

## Sintesi e caratterizzazione di nanopolveri metalliche prodotte sonoelettrochimicamente

V. Zin, E. Campadello, A. Zanella, K. Brunelli, M. Dabalà

*Nel presente lavoro è stata trattata la produzione di nanopolveri metalliche con il metodo sonoelettrochimico a pulsione, ottimizzato presso l'Università di Padova. Sono state sintetizzate particelle nanometriche di lega FeCo e FeCr a diverse temperature del bagno elettrolitico, allo scopo di studiare e determinare l'influenza della temperatura di sintesi sull'efficienza di processo e sulle caratteristiche chimico-fisiche delle polveri ottenute.*

*Il materiale prodotto è stato caratterizzato tramite X-EDS per determinarne la composizione chimica, diffrazione di raggi X per studiarne la struttura cristallina e calcolare la dimensione media delle particelle, microscopia elettronica per un'indagine morfologica.*

### PAROLE CHIAVE:

nanomateriali, elettrochimica, metallurgia delle polveri, caratterizzazione

### INTRODUZIONE

Una delle ragioni per cui si è originato un così crescente interesse per i nanomateriali risiede negli alti investimenti che le imprese devono sostenere per introdurre nuovi materiali sul mercato e nei processi di fabbricazione di manufatti e prodotti industriali. Le nanotecnologie sembrano offrire la possibilità di ottenere nuove proprietà dei prodotti finiti impiegando materiali tradizionali e con note caratteristiche semplicemente riducendo le dimensioni delle particelle che li costituiscono. Per questi motivi l'interesse suscitato dai nanomateriali ha promosso lo sviluppo di numerosi metodi di sintesi per la loro fabbricazione e messa a punto. La sonochimica è una delle prime tecniche impiegate per preparare componenti di dimensioni nanometriche; si tratta di un'area di ricerca che si occupa di reazioni chimiche che avvengono sotto l'azione di ultrasuoni ad elevata frequenza (circa 10-20 kHz) [1-3]. Dalla fine degli anni '80 in particolare l'interesse nella sonoelettrochimica è cresciuto in modo considerevole e diversi studi nel campo sono stati svolti da vari gruppi di ricerca, inclusi quelli di K.S. Suslick nell'Illinois [4, 5], e di R. G. Compton a Oxford [6-8].

Gli effetti degli ultrasuoni su un liquido riguardano la formazione della cosiddetta "corrente acustica" e di bolle di cavitazione; vari studi hanno consentito di affermare che la formazione e l'implosione delle bolle di cavitazione comporta la realizzazione di condizioni estreme di temperatura e pressione [9], che possono dare origine a micro-getti in grado di urtare una superficie presente nelle vicinanze generando fenomeno di abrasione meccanica [4]. Inoltre la presenza di un'interfaccia eterogenea, costi-

tuita dalla superficie elettroica immersa in un mezzo liquido e sottoposta a sonicazione dà origine a diversi fenomeni ed effetti, in particolare correlati a una serie di parametri elettrochimici che influenzano l'andamento del processo. Si tratta della composizione chimica dell'elettrolita, del materiale elettroico, della geometria della cella elettrolitica, dei potenziali elettroici, della densità della corrente e della sua dinamica (se pulsata o fatta variare in modo continuo e ciclico); inoltre non si può escludere l'influenza di altre specie chimiche presenti in soluzione come agenti complessanti.

Ciò fornisce un ampio campo di lavoro e di studio nell'ambito dell'indagine della metodica sonoelettrochimica. Si possono predire vari effetti causati dall'azione degli ultrasuoni sul sistema elettrochimico [10], quali il miglioramento generale del moto delle specie presenti in soluzione, eventuali alterazioni dei gradienti di concentrazione in vari punti del profilo di reazione e conseguente spostamento delle cinetiche di reazione con effetti sul meccanismo e sui prodotti delle reazioni stesse, l'effetto abrasivo e pulente sulla superficie elettroica, le reazioni indesiderate indotte sonochimicamente e che impiegano come reagenti le specie intermedie prodotte elettrochimicamente e infine la formazione per via sonochimica di specie che reagiscono elettrochimicamente in condizioni in cui il sistema dovrebbe trovarsi in una condizione inattiva.

