% ca.

Un ulteriore sviluppo di questa indagine ha portato all'impiego di un Working Electrode di lega Al-Mg 5754, contenente circa 3% di magnesio, allo scopo di modificare le sovratensioni di Cu e Fe e avvicinare così i potenziali di scarica per rendere possibile l'elettrodeposizione di Fe limitando quella di Cu. Dai dati sperimentali emerge che è possibile ottenere un

deposito monofasico con maggior contenuto di ferro (10%) rispetto ad altre condizioni in cui si è tentato di realizzare la lega.

4. Caratterizzazione elettrochimica del sistema Pt e sintesi di nanopolveri

E' stata indagata l'elettrodeposizione di Pt su substrato di lega Ti6-4, attraverso lo studio dei transienti cronoamperometrici, eseguiti su una soluzione elettrolitica contenente solo platino, e interpretati con il modello di Scharifker-Hills.

Sono pertanto state eseguite voltammetrie cicliche a diverse velocità di scansione, prove galvanodinamiche e potenziodinamiche, utilizzando microelettrodi e un elettrodo di riferimento SCE. Dalle curve ottenute dai test elettrochimici è stato possibile localizzare il potenziale di scarica della specie Pt(II), attorno al valore di -0.35 V vs SCE. Grazie a tali prove preliminari si è potuto individuare un gap di potenziale entro cui eseguire una serie di prove cronoamperometriche al fine di descrivere le modalità di nucleazione del platino sulla superficie elettrodica. Per interpretare i transienti potenziostatici e le curve $i-t$ si è fatto ricorso alla teoria di Scharifker-Hills che consente di descrivere il fenomeno della nucleazione 3D su un numero finito di siti attivi sulla superficie catodica, seguita da un accrescimento regolato da fenomeni diffusivi. I risultati ottenuti hanno permesso di caratterizzare la cinetica di scarica della specie Pt(II) e quindi la formazione di nuclei di platino. Sono stati calcolati i coefficienti di diffusione degli ioni Pt^{2+} e la densità di siti attivi (N) sulla superficie catodica, ottenendo i parametri elettrochimici ottimali per un'elettrodeposizione caratterizzata dal massimo rendimento ottenibile. Il valore del potenziale catodico che ha rappresentato il miglior compromesso tra numero di siti attivi e coefficiente di diffusione, che sono due grandezze inversamente proporzionali, è risultato essere attorno a -0.48 V vs SCE.

A questa fase di caratterizzazione elettrochimica ne è seguita una di sintesi e caratterizzazione di nanopolveri di Pt, ottenute con diverse combinazioni dei parametri di processo quali t_{ON} e t_{US} . Si è osservata l'influenza della gestione dei tempi di processo sul rendimento finale e si sono potute determinare le condizioni ottimali per l'ottenimento della massima resa, attestatasi al 83.4% e realizzata con $t_{ON}= 0.3$ s, $t_{US}= 0.3$ s, $t_p= 0.2$ s.

L'analisi chimica X-EDS eseguita sulle polveri ha evidenziato la formazione di materiale puro ed esente da contaminazioni provenienti dall'erosione del catodo o da altre specie presenti nel bagno elettrolitico. La caratterizzazione strutturale è stata eseguita con la tecnica XRD e gli spettri di diffrazione sono stati elaborati applicando il metodo di Rietveld per il calcolo dei parametri microstrutturali. Dai dati sperimentali è emerso che le polveri di platino hanno struttura *cfc*, parametro reticolare attorno a 3.9 Å e dimensioni medie comprese tra i 5 e i 10 nm. Anche in questo caso si è osservata un'influenza dei tempi di processo sulle polveri prodotte; in particolare si sono ottenute particelle di dimensioni inferiori, circa 5 nm, con $t_{ON}= 0.2$ s, $t_{US}= 0.3$ s, $t_p= 0.2$ s. La caratterizzazione morfologica eseguita al TEM ha evidenziato la formazione di piccoli clusters sub-micrometrici formati da nanoparticelle di dimensioni attorno ai 10 nm, come già riscontrato dall'elaborazione dei dati XRD.

5. Sintesi e caratterizzazione di nanopolveri di Cu e lega Cu-Ni

Sono state prodotte nanopolveri sia di Cu che di lega CuNi, variando parametri quali temperatura di sintesi e composizione dell'elettrolita. Le dimensioni medie sono state confermate per le nanoparticelle di rame attorno a 100nm; è stata realizzata anche una caratterizzazione al TEM per studiare la morfologia delle particelle primarie, o costituenti fondamentali dei cluster visibili al SEM e uno studio tramite XRD per indagare le fasi cristalline; ne è emersa una struttura di tipo *cfc*.

E' stata inoltre studiata la codeposizione di rame e nichel, allo scopo di controllare la composizione della lega, variando parametri di processo quali densità di corrente, temperatura, composizione del bagno. E' stato utilizzato un additivo organico, il citrato di sodio, per complessare il rame e uniformare i potenziali di scarica delle specie Cu(II) e Ni(II). E' stata finora valutata l'influenza di pH, temperatura e contenuto di citrato sulla cinetica di deposizione dei due metalli attraverso prove di voltammetria ciclica ed elettrodeposizione a corrente pulsata.

Le nanopolveri di lega CuNi si presentano di struttura *cfc*, dimensioni medie di circa 10 nm e composizione chimica arricchita in rame.

Produzione scientifica

Il seguente elenco raccoglie i titoli delle pubblicazioni su riviste scientifiche, atti di convegni e riconoscimenti, legati al lavoro presentato in questa tesi.

Pubblicazioni su riviste scientifiche

- **V. Zin**, M. Dabalà
“Effects of synthesis temperature on behaviours of FeCo nanoparticles produced sonoelectrochemically” *submitted to Nanotechnology*
IMPACT FACTOR (2008): 3.446
- **V. Zin**, E. Campadello, A. Zanella, K. Brunelli, M. Dabalà
“Sintesi e caratterizzazione di nanopolveri metalliche prodotte sonoelettrochimicamente”
La Metallurgia Italiana, gennaio 2010
- **V. Zin**, M. Dabalà
“Iron-chromium alloy nanoparticles produced by pulsed sonoelectrochemistry. Synthesis and characterization”
Acta Materialia (2010) 58 Pp. 311-319.
IMPACT FACTOR (2008): 3.729
- **V. Zin**, B.G. Pollet, M. Dabalà
“Sonoelectrochemical (20kHz) production of platinum nanoparticles from aqueous solutions”
Electrochimica Acta (2009) 54(28) Pp. 7201-7206.
IMPACT FACTOR (2008): 3.078
- **V. Zin**, A. Zanella, A. Agnoli, K. Brunelli, M. Dabalà
“Sonoelectrochemical synthesis of FeCo nanoparticles: study of the effects of bath’s composition on process efficiency and particles features”
Current Nanoscience (2009) 5(2) Pp. 232-239.
IMPACT FACTOR (2008): 2.437
- M. Dabalà, B.G. Pollet, **V. Zin**, E. Campadello and T.J. Mason
“Sonoelectrochemical (20kHz) production of Co₆₅Fe₃₅ alloy nanoparticles from Aotani solutions”
Journal of Applied Electrochemistry (2008) 38(3) Pp. 395–402.
IMPACT FACTOR (2007): 1.994

Atti di convegni

- **V. Zin**, M. Dabalà
“Electrochemical characterization and sonoelectrochemical synthesis of Pt nanoparticles from aqueous solutions” (oral presentation)
EUROMAT 2009 “European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes”, Glasgow (UK), 2009
- **V. Zin**, M. Dabalà
“Synthesis of FeCr alloy nanoparticles by pulsed sonoelectrochemistry”, (oral presentation)
5th ECHEMS Meeting “Electrochemistry in Functional Molecules and Materials”, Weingarten (D), 2009
- **V. Zin**, M. Dabalà
“A study on Pt nanoparticles: electrochemical characterization and sonoelectrochemical synthesis” (poster)
5th ECHEMS Meeting “Electrochemistry in Functional Molecules and Materials”, Weingarten (D), 2009
- **V. Zin**, A. Zanella, M. Dabalà
“Sonoelectrochemical synthesis of FeCo nanoparticles” (oral presentation)
11th Meeting of the European Society of Sonochemistry, La Grande Motte (F), 2008
- **V. Zin**, M. Dabalà
“Synthesis of Co₆₅Fe₃₅ alloy nanoparticles by pulsed sonoelectrochemistry”, (oral presentation)
ICA2007 - 19th International Congress on Acoustics, Madrid (E), 2007
- M. Dabalà, P. Cojocar, A. Vincenzo, **V. Zin**, K. Brunelli and P.L. Cavallotti
“Sonoelectrochemical production of gold and silver nanoparticles” (poster)
ICA2007 - 19th International Congress on Acoustics, Madrid (E), 2007

Riconoscimenti

- **Premio PANalytical** per la miglior pubblicazione scientifica presso la VIII Scuola di Dottorato P. Giordano Orsini, Trento 2008.
Pubblicazione premiata: M. Dabalà, B.G. Pollet, **V. Zin**, E. Campadello and T.J. Mason,
Journal of Applied Electrochemistry (2008) 38 Pp. 395–402