



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA E DEI MATERIALI

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**PRODUZIONE DI NANOPARTICELLE DI ALLUMINIO CON
METODO SONOELETTROCHIMICO**

Relatore: Prof. Manuele Dabalà

Laureanda: LUCIA LATTANZI

ANNO ACCADEMICO 2015 – 2016

A Zio Giovanni

Abstract

Le nanoparticelle di alluminio sono interessanti per il loro possibile impiego come combustibile solido nel settore aerospaziale. Il propellente per razzi ALICE ad esempio è infatti composto da nanoparticelle di alluminio ed acqua ghiacciata. Attualmente la produzione di particelle di dimensioni nanometriche impiega metodi chimici molto complessi e costosi. Il lavoro si propone di trovare una procedura di produzione economica, con una buona resa e facilmente riproducibile, eventualmente anche a livello industriale. Si è deciso di procedere con un metodo sonoelettrolitico. La cella è costituita da un elettrodo di lavoro, un contro elettrodo ed un elettrolita. La sonda generatrice di ultrasuoni in titanio grado 5 funge da elettrodo di lavoro, il contro elettrodo è in una lega di alluminio della serie 6000 ed una miscela basso fondente di sali di cloro (NaCl 20%wt, KCl 14%wt, AlCl₃ 66%wt) funge da elettrolita. Il sistema è stato caratterizzato con voltammetrie cicliche, con cronoamperometrie e con prove galvanostatiche, che hanno permesso di individuare i valori ottimali dei parametri. In particolare il valore della corrente deve essere compreso tra i -30 mA ed i -60 mA per poter ottenere particelle ben definite ed in buona quantità. Valori di corrente più negativi invece portano alla formazione di una elevata quantità di nanoparticelle tanto da non poterle distinguere perché costituiscono uno strato unico. I risultati sono sembrati promettenti per cui si prosegue con il metodo sonoelettrolitico, che prevede l'alternarsi di impulsi di corrente e di impulsi di ultrasuoni, di durata inferiore al secondo. Le nanoparticelle sono state recuperate dal bagno di sali fusi con dei filtri nanometrici in cellulosa rigenerata e sono state caratterizzate con il microscopio elettronico.

Indice

INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 – I NANOMATERIALI E LE NANOTECNOLOGIE	3
1.1 I NANOMATERIALI	3
1.1.1 LE NANOSTRUTTURE	4
1.1.2 CLASSIFICAZIONE DEI NANOMATERIALI	5
1.2 LE NANOTECNOLOGIE	10
1.3 LE APPLICAZIONI	13
1.3.1 LE NANOPARTICELLE DI ALLUMINIO	15
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	16
CAPITOLO 2 – IL METODO SONOELETTROCHIMICO AD IMPULSI	19
2.1 L'ELETTRODEPOSIZIONE	19
2.1.1 L'ELETTRODEPOSIZIONE A CORRENTE PULSATA	20
2.2 LA SONOCHIMICA	21
2.3 LA SONOELETTROCHIMICA	22
2.4 LA PRODUZIONE DI NANOPARTICELLE	24
2.4.1 IL METODO SONOELETTROCHIMICO AD IMPULSI	25
2.4.2 I PARAMETRI DI PROCESSO	28
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	31
CAPITOLO 3 – LE TECNICHE ELETTROANALITICHE	33
3.1 INTRODUZIONE	33
3.2 LE CELLE ELETTROCHIMICHE	34
3.2.1 IL DOPPIO STRATO ELETTRICO	37
3.2.2 CORRENTI FARADICHE E CORRENTI NON FARADICHE	38
3.2.3 IL TRASPORTO DI MASSA	39
3.3 LE CORRENTI NELLE CELLE ELETTROCHIMICHE	40
3.4 LE TECNICHE ELETTROANALITICHE IMPIEGATE	42
3.4.1 VOLTAMMETRIA CICLICA	42
3.4.2 CRONOAMPEROMETRIA	45

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	48
CAPITOLO 4 – PROCEDURA SPERIMENTALE	49
4.1 MATERIALI E METODI	49
4.1.1 LA MISCELA ELETTROLITICA	50
4.1.2 LE TECNICHE ELETTROANALITICHE	51
4.1.3 IL METODO SONOELETTROCHIMICO AD IMPULSI	52
4.1.4 IL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE	53
4.1.5 LA SPETTROSCOPIA EDS	54
4.2 RISULTATI E DISCUSSIONE	55
4.2.1 LE VOLTAMMETRIE CICLICHE	55
4.2.2 GLI IMPULSI GALVANOSTATICI	57
4.2.3 LA PRODUZIONE E LA SEPARAZIONE DELLE NANOPARTICELLE	63
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	66
CONCLUSIONI	67

Introduzione

Le nanoparticelle sono state oggetto di numerosi studi negli ultimi anni per le loro peculiari proprietà, infatti un materiale in scala nanometrica presenta caratteristiche diverse rispetto a quando si trova in scala macroscopica. Questa variazione è dovuta a due motivi: da un lato si ha il confinamento quantico dovuto alle dimensioni molto ridotte, dall'altro si ha un elevato rapporto superficie/volume. Di conseguenza la maggior parte degli atomi si trova in superficie e non nella zona più interna, per cui a determinare le proprietà sono quelli superficiali.

Le nanoparticelle di alluminio sono estremamente interessanti per le proprietà che ne permettono l'applicazione in svariati campi. Ad esempio per la loro elevata reattività con l'ossigeno sono utilizzate come combustibile solido nel settore aerospaziale; in alternativa trovano impiego nell'industria della detergenza per le loro proprietà biocide.

Attualmente la produzione di particelle di dimensioni nanometriche impiega metodi chimici molto complessi e costosi. Le nanoparticelle possono essere prodotte con diversi metodi, dei quali alcuni sono dispendiosi sia in termini economici sia in termini di tempo e spesso non permettono rese elevate. Il lavoro si propone di trovare una procedura di produzione economica, con una buona resa e facilmente riproducibile, eventualmente anche a livello industriale. Si è deciso di procedere con il metodo sonoelettrochimico ad impulsi, che combina l'elettrodeposizione pulsata e gli ultrasuoni. Questo metodo è uno tra quelli studiati più recentemente; si tratta di un metodo semplice, economico ed in grado di garantire una buona resa.

La sonoelettrochimica è la disciplina che combina una procedura elettrochimica, in questo caso l'elettrodeposizione pulsata, con gli ultrasuoni per gli effetti benefici che questi ultimi hanno sui processi chimici ed elettrochimici. Gli ultrasuoni nel dettaglio portano a fenomeni di cavitazione, cioè alla formazione di bolle che successivamente implodono. L'implosione genera dei micro getti di liquido che investono la superficie elettrodica ad elevata velocità; questo porta all'ablazione delle nanoparticelle depositate e alla dispersione di queste nella soluzione. Inoltre gli ultrasuoni garantiscono un continuo rimescolamento della soluzione, per cui la diffusione non risulta più lo stadio lento del processo e si passa al controllo elettrochimico.

In particolare il metodo sonoelettrochimico ad impulsi prevede l'alternanza di impulsi di corrente, per l'elettrodeposizione, ad impulsi di ultrasuoni; tali impulsi hanno una durata dell'ordine dei millisecondi. Si ha anche un periodo di inattività necessario a ristabilire le

condizioni iniziali prima del successivo impulso di corrente. Con questa tecnica è documentata in letteratura la formazione di nanoparticelle di materiali metallici e di ossidi.

L'elettrodeposizione dell'alluminio è particolarmente difficile perché questo metallo presenta una elevata reattività con l'acqua e la reazione di ossidazione è molto esotermica. Per questo motivo non è possibile utilizzare soluzioni acquose come elettrolita. Sono stati condotti diversi studi che prevedono l'impiego di liquidi ionici con cloruro di alluminio, come il cloruro di 1-etil-3-metilimidazolio ed il cloruro di trimetil-fenilammonio. Altre ricerche riguardano invece l'utilizzo di miscele di sali che fondono a temperature prossime a temperatura ambiente, come ad esempio il sistema cloruro di alluminio – cloruro di sodio – cloruro di potassio. I sali fusi possono essere maneggiati più facilmente rispetto ai liquidi ionici, che vengono contaminati dall'umidità; inoltre i sali sono più economici dei liquidi ionici. Per queste ragioni in questo lavoro si è scelto di procedere utilizzando come elettrolita il sistema di sali $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$.

Nel primo capitolo si illustrano le peculiarità che caratterizzano i nanomateriali e le nanotecnologie sviluppate per la produzione di questi. Si pone poi l'attenzione sulle nanoparticelle di alluminio, illustrandone le caratteristiche ed elencando le applicazioni in cui possono trovare impiego.

Nel secondo capitolo si descrivono in maniera approfondita la sonoelettrochimica in generale e nello specifico il metodo sonoelettrochimico ad impulsi.

Si procede poi con il terzo capitolo, che riguarda le tecniche elettroanalitiche impiegate durante l'attività di laboratorio su cui si basa questo lavoro di tesi.

Infine il quarto capitolo riporta i materiali ed i metodi utilizzati nella fase sperimentale; viene descritta la procedura che ha portato alla produzione delle nanoparticelle e alla loro caratterizzazione.

Capitolo 1

I nanomateriali e le nanotecnologie

La nanotecnologia è quel ramo della scienza che si occupa di controllare la materia e di progettare e realizzare dispositivi su scala dimensionale inferiore al nanometro ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). I nanomateriali trovano la loro origine nell'unione tra la nanotecnologia e la scienza dei materiali, che viene quindi estesa e riadattata alla scala nanometrica. Lo scopo di questo primo capitolo consiste nel presentare i nanomateriali e le caratteristiche che li rendono particolarmente interessanti. Successivamente si descriveranno le nanotecnologie, cioè i metodi utilizzati per la produzione dei nanomateriali.

1.1 I nanomateriali

Per materiali nanostrutturati, o nanomateriali, si intendono materiali aventi proprietà strutturali e funzionali che dipendono da componenti con almeno una delle tre dimensioni su scala nanometrica. La scala nanometrica rappresenta la zona di confine tra il mondo macroscopico, regolato dalle leggi della fisica classica, e la dimensione atomica, in cui valgono le leggi della meccanica quantistica.

La Commissione Europea ha adottato il 18 Ottobre 2011 la seguente definizione di nanomateriale ⁽¹⁾:

«Un materiale naturale, casuale o prodotto contenente particelle, in uno stato slegato o come aggregato o come agglomerato e dove, per il 50% o più delle particelle nella distribuzione delle grandezze numeriche, una o più dimensioni esterne sono nell'intervallo di grandezza 1 nm – 100 nm.

In casi specifici e dove giustificato da preoccupazioni per l'ambiente, la salute, la sicurezza o la competitività la soglia di distribuzione delle grandezze numeriche del 50% può essere sostituita da una soglia tra l'1 e il 50%.

In base a quanto precede, fullereni, piani di grafene e nanotubi di carbonio a parete singola con una o più dimensioni esterne inferiori a 1 nm sono da considerarsi nanomateriali.»

Dunque nella categoria dei nanomateriali sono compresi le nanoparticelle inorganiche, i fullereni (con strutture *buckyball* e *buckytube*), i film di spessore nanometrico, i materiali nanostrutturati (cioè con grani di dimensioni comprese tra i 10 nm ed i 100 nm). In generale si possono distinguere tre tipi di nanostrutture caratteristiche: il pozzo quantico, il filo quantico ed il punto quantico. Queste strutture riescono a confinare i portatori di carica in una porzione di spazio molto ridotta e ben definita, il che conferisce le proprietà caratteristiche dei materiali nanomateriali.

Il notevole interesse nei confronti dei nanomateriali è motivato dal fatto che le particelle di dimensioni inferiori ai 100 nm esibiscono proprietà e comportamenti nuovi rispetto a quelli che mostrano su scala macroscopica: le proprietà elettriche, le proprietà magnetiche e le proprietà fisiche cambiano al di sotto di una certa dimensione critica ⁽²⁾. Il comportamento chimico e fisico dei nanomateriali è diverso da quello dei materiali ordinari perché con le dimensioni estremamente ridotte entrano in gioco gli effetti del confinamento quantistico, che normalmente sono trascurabili. Inoltre i materiali nanostrutturati presentano un elevato rapporto superficie/volume, il che significa che le proprietà sono determinate dagli atomi che si trovano in superficie; infatti la maggior parte degli atomi che costituiscono il materiale si trova in superficie, per cui le loro proprietà predominano su quelle degli altri atomi e determinano il comportamento del sistema. Tale comportamento è diverso da quello che il materiale presenta solitamente su scala macroscopica, caso in cui a determinare le proprietà del sistema sono gli atomi che si trovano all'interno dell'oggetto.

Infine, si fa notare come le forze di Van der Waals, le forze di tensione superficiale e tutte le altre forze che interessano le interazioni tra gli atomi diventano predominanti in sistemi nanometrici.

Si può affermare dunque che su scala nanometrica le proprietà dipendono non solo dalla composizione e dalla struttura, ma anche dalle dimensioni.

1.1.1 Le nanostrutture

Con il termine nanostruttura si indica un sistema costituito da atomi o molecole che ha le dimensioni dell'ordine del nanometro. Le nanotecnologie rappresentano il campo di applicazione delle nanostrutture. Si differenziano diverse nanostrutture a seconda del numero di dimensioni in cui si ha il confinamento:

- *Quantum well* (pozzo quantico), la cui altezza è nanometrica mentre la profondità e la larghezza sono di dimensioni superiori ($2 - D$, due dimensioni macroscopiche). Ne sono un esempio uno strato di spessore nanometrico o un nanotessuto;
- *Quantum wire* (filo quantico), nanometrico nel diametro ($1 - D$, una sola dimensione su scala macroscopica). I nanotubi di carbonio sono rappresentativi di questo tipo di struttura;
- *Quantum dot* (punto quantico), se il confinamento è in tre dimensioni ($0 - D$, cioè nessuna dimensione macroscopica). Le nanoparticelle presentano una struttura di confinamento quantico $0 - D$.

1.1.2 Classificazione dei nanomateriali

Il termine nanomateriali, come detto, ha un significato ampio ma si possono distinguere delle famiglie principali, che verranno brevemente descritte di seguito.

- **Nanoparticelle inorganiche**

Si tratta di aggregati di atomi o molecole aventi dimensioni nanometriche. Talvolta il termine viene utilizzato per indicare il particolato che costituisce le nanopolveri. Il notevole interesse per le nanoparticelle è dovuto al fatto che, grazie alle loro peculiari proprietà, possono essere impiegate in campi di applicazione molto diversi. Sono state prodotte nanoparticelle metalliche, dielettriche, semiconduttrici ed ibride (struttura *core - shell*)⁽³⁾.

Di fatto si comportano da ponte tra il materiale massivo e l'atomo costituente, e presentano una variazione delle proprietà influenzate dalla dimensione. Il confinamento quantico delle particelle di semiconduttori, il superparamagnetismo dei materiali magnetici e la risonanza plasmonica di superficie di alcuni materiali metallici sono solo esempi di proprietà che dipendono dalla dimensione.

Le nanoparticelle possono presentare anche particolari proprietà ottiche, ad esempio una sospensione di particelle d'oro appare di una colorazione che va dal rosso cupo al nero. La sospensione di nanoparticelle di materiali che su scala nanometrica affondano è possibile perché l'interazione della loro superficie con il solvente supera la differenza di densità.

I campi di applicazione sono svariati, ad esempio vengono utilizzate come catalizzatori in chimica, come punti quantici per lo studio della meccanica quantistica, come rinforzo nei materiali compositi per conferire particolari proprietà alla matrice, come mezzi per la veicolazione di principi attivi in farmacia. Inoltre con opportuni rivestimenti superficiale se ne possono variare le proprietà per renderle adatta a particolari applicazioni.

- **Fullereni**

Sono delle molecole costituite interamente di carbonio e formano una categoria di sostanze allotropi molecolari del carbonio. Assumono forma sferoidale, ellissoide o tubolare, ed in base a questa vengono distinti in *buckyball*, per i primi due casi, e *buckytube*, per l'ultimo caso. Devono il nome all'architetto statunitense Richard Buckminster Fuller, che inventò la cupola geodetica avente una struttura simile alle molecole con struttura *buckyball*.

La struttura è simile a quella della grafite, costituita da esagoni di carbonio che si dispongono a formare un piano. I fullereni presentano però anche anelli pentagonali ed ettagonali che impediscono la disposizione planare.

Il più piccolo fullerene sferoidale ha la struttura, rappresentata in Figura 1.1, di un icosaedro troncato in cui nessuna coppia di pentagoni condivide un bordo, e viene chiamato buckminsterfullerene.

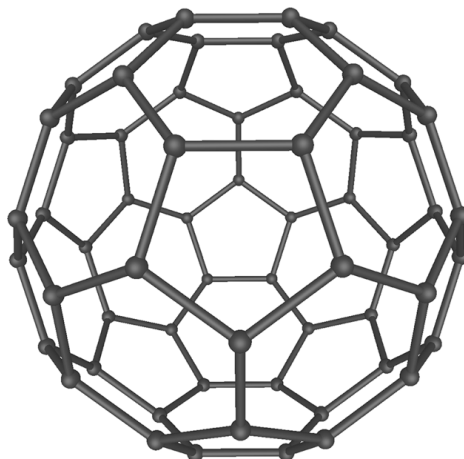


Figura 1.1. *Struttura del buckminsterfullerene.*

Le proprietà chimico-fisiche dei fullereni sono state studiate a partire dal 2000 ed in particolare, per la presenza di legami stabili simili a quelli della grafite, presentano una bassa reattività ed una bassa solubilità nella maggior parte dei solventi. Sono interessanti inoltre per il loro comportamento superconduttore, per la loro resistenza termica e meccanica e per la possibilità di bloccare altri atomi all'interno delle strutture. Quest'ultima caratteristica è dovuta al fatto che non si ha la delocalizzazione degli elettroni degli anelli all'interno della molecola. Infine alcuni fullereni sono particolarmente stabili a temperatura e pressione ambiente, nonostante siano sfavorite rispetto agli altri allotropi del carbonio, come diamante e grafite ⁽⁴⁾.

Molti studi riguardano l'applicazione dei fullereni nel campo medico, ad esempio per potenziare le funzionalità di alcuni antibiotici o per indirizzare specifiche cellule tumorali. Per le nanotecnologie le proprietà più interessanti restano quelle termiche e quelle elettriche.

- **Materiali nanostrutturati**

I materiali nanostrutturati possono essere considerati i nanomateriali 3 – D, nel senso che presentano tutte e tre le dimensioni su scala macroscopica ma sono costituiti da componenti nanometrici. Presentano proprietà meccaniche migliori o nuove rispetto ai materiali tradizionali. In generale, presentano un modulo elastico inferiore del 30%-50% rispetto al materiale macroscopico e valori di durezza e di tenacità estremamente elevati. I materiali nanostrutturati possono essere utilizzati in campo meccanico, come rivestimenti protettivi ed antiusura, ma anche nei campi dell'elettronica, dell'ottica e della sensoristica.

La necessità di studiare le proprietà meccaniche di tali materiali ha portato allo sviluppo di tecniche di indagine più opportune, come la nanoindentazione e la microscopia a forza atomica. I sistemi nanostrutturati possono essere distinti in materiali nanocristallini, multistrati e nanocompositi; di seguito se ne descrivono le caratteristiche principali.

- *Materiali nanocristallini*

La strutturazione di un materiale metallico su scala nanometrica permette di raggiungere una frazione volumetrica dei bordi grano pari al 50% e di avere dei grani di dimensione inferiore ai 5 nm, nei quali la presenza di dislocazioni è minima. I bordi grano, le dimensioni dei grani e le dislocazioni giocano un ruolo fondamentale nel definire le proprietà meccaniche dei materiali metallici microcristallini, come espresso dalla relazione semi-empirica (1.1) di Hall-Petch:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k/d^{1/2} \quad (1.1)$$

dove σ_y è lo sforzo di snervamento, σ_0 è lo sforzo di attrito opposto al moto delle dislocazioni caratteristico del materiale, k è una costante del materiale e d è la dimensione media dei grani.

Una relazione analoga si trova per la durezza, espressa dalla relazione (1.2):

$$H_y = H_0 + k/d^{1/2} \quad (1.2)$$

Per materiali che presentano dimensioni medie del cristallo inferiori al micrometro $d < 1 \mu m$ lo sforzo di snervamento e la durezza continuano ad aumentare al diminuire delle dimensioni dei grani ma l'andamento non è più quello descritto dalla relazione di Hall-Petch. I valori misurati sperimentalmente sono inferiori a quelli previsti dalla relazione (1.1) e dalla relazione (1.2) nel dominio nanometrico, e addirittura per $d \leq 20 - 25 \text{ nm}$ si osserva un plateau oppure una diminuzione⁽⁵⁾. Si ha dunque una dimensione di grano critica tipicamente del valore $d \leq 100 \mu m$, inferiore alla distanza di equilibrio delle dislocazioni, al di sotto della quale cessa di valere la relazione di Hall-Petch; per dimensioni $d \rightarrow 0$ si estrapolano valori compatibili con quelli dei sistemi amorfi⁽²⁾.

Questo comportamento è stato designato da alcuni come relazione di Hall-Petch inversa, ma non c'è accordo sull'esistenza di una relazione di questo tipo; sono stati proposti diversi meccanismi alla base del discostamento dalla relazione empirica, che riguardano gli scorrimenti dei bordi grano, la diffusione ⁽⁶⁾ o la soppressione della sovrapposizione delle dislocazioni ⁽⁷⁾. In ogni caso non è ancora chiaro quale sia la dipendenza delle proprietà meccaniche dalla dimensione del grano su scala nanometrica. In Figura 1.2 è riportato il diagramma sforzo-deformazione per il palladio ⁽⁸⁾ in cui vengono messe a confronto la struttura microcristallina (50 μm) e la struttura nanocristallina (14 nm).

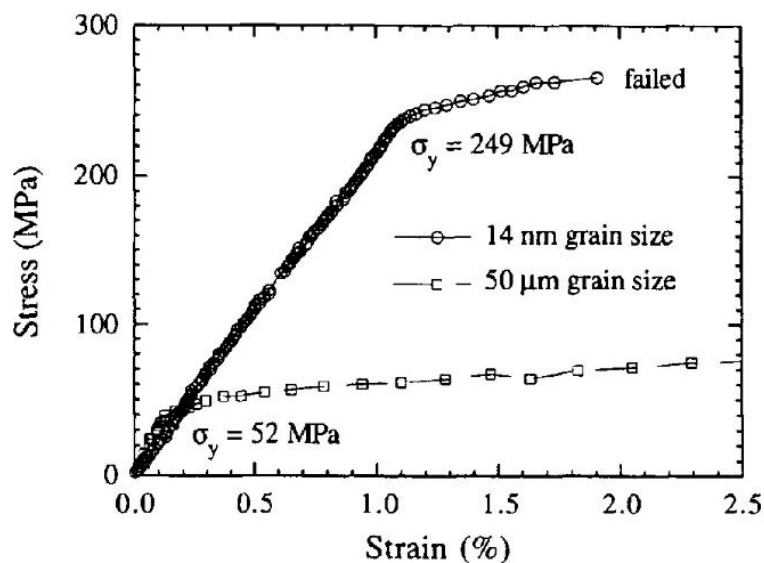


Figura 1.2. Diagramma di sforzo deformazione per palladio microcristallino (50 μm) e nanocristallino (14 nm).

È possibile osservare l'aumento dello sforzo di snervamento dovuto alla diminuzione della dimensione media della grana cristallina.

Per quanto riguarda le proprietà elastiche, si ritiene che quelle dei materiali nanocristallini siano essenzialmente le stesse dei materiali convenzionali e la porosità del materiale rimane il fattore dominante.

· Nanocompositi

Sono materiali compositi la cui fase di rinforzo è costituita da precipitati di dimensione nanometrica. Il vantaggio sta nel notevole miglioramento di proprietà meccaniche quali durezza, tenacità, sforzo a rottura e deformazione di taglio. I rinforzi di dimensione nanometrica possono essere delle cariche sferiche, fibre oppure piattelli. I nanocompositi possono essere a matrice metallica (MMNC, *Metallic Matrix NanoComposite*), a matrice ceramica (CMNC,

Ceramic Matrix) e a matrice polimerica (PMNC, *Polymer Matrix*), proprio come i compositi classici.

Quando le dimensioni del rinforzo sono di ordine nanometrico, l'interazione all'interfaccia diviene molto maggiore grazie all'elevato rapporto superficie/volume e all'eccezionale rapporto d'aspetto (lunghezza/larghezza) della fase rinforzante. L'interfaccia nei nanocompositi è più grande di un ordine di grandezza rispetto a quella che si trova nei compositi classici. Grazie a questa ampia area interfacciale (fino a $700\text{m}^2/\text{cm}^3$) anche una piccola concentrazione di fase dispersa può avere effetti osservabili sulle proprietà macroscopiche del composito, per cui la possibilità di usare basse concentrazioni di rinforzo potrebbe significare una minore difficoltà di produzione rispetto ai compositi tradizionali. Per ottenere l'effetto desiderato è però necessario che il nanorinforzo sia disperso uniformemente, e questo è spesso il limite tecnologico legato alla produzione di questo tipo di compositi ⁽⁹⁾.

È stato dimostrato che il cambiamento voluto di proprietà si osserva solo quando le particelle hanno una misura minore di un certo limite critico, caratteristico di ogni proprietà. Ad esempio è necessario $d < 5\text{ nm}$ per migliorare l'attività catalitica, $d < 20\text{ nm}$ per rendere *soft* un materiale magnetico *hard*, $d < 50\text{ nm}$ per ottenere dei mutamenti dell'indice di rifrazione e $d < 100\text{ nm}$ per ottenere il superparamagnetismo, l'irrobustimento meccanico o per limitare il movimento della dislocazione della matrice ⁽¹⁰⁾.

Inoltre i nanocompositi a matrice polimerica possono risultare molto più leggeri dei compositi tradizionali ed avere una maggiore temperatura di distorsione.

· *Multistrati*

Si tratta di solidi costituiti da strati di materiali aventi struttura cristallina simile ma differenti proprietà elastiche. La capacità di ottenere spessori su scala atomica permette di ottenere ottime proprietà di durezza e di resistenza all'usura. Il ruolo predominante nel determinare le proprietà meccaniche è giocato anche in questo caso dalle interfacce, la cui densità è dell'ordine di $10^6\text{ mm}^2/\text{mm}^3$. Si definisce periodo del multistrato Λ la somma degli spessori dei due strati, ed è il parametro che ne influenza la durezza. L'andamento della durezza segue infatti una legge simile a quella di Hall-Petch, dove Λ svolge il ruolo di d .

Una problematica del multistrato sta nell'originarsi di sforzi interni, che possono essere distinti in tre categorie a seconda della loro natura: si ha uno sforzo intrinseco dovuto alla crescita di un singolo strato su un substrato già esistente; si parla di sforzo termico quando il sistema, costituito da strati aventi diversi fattori di dilatazione termica, è sottoposto ad una variazione di

temperatura; si genera uno sforzo di coerenza quando i singoli strati presentano parametri reticolari molto differenti. Si individua uno spessore critico, al di sopra del quale è possibile rilassare gli sforzi interni e che permette quindi una opportuna progettazione del multistrato.

Una ulteriore peculiarità del multistrato sta nel poter ottenere la stabilizzazione di strutture metastabili al di sotto di un valore critico di spessore. In questa circostanza l'energia libera di interfaccia domina il processo di crescita e permette lo svilupparsi di una struttura metastabile: ad esempio il rame presenta nella sua forma stabile una struttura cubica a facce centrate (CFC), mentre in un multistrato Cu/Nb di periodo $\Lambda = 2.4 \text{ nm}$ la struttura cubica a corpo centrato (CCC) del niobio induce la crescita del rame con struttura CCC.

1.2 Le nanotecnologie

Con il termine “nanotecnologia” si indica genericamente la manipolazione della materia a livello atomico o molecolare, ed è un ramo della scienza applicata che coinvolge diversi indirizzi di ricerca. Per questa caratteristica multidisciplinare spesso si parla al plurale di nanotecnologie, e Richard Feynman ne è considerato il padre per il discorso “*There’s plenty of room at the bottom*” che tenne il 29 dicembre 1959 al *California Institute of Technology*, in occasione dell’incontro annuale dell’*American Physical Society*. In questa occasione Feynman per primo pensò al possibile sviluppo delle nanotecnologie e alle loro potenzialità, affermando “i principi della fisica, per quanto posso giudicare, non si oppongono alla possibilità di manipolare gli oggetti atomo per atomo”⁽¹¹⁾. Secondo il fisico non c'erano stati né abbastanza interesse né abbastanza impegno nell'iniziare la ricerca in questo campo, e secondo lui “nel 2800, quando guarderanno a questo periodo, si chiederanno come mai si è dovuto aspettare fino al 1960 perché qualcuno intraprendesse questa direzione”. Il discorso di Feynman fu in qualche modo profetico e negli anni successivi si svilupparono tecnologie che effettivamente rendono possibile la manipolazione atomica, come ad esempio le tecniche di microscopia a scansione di sonda (SPM, *Scanning Probe Microscopy*).

Nei processi di produzione dei nanomateriali si distinguono due tipi di approccio, uno detto *top-down* ed uno chiamato *bottom-up*. Queste due categorie racchiudono svariate tecniche di produzione dei nanomateriali, che possono essere chimiche, in fase vapore, in fase gas o allo stato solido. I principali obiettivi che accomunano i diversi metodi di produzione sono il controllo delle dimensioni e la loro distribuzione, la forma del materiale prodotto, l'omogeneità della composizione chimica e lo stato di agglomerazione.

La Figura 1.3 rappresenta una schematizzazione grafica del funzionamento dei due approcci principali che caratterizzano le strategie di fabbricazione dei nanomateriali.

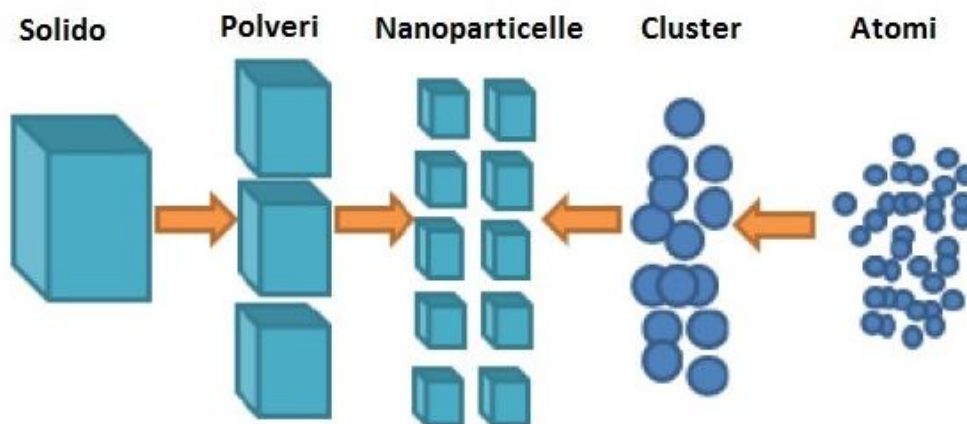


Figura 1.3. Strategie di fabbricazione di nanomateriali:
approccio top-down (a sinistra) e approccio bottom-up (a destra).

L'approccio *top-down* è di tipo fisico, nel senso che prevede di raggiungere le dimensioni nanometriche a partire da un solido di dimensioni maggiori, che viene suddiviso in particelle più piccole⁽¹²⁾. I principali metodi che appartengono a questa categoria sono estensioni della litografia e della macinazione.

La macinazione porta alla produzione di nanoparticelle aventi una distribuzione dimensionale relativamente ampia ed una morfologia molto variabile. Inoltre si possono originare difetti per la natura del metodo e il mezzo utilizzato può contaminare le nanoparticelle prodotte.

La litografia ottica, in particolare, è un campo ben consolidato che ha permesso di arrivare alla soglia della nanoscala diminuendo di volta in volta la lunghezza d'onda utilizzata, per arrivare al campo dell'ultravioletto profondo ($\lambda = 200 - 120 \text{ nm}$). Per poter arrivare a dimensioni ancora inferiori si stanno sviluppando sorgenti per l'estremo UV ($\lambda = 120 - 10 \text{ nm}$) e per i raggi X. Si possono distinguere tecniche litografiche a scansione, con le quali il disegno viene tracciato scansionando le superfici, e tecniche litografiche soft, che usano uno stampo come maschera litografica per trasferire il disegno ed ottenere le strutture desiderate. Queste tecniche sono vantaggiose perché permettono di lavorare superfici ampie a basso costo.

L'approccio *bottom-up* è invece di tipo chimico⁽¹³⁾ e consiste nell'ottenere il nanomateriale a partire dagli atomi e dalle molecole, che vengono assemblati in *cluster* fino ad arrivare al prodotto desiderato. La filosofia di questo approccio si basa sulla possibilità di controllare le proprietà dei singoli aggregati sfruttando le forze chimiche e fisiche attive su nanoscala.

I vari metodi di sintesi si basano sull'aspetto dell'equilibrio termodinamico o sull'aspetto cinetico per ottenere il prodotto desiderato.

Nel caso termodinamico, la sintesi prevede la nucleazione omogenea di una specie chimica in un intervallo di tempo molto breve in modo da generare nel sistema una brusca sovrasaturazione; successivamente si impone un accrescimento controllato dalla diffusione, introducendo nel sistema dei polimeri stabilizzanti o tenendo bassa la concentrazione delle specie in soluzione. Nel caso cinetico, l'accrescimento avviene attraverso un controllo spaziale, cioè l'accrescimento delle nanoparticelle cessa quando la specie presente nel sistema si esaurisce oppure quando viene occupato tutto lo spazio a disposizione. Sono stati sviluppati vari sistemi che permettono il confinamento spaziale, come le gocce di liquido in fase vapore e le gocce di liquido in fase liquida.

Le principali tecnologie che si basano sull'approccio *bottom-up* sono l'elettrodeposizione, i processi Sol-Gel, la condensazione da gas e la deposizione da vapore, sia fisica sia chimica.

I processi Sol-Gel sono tecniche chimiche che avvengono in soluzione e che in genere coinvolgono la transizione di un sistema da un liquido "sol", cioè una dispersione colloidale in un liquido, in una fase solida "gel". Questi processi sono condotti a basse temperature e garantiscono omogeneità a livello molecolare.

La condensazione da gas si ha in vuoto ed il materiale viene evaporato termicamente. Gli atomi e le molecole evaporati si uniscono a formare particelle di dimensione diverse su un substrato freddo e poi vengono recuperate.

Le tecniche di deposizione fisica da fase vapore PVD (*Physical Vapor Deposition*) sono caratterizzate dalla vaporizzazione del materiale di partenza, mediante riscaldamento, laser o altri metodi, in vuoto più o meno spinto. Il materiale vaporizzato sotto forma di atomi, molecole o *cluster* atomici si deposita su un substrato per formare il film, cristallino o poroso. Le tecniche di deposizione chimica da fase vapore CVD (*Chemical Vapor Deposition*) prevedono l'uso di un precursore chimico che viene dissociato termicamente per dare luogo alla formazione del film.

Tra le tecnologie di produzione di nanomateriali fin qui presentate, alcune permettono di ottenere diverse strutture nanometriche mentre altre sono adatte alla formazione di un solo tipo di struttura; ad esempio le deposizioni da fase vapore si prestano alla formazione di film sottili, quindi strutture 2 – D aventi una sola dimensione su scala nanometrica, mentre i processi Sol-Gel permettono di produrre sia nanoparticelle sia strati nanometrici.

In Tabella 1.1 sono riportate le diverse strutture di dimensioni nanometriche, presentate al Paragrafo 1.1.1, ed i metodi sia *bottom-up* sia *top-down* che ne permettono la produzione.

Tabella 1.1. *Elenco delle tecniche utilizzate per ottenere particolari nanostrutture.*

Tipo di struttura	Tecniche di produzione
0 – D	<ul style="list-style-type: none"> · Condensazione in gas inerte · Macinazione · Processi Sol-Gel · Elettrodeposizione · Decomposizione termica e con ultrasuoni · Ablazione laser (PLD) · Processi di aerosol
1 – D	<ul style="list-style-type: none"> · Crescita direzionale · Sintesi con templati · Elettrofilatura · Litografia
2 – D	<ul style="list-style-type: none"> · Processi Sol-Gel · <i>Physical Vapor Deposition</i> (PVD) <ul style="list-style-type: none"> · Ablazione laser (PLD) · Epitassia da fascio molecolare (MBE) · Sputtering · <i>Chemical Vapor Deposition</i> (CVD) <ul style="list-style-type: none"> · Deposizione di strato atomico (ALD) · Monostrati autoassemblati

Si nota che alcuni metodi permettono di ottenere diverse strutture mentre altri sono adatti alla produzione di un solo tipo di nanostruttura; ad esempio i processi Sol-Gel sono applicabili sia per ottenere strutture 2 – D sia per strutture 0 – D, mentre la crescita direzionale è adatta alla produzione delle strutture 1 – D.

1.3 Le applicazioni

I campi di applicazione dei nanomateriali sono svariati grazie alle numerose proprietà che possono essere controllate e modificate con le nanotecnologie. Molte delle applicazioni proposte sono già reperibili sul mercato mentre altre sono ancora allo studio nei laboratori di ricerca. Si riportano in questo paragrafo alcuni esempi significativi di campi di applicazione, che vanno dall'elettronica alle comunicazioni ottiche, dai sistemi biologici alla produzione di nuovi materiali.

Nella medicina viene sfruttata la possibilità di poter aggiungere delle funzionalità ai nanomateriali che ne permettono l'interazione con le molecole e le strutture biologiche. Questa integrazione ha permesso lo sviluppo di sistemi diagnostici e di veicoli di somministrazione farmacologica per poter localizzare la terapia e ridurre il consumo del farmaco sia per gli effetti collaterali sia per controllare i costi. Altri sviluppi riguardano gli agenti di contrasto, gli strumenti analitici e la ingegneria tissutale, che si occupa della riparazione e della riproduzione dei tessuti cellulari. Inoltre il riconoscimento molecolare viene sfruttato per l'etichettatura molecolare, per lo sviluppo di terapie geniche e per la diagnosi precoce delle malattie.

Per quanto riguarda il campo della chimica, le tecniche di filtrazione e la catalisi sono le principali applicazioni che si basano sui nanomateriali. In particolare la catalisi trae vantaggio dall'elevato rapporto superficie/volume che caratterizza le nanoparticelle, mentre la filtrazione si basa su membrane selettive nanoporose per la purificazione dell'aria ed il trattamento di acque sporche. Inoltre i processi catalitici hanno un ruolo sempre più determinante nei sistemi per la riduzione di emissione di inquinante. I materiali nanostrutturati vengono ampiamente studiati anche per la sensoristica di gas, sia per la rilevazione di gas tossici sia come sistema di riconoscimento.

Nell'industria metalmeccanica le nanotecnologie permettono di costruire materiali più leggeri e più forti, fondamentali per i campi dell'*aerospace* e dell'*automotive*, oltre a permettere la rimozione di ogni impurità dai metalli prodotti nelle raffinerie.

Per quanto riguarda l'informazione e le comunicazioni, lo sviluppo del computer quantico, di schermi a basso consumo di energia e di nuovi dispositivi optoelettronici è possibile grazie alle peculiari proprietà elettriche dei nanomateriali. I materiali magnetici nanostrutturati trovano impiego nella diagnostica per immagini a risonanza magnetica e negli *hard disk* per la memorizzazione di dati.

Le nanotecnologie sono già ampiamente in uso anche nei beni di consumo, perché conferiscono ai prodotti particolari proprietà, che vanno dall'auto pulitura (*easy-to-clean*) e dall'antigraffio (*scratch-resistant*) di superfici ceramiche e vetrose, alla resistenza alle pieghe (*wrinkle-resistant*) e alle macchie (*stain-repellent*) dei tessuti. Ad esempio sono reperibili in commercio rivestimenti polimerici nanometrici anti-riflesso e resistenti alla graffiatura per le lenti degli occhiali. Nella cosmesi le nanoparticelle di ossido di titanio trovano ampio impiego per la protezione dai raggi UV.

1.3.1 Le nanoparticelle di alluminio

La polvere nanometrica di alluminio è interessante per la possibilità di applicazione nel campo dei propellenti solidi. L'elevata affinità dell'alluminio per l'ossigeno infatti ne causa la combustione, con un notevole rilascio di energia, in sostanze normalmente considerate inerti, come l'acqua e l'anidride carbonica. L'impatto ambientale è basso in quanto non vengono rilasciate sostanze pericolose come succede utilizzando perclorati, che portano alla formazione di acido cloridrico, o sostanze a base di piombo, che presentano elevata tossicità ⁽¹⁴⁾. La combustione è ostacolata però dalla formazione dello strato di allumina in superficie.

Nel 2009 è stato proposto lo sviluppo del propellente ALICE (*Aluminium - Ice*) ⁽¹⁵⁾ costituito da una miscela ghiacciata di acqua e nanoparticelle di alluminio. Le nanoparticelle presentano uno strato molto sottile di ossido di alluminio, che può essere facilmente rimosso per innescare e mantenere la combustione. Tale propellente risulta una valida alternativa ai propellenti classici perché è più facile da conservare durante gli spostamenti nello spazio e può essere prodotto *in situ* sfruttando le risorse disponibili nell'universo ⁽¹⁶⁾.

Il vantaggio rispetto ai propellenti utilizzati può essere anche economico se si riesce ad ottimizzare un metodo di produzione che garantisca una elevata resa e sia facilmente applicabile a livello industriale. Attualmente infatti le nanoparticelle di alluminio, riportate in Figura 1.4, sono prodotte con metodi di riduzione chimica; tali metodi spesso sono difficili da portare avanti, coinvolgono reagenti costosi e sono dispendiosi anche da un punto di vista di tempo.

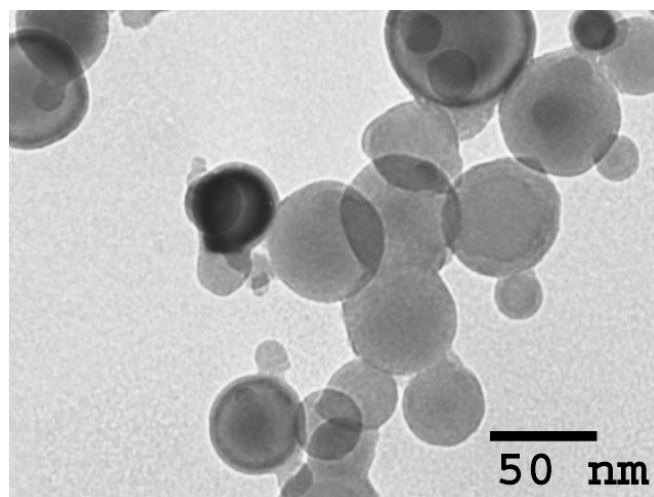


Figura 1.4. Immagine TEM di nanoparticelle di alluminio prodotte dalla Novacentrix.

Lo scopo del presente lavoro di tesi è dunque indagare un metodo applicabile su grande scala per la produzione di polvere di alluminio nanometrica. Si è scelto di indagare il metodo sonoelettrochimico ad impulsi.

Bibliografia

1. http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm (28 Giugno 2016)
2. Smith William F., J. Hashemi (2012). *Scienza e tecnologia dei materiali* (4th Ed.). McGraw Education (Italy) srl, Milano (Italia), p.500-519
3. Mancier V., C. Rouse-Bertrand, J. Dille, J. Michel, P. Fricoteaux (2010). Sono and electrochemical synthesis and characterization of copper core – silver shell nanoparticles. *Ultrasonic Sonochemistry*, **17**, pp.690-696.
4. Barnard A. S., S. P. Russo, I. K. Snook (2003). Size dependent phase stability of carbon nanoparticles: nanodiamonds versus fullerenes. *J. Chem. Phys.*, **118**, pp.5094-5098.
5. Conrad H., J. Narayan (2000). On the grain size softening in nanocrystalline materials. *Scripta Mater*, **42**, pp.1025–30.
6. Carlton C., P. J. Ferreira (2007). What is Behind the Inverse Hall-Petch Behaviour in Nanocrystalline Materials? *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **976**, Materials Research Society.
7. Schiotz J., F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen (1998). Softening of nanocrystalline metals at very small grains. *Nature*, **391**, p.561.
8. Siegel R. W., G. E. Fougere (1995). Mechanical properties of nanophase metals. *Nanostructured Materials*, **6**, pp.205-216.
9. Camargo P. H. C., K. G. Satyanarayana, F. Wypych (2009). Nanocomposite: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities. *Materials Research*, **12**, pp.1-39.
10. Feynman R. P. (1959). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, Caltech.
11. Kamigaito O. (1991). What can be improved by nanometer composites? *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **38**, pp.315-21 in Kelly A. (1994). Concise encyclopaedia of composites materials. Elsevier Science Ltd.
12. Edelstein A. S., R.C. Cammarata (1996). In: “Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications”, IOP publishing Ltd., Bristol and Philadelphia.
13. Drexler K. E., C. Peterson, G. Pergamit (1991). In: “Unbounding the future: the nanotechnology revolution”, William Morrow, New York.
14. <http://www.novacentrix.com/products/nanopowders/nanoaluminum> (1 Agosto 2016)

15. Risha G. A., T. L. Jr. Connell, R. A. Yetter et al. (2009). Aluminum-Ice (ALICE) propellants for hydrogen generation and propulsion. 45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2-5 August 2009, Denver (CO).
16. Guery J. F., I. Chang, T. Shimada, M. Glick, D. Boury et al. (2010). Solid propulsion for space applications: an updated roadmap. *Acta Astronautica*, **66**, pp.201-219.

Capitolo 2

Il metodo sonoelettrochimico ad impulsi

Nel presente capitolo viene descritto il metodo sonoelettrochimico ad impulsi, utilizzato per la produzione delle nanoparticelle di alluminio durante il lavoro di tesi. Per la completa comprensione della tecnica utilizzata è necessario presentare le discipline su cui si basa, l'elettrodeposizione e la sonoelettrochimica. Si prosegue poi con la trattazione dei principi che stanno alla base del metodo presentato ed i parametri di processo che lo caratterizzano.

2.1 L'elettrodeposizione

L'elettrodeposizione di metalli o di leghe metalliche è un processo che avviene in seguito al passaggio di corrente in una cella elettrolitica, in cui l'elettrolita è una soluzione acquosa dei sali metallici. Questo fenomeno fu scoperto da Faraday nel 1834 e fu studiato da Fischer nel 1954 a livello molecolare.

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 in soluzione si riducono sulla superficie del catodo secondo la reazione elettrochimica (2.1):



e si ha la deposizione del metallo allo stato elementare cristallino. La reazione (2.1) è in competizione con la scarica degli ioni idrogeno H^{+} , che porta allo sviluppo di idrogeno gassoso.



La reazione (2.2a) rappresenta la riduzione dell'idrogeno in ambiente acido mentre la reazione (2.2b) rappresenta la stessa reazione in ambiente basico. La struttura cristallina del deposito così ottenuto dipende da diversi parametri operativi, come la composizione dell'elettrolita, la temperatura, la densità di corrente e l'agitazione della soluzione.

La fase che condiziona tutto il processo è il trasferimento di carica agli ioni solvatati, che ha luogo nell'elevato campo elettrico (dell'ordine di 10^7 V/cm) esistente all'interfaccia elettrodo-soluzione ed in presenza di ioni o molecole adsorbiti sulla superficie dell'elettrodo. La

sovratensione è il parametro che correla le condizioni di elettrodeposizione alla morfologia del materiale depositato, ed è dato dalla somma di vari termini: la sovratensione dovuta al trasferimento di carica, la componente dovuta alla diffusione, la sovratensione di attivazione della reazione chimica ed infine il termine legato alla cristallizzazione. La sovratensione totale è determinabile sperimentalmente mentre la sovratensione dovuta alla cristallizzazione è difficilmente misurabile.

La sovratensione di cristallizzazione influenza la dimensione minima critica, che deve essere raggiunta dai nuclei perché si possa sviluppare poi il nuovo solido, secondo la relazione (2.3).

$$d_c \propto 1/\eta^n \quad (2.3)$$

Nell'equazione d_c è il diametro critico e l'esponente n dipende dal tipo di crescita: $n = 2$ per la crescita bidimensionale mentre $n = 3$ per la crescita tridimensionale. Similmente la nucleazione e la velocità di nucleazione sono correlate alla sovratensione da relazioni esponenziali del tipo (2.4):

$$\exp\left(-\frac{A}{\eta^n kT}\right) \quad (2.4)$$

dove A è una costante, k è la costante di Boltzmann, T è la temperatura assoluta ed n ha lo stesso significato che ha nella relazione 2.3. In conclusione all'aumentare della sovratensione diminuisce la dimensione media delle polveri e aumenta la velocità di nucleazione.

2.1.1 L'elettrodeposizione a corrente pulsata

Questo tipo di tecnica si basa sugli stessi principi dell'elettrodeposizione classica e viene effettuata variando nel tempo la corrente fornita alla cella elettrolitica.

La variazione più semplice consiste in una serie di impulsi di uguale ampiezza, durata e polarità. In Figura 2.1 è possibile vedere che ogni impulso è caratterizzato da un periodo di attività t_{ON} , durante il quale si ha il valore massimo in modulo di corrente, ed un periodo di inattività t_{OFF} , caratterizzato dal valore minimo in modulo di corrente.

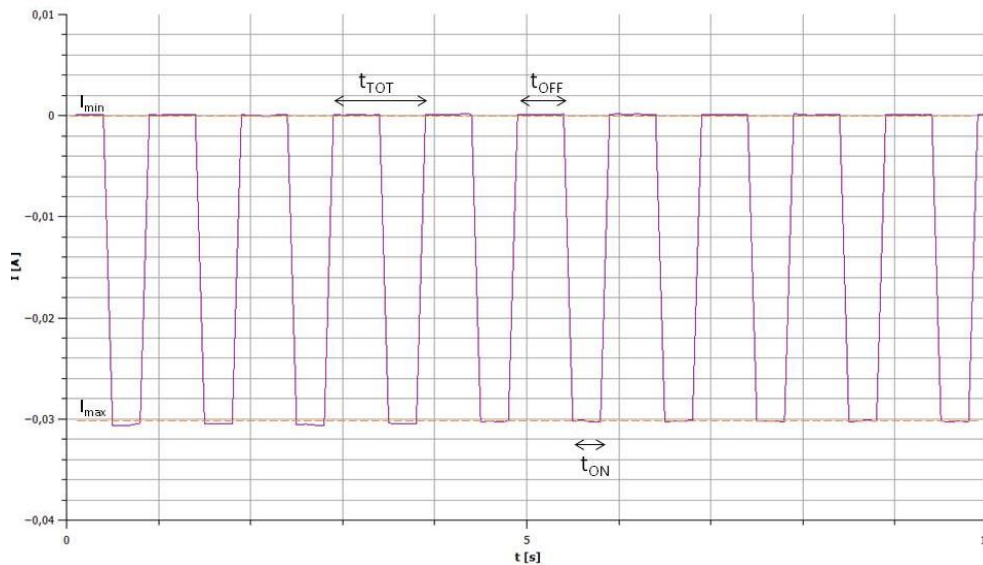


Figura 2.1. Rappresentazione grafica dell'elettrodeposizione pulsata.

La durata totale degli impulsi, $t_{TOT} = t_{ON} + t_{OFF}$, è dell'ordine dei millisecondi. La variazione della forma e della durata dell'impulso influenza i processi di nucleazione e di accrescimento, e quindi permette di controllare la microstruttura del deposito.

2.2 La Sonochimica

La sonochimica è quel ramo della chimica interessato agli effetti che le onde ultrasonore, cioè onde acustiche aventi una frequenza superiore ai 20 kHz, provocano sui sistemi chimici. L'influenza delle onde sonore sul liquido da queste attraversato è stata studiata per la prima volta nel 1927, ma il vero sviluppo di questa disciplina si è avuto nel 1980 con l'avvento dei generatori di ultrasuoni.

Gli effetti chimici degli ultrasuoni non sono dovuti ad una diretta interazione tra le molecole della soluzione e le onde ultrasonore, perché queste propagano con una lunghezza d'onda molto superiore a quelle che caratterizzano i legami chimici tra gli atomi che costituiscono le molecole ⁽¹⁾. Per questa ragione non possono influire sull'energia interna delle molecole modificando l'energia vibrazionale dei legami chimici ⁽²⁾.

Gli effetti chimici che interessano la sonochimica trovano origine nel fenomeno fisico della cavitazione acustica: la formazione, la crescita ed il collasso di bolle in un liquido ⁽³⁾. L'iniziale crescita della bolla si ha per la diffusione del vapore dal soluto all'interno della bolla stessa; la fase finale di implosione si verifica quando viene raggiunto il volume critico. La teoria dell'*hot spot* (letteralmente, punto caldo) afferma che il collasso della bolla è così rapido da poter essere considerato un processo adiabatico e porta alla formazione di una grande quantità di energia

all'interno della bolla stessa. Le elevate temperature (5000 K) e pressioni (1000 atm) che si sviluppano con l'implosione causano l'eccitazione chimica di qualsiasi forma di materia si trovi all'interno della bolla o nelle sue immediate vicinanze.

La vita di un punto caldo dura meno di 10^{-7} s, per cui la velocità di raffreddamento nei suoi dintorni è di 10^{10} K/s ⁽⁴⁾.

Oltre agli effetti chimici, gli ultrasuoni generano anche effetti meccanici: l'implosione della bolla causa la propagazione di onde d'urto nella fase liquida, che si trova ad assorbire delle forze di taglio di elevata intensità. Questo fenomeno instaura un gradiente di energia ed un riassetto del liquido, chiamato flusso acustico. Il flusso acustico viaggia a 20-40 cm/s e garantisce un rimescolamento della soluzione molto efficace.

Inoltre quando la cavitazione avviene in prossimità di una superficie solida il collasso non è più simmetrico, per cui si originano dei getti di fluido ad alta velocità che vanno a colpire la superficie. Questa è la ragione dell'effetto pulente dei bagni ad ultrasuoni utilizzati nei laboratori.

2.3 La Sonolettrochimica

La sonolettrochimica è la disciplina che si occupa di studiare come combinare gli ultrasuoni con l'utilizzo di una cella elettrochimica per migliorarne le applicazioni in diversi campi. È una branca della sonochimica, il cui interesse è comprendere come l'interazione delle onde ultrasonore con la soluzione porti ad un aumento dell'attività chimica. La correlazione tra l'elettrochimica e l'acustica porta dei vantaggi ad entrambe le discipline, sia fornendo importanti informazioni riguardo la dinamica delle bolle sia ampliando le possibilità di applicazione dell'elettrochimica.

L'interesse per la sonolettrochimica è dovuto al fatto che la propagazione delle onde ultrasoniche, una volta raggiunta la soglia di cavitazione, porta sia ad effetti meccanici sia ad effetti chimici. Questi effetti influenzano qualsiasi processo eterogeneo, come ad esempio il trasferimento elettronico alla superficie dell'elettrodo ⁽⁵⁾.

Per sviluppare le ricerche riguardo la sonolettrochimica si sono utilizzate differenti modalità sperimentali: la cella elettrochimica è immersa nel bagno di ultrasuoni; la cella e la sonda del sonificatore sono accoppiate attraverso camere piene di liquido; gli elettrodi e la sonda generatrice di ultrasuoni vengono contemporaneamente immerse nella soluzione della cella elettrochimica; il sonificatore funge allo stesso tempo sia da sorgente di ultrasuoni sia da elettrodo.

In letteratura si trova un gran numero di articoli riguardanti diversi aspetti concernenti l'accoppiamento degli ultrasuoni con il campo elettrico, in aggiunta ai primi studi condotti su tipici processi elettrochimici modificati con la sonicazione. I fenomeni meccanici che si verificano sull'elettrodo in seguito alla propagazione delle onde ultrasoniche sono stati approfonditi, come ad esempio la cavitazione e le onde d'urto ⁽⁶⁾, l'effetto di pulitura dell'elettrodo ⁽⁷⁾, il flusso acustico ⁽⁸⁾ e gli aspetti collegati al trasporto di massa da e verso l'elettrodo ⁽⁹⁾. Inoltre le fluttuazioni termiche e la cavitazione sono alla base di effetti chimici, come ad esempio l'aumento sonochimico di elettrochemiluminescenza, che sono stati analizzati in diverse situazioni ed in diversi sistemi. Anche il ruolo del mezzo nella propagazione degli ultrasuoni è stato investigato in diversi processi sonoelettrochimici, come pure l'influenza dell'alta frequenza ⁽¹⁰⁾.

L'importanza della sonoelettrochimica è collegata alla grande varietà di processi cui può essere applicata. I principali studi sono stati condotti sulla sonoelettroanalisi, sulla sonoelettrosintesi, riguardo l'ottenimento di rivestimenti, sulla preparazione di nanomateriali e circa le applicazioni ambientali.

Il campo della sonoelettroanalitica è uno dei più attivi nell'elettrochimica. Il gruppo di Compton ha sviluppato diversi approcci nel combinare gli ultrasuoni alle tecniche elettroanalitiche. Tali approcci sono basati su degli specifici effetti del flusso termico e della cavitazione, quali la riduzione del tempo di campionamento, l'aumento della sensibilità e la depassivazione degli elettrodi. Diversi metalli ⁽¹¹⁾ e qualche composto organico ⁽¹²⁾ sono stati analizzati dal gruppo di Matisik e dal gruppo di Compton.

La sintesi organica con la sonoelettrochimica è stata studiata non solo in mezzi acquosi ma anche in solventi aprotici ed elettrodi liquidi. Compton et al. hanno presentato un panorama dei lavori di sonoelettrochimica portati avanti da diversi gruppi di ricerca tra il 1985 ed il 1999 ⁽¹²⁾. Anche la sintesi inorganica è stata in parte sviluppata.

La combinazione della sonicazione con la galvanostegia è stata uno dei primi argomenti affrontati e negli anni si è continuato a sviluppare sia rivestimenti sia deposizioni superficiali. Si possono ottenere tipiche deposizioni metalliche, ad esempio di argento e di tungsteno. In aggiunta sono stati sviluppati con la sonoelettrochimica anche trattamenti superficiali come l'anodizzazione, l'*etching* (attacco chimico superficiale) e la sonoelettropolimerizzazione.

Per quanto riguarda il campo delle applicazioni ambientali, questo è il più recente ad essere stato sviluppato e ed è oggetto di diversi studi perché propone trattamenti energeticamente efficienti. Gli aspetti positivi di tali trattamenti sonoelettrochimici stanno: nel poter affrontare

la distruzione di elementi molto inquinanti nell'effluente senza dover ricorrere a temperatura e pressione; nel poter recuperare inquinanti aventi un certo valore commerciale, come i metalli ⁽¹⁴⁾; nell'essere adatti a situazioni in cui i metodi classici risultano inefficaci; nel poter essere progettati per la rimozione di un singolo inquinante. Inoltre si tratta di tecniche ecosostenibili e non inquinanti, che utilizzano l'elettricità come reagente e che sono sicure per chi le applica.

La produzione di nanomateriali rappresenta attualmente lo studio più sviluppato nell'ambito delle tecniche sonoelettrochimiche. La prima applicazione di questo tipo si è avuta nel 1995 da parte del gruppo di Reisse ⁽¹⁵⁾ con la produzione di polvere di zinco e successivamente sono state ottenute, da parte di diversi gruppi di ricerca, nanoparticelle di magnesio, tungsteno, rame, palladio, argento, oro, leghe oro-argento, leghe cobalto-ferro ⁽¹⁶⁾ e leghe rame-nichel ⁽¹⁷⁾. Sempre con questa tecnica sono stati prodotti anche nanotubi di TiO₂ e di CdSe come pure nanofili di argento.

Le ricerche fin qui menzionate sono state condotte in laboratorio con sistemi preparati dal gruppo di ricerca, infatti la sonoelettrochimica soffre gli svantaggi legati alla riproducibilità e alla possibilità di ingrandimento del sistema. Questi aspetti ne rallentano lo sviluppo in quanto non sono disponibili reattori pensati e costruiti appositamente per applicazioni sonoelettrochimiche.

2.4 La produzione di nanoparticelle

Le nanoparticelle sono state largamente studiate negli ultimi due decenni per la vasta quantità di campi in cui trovano applicazione. Tra questi basti citare alcuni settori della medicina, come la terapia contro il cancro o la risonanza magnetica, il mondo dei sensori e la catalisi. Le nanoparticelle sono caratterizzate da un elevato valore del rapporto tra superficie e volume, e permettono di aumentare le caratteristiche dei materiali che dipendono dalla superficie.

Nonostante siano disponibili diversi metodi per la produzione delle nanoparticelle, come ad esempio la deposizione chimica da fase vapore (CVD, *Chemical Vapour Deposition*), la deposizione fisica da fase vapore (PVD, *Physical Vapour Deposition*), la riduzione in emulsione e la sintesi con metodo sol-gel, questi risultano piuttosto onerosi e difficilmente applicabili a livello industriale. Recentemente sono stati sviluppati metodi più semplici e più economici che si basano sulla elettrodeposizione pulsata e sulla sonoelettrochimica.

2.4.1 Il metodo sonoelettrochimico ad impulsi

La tecnica sonoelettrochimica pulsata combina l'elettrodeposizione pulsata con la propagazione di onde ultrasoniche ad alta intensità. Solitamente la sonda emettitrice di ultrasuoni funge anche da elettrodo, e si parla di sonotrodo (o sonoelettrodo). Questo viene sottoposto alternativamente ad impulsi di corrente galvanica e ad impulsi di ultrasuoni.

È noto che gli ultrasuoni portano ad una diminuzione dello strato di diffusione perché favoriscono il trasporto di materia, garantendo l'arrivo continuo di nuovo materiale alla superficie dell'elettrodo; pertanto si riscontra un aumento della corrente limite, dovuto sia alla cavitazione sia al flusso acustico. La prima causa delle onde d'urto che distaccano i nuclei metallici dalla superficie dell'elettrodo, mentre il secondo allontana le particelle dal catodo.

Questa tecnica può essere applicata utilizzando come elettrolita una soluzione acquosa, dei solventi organici e alle miscele di sali fusi. Di conseguenza ogni composto prodotto elettrochimicamente in letteratura può essere ottenuto sottoforma di polvere nanometrica, applicando gli stessi parametri al metodo sonoelettrochimico pulsato. Si sottolinea inoltre che per l'elettrodeposizione sono necessari reagenti più economici di quelli richiesti per altri metodi come la deposizione da fase vapore, per la quale si ricorre a composti molto costosi.

In Figura 2.2 è rappresentato schematicamente un esempio di sistema sonoelettrochimico ad impulsi utilizzato per la produzione di nanopolveri. La cella elettrolitica è costituita dal sonoelettrodo, che funge da elettrodo di lavoro (WE, *Working Electrode*), e da un contro elettrodo (CE, *Counter Electrode*) di platino, entrambi immersi nell'elettrolita. Il quadro di controllo è il temporizzatore che si occupa di alternare gli impulsi di corrente e gli impulsi di ultrasuoni. Regola sia l'attività del potenziostato sia l'attività del generatore di ultrasuoni, ed è possibile impostarne la durata dei tempi che caratterizzano il processo (rappresentati in Figura 2.2). Il potenziostato viene impostato in modalità galvanostatica, in modo da poter imporre un valore costante di corrente; in tal caso non è necessario utilizzare un elettrodo di riferimento.

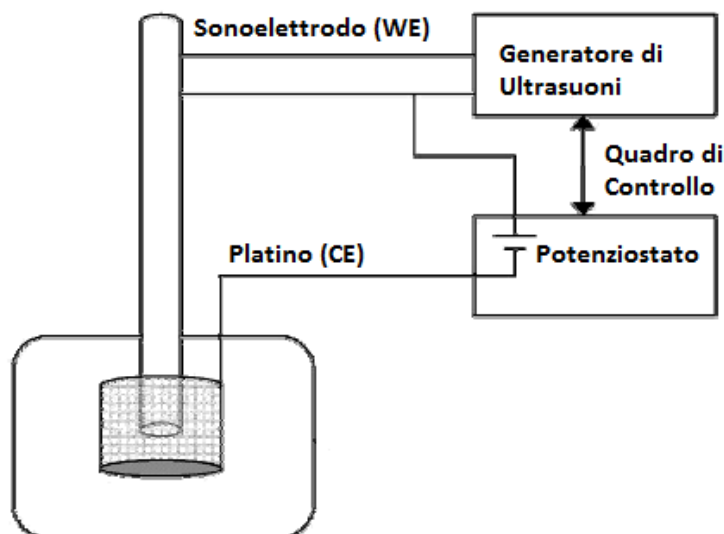


Figura 2.2. Rappresentazione di un esempio di sistema sonoelettrolitico per la produzione di nanopolveri.

L'alternanza tra gli impulsi di corrente e gli impulsi di ultrasuoni, garantita dal temporizzatore che controlla sia il potenziostato sia il generatore di ultrasuoni, è rappresentata schematicamente in Figura 2.3. La durata totale t_{TOT} in questo caso è costituita dalla durata dell'impulso di corrente t_{ON} , dalla durata dell'impulso di ultrasuoni t_{US} e da un periodo di pausa t_p , durante il quale non si ha l'applicazione né di corrente né di ultrasuoni.

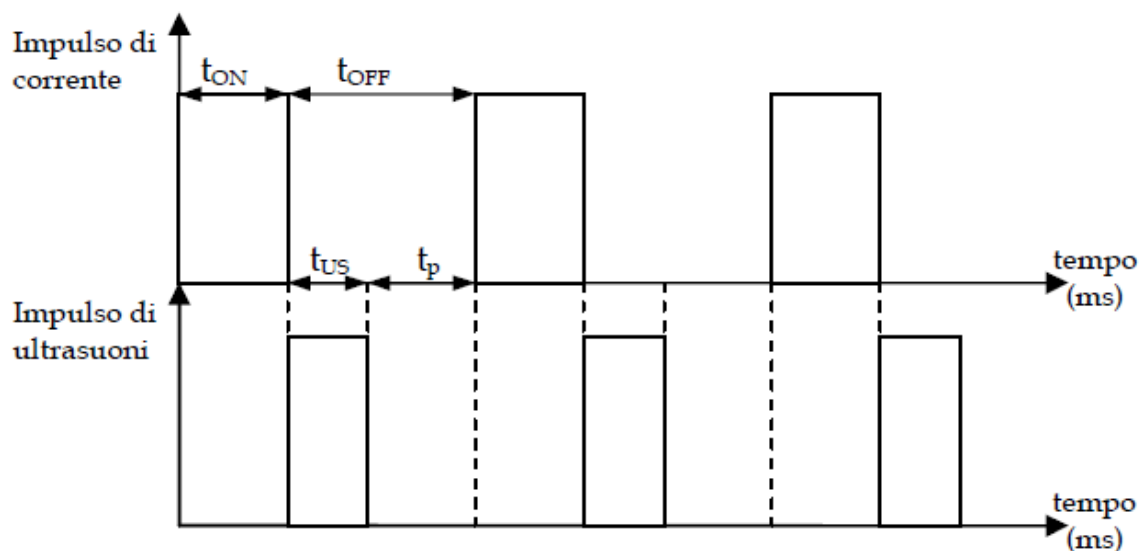


Figura 2.3. Fasi costituenti il processo di sintesi di nanoparticelle con metodo sonoelettrolitico ad impulsi.

Si fa notare come l'impulso di ultrasuoni avvenga in assenza di corrente, durante il periodo t_{OFF} . I tre periodi caratteristici t_{ON} , t_{US} e t_p hanno una durata dell'ordine dei millisecondi, ed il temporizzatore permette di impostare la durata totale della prova, dell'ordine delle ore.

Il parametro $\chi = t_{ON}/(t_{ON} + t_{OFF})$ caratterizza il ciclo in base alla sua divisione nelle varie fasi. La durata del t_{ON} viene scelta inferiore al tempo di transizione τ , ottenuto dalla Seconda Legge di Fick (2.5) valida per lo stato non stazionario ⁽¹⁸⁾.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.5)$$

Oltre il tempo di transizione τ si ha una progressiva omogeneizzazione della concentrazione tra la superficie dell'elettrodo ed il cuore della soluzione, che porta ad un rallentamento del processo di diffusione fino al suo arresto.

Durante l'impulso elettrochimico t_{ON} si ha la formazione di nuclei metallici sulla superficie del sonoelettrodo esposta all'elettrolita. All'aumentare della densità di corrente o della sovratensione applicata diminuiscono le dimensioni dei nuclei ed aumenta la velocità di nucleazione. Nel corso del successivo periodo t_{OFF} non si hanno reazioni elettrochimiche alla superficie dell'elettrodo.

Gli ultrasuoni vengono attivati per il periodo t_{US} ed ha origine il fenomeno della cavitazione, che consiste nello sviluppo di una moltitudine di bolle di gas nel liquido e nella loro successiva implosione. Le onde d'urto conseguenti alle implosioni investono la superficie dell'elettrodo e causano l'ablazione delle nanoparticelle formatesi; la dispersione di queste nell'elettrolita è dovuta alle forze di taglio, originate sempre dalle implosioni delle bolle. Gli ultrasuoni inoltre garantiscono l'arrivo continuo di soluzione fresca al doppio strato elettrico, che si instaura sulla superficie dell'elettrodo di titanio.

Il periodo di pausa t_p è necessario per ripristinare le condizioni iniziali del sistema prima del nuovo impulso di corrente, in modo da poter avere l'elettrodeposizione in assenza di convezione. Il prodotto finale è dunque una sospensione di nanoparticelle nella soluzione elettrolitica, che possono essere recuperate con metodi di filtraggio e successivamente caratterizzate. La purezza ed il rapporto superficie/volume sono caratteristiche che possono essere controllate variando i parametri di processo.

La tecnica sonoelettrochimica pulsata sembra promettente perché è semplice ed economicamente vantaggiosa, perché ha una resa elevata permettendo di produrre una quantità di nanoparticelle maggiore di quella che si ottiene con il metodo di riduzione chimica. Inoltre è possibile ricavare nanoparticelle di leghe metalliche, anziché una miscela di nanoparticelle di metalli puri separati come succede con le altre tecniche di sintesi. Poter controllare la composizione chimica del prodotto rende questa tecnica particolarmente interessante.

2.4.2 I parametri di processo

Molte sono le variabili di processo che influenzano la formazione delle nanoparticelle con la tecnica sonoelettrolitica, e portano sia alla variazione delle dimensioni dei prodotti sia ad una diversa efficienza del processo. Le variabili di processo più significative sono di seguito descritte:

- La 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.

- La 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.

- La durata dell'impulso elettrolitico t_{ON}

Più aumenta la durata del 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.

- L'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.

- L'impiego 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 nanoparticelle.

Riferimenti bibliografici

1. Suslick, K. S. (1990). Sonochemistry. *Science*, **247**, pp.1439–1445.
2. Suslick, K. S. e D. J. Flannigan. (2008). Inside a Collapsing Bubble, Sonoluminescence and Conditions during Cavitation. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **59**, pp.659–683.
3. Suslick, K. S. (1989). The Chemical Effects of Ultrasound. *Scientific American*, pp.62–68.
4. K.S. Suslick. (1994). The Chemistry of Ultrasound. *Encyclopaedia Britannica*, Chicago.
5. Klima J., C. Bernard, Ch. Degrand. (1994). Sonoelectrochemistry: effects of ultrasound on voltammetric measurements at a solid electrode. *J. Electroanal. Chem.*, **367**, pp.297–300.
6. Birkin P. R., D.G. Offen, P.F. Joseph, T.G. Leighton. (2005) Cavitation, shock waves and the invasive nature of Sonoelectrochemistry. *J. Phys. Chem., B* **109**, pp.16997–17005.
7. Marken F., R.G. Compton. (1998). Sonoelectrochemically modified electrodes: ultrasound assisted electrode cleaning, conditioning, and product trapping in 1-octanol/water emulsion systems. *Electrochim. Acta*, **43**, pp.2157–2165.
8. Klima J., C. Bernard. (1999). Sonoassisted electrooxidative polymerisation of salicylic acid: role of acoustic streaming and microjetting. *J. Electroanal. Chem.*, **462**, pp.181–186.
9. Cooper E. L., L.A. Coury Jr. (1998). Mass transport in sonovoltammetry with evidence of hydrodynamic modulation from ultrasound. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, pp.1994–1999.
10. Del Campo F. J., B. A. Coles, F. Marken, R. G. Compton, E. Cordemans. (1999). High-frequency sonoelectrochemical processes: mass transport, thermal and surface effects induced by cavitation in a 500 kHz reactor. *Ultrason. Sonochem.*, **6**, pp.189-197.
11. Brett A.M.O., Cn.M.A. Brett, F.M. Matysik, S. Matysik. (1997) Sonoelectrochemical analysis of trace metals. *Ultrason. Sonochem.*, **4**, pp.123–124.
12. Beckett E.L., N.S. Lawrence, R.G. Evans, J. Davis, R.G. Compton. (2001). Sonoelectrochemically enhanced determination of 5-aminosalicylic acid. *Talanta*, **54**, pp.871–877.
13. Compton R.G., J.L. Hardcastle, J. del Campo, J.D. Wadhawan. (2003). Ultrasound and Electrosynthesis. in: Bard-Stratmann (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemistry*, in: Pat Unwin (Ed.), *Instrumentation and Electrochemical Chemistry*, **3**, pp.328–349.
14. Pollet B., J.P. Lorimer, S.S. Phull, J.Y. Hihn. (2000). Sonoelectrochemical recovery of silver from photographic processing solutions. *Ultrason. Sonochem.*, **7**, pp.69–76.

15. Durant A., J.-L. Delplancke, R. Winand, J. Reisse. (1995). A new procedure for the production of highly reactive metal powders by pulsed sonoelectrochemical reduction. *Tetrahedron Lett.*, **36**, pp.4257–4260.
16. Dabalà M., B.G. Pollet, V. Zin, E. Campadello, T.J. Mason. (2008). Sonoelectrochemical (20 kHz) production of Co₆₅ Fe₃₅ alloy nanoparticles from Aotani solutions. *J. Appl. Electrochem.*, **38**, pp.395–402.
17. Zin V., K. Brunelli, M. Dabalà. (2014). Characterization of Cu-Ni alloy electrodeposition and synthesis of nanoparticles by pulsed sonoelectrochemistry. *Materials Chemistry and Physics*, **144**, pp.272-279
18. Bird R. Byron, W. E. Stewart, Edwin N. Lightfoot (2007). *Transport Phenomena* (Revised 2nd Ed.). John Wiley and Sons Inc., Hoboken (NJ, U.S.A.).

Capitolo 3

Le tecniche elettroanalitiche

Nel presente capitolo si illustrano le tecniche di quel ramo della chimica analitica che si basa su metodi elettrochimici per rilevare la natura e la concentrazione di specie chimiche in soluzione. Le misure elettrochimiche presentano importanti vantaggi, infatti sono specifiche per un particolare stato di ossidazione di un elemento e richiedono strumentazioni relativamente economiche. L'applicazione di queste tecniche richiede la comprensione della teoria e degli aspetti pratici che caratterizzano il funzionamento delle elettrochimiche.

3.1 Introduzione

Le tecniche elettroanalitiche permettono di studiare la presenza di un analita in soluzione misurando il potenziale o la corrente che si sviluppano nella cella elettrochimica in cui si trova l'analita. Questi metodi possono essere suddivisi in categorie in base a quali caratteristiche della cella vengono misurate e quali vengono mantenute ad un determinato valore; tale suddivisione è riassunta in Figura 3.1, dove tra parentesi sono indicate le grandezze misurate con ogni tipo di prova.

Una prima classificazione dei metodi elettroanalitici è tra metodi di interfaccia e metodi bulk. Questi ultimi si basano sui fenomeni che si verificano nel bulk della soluzione mentre i metodi di interfaccia, più utilizzati di quelli bulk, si basano sui fenomeni che avvengono all'interfaccia tra l'elettrodo e la soluzione elettrolitica.

I metodi di interfaccia si dividono a loro volta in due categorie principali, metodi dinamici e metodi statici, a seconda che ci sia o meno una corrente nella cella. Si parla di metodi statici quando non scorre corrente nella cella elettrochimica e si tratta di misure potenziometriche; i metodi dinamici coinvolgono lo scorrimento di una corrente nella cella e si distinguono in potenziostatici e galvanostatici.

Nel caso delle tecniche potenziostatiche il potenziale elettrodoico è il parametro che viene mantenuto costante mentre vengono misurate le altre grandezze; il potenziale viene imposto per far avvenire una reazione di trasferimento elettronico ed analizzare le sostanze che sono elettroattive, ovvero che possono ossidarsi o ridursi. Nel caso dei metodi galvanostatici è la corrente ad essere mantenuta costante mentre gli altri parametri vengono misurati.

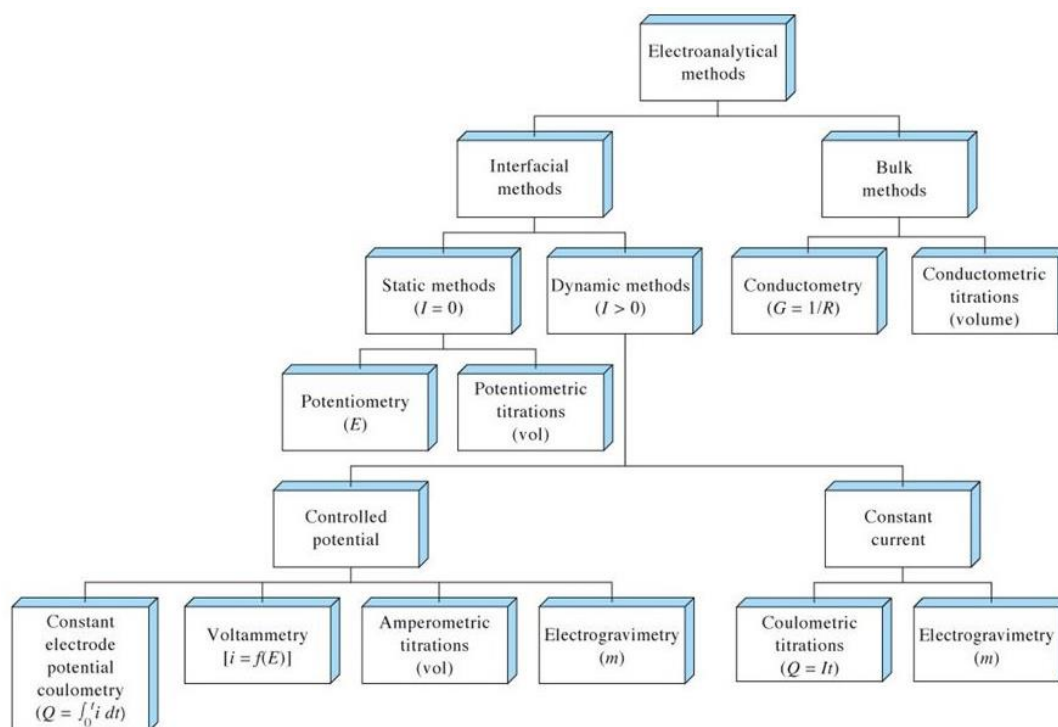


Figura 3.1. *Suddivisione delle principali tecniche elettroanalitiche.*

Le tre principali categorie di tecniche elettroanalitiche sono la voltammetria, la potenziometria e la coulometria. Con la voltammetria viene misurata l'intensità di corrente elettrica che scorre all'interno di una cella elettrochimica al variare della differenza di potenziale imposta ai capi della cella. Quando la corrente viene monitorata a potenziale costante si parla di amperometria. I metodi potenziometrici misurano la differenza di potenziale di una cella galvanica in condizioni di corrente nulla.

Con la coulometria si ha la misurazione della quantità di carica elettrica tenendo fisso il potenziale di lavoro oppure la corrente. Poiché si tratta di una elettrolisi completa dell'analita, è una prova distruttiva.

3.2 Le celle elettrochimiche

Le celle elettrochimiche sono alla base delle tecniche elettroanalitiche che verranno descritte in questo capitolo, pertanto è opportuno fare delle considerazioni teoriche e pratiche su di esse.

Una cella elettrochimica a corrente continua consiste di due conduttori di corrente, chiamati elettrodi, immersi in opportune soluzioni elettrolitiche. Perché si abbia il passaggio di corrente nella cella, è necessario che gli elettrodi siano connessi esternamente con un conduttore metallico, che le due soluzioni elettrolitiche siano in contatto per permettere il movimento degli ioni e che una reazione di trasferimento elettrodico possa avvenire a ciascun elettrodo.

Le celle elettrochimiche che trasformano energia chimica in energia elettrica sono chiamate celle galvaniche, mentre le celle elettrolitiche sono quelle che consumano energia elettrica per far avvenire una reazione chimica.

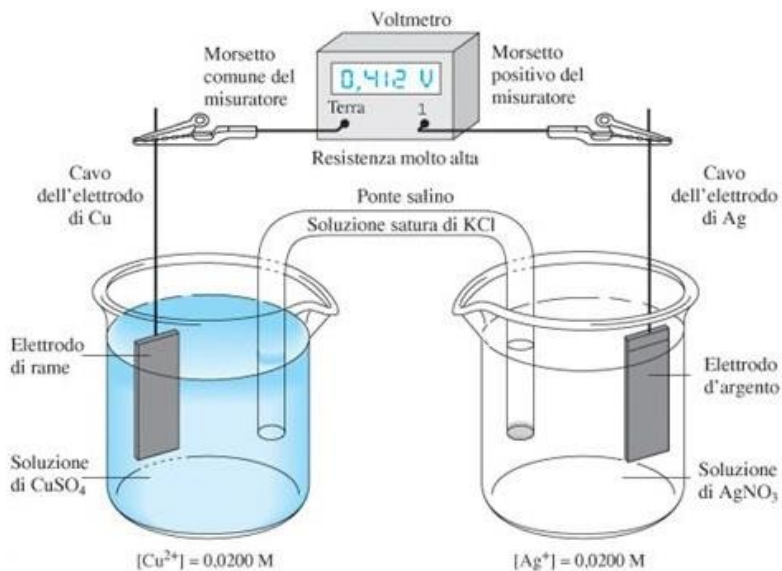


Figura 3.2. Esempio di cella galvanica a circuito aperto.

In entrambi i casi, il catodo è per definizione l'elettrodo al quale avviene la reazione di riduzione mentre l'anodo è l'elettrodo al quale si ha la reazione di ossidazione. In Figura 3.2 è rappresentata una cella elettrochimica a circuito aperto, costituita da un elettrodo di rame ed un elettrodo di argento. L'elettrodo di rame è immerso in una soluzione di solfato di rame mentre l'elettrodo di argento si trova in una soluzione di nitrato d'argento, e le due soluzioni sono congiunte elettricamente dal ponte salino che garantisce il movimento degli ioni da una soluzione all'altra.

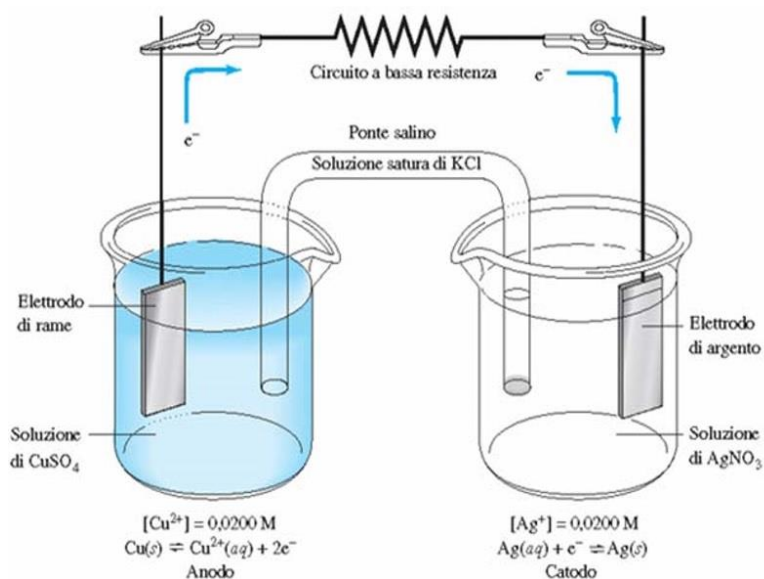


Figura 3.3. Esempio di cella galvanica a circuito chiuso.

Se il voltmetro viene sostituito con un circuito a bassa resistenza, come rappresentato in Figura 3.3, il circuito viene completato e quindi la carica può scorrere.

Lo spostamento della carica avviene con diversi meccanismi nelle diverse parti della cella: nei conduttori elettrici la carica viene spostata dagli elettroni; nelle soluzioni e nel ponte salino il flusso di carica è dovuto alla migrazione di anioni e di cationi; alle interfacce tra gli elettrodi e le soluzioni avvengono delle reazioni di ossidazione e di riduzione, rispettivamente all'anodo e al catodo, che garantiscono l'accoppiamento tra la conduzione elettrica e la conduzione ionica. I due processi elettrochimici di ossidazione e di riduzione, che caratterizzano il sistema rappresentato in Figura 3.3, sono descritti rispettivamente dalle seguenti reazioni:



e la reazione complessiva della cella risulta:



Se il sistema di Figura 3.2 viene reso una cella elettrolitica con un opportuno generatore di tensione, come raffigurato in Figura 3.4, le reazioni elettrochimiche 3.1 e 3.2 vengono invertite e la reazione complessiva della cella risulta:

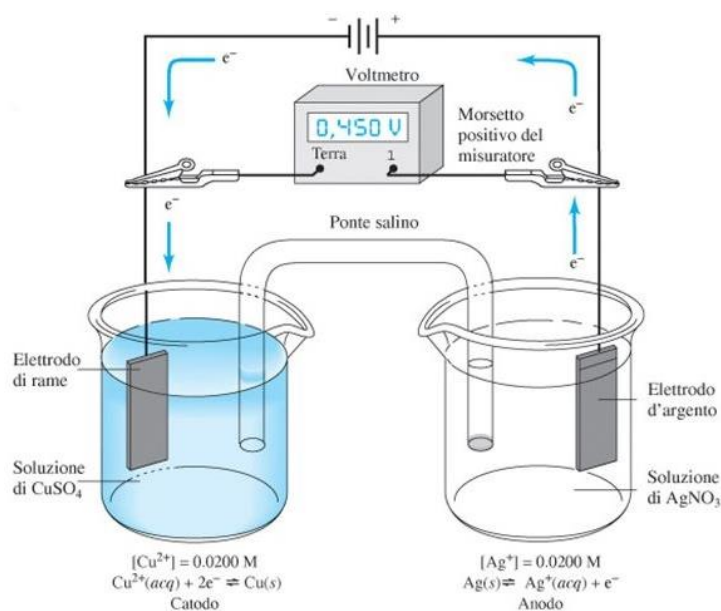


Figura 3.4. Esempio di cella elettrolitica.

Nei sistemi fin qui presentati sono presenti due giunzioni liquide, in corrispondenza delle interfacce tra il setto poroso e le due soluzioni; poiché il potenziale di giunzione presente in queste zone può influenzare in maniera significativa la misura, è generalmente più vantaggioso

e più pratico preparare una cella in cui gli elettrodi sono immersi nella stessa soluzione, come raffigurato in Figura 3.5.

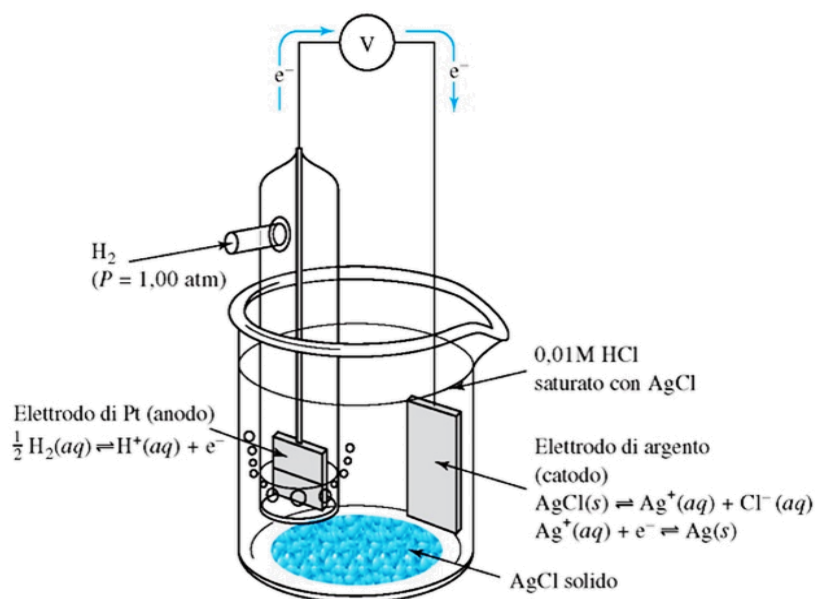


Figura 3.5. Esempio di cella galvanica senza giunzioni liquide.

In tal modo viene eliminato l'effetto del potenziale di giunzione.

3.2.1 Il doppio strato elettrico

Vale la pena osservare che le misure elettrochimiche coinvolgono sistemi eterogenei. In particolare, un elettrodo può cedere od accettare elettroni solo se delle specie chimiche sono presenti nello strato di soluzione immediatamente adiacente alla superficie elettrodica. Questo strato di soluzione presenta una composizione diversa da quella del bulk della soluzione, in seguito alle variazioni chimiche e fisiche che si verificano all'interfaccia tra la soluzione e l'elettrodo.

Si osservi la struttura, riportata in Figura 3.6(a), della soluzione adiacente all'elettrodo di una cella elettrolitica quando viene applicato un potenziale positivo. La superficie dell'elettrodo è caricata positivamente dall'applicazione del voltaggio positivo. Nel momento immediatamente successivo all'applicazione del potenziale, si ha l'insorgenza di una corrente che subito si annulla se non sono presenti specie reattive sulla superficie dell'elettrodo. Tale corrente provoca un eccesso od una carenza di cariche negative alla superficie degli elettrodi. Per la mobilità ionica, gli strati di soluzione prossimi all'elettrodo acquisiscono una carica di segno opposto, come raffigurato in Figura 3.6(a).

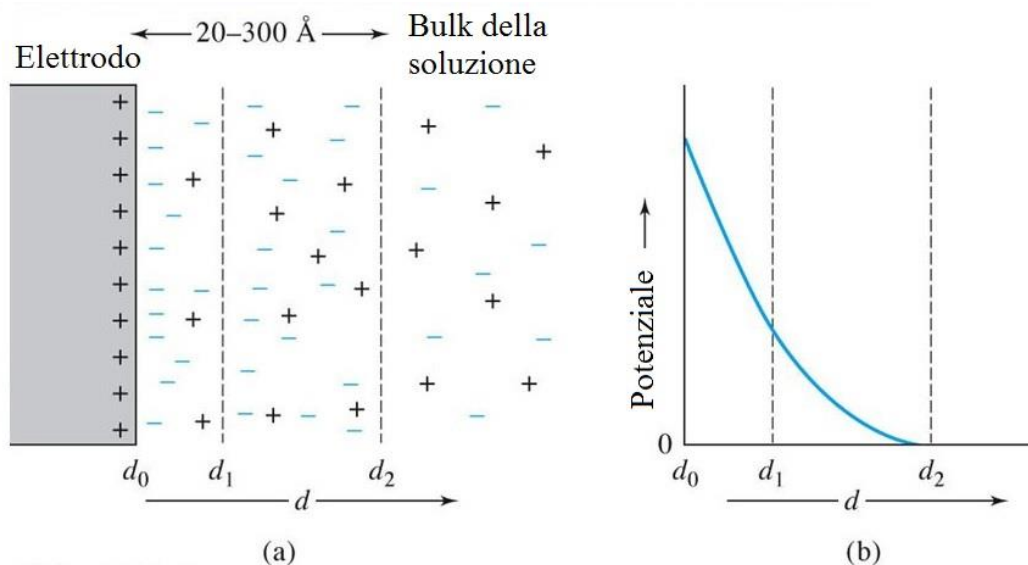


Figura 3.6. Doppio strato elettrico all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita.

Questo strato di soluzione in cui si dispongono le specie cariche ed i dipoli orientati prende il nome di doppio strato elettrico e consta di due parti: da d_0 a d_1 lo strato è compatto ed il potenziale decresce linearmente; da d_1 a d_2 lo strato è diffuso e la decrescita del potenziale è quasi esponenziale, come mostrato in Figura 3.6(b).

3.2.2 Correnti faradiche e correnti non-faradiche

I processi che conducono la corrente attraverso l'interfaccia elettrodo-soluzione sono di due tipi: il primo coinvolge il trasferimento diretto di elettroni con la reazione di ossidazione e la reazione di riduzione che avvengono ai due elettrodi; il secondo è dovuto all'accumulo o alla rimozione delle cariche elettriche in corrispondenza del doppio strato elettrico.

I processi del primo tipo vengono anche detti faradici perché sono governati dalla prima legge di Faraday sull'elettrolisi, secondo la quale la massa di una sostanza prodotta in corrispondenza di un elettrodo durante l'elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di carica trasferita a quell'elettrodo. In questo caso si parla di corrente faradica.

I processi faradici possono essere ostacolati per ragioni termodinamiche, quando gli elettroni non hanno energia sufficiente per superare la barriera energetica all'interfaccia, o per ragioni cinetiche, quando il trasferimento elettrodico non è abbastanza veloce in rapporto alla durata dell'esperimento.

In questi casi si ha lo sviluppo di correnti che si alternano in continuazione, dette correnti non-faradiche o correnti capacitive. Si sviluppano processi detti non-faradici e ciascuna superficie elettrodica si comporta come l'armatura di un condensatore di elevata capacità. Tali processi

convertono l'energia elettrica fornita dall'esterno in energia termica per l'attrito associato al movimento degli ioni. Infatti quando il potenziale cambia, le specie presenti nel doppio strato elettrico devono riordinarsi alla nuova situazione e questo movimento richiede energia. La corrente capacitiva aumenta all'aumentare della frequenza e dell'area elettrodica.

3.2.3 Il trasporto di massa

Una corrente faradica richiede un continuo trasporto di massa affinché le specie reattive che si trovano nel bulk della soluzione possano raggiungere la superficie dell'elettrodo. Tale trasporto di massa può avvenire con tre meccanismi: convezione, migrazione e diffusione.

La convezione risulta da movimenti meccanici all'interno della soluzione; si parla di convezione naturale quando è dovuta alla differenza di densità conseguente ad una differenza di temperatura, mentre la convezione forzata si ha quando l'energia cinetica è impressa al fluido da agitatori o strumenti meccanici.

La migrazione è il movimento degli ioni nella soluzione dovuto all'attrazione elettrostatica tra gli ioni e l'elettrodo di carica opposta.

La diffusione è lo spostamento delle specie chimiche conseguente ad una differenza di concentrazione tra due regioni della soluzione; una situazione del genere si verifica con la riduzione di una specie al catodo e l'ossidazione di un'altra specie all'anodo, che portano al movimento delle molecole dalla zona con più concentrazione a quella con meno concentrazione. La velocità di diffusione è data dalla relazione (3.5):

$$\frac{dc}{dt} = k(c - c_0) \quad (3.5)$$

dove c è la concentrazione del reagente nel bulk della soluzione, k è una costante di proporzionalità e c_0 è la concentrazione del reagente di equilibrio alla superficie dell'elettrodo. Il valore di c_0 è fissato dal potenziale dell'elettrodo; all'aumentare di quest'ultimo c_0 diminuisce per cui la velocità di diffusione aumenta, in base alla relazione (3.6).

Il trasporto di materia di ciascuna specie è dato dalla somma dei tre contributi, come indicato nell'espressione 3.6 del flusso di materia per il caso planare unidirezionale:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) - c \frac{zF}{RT} D \frac{\partial \phi}{\partial x} + c(x, t)v(x, t) \quad (3.6)$$

Il flusso J misura la velocità di trasferimento di massa, è definito come il numero di molecole che attraversano una superficie unitaria nell'unità di tempo ed è espresso in $[mol/cm \cdot s]$. Il primo contributo è legato alla diffusione e contiene il gradiente di concentrazione $\frac{\partial}{\partial x} c(x, t)$, il

secondo contributo è quello che rende conto della migrazione e vi compare il gradiente di potenziale $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$ mentre l'ultimo contributo è quello relativo alla convezione. \mathcal{D} è il coefficiente di diffusione della specie presa in esame e c ne è la concentrazione.

3.3 Le correnti nelle celle elettrochimiche

Dal momento che la maggior parte delle tecniche analitiche elencate in Figura 3.1 coinvolgono il passaggio di corrente elettrica e fanno riferimento a questa per le misure, è opportuno discutere il comportamento esibito delle celle con il passaggio delle cariche elettriche.

Quando si ha il passaggio di corrente in una cella elettrochimica, viene misurato un potenziale di cella differente da quello termodinamico, calcolato con la relazione (3.7).

$$E_{cell} = \frac{RT}{nF} \ln K - \frac{RT}{nF} \ln Q = E_{cell}^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (3.7)$$

Tale differenza è attribuita alla resistenza ohmica dell'elettrolita ed ai fenomeni di polarizzazione, legati alle sovratensioni per trasferimento di carica, per reazione chimica, per diffusione e per cristallizzazione. Questi fenomeni in una cella elettrolitica aumentano il potenziale necessario allo scorrimento della corrente; in una cella galvanica diminuiscono il potenziale misurato.

Il potenziale ohmico è la forza motrice necessaria allo sviluppo della corrente elettrica perché permette di superare la resistenza che gli ioni oppongono al movimento verso l'anodo ed il catodo. Tale forza segue la legge di Ohm ed è pari al prodotto tra la corrente, in ampere [A], e la resistenza della cella, in ohm [Ω]. Si può parlare di polarizzazione ohmica.

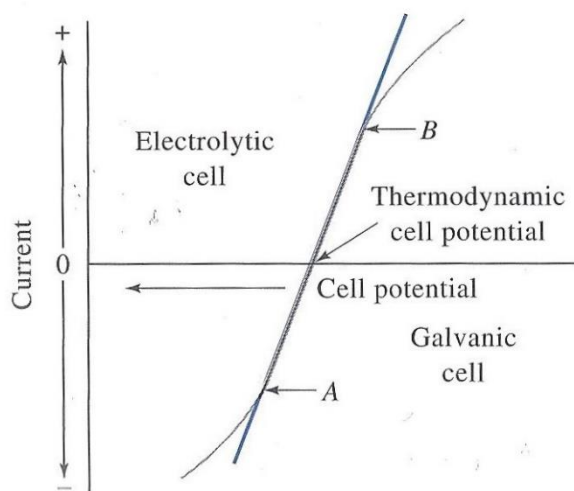


Figura 3.7. Grafico corrente – potenziale e polarizzazione.

La polarizzazione può verificarsi ad un solo elettrodo o ad entrambi, e si traduce nel discostamento dal comportamento lineare nella relazione corrente – potenziale, visibile in Figura 3.7. La cella non presenta polarizzazione tra i punti A e B, dove la pendenza è dovuta alla resistività R . Oltre i punti A e B si ha polarizzazione, con la deviazione dalla retta ideale; per una data corrente, in una cella elettrolitica, è necessario un potenziale più elevato quando si sviluppa questo fenomeno. Il grado di polarizzazione è misurato dalla sovratensione η , definita come differenza tra il potenziale della cella e quello termodinamico:

$$\eta = E - E_{eq} \quad (3.8)$$

Dunque la sovratensione è proprio il potenziale che deve essere fornito in eccesso al valore termodinamico per poter permettere alla reazione di verificarsi; per le reazioni catodiche la sovratensione è negativa mentre per le reazioni anodiche è positiva.

La polarizzazione, come detto, può essere dovuta ad una o più cause di diversa natura. In Figura 3.8 è rappresentata una semi-cella elettrolitica, in cui si distinguono tre regioni: la superficie dell'elettrodo, lo strato superficiale della soluzione ed il bulk della soluzione. La reazione rappresentata è $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ ed ogni fenomeno intermedio raffigurato ne limita la velocità, che influenza l'intensità della corrente.

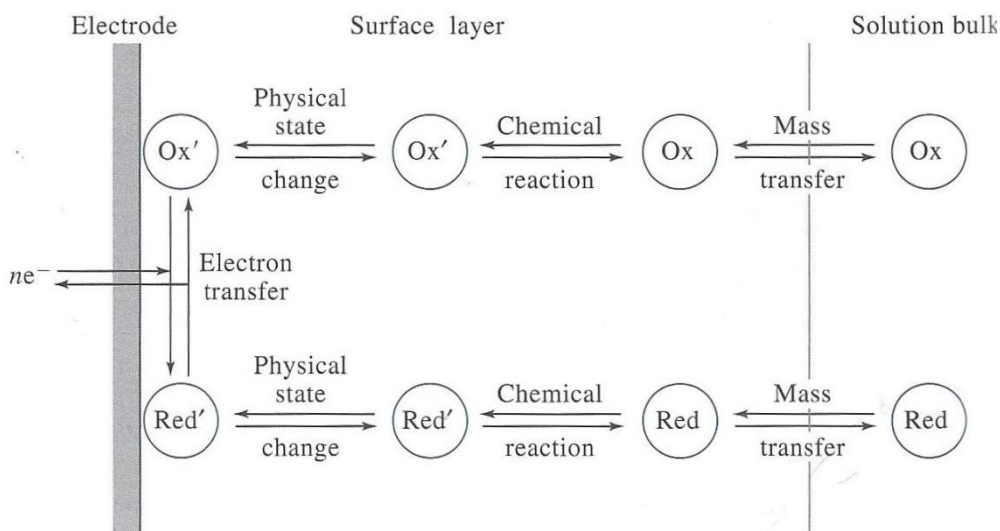


Figura 3.8. Rappresentazione di una semi-cella elettrolitica, suddivisa in tre regioni, e dei fenomeni che causano la polarizzazione della cella.

Il trasporto di massa riguarda il movimento della specie Ox dal bulk della soluzione allo strato superficiale; quando la velocità di trasferimento delle specie attive non è sufficiente a mantenere la corrente necessaria a superare il potenziale ohmico, il trasporto di massa diventa il fenomeno che controlla cineticamente il processo e che determina la polarizzazione di concentrazione.

La polarizzazione per reazione chimica si verifica nel caso in cui lo stadio cineticamente determinante sia il decorso di una reazione chimica, precedente o successiva al trasferimento di carica.

In alcuni casi la velocità di un processo fisico, come assorbimento, desorbimento e cristallizzazione, determina la velocità dell'intero processo e si parla di polarizzazione di cristallizzazione.

Infine, quando la corrente è limitata dalla velocità del trasferimento elettrodico che avviene alle interfacce tra elettrodo ed elettrolita si verifica la polarizzazione di attivazione. La sovratensione dovuta a questo fenomeno aumenta con la densità di corrente e diminuisce al crescere della temperatura.

Spesso si sviluppano contemporaneamente polarizzazioni di diversa natura.

3.4 Le tecniche elettroanalitiche impiegate

3.4.1 Voltammetria ciclica (CV)

La voltammetria si basa sulla misura della corrente che si sviluppa in una cella elettrochimica che presenta la polarizzazione di concentrazione; il consumo dell'analita è minimo. In particolare, la voltammetria ciclica consiste nell'applicazione di un potenziale che varia in maniera lineare tra due estremi, generalmente da un potenziale maggiore a uno minore e viceversa; ne risulta una scansione lineare ciclica del potenziale, rappresentata dall'onda triangolare di Figura 3.9.

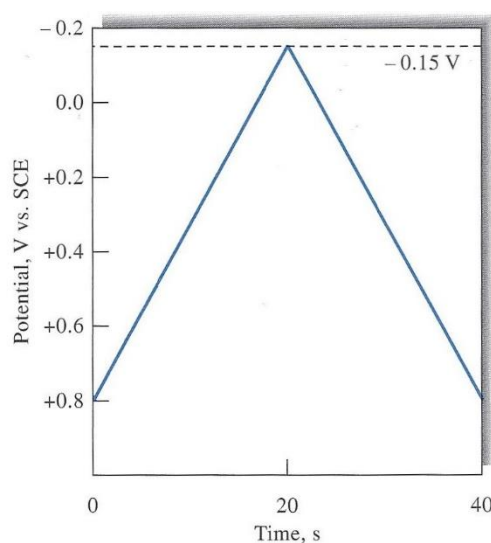


Figura 3.9. Andamento temporale della tensione in una voltammetria ciclica.

La soluzione è costituita da un elettrolita di supporto e l'analita presente nella sola forma Ox . La variazione progressiva del potenziale implica una modificazione continua dell'equilibrio della reazione $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$, pertanto una scansione decrescente di potenziale implica un aumento continuo della concentrazione della specie Red e una diminuzione di quella della specie Ox . L'equilibrio di reazione risulta spostato nella direzione catodica, o di riduzione. Viceversa, una variazione crescente di potenziale implica un aumento della concentrazione della specie ossidata e una diminuzione di quella ridotta: il verso è quello ossidativo, o anodico. Con riferimento alla scansione in Figura 3.10, a potenziali sufficientemente alti, si ha la presenza solo della forma ossidata (tratto A-B); la corrente è praticamente nulla, a meno della debole corrente capacitiva. Man mano che il potenziale diminuisce, si ha la formazione della specie Red in quantità sempre maggiore, a causa del continuo spostamento dell'equilibrio. Di conseguenza, la reazione richiede un fabbisogno di elettroni sempre maggiore, il quale si traduce in un aumento continuo della corrente faradica. Inoltre, il progressivo consumo della specie Ox sulla superficie genera un gradiente di concentrazione crescente che implica un continuo aumento della corrente di diffusione. La corrente totale è quindi somma della corrente faradica necessaria a modificare l'equilibrio, della corrente diffusiva legata all'apporto di specie chimica, e della corrente capacitiva dovuta al doppio strato elettrico; quest'ultima in questo caso risulta trascurabile.

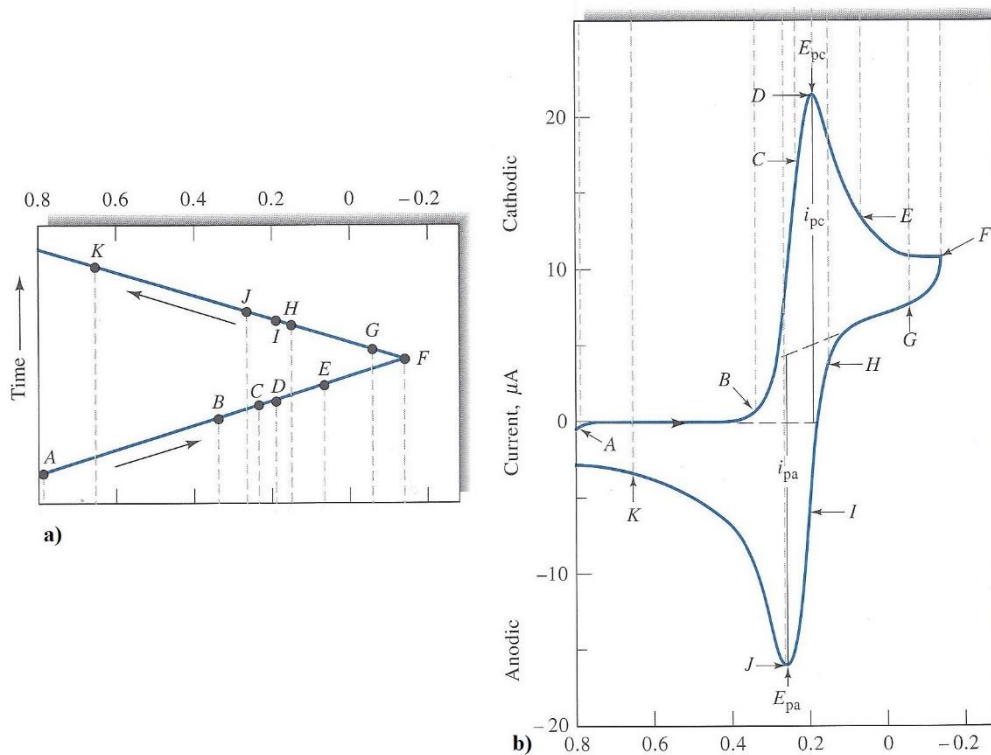


Figura 3.10. Voltammetria ciclica: a) andamento della tensione nel tempo. b) voltammogramma.

Una volta arrivati al potenziale di picco (punto D) la specie Ox presente sulla superficie dell'elettrodo è consumata del tutto, ed il trasporto di materia che apporta nuova specie non è sufficiente ad alimentare correttamente la reazione: il controllo è diffusivo. Ne risulta che non si ha più lo spostamento dell'equilibrio perché le concentrazioni restano invariate, la corrente faradica decresce bruscamente (tratto D-F) e si hanno principalmente la corrente diffusiva ed eventualmente la corrente capacitiva. Una volta raggiunto l'estremo negativo del potenziale e invertito il verso di scansione, si verifica l'ossidazione della specie Red prodotta durante la reazione catodica e presente in prossimità della superficie (punti G-J in figura); si ha la formazione di un nuovo picco di corrente opposta, secondo i meccanismi analoghi a quelli precedenti. Inoltre a velocità di scansione maggiori corrispondono correnti più elevate dal momento che la componente faradica è sempre più rilevante: gli elettroni utili a compiere la trasformazione per spostare l'equilibrio vengono scambiati in minor tempo. Per quanto riguarda le informazioni che si traggono da questo tipo di misura, si può affermare con buona approssimazione che il potenziale standard della coppia $Red - Ox$ dell'analita impiegato è dato dalla seguente relazione (3.9):

$$E^0 \approx \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2} \quad (3.9)$$

dove le due E_p sono i due potenziali di picco dei versi di riduzione (catodico) e di ossidazione (anodico). Inoltre dai potenziali si possono trarre altre informazioni qualitative importanti, quali la concentrazione delle specie, l'area reale dell'elettrodo, il numero n di elettroni coinvolto nella reazione, in base alla relazione (3.10):

$$\Delta E_{p,a-c} = |E_{p,a} - E_{p,c}| = \frac{0.0592 V}{n} \quad (3.10)$$

ed il coefficiente di diffusione dal momento che vale la relazione (3.11):

$$i_p = 2.686 \cdot 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot c \cdot v^{\frac{1}{2}} \cdot \mathcal{D}^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

nota come legge di Randles – Sevcik. Si evidenzia che la corrente di picco aumenta con la radice quadrata della velocità di scansione v . Si ricordi che si sono implicitamente assunti il trasferimento elettronico sufficientemente veloce e la coppia $Red - Ox$ perfettamente reversibile. Bisogna specificare che, come detto nel Paragrafo 3.3, in caso di trasferimento elettronico lento si sviluppano notevoli sovratensioni che vanno ad alterare la differenza di potenziale tra i due picchi, allontanandoli e facendo risultare le curve più stirate; inoltre non è detto che le correnti di picco anodico e catodico siano uguali: in caso di scarsa reversibilità della specie attiva può essere favorita la reazione in un verso piuttosto che nell'altro.

Il voltammogramma ciclico relativo ad un processo di trasferimento multielettronico reversibile è costituito invece da diversi picchi che sono più o meno distinti tra di loro a seconda della separazione dei potenziali degli step individuali. La situazione è molto diversa quando la reazione redox è lenta oppure associata ad una reazione chimica. Proprio questi processi non ideali sono quelli che normalmente destano più interesse in chimica e per i quali le potenzialità diagnostiche della voltammetria ciclica sono più utili. Tali informazioni sono usualmente ottenute dal confronto tra i voltammogrammi registrati sperimentalmente con quelli ricavati da modelli teorici simulati; un esempio è riportato in Figura 3.11.

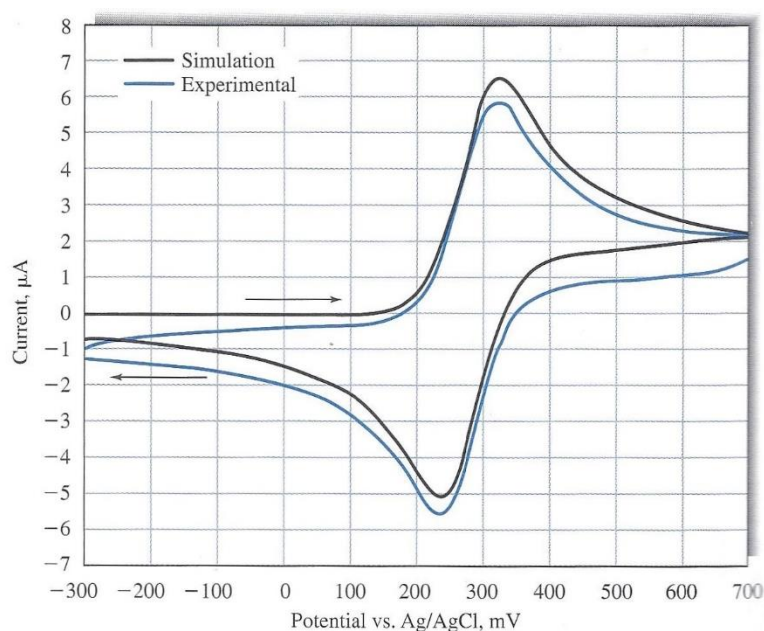


Figura 3.11. Voltammetrie simulata (nera) e reale (blu) di un elettrodo commerciale in diamante con 0.1 mM di $K_3[Fe(CN)_6]$ in una soluzione di 1 M di KCl.

Solitamente per la caratterizzazione di un elettrodo lavorante si impiegano analiti “standard” e particolarmente reversibili come $K_3[Fe(CN)_6]$, utilizzato nella voltammetria di Figura 3.11, in cui lo ione Fe passa dallo stato di ossidazione +3 a +2, oppure il ferrocene metanolo.

3.4.2 Cronoamperometria

La cronoamperometria è una tecnica elettroanalitica con la quale si misura, in funzione del tempo, la corrente che attraversa un elettrodo. Prevede di fissare il valore del potenziale che provoca la reazione $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$ e misurare la corrente proporzionale alla concentrazione dell’analita. La cronoamperometria è utile in tutti quei casi in cui il processo redox che si desidera monitorare è governato dalla diffusione che si sviluppa nella regione posta a distanza d dalla superficie dell’elettrodo. Per questo motivo si fa in modo che la soluzione analitica non

sia sottoposta ad agitazione e che venga mantenuta a temperatura costante, in modo da evitare gradienti termici e quindi di viscosità. Inoltre la superficie elettrodica è di dimensioni ridotte, sempre per garantire la polarizzazione.

Nelle condizioni descritte il processo elettrodico è governato dall'equazione di Cottrell, riportata nella relazione (3.12), in cui viene espressa la relazione che intercorre tra la corrente faradica circolante nella cella ed il tempo di applicazione del gradino di potenziale.

$$I = \frac{nFA\sqrt{D}c_b}{\sqrt{\pi\tau}} \quad (3.12)$$

n indica il numero di moli di elettroni coinvolte nel processo redox, F è la costante di Faraday pari a 96485 C/mol , A è la superficie elettrodica, D è il coefficiente di diffusione della specie analitica in esame, c_b è la concentrazione di analita presente nel bulk della soluzione e τ è il tempo di applicazione del potenziale.

Si nota come noti il coefficiente di diffusione della specie o il valore della corrente, si possono alternativamente ricavare il valore della superficie elettrodica o il valore della concentrazione della specie analitica. Inoltre è possibile ricavare il valore del raggio di diffusione basandosi sulla relazione (3.13):

$$d = \sqrt{2D\tau} \quad (3.13)$$

Per eseguire una misura cronoamperometrica, si applica all'elettrodo lavorante un potenziale iniziale nullo, al quale non avviene nessuna reazione faradica.

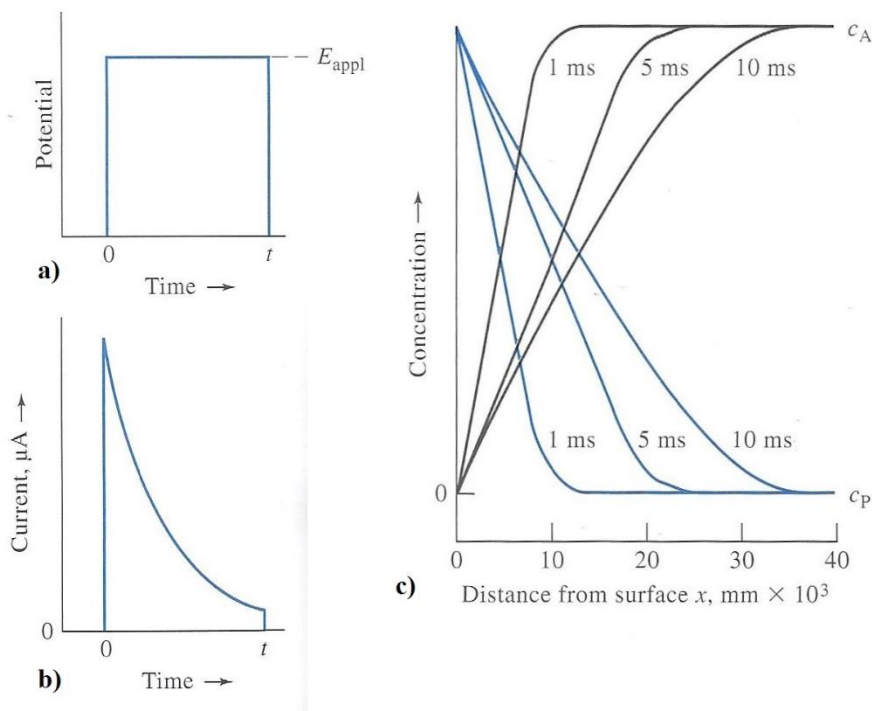


Figura 3.12. a) forma d'onda dello step di potenziale applicato; b) risposta della corrente; c) profilo di concentrazione al variare del tempo di acquisizione del segnale.

Successivamente si varia il potenziale applicato all'elettrodo ad un valore E_{appl} , come si osserva in Figura 3.12(a). A tale potenziale la concentrazione della specie elettroattiva sulla superficie dell'elettrodo viene istantaneamente portata a zero. Poiché si opera in condizioni sperimentali che determinano un trasporto di massa controllato dalla diffusione, lungo la curva di Figura 3.12(b) la corrente decade con il tempo in accordo con l'equazione di Cottrell (3.12). Come conseguenza dell'insorgere di fenomeni di convezione naturale, per tempi lunghi (maggiori di 100 s) si osserva una deviazione dal comportamento secondo Cottrell. Nel caso in cui l'elettrodo sia caratterizzato da un elevato rapporto perimetro/area, per tempi superiori a 1 secondo si osserva l'instaurarsi di una corrente indipendente dal tempo, ma proporzionale alla concentrazione e legata al contributo della diffusione radiale. Si ricorda che per tempi inferiori ai 50 ms va tenuto conto anche del contributo capacitivo della corrente.

Riferimenti bibliografici

Bard A. J., L. R. Faulkner (2001). *Electrochemical Methods*, 2nd Edition. New York, Wiley.

Skoog D. A., E. J. Holler, S. R. Crouch (2007). *Principles of Instrumental Analysis*, 6th Edition. Belmont (CA), Brooks/Cole, pp.627-761.

Zoski C. G. (2007). *Handbook of Electrochemistry*, Elsevier Science.

Capitolo 4

Procedura sperimentale per la produzione di nanoparticelle

Nel presente capitolo si descrive la procedura sperimentale utilizzata per la sintesi di nanoparticelle. Inizialmente sono stati condotti degli studi riguardo la possibilità di utilizzare una miscela fusa di sali di cloro come elettrolita e di impiegare determinati materiali come elettrodi.

Si è poi passati alla costruzione della cella elettrolitica definitiva per l'applicazione del metodo sonoelettrochimico ad impulsi. Il sistema è stato caratterizzato con voltammetrie cicliche, cronoamperometrie ed impulsi elettrochimici; tali tecniche hanno permesso di individuare i valori ottimali dei parametri coinvolti per poter ottenere una buona quantità di nanoparticelle con le caratteristiche desiderate. Per la separazione delle nanoparticelle si è pensato di filtrare i sali ancora fusi.

4.1 Materiali e metodi

La cella elettrolitica impiegata per le voltammetrie cicliche e le cronoamperometrie è costituita da due elettrodi immersi in una miscela di sali di cloro fusi. L'elettrodo di lavoro (WE) è in lega di titanio grado 5 (Ti 6Al-4V) e il contro elettrodo (CE) è in lega di alluminio serie 6000. La cella elettrolitica utilizzata per il metodo sonoelettrochimico rimane uguale per tutti gli aspetti ma presenta come elettrodo di lavoro il sonotrodo Bandelin Sonopuls HD 3200 in lega di titanio grado 5. Si tratta di una punta generatrice di ultrasuoni opportunamente adattata all'impiego come elettrodo. In entrambi i casi non si è utilizzato l'elettrodo di riferimento perché si è operato in controllo di corrente e non di potenziale.

Per la separazione delle nanoparticelle dai sali fusi si è ricorsi ad un sistema di filtraggio, costituito da un supporto per filtri in ceramica, un blocco in silicone, una beuta di vetro e la pompa di aspirazione. I filtri utilizzati sono di cellulosa rigenerata rinforzata Sartorius Stedim Biotech, che resistono fino a 180°C e presentano pori aventi diametro di 0.2 μm .

Per evitare la solidificazione dei sali nel momento del contatto con il filtro, e quindi la conseguente otturazione, tutto il sistema è stato scaldato in essiccatore Binder 53-ED a 160°C per un'ora e anche la filtrazione vera e propria è stata condotta a caldo.

4.1.1 La miscela elettrolitica

L'alluminio non può essere elettrodeposato con l'impiego di soluzioni acquose o di solventi protici, nel primo caso per l'elevata reattività che l'alluminio presenta con l'acqua mentre nel secondo caso per la decomposizione del solvente a potenziali più positivi di quelli necessari alla deposizione del metallo.

Sono stati studiati diversi sistemi elettrolitici non acquosi per la deposizione dell'alluminio a temperature basse, e le soluzioni possono essere di tre tipi: miscele di AlX_3 con sali di metalli alcalini o con solventi aromatici ⁽¹⁾; miscele di idruri di alluminio sciolti in eteri ⁽²⁾; miscele di alluminio trietile $AlEt_3$ e fluoruro di sodio NaF in toluene ⁽³⁾. Per quanto riguarda la prima categoria, sono stati condotti diversi studi utilizzando liquidi ionici mentre in numero minore sono le ricerche concernenti l'impiego di miscele di sali fusi.

Si è deciso di procedere con la elettrodeposizione di alluminio utilizzando come elettrolita la miscela di sali fusi descritta da Jafarian M. ed altri ⁽⁴⁾. La miscela è costituita da cloruro di alluminio $AlCl_3$, cloruro di sodio $NaCl$ e cloruro di potassio KCl rispettivamente presenti con percentuale ponderale 66%, 20% e 14%. Le percentuali molari corrispondenti sono 48.2% per il cloruro di alluminio, 33.4% per il cloruro di sodio e 18.4% per il cloruro di potassio.

La miscela considerata presenta un intervallo di fusione che va da 115°C a 125 °C circa ⁽⁵⁾.

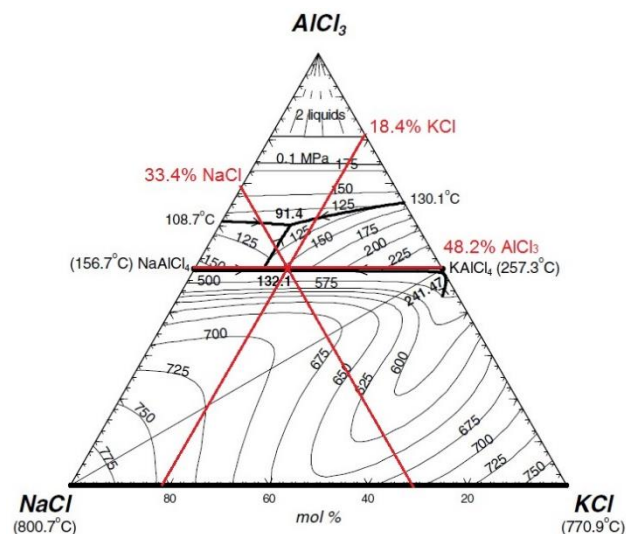


Figura 4.1. Diagramma di fase del sistema ternario $AlCl_3$ - $NaCl$ - KCl .

Come si può osservare dal diagramma di fase ternario riportato in Figura 4.1 la composizione è prossima a quella dell'eutettico ternario $liquido \leftrightarrow (NaCl + KCl)_{(ss)} + NaAlCl_4 + KAlCl_4$, riportata in Tabella 4.1.

Tabella 4.1. Eutettici ternari del sistema $NaCl-KCl-AlCl_3$.

Ternary eutectic	Reference	Temperature/°C	Liquid composition		
			x_{NaCl}	x_{KCl}	x_{AlCl_3}
Liquid \leftrightarrow (NaCl + KCl)(ss) + (KCl + NaCl)(ss) + $KAlCl_4$	Calculated	241.47	0.002	0.512	0.486
Liquid \leftrightarrow (NaCl + KCl)(ss) + $NaAlCl_4$ + $KAlCl_4$	[43]	123	0.35	0.15	0.49 to 0.50
	Calculated	132.1	0.364	0.138	0.498
Liquid \leftrightarrow $AlCl_3$ + $NaAlCl_4$ + $KAlCl_4$ (acidic region)	[40]	70	0.200	0.140	0.660
	[43]	88	0.200	0.165	0.635
	[70]	90.4	0.258	0.141	0.601
	Calculated	91.4	0.255	0.142	0.603

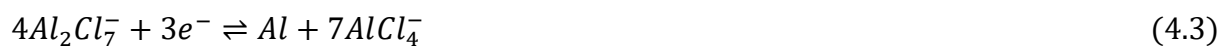
In un generico sistema $AlCl_3:MCl$, dove M rappresenta uno ione di metallo alcalino od uno ione di onio organico, si verifica l'equilibrio riportato nella relazione (4.1):



Nei bagni basici, cioè aventi $x_{AlCl_3} < 0,49$, lo ione contenente alluminio è presente principalmente come $AlCl_4^-$ mentre nei bagni acidi, in cui la concentrazione di cloruro di alluminio è $x_{AlCl_3} \cong 0,9$, lo ione $Al_2Cl_7^-$ diventa predominante ⁽⁶⁾. Nei bagni inorganici la deposizione dell'alluminio è possibile per la scarica di uno di questi due ioni. Nei bagni basici la deposizione dell'alluminio avviene secondo la relazione (4.2):



mentre nelle miscele acide è $Al_2Cl_7^-$ la specie che si riduce secondo la relazione (4.3):



La miscela viene preparata partendo dai tre componenti solidi, utilizzati tal quali. Vengono uniti in atmosfera in un contenitore di vetro e portati a fusione con un bagno termostato di cera. Per la composizione scelta, il bagno risulta di poco basico in quanto $x_{AlCl_3} = 0,482$, dunque per quanto scritto sopra la specie che porta alla deposizione dell'alluminio metallico è lo ione $AlCl_4^-$.

4.1.2 Le tecniche elettroanalitiche

La miscela di sali fusi è stata studiata con tecniche elettroanalitiche per comprenderne il comportamento da elettrolita; si sono utilizzati elettrodi di materiali via via diversi: entrambi gli elettrodi in grafite, elettrodo di lavoro in grafite e contro elettrodo in lega di alluminio serie 6000, elettrodo di lavoro in titanio e contro elettrodo in lega di alluminio serie 6000. Tali sistemi

sono stati caratterizzati con voltammetrie cicliche per poter individuare eventuali picchi di riduzione dell'alluminio, da -3 V a 3 V con una velocità di scansione di 100 mV/s per 3 cicli; l'effettiva deposizione è stata verificata con delle successive cronoamperometrie della durata di 30 minuti.

Sul sistema definitivo, descritto all'inizio di questo paragrafo, si sono poi condotte prove galvanostatiche ad impulso basandosi sui valori di corrente ottenuti con le cronoamperometrie. Gli impulsi hanno avuto una durata di 500 ms. Queste prove hanno permesso di individuare i valori ottimali dei parametri considerati che permettono di ottenere la quantità e la forma desiderate delle nanoparticelle; tali valori vengono applicati al successivo metodo sonoelettrochimico ad impulsi.

4.1.3 Il metodo sonoelettrochimico ad impulsi

La tecnica sonoelettrochimica a pulsione si basa sull'uso combinato dell'elettrodeposizione a corrente pulsata e di impulsi di ultrasuoni, generati da una punta dotata di due elementi ceramici piezoelettrici interposti a una contro-massa e a un'asta di lega di titanio. La frequenza fondamentale di risonanza della punta è di 20 kHz e la potenza degli ultrasuoni è tipicamente attorno a 75 W/cm². Ciascun impulso, alternativamente di corrente e di ultrasuoni, è attivato da un temporizzatore che regola sia l'attività del potenziostato sia quella del generatore di ultrasuoni.

Sono stati impiegati un potenziostato AMEL Model 7060 ed un generatore di ultrasuoni progettato ad hoc, Sintec Generator EG36. La punta del sonoelettrodo è stata rivestita in materiale isolante in modo da lasciare esposta all'elettrolita solo la superficie piana inferiore di raggio pari ad 1 mm. La geometria dell'apparato sperimentale utilizzato per la produzione delle nanopolveri è riportata in Figura 4.2.

Il quadro di controllo si trova sul temporizzatore, che si occupa di alternare il funzionamento del potenziostato, utilizzato in modalità galvanostatica, con quello del generatore di ultrasuoni; questo permette di impostare la durata desiderata dei singoli impulsi e della prova totale.

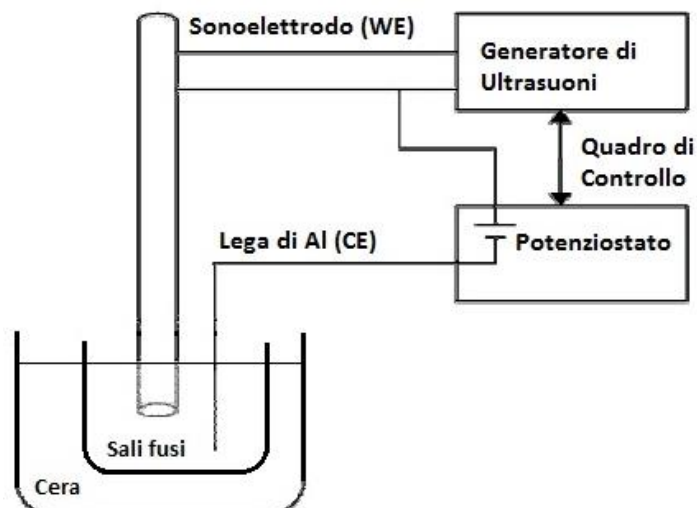


Fig.4.2. Rappresentazione schematica del sistema utilizzato.

Gli impulsi sono della durata dell'ordine dei millisecondi; in particolare gli impulsi di corrente e di ultrasuoni sono stati impostati con una durata di 400 ms mentre la pausa con una durata di 200 ms. Le prove di produzione di nanoparticelle hanno avuto una durata di 4 ore.

Tabella 4.2. Dettaglio delle durate degli impulsi.

t_{ON}	400 ms
t_{US}	400 ms
t_p	200 ms
t_{TOT}	4 ore
n° cicli	14400

La Tabella 4.2 riassume le durate impostate per i singoli impulsi attraverso il quadro di controllo.

4.1.4 Il microscopio elettronico a scansione

Il microscopio elettronico a scansione SEM (*Scanning Electron Microscope*) è un tipo di microscopio elettronico che riesce a riprodurre l'immagine della superficie del campione inviando un fascio di elettroni concentrato. Raccogliendo infatti i segnali elettronici emessi dagli atomi del materiale in esame in seguito all'interazione con gli elettroni primari, cioè quelli

appartenenti al fascio, si ottengono informazioni riguardanti la topografia e la composizione della superficie. Il fascio elettronico non è fisso ma viene manipolato in sequenza per poter effettuare la scansione dell'area di interesse.

Per poter condurre analisi con questo strumento i campioni devono essere conduttori elettrici, almeno in superficie, e non devono essere elettricamente isolati, per evitare degli accumuli di carica. Gli atomi del materiale studiato in seguito all'interazione con gli elettroni primari possono emettere segnali che si differenziano per la loro energia: elettroni secondari SE (*Secondary Electrons*); elettroni retrodiffusi BSE (*Back Scattered Electrons*); raggi X caratteristici; luce (catodoluminescenza); elettroni trasmessi (raccolti nel TEM e nello STEM); corrente elettrica del campione.

Gli elettroni secondari sono gli elettroni del campione aventi energia inferiore a 50 eV che vengono espulsi dai livelli atomici più esterni, mentre gli elettroni retrodiffusi possiedono energia superiore a 50 eV e derivano dalle interazioni del fascio primario con il nucleo degli atomi del campione. Gli elettroni retrodiffusi sono utilizzati per distinguere zone aventi composizione chimica diversa dal momento che gli elementi con peso atomico più elevato diffondono gli elettroni più intensamente rispetto agli elementi aventi peso atomico più basso. Le zone ricche degli elementi aventi un peso atomico più basso appaiono quindi scure nell'immagine ottenuta, mentre le zone in cui sono presenti gli elementi più pesanti risultano chiare. Le nanoparticelle sulla lega di titanio sono state analizzate con un SEM Cambridge Stereoscan 440, con sonda EDS Philips 9800.

Il SEM richiede l'utilizzo del vuoto poiché l'aria impedirebbe la formazione del fascio elettronico, per questo motivo per analizzare campioni non conduttivi o con un alto grado di idratazione si ricorre al microscopio elettronico a scansione ambientale ESEM (*Environmental Scanning Electron Microscope*). Questo apparecchio permette di regolare i valori di pressione, temperatura e umidità in base alla natura del campione. Per poter osservare i campioni contenenti la miscela di sali bassofondente si è dovuti ricorrere a questo tipo di microscopio elettronico, altrimenti il vuoto ne avrebbe causato la fusione all'interno dell'apparecchio. È stato utilizzato uno Zeiss Sigma VP equipaggiato con EDX Bruker Quantax 200.

4.1.5 La spettroscopia EDS

La spettroscopia a raggi X a dispersione di energia EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) è una tecnica analitica impiegata per condurre l'analisi elementare e la caratterizzazione sia qualitativa sia semiquantitativa dei materiali di interesse.

Si basa sull'emissione di raggi X, aventi una determinata lunghezza d'onda, conseguente l'interazione degli atomi del campione con gli elettroni accelerati. Quando un fascio di elettroni viene focalizzato su un materiale gli elettroni dei gusci K ed L assumono una configurazione ad elevata energia, poi durante il rilassamento elettronico ritornano ad occupare orbitali vuoti ad energia inferiore e la differenza energetica tra i due gusci può essere emessa come radiazione X. L'energia del raggio emesso dipende quindi dalla differenza energetica tra i due gusci coinvolti e dalla struttura atomica dell'elemento: la caratterizzazione è possibile in quanto ad ogni elemento corrisponde una precisa serie di picchi nello spettro a raggi X.

Lo spettro ottenuto riporta in ascissa l'energia in keV e in ordinata l'intensità della radiazione. Informazioni qualitative possono essere convertite in dati semiquantitativi misurando l'altezza dei picchi, proporzionale alla concentrazione dell'elemento nel campione. Tale tecnica analitica può essere condotta con un SEM adeguatamente fornito della microsonda EDS, che discrimina i raggi X caratteristici sulla base dell'energia.

4.2 Risultati e discussione

4.2.1 Le voltammetrie cicliche

Si riportano in questo paragrafo i voltammogrammi ottenuti con le voltammetrie cicliche sui diversi sistemi analizzati. Da tali grafici è possibile trarre delle considerazioni sulla cinetica di deposizione delle specie in gioco 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.

Per tutti i sistemi, le prove sono state eseguite a 140°C con velocità di scansione pari a 100 mV/s, 3 cicli da -3 V a +3 V. Non è stato utilizzato un elettrodo di riferimento. Per il caso della cella avente entrambi gli elettrodi, di lavoro ed ausiliario, in grafite non si riporta il grafico in quanto non si sono avuti risultati rilevanti.

Per quanto riguarda la cella che presenta l'elettrodo di lavoro in lega di titanio grado 5 ed il controlettrodo in grafite, il voltammogramma è riportato in Figura 4.3. Si distinguono sia picchi anodici, verso valori di corrente positivi, sia picchi catodici, in direzione di valori di corrente negativi. Per poter avere la deposizione dell'alluminio metallico si devono indagare i picchi catodici. In particolare il picco in direzione catodica al potenziale di -0,5 V è quello più evidente ma è presente solo durante il primo ciclo di scansione; il picco meno intenso a 0,3 V è invece presente nei primi due cicli. Per individuare quale di questi due picchi è attribuibile

alla riduzione degli ioni $AlCl_4^-$ si procede con la successiva cronoamperometria. La deposizione dell'alluminio sull'elettrodo in lega di titanio avviene solo nel caso della cronoamperometria a $-0,5$ V, per cui si può affermare che il picco catodico a questo potenziale riguarda la reazione di riduzione (4.2).

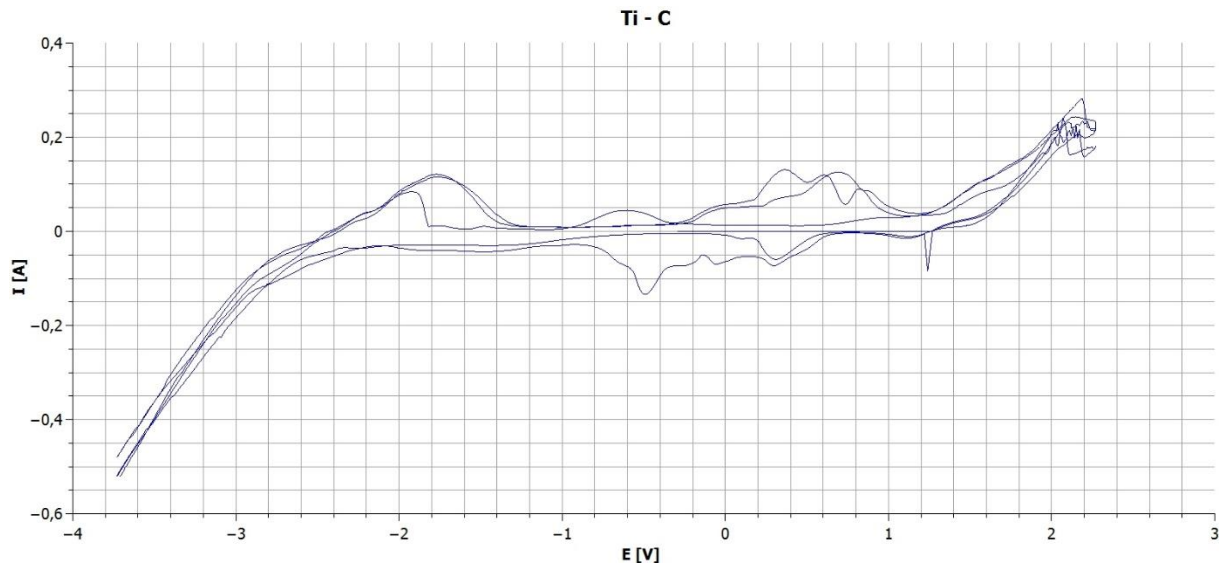


Figura 4.3. Voltammogramma del sistema Ti (WE) – C (CE).

In Figura 4.4 è riportato il voltammogramma relativo alla voltammetria ciclica condotta sul sistema definitivo, che presenta l'elettrodo di lavoro in lega di titanio grado 5 ed il contro elettrodo in lega di alluminio lega 6000. In questo caso i picchi di riduzione sono più difficilmente distinguibili: a 0 V si osserva un picco molto debole ma sempre presente durante i tre cicli; un altro picco si trova a $-1,4$ V durante il primo ciclo ma si sposta fino ad arrivare a $-0,9$ V nell'ultimo ciclo.

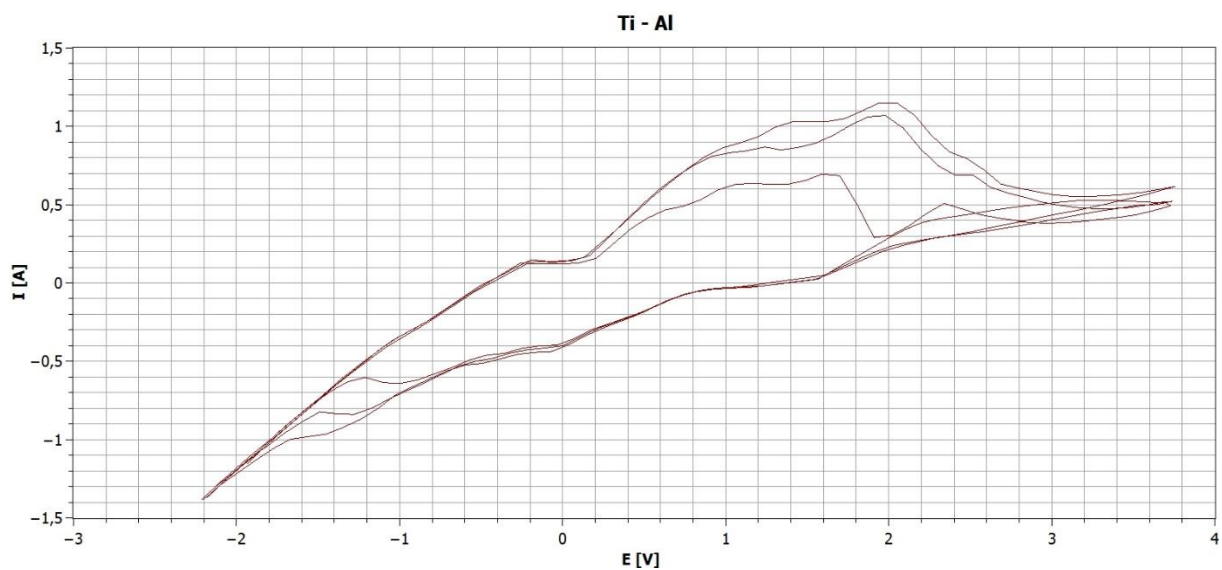


Figura 4.4. Voltammogramma del sistema Ti (WE) – Al (CE).

I valori di potenziale individuati da questi picchi sono quelli utilizzati nelle cronoamperometrie per poter verificare che si tratti del picco legato alla deposizione dell'alluminio. Questa si verifica solo nel caso del potenziale pari a 0 V.

Con la spettroscopia EDS si è verificato che gli strati depositati fossero effettivamente di alluminio metallico; inoltre poiché la lega di titanio grado 5, altrimenti nota con il codice 6Al-4V, contiene il 6%w di alluminio si è controllato inoltre che la quantità di alluminio misurata dalla sonda fosse superiore a quella caratteristica della lega.

4.2.2 Gli impulsi galvanostatici

La fase successiva di indagine consta di impulsi galvanostatici per verificare la formazione di nanoparticelle. Si utilizza il sistema costituito dalla miscela di sali fusi e dagli elettrodi in lega di titanio ed in lega di alluminio. Il valore di corrente da impostare viene ricavato dalla cronoamperometria a 0 V, della durata di 30 minuti, durante la quale si è osservata la deposizione dell'alluminio. Il grafico in Figura 4.5 riporta l'andamento della intensità di corrente in funzione del tempo.

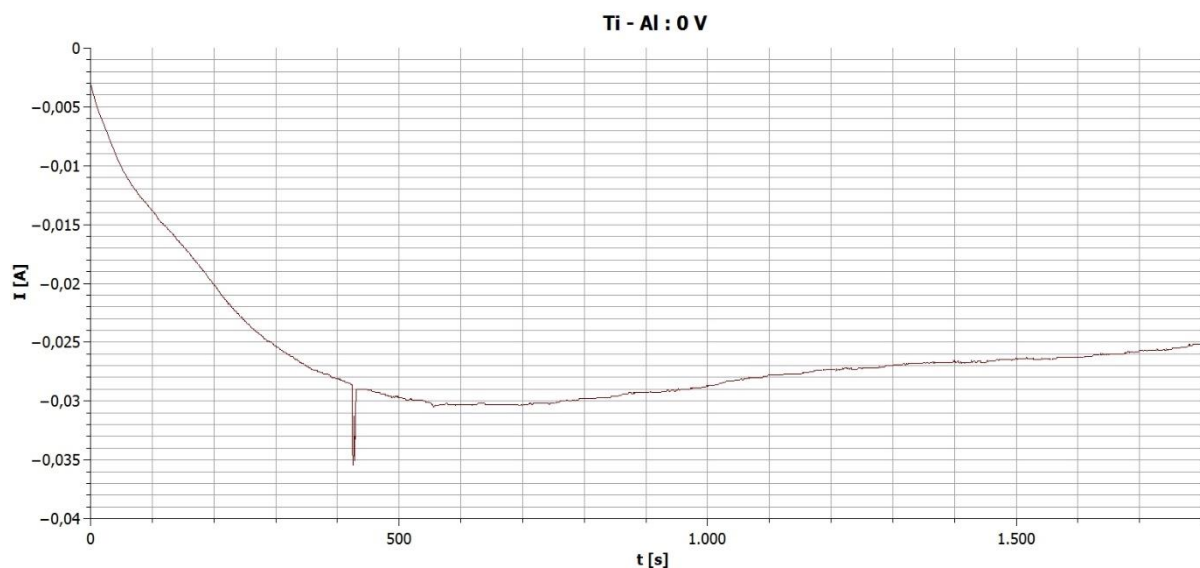


Figura 4.5. Cronoamperometria sul sistema Ti (WE) – Al (CE) a 0 V.

Si può osservare che la corrente aumenta inizialmente in modulo fino a raggiungere i -30 mA nei primi 500 s, per poi rimanere a valori compresi tra i -30 mA ed i -25 mA.

Per la prima prova di impulso galvanostatico si scelgono un valore di corrente pari a -30 mA ed una durata dell'impulso pari a 500 ms.

In Figura 4.6 è possibile osservare la deposizione avvenuta sull'elettrodo di lavoro in lega di titanio grado 5. Si possono facilmente distinguere delle parti più chiare rispetto al substrato, che sono particelle di alluminio di dimensioni nanometriche.

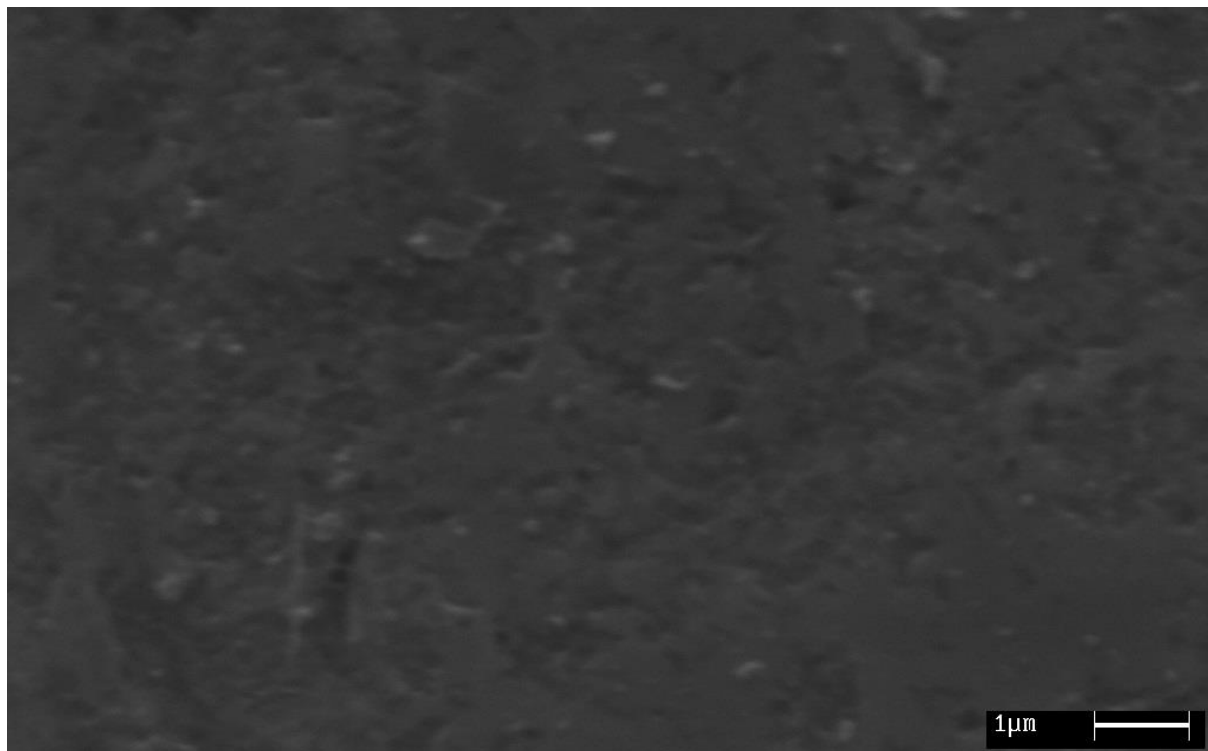


Figura 4.6. Immagine SEM delle nanoparticelle ottenute con un impulso di corrente di -30 mA e della durata di 500 ms. 9000 ingrandimenti.

La quantità di nanoparticelle è però molto ridotta e poiché lo scopo del lavoro è trovare un metodo che garantisca una buona resa di produzione, si decide di effettuare altri impulsi galvanostatici aumentando il modulo dell'intensità di corrente e la durata dell'impulso per vedere come questi parametri influenzino la produzione delle particelle.

Si effettuano quindi tre prove di produzione aumentando l'intensità di corrente a -60 mA, a -90 mA e a -120 mA per individuare il valore più adatto da utilizzare per il metodo sonoelettrochimico. La durata dell'impulso rimane invariata, di 500 ms.

La Figura 4.7 riporta l'immagine al SEM di quanto ottenuto con un'intensità di corrente di -60 mA e si osserva come le nanoparticelle continuano ad essere ben distinguibili pur essendo aumentate in quantità. Si formano delle zone in cui sono più agglomerate ma questo non impedisce di individuarne la forma e le dimensioni.

Lo stesso non si può dire per quanto riguarda la prova condotta con una intensità di corrente pari a -90 mA. In Figura 4.8 infatti è possibile osservare che le nanoparticelle formatesi non sono più così facilmente distinguibili in quanto si trovano molto agglomerate.

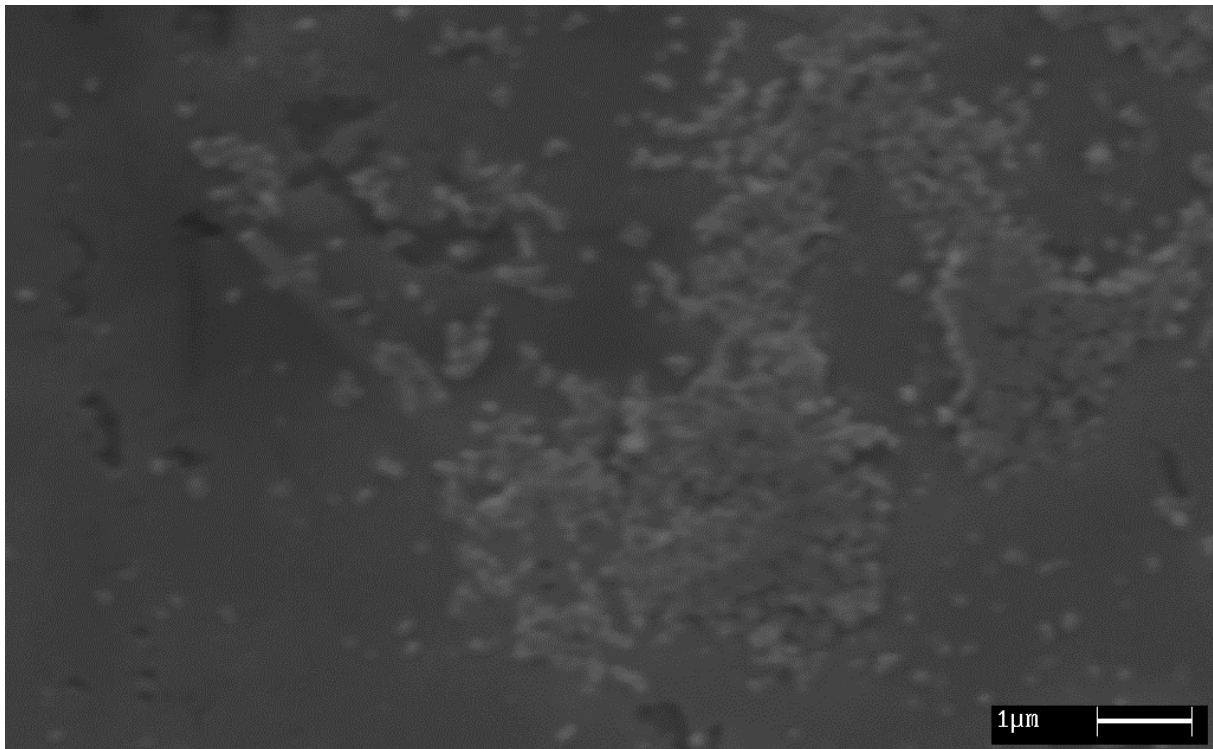


Figura 4.7. Immagine SEM delle nanoparticelle ottenute con un impulso di corrente di -60 mA e della durata di 500 ms. 9000 ingrandimenti.

Sembra che si formi uno strato unico e solo nelle discontinuità della superficie si possono individuare le particelle che costituiscono lo strato.

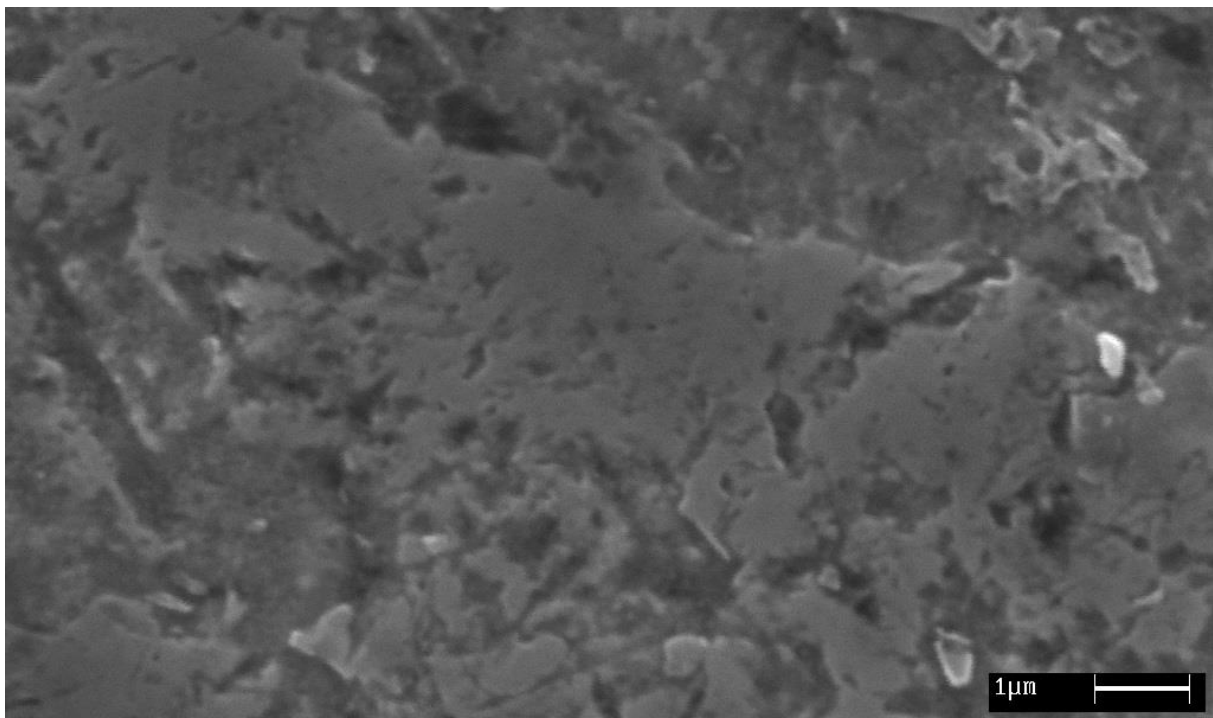


Figura 4.8. Immagine SEM delle nanoparticelle ottenute con un impulso di corrente di -90 mA e della durata di 500 ms. 9000 ingrandimenti.

Una situazione analoga, riportata in Figura 4.9, si riscontra con la prova galvanostatica a -120 mA. In questo caso si ha la formazione di uno strato compatto e le particelle, eventualmente formatesi, non sono distinguibili.



Figura 4.9. Immagine SEM delle nanoparticelle ottenute con un impulso di corrente di -120 mA e della durata di 500 ms. 9000 ingrandimenti.

Da queste prove si conclude che l'intervallo di intensità di corrente che garantisce la formazione di una buona quantità di nanoparticelle ben distinte va dai -30 mA ai -60 mA; per valori di corrente più alti in modulo si ha la deposizione uno strato continuo di alluminio.

Si procede con altre prove di impulsi galvanostatici variando la durata dell'impulso. Per la prima prova si decide di impostare una intensità di corrente di -60 mA ed una durata di 250 ms, per vedere se la durata influenzi la disposizione o la forma delle nanoparticelle. In Figura 4.10 si ritrova l'immagine di quanto ottenuto con la durata di 500 ms mentre in Figura 4.11 si ha l'immagine delle nanoparticelle prodotte con l'impulso più breve. In questo secondo caso non si può più affermare quanto detto per il primo caso, perché le particelle si presentano molto compatte e sembrano più irregolari anche nella forma. Da quanto osservato si può dedurre che per tempi brevi l'accrescimento prevale sulla nucleazione e quindi invece di ottenere più particelle ben distinte e di dimensioni ridotte si ottengono meno particelle ma accresciute irregolarmente ed agglomerate.

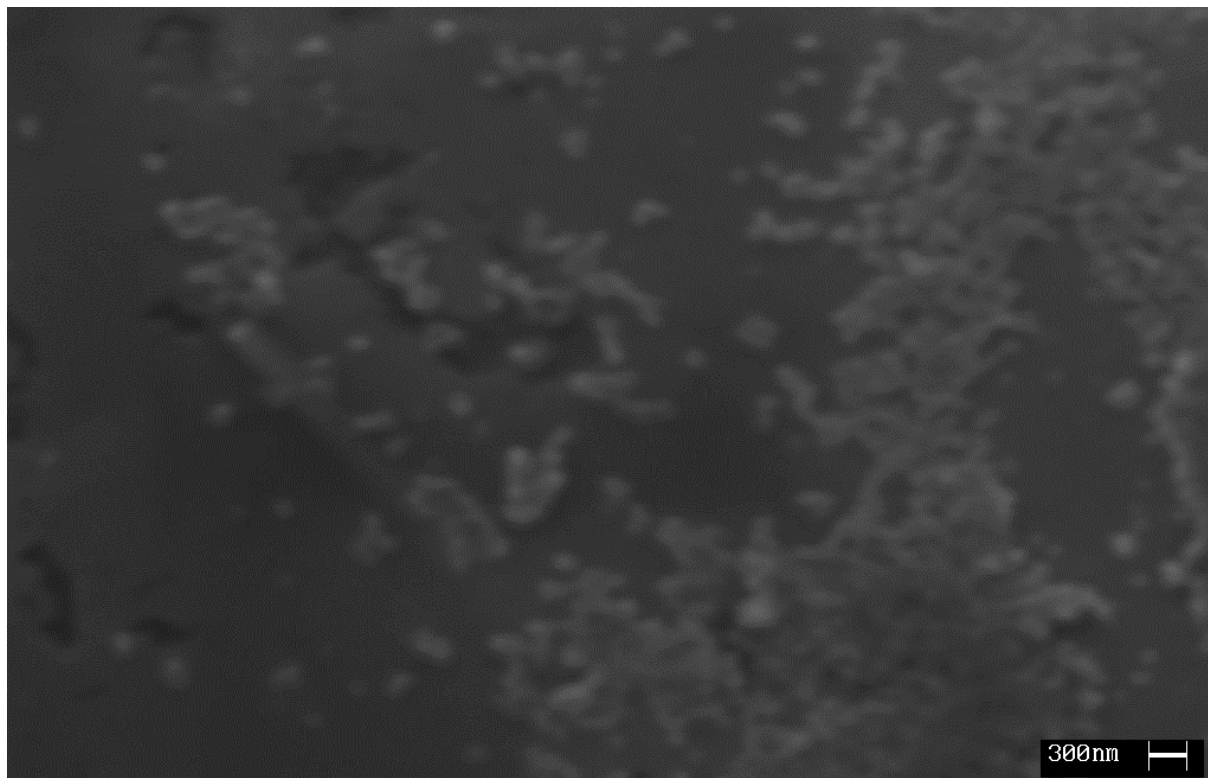


Figura 4.10. Immagine SEM della prova con corrente di -60 mA e durata di 500 ms. 12000 ingrandimenti.

Per indagare ulteriormente l'effetto della durata dell'impulso si decide di ripetere le prove impostando un valore di corrente di -45 mA.

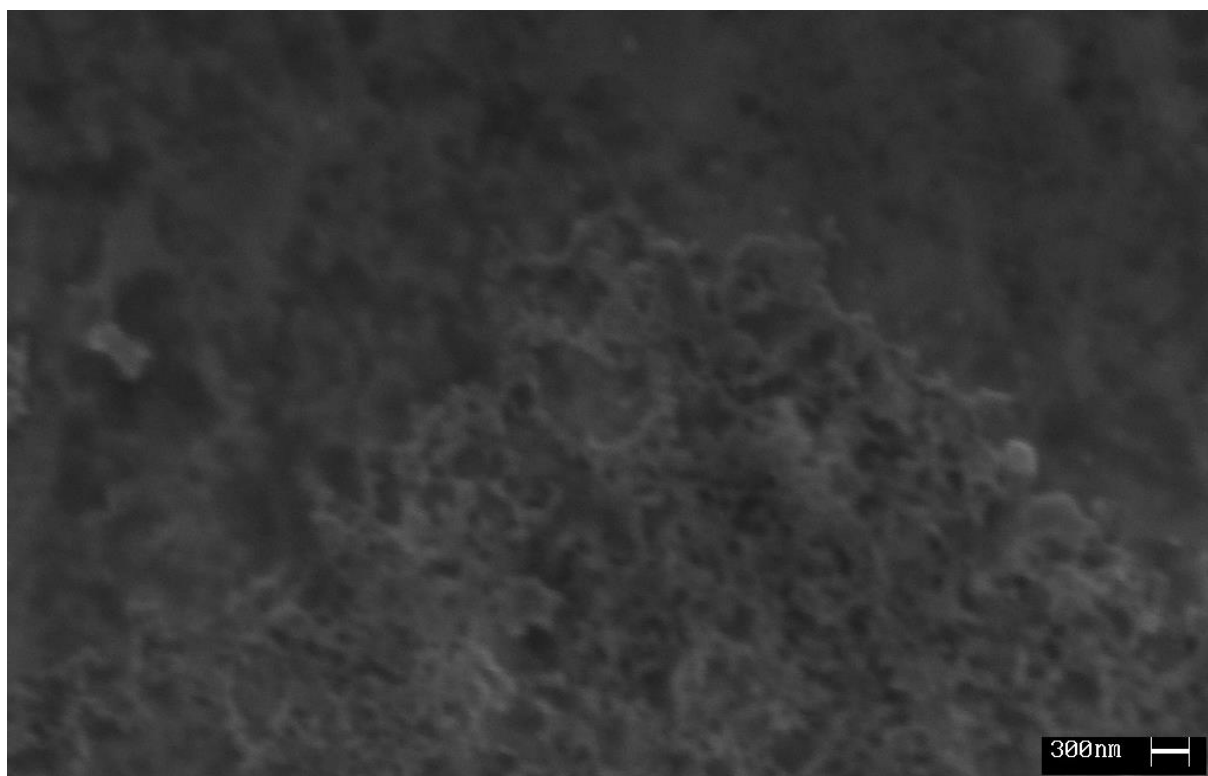


Figura 4.11. Immagine SEM della prova con corrente di -60 mA e durata di 250 ms. 12000 ingrandimenti.

Tale valore è compreso nell'intervallo dei valori di corrente da applicare, individuato precedentemente tra i -30 mA ed i -60 mA, e si ritiene utile indagare il comportamento del sistema. I risultati ottenuti con l'impulso di 500 ms sono riportati in Figura 4.12 mentre quelli riguardanti l'impulso di 250 ms si ritrovano in Figura 4.13.

Nel primo caso si osserva la formazione di particelle di dimensione nanometrica ma di forma più irregolare rispetto a quanto ottenuto nei casi precedentemente descritti. Inoltre si presentano in quantità modeste, non sufficienti a garantire una buona resa del processo, come succede nel caso di una corrente di -30 mA.

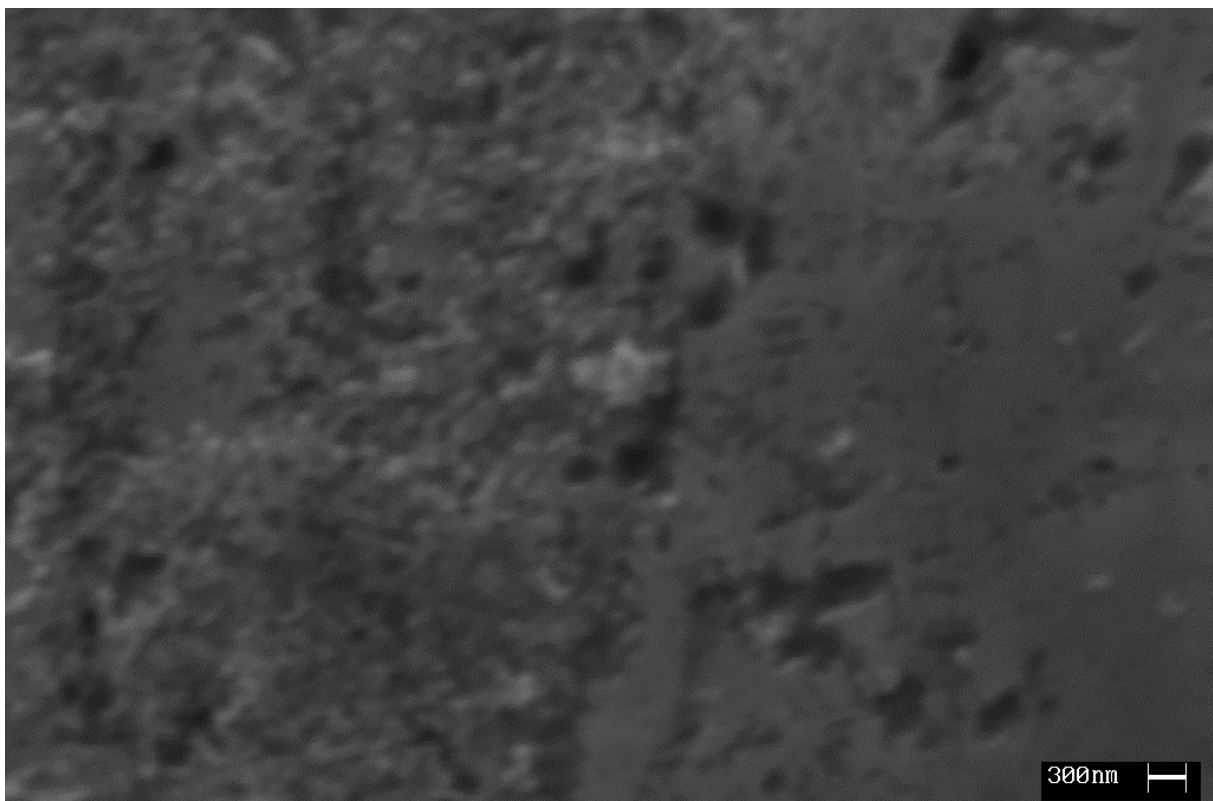


Figura 4.12. Immagine SEM della prova con corrente di -45 mA e durata di 500 ms. 12000 ingrandimenti.

Nel caso dell'impulso di durata di 250 ms si osserva la formazione di agglomerati compatti di particelle, che non possono essere individuate singolarmente per valutarne la forma e le dimensioni.

In base a quanto ottenuto dalle prove si può concludere che per poter produrre particelle di dimensioni nanometriche e ben separate è necessario rimanere nell'intervallo di corrente che va da -30 mA a -60 mA; per aumentare la resa del processo ci si deve tenere verso il limite superiore dell'intervallo. Per valori di corrente superiori in modulo si ottengono depositi compatti di metallo e dunque non si tratta di valori applicabili al metodo sonoelettrolitico.

Per quanto riguarda la durata dell'impulso, il valore di 500 ms sembra più adatto di 250 ms per poter ottenere una buona quantità di particelle di dimensioni ridotte e regolari.

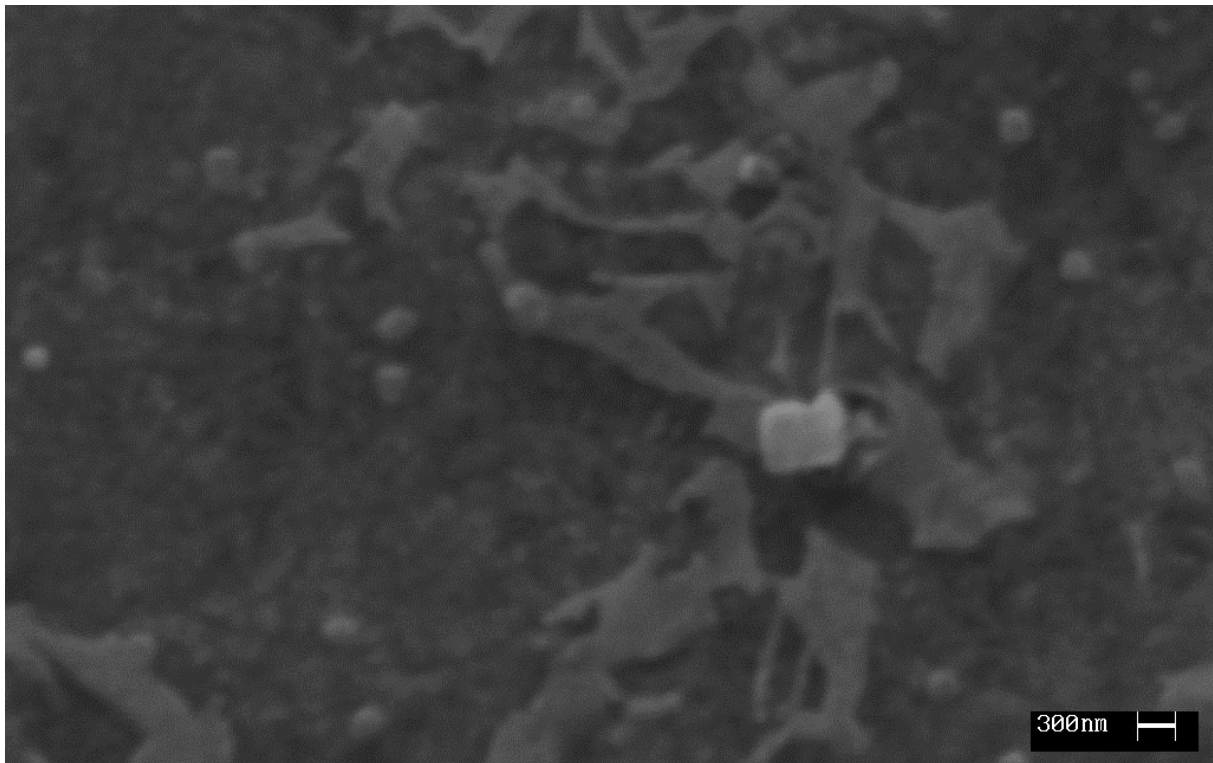


Figura 4.12. Immagine SEM della prova con corrente di -45 mA e durata di 250 ms. 12000 ingrandimenti.

In base a questi risultati, si passa ad applicare il metodo sonoelettrochimico vero e proprio applicando i valori più opportuni dei parametri presi in considerazione

4.2.3 La produzione e la separazione delle nanoparticelle

La produzione delle nanoparticelle di alluminio è avvenuta con l'applicazione del metodo sonoelettrochimico, descritto nel primo capitolo di questo lavoro.

Si decide di procedere con un impulso di corrente di -30 mA della durata di 400 ms, un impulso di ultrasuoni della durata di 400 ms ed una pausa di 200 ms in modo tale da avere un ciclo completo della durata di 1s.

Dopo le 4 ore di produzione si procede con la separazione delle particelle tramite filtrazione a caldo ma non riesce ad ottenere una separazione completa per la rapida solidificazione della miscela salina. Si ottengono campioni costituiti da una matrice di sali solidificati in cui sono disperse le nanoparticelle; per la presenza dei sali si deve ricorrere all'ESEM. In Figura 4.13 è riportata l'immagine ESEM del campione ottenuto dopo filtrazione. Si distinguono delle particelle più scure e delle particelle chiare (indicate nella figura con i numeri 1 e 2)..

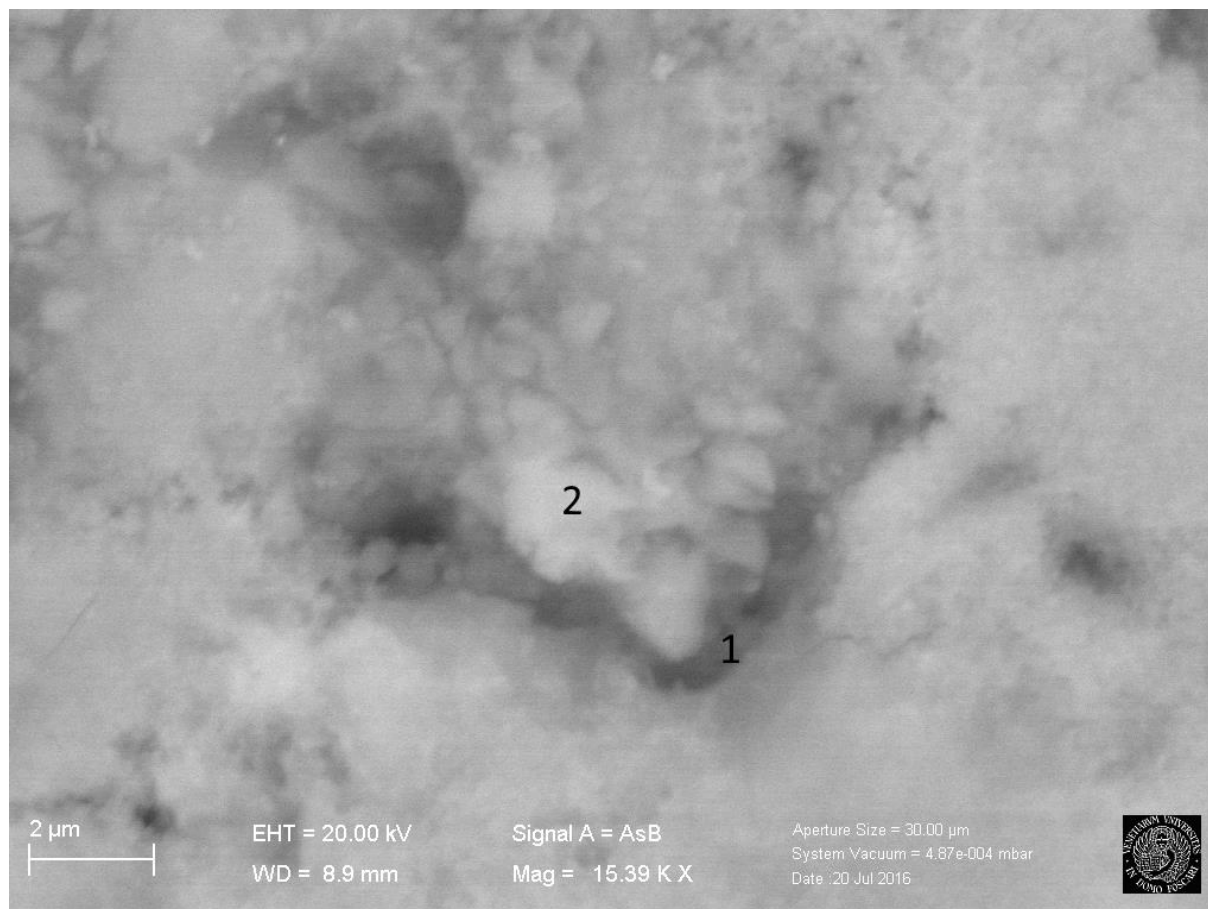


Figura 4.13. Immagine ESEM del campione ottenuto dopo filtrazione, 15390 ingrandimenti.

Si è quindi effettuata l'analisi EDS per indagare la composizione del campione da un punto di vista qualitativo e semi-quantitativo. In Figura 4.13 sono indicati i punti analizzati e se ne riportano i rispettivi spettri in Figura 4.14 e in Figura 4.15 per un confronto.

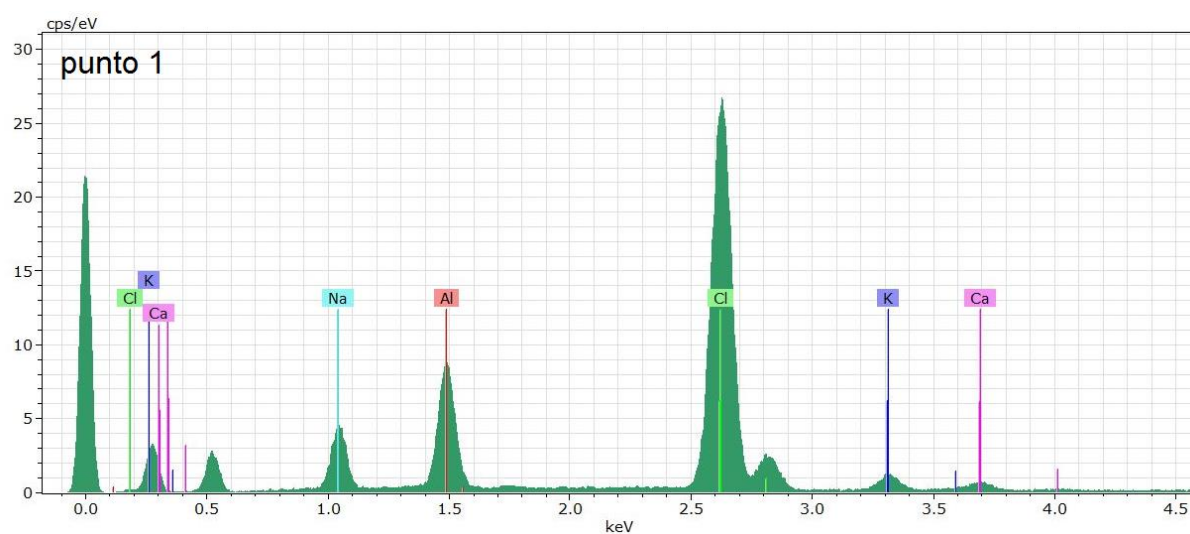


Figura 4.14. Spettro EDS del punto 1 in Figura 4.13.

In entrambi gli spettri sono indicati i picchi relativi al cloro, all'alluminio, al sodio ed al potassio. Lo spettro del punto 1 presenta il picco dell'alluminio più alto rispetto a quello che si ritrova nello spettro del punto 2; inoltre in quest'ultimo il sodio è molto più presente, con il picco di altezza 8 invece di quello di altezza 4 che si trova nel primo grafico. In entrambi i punti analizzati il potassio è presente in quantità modeste.

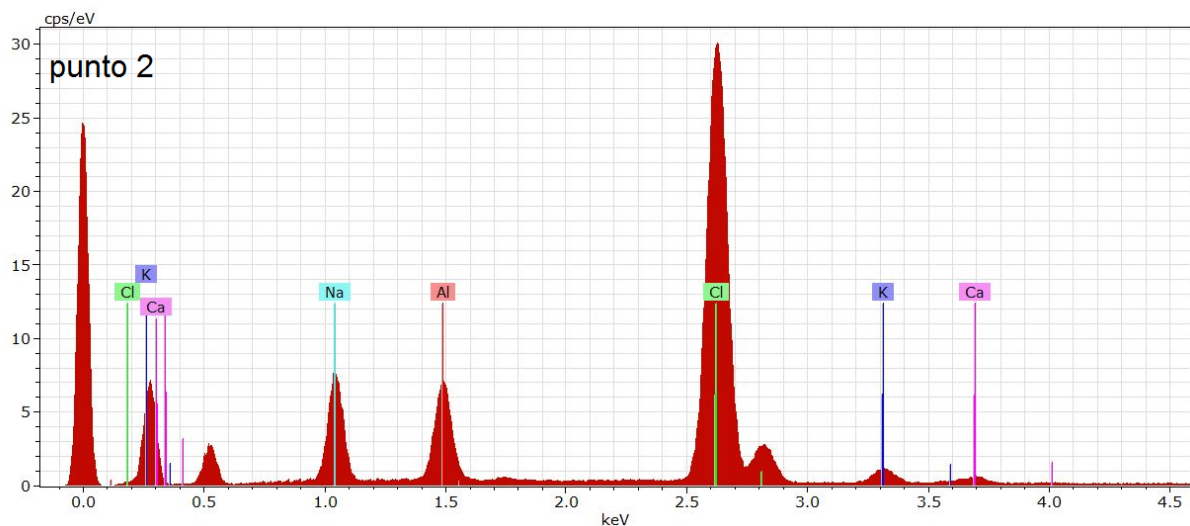


Figura 4.15. Spettro EDS del punto 2 in Figura 4.13.

Si evince da questi risultati che le particelle più scure, presentano una elevata concentrazione di alluminio e quindi sono il risultato della riduzione elettrochimica con l'ausilio degli ultrasuoni dei sali che danno origine a particelle metalliche composte da alluminio, in quanto, i potenziali utilizzati non sono in grado di ridurre gli elementi alcalini. A causa della scarsa risoluzione dello strumento, si è in grado di valutare le dimensioni di queste particelle, che risultano inferiori al micron, ma non si è in grado di distinguere se sono delle particelle singole o agglomerati di particelle più piccole. Tuttavia, sulla base dei risultati ottenuti dalle prove a singolo impulso, sembra ipotizzabile che tali particelle siano costituite da agglomerati di polveri metalliche di dimensione nanometrica.

Riferimenti bibliografici

1. Keyes D. B., T. E. Phipps, W. Klabunde (1933). Process for the electrodeposition of aluminium from its compounds. US Patent 1911122.
2. Couch D. E., A. J. Brenner (1956). *Electrochem. Soc.*, **103**, pp. 657.
3. Finholt, A. E., A. C. Bond, H. I. Schlesinger (1947). Lithium aluminum hydride, aluminum hydride and lithium gallium hydride, and some of their applications in organic and inorganic chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, **69**, pp. 1199 - 1203.
4. Jafarian M., M. G. Mahjani, F. Gobal, I. Danaee (2006). Electrodeposition of aluminium from molten AlCl₃-NaCl-KCl mixture. *Journal of Applied Electrochemistry*, **36**, pp.1169 - 1173.
5. Robelin C., Chartrand P., A. D. Pelton (2004). Thermodynamic evaluation and optimization of the (NaCl + KCl + AlCl₃) system. *J. Chem. Thermodynamics*, **36**, pp.683 – 699.
6. Zhao Y., T. J. VanderNoot (1997). Review: electrodeposition of aluminium from nonaqueous organic electrolytic systems and room temperature molten salts. *Electrochimica Acta*, **42**, pp.3-13.

Conclusione

Lo scopo del presente lavoro è trovare un metodo economico ed avente una buona resa per la produzione di nanoparticelle di alluminio. Si è deciso di procedere con il metodo sonoelettrolitico ad impulsi per la produzione di nanoparticelle di alluminio. Come elettrolita è stata utilizzata una miscela bassofondente di sali di cloro (cloruro di alluminio, cloruro di potassio e cloruro di sodio). Il sistema scelto è stato caratterizzato e si sono individuati i parametri ottimali, che potrebbero garantire l'ottenimento di una buona quantità di nanoparticelle in tempi ragionevoli.

Per separare le nanoparticelle dai sali fusi si è ricorsi ad un sistema di filtraggio, ma per lo stretto intervallo di solidificazione della miscela si sono ottenuti campioni costituiti da una matrice di sali e nanoparticelle disperse. Per la presenza dei sali bassofondenti, i campioni sono stati osservati con l'ESEM che non permette di ottenere elevati ingrandimenti. Tuttavia con l'analisi EDS si sono individuate particelle o agglomerati di esse che presentano una elevata quantità di alluminio e quindi risultano agglomerati di particelle di alluminio metallico. Purtroppo non si è riusciti a determinare la dimensione delle particelle e la resa del processo.

Per quanto riguarda eventuali sviluppi futuri, il metodo sonoelettrolitico può essere confermato come adatto alla produzione di nanoparticelle con una resa elevata; non si può dire lo stesso per la miscela di sali fusi come elettrolita, che non permette un'agevole separazione delle nanoparticelle dopo la produzione. Per l'applicazione industriale quindi sono necessari ulteriori studi per cercare una alternativa alla separazione tramite filtraggio. Altrimenti è da affrontare lo studio mediante l'utilizzo di altre tipologie di soluzioni che rendano la sospensione facilmente separabile, come ad esempio i liquidi ionici; questi però presentano lo svantaggio di essere particolarmente costosi e rendono difficile la gestione del processo a causa di una facile contaminazione con l'atmosfera.