La deposizione di metalli sotto l'influenza di ultrasuoni, nonostante le difficoltà sopra citate che costituiscono dei limiti del sistema in questione, sembra offrire vari benefici in più dell'elettrodeposizione tradizionale condotta in assenza di ultrasuoni; ad esempio vanno considerati l'incremento della durezza dei depositi, l'accrescimento dello spessore dei rivestimenti, le aumentate velocità di deposizione ed efficienze di processo e la migliore adesione dei depositi [11-13]. In particolare ciò che si osserva sperimentalmente è che la sonicazione permette al sistema di operare in controllo di trasferimento elettronico, ossia poiché la soluzione viene continuamente agitata e rimescolata dall'azione delle bolle, la diffusione risulta non essere più lo stadio lento del processo elettrochimico, ma lo diventa invece il trasferimento elettronico, direttamente dipendente dalla composizione chimica dell'elettrolita e del materiale elettroico; gli ultrasuoni,

V. Zin, A. Zanella, K. Brunelli, M. Dabalà  
Dipartimento di Processi Chimici dell'Ingegneria,  
Università di Padova

E. Campadello  
Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Padova

Corresponding author:  
Valentina Zin

DPCI, via Marzolo 9, 35131 Padova - E-mail. valentina.zin@unipd.it

inoltre, provocano il distacco del deposito dalla superficie elettroica e questo fenomeno è alla base del metodo di produzione di nanoparticelle ideato e brevettato da J. Reisse e collaboratori [14], e utilizzato e ottimizzato presso l'Università di Padova [15].

## APPARATO SPERIMENTALE

La tecnica sonoelettrochimica a pulsione si basa sull'uso combinato dell'elettrodeposizione a corrente pulsata e di impulsi di ultrasuoni, generati da una punta dotata di due elementi ceramici piezoelettrici interposti a una contro-massa e a un'asta di lega di titanio. La frequenza fondamentale di risonanza della punta è di 20kHz e la potenza degli ultrasuoni è tipicamente attorno a 75W/cm<sup>2</sup>. Il sonotrodo è una versione modificata di una punta Bandelin Sonopuls HD 3200, adattata all'impiego come elettrodo. Ciascun impulso, sia elettrochimico che di ultrasuoni è attivato da un temporizzatore che regola sia l'attività del potenziostato che quella del generatore di ultrasuoni. È stato impiegato un potenziostato AMEL Model 7060 e un generatore di ultrasuoni progettato su misura (Sintec Generator EG36).

La punta di titanio funziona da catodo, collegata come Working Electrode (WE) e immersa nella soluzione elettrolitica; l'estremità della punta è isolata con una guaina polimerica in modo da lasciare esposta all'elettrolita, e quindi attiva, soltanto la superficie piatta inferiore di area pari a 1,227cm<sup>2</sup> (r=0,625cm). L'anodo è costituito da un elettrodo a rete di forma cilindrica in Platino; esso è collegato al potenziostato come Counter Electrode (CE) e il sonoelettrodo posizionato all'interno della rete; in questo modo il catodo risulta interamente circondato dalla superficie del contro-elettrodo e la distanza tra i due rimane costante. Le linee di flusso risultano quindi radiali attorno al WE. Entrambi gli elettrodi sono preventivamente puliti tramite immersione in acido nitrico per 5 minuti allo scopo di eliminare eventuali contaminanti. La cella viene termostata per controllare le variazioni di temperatura dell'elettrolita e la soluzione è mantenuta areata. La geometria dell'apparato sperimentale utilizzato per la produzione delle nanopolveri è riportata in Fig. 1(a).

Il potenziostato è utilizzato in regime galvanostatico, poiché il processo è condotto in controllo di corrente e non di potenziale, quindi non risulta necessario l'impiego di un elettrodo di riferimento.

L'impulso elettrochimico ha una durata definita dal parametro  $t_{ON}$ , vi è poi un tempo di inattività della cella, definito come  $t_{OFF}$ , che è a sua volta suddiviso in due fasi: una prima di attività degli ultrasuoni,  $t_{US}$ , seguita da una fase di pausa dell'intero sistema,  $t_p$  (Fig. 1(b)) [3, 16].

La durata del  $t_{ON}$  viene scelta in modo che sia inferiore del tempo di transizione  $\delta$  ottenibile dalla legge di Fick della diffusione per lo stato non stazionario (Eq. (1)) [17]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Eq. (1)}$$

Durante ciascun impulso elettrochimico nuclei metallici si formano sulla superficie del sonotrodo esposta alla soluzione. Più alta è la densità di corrente, o la sovratensione, più piccoli sono i nuclei più è rapido il processo di nucleazione. Di seguito è imposto al sistema un periodo di pausa, il  $t_{OFF}$ , nel quale non avvengono reazioni di tipo elettrochimico sulla superficie del WE. Caratteristico della suddivisione del ciclo nelle varie fasi è il parametro X, definito come rapporto  $t_{ON}/(t_{ON} + t_{OFF})$  e scelto sempre di valore compreso tra 0,22 e 0,5 [18]. Terminato l'impulso elettrochimico viene inviato dal temporizzatore un segnale al generatore di ultrasuoni che attiva l'emissione della radiazione ultrasonora. Durante questa fase si ha la comparsa del fenomeno della cavitazione: si accrescono all'interno del liquido una moltitudine di bolle di gas per migrazione di vapore dalla soluzione all'interno di ogni singola bolla; una volta raggiunta la dimensione critica si verifica l'implosione delle bolle con conseguente rilascio di energia d'urto che colpisce la punta del sonotrodo. Si ha quindi l'ablazione dei nuclei dalla superficie su cui si sono depositati, e l'immissione di una nube di particelle direttamente nell'elettrolita e disperse al suo interno per azione delle forze di taglio che si innescano a seguito dell'implosione delle bolle [7, 19]. A causa dell'intensa agitazione della soluzione prodotta dall'attività degli ultrasuoni, il doppio strato elettrico che si carica sulla superficie del titanio è costantemente rifornito di soluzione fresca, dopo ogni impulso. La durata del  $t_{US}$  viene scelta inferiore al tempo di inattività della cella per permettere l'elettrodeposizione in assenza di convezione; infatti parte del  $t_{OFF}$  è impiegato per mantenere in pausa l'intero sistema. Il periodo di pausa indicato come  $t_p = t_{OFF} - t_{US}$  ha la funzione di ridurre il flusso acustico e permettere la produzione delle nanopolveri, in quanto il sistema riesce a ripristinare le condizioni iniziali prima del nuovo impulso elettrochimico.

Il prodotto finale del processo è una sospensione di nanoparticelle nel bagno elettrolitico che viene successivamente filtrata con un sistema filtrante che lavora in vuoto e con filtri Millipore di porosità 0,05  $\mu\text{m}$ , per separare le nanoparticelle dalla fase liquida. In questo modo è possibile ottenere nanopolveri di elevati purezza e rapporto superficie/volume, caratteristiche che pos-

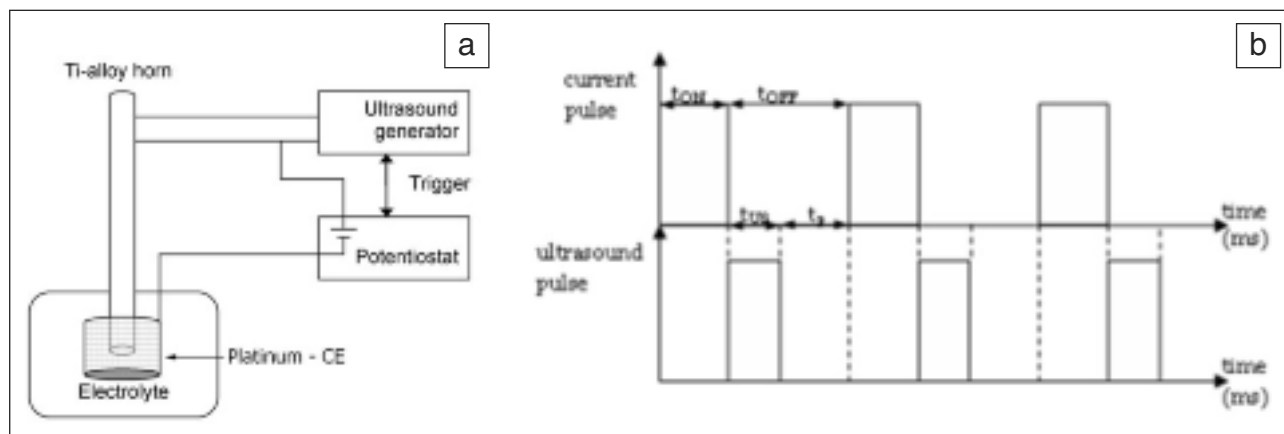


FIG. 1 (a) Rappresentazione schematica dell'impianto per la produzione di nanopolveri. (b) Fasi costituenti il processo di sintesi.

(a) Schematic of the apparatus for nanoparticles production. (b) Time management of the process.

sono essere controllate variando parametri di processo come  $X$  e la densità di corrente applicata.

Dopo il lavaggio dei filtri con acqua deionizzata ed etanolo, e la seguente essiccazione per 48 ore in atmosfera controllata in presenza di gel di silice, ogni singolo filtro viene pesato al fine di misurare l'efficienza del processo di sintesi come rapporto tra la massa di materiale effettivamente prodotta e il rendimento faradico calcolato con la seguente equazione Eq. (2) [20]:

$$m_i = \frac{\chi \cdot I \cdot t}{F} \cdot \frac{\sum_i (x_i \cdot PA_i)}{\sum_i (x_i \cdot n_{e,i})} \quad \text{Eq. (2)}$$

dove  $I$  è l'intensità di corrente applicata in A,  $t$  la durata dell'intero processo di sintesi in s,  $F$  è la costante di Faraday (96500 C mol<sup>-1</sup>),  $x_i$  è la frazione molare della specie  $i$ -esima,  $PA_i$  è il peso atomico in g mol<sup>-1</sup> e  $n_{e,i}$  il numero di elettroni scambiati. Per ogni sintesi l'efficienza di processo  $\eta$  in % è stata determinata usando la seguente equazione Eq. (3):

$$\eta = \frac{m_i}{m_r} \cdot 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

dove  $m_i$  è il rendimento faradico e  $m_r$  la massa metallica effettivamente prodotta.

## SINTESI DI NANOPOLVERI DI LEGA FeCo E FeCr

Nanoparticelle di due tipologie di leghe metalliche ferrose sono state prodotte con il metodo sonoelettrolitico a corrente pulsata, rispettivamente di composizione Fe<sub>35</sub>Co<sub>65</sub> e Fe<sub>50</sub>Cr<sub>50</sub>. Nell'ambito del presente studio sono state indagate le caratteristiche chimico-fisiche delle polveri prodotte al variare della temperatura del bagno elettrolitico; sono stati testati i seguenti valori di temperatura della soluzione di sintesi: 10°, 25°, 40° e 60°C.

La composizione chimica dell'elettrolita e i parametri di processo utilizzati quali densità di corrente degli impulsi elettrolitici e gestione dei tempi di ciclo sono stati precedentemente studiati e ottimizzati [15, 18]. Nel presente lavoro è stata mantenuta costante la suddivisione dei tempi di ciclo:  $t_{ON}=0,5s$ ,  $t_{US}=0,3s$ ,  $t_p=0,2s$ ,  $\chi=0,5$ .

### Legha FeCo

Le nanopolveri di lega Fe<sub>35</sub>Co<sub>65</sub> ( $x=0,35$ , frazione molare di Fe) sono state sintetizzate a partire da un bagno di solfati formulato sul modello della soluzione di Aotani [21-23] e ottimizzato [16], ossia costituito da solfati metallici, un elettrolita di supporto per aumentare la conducibilità della soluzