



**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**  
DIPARTIMENTO DI PROCESSI CHIMICI DELL'INGEGNERIA  
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI  
MATERIALI

TESI DI LAUREA

**SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NANOPARTICELLE**  
**DI LEGA TERNARIA FeNiCo CON METODO**  
**SONOELETTROCHIMICO A IMPULSI**

*Relatore: Prof. Manuele Dabalà*  
*Correlatrice: Dott.ssa Valentina Zin*

**Laureanda: LAURA LINA PELOSO**

ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011



*Ai miei genitori*



*Misura ciò che è misurabile,  
e rendi misurabile ciò che non lo è.*

*(G. Galileo)*



# Indice:

<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>Pag. 1</b>
---------------------------	---------------

## **CAPITOLO 1: I nanomateriali**

1.1 Cosa sono i nanomateriali .....	Pag. 3
1.2 Proprietà fisiche dei nanomateriali .....	Pag. 4
1.3 Applicazioni correnti e future .....	Pag. 5
1.4 Tecniche di fabbricazione dei nanomateriali .....	Pag. 7
1.4.1 Metodi di sintesi dei nano materiali .....	Pag. 8
Bibliografia .....	Pag.10

## **CAPITOLO 2: Presentazione del metodo**

### **sonoelettrochimico a impulsi**

2.1 Elettrodeposizione .....	Pag. 11
2.1.1 Elettrodeposizione a pulsione .....	Pag. 12
2.2 Sonochimica .....	Pag. 13
2.3 Sonoelettrochimica .....	Pag. 15
2.4 Metodo sonoelettrochimico a impulsi .....	Pag. 15
2.4.1 Parametri di processo .....	Pag. 18
2.4.2 Apparecchiatura utilizzata .....	Pag. 19
Bibliografia .....	Pag. 21

## **CAPITOLO 3: Procedura sperimentale effettuata per la sintesi delle nanoparticelle**

3.1 Ipotesi iniziali .....	Pag. 23
3.2 Sintesi delle nanoparticelle di lega binaria .....	Pag. 24
3.2.1 Calcolo del rendimento faradico .....	Pag. 26
3.3 Sintesi delle nanoparticelle di lega ternaria .....	Pag. 27
3.3.1 Influenza della temperatura .....	Pag. 30
3.3.2 Influenza del tempo di attività $t_{ON}$ .....	Pag. 31
3.3.3 Influenza della concentrazione degli elementi in soluzione .....	Pag. 33
3.4 Voltammetrie cicliche .....	Pag. 34
3.4.1 Voltammetrie cicliche delle leghe binarie .....	Pag. 36
3.4.2 Voltammetrie cicliche delle leghe ternarie .....	Pag. 38
Bibliografia .....	Pag. 40

## **CAPITOLO 4: Tecniche di caratterizzazione delle nanopolveri**

4.1 Microscopio elettronico a scansione SEM .....	Pag. 41
4.1.1 Apparato sperimentale .....	Pag. 41
4.1.2 Segnali ottenuti dal SEM .....	Pag. 43
4.1.3 Immagini generate dai vari segnali .....	Pag. 44
4.2 Microscopio elettronico a trasmissione TEM .....	Pag. 44
4.3 Tecniche che impiegano i raggi XRD .....	Pag. 47
4.3.1 Fluorescenza di raggi X .....	Pag. 47
4.3.2 Diffrazione a raggi X su polveri (XRD) .....	Pag. 48
Bibliografia .....	Pag. 51



## **CAPITOLO 5: Caratterizzazione delle nanoparticelle e interpretazione dei dati ottenuti**

5.1 Analisi composizionale mediante XRF e EDS .....	Pag. 53
5.1.1 Composizione chimica delle nanoparticelle di lega Ferro-Nichel ....	Pag. 54
5.1.2 Composizione chimica delle nanoparticelle di lega Ferro-Cobalto ...	Pag. 55
5.1.3 Composizione chimica delle nanoparticelle di lega Nichel-Cobalto..	Pag. 57
5.1.4 Composizione chimica delle nanoparticelle di lega Ferro-Nichel-Cobalto .....	Pag. 58
5.2 Analisi strutturale mediante XRD .....	Pag. 60
5.2.1 Microstruttura delle polveri di lega binaria .....	Pag. 61
5.2.2 Microstruttura delle polveri di lega ternaria .....	Pag. 62
5.3 Analisi morfologica al SEM .....	Pag. 67
5.3.1 Morfologia delle nanoparticelle di lega binaria .....	Pag. 68
5.3.2 Morfologia delle nanoparticelle di lega ternaria .....	Pag. 71
5.4 Caratterizzazione mediante TEM.....	Pag. 75
Bibliografia .....	Pag. 80
<b>CONCLUSIONI</b> .....	Pag. 83



# INTRODUZIONE

Lo sviluppo e la ricerca di nuovi nanomateriali è in continua evoluzione per la vastissima gamma di applicazioni in cui questi possono essere impiegati, come sono in grande evoluzione le tecnologie per la loro produzione,.

L'alto interesse rivolto verso questi materiali è dovuto alle particolari proprietà chimico-fisiche che questi presentano a causa dell'aumento dell'area specifica e agli effetti quantistici in essi presenti; e alla ricerca di un metodo di produzione che sia applicabile su larga scala ed economicamente conveniente.

Il presente lavoro di tesi si propone di sviluppare e caratterizzare delle nanoparticelle metalliche di lega ternaria Ferro-Nichel-Cobalto grazie all'utilizzo del metodo sonoelettrochimico a impulsi progettato nel 1994 da J. Reisse e colleghi presso l'Università di Bruxelles.

Il metodo in questione si basa sulla combinazione dell'elettrodeposizione ad impulsi e l'uso di ultrasuoni ad alta intensità per la produzione di nanopolveri di metalli puri, leghe, semiconduttori o polimeri; con la facoltà di variare alcuni parametri di processo che possono portare alla variazione dell'efficienza del processo e alla variazione delle dimensioni e delle composizioni delle polveri prodotte.

La seguente tesi si sviluppa in cinque capitoli necessari prima all'illustrazione della materia su cui questa verte e alla spiegazione della tecnica utilizzata per la sintesi delle nanopolveri, poi alla descrizione del lavoro effettivamente svolto e alla trattazione dei risultati ottenuti dalla caratterizzazione delle particelle prodotte.

Nel primo capitolo vengono introdotti i concetti di nanoscienza e nanotecnologia con particolare attenzione allo sviluppo della nanoparticelle, di cui si riportano le possibili applicazioni e le tecniche più comuni di produzione.

Nel secondo capitolo vengono descritti i principi base, la strumentazione utilizzata e i parametri tipici di processo del metodo sonoelettrochimico a impulsi utilizzato per la sintesi, dopo una breve trattazione dell'elettrodeposizione, della sonochimica e della sonoelettrochimica, necessaria per la comprensione completa della tecnica utilizzata.

Nel terzo capitolo si procede alla descrizione della procedura sperimentale effettuata per la sintesi delle nanoparticelle. Per prima cosa sono state prodotte delle nanoparticelle di lega binaria FeNi, FeCo, NiCo, allo scopo di vedere prima il loro comportamento e l'effettiva possibilità di produzione. Solo successivamente si è passati alla produzione delle nanoparticelle di lega ternaria FeNiCo, facendo uno studio sugli effetti dati dalla variazione della temperatura, dalla variazione della gestione dei tempi di ciclo e dalla variazione della composizione della soluzione elettrolitica di partenza, rispetto al rendimento faradico. Sono state fatte anche delle voltammetrie cicliche per lo studio del comportamento delle soluzioni di partenza.

Nel quarto capitolo vengono illustrate le tecniche di analisi utilizzate nella caratterizzazione delle nanoparticelle ottenute; in particolare vengono descritti il microscopio elettronico a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM), la fluorescenza ai raggi X (XRF) ed infine la diffrazione ai raggi X (XRD).

Nel quinto capitolo vengono infine studiate e caratterizzate le nanoparticelle prodotte tramite l'uso delle tecnologie descritte nel capitolo precedente: il microscopio elettronico a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM) per avere immagine della morfologia e un'analisi chimica puntuale delle nano polveri, la fluorescenza ai raggi X (XRF) per avere un'analisi chimica media su tutto il prodotto ed infine la diffrazione ai raggi X (XRD) per individuare le fasi presenti ed avere le dimensioni cristallografiche delle nanoparticelle.

# **CAPITOLO 1**

## **I nanomateriali**

In questo primo capitolo si intende dare una breve descrizione di cosa sono i nanomateriali, delle loro caratteristiche, delle loro possibili applicazioni e dei principali metodi di produzione; per fare questo si rende prima necessario introdurre brevemente i concetti di nanoscienza e nanotecnologie.

Questi due termini nanoscienza e nanotecnologia sono strettamente associati e per questo vengono molte volte confusi.

Il concetto di nanoscienza si riferisce allo studio mirato a conoscere, comprendere e a caratterizzare la materia con dimensioni dell'ordine del nanometro, è cioè lo studio dell'atomo, delle sue caratteristiche, delle sue proprietà e di come queste proprietà condizionino le strutture nanometriche, strutture dove il numero di atomi sulla superficie sia paragonabile al numero di atomi presenti nel resto della struttura stessa.

Le nanotecnologie invece, si riferiscono a tutti quei processi necessari alla produzione, alla caratterizzazione e infine all'applicazione di strutture, apparecchi e sistemi di cui si controlla la dimensione e la forma a livello nanometrico.

### **1.1 Cosa sono i nanomateriali**

I nanomateriali sono tutti quei materiali che hanno almeno una caratteristica strutturale caratterizzabile con almeno una dimensione inferiore ai 100nm.

Di conseguenza fanno parte dei nanomateriali le nanopolveri con tutte e tre le dimensioni inferiori a 100nm, i nanotubi con due dimensioni inferiori, i film sottili con una dimensione inferiore e infine i materiali nano strutturati, cioè aventi dimensioni superiori a 100nm ma costituiti da elementi con almeno una dimensione inferiore.

La riduzione delle dimensioni a livello nanometrico non è solo un semplice passo verso la miniaturizzazione della materia, ma è una dimensione qualitativamente e quantitativamente nuova, perché in quest'ordine di grandezza la materia in genere non si comporta più esattamente come vediamo fare a livello macroscopico, ma assume un comportamento nuovo, un comportamento in cui la forza di gravità non ha praticamente nessuna

importanza mentre divengono importanti le forze di Van der Waals, le forze di tensione superficiale e tutte quelle forze che interessano l'atomo e l'interazione tra atomi.

Questo si spiega con il fatto che le strutture con dimensioni nanometriche sono caratterizzate da un numero di atomi superficiali paragonabili se non superiori al numero di atomi del resto della struttura; mentre nei materiali di dimensioni superiori il numero di atomi superficiali è di molto inferiore al numero di atomi interni e tale prevalenza numerica determina i comportamenti della materia perfettamente descritti dalle leggi scientifiche della fisica e della chimica classiche.

I materiali nanostrutturati quindi riscontrano grande interesse in quanto possiedono proprietà che differiscono significativamente da tutti gli altri materiali dovuto appunto all'aumento dell'area specifica e agli effetti quantistici in essi presenti. Questi due fattori provocano un cambiamento o possono aumentare le proprietà quali la reattività, la resistenza meccanica, le proprietà ottiche e magnetiche e le caratteristiche elettriche del materiale.

## **1.2 Proprietà fisiche dei nano materiali**

Tra materiali con dimensioni che variano da una scala atomica e materiali che possiedono dimensioni massive, come già detto, esistono proprietà fisiche specifiche che possono essere significativamente differenti. Molte di queste proprietà peculiari sono conosciute ma ancora molte devono essere studiate.

Alcune proprietà fisiche note dei nanomateriali sono correlate a diverse origini: la grande frazione di atomi superficiali, l'alta energia superficiale, il confinamento spaziale e la presenza di un numero ridotto di difetti. Queste comportano una loro variazione:

- i nanomateriali possono avere un punto di fusione notevolmente inferiore o inferiore temperatura di transizione di fase ed avere le costanti reticolari sensibilmente ridotte, a causa della presenza di una frazione di atomi di superficie molto grande in confronto al numero totale di atomi
- le proprietà meccaniche per questi materiali possono raggiungere i valori teorici, di uno o due ordini di grandezza superiore a quelli di un monocristallo, dato il numero ridotto di difetti
- le proprietà ottiche sono significativamente diverse rispetto ai materiali massivi. Per esempio il picco di assorbimento ottico di un semiconduttore di nano particelle

si sposta verso lunghezze d'onda più corte dato l'incremento del band gap; oppure il colore delle nano particelle metalliche può subire un cambiamento con la loro dimensione dato dalla risonanza plasmonica di superficie.

- la conducibilità elettrica decresce con le dimensioni ridotte dato l'incremento della dispersione superficiale. Tuttavia la conducibilità elettrica di un nano materiale può aumentare anche sensibilmente dato il miglior ordine micro strutturale
- le proprietà magnetiche nei materiali nano strutturati sono distintamente differenti da quelle dei materiali massivi. Il ferromagnetismo dei materiali massivi scompare e si trasforma in superparamagnetismo nella scala nanometrica data l'alta energia superficiale
- l'auto-depurazione da difetti è una proprietà termodinamica intrinseca dei nano materiali e delle nano strutture. Ogni trattamento termico incrementa la diffusione delle impurità, dei difetti strutturali intrinseci e delle dislocazioni e questi possono facilmente uscire dalla superficie più vicina. L'aumento della perfezione strutturale porta ad un impatto sensibile sulle proprietà chimiche e fisiche (per esempio la stabilità chimica sarebbe rinforzata).

### **1.3 Applicazioni correnti e future**

Le nanotecnologie hanno una vastissima gamma di potenziali applicazioni dalla nanoscala elettronica e ottica, ai sistemi nano-biologici e nella nano-medicina, ai nuovi materiali; richiede per questo la formazione di un gruppo multidisciplinare di fisici, chimici, scienziati dei materiali, ingegneri e biologi molecolari che lavorano insieme:

- sulla sintesi e l'elaborazione di nanomateriali e nano strutture
- sulla comprensione delle proprietà fisiche legate alla nanoscala
- sulla progettazione e la produzione di nano-dispositivi o dispositivi con nano materiali come componenti
- sulla progettazione e la costruzione di nuovi strumenti per la caratterizzazione di nanostrutture e nano materiali.

Lo studio e il lavoro di fabbricazione di nanomateriali è nato molto tempo prima che nascesse la nanotecnologia come studio di questi materiali, ma la ricerca e lo sviluppo di questi ha subito un drastica intensificazione nell'ultima decade e gli ambiti di maggior sviluppo sono di seguito presentati:

- nanoparticelle ed industria cosmetica (esempio: filtri solari che sfruttano le proprietà assorbenti delle nanoparticelle)
- nanocompositi: nanocariche silicati lamellari (clay nanocomposites) e nanotubi di carbonio possono essere utilizzate come rinforzi non solo per aumentare le proprietà meccaniche dei nanocompositi ma anche per impartire nuove proprietà (ottiche, elettroniche, magnetiche)
- nanocoating: rivestimenti superficiali di dimensioni nanometriche possono essere utilizzati per migliorare la resistenza all'usura e antigraffio anche con proprietà ottiche o idrorepellenti. esempio
- utensili: utensili (esempio: frese ed altre macchine utensili) costituiti da nanocompositi a matrice metalliche e ceramici: carburo di tungsteno, carburo di tantalio e carburo di titanio più resistenti alle sollecitazioni, maggiormente precisi e di maggiore resistenza all'usura
- vernici altamente tecnologiche con nanoparticelle metalliche per incrementare ed eventualmente impartire nuove proprietà ottiche ed elettroniche
- displays (schermi e TV): una applicazione che vedremo molto presto e quella della nuova generazione di schermi che usano i nanotubi di carbonio come dispositivi di emissione di elettroni (FED field-emission displays)
- celle a combustibile: membrane nanostrutturate che ne incrementino l'efficienza
- batterie più leggere e più efficienti costruite usando le tecniche e le conoscenze della nanotecnologia
- nanoparticelle usate come additivi nei carburanti
- membrane nanostrutturate per la purificazione delle acque.

Un caso particolare di applicazione dei nanomateriali è la biotecnologia poiché si occupa di studiare le molecole e i processi biologici che di fatto avvengono su scala nanometrica.

Le possibili applicazioni nel campo della Bio-nanotecnologia e nano medicina sono:

- drug delivery systems (farmaci a rilascio controllato specifico): lo studio di farmaci dal rilascio controllato (nel tempo) e che rilascino il principio attivo esattamente dove serve (nelle cellule o organi che ne necessitano). In questo caso la grande



sfida è proprio questa quella di farmaci che aumentino al massimo la propria efficienza diminuendo per contro gli effetti indesiderati

- dispositivi di diagnostica: l'uso dei quantum dots o di molecole sintetiche traccianti per immagini diagnostiche è già in atto di studio da tempo
- electronics information and communication technology e nanotecnologia: molecole intelligenti potrebbero essere integrate in dispositivi elettronici.

## **1.4 Tecniche di fabbricazione di nanomateriali**

Due sono le strade per operare a livello nanometrico. Una fa riferimento all'approccio cosiddetto "top down", che significa ridurre con metodi fisici le dimensioni delle strutture verso livelli nano. L'altra via è quella cosiddetta "bottom up", essa sta ad indicare l'approccio nel quale, partendo da piccoli componenti, normalmente molecole o aggregati di molecole, si cerca di controllarne/indirizzarne l'assemblaggio utilizzandoli come "building blocks" per realizzare nanostrutture, sia di tipo inorganico che organico/biologico.

Le aspettative maggiori, quelle che più si identificano con le nanotecnologie e le loro potenzialità, sono associate all'approccio bottom up, la realizzazione cioè di strutture a livello nanometrico replicando in maniera controllata processi che sovente già avvengono in natura ed ottenere quelle proprietà che sono specifiche della scala nanometrica. Allo stato attuale le tecniche "top down" sono quelle generalmente più consolidate, mentre per ciò che riguarda le tecniche "bottom up" si è ancora in genere in una fase di sviluppo ed essenzialmente confinati a livello di laboratorio.

Nella sintesi bottom-up il materiale viene assemblato atomo per atomo, molecola per molecola, cluster per cluster. In generale non dovrebbero esserci differenze nelle proprietà fisiche di un certo materiale sintetizzato con diversi metodi chimici; in realtà questo è vero solo se la composizione chimica, la cristallinità e la microstruttura del materiale non variano tra una sintesi e l'altra.

Un'altra caratteristica a favore dell'approccio bottom-up è la maggiore possibilità di ottenere nanostrutture con minor quantità di difetti, una composizione chimica più omogenea e un maggior ordine a lungo raggio. Tale approccio infatti sfrutta dei processi che sono attivati da una riduzione dell'energia libera di Gibbs, perciò le strutture che si formano sono più vicine all'equilibrio termodinamico.

Al contrario con l'approccio top-down è più probabile che si introducano tensioni interne, difetti superficiali e contaminazioni.

#### **1.4.1 Metodi di sintesi di nanomateriali**

Molte tecniche sono state applicate e sviluppate per la sintesi di nanomateriali.

L'approccio top-down include metodi per macinazione, per raffreddamenti ciclici e la litografia.

La macinazione è in grado di produrre nanoparticelle con dimensioni che vanno da un paio di decine a diverse centinaia di nanometri di diametro. Tuttavia, le nanoparticelle prodotte in questo modo hanno una distribuzione dimensionale relativamente ampia e possiedono una morfologia molto varia; inoltre, possono contenere significative quantità di impurità derivanti dal mezzo con cui è eseguita la macinazione e difetti dovuti dal metodo stesso. Tali nanoparticelle sono comunemente usate nella fabbricazione di nanocompositi e materiali nanocristallini che richiedono basse temperature di sinterizzazione. In questo tipo di materiali, i difetti che si vengono a presentare possono essere ridotti durante la sinterizzazione, ed in ogni caso una grande distribuzione dimensionale, una morfologia delle particelle diversificata e una piccola quantità di impurità possono essere presenti in questi materiali in quanto sono relativamente insensibili per le loro applicazioni a tali variazioni di struttura e composizione.

Se un materiale massivo (caratterizzato da una bassa conducibilità termica ed un'elevata variazione di volume in funzione della temperatura) viene sottoposto ciclicamente a degli shock termici, esso si rompe in parti sempre più piccole. Sfruttando questo processo è possibile ottenere particelle piuttosto piccole, tuttavia risulta difficile ottenere particelle con determinate dimensioni e il metodo è limitato solo a quei materiali con particolari proprietà termiche.

La litografia consiste nella formazione di un certo pattern su un substrato attraverso l'esposizione ad un fascio di luce, ioni o elettroni e in seguito all'etching o deposizione di materiale per ottenere una determinata struttura. Le litografie a fascio elettronico e ionico risultano essere più precise e sono in grado di sviluppare strutture con dettagli inferiori ai 10nm, ma sono troppo lente e costose dal punto di vista industriale, per questo motivo la litografia ottica è la tecnica più utilizzata anche se meno precisa.

L'approccio bottom-up è l'approccio più utilizzato nella sintesi di nano materiali, soprattutto per quanto riguarda la sintesi di nanoparticelle, e per questo sono stati sviluppati molti metodi. I vari metodi di sintesi o di tecniche possono essere raggruppati in due categorie: l'approccio ad equilibrio termodinamico e l'approccio cinetico.

Nel approccio termodinamico la sintesi prevede la nucleazione omogenea di una specie chimica che avviene in un lasso temporale molto breve, generando nel sistema una brusca soprassaturazione; in seguito viene imposto un accrescimento controllato dalla diffusione, introducendo nel sistema dei polimeri stabilizzanti o tenendo bassa la concentrazione delle specie in soluzione.

Nell'approccio cinetico, l'accrescimento viene controllato attraverso un controllo spaziale: l'accrescimento delle nano particelle cessa quando la specie presente nel sistema si esaurisce oppure quando lo spazio a disposizione viene esaurito. Sono stati sviluppati vari sistemi di confinamento spaziale: gocce di liquido in fase vapore, gocce di liquido in fase liquida, pori di una matrice, ecc.

## **Bibliografia:**

1. Guozhong, Cao: Nanostructures and Nanomaterials: synthesis, properties and applications (2004), Imperial College Press, London.
2. Edelstein, A. S. e Cammarata, R. C.: Nanomaterials: synthesis, properties and applications (2002), Institute of physics publishing, Bristol.
3. C. Bréchnac, P. Houdy, M. Lahmani Nanomaterials and Nanochemistry (2006), Springer, Padova.
4. <http://www.nanocompositech.com/nanotecnologia/nanotecnologia-applicazioni.htm>
5. <http://www.nanotec.it/index.html>

## CAPITOLO 2

### Presentazione del metodo sonoelettrochimico a impulsi

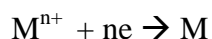
Nel capitolo seguente viene presentato il metodo con cui sono state sintetizzate le nanoparticelle durante il lavoro di tesi: metodo sonoelettrochimico a impulsi.

Di tale metodo ne vengono quindi descritti i principi base, la strumentazione utilizzata e i parametri tipici di processo, ma prima di questo verrà fatta una breve trattazione dell'elettrodeposizione, della sonochimica e della sonoelettrochimica necessaria per la comprensione completa della tecnica utilizzata.

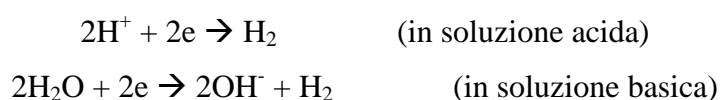
#### 2.1 Elettrodeposizione

L'elettrodeposizione di metalli o leghe consiste nell'elettrolisi di una soluzione acquosa, i cui componenti principali sono dei sali metallici, dove avviene la deposizione di materiale solido su un elettrodo.

In una cella elettrolitica gli oggetti da ricoprire sono collegati al polo negativo di una sorgente di corrente continua e costituiscono il catodo, mentre l'anodo è collegato al polo positivo e chiude il circuito elettrico. I cationi metallici liberi in soluzione si scaricano sulla superficie del catodo, ossia acquistano un numero di elettroni pari alla propria carica positiva, secondo la seguente reazione elettrochimica:



La scarica del catione metallico, con conseguente deposizione del metallo allo stato elementare cristallino, non è l'unico processo catodico possibile, poiché avviene sempre in competizione con la scarica degli ioni  $H^+$ , da cui si ottiene lo sviluppo di idrogeno gassoso. La reazione complessiva di sviluppo di idrogeno è:



La struttura cristallina del deposito così formato, che influisce sulle proprietà meccaniche e fisiche dell'oggetto finale, come la durezza superficiale e la lucentezza, è influenzata dalla composizione e concentrazione dell'elettrolita e dalle condizioni operative, come la densità di corrente, la temperatura e l'agitazione del bagno galvanico.

### 2.1.1 Elettrodeposizione a corrente pulsata

Questa elettrodeposizione segue i principi già esposti per l'elettrodeposizione a corrente continua, ma viene effettuata variando nel tempo la corrente esterna fornita alla cella elettrolitica. La variazione della densità di corrente erogata, nel caso più semplice, è realizzata mediante una serie di impulsi di uguale ampiezza, durata e polarità come illustrato nella figura 2.1:

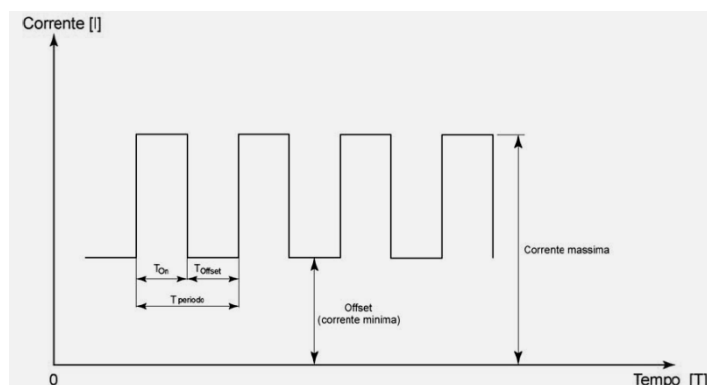


Figura 2.1: rappresentazione schematica del processo di elettrodeposizione a corrente pulsata

Come si vede ogni impulso è caratterizzato da un tempo di attività  $t_{ON}$  durante il quale la densità di corrente è massima, da un tempo di inattività  $t_{OFFset}$  dove la densità di corrente è minima e da un tempo totale  $t_{periodo} = t_{ON} + t_{OFFset}$ .

Questa tecnica offre diversi vantaggi rispetto all'elettrodeposizione a corrente continua:

- Con la variazione delle forma e della durata dell'impulso si possono controllare i processi di nucleazione e accrescimento con conseguente possibile variazione della microstruttura dei depositi
- Lo stesso spessore di materiale può essere depositato a valori di corrente/tensione inferiore

- Si riduce o si evita completamente l'instaurarsi di gradienti di composizione nella soluzione grazie alla rigenerazione continua della concentrazione di ioni all'interfaccia catodo/soluzione all'inizio di ciascun impulso di corrente.

## 2.2 Sonochimica

La sonochimica è l'applicazione della tecnica degli ultrasuoni alla chimica. Gli effetti chimici che si possono ottenere da tale tecnica sono molteplici e comportano sostanziali miglioramenti; sia nelle reazioni chimiche stechiometriche che in quelle catalizzate la reattività aumenta, in molti casi anche di milioni di volte.

Gli ultrasuoni sono la risultante di onde di compressione ed espansione che passano attraverso gas, liquidi e solidi. In pratica l'irradiazione dei liquidi dà luogo ad un certo numero di reazioni chimiche ad alta energia indotte da una serie di fenomeni fisici che avvengono nei liquidi. Il più importante di questi è la cavitazione acustica: formazione, crescita ed implosione di bolle nel liquido.

Quando una radiazione di ultrasuoni passa attraverso un liquido la propagazione dell'onda crea una pressione negativa sul liquido spingendo le molecole costituenti il liquido lontane le une dalle altre. Se gli ultrasuoni sono sufficientemente intensi il ciclo di espansione può creare delle cavità nei liquidi. Una volta formate, queste piccole cavità irradiate ancora da ultrasuoni assorbono ulteriore energia dalle onde sonore e crescono fino a quando, non potendo più assorbire energia, danno luogo ad un'implosione dovuta all'irruzione in esse del liquido che le circonda. È proprio l'implosione che crea un ambiente inusuale per le reazioni chimiche.

La compressione delle cavità quando queste implodono è così rapida che una piccola quantità di calore fuoriesce dalla cavità durante il collasso: comunque, il liquido circostante ancora freddo riesce velocemente a raffreddare la cavità riscaldata. In questo modo si genera un punto di calore, di breve durata, localizzato in un liquido freddo. Questo punto caldo rappresenta la sorgente della sonochimica omogenea; esso ha una temperatura di circa 5000° C, una pressione di circa 1000 atmosfere, una vita media considerevolmente minore di un microsecondo ed una velocità di riscaldamento-raffreddamento molto elevata. La cavitazione in questo modo viene utilizzata come mezzo per concentrare l'energia diffusa del suono in una forma di energia chimicamente utile.

Da quanto detto risulta evidente che il solvente gioca un ruolo importante nei processi di sonicazione essendo responsabile del trasporto di energia; più precisamente, il massimo trasferimento di energia ai reagenti dipende essenzialmente dalle proprietà fisiche del solvente, come la viscosità e la tensione superficiale. L'aumento della viscosità determina un miglioramento della reazione dovuta ad una più violenta implosione delle cavità, mentre l'aumento della tensione superficiale fornisce risultati peggiori a causa della più alta volatilizzazione del solvente. Poiché questi parametri sono strettamente legati alla temperatura, è evidente che anch'essa rappresenta una variabile determinante di processo; in pratica una diminuzione della temperatura permette, paradossalmente, una migliore sonicazione in quanto determina un aumento della viscosità del solvente.

L'alta velocità di raffreddamento del solvente 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.

Nel caso in cui, invece, i precursori sono costituiti da sostanze non volatili, la reazione avviene in uno spazio ristretto attorno alla bolla in fase di collasso; in questo caso il processo avviene in fase liquida e i prodotti sono spesso particelle nanocristalline.

Oltre ai fenomeni di natura chimica sopra descritti l'attività degli ultrasuoni produce anche dei 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, 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.

Per concludere, 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.



## 2.3 Sonoelettrochimica

La sonoelettrochimica è l'applicazione degli ultrasuoni all'elettrochimica, che è a sua volta l'interconversione tra energia elettrica e chimica. Gli ultrasuoni agiscono modificando alcuni parametri elettrochimici della cella di deposizione: come già illustrato per la sonochimica, introducono energia nel sistema sia nella soluzione omogenea che sulla superficie solida dell'elettrodo, portando ad un miglioramento del processo elettrochimico. I fenomeni che portano a questo miglioramento sono la cavitazione acustica, la miscelazione, l'emulsione e una maggiore idrodinamicità della soluzione, e una maggiore dispersione delle specie solide disperse.

In ogni caso il beneficio principale deriva dal fatto che il trasporto di massa alla superficie dell'elettrodo, facilitato dal flusso acustico e dai fenomeni di cavitazione, riesce ad attenuare gli effetti dannosi della polarizzazione per concentrazione. Ciò è dovuto essenzialmente alla riduzione dello spessore dello strato di diffusione in prossimità della superficie dell'elettrodo. Gli ultrasuoni, infatti, aumentano il movimento degli ioni in soluzione riducendo così la differenza di concentrazione di questi tra la soluzione vicina all'elettrodo e il resto della soluzione, facendo questo viene ridotta anche la resistenza di polarizzazione che contribuisce alla caduta ohmica della cella elettrolitica.

Il ricoprimento così prodotto risulta essere più spesso a parità di tempo rispetto ad una semplice elettrodeposizione, avere una maggiore durezza e avere una maggiore adesione del deposito al substrato.

Gli ultrasuoni inoltre facilitano la continua pulizia e attivazione dell'elettrodo e favoriscono il degassamento della soluzione con conseguente aumento della velocità di deposizione.

## 2.4 Metodo sonoelettrochimico a impulsi

Il metodo sonoelettrochimico a pulsione si basa sulla combinazione dell'elettrodeposizione ad impulsi e l'uso di ultrasuoni ad alta intensità, 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  $75 \text{ W cm}^{-2}$ .

L'apparecchiatura per effettuare tale metodo è costituita da una sonda di Titanio che funge sia da catodo nella cella elettrolitica che da emettitore di ultrasuoni, e da un anodo, una retina di platino, inseriti in una cella elettrolitica (Fig. 2.2).

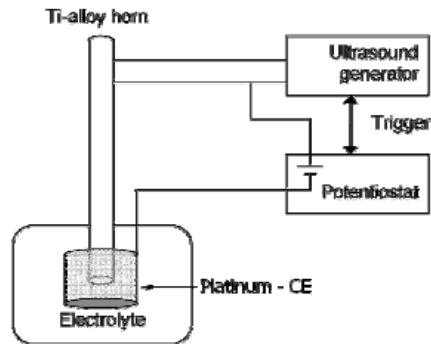


Figura 2.2: Schema di un impianto di sono elettrochimico a impulsi

I due elettrodi della cella sono collegati attraverso un quadro di controllo ad un potenziostato, che genera gli impulsi di corrente necessarie per l'elettrodeposizione, e ad un generatore di ultrasuoni. Il quadro di controllo serve quindi a temporizzare il potenziostato e il generatore di ultrasuoni in modo tale che questi risultino sfasati. I tempi di attivazione dei due impulsi sono dell'ordine delle centinaia di millisecondi e ciò consente di utilizzare una densità di corrente molto elevata e si possono produrre ultrasuoni di potenza elevata senza un eccessivo riscaldamento.

Le durate degli impulsi sono definiti da diversi parametri:  $t_{ON}$  che definisce la durata dell'impulso elettrochimico,  $t_{US}$  che indica il tempo di attività degli ultrasuoni e  $t_P$  che consiste nel periodo di pausa dove non sono attivi né il potenziostato né il generatore di ultrasuoni. La somma di  $t_{US}$  e  $t_P$  dà il tempo in cui la cella risulta inattiva definito come  $t_{OFF}$  (Fig. 2.3).

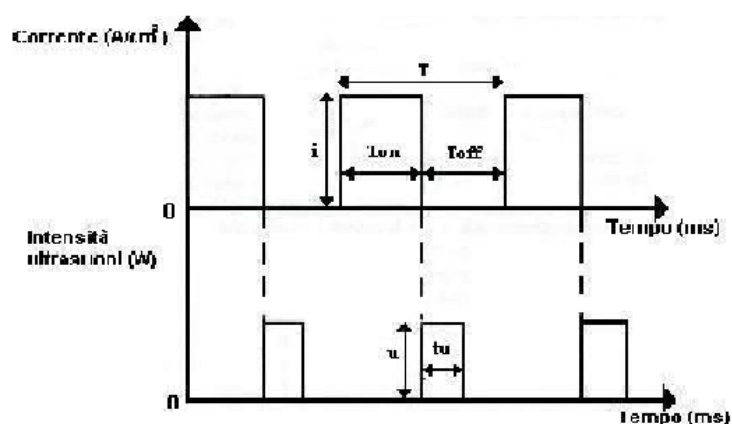


Figura 2.3: Rappresentazione schematica degli impulsi elettrochimici e di ultrasuoni.

Il  $t_{ON}$  viene scelto in modo tale che risulti essere inferiore al tempo di transizione  $\tau$  ottenuto dalla legge di Fick, in regime non stazionario, tenendo conto della reazione elettrochimica in corso, della densità di corrente applicata, e dell'assenza di moti di convezione, in quanto, durante gli impulsi elettrochimici non vengono generati gli ultrasuoni. Durante ogni impulso elettrochimico avviene la deposizione e la scarica degli ioni metallici presenti nella soluzione con produzione di un gran numero di nuclei metallici sulla superficie del catodo immersa nell'elettrolita.

Successivamente all'impulso elettrochimico l'elettrolita viene sottoposto alla radiazione di ultrasuoni che grazie al fenomeno della cavitazione crea un numero elevato di bolle situate nelle vicinanze della superficie della sonda. Le bolle implodono rilasciando un'energia elevata in grado di staccare i nuclei precedentemente generati sulla superficie dell'elettrodo, e che rende possibile l'agitazione dell'elettrolita, permettendo così la presenza ad ogni ciclo di una soluzione fresca ricca di ioni metallici da depositare durante il successivo impulso elettrochimico e la dispersione dei nuclei o meglio delle nano particelle prodotte.

Al termine dell'impulso degli ultrasuoni è necessario un tempo di riposo per ricreare le condizioni iniziali e permettere che l'elettrodeposizione successiva avvenga in presenza di moti convettivi causati dal flusso acustico. Nella pratica il  $t_{OFF}$  deve essere superiore al  $t_{US}$ . Viene assunto, come parametro caratteristico della suddivisione del ciclo nelle varie fasi, il parametro  $\chi$ , definito come il rapporto  $t_{ON} / (t_{ON} + t_{OFF})$  che viene generalmente scelto tra 0,33 e 0,5.

Le nanoparticelle prodotte disperse nell'elettrolita nel caso di metalli reattivi possono subire una dissoluzione lenta nella soluzione.

Terminato il processo di sonificazione le polveri sono successivamente separate dall'elettrolita attraverso una filtrazione in ambiente controllato effettuata grazie all'utilizzo di una pompa da vuoto.

Infine, tale tecnica ad impulsi è particolarmente adatta alla produzione di nanopolveri di metalli puri, di leghe, semiconduttori e polimeri.

#### **2.4.1 Parametri di processo**

Esistono molte variabili di processo coinvolte nella formazione delle nano particelle per questa tecnica, che portano alla variazione delle dimensioni e dell'efficienza di processo. Le più rilevanti sono di seguito descritte:

- Temperatura del bagno.

La crescita dei cristalli alle basse temperature è più lenta, con conseguente diminuzione delle dimensioni dei cristalli a questa temperatura. D'altra parte a temperature più alte la quantità di polveri ottenute è molto bassa, questo attribuibile al fatto che si ha un aumento del tasso di ridissoluzione delle nano particelle con l'aumento della temperatura.

In generale, quindi, per ottenere una maggiore efficienza e particelle di piccole dimensioni, è necessario mantenere delle basse temperature del sistema.

- Densità di corrente.

La densità di corrente può influenzare la dimensione dei cristalli in almeno due direzioni opposte.

A basse correnti ci si aspetta, in base alla minore quantità di materiale depositato, una dimensione minore delle particelle; tuttavia minori correnti concedono anche un tempo per la diffusione dei processi atomici più grande e tale effetto può portare a dimensioni del cristallo più grandi.

L'aumento della densità di corrente invece, porta alla formazione di nuclei più piccoli e porta ad una velocità di nucleazione più elevata.

È noto anche che la densità di corrente influenza la resa di processo poiché a densità di corrente elevate le reazioni secondarie possono avvenire e diminuire così la resa delle nano particelle. Una di queste reazioni secondarie indesiderate è la riduzione dell'acqua ed è la principale causa della bassa efficienza del catodo.

- Tempo dell'impulso elettrochimico  $t_{ON}$ .  
Più aumenta il  $t_{ON}$  più la formazione di nuclei metallici diventa stabile sul sonoelettrodo con conseguente accrescimento dei nuclei. Pertanto in linea di principio per ottenere una dimensione piccola dei cristalli è richiesto un tempo  $t_{ON}$  più breve.
- Intensità degli ultrasuoni.  
L'intensità degli impulsi di ultrasuoni deve essere sufficientemente alta da poter rimuovere tutto il deposito dalla superficie del sono elettrodo e non lasciare alcun residuo sulla superficie dell'elettrodo di lavoro prima della crescita delle particelle di metallo durante il successivo impulso elettrico. Per valori di intensità superiori a quello dove avviene la rimozione del deposito, un ulteriore incremento dell'intensità non porta effetti sull'accrescimento del cristallo significativi e l'energia in più fornita è inutile. In ogni caso deve essere noto che l'impulso di ultrasuoni può dare effetti sulla morfologia e sulla dimensione delle nano polveri appena costituite nella soluzione; questo perché l'irradiazione con ultrasuoni può portare ad un rapido movimento della particelle nella soluzione con, come risultato, una collisione di queste ad alta velocità e la formazione di agglomerati.
- Uso di stabilizzatori.  
Nel metodo sono elettrochimico a impulsi le nano particelle che si formano inizialmente hanno una superficie incontaminata e pura. Molte polveri però sono così fini che possono agglomerarsi facilmente a causa degli impatti con le pareti della cella elettrolitica. Le forze acustiche associate alla propagazione delle onde ultrasonore in una sospensione solida sono anche sufficienti ad indurre il processo di agglomerazione. Per tali motivi vengono spesso usati degli stabilizzanti polimerici per prevenire l'agglomerazione e per avere un controllo della forma delle nano particelle.

#### **2.4.2 Apparecchiatura utilizzata**

Di seguito viene fatto un elenco della strumentazione utilizzata durante il lavoro di tesi qui svolto.

Il sonotrodo utilizzato è una versione modificata di una punta di lega Ti6-4 Bandelin Sonopuls HD 3200, adattata all'impiego come elettrodo.

È stato impiegato un potenziostato AMEL Model 7060 e un generatore di ultrasuoni progettato su misura (Sintec Generator EG36) collegati tramite un temporizzatore (tigger) che regola sia l'attività del potenziostato che quella del generatore ad ultrasuoni.

Il potenziostato è utilizzato in regime galvano statico, 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 che funge da catodo è collegata come elettrodo di lavoro al potenziostato ed è immersa nella soluzione elettrolitica; l'estremità della punta è isolata con una guaina polimerica in modo tale che solo la superficie piana inferiore sia a contatto con la soluzione con un'area pari a  $1,227 \text{ cm}^2$  ( $r = 0,625 \text{ cm}$ ).

L'anodo è costituito da un elettrodo a rete di forma cilindrica in platino; esso è collegato al potenziostato come contro elettrodo e il suo elettrodo è posizionato all'interno della rete in modo tale che risulti completamente circondato (le linee di flusso risultano quindi radiali attorno all'elettrodo di lavoro).

La cella elettrolitica è termostata per controllare le variazioni di temperatura; la temperatura altrimenti risulterebbe non costante a causa dei riscaldamenti indotti dagli ultrasuoni.

Per la filtrazione della soluzione ottenuta a fine processo sono stati utilizzati dei filtri di acetato di cellulosa con diametro dei pori di 50nm ed una pompa rotativa per velocizzare la filtrazione.

A fine filtrazione viene effettuato il lavaggio dei filtri con acqua de-ionizzata ed etanolo e successivamente si lasciano i filtri ad essiccazione per 48 ore in atmosfera controllata in presenza di gel di silice.

## **Bibliografia:**

1. Parachini L.: Manuale di trattamenti e finiture (2003), Tecniche nuove, Milano
2. Guozhong, Cao: Nanostructures and Nanomaterials: synthesis, properties and application (2004), Imperial College Press, London
3. J.M. Mason, J.P. Lorimer: Applied sonochemistry: the uses of Power ultrasound in chemistry and processing (2002), Wiley-VCH, Weinheim
4. M. d'Ischia: La chimica organica in laboratorio (2002), Piccin Nuova Libreria, Padova
5. S.G. Corcoran, P.C. Searson, T.P. Moffan, J.L. Delplancke: Electrochemical synthesis and modification of materials (1996), Symposium Held, Boston
6. Pankaj, Muthupandian, Ashokkumar: Theoretical and Experimental Sonochemistry Involving Inorganic Systems (2010), Springer
7. X. Liu, G. Zangari: High Moment FeNiCo Alloy Thin Film Fabricated by Pulse-Current Electrodeposition (2001), IEEE Translaction on Magnetics
8. J.L. Delplancke: Materials Science and Electrochemistry (2003), Université Libre de Bruxelles, B1050 Bruxelles, Belgium
9. J.L Delplancke et al.: Magnetic nanopowders: ultrasound-assisted electrochemical preparation and properties (2000), Chem. Mater., 12,946-955





## CAPITOLO 3

### Procedura sperimentale effettuata per la sintesi delle nanoparticelle

Nel presente capitolo si procede alla descrizione della procedura sperimentale effettuata per la sintesi delle nanoparticelle.

Per prima cosa sono state prodotte delle nanoparticelle di lega binaria Ferro-Nichel, Ferro-Cobalto, Nichel-Cobalto per essere studiate e caratterizzate, allo scopo di vedere prima il loro comportamento e l'effettiva possibilità di produzione. Solo successivamente si è passati alla produzione delle nanoparticelle di lega ternaria FeNiCo, facendo poi uno studio sugli effetti dati dalla variazione della temperatura, dalla variazione della gestione dei tempi di ciclo e dalla variazione della composizione della soluzione elettrolitica di partenza.

Per valutare gli effetti di queste variazioni, oltre alla caratterizzazione delle nanoparticelle prodotte che verrà illustrata nell'ultimo capitolo, sono stati fatti degli studi sulle soluzioni elettrolitiche di partenza tramite la tecnica della voltammetria ciclica e sono stati valutati i rendimenti faradici delle prove eseguite.

#### 3.1 Ipotesi iniziali

Le soluzioni elettrolitiche considerate per la produzione delle nanoparticelle si basano sulla soluzione acquosa messa appunto dalla formulazione di Aotani riportata nella seguente tabella:

<i>Componenti</i>	<i>Frazioni molari (mol/l)</i>
XSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (X = Fe, Co, Ni)	0,27
NaCl	0,48
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,48
A. L-ascorbico	0,01

Tabella 3.1: Composizione della soluzione di Aotani a base di solfati

Tale soluzione è costituita da solfati metallici dei metalli che andranno a costituire poi le particelle, un elettrolita di supporto per aumentare la conducibilità della soluzione, un tampone di pH e un additivo di tipo organico usato come stabilizzante per la specie Fe(II), per limitare l'ossidazione a Fe(III) e aumentare la solubilità del sale metallico.

Dai precedenti lavori di tesi [1], inoltre, svolti con lo scopo di studiare ed ottimizzare il processo, si è deciso di utilizzare una densità di corrente pari a 100mA e di non variare tale parametro dato che si è supposto non portasse ad una significativa variazione delle proprietà delle nanoparticelle prodotte.

### **3.2 Sintesi delle nanoparticelle di lega binaria**

Come precedentemente affermato, sono state effettuate varie prove per la produzione di particelle di lega binaria, dove in generale non sono stati variati i parametri di processo in quanto lo scopo della tesi non era quello della caratterizzazione di tali nanoparticelle.

La loro produzione ha avuto solo lo scopo di vedere se era possibile ottenere una loro sintesi senza che fosse necessario l'utilizzo di particolari parametri di processo o fosse necessaria l'aggiunta nella soluzione elettrolitica di partenza di additivi organici di stabilizzazione; per poter così procedere alla sintesi delle nanoparticelle di lega ternaria senza dover effettuare, già in partenza, delle variazioni sulla procedura sperimentale.

Di seguito è presentata una tabella dove sono elencate tutte le nanoparticelle di lega binaria prodotte evidenziando la percentuale dei due solfati metallici presenti nella soluzione elettrolitica, rispetto al complessivo contenuto dei solfati e la loro quantità in massa, la percentuale degli elementi in lega nelle nanoparticelle e i tempi di ciclo utilizzati durante i processi, unici parametrici che sono stati variati durante le sintesi; ed anche il pH delle soluzioni effettuate.

Tutte le prove svolte sono state effettuate ad una temperatura controllata di 25° C grazie all'uso di un termostato che ha mantenuto costante la temperatura dell'elettrolita e non ha permesso il surriscaldamento a causa degli ultrasuoni.

	<b>FeNi1</b>	<b>FeNi2</b>	<b>FeCo1</b>	<b>FeCo2</b>	<b>FeCo3</b>	<b>FeCo4</b>	<b>NiCo1</b>
<b>Concentrazione nelle soluzione [%]</b>							
FeSO <sub>4</sub>	50	50	50	50	50	35	-
NiSO <sub>4</sub>	50	50	-	-	-	-	50
CoSO <sub>4</sub>	-	-	50	50	50	65	50
<b>Quantità dei solfati [g]</b>							
FeSO <sub>4</sub>	7,51	7,51	7,51	7,51	7,51	5,25	-
NiSO <sub>4</sub>	7,58	7,58	-	-	-	-	7,58
CoSO <sub>4</sub>	-	-	7,59	7,59	7,59	9,85	7,59
<b>Concentrazione nelle nanoparticelle [%]</b>							
Fe	34,71	33,30	63,22	65,89	62,85	38,2	-
Ni	65,29	66,70	-	-	-	-	29,45
Co	-	-	36,78	34,11	37,15	61,80	70,55
<b>Parametri (s)</b>							
t <sub>ON</sub>	0,3	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5
t <sub>US</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
t <sub>P</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
t <sub>TOT</sub>	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600
<b>pH</b>	2,9	2,9	2,9	2,9	3,0	2,9	3,8

Tabella 3.2: Elenco delle nanoparticelle di lega binaria e rispettivi parametri di processo

Per prime sono state sintetizzate le nanoparticelle di FeNi1 e di FeCo1 con un tempo  $t_{ON} = 0,3s$  ma dato che le FeCo1 davano una bassa produzione delle particelle si è deciso di aumentare il  $t_{ON}$  a 0,5 secondi per vedere se la resa migliorava ( $\rightarrow$  FeCo2). Questo perché, come già spiegato nei capitoli precedenti, un aumento del tempo di attivazione permette un maggior tempo per la formazione dei nuclei sulla superficie del sonoelettrodo facendo sì che la produzione delle particelle possa essere teoricamente maggiore.

Per avere parità nei parametri di processo si è quindi effettuata anche una seconda prova con  $t_{ON} = 0,5s$  per la lega FeNi ( $\rightarrow$  FeNi2).

La sintesi di particelle per la lega FeCo anche con questi parametri di processo risulta essere scarsa, per questo sono state effettuate una seconda prova di verifica con gli stessi parametri e quantità di solfati in soluzione ( $\rightarrow$  FeCo3), e una prova variando le quantità dei solfati di partenza ( $\rightarrow$  FeCo4). Quest'ultima variazione è stata svolta per verificare se si

riusciva ad ottenere una resa pari alla resa ottenuta durante lavori di tesi precedenti [2] dove sono state studiate e caratterizzate delle nanoparticelle con questa percentuale di solfati metallici presenti in soluzione.

Per la lega NiCo è stata fatta soltanto una prova con parametri di processo con  $t_{ON} = 0,5s$ . Le nanoparticelle così prodotte hanno dato una buona resa ma durante il processo si è verificata una deposizione spontanea sulla superficie dell'anodo di platino. Si è verificato che la deposizione non è dovuta alla presenza degli ultrasuoni o al processo elettrolitico ma probabilmente è dovuta alla combinazione dei due processi. Inoltre, dato che la soluzione presentava un pH non compreso nell'intervallo 2,5-3 ideale per l'elettrodeposizione degli elementi del gruppo del Ferro, è stata aggiunta una goccia di acido solforico per abbassarne il pH e farlo arrivare a 2,61.

### 3.2.1 Calcolo del rendimento faradico

Dato che durante il processo di elettrodeposizione avvengono anche dei processi secondari come la scarica dell'idrogeno, non tutta l'energia fornita al sistema viene utilizzata per la produzione della particelle sulla superficie del sono elettrodo. Per tale motivo dal processo non si ottiene la quantità teorica di polveri data dalla legge di Faraday ma se ne ottiene una quantità inferiore.

La massa teorica data dalla legge, per quanto riguarda la deposizione di una lega e per il caso in cui si utilizzi una corrente pulsata, è pari a:

$$\text{-----}$$

- dove:
- ~  $m$  = massa depositata [g]
  - ~  $i$  = intensità di processo
  - ~  $t_{TOT}$  = durata totale del processo pari a 3600 s
  - ~  $F$  = costante di Faraday pari a 96500 C/mol
  - ~  $PA_i$  = peso atomico del componente i-esimo che si deposita
  - ~  $n_{ei}$  = numero di elettroni scambiati dal componente i-esimo
  - ~  $x_i$  = frazione molare del componente i-esimo ottenuta dall'analisi della composizione delle nanoparticelle

$\sim \chi$  = parametro che fa riferimento alla frazione di corrente che effettivamente passa, pari a  $t_{ON} / (t_{ON} + t_{OFF})$

La massa reale effettivamente ottenuta del processo è pari al peso del filtro con le nanoparticelle, ottenute con il processo dopo aver aspettato il tempo necessario affinché questo si sia asciugato (circa 48 ore), meno il peso dello stesso filtro prima del processo.

In tal modo conoscendo la massa teorica e conoscendo la massa reale è possibile conoscere la resa faradica della sintesi effettuata:

Le rese ottenute dalla sintesi delle polveri di lega binaria sono elencate nella tabella seguente:

	filtro a secco [mg]	filtro con NP [mg]	$m_{reale}$ [mg]	$M_{teo}$ [mg]	<b>Resa</b> [%]
<b>FeNi1</b>	89,83	98,70	8,87	40,36	<b>22,0</b>
<b>FeNi2</b>	89,43	98,60	9,17	53,86	<b>17,0</b>
<b>FeCo1</b>	90,32	91,00	0,68	39,86	<b>1,7</b>
<b>FeCo2</b>	90,51	91,65	1,14	53,07	<b>2,1</b>
<b>FeCo3</b>	90,18	91,06	0,88	53,14	<b>1,7</b>
<b>FeCo4</b>	90,79	103,38	12,59	53,86	<b>23,4</b>
<b>NiCo1</b>	91,18	96,01	4,83	54,90	<b>8,8</b>

Tabella 3.3: Dati relativi al rendimento faradico per le particelle di lega binaria

### 3.3 Sintesi delle nanoparticelle di lega ternaria

Dopo aver sintetizzato le varie polveri di lega binaria ed aver visto che non sono sorti dei problemi per la loro produzione sono state effettuate le sintesi per ottenere le nanoparticelle di lega ternaria di Ferro, Nickel e Cobalto.

Per prima cosa sono state sintetizzate particelle con parametri di processo pari a quelli utilizzati per la produzione delle polveri di lega binaria con soluzione di partenza aventi una percentuale di solfati metallici uguale per tutti e tre gli elementi costituenti Fe = 33%, Ni = 33% e Co = 33%:

Quantità dei solfati in soluzione [g]		Concentrazione nelle nanoparticelle [%]		Parametri [s]	
FeSO <sub>4</sub>	5,00	Fe	28,80	t <sub>ON</sub>	0,5
NiSO <sub>4</sub>	5,04	Ni	33,75	t <sub>US</sub>	0,3
CoSO <sub>4</sub>	5,06	Co	37,45	t <sub>P</sub>	0,2
<b>pH</b>	2,8	<b>T [°C]</b>	25	t <sub>TOT</sub>	3600

Tabella 3.4: quantità e parametri di processo per la sintesi delle nanoparticelle FeNiCo1

Dopodiché sono state fatte delle sintesi con variazioni dei parametri e delle temperatura di processo, e con variazioni sulla composizione dell'elettrolita di partenza per vederne gli effetti sulla microstruttura, sulla composizione e sulla resa delle nanoparticelle.

Per prima cosa è stata effettuata una prova dove è stato variato il tempo di attività elettrochimica t<sub>ON</sub> ad un valore più basso 0,3 secondi, dato che durante la prima sintesi la produzione di nanoparticelle era stata soddisfacente. Si è poi considerata questa sintesi come base per la variazione dei vari parametri.

Nella tabella successiva sono elencate tutte le prove effettuate:

	<b>FeNiCo 2</b>	<b>FeNiCo 3</b>	<b>FeNiCo 4</b>	<b>FeNiCo 5</b>	<b>FeNiCo 6</b>	<b>FeNiCo 7</b>	<b>FeNiCo 8</b>	<b>FeNiCo 9</b>
<b>Concentrazione nelle soluzione [%]</b>								
FeSO <sub>4</sub>	33	33	33	33	33	70	10	50
NiSO <sub>4</sub>	33	33	33	33	33	10	80	10
CoSO <sub>4</sub>	33	33	33	33	33	20	10	40
<b>Quantità dei solfati in soluzione [g]</b>								
FeSO <sub>4</sub>	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	10,51	1,50	7,51
NiSO <sub>4</sub>	5,04	5,04	5,04	5,04	5,04	1,51	12,10	1,51
CoSO <sub>4</sub>	5,06	5,06	5,06	5,06	5,06	3,04	1,52	6,07
<b>Concentrazione nelle nanoparticelle [%]</b>								
Fe	37,14	42,66	32,98	30,31	29,25	31,79	15,85	40,85
Ni	31,43	20,17	27,54	29,82	39,02	45,84	60,33	27,72
Co	31,43	37,16	39,47	39,86	31,74	22,37	23,82	31,43
<b>Parametri [s]</b>								
t <sub>ON</sub>	0,3	0,3	0,3	0,7	0,2	0,3	0,3	0,3
t <sub>US</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
t <sub>p</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
t <sub>TOT</sub>	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600	3600
<b>pH</b>	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	3,0	2,9
<b>T [° C]</b>	25	45	10	24	25	25	25	25

Tabella 3.5: Elenco delle nanoparticelle di lega ternaria e rispettivi parametri di processo

### 3.3.1 Influenza della temperatura

Come si vede dalla tabella 3.5 precedente sono state prodotte delle nanoparticelle a diverse temperature mantenendo costanti tutti gli altri parametri.

	filtro a secco [mg]	filtro con NP [mg]	$m_{\text{reale}}$ [mg]	$M_{\text{teo}}$ [mg]	<b>Resa</b> [%]
<b>FeNiCo2</b>	87,79	93,89	6,1	40,38	<b>15,1</b>
<b>FeNiCo3</b>	87,54	100,76	13,22	40,23	<b>32,9</b>
<b>FeNiCo4</b>	90,84	100,84	10,00	40,44	<b>24,7</b>

Tabella 3.6: Resa faradica in funzione della temperatura

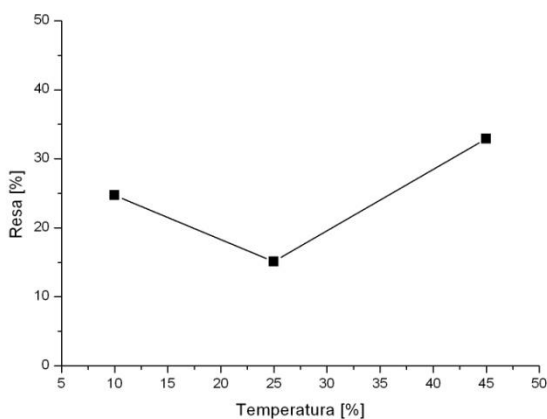


Figura 3.1: Andamento della resa in funzione della temperatura

Dal grafico si può osservare che il rendimento del processo presenta un massimo ad alte temperature, un minimo a 25° C e un successivo aumento di resa a basse temperature.

In genere l'aumento della temperatura provoca all'interno della soluzione un aumento della solubilità dei sali metallici, un incremento della conducibilità elettrica, una diminuzione della viscosità del bagno, un aumento della mobilità ionica che favorisce i processi diffusivi e che quindi permette di avere un minor tempo necessario alla rigenerazione dello strato diffusivo, dopo l'irradiamento con ultrasuoni. Per tale motivo un aumento della temperatura dovrebbe portare un aumento della resa.

L'andamento riscontrato però non combacia con quanto detto, non riesce cioè a spiegare perché si ha un minimo a 25°C anziché alla temperatura minima.

Per spiegare ciò è necessario valutare la composizione delle nanoparticelle alle diverse temperature:



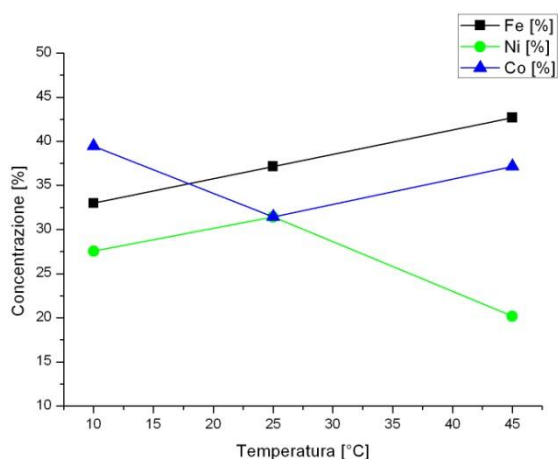


Figura 3.2: Andamento della composizione in funzione della temperatura

Dal grafico si può notare che con l'aumento della temperatura aumenta il contenuto di Ferro nelle nanoparticelle, mentre il contenuto degli altri due elementi non segue un andamento preciso. Si può notare come l'andamento del contenuto di Cobalto sia analogo all'andamento delle rese.

Per tale motivo si è portati a pensare che il rendimento faradico dipenda dalla riduzione del Cobalto sulla superficie del sonoelettrodo.

Dato che lo scopo della sintesi era di ottenere delle nanoparticelle con un contenuto di elementi vicino il più possibile alla composizione della soluzione di partenza, il miglior risultato è stato ottenuto nella prova a temperatura ambiente anche se la resa non è stata poi così soddisfacente.

### 3.3.2 Influenza del tempo di attività $t_{ON}$

Nella tabella e nel grafico seguente sono illustrate le rese in funzione della durata del tempo di attività elettrolitico mantenendo costanti tutti gli altri parametri.

	filtro a secco [mg]	filtro con NP [mg]	$m_{reale}$ [mg]	$M_{teo}$ [mg]	<b>Resa [%]</b>
<b>FeNiCo1</b>	91,18	101,19	10,4	54,06	<b>18,6</b>
<b>FeNiCo2</b>	87,79	93,89	6,1	40,38	<b>15,1</b>
<b>FeNiCo5</b>	87,54	107,82	20,28	63,07	<b>32,2</b>
<b>FeNiCo6</b>	86,66	89,25	2,59	30,91	<b>8,4</b>

Tabella 3.7: Resa faradica in funzione del  $t_{ON}$

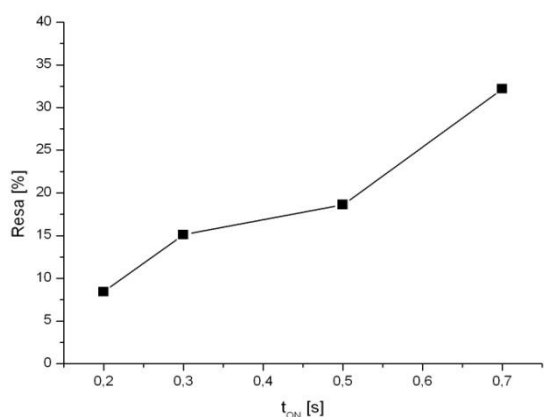


Figura 3.3: Andamento della resa in funzione del tempo di attività

Per tale motivo non è possibile affermare che l'aumento del rendimento sia dovuto esclusivamente alla formazione di più nanoparticelle in quanto sarà avvenuto anche un aumento delle loro dimensioni.

La dipendenza della concentrazione degli elementi delle particelle dal tempo di attività viene illustrato dal seguente grafico:

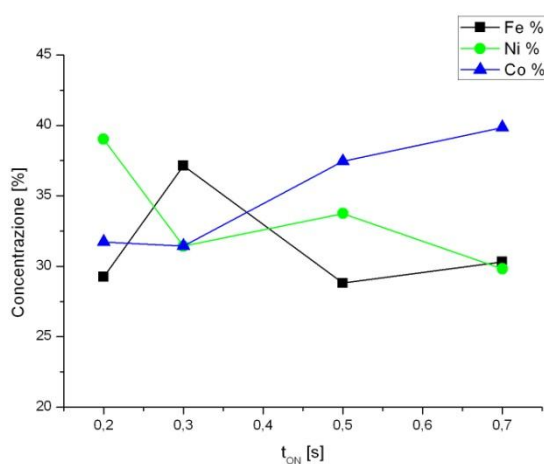


Figura 3.4: Andamento della composizione chimica in funzione del tempo di attività

Anche in questo caso, confrontando i dati della concentrazione e delle rese in funzione del  $t_{ON}$ , si può supporre che il rendimento faradico dipenda dalla deposizione che avviene al catodo del Cobalto.

Come prevedibile un aumento del tempo di attività elettrolitico porta ad un aumento della resa faradica.

Infatti, è permesso in questo modo una maggiore deposizione degli elementi sulla superficie del catodo creando così un maggior numero di nuclei di polveri. Un tempo maggiore però permette anche un loro accrescimento maggiore.

Si può notare che la concentrazione del Cobalto aumenta con il  $t_{ON}$  mentre la concentrazione delle altre due specie non segue un andamento preciso.

### 3.3.3 Influenza della concentrazione degli elementi in soluzione

Dal diagramma di stato della lega ternaria Ferro, Nichel e Cobalto si è visto che la microstruttura di tale lega non è costituita da una singola fase ternaria ma che è composta da due fasi  $\text{FeNi}_3$ , fase  $\alpha\text{Fe}$  con una dissoluzione di Co minore del 12% nella fase, e  $\text{FeCo}$  fase  $\gamma$  che a temperature pari a  $400^\circ\text{C}$  contiene un 5-10% di Ni.

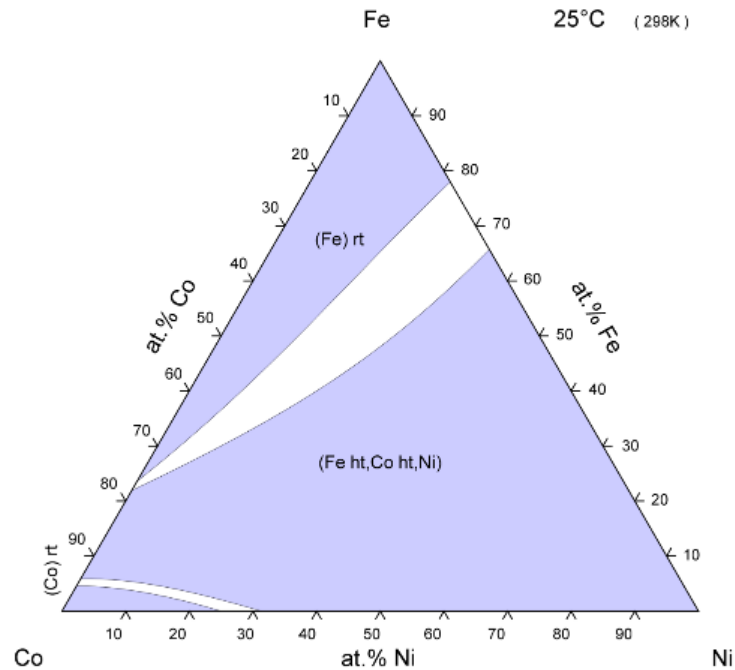


Figura 3.5: Diagramma di stato della lega Fe-Ni-Co a  $T = 25^\circ\text{C}$

Come si può notare dal diagramma di stato, con le concentrazioni delle specie presenti nelle nanoparticelle, entrambe le fasi dovrebbero essere presenti nella microstruttura. Si è così cercato di sintetizzare delle polveri con una concentrazione degli elementi differente allo scopo di ottenerne con una struttura contenente solo una delle due fasi.

Sono state effettuate altre due sintesi con una concentrazione iniziale dei solfati metallici in soluzione diversa:  $\text{FeNiCo}_7$ ,  $\text{FeNiCo}_8$  (vedi tabella 3.5).

Data, però, la scarsa resa della sintesi  $\text{FeNiCo}_7$  a causa dell'alto contenuto di Ferro in soluzione che si dissocia molto facilmente in soluzione, è stata fatta un'ulteriore soluzione che non rientra nella zona del diagramma di stato con la sola fase  $\gamma$  ma che comunque dovrebbe dare una microstruttura con un contenuto di tale fase molto maggiore:  $\text{FeNiCo}_9$ .

Di seguito sono presentate le rese faradiche per ogni sintesi; si può notare come la soluzione contenente un'alta concentrazione di solfato di Nichel abbia dato una resa

estremamente alta rispetto tutte le altre. Tale fenomeno è in disaccordo con quanto riscontrato precedentemente, in quanto si è visto che la resa aumentava quando più diminuiva il contenuto di Nichel e aumentava il contenuto di Cobalto nelle nanoparticelle.

	filtro a secco [mg]	filtro con NP [mg]	$m_{\text{reale}}$ [mg]	$M_{\text{teo}}$ [mg]	<b>Resa</b> [%]
<b>FeNiCo7</b>	87,55	87,84	0,29	40,50	<b>0,7</b>
<b>FeNiCo8</b>	86,96	112,60	25,64	40,84	<b>62,8</b>
<b>FeNiCo9</b>	87,23	88,84	1,61	40,29	<b>4,0</b>

Tabella 3.8: Rasa faradica delle nanoparticelle a partire da una composizione diversa delle soluzioni di partenza.

Dalla tabella 3.5, si nota che per tutte le prove la concentrazione iniziale non è rispettata esattamente nella composizione chimica delle nanoparticelle, ma che comunque essa è rispettata abbastanza bene.

Il contenuto di Ferro segue l'andamento della composizione delle soluzioni ad eccezione del caso in cui il contenuto iniziale di solfati di Ferro sia elevato a causa dell'elevata instabilità del Ferro che si dissocia facilmente in soluzione.

### 3.4 Voltammetrie cicliche

La voltammetria ciclica é una tecnica voltammetrica destinata allo studio del comportamento teorico delle coppie redox. Si tratta di una particolare voltammetria a scansione lineare LSV che prevede di applicare all'elettrodo di misura una scansione triangolare in modo da indurre prima l'ossidazione (o viceversa) e poi la riduzione (o viceversa) di una specie elettroattiva.

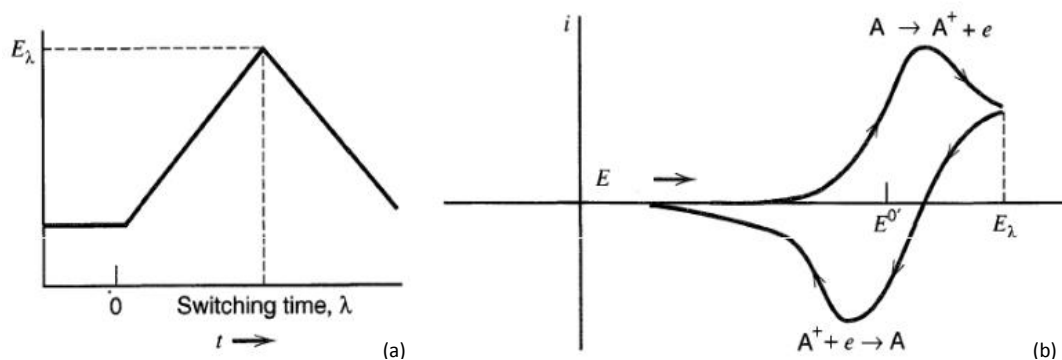


Figura 3.6: (a) Forma dell'onda del potenziale utilizzata  
(b) esempio di voltammogramma coclico

Durante il processo, quando il potenziale dell'elettrodo è pari a quello di ossidazione o riduzione della specie elettroattiva, si ha una variazione della corrente che scorre nella cella in proporzione alla concentrazione del reagente. Il risultato è un grafico corrente-potenziale da seguire in senso orario (Fig. 3.6(b)).

La curva che si ottiene ha un andamento a ciclo chiuso, che per i sistemi reversibili è caratterizzato dalla presenza di un'onda anodica e una catodica, mentre per quelli irreversibili una delle due è assente.

La voltammetria ciclica su sistemi reversibili consente di ottenere una serie di importanti informazioni qualitative e quantitative:

- il potenziale formale di una coppia redox  $E_0$ , dai potenziali dei picchi catodico e anodico;
- il numero di elettroni coinvolti nella reazione redox, dalla differenza dei potenziali dei picchi anodico e catodico;
- il coefficiente di diffusione, dalla pendenza della retta di interpolazione delle correnti di picco (catodico o anodico) in funzione della radice quadrata della velocità di scansione del potenziale,
- la concentrazione, da rette di taratura basate sulla corrente di picco anodico o catodico.

Le condizioni di non reversibilità si ottengono quando il trasferimento elettronico non è più uno stadio cineticamente trascurabile. L'effetto sui voltammogrammi ciclici è uno stiramento progressivo delle onde, tanto più accentuato quanto minore è la velocità del trasferimento elettronico.

In caso di non reversibilità in voltammetria ciclica:

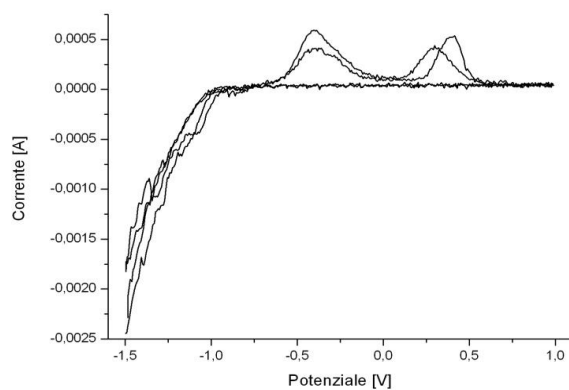
- il rapporto fra le correnti di picco anodica/catodica non è più unitario
- le intensità di corrente di picco non dipendono più dalla radice quadrata della velocità di scansione.

Il voltammogramma ciclico relativo ad un processo di trasferimento multi elettronico 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.

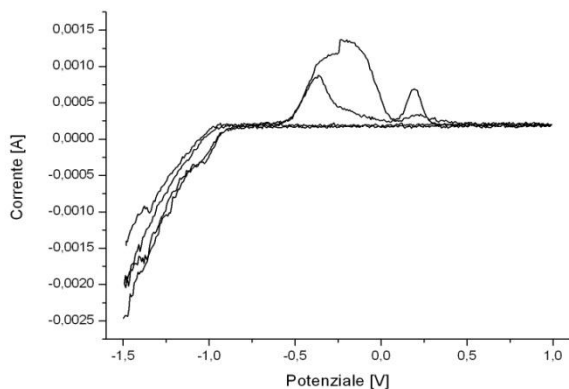
Per questo lavoro di tesi si sono svolte prove di voltammetria ciclica per i vari sistemi elettrochimici effettuati allo scopo di caratterizzarne il comportamento elettrochimico e la cinetica di elettrodeposizione delle varie leghe. Le prove sono state eseguite facendo due cicli a temperatura ambiente, con velocità di scansione  $5\text{mV s}^{-1}$  e utilizzando un elettrodo

di lega Ti6-4 come WE, un microelettrodo di platino come CE e un elettrodo al calomelano per riferimento.

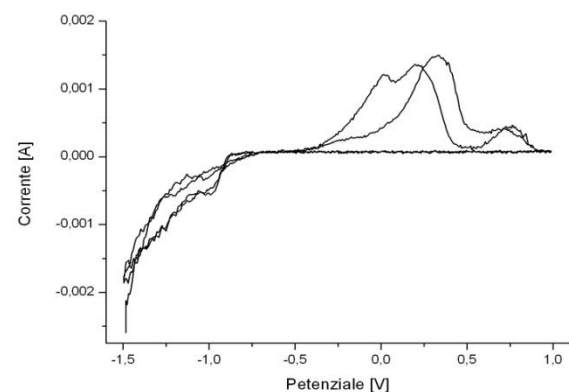
### 3.4.1 Voltammetrie cicliche delle leghe binarie



(a) Voltammogramma della lega  
*Ferro-Nichel*



(b) Voltammogramma della lega  
*Ferro-Nichel*



(c) Voltammogramma della lega  
*Ferro-Nichel*

Figura 3.7: Voltammetrie della soluzione elettrolitica della lega binarie:  
(a) FeNi, (b) FeCo e (c) NiCo

Dai grafici ottenuti per queste leghe è possibile trarre delle considerazioni sulla cinetica di deposizione delle specie in gioco soltanto osservando intensità e posizione dei picchi anodici, che rappresentano il segnale dei processi elettrochimici di ossidazione delle specie depositatesi all'elettrodo lavorante durante la scansione catodica di potenziale.

Il carattere dei sistemi descritti dalla voltammetria ciclica è per tutte e tre le composizioni delle soluzioni impiegate altamente irreversibili, ossia i picchi catodici non sono analizzabili a causa della rapida e intensa cinetica di scarica di altre specie presenti in soluzione quali  $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{H}^+$ , visto che le soluzioni sono acide.

Dall'analisi dei picchi anodici emerge chiaramente la rapida cinetica di deposizione della soluzione solida Ferro-Cobalto, che si ossida attorno a valori di circa  $-0.5\text{V}$  vs SCE. Questo sistema è già stato caratterizzato elettrochimicamente in precedenti lavori [1],[2]. Dal grafico si osserva comunque che nella prima scansione si ha una netta separazione dei picchi di ossidazione e sembra che le due specie Fe e Co siano separate, ma già al secondo ciclo di voltammetria la situazione evolve verso la presenza di un unico picco caratteristico della soluzione solida, con progressivo abbassamento del secondo picco.

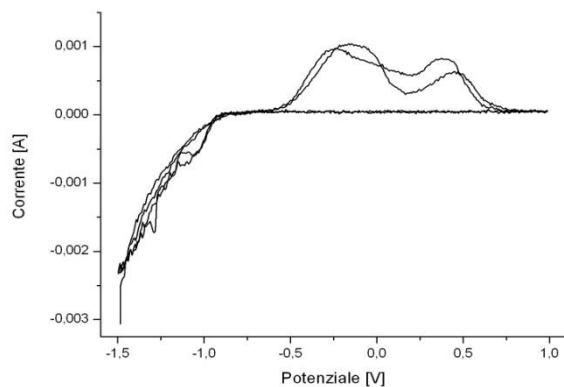
I sistemi contenenti Ni invece evidenziano uno spostamento dei picchi di ossidazione verso valori positivi della scala del potenziale.

Rimane inalterato nel sistema Ferro-Nichel il picco a  $-0.5\text{V}$  vs SCE precedentemente attribuito alla scarica della soluzione solida FeCo e ora attribuibile alla scarica del Ferro. Tale supposizione può essere fatta dato che Ferro e Cobalto avendo potenziali di scarica prossimi tra loro e avendo dimensioni atomica e struttura elettronica identica, si comportano in maniera analoga.

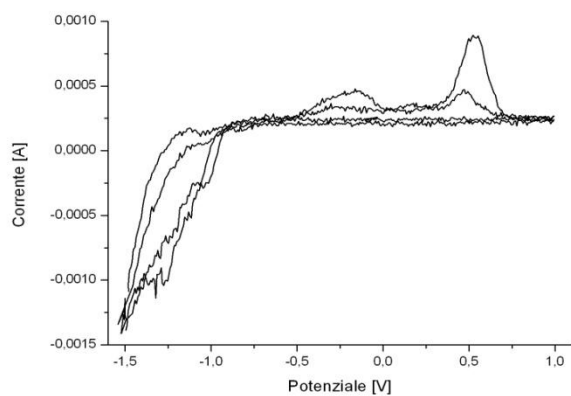
Anche in questo caso si assiste alla presenza di due picchi ossidativi uno a  $-0.5\text{V}$  e uno a  $+0.3\text{V}$  vs SCE, attribuibili alle due specie, anche se al secondo ciclo cominciano ad avvicinarsi facendo pensare a una codeposizione delle specie e quindi alla formazione di una soluzione solida.

La lega NiCo invece evidenzia la presenza di picchi di ossidazioni in posizioni nettamente diverse a quelle riscontrate nei sistemi contenenti Fe: il picco più intenso è localizzato a  $+0.3\text{V}$  vs SCE.

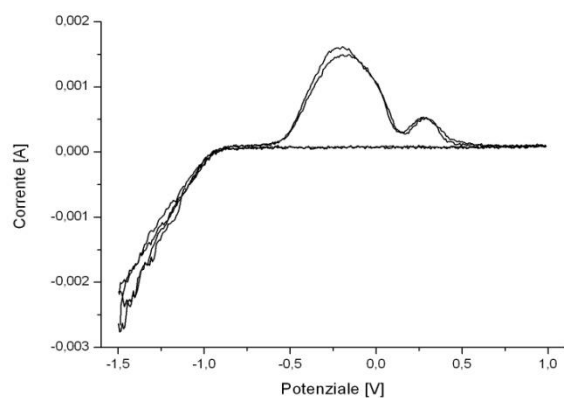
### 3.4.2 Voltammetrie cicliche delle leghe ternarie



(a) Voltammogramma della lega  
*Ferro-Nichel-Cobalto*  
33% Fe  
33% Ni  
33% Co



(b) Voltammogramma della lega  
*Ferro-Nichel-Cobalto*  
10% Fe  
80% Ni  
10% Co



(c) Voltammogramma della lega  
*Ferro-Nichel-Cobalto*  
50% Fe  
10% Ni  
40% Co

Figura 3.7: Voltammogrammi della soluzione elettrolitica della lega binarie:  
(a) FeNiCo<sub>2</sub>, (b) FeNiCo<sub>8</sub> e (c) FeNiCo<sub>9</sub>



Le voltammetrie cicliche delle leghe ternaria sono state fatte per le tre soluzioni di partenza per la produzione delle nanopolveri, aventi contenuti di solfati metallici diversi:

- 33% FeSO<sub>4</sub> 33% NiSO<sub>4</sub> e 33% CoSO<sub>4</sub> → FeNiCo<sub>2</sub>
- 10% FeSO<sub>4</sub> 80% NiSO<sub>4</sub> e 10% CoSO<sub>4</sub> → FeNiCo<sub>8</sub>
- 50% FeSO<sub>4</sub> 10% NiSO<sub>4</sub> e 40% CoSO<sub>4</sub> → FeNiCo<sub>9</sub>

Dai grafici ottenuti dai sistemi binari, visti in precedenza, emergono le due cinetiche che controllano la deposizione del sistema ternario:

- cinetica di deposizione di FeCo
- cinetica di deposizione di NiCo

Il Nichel si è visto che si ossida con maggiori valori di sovratensione e pertanto si può dedurre che sia la specie più stabile, per tale motivo si può stabilire che il Ferro si depositi con maggior facilità e che il rivestimento galvanico ternario possa essere più ricco della soluzione solida FeCo rispetto alle soluzioni solide contenenti il Nichel a parità di concentrazione in soluzione.

Infine, dalle voltammetrie cicliche dei sistemi ternari emerge che la cinetica dominante risulta essere quella della specie presente in maggior quantità, in quanto vengono minimizzate le sovratensioni relative al trasporto di massa in soluzione, visto che la concentrazione è maggiore; fatto messo in evidenza dal confronto dei voltammogrammi delle soluzioni aventi un alto (FeNiCo<sub>8</sub>) o un basso (FeNiCo<sub>9</sub>) contenuto di Nichel.

Nel sistema con contenuto paritario dei solfati metallici la cinetica appare leggermente spostata verso la specie FeCo, quindi con un'effettiva maggior tendenza alla deposizione di tale specie.

Tutte le considerazioni fin qui fatte sono il risultato dell'analisi dei picchi anodici, quindi solo da considerare qualitativamente. In tali processi, infatti, non possono essere considerate le cinetiche di deposizione, ma solo quelle di ossidazione che rappresentano i processi inversi e che quindi hanno sovratensioni e energie di attivazione diverse; c'è comunque, in generale, una discreta corrispondenza tra i due rami della voltammetria ciclica.

## **Bibliografia:**

1. V. Zin: Sintesi e caratterizzazione di polveri metalliche Fe<sub>35</sub>Co<sub>65</sub> di dimensioni nanometriche (2006), Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, DIMEG, Università di Padova.
2. A. Agnoli: Polveri nanometriche di lega Fe-Co, sintesi e caratterizzazione (2007), Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, DIMEG, Università di Padova.
3. V. Zin, E. Campadello, A. Zanella, K. Brunelli, M. Dabalà: Sintesi e caratterizzazione di nano polveri metalliche prodotte sono elettricamente, (2010) La metallurgia italiana.
4. M. d'Ischia: La chimica organica in laboratorio (2002), Piccin Nuova Libreria, Padova.
5. X. Liu, G. Zangari: High Moment FeNiCo Alloy Thin Film Fabricated by Pulse-Current Electrodeposition (2001), IEEE Translaction on Magnetics
6. J.L. Delplancke: Materials Science and Electrochemistry (2003), Université Libre de Bruxelles, B1050 Bruxelles, Belgium
7. T. Kassè: On the equilibrium diagram of the Iron-Cobalt-Nickel system, (1927), Sci Rep. Tohoku Imp. Univ.
8. A. Bai, C.C. Hu, T.C. Wen: Composition control of ternary Fe-Co-Ni deposits using cyclic voltammetry (2003), Electrochimica Acta
9. D. Kim et al.: Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloy electrodeposited from sulfate and chloride bath (2003), Electrochimica Acta.

## **CAPITOLO 4**

### **Tecniche di caratterizzazione delle nanopolveri**

In tale capitolo vengono illustrate le tecniche di analisi utilizzate nella caratterizzazione delle nanoparticelle ottenute con il metodo sonoelettrochimico.

In particolare si è utilizzato: il microscopio elettronico a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM) per avere immagine della morfologia e un'analisi chimica puntuale delle nanopolveri, la fluorescenza ai raggi X (XRF) per avere un'analisi chimica media su tutto il prodotto ed infine la diffrazione ai raggi X (XRD) per individuare le fasi presenti ed avere le dimensioni cristallografiche delle nanoparticelle.

#### **4.1 Microscopio elettronico a scansione SEM**

Il microscopio a scansione (SEM) è uno strumento elettro-ottico che permette, in seguito all'emissione di un fascio di elettroni, di analizzare i vari segnali prodotti dall'interazione degli elettroni del fascio con il campione in esame. L'elaborazione di questi segnali consente di ottenere un'ampia gamma di informazioni non solo morfologiche, ma anche compositive e strutturali relative alle varie parti di cui è costituito il campione.

I principi che regolano il funzionamento del SEM sono stati originariamente formulati da H. Stintzing nel 1929 che ne provò la fondatezza teorica; il primo prototipo di SEM venne però realizzato da M. Von Ardenne nel 1938, mentre il primo SEM commerciale fu prodotto e distribuito dalla Cambridge Instrument Company Inc. agli inizi degli anni '60.

##### **4.1.1 L'apparato sperimentale del SEM**

Il microscopio a scansione è schematicamente costituito dai seguenti elementi (Fig. 4.1):

- 1) una colonna elettronica, dove viene creato il fascio di elettroni
- 2) una camera da vuoto, dove il fascio elettronico interagisce con il campione
- 3) vari tipi di rilevatori, che acquisiscono i segnali dell'interazione fascio-campione e li trasferiscono agli elaboratori
- 4) uno schermo, in cui si ricostruisce l'immagine dal segnale.

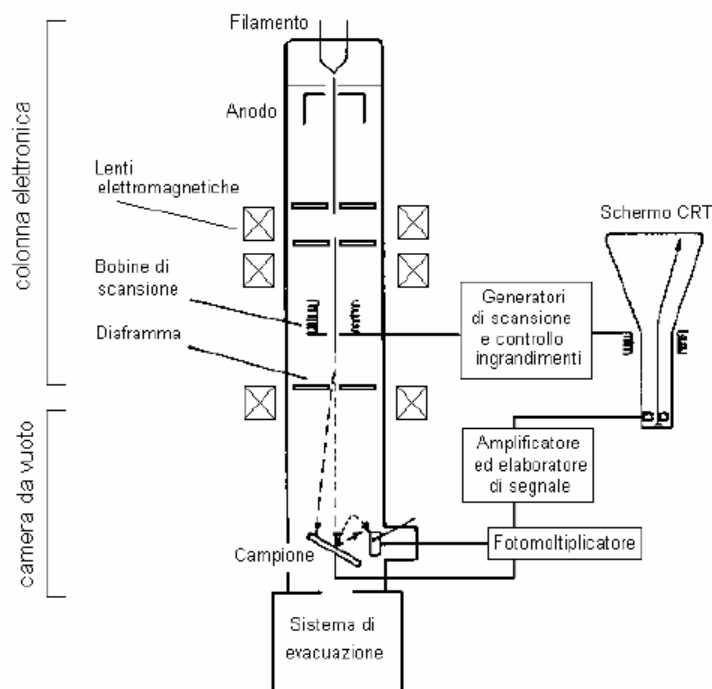


Figura 4.1: Schema generale di un SEM

La sorgente elettronica in cima alla colonna genera un fascio elettronico, mediante un filamento (comunemente di tungsteno) che, portato ad elevata temperatura, produce elettroni per effetto termoionico. Gli elettroni vengono quindi fatti accelerare ad energia variabile tra alcune centinaia ed alcune decine di migliaia di eV (da 200 eV a 30 keV) grazie ad un anodo posto sotto il filamento. Il fascio così ottenuto risulta essere divergente per questo deve essere fatto riconvergere e focalizzato da una serie di lenti elettromagnetiche e di fenditure all'interno della colonna. All'estremità inferiore della colonna, una serie di bobine di scansione deflette il fascio fornendogli un movimento alternato lungo linee parallele ed equidistanti, in modo che, una volta raggiunta la superficie del campione, vada a ricoprire un'area predefinita. Il fascio infine, focalizzato dalla lente finale, esce dalla colonna e va a colpire il campione all'interno della camera da vuoto.

Nel momento in cui gli elettroni del fascio penetrano all'interno del campione perdono energia che viene riemessa dal campione sotto varie forme ed ogni tipo di emissione generata è potenzialmente un segnale dal quale creare un'immagine.

### 4.1.2 Segnali ottenuti dal SEM

Dall'istante in cui il fascio elettronico colpisce la superficie del campione gli elettroni iniziano ad interagire con i nuclei e le nuvole elettroniche degli atomi di cui è costituito il campione, attraverso due meccanismi principali:

- ~ diffusione elastica: ossia variazione direzionale senza importante perdita di energia dovuta a urti di tipo elastico degli elettroni con i nuclei degli atomi del bersaglio;
- ~ diffusione anelastica: riguardante una diminuzione energetica senza variazione di direzione causata da urti di tipo anelastico.

Il risultato di questi processi è la produzione di una notevole varietà di segnali schematizzati nella figura X a fianco e sono: elettroni secondari, elettroni retrodiffusi, elettroni assorbiti, elettroni trasmessi, elettroni Auger, coppie elettroni-lacuna, radiazione elettromagnetica nello spettro UV-IR e radiazione X.

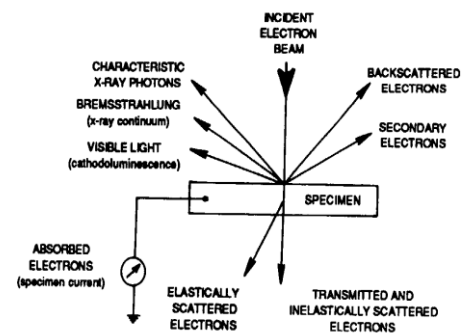


Figura 4.2: differenti segnali generati dall'interazione tra campione e fascio elettronico.

La regione del campione da cui provengono i segnali e da cui questi escono per venire rilevati è chiamata volume di interazione (Fig. 4.3). La forma e la dimensione di tale volume dipende dalle caratteristiche del fascio incidente e dalla composizione del campione e, in molti casi, risultano più estese del diametro del fascio determinando così il limite di risoluzione.

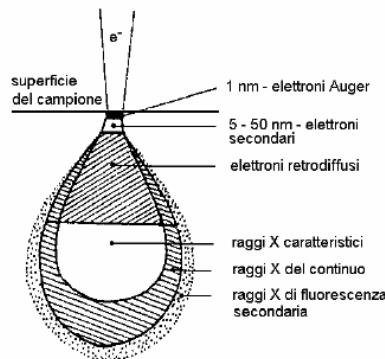


Figura 4.3: Rappresentazione schematica del volume di interazione-

### **4.1.3 Immagini generate dai vari segnali.**

Dei vari segnali prodotti tre sono i più importati e utilizzati.

- Elettroni secondari: danno origine ad un'immagine vera e propria che rappresenta la struttura morfologica superficiale del campione in esame dato che il contrasto è determinato dalle caratteristiche topografiche della superficie. L'immagine ottenuta inoltre ha un'elevata profondità di campo e fornisce la massima risoluzione.
- Elettroni retrodiffusi: danno informazioni sia legate alla composizione chimica che alla morfologia superficiale del campione in esame. I due contributi possono essere separati ottenendo così tre possibili tipi di immagini con contrasto di numero atomico, con contrasto di topografia e con contrasto misto.
- Raggi X: grazie a questi è possibile ottenere una mappa elementare che mostra la distribuzione spaziale di un particolare elemento individuato grazie al fatto che esso colpito dal fascio emette una radiazione caratteristica (l'elemento colpito dal fascio si eccita ed emette in seguito delle radiazioni caratteristiche legate al suo numero atomico). Anche in questo caso se la superficie è complessa e molto irregolare può esserci un contributo da parte della morfologia nella mappa ottenuta.

## **4.2 Microscopio elettronico a trasmissione TEM**

Il microscopio elettronico a trasmissione utilizza gli stessi principi di funzionamento di un microscopio ottico solo che invece di usare la luce usa gli elettroni permettendo così ingrandimenti molto più elevati. Il limite invalicabile del potere risolutivo del microscopio ottico è legato sostanzialmente alla lunghezza d'onda della luce impiegata. Infatti il potere risolutivo cresce proporzionalmente al decrescere della lunghezza d'onda della radiazione impiegata e la scoperta che gli elettroni possiedono una radiazione di bassissima lunghezza d'onda ha suggerito la possibilità di usare fasci di elettroni per ottenere poteri risolutivi assai elevati.

In linea di principio un microscopio elettronico opera come un normale microscopio ottico qualora si usasse luce con lunghezza d'onda bassissima. Poiché però i normali dispositivi ottici non deviano gli elettroni, si ricorre a lenti elettrostatiche o a lenti magnetiche che, agendo sulla carica elettrica degli elettroni, ne provocano la deviazione.

Il microscopio elettronico è quindi essenzialmente composto da una sorgente elettronica di conveniente intensità (generalmente un filamento incandescente di tungsteno che emette elettroni per effetto termoelettronico) e da un dispositivo che imprime forti accelerazioni al fascio di elettroni emesso, sottoponendoli ad una elevata tensione in un range che va da 20 a 100 mila volt.

Il fascio di elettroni accelerato attraversa un condensatore (elettrostatico o magnetico), incide sul campione, viene raccolto su un obiettivo (elettrostatico o magnetico) e passando attraverso un oculare va ad incidere o su uno schermo fluorescente o su una lastra fotografica formando l'immagine per l'osservazione visiva. Naturalmente quanto descritto avviene nel vuoto ultra spinto assicurato da un sistema di pompe.

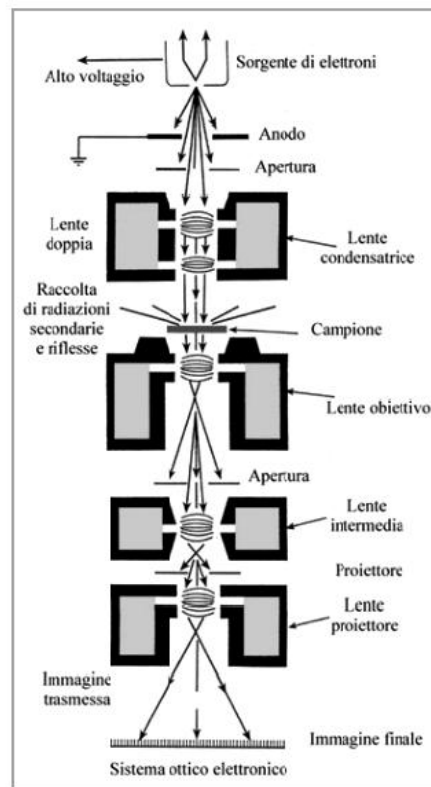


Figura 4.4: Schema di un microscopio elettronico a trasmissione

Come si è visto, il TEM risulta essere simile al SEM, in quanto entrambi impiegano un fascio di elettroni diretto sul campione. Questo significa che molte componenti come il cannone elettronico, le lenti condensatrici e il sistema di vuoto sono simili in entrambi gli strumenti. Tuttavia, i metodi con i quali queste immagini vengono prodotte ed ingrandite sono completamente differenti; mentre il SEM è principalmente utilizzato per lo studio delle superfici, il TEM fornisce informazioni circa la struttura interna del campione analizzato.

Nel TEM (come nel SEM) il fascio elettronico è condensato da lenti elettromagnetiche per attraversare una sezione del campione opportunamente assottigliata (100nm o anche meno). Lo spessore del campione deve essere sufficientemente sottile in modo da consentire che alcuni degli elettroni incidenti siano in grado di attraversarlo; durante tale attraversamento molti elettroni sono assorbiti ed altri, in corrispondenza a disuniformità di arrangiamento atomico del cristallo, sono deviati irregolarmente. Dopo che il fascio ha attraversato il campione, viene focalizzato da una lente "obiettivo" e quindi allargato e proiettato su uno schermo fluorescente. Le zone dello schermo che appaiono scure sono

dovute appunto ad un'irregolare deviazione degli elettroni da parte delle dislocazioni della struttura cristallina del campione.

Quando il fascio incide sul campione, una parte degli elettroni del medesimo viene diffratta, deviando dalla direzione del fascio trasmesso, mentre la restante passa attraverso il provino indisturbata; sia il fascio trasmesso che quello diffratto passano attraverso una lente obiettivo che ha il compito di focalizzarli e creare così un segnale in grado di dare informazioni sul campione.

Utilizzando il microscopio, l'operatore può decidere di utilizzare il fascio diretto o quello diffratto, mediante un diaframma, per formare l'immagine sullo schermo; la riproduzione dell'immagine sullo schermo è dovuta a fenomeni di contrasto. Il termine contrasto si riferisce alle differenze di intensità che rendono distinguibili dallo sfondo le parti di un'immagine.

Il contrasto di diffrazione è dovuto all'uso del diaframma che permette il passaggio dei soli elettroni deviati secondo un certo angolo; questo significa che qualunque cosa crei delle alterazioni negli angoli del reticolo (presenza di dislocazioni, precipitati, inclusioni, difetti di vario genere) altera la diffrazione degli elettroni e crea fenomeni di contrasto che permettono di individuare la causa che ha creato la diffrazione sullo schermo.

Dato che in assenza del provino l'immagine appare chiara, e che le imperfezioni reticolari (o i precipitati) che deformano il reticolo creano contrasti scuri, il modo di visualizzazione che usa il fascio diffratto si dice "campo chiaro" (BF = Bright Field). Analogamente si può posizionare il diaframma selezionando il passaggio del solo fascio diretto; così che ogni cosa che crei nel reticolo distorsioni altera le condizioni di diffrazione del fascio, dando origine a quei fenomeni di contrasto che permettono di vedere l'immagine sullo schermo. Questa volta in assenza del campione l'immagine appare scura e il contrasto provocato dal campione è chiaro; questa modalità di visualizzazione si dice "campo scuro" (DF = Dark Field).



### **4.3 Tecniche che impiegano i raggi X**

I raggi X sono radiazioni di natura elettromagnetica con lunghezza d'onda compresa tra  $10^{-8}$  e  $10^{-11}$  m circa.

Emessi da un qualunque elemento chimico colpito da un fascio di elettroni ad alta energia, i raggi X possono essere prodotti artificialmente bombardando un campione di metallo pesante con elettroni accelerati ad alte velocità.

#### **4.3.1 Fluorescenza di raggi X (XRF)**

La XRF è una tecnica di spettroscopia in emissione di raggi X che permette l'identificazione degli elementi chimici che sono presenti, o compongono, il campione esaminato. Tale tecnica permette quindi di stabilire la presenza di un determinato elemento ed, utilizzando un'appropriata metodologia di misura e di analisi dei dati, stabilire la concentrazione di esso nel campione.

L'analisi effettuata con questa tecnica è assolutamente non distruttiva in quanto non richiede alcun tipo di preparazione del campione, può operare in aria e non altera in nessun modo il materiale analizzato.

Il principio utilizzato è assai semplice: impiegando una radiazione X di energia ed intensità appropriate è possibile creare, per effetto fotoelettrico, una vacanza in un guscio interno dell'atomo di un elemento. Tale posizione viene successivamente rioccupata da un elettrone che appartiene ad uno dei gusci più esterni, che durante la diseccitazione produce un fotone che ha una energia pari alla differenza tra le energie dell'elettrone nelle due posizioni iniziale e finale (vedi figura XXX). In questo modo sarà possibile individuare l'elemento che è stato eccitato dai raggi X in quanto la radiazione emessa in queste transizioni è esclusiva ad ogni elemento della tavola periodica.

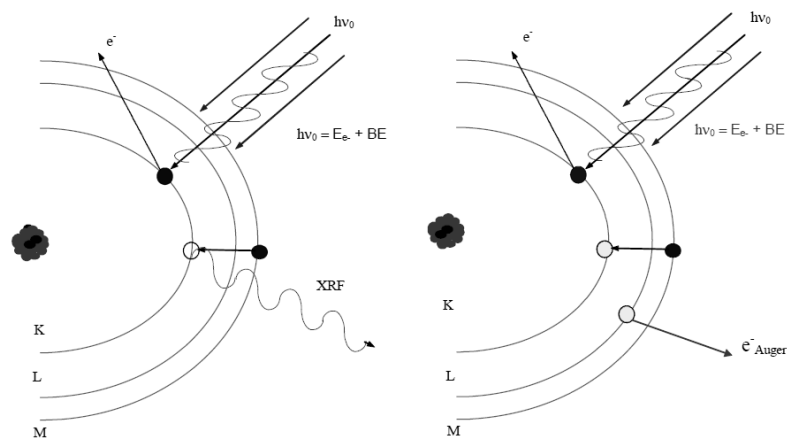


Figura 4.5: Schema del processo di base della fluorescenza X

E' opportuno sottolineare come il fenomeno della fluorescenza, cioè della emissione di fotoni di energia conosciuta, non dipende dalla modalità di eccitazione per cui i fotoni emessi da un atomo di rame hanno eguale energia se esso è stato bombardato con fotoni, con elettroni o con una qualsiasi altra radiazione che sia in grado di creare una vacanza nel guscio più interno dell'atomo.

Dall'analisi della radiazione emessa dal campione si ottengono degli spettri costituiti da picchi relativi alle emissioni caratteristiche degli elementi costituenti il campione; ad ogni picco corrisponde un certo numero di fotoni emessi a determinate energie.

Sapendo che il numero di fotoni presenti in un determinato picco sono proporzionali alla frazione in peso dell'elemento corrispondente nel volume di materiale osservato è possibile calcolare la concentrazione di tale elemento nel campione.

### 4.3.2 Diffrazione a raggi X su polveri (XRD)

La diffrazione a raggi X è una tecnica di caratterizzazione molto importante che viene utilizzata per ottenere informazioni sulla struttura cristallina dei solidi: ad esempio, la determinazione delle costanti di cella, l'identificazione di fasi sconosciute, l'orientazione dei singoli cristalli, la presenza di difetti e tensioni, ecc.

Nella diffrazione di raggi X su polveri si utilizza un fascio collimato di raggi X, con lunghezza d'onda compresa tra  $0,7\text{\AA}$  e  $0,2\text{\AA}$ , che incide sul campione e che viene diffratto secondo la legge di Bragg:

Dove:

- ~  $d$  è la distanza tra i piani atomici,
- ~  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente,
- ~  $n$  è l'ordine della riflessione,
- ~  $\theta$  è l'angolo di diffrazione.

Tale legge di Bragg esprime quindi la dipendenza della diffrazione di una radiazione elettromagnetica dalle dimensioni del reticolo cristallino.

Nel reticolo cristallino vi sono svariate famiglie di piani, ognuna delle quali può essere interessata dalla riflessione delle onde incidenti (Fig. XXX). Tuttavia, data la natura dell'onda e le caratteristiche di periodicità del reticolo, la riflessione non è sempre possibile, ma limitata ad alcune speciali relazioni angolari tra la direzione di incidenza e il piano in questione.

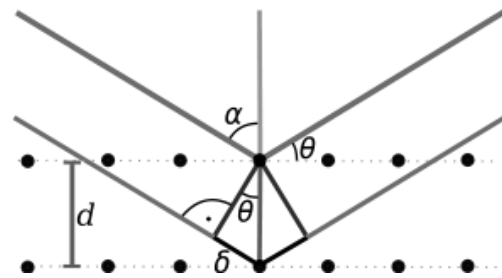


Figura 4.6: riflessione della radiazione incidente sui piani cristallini

La legge quindi può essere impiegata per ottenere le distanze interplanari variando la  $\lambda$  oppure  $\theta$ , a seconda del metodo di indagine che si utilizza.

Nel caso del metodo delle polveri a variare è l'angolo  $\theta$  in modo tale da ottenere degli spettri dell'intensità delle radiazioni in funzione dell'angolo (Fig. 4.6).

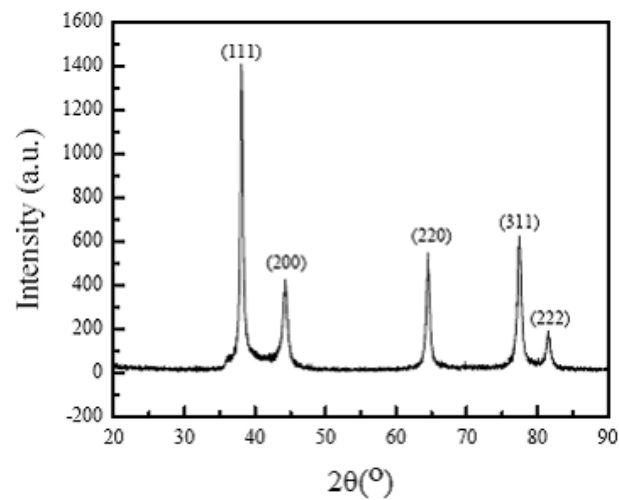


Figura 4.7: Esempio di spettro di nanoparticelle di argento

I picchi ottenuti negli spettri permettono di identificare i vari piani di riflessione della struttura cristallina del campione in esame attraverso il calcolo dei  $d$ , conoscendo la  $\lambda$ , inoltre l'intensità dei segnali può essere valutata a scopo quantitativo sulla base dell'altezza dei picchi.

Le informazioni ottenibili da uno spettro e quindi alla caratterizzazione di un campione sono relative principalmente a tre parametri, ossia la posizione, l'intensità e la larghezza dei picchi.

## **Bibliografia:**

1. Practical Scanning Electron Microscopy - J.I. Goldstein et al., Plenum Press (1976)
2. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis - J.I. Goldstein et al., Plenum Press (1981)
3. Microscopia elettronica a scansione e microanalisi - Parte I e II - A. Armigliato e U. Valdrè (ed.), Centro Stampa "Lo Scarabeo" - Bologna (1980)
4. Chimica analitica strumentale - Skoog D. A. e Leary J.J. (2000), Edises, Napoli.
5. Non destructive testing - R. Halmshaw, Arnold, London, 1987
6. La tecnica della Fluorescenza a raggi X – G. E. Gigante e S. Ridolfi
7. <http://ww2.unime.it>



## **CAPITOLO 5**

### **Caratterizzazione delle nanoparticelle ed interpretazione dei dati ottenuti**

In quest'ultimo capitolo vengono infine studiate e caratterizzate le nanoparticelle prodotte. La caratterizzazione è stata eseguita facendo uno studio sulla composizione, sulla morfologia e sulla microstruttura delle polveri. Tale lavoro è stato reso possibile grazie all'uso delle tecniche descritte nel Capitolo 4.

Le nanopolveri ottenute 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 dell'acquisizione dei dati.

#### **5.1 Analisi composizionale mediante XRF e EDS**

Lo studio della composizione chimica dei depositi prodotti durante i processi viene effettuata allo scopo di rilevare la presenza di eventuali contaminazioni e soprattutto di verificare la corrispondenza tra il rapporto molare tra i vari solfati metallici delle soluzioni iniziali e la composizione chimica delle nanoparticelle ottenute. Quest'ultimo è un aspetto molto importante per l'eventuale utilizzo della tecnica a livello industriale.

Per svolgere l'analisi XRF le polveri depositate nei filtri, come descritto nei precedenti paragrafi, sono state fatte analizzare in aria dallo spettrometro SPECTRO X-LAB 2000, con target secondario di molibdeno per l'analisi in dispersione di energia.

Oltre all'analisi mediante fluorescenza X per alcune polveri è stata effettuata un'analisi con EDS allo scopo di confrontare i dati ottenuti e verificarne l'omogeneità.

Infatti, i risultati ottenuti con le due tecniche si distinguono: con la fluorescenza X i dati che emergono sono una media della composizione di tutto il materiale prodotto durante la sintesi mentre con la tecnica EDS si ottengono dati riguardanti un'analisi pressoché puntuale; è così possibile verificare se tutte le particelle ottenute possiedono una composizione simile o molto diversificata.

Per l'indagine con EDS è stata usata una sonda Philips EDAX PV9800 montata su un SEM Cambridge STEREOSCAN 440; l'acquisizione del segnale ottenuto è stata eseguita per 120 s, operando a 25 kV e 250 pA.

### 5.1.1 Composizione chimica delle nanoparticelle di lega Ferro-Nichel

Come già detto in precedenza nel Capitolo 3 sono state sintetizzate per questa lega delle particelle con due diversi parametri di processo per il tempo di attività  $t_{ON}$ .

Di seguito sono presentate due tabelle contenenti i valori in percentuale della composizione chimica ottenuti con le due diverse tecniche per i due tipi di nanoparticelle prodotti.

Per quanto riguarda l'analisi con EDS per queste polveri sono state fatte quattro analisi composizionali in quattro punti diversi.

	% Fe	% Ni
<b>FeNi1</b>	34,70	65,29
<b>FeNi2</b>	33,30	66,70

Tabella 5.1: Esiti delle analisi XRF

	% Fe[1]	% Ni[1]	% Fe[2]	% Ni[2]	% Fe[3]	% Ni[3]	% Fe[4]	% Ni[4]
<b>FeNi1</b>	50,75	49,35	52,42	47,58	45,82	54,18	69,42	30,58
<b>FeNi2</b>	54,90	45,10	32,79	62,49	75,13	24,87	49,61	50,39

Tabella 5.2: Esiti delle analisi EDS

Dall'analisi con XRF si può notare come ci sia una prevalente deposizione di Nichel rispetto al Ferro e che al variare del tempo di attività elettrochimico non avviene nessuna variazione rilevante nella composizione delle polveri.

Dal confronto dei dati ottenuti con le due tecniche si può affermare che le analisi puntuali non rispecchiano quelle della fluorescenza X e quindi che la composizione delle singole particelle varia, a volte anche di molto. I dati EDAX mostrano in genere delle polveri con un contenuto degli elementi in lega molto vicino alla composizione dell'elettrolita di partenza.

Inoltre dall'analisi con la tecnica EDS si sono ottenuti spettri EDAX dai quali risulta esserci una certa quantità di Ossigeno sulle particelle; questa dovuta ad un'ossidazione



degli elementi che le compongono (Fig. 5.1). In genere tale ossidazione avviene sulla superficie delle nanoparticelle.

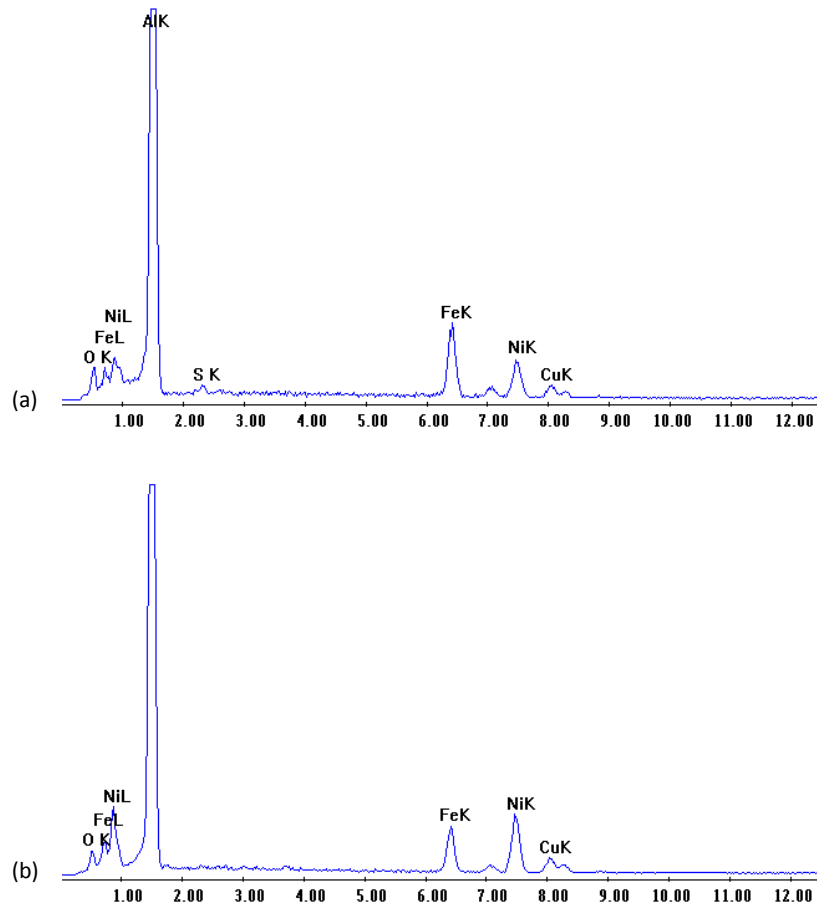


Figura 5.1: (a) Spettro EDAX relativo alla prova FeNi1 nel punto [4]  
(b) Spettro EDAX relativo alla prova FeNi2 nel punto [2]

Come si può vedere negli spettri sono presenti i picchi relativi all'Alluminio e al Rame. La presenza di questi elementi è dovuta al fatto che oltre alle nanoparticelle viene analizzata una parte del portacampione sul quale sono depositate le polveri che è costituito da Alluminio con delle inclusioni di Rame.

### 5.1.2 Composizione chimica delle nanoparticelle di lega Ferro-Cobalto

Della lega Ferro-Cobalto sono state sintetizzate più tipi di polveri al variare del parametro di processo  $t_{ON}$  e della composizione ma solo alcune di queste sono state analizzate con la tecnica EDS dato che già in precedenti studi erano state analizzate approfonditamente.

Per questo motivo sono state effettuate l'analisi composizionale puntuale solo delle polveri prodotte nel processo FeCo2; mentre per quanto riguarda la fluorescenze X sono state fatte le analisi di tutti i campioni per avere un paragone con i risultati ottenuti nei lavori precedentemente svolti.

	% Fe	% Co
<b>FeCo1</b>	63,22	36,78
<b>FeCo2</b>	65,90	34,10
<b>FeCo3</b>	62,85	37,13
<b>FeCo4</b>	38,20	61,80

Tabella 5.3: Esiti delle analisi XRF

	% Fe[1]	% Co[1]	% Fe[2]	% Co[2]	% Fe[3]	% Co[3]
<b>FeCo2</b>	93,23	6,77	75,01	24,99	89,16	10,84
<b>FeCo3</b>	82,84	17,16	88,04	11,96	-	-

Tabella 5.4: Esiti delle analisi EDAX

Dall'analisi con XRF la composizione chimica risulta indipendente dal parametro di processo  $t_{ON}$ , mentre una variazione del rapporto molare della soluzione iniziale porta ad un evidente cambiamento della composizione chimica delle polveri.

Le polveri prodotte a partire da una soluzione con rapporto molare pari a 1 tra i solfati metallici presenti nell'elettrolita, hanno una composizione con un contenuto di Ferro maggiore rispetto al contenuto di Cobalto. È evidente che in questo caso durante la sintesi il Ferro si deposita più facilmente del Cobalto e questa è probabilmente la causa del basso rendimento faradico per queste sintesi. La poca stabilità del Ferro in soluzione e la facilità con cui le polveri di Ferro si dissociano nell'elettrolita danno una buona spiegazione alla bassa resa ottenuta.

I risultati ottenuti per la soluzione FeCo4 hanno dato valori pari a quelli riscontrati nei lavori di tesi precedenti [2], dove il contenuto composizionale delle polveri è molto simile alla composizione della soluzione di partenza.

Dall'analisi puntuale effettuata con l'EDS si è riscontrata una composizione delle nanoparticelle diversa con un contenuto di Ferro molto più elevato rispetto ai dati ottenuti con la fluorescenza X.

Anche in questa prova di sintesi si è riscontrato un certo contenuto di Ossigeno, che come per la lega Ferro-Nichel, si suppone sia dovuto all'ossidazione superficiale delle nanoparticelle.

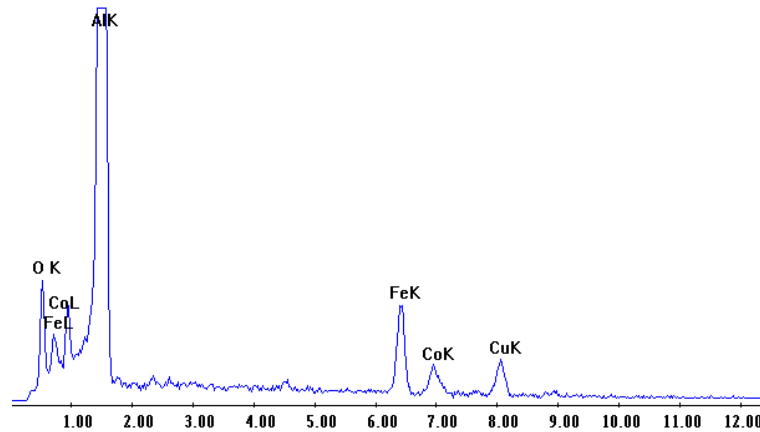


Figura 5.2: Spettro EDAX relativo alla prova FeCo2 [3]

### 5.1.3 Composizione chimica delle nanoparticelle di lega Nichel-Cobalto

Solo una prova è stata svolta per la produzione delle polveri contenenti Nichel e Cobalto dato che queste hanno dato subito buoni risultati e non si sono riscontrati problemi per quanto riguarda il rendimento.

Le tabelle seguenti mostrano i dati ottenuti:

	% Ni	% Co
<b>NiCo1</b>	29,45	70,55

Tabella 5.5: Esiti delle analisi XRF

	% Ni[1]	% Co[1]	% Ni[2]	% Co[2]	% Ni[3]	% Co[3]
<b>NiCo1</b>	23,60	76,31	27,10	72,90	27,83	72,17

Tabella 5.4: Esiti delle analisi EDAX

I risultati riscontrati dalle due diverse analisi sono in questo caso comparabili, ciò sta a significare che le varie sintesi hanno dato origine a polveri con composizione omogenea.

Dalle analisi si è trovato che il contenuto di Cobalto risulta essere maggiore rispetto al contenuto di Nichel, indice, come già riscontrato, di una maggiore difficoltà di elettrodeposizione da parte del Nichel.

Dallo spettro EDAX si può notare che il contenuto di Ossigeno nelle nanoparticelle è molto basso, per questo si può supporre che le nanoparticelle di lega Nichel-Cobalto non abbiano subito ossidazione se non in modo lieve sulla superficie.

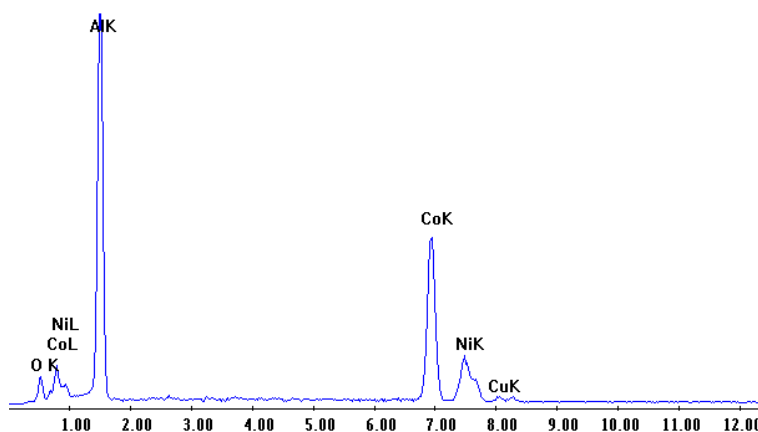


Figura 5.3: Spettro EDAX relativo alla prova NiCo1 [1]

#### 5.1.4 Composizione chimica delle nanoparticelle di lega Ferro-Nichel-Cobalto

Per quanto riguarda la sintesi delle polveri di lega ternaria la variazione della composizione in funzione di alcuni parametri di processo quali la temperatura e il tempo di attività elettrolitico, e in funzione della diversa composizione dell'elettrolita di partenza è stata già presentata in precedenza durante lo studio del rendimento faradico: paragrafo 3.3.

Lo studio dei dati precedentemente svolto prende in considerazione solo l'analisi composizionale acquisita con la fluorescenza X e non considera i risultati ottenuti della tecnica EDS, successivamente quindi si intende fare solo un confronto tra i dati conseguiti dalle due tecniche.

Per quanto riguarda la prova FeNiCo7 data la scarsa resa, non è stata sottoposta all'analisi composizionale con la tecnica EDS, per questo di seguito non viene presentato il confronto dei dati.

	% Fe	% Ni	% Co
<b>FeNiCo1</b>	28,80	33,76	37,44
<b>FeNiCo2</b>	37,14	31,43	31,43
<b>FeNiCo3</b>	42,67	37,16	20,17
<b>FeNiCo4</b>	32,98	39,47	27,55
<b>FeNiCo5</b>	30,31	39,86	29,83
<b>FeNiCo6</b>	29,24	31,74	39,02
<b>FeNiCo8</b>	15,85	23,82	60,33
<b>FeNiCo9</b>	40,85	31,43	27,72

Tabella 5.7: Esiti delle analisi XRF

	% Fe [1]	% Ni [1]	% Co [1]	% Fe [2]	% Ni [2]	% Co [2]	% Fe [3]	% Ni [3]	% Co [3]
<b>FeNiCo1</b>	36,56	22,57	40,87	31,61	31,44	36,96	28,61	36,87	34,52
<b>FeNiCo2</b>	58,22	24,87	16,91	37,61	44,37	18,02	-	-	-
<b>FeNiCo3</b>	36,13	24,25	39,62	37,11	25,08	37,82	37,72	27,14	35,14
<b>FeNiCo4</b>	44,27	17,54	38,19	35,60	29,41	34,99	-	-	-
<b>FeNiCo5</b>	39,18	22,05	38,77	38,52	24,41	37,07	34,00	29,28	36,71
<b>FeNiCo6</b>	38,56	25,80	35,65	35,62	33,93	30,45	-	-	-
<b>FeNiCo8</b>	31,36	41,11	27,53	21,92	59,09	18,99	25,50	49,29	24,91
<b>FeNiCo9</b>	68,68	7,50	23,82	50,71	10,74	38,55	-	-	-

Tabella 5.8: Esiti delle analisi EDS

Anche per questa lega come per quelle binarie di Ferro-Nichel e Ferro-Cobalto il confronto dei dati ha rivelato che la composizione delle polveri non è omogenea. Tale riscontro però è da considerare solo qualitativamente in quanto sono state fatte delle analisi in troppo pochi punti per poter considerare validi questi confronti.

Dai vari spettri EDAX ottenuti per le varie prove si è riscontrato anche per queste polveri la presenza di Ossigeno; solo nel caso della prova a caldo FeNiCo3 il contenuto di Ossigeno risulta essere inferiore e non comparabile alla concentrazione degli altri elementi in lega (vedi Fig. 5.4).

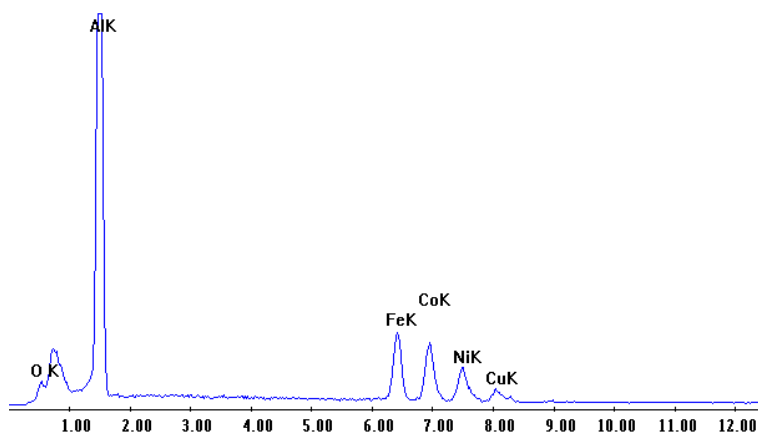


Figura 5.4: Spettro EDAX relativo alla prova FeNiCo3 [1]

## 5.2 Analisi strutturale mediante XRD

Sono state eseguite delle analisi sulla struttura tramite diffrazione di raggi X (XRD) per l'identificazione delle fasi cristalline presenti nei campioni e la misura della dimensione cristallina e dei parametri reticolari.

Per la misura è stato utilizzato un diffrattometro di raggi X SIEMENS D-500 in configurazione Bragg-Brentano; la sorgente usata è un tubo radiogeno  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ , 40 kV e 30 mA); per ogni misura è stato utilizzato un intervallo angolare  $2\theta$  da  $40^\circ$  a  $100^\circ$ , il passo di misura è di  $0,03^\circ$  e con un tempo di acquisizione del segnale per ogni step di 30 secondi.

Per l'analisi degli spettri e per individuare le fasi in base alla posizione dei picchi presenti nel diffrattogramma è stato utilizzato il programma MATCH! 1.9d; mentre per individuare le dimensioni cristallografiche e i parametri reticolari è stato usato il programma MAUD 2,14, sviluppato presso l'Università di Trento, che lavora utilizzando il metodo iterativo di Rietveld applicato alla forma dei picchi. Infine, la posizione dei picchi di diffrazione trovati viene comparata con quelli delle leghe riportati nel database JCPDS per identificare le fasi presenti, se esistenti.

### 5.2.1 Microstruttura delle polveri di lega binaria

Per lo studio sulla microstruttura dei sistemi di lega binaria sono state prese in considerazione solo quelle prove con parametri di processo uguali: FeNi2, FeCo2 e NiCo1. Di seguito vengono riportati i tre spettri XRD ottenuti:

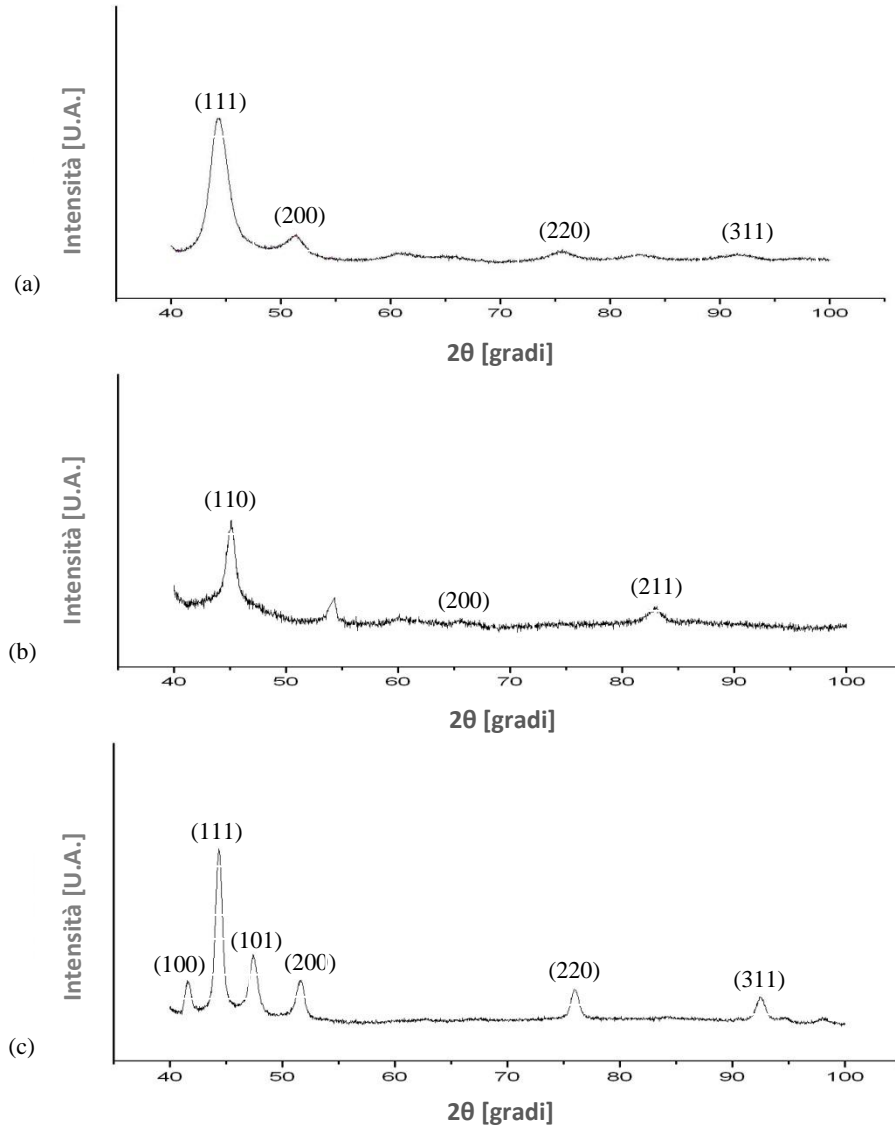


Figura 5.9: (a) Spettro XRD relativo alla prova FeNi2  
(b) Spettro XRD relativo alla prova FeCo2  
(c) Spettro XRD relativo alla prova NiCo1

Dall'elaborazione degli spettri XRD si può affermare che:

- ~ per le polveri FeNi<sub>2</sub> la fase presente risulta essere la FeNi<sub>3</sub>, dalla letteratura tale fase risulta essere una FCC;
- ~ per le polveri FeCo<sub>2</sub> la fase presente risulta essere la FeCo, dalla letteratura tale fase risulta essere una BCC. Nello spettro XRD la presenza di un picco a circa 54,5° è dovuto ad un errore avvenuto durante l'analisi, infatti si è riscontrato che questo non appartiene a nessuna fase possibile attribuibile a tale lega;
- ~ per le polveri NiCo<sub>1</sub> non risultano essere tabulate delle fasi di Cobalto-Nichel e dato il numero elevato di picchi si è supposto la presenza di due fasi una FCC con indici di Miller (111), (200), (220) e (311); e una HCP con indici di Miller (100), (002) e (101). L'assegnazione degli indici è stata fatta facendo riferimento a dati ottenuti dalla letteratura [4], dai quali si è visto che l'indice (002) della fase HCP si sovrappone all'indice (111) della fase FCC.

Inoltre, le dimensioni dei cristalliti di queste nanoparticelle è da supporre maggiore rispetto alle dimensioni di quelle delle altre due leghe dato che i picchi dello spettro XRD sono più alti e stretti.

Ottenute in questo modo le fasi di riferimento, si possono calcolare le dimensioni dei cristalliti e i parametri reticolari:

	Dimensione dei cristalliti [nm]	Parametro reticolare [Å]
<b>FeNi<sub>2</sub></b>	6,1±0,1	3,52
<b>FeCo<sub>2</sub></b>	11,4±0,6	2,86

Tabella 5.9: Parametri strutturali delle diverse nanopolveri

Per le nanoparticelle di Nichel-Cobalto non è stato possibile calcolare la dimensione dei cristalliti e i parametri reticolari a causa della presenza di due fasi.

### 5.2.2 Microstruttura delle polveri di lega ternaria

Per quanto riguarda la microstruttura delle polveri di lega Ferro-Nichel-Cobalto si può soltanto individuare la presenza delle due fasi riscontrate nel diagramma di stato (Fig. 3.5) e osservare la dipendenza della presenza della fasi in funzione dei vari parametri e in



funzione della composizione della soluzione iniziale. Come nel caso delle nanoparticelle di Nichel-Cobalto, non è possibile studiarne i parametri cristallini e la dimensione della grana, a causa della presenza di due fasi diverse.

Per prima cosa viene messo a confronto lo spettro XRD di FeNiCo1 con gli spettri di FeNi2 e FeCo2, tutti caratterizzati dagli stessi parametri di processo. La lega ternaria, infatti, è composta delle fasi di queste due leghe binarie e un confronto tra gli spettri permette di poter attribuire i diversi picchi della FeNiCo1 a una delle due fasi e vedere se sono presenti delle contaminazioni delle fasi.

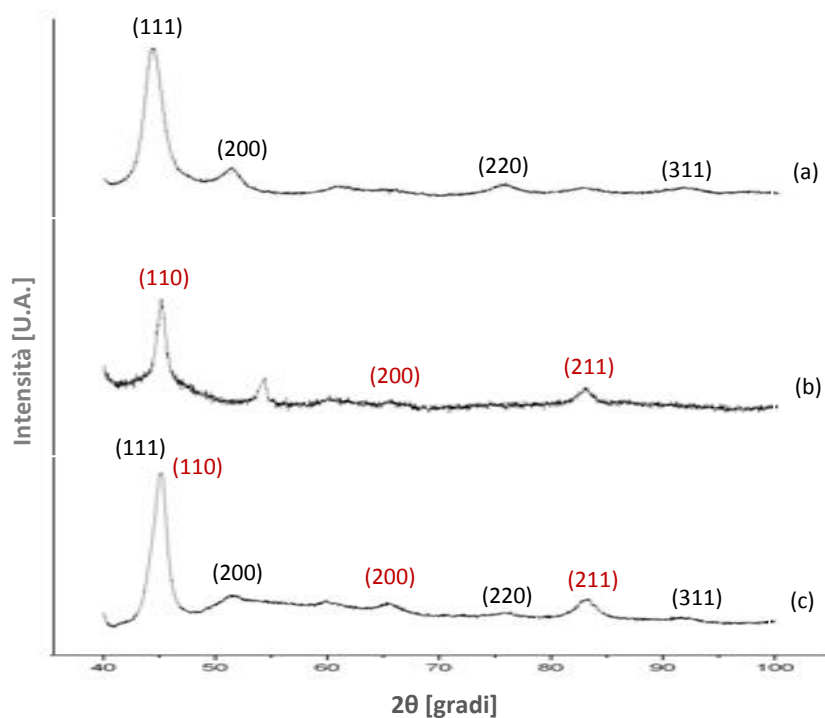


Figura 5.10: Pattern di diffrazione X delle leghe FeNi2 (a), FeCo2 (b) e FeNiCo1 (c)

I picchi relativi alle diverse fasi sono indicati in nero per la fase FeNi<sub>3</sub> e in rosso per la fase FeCo.

Si può notare come il primo picco di diffrazione sia il risultato della somma dei primi picchi dovuti agli indici (111) e (110). La corrispondenza di tutti i picchi presenti nello spettro XRD della lega trifasica, rispetto ai picchi delle due leghe binarie, è indice del fatto che con la tecnica sonoelettrochimica ad impulsi è possibile ottenere prodotti con elevata purezza e che le nanoparticelle sono una soluzione solida delle due fasi e non la sintesi di fasi separate di metalli puri.

Si passa ora alla valutazione sugli spettri XRD dell'influenza della temperatura e della variazione del tempo di attività, a parità degli altri parametri di processo:

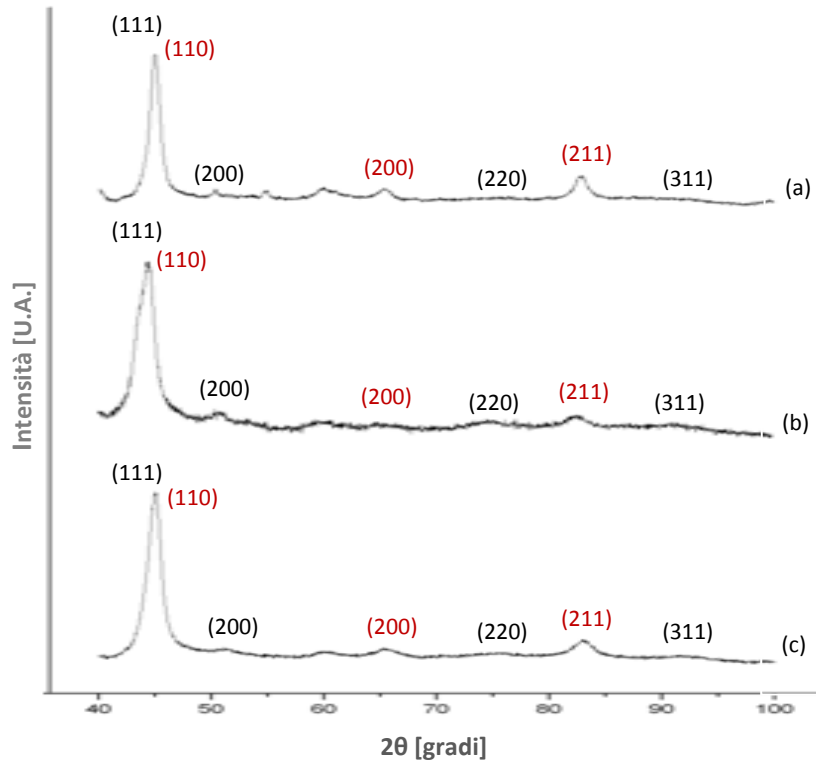


Figura 5.11: : Pattern di diffrazione X in funzione della temperatura delle leghe FeNiCo3 a  $T = 45^\circ$  (a), FeNiCo2 a  $T = 25^\circ$  (b) e FeNiCo4 a  $T = 10^\circ$  (c)

Dagli spettri XRD si può notare che con l'aumento e la diminuzione della temperatura ci sia una maggiore presenza della fase FeCo rispetto alla fase FeNi<sub>3</sub> in quanto i picchi di questa fase sono più marcati. A temperatura ambiente invece, la quantità di una o dell'altra fase sembra essere più equilibrata.

Nel caso della prova ad alte temperature i picchi hanno una minor larghezza attribuibile al fatto che le dimensioni dei cristalliti sono più grandi. Questo fenomeno è in accordo con l'ipotesi che a più alte temperature di sintesi vengono favoriti i fenomeni di accrescimento dei grani a discapito della nucleazione, e con quanto detto per la resa: l'aumento della temperatura provoca all'interno della soluzione un aumento della solubilità dei sali metallici, un incremento della conducibilità elettrica, una diminuzione della viscosità del bagno e un aumento della mobilità ionica che favorisce i processi.

I risultati ottenuti sull'aumento delle dimensioni cristallografiche sono in accordo con l'aumento della resa faradica, ed anche la maggiore presenza della fase FeCo ad alte e

basse temperature rispetto alla prova fatta a temperatura ambiente risulta in accordo con l'analisi composizionale.

Il contenuto di Cobalto infatti, dagli esiti della fluorescenza X, risulta essere maggiore a 10°C e 45°C e che porta a pensare alla maggiore presenza della fase cubica a facce centrate piuttosto che della fase cubica a corpo centrato.

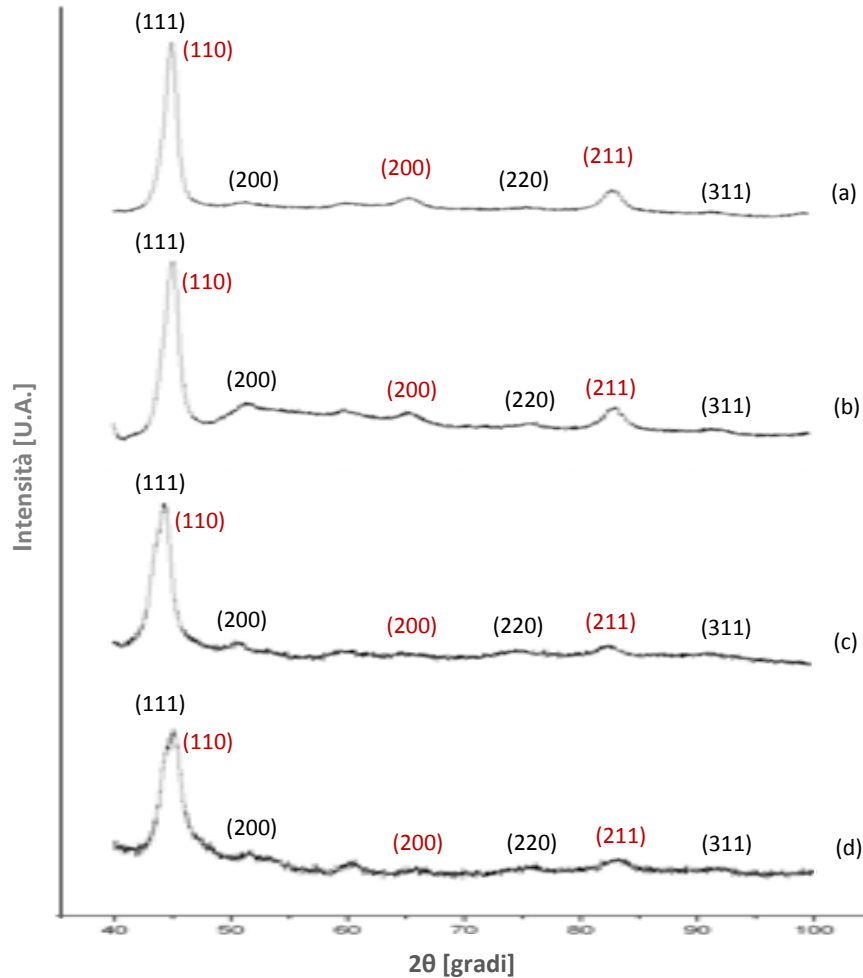


Figura 5.12: Pattern di diffrazione X in funzione del tempo di attività  $t_{ON}$  delle leghe FeNiCo6 a  $t_{ON} = 0,7s$  (a), FeNiCo1 a  $t_{ON} = 0,5s$  (b), FeNiCo2 a  $t_{ON} = 0,3s$  (c) e FeNiCo7 a  $t_{ON} = 0,2s$  (d)

L'aumento del tempo di attività elettrolitica comporta l'aumento della presenza della fase FeCo mentre una sua diminuzione porta all'aumento della presenza della fase FeNi<sub>3</sub>.

Anche l'aumento di questo parametro porta alla formazione di una grana cristallina più grossa in accordo con l'aumento della resa; fatto prevedibile dato che un aumento della fase di attività porta alla possibilità da parte del bagno di formare dei nuclei più grandi favorendo l'accrescimento dei cristalliti.

Nello stesso modo in cui accade per la variazione della temperatura, anche per l'aumento del tempo di attività si ha un aumento del contenuto di Cobalto, in accordo con la presenza maggiore nelle nanopolveri della fase FeCo rispetto alla fase FeNi<sub>3</sub>.

Con la variazione di composizione iniziale dei solfati metallici nell'elettrolita a parità di parametri di processo si ottengono:

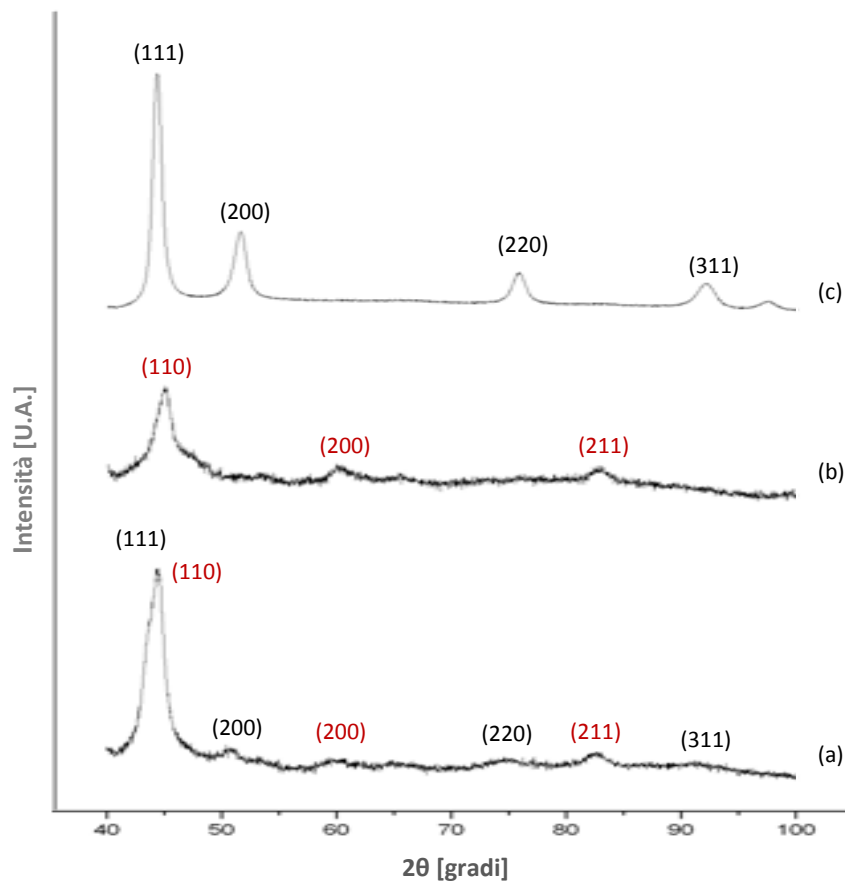


Figura 5.13: Pattern di diffrazione X in funzione della concentrazione iniziale dell'elettrolita delle leghe FeNiCo2 (a), FeNiCo11 (b), FeNiCo10 (c)

La variazione della composizione della soluzione ha dato, come si voleva, la presenza di una sola delle due fasi, pur avendo le polveri una composizione chimica contenete tutti i tre elementi in lega.

La produzione delle polveri con alto contenuto di Nichel ha dato origine a nanoparticelle composte dalla sola fase FeNi<sub>3</sub>. Lo spettro XRD ottenuto indica, inoltre, la presenza di nanoparticelle di grandi dimensioni e con una grana grossa; in accordo con quanto riscontrato con il calcolo della resa e in accordo con l'analisi visiva. Esse, infatti, si

presentavano di colore metallizzato e non nero come accade per le altre polveri di dimensioni nanometriche.

La sintesi delle polveri con un contenuto iniziale di Nichel molto basso ha portato alla formazione di polveri composte dalla sola fase FeCo, come ci si aspettava.

### **5.3 Analisi morfologica al SEM**

L'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM) viene svolta con lo scopo di descrivere la struttura tridimensionale delle polveri ma, dato le ridotte dimensioni di queste, è possibile individuare solamente gli agglomerati da esse costituiti detti cluster.

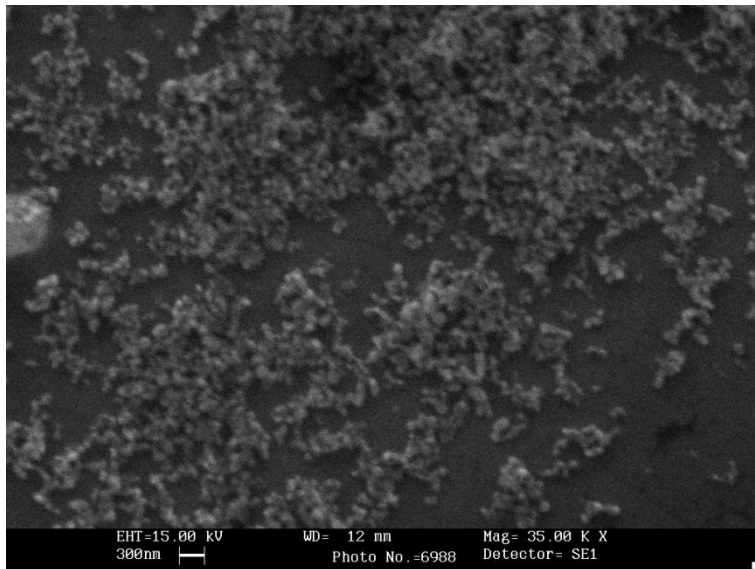
Le nanoparticelle prodotte sono di piccole dimensioni e per questo fortemente aggregate a causa delle proprietà magnetiche possedute e del loro stato di nanoparticelle. Per riuscire a vedere l'effettiva grandezza delle polveri risulta necessario l'uso di un microscopio elettronico a scansione (TEM).

Per l'analisi è stato utilizzato un SEM STEREOSCAN 440 e i campioni per l'analisi sono stati preparati con una tecnica chiamata "drop casting". Tale tecnica consiste nella formazione di una sospensione delle nanoparticelle in alcol isopropilico; la sospensione ottenuta viene poi trasferita goccia a goccia su un porta campione costituito un "funghetto" in Alluminio e fatta evaporare in modo tale che le particelle si disperdano e aderiscano alla superficie del portacampione.

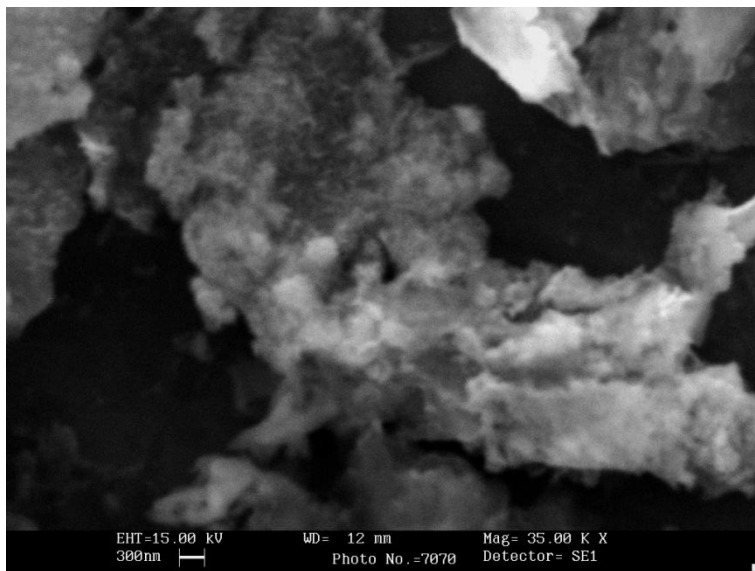
### 5.3.1 Morfologia delle nanoparticelle di lega binaria

Le immagini, ottenute a diversi ingrandimenti, mettono in evidenza la morfologia riscontrata per le diverse leghe degli aggregati costituiti dalle nanoparticelle prodotte.

#### Lega Ferro-Nichel



(a) Immagine a 35'000 ingrandimenti delle polveri FeNi1

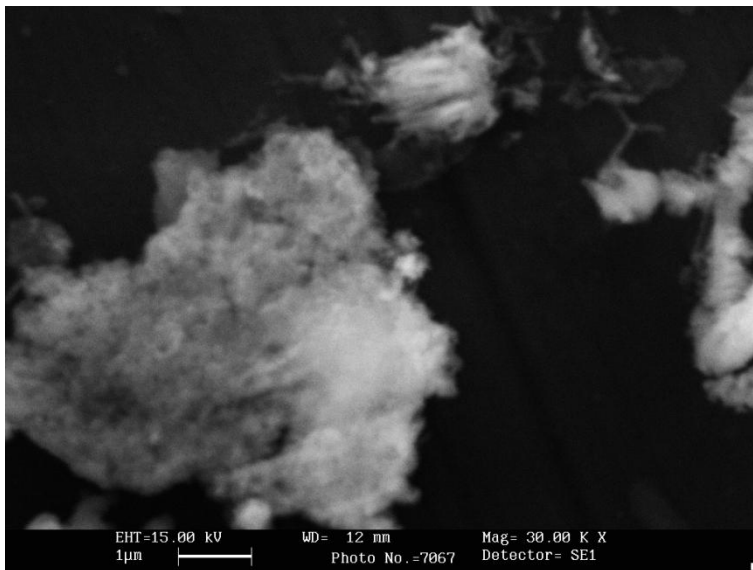


(b) Immagine a 35'000 ingrandimenti delle polveri FeNi2

Figura 5.14: Foto SEM relative alla lega Ferro-Nichel

Con questa lega si ottengono cluster di piccole dimensioni che si presentano sottoforma di strutture globulari di dimensione variabile dai 100nm ai 300nm.

Lega Ferro-Cobalto



(a) Immagine a 30'000 ingrandimenti delle polveri FeCo2

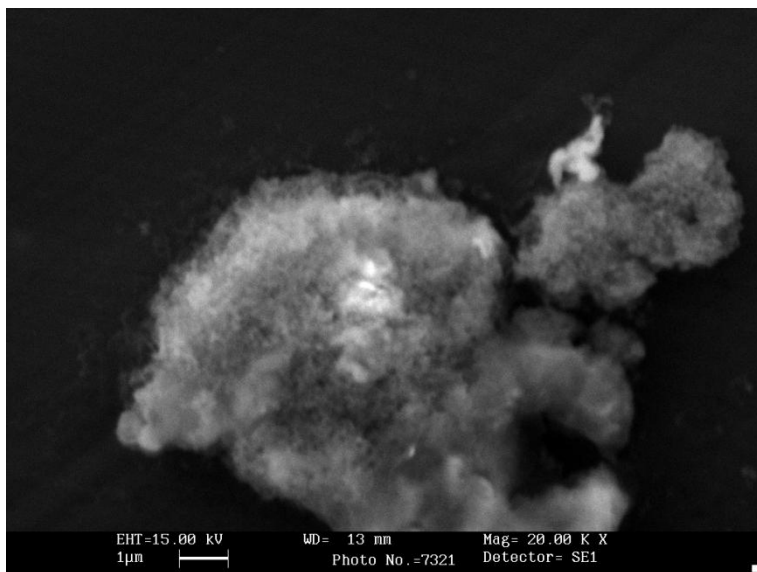


(b) Immagine a 35'000 ingrandimenti delle polveri FeCo2

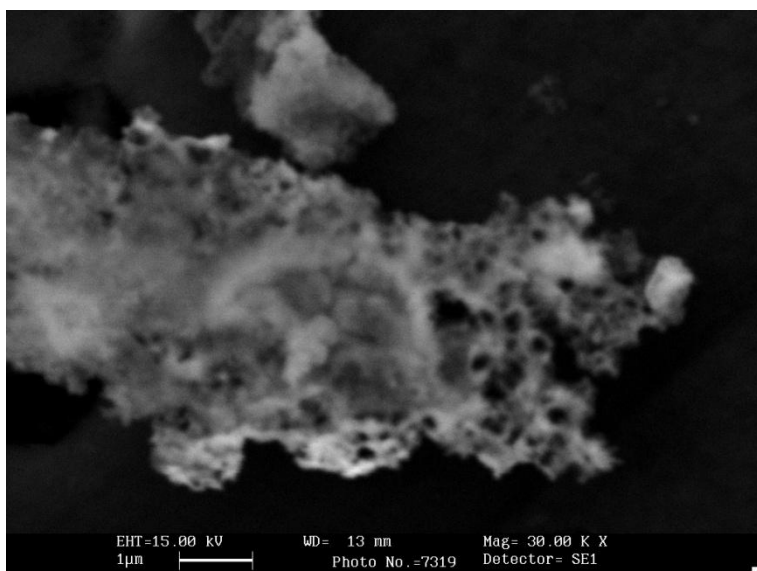
Figura 5.15: Foto SEM relativa alla lega Ferro-Cobalto

Anche i cluster costituiti da questa lega sono di piccole dimensioni, tondeggianti e fortemente aggregati. La struttura complessiva in questo caso, composta da tutti gli aggregati, si sviluppa nello spazio in modo tridimensionale.

## Lega Nichel-Cobalto



(a) Immagine a 20'000 ingrandimenti delle polveri NiCo1



(b) Immagine a 30'000 ingrandimenti delle polveri NiCo1

Figura 5.16: Foto SEM relativa alla lega Nichel-Cobalto

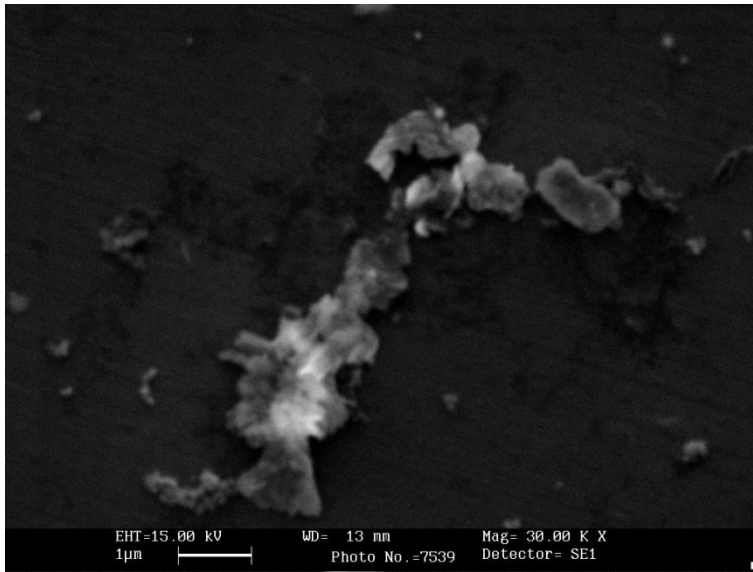
Per questa lega come già evidenziato dallo spettro XRD le dimensioni delle polveri sono maggiori e i cluster composti da queste hanno una dimensione maggiore. Anche in questo caso come nei precedenti le nanoparticelle sono fortemente aggregate a causa delle proprietà magnetiche.



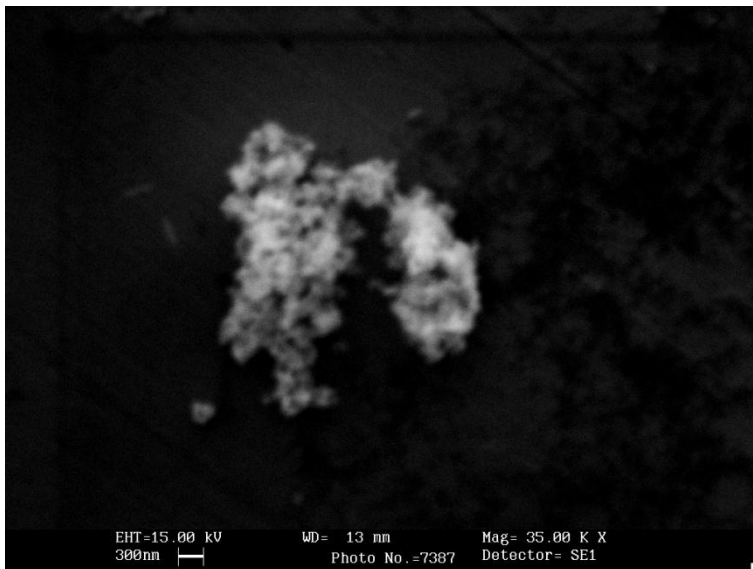
### 5.3.2 Morfologia delle nanoparticelle di lega ternaria

Per quanto riguarda le polveri di lega ternaria vengono mostrate le immagini al SEM di tutte le varie prove eseguite mettendo a confronto la loro morfologia in funzione delle variazioni effettuate durante i molteplici processi.

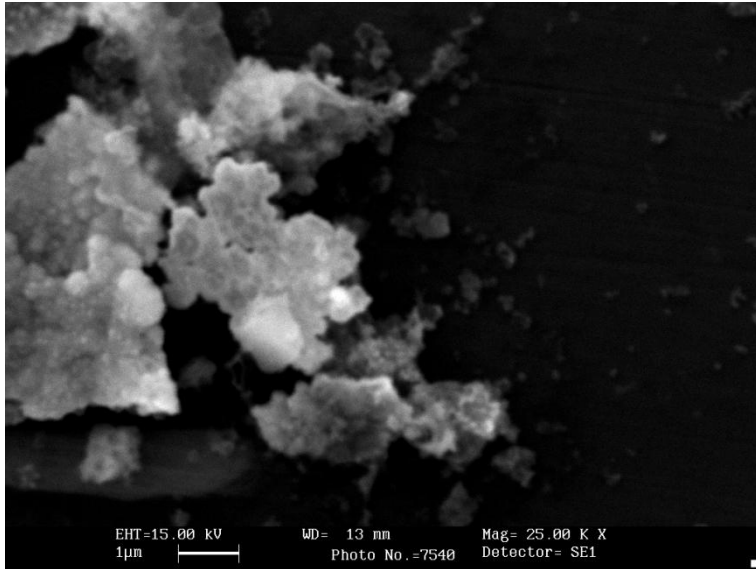
#### Influenza della temperatura



(a) Immagine a 30'000 ingrandimenti delle polveri FeNiCo4 a  $T = 10^{\circ}\text{C}$



(b) Immagine a 35'000 ingrandimenti delle polveri FeNiCo2 a  $T = 25^{\circ}\text{C}$

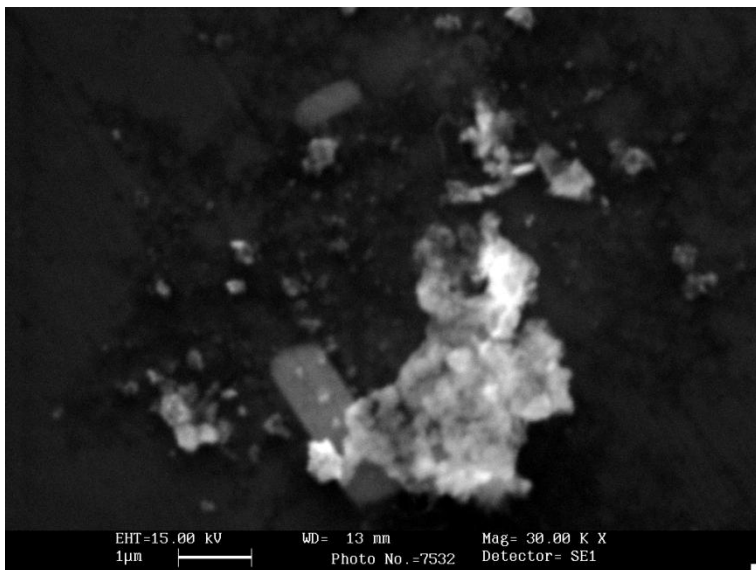


(c) Immagine a 30'000 ingrandimenti delle polveri FeNiCo3 a  $T = 45^{\circ}\text{C}$

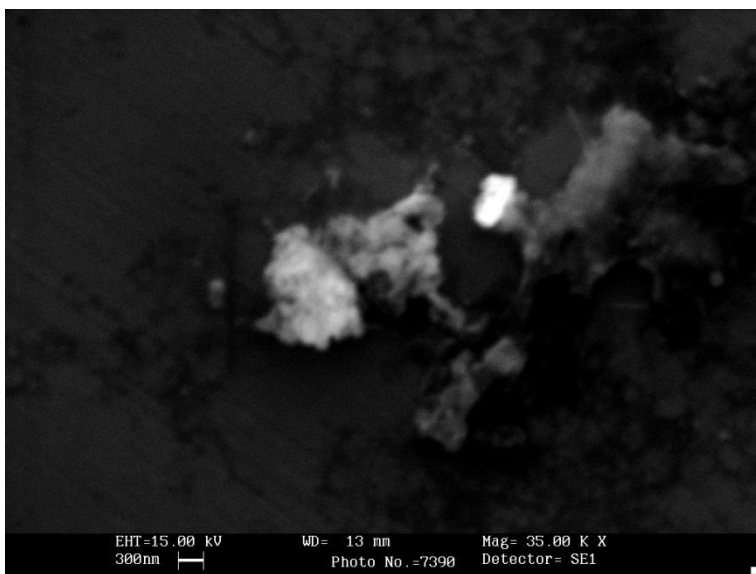
Figura 5.17: Foto SEM in funzione della temperatura relativa alla lega Ferro-Nichel-Cobalto

Le nanopolveri ottenute dalla prova ad alta temperatura danno la formazione di cluster di grandezza maggiori rispetto a quelli originati dalle altre due prove. La struttura di questi agglomerati si sviluppa in uno spazio tridimensionale come accade per le polveri prodotte a temperatura ambiente, mentre gli agglomerati riscontrati nel processo a bassa temperatura risultano essere invece planari.

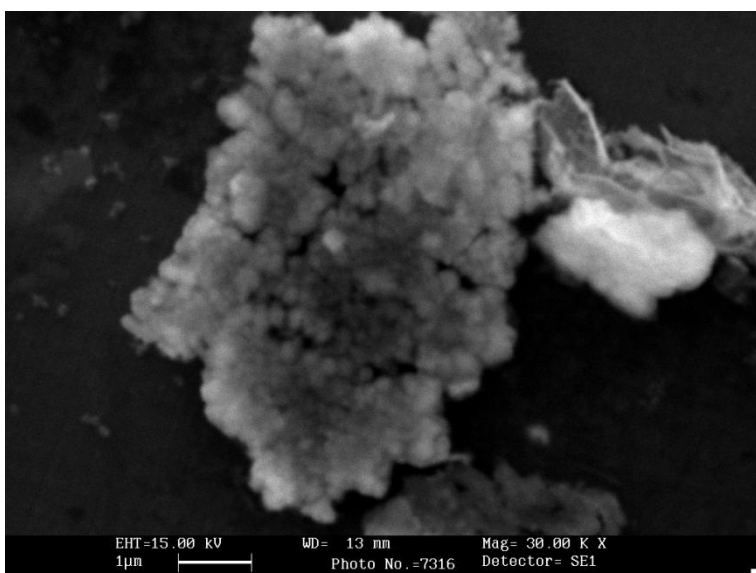
### Influenza del $t_{ON}$



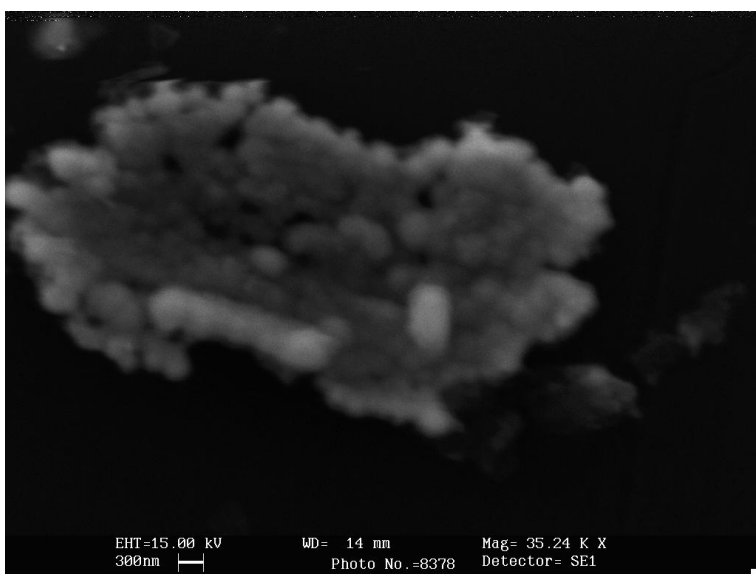
(a) Immagine a 30'000 ingrandimenti delle polveri FeNiCo6 a  $t_{ON} = 0,2\text{s}$



(b) Immagine a 35'000 ingrandimenti delle polveri FeNiCo2 a  $t_{ON} = 0,3s$



(c) Immagine a 30'000 ingrandimenti delle polveri FeNiCo1 a  $t_{ON} = 0,5s$

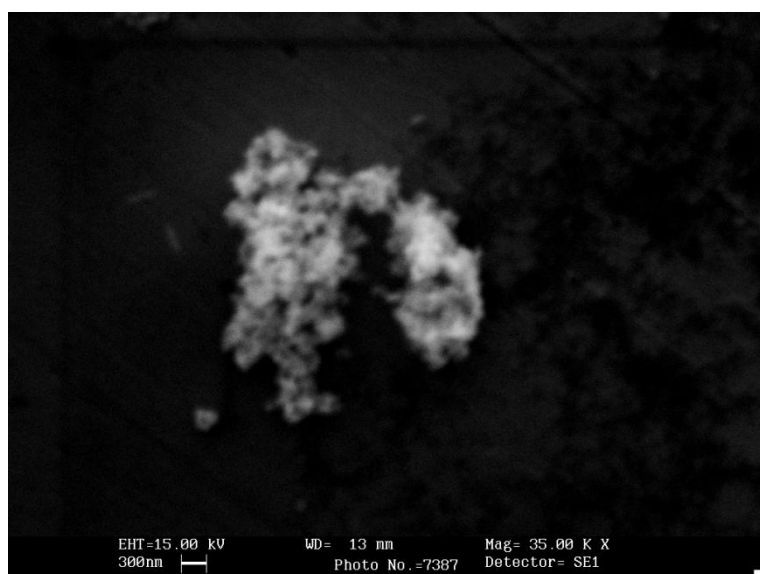


(d) Immagine a 35'240 ingrandimenti delle polveri FeNiCo5 a  $t_{ON} = 0,7s$

Figura 5.17: Foto SEM in funzione del  $t_{ON}$  relativa alla lega Ferro-Nichel-Cobalto

L'aumento del tempo di attività elettrolitica come già riscontrato per quanto riguarda gli spettri XRD dà un aumento delle dimensioni delle polveri e dei cluster visibili con il SEM. Dalle immagini risulta anche che l'aumento dell'attività della cella comporta la formazione di agglomerati più tondeggianti ed omogenei, mentre con tempi  $t_{ON}$  brevi i cluster hanno dimensioni eterogenee che variano da grandezze inferiori a 100nm a grandezze pari a 300nm.

### Influenza della composizione dell'elettrolita



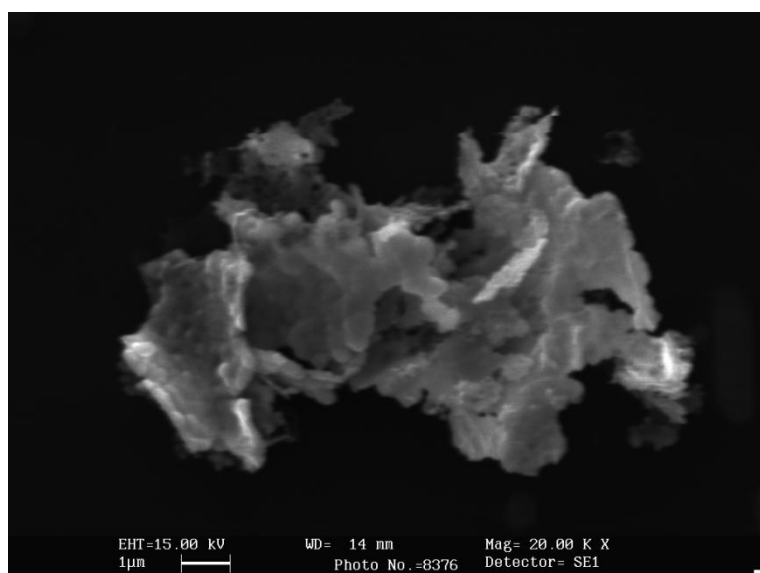
(a) Immagine a 35'000 ingrandimenti delle polveri FeNiCo2

Contenuto degli elementi in lega:

-33% Fe

-33% Ni

-33% Co



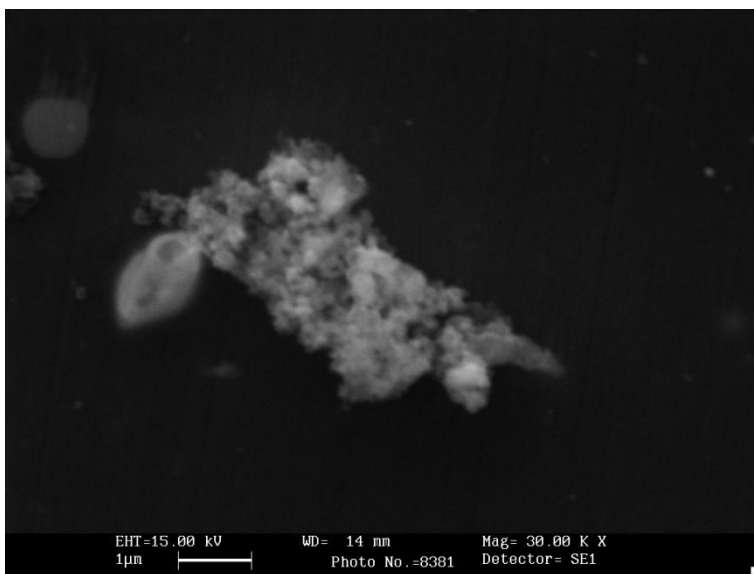
(b) Immagine a 20'000 ingrandimenti delle polveri FeNiCo8

Contenuto degli elementi in lega:

-10% Fe

-80% Ni

-10% Co



(c) Immagine a 30'000 ingrandimenti delle polveri FeNiCo9

Contenuto degli elementi in lega:

-50% Fe

-10% Ni

-40% Co

Figura 5.18: Foto SEM in funzione della composizione relativa alla lega Ferro-Nichel-Cobalto

La variazione della composizione ha dato origine nel caso della lega con alto contenuto di Nichel a particelle di grandi dimensioni, pari circa a 1  $\mu\text{m}$ , visibili anche nell'immagine (Fig.5.18 (b)), inoltre queste risultano avere una struttura lamellare.

Le nanoparticelle aventi invece un basso contenuto di Nichel hanno dimensione paragonabile a quelle della lega con concentrazione iniziale uguale per i tre elementi e come esse si agglomerano in cluster di piccola forma tondeggianti.

La morfologia riscontrata è, anche in questo caso, compatibile con quanto riscontrato negli spettri XRD e risulta essere per le tre prove pressoché omogenea.

## 5.4 Caratterizzazione mediante TEM

Grazie all'uso del microscopio elettronico a trasmissione è possibile rilevare le dimensioni qualitative delle particelle prodotte.

Tale studio risulta importante soprattutto per le leghe di Nichel-Cobalto e di Ferro-Nichel-Cobalto in quanto la loro natura bifasica non ha permesso di ricavare la dimensione dei cristalliti e i parametri reticolari attraverso l'analisi degli spettri XRD.

Le analisi al TEM svolte sono state fatte su una singola prova per ogni lega prodotta; si sono scelte per questo le prove con parametri di processo uguali: FeNi2, FeCo2, NiCo1 e FeNiCo1.

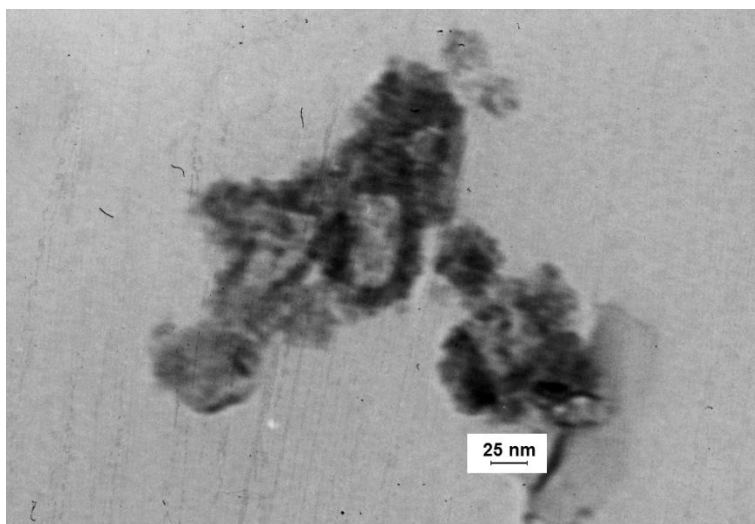


Figura 5.19: Foto TEM relativa alla prova FeNi2

Le nanoparticelle di lega FeNi risultano avere una dimensione che varia da 25nm a 40nm. Si può supporre che le polveri abbiano tutte una microstruttura policristallina in quanto, confrontando le grandezze delle polveri con i dati ottenuti dagli spettri XRD, si nota che le dimensioni dei cristalliti sono circa cinque volte minori delle dimensioni delle polveri più piccole.

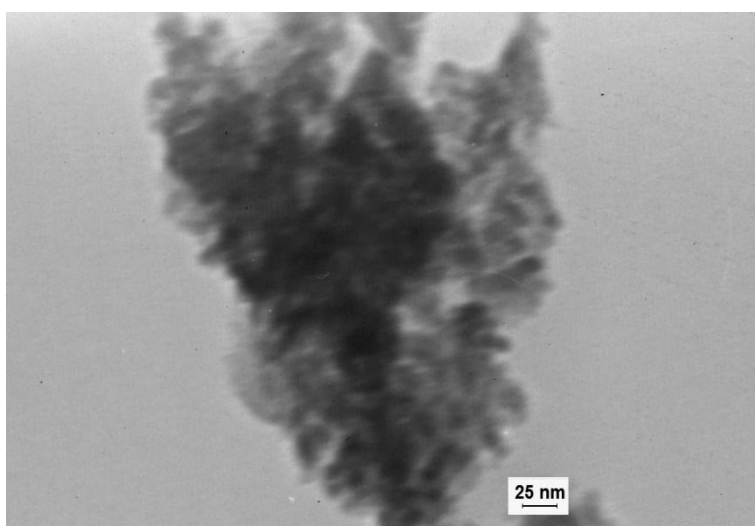


Figura 5.20: Foto TEM relativa alla prova FeCo2

Dalla lega FeCo sono state prodotte delle polveri tutte di grandezza all'incirca pari a 25nm e tutte di morfologia tondeggianti. Come in precedenza, per tali nanoparticelle, si suppone che la microstruttura sia policristallina in quanto la dimensione dei grani ricavata con l'uso degli XRD risulta essere minore.

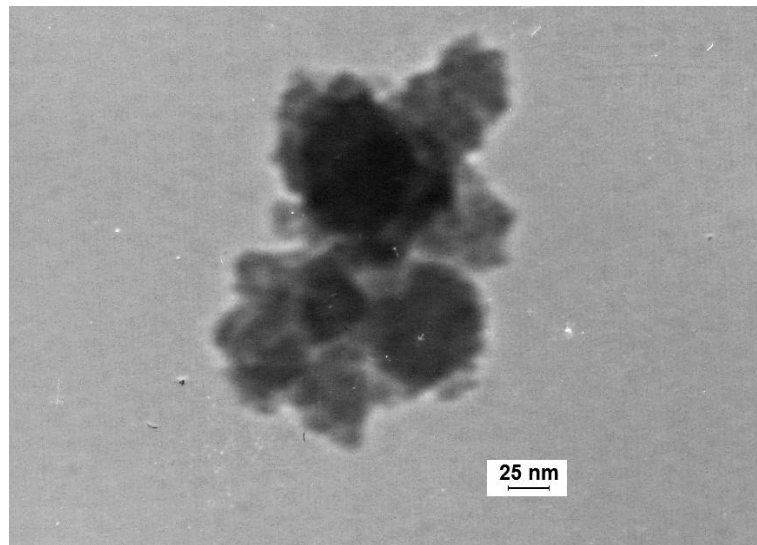


Figura 5,21: Foto TEM relativa alla prova NiCo1

La grandezza delle nanopolveri di lega Nichel-Cobalt variano da una dimensione di circa 30nm a una dimensione pari a 50nm; con una morfologia anch'essa tondeggiante. Le dimensioni maggiori di queste particelle riscontrate, rispetto a quelle trovate per le altre leghe, sono in accordo con le supposizioni fatte considerando la diffrazione a raggi X che mostrava picchi stretti e evidenti.

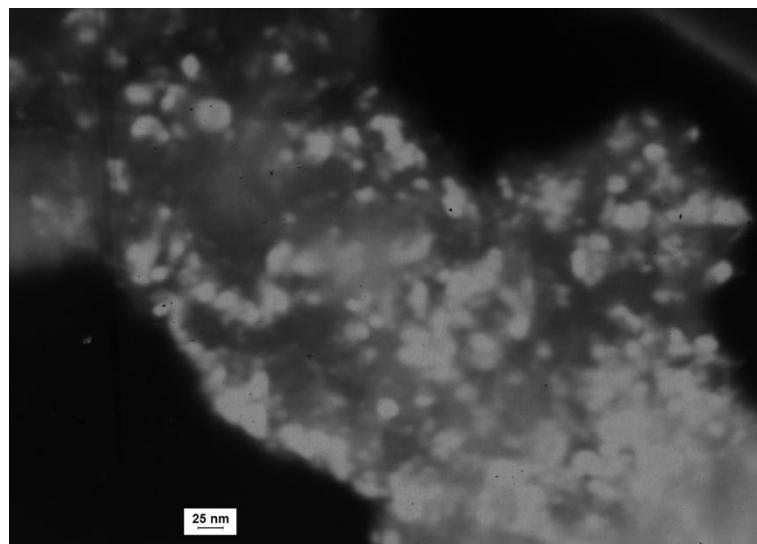


Figura 5.22: Foto TEM relativa alla prova FeNiCo1

Infine, la lega ternaria, mostrata con un immagine in dark field, mostra la presenza di nanoparticelle con dimensioni molto piccole che variano da 5nm a 25nm.

La morfologia delle polveri sembra variare a seconda della dimensione: le nanoparticelle più grandi mostrano una forma sferica mentre quelle di minore grandezza hanno una struttura più allungata.

Oltre all'analisi dimensionale è stata eseguita un'analisi in diffrazione di elettroni (SAED) allo scopo di convalidare, almeno qualitativamente, i risultati ottenuti dagli spettri XRD.

L'interpretazione dell'immagine SEAD consiste nell'analizzare il pattern di diffrazione, che può essere costituito da anelli concentrici più o meno definiti, o da spot distribuiti in modo simmetrico attorno ad un punto centrale. In genere si può assumere che un campione sia tanto più cristallino quanto meno sono definiti gli anelli del pattern, e quindi quando esso è costituito da spot luminosi.

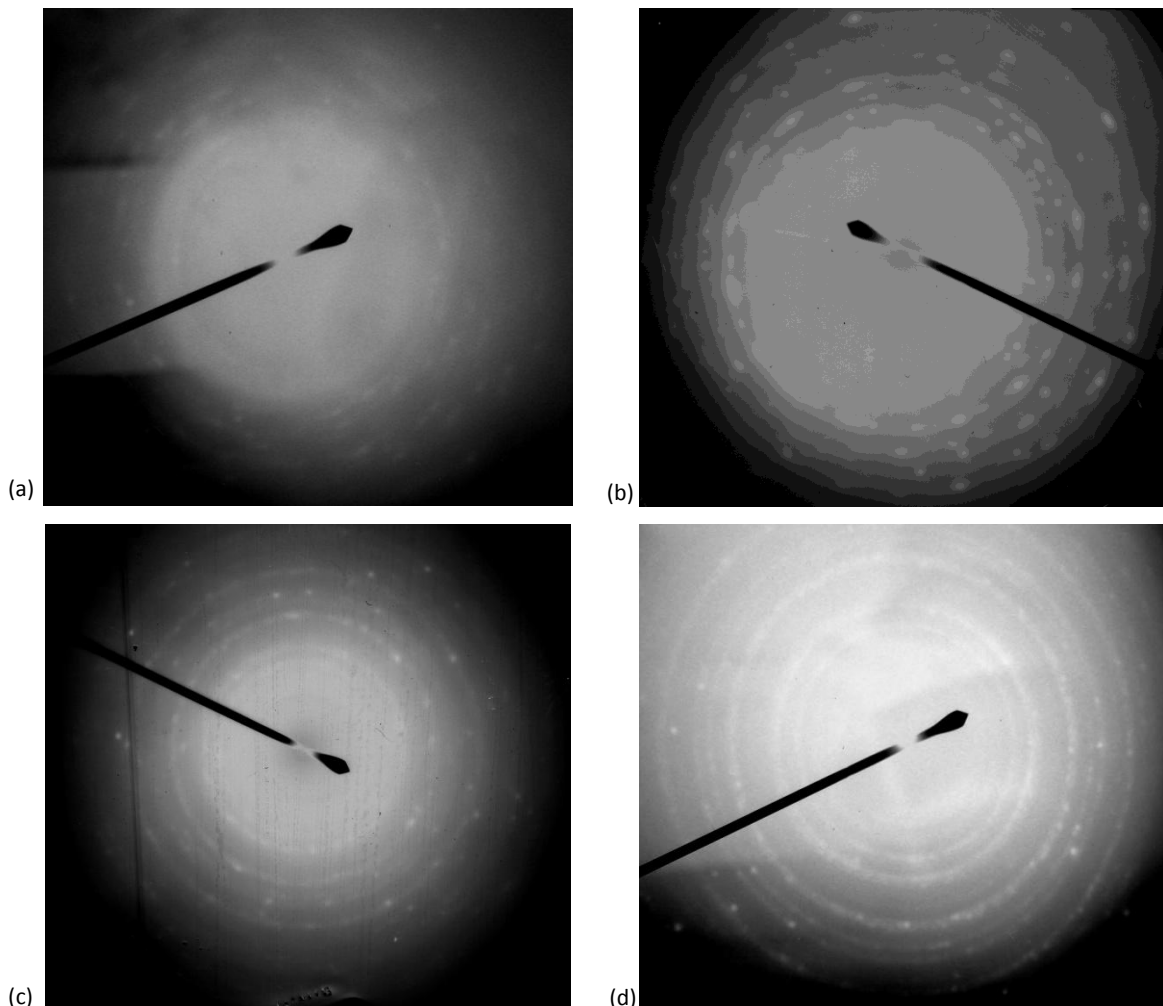


Figura 5.23: (a) Immagine SEAD di FeNi<sub>2</sub>, (b) Immagine SEAD di FeCo<sub>2</sub>,  
(c) Immagine SEAD di NiCo<sub>1</sub> e (d) Immagine SEAD di FeNiCo<sub>2</sub>



Tutti i pattern ottenuti dalle leghe binarie mostrano la presenza di anelli non molto definiti, soprattutto per quanto riguarda la lega Ferro-Nichel dove gli anelli sono poco visibili, e la presenza di più spot. Ciò indica che durante la sintesi si sono prodotte delle nanoparticelle policristalline.

Per la lega ternaria, invece, gli anelli sono ben visibili e ciò fa supporre che le piccole nanoparticelle di questa lega siano costituite da monocristalli.

## Bibliografia:

1. V. Zin: Sintesi e caratterizzazione di polveri metalliche Fe<sub>35</sub>Co<sub>65</sub> di dimensioni nanometriche (2006); Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, DIMEG, Università di Padova.
2. A. Agnoli: Polveri nanometriche di lega Fe-Co, sintesi e caratterizzazione; (2007), Tesi di Laurea in Ingegneria dei Materiali, DIMEG, Università di Padova.
3. V. Zin, E. Campadello, A. Zanella, K. Brunelli, M. Dabalà: Sintesi e caratterizzazione di nano polveri metalliche prodotte sono elettricamente, (2010) La metallurgia italiana.
4. V. Zin: Polveri metalliche di dimensioni nanometriche prodotte con metodo sono elettrochimico a impulsi: ottimizzazione del processo e caratterizzazione dei prodotti (2010), Tesi di Dottorato in Ingegneria Industriale indirizzo Ingegneria Metallurgica, DIMEG, Università di Padova.
5. A. Brenner: Electrodeposition of Alloy: Principles and Practices (1963), Academic Press, New York
6. D. Golodnitsky, Yu. Rosenberg, A. Ulus: the role of anion additives in the electrodeposition of nickel-cobalt alloy from sulfamate electrolyte (2002), *Electrochimica Acta* 47
7. L.Lunerotti, Maud version 2.0: Materials Analysis Using Diffraction (2005), available via DIALOG. <http://www.ing.unitn.it/~maud>
8. R.A.Young, The Rietveld method, International Union of Crystallography, Oxford University Press: Oxford, (1993).
9. H.S Nam, T. Yokoshima, T. Nakanishi, T. Osaka, Y. Yamazaki, D.N. Lee: Microstructure of soft magnetic CoNiFe thin films (2001), *Thin Solid Film*.
10. O. Shinoura, A. Kamijima, Y. Narumiya: Soft Magnetic Properties Of Electrodeposited CoNiFe Films (1994), *IEEE Traslation Journal on Magnetism in Japan*.
11. D. Kim, D.Y. Park, B.Y. Yoo, P.T.A. Sumodjo, N.V. Myung: Magnetic properties of nanocrystalline iron group thin film alloys electrodeposited from sulfate and chloride baths (2003), *Electrochimica Acta*

12. S. Xue, M. Li, Y. Wang, X. Xu: Electrochemically synthesized binary alloy FeNi nanorod and nanotube arrays in polycarbonate membranes (2007), Thin solid Film



## CONCLUSIONI

Il metodo sonoelettrochimico a impulsi abbina un processo elettrochimico di deposizione di metalli con corrente pulsata, all'azione di ultrasuoni ad elevata potenza. In tale tecnica una sonda emettitrice di ultrasuoni è nello stesso tempo anche elettrodo lavorante, che viene sottoposto a cicli di impulsi elettrochimici, che rendono possibile la deposizione dei metallici sulla sonda, immediatamente seguiti da impulsi di ultrasuoni che consentono il distacco dei nuclei metallici appena creati.

Esistono molte variabili di processo coinvolte per la produzione di nanoparticelle per questa tecnica che portano alla variazione delle dimensioni e dell'efficienza del processo, quali: temperatura del bagno, densità di corrente, tempo di impulso elettrochimico e intensità degli ultrasuoni

Lo scopo di questa tesi è stato la produzione di nanopolveri di lega ternaria di Ferro-Nichel-Cobalto grazie all'utilizzo della suddetta tecnica di sintesi, e un successivo studio sugli effetti dati dalla variazione di alcuni dei parametri di processo sulla composizione, sulla microstruttura e sulla morfologia di queste polveri.

Prima della produzione delle polveri di lega ternaria ne sono state sintetizzate di lega binaria di composizione FeNi, FeCo e NiCo allo scopo di vedere se era possibile ottenere una loro sintesi senza che fosse necessario l'utilizzo di particolari parametri di processo o fosse necessaria la variazione della soluzione elettrolitica di partenza con l'aggiunta di additivi organici di stabilizzazione per la loro produzione.

Tutte le prove svolte per tali leghe sono state fatte a temperatura controllata di 25°C e con un contenuto paritario degli elementi nelle soluzioni di partenza. L'unico parametro di processo variato durante le sintesi effettuate è stato il tempo di impulso elettrochimico, questo per ottenere una buona resa per ognuna delle tre leghe.

Dalla caratterizzazione di queste si è in grado di affermare che:

- ~ per le polveri di Ferro-Nichel si ha una maggiore presenza di Nichel nelle nanoparticelle rispetto alla composizione della soluzione di partenza, è presente una singola fase cubica a facce centrate ( $\text{FeNi}_3$ ) con parametro reticolare pari a 3,52Å, hanno dimensione dei cristalliti pari a  $6,01 \pm 0,1 \text{ nm}$ , esibiscono una morfologia sferica e possiedono una dimensione che varia da 25nm a 40nm
- ~ per le polveri di Ferro-Cobalto si ha una maggiore deposizione del Ferro rispetto al Cobalto con conseguente maggiore quantità di Ferro nelle nanoparticelle, è presente

una singola fase cubica a corpo centrato (FeCo) con parametro reticolare  $2,86\text{\AA}$ , hanno dimensione dei cristalliti pari a  $11,4\pm 0,6\text{nm}$ , esibiscono una morfologia sferica e possiedono una dimensione pari a circa  $25\text{nm}$

~ per le polveri di Nichel-Cobalto si ha una maggiore presenza di Cobalto nelle nanoparticelle rispetto al Nichel, sono presenti due fasi cubica a facce centrate e esagonale compatta, esibiscono una morfologia tondeggianti e possiedono una dimensione che varia da  $30\text{nm}$  a  $50\text{nm}$ .

Dopo aver visto che non sono sorti problemi nella produzione delle nanoparticelle di lega binaria si è passati alla produzione della lega ternaria partendo da soluzioni con un contenuto di Ferro, Nichel e Cobalto uguale. Le polveri ottenute mostrano una composizione chimica comparabile alla composizione dell'elettrolita di partenza, la presenza di due fasi  $\text{FeNi}_3$ , fase  $\alpha\text{Fe}$  con una dissoluzione di Cobalto, e  $\text{FeCo}$ , fase  $\gamma$  con una dissoluzione di Nichel; e una morfologia che varia a seconda della dimensione: allungata per piccole dimensioni, circa  $5\text{nm}$ , e sferica per dimensioni maggiori che arrivano fino a  $25\text{nm}$ .

La sintesi di tali nanoparticelle ha dato una buona resa così si è passati alla trattazione degli effetti dati dalla variazione dei parametri di processo: prima studiando gli effetti di una variazione di temperatura, poi studiando i cambiamenti portati da una modificazione del tempo di impulso elettrochimico ed infine analizzando le variazioni prodotte da un mutamento della composizione iniziale della soluzione elettrolitica di partenza.

Sono state svolte tre prove a diverse temperature:  $10^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  e  $45^\circ\text{C}$  che mostrano una dipendenza in funzione della temperatura della resa faradica dalla deposizione del Cobalto e mostrano un aumento della presenza della fase  $\text{FeCo}$  con l'aumento della temperatura. L'aumento della temperatura, inoltre, comporta anche un aumento delle dimensioni delle polveri.

Per quanto riguarda il tempo di attività elettrolitico sono state effettuate quattro diverse prove: l'aumento di tale parametro comporta l'aumento del contenuto di Cobalto rispetto agli altri elementi nelle nanoparticelle, l'aumento del rendimento delle sintesi e infine, l'aumento della presenza della fase  $\text{FeCo}$  nelle polveri.

La variazione della composizione dell'elettrolita è stata effettuata con lo scopo di ottenere delle polveri aventi solo una delle due fasi; per questo dopo uno studio sul diagramma di stato della lega ternaria sono state fatte una prova ad alto contenuto di Nichel per ottenere la sola fase  $\text{FeNi}_3$  e una prova con basso contenuto di Nichel per ottenere la sola fase  $\text{FeCo}$ .

Pur non ottenendo nelle nanopolveri le stesse composizioni chimiche delle soluzioni iniziali si è ottenuto comunque la presenza di una sola delle due fasi nelle sintesi fatte. Inoltre, la prova ad alto contenuto di Nichel non ha prodotto delle nanoparticelle bensì ha generato delle polveri di dimensione micrometrica.

La caratterizzazione effettuata durante il lavoro di tesi è stata possibile grazie all'uso di strumentazioni quali: microscopio elettronico a scansione (SEM) e a trasmissione (TEM) per avere immagine della morfologia e un'analisi chimica puntuale delle nano polveri, fluorescenza ai raggi X (XRF) per avere un'analisi chimica media su tutto il prodotto ed infine la diffrazione ai raggi X (XRD) per individuare le fasi presenti ed avere le dimensioni cristallografiche delle nanoparticelle.





## **RINGRAZIAMENTI**

Finalmente eccoci all'ultima pagina di questa tesi che conclude sia letteralmente che metaforicamente il mio percorso di studi, ultima pagina che forse per me è la più complicata da scrivere ma che non può mancare.

Desidero prima di tutti ringraziare i miei genitori che mi hanno supportato e soprattutto "sopportato" in tutti questi anni con i miei alti e bassi, con le mie lamentele e con le mie pretese, spero che questo mio traguardo raggiunto sia una soddisfazione non solo mia ma anche loro.

Ringrazio tutti i miei fratelli: la mia sorellona che più di una volta mi ha dato consigli e mi ha reso questo percorso almeno un po' più semplice, il fratellone al quale più di tutti mi sento simile ed al mio fratellino che sopporta da anni le mie osservazioni.

Non posso non ringraziare Carlo che mi ha fatto scoprire "i materiali" e Marta con i miei bellissimi nipotini Davide e Lorenzo.

Un ringraziamento speciale va alla mia cara nonna che ha sempre creduto in me e che con la sua energia e forza d'animo mi ha contagiato.

Ringrazio tutti i miei zii e cugini, soprattutto Elisa che per qualche anno ha condiviso con me la camera e non solo.

Grazie a Elena e Giulia, amiche da una vita e con cui ho condiviso la maggior parte delle mie esperienze, ve voio ben!

Ringrazio Vale, la vita a Padova e in appartamento non sarebbe stata la stessa senza le nostre passeggiate da e verso piazza delle Erbe, e Michela che tra una chiacchierata e l'altra a lezione mi ha comunque aiutata a passare tutti gli esami e senza la quale probabilmente non sarei qua ora.

Grazie ad Agnese, Fabio, Davide, Andrea e Tommaso miei compagni di studi che hanno reso più sopportabili questi anni.

A Michele e Eddy grazie per avermi tollerato durante i pranzi in mensa e le mie visite al primo piano per far passare il tempo.

Ringrazio infine tutti gli amici vecchi e nuovi che in un modo o nell'altro, sono sicura, mi hanno fatto diventare ciò che sono.

Un doveroso ringraziamento va al mio relatore Prof. Manuele Dabalà, per avermi aiutata e consigliata in questi mesi di lavoro e che mi ha fatto appassionare ai materiali metallici.

Un ringraziamento va anche alla correlatrice Dott. Valentina Zin che pur non essendo più presente in laboratorio è sempre stata disponibile ad aiutarmi durante il lavoro di tesi.

Infine per ultimi ma non ultimi ringrazio tutti i collaboratori del secondo piano del dipartimento per essere sempre stati disponibili nei miei confronti.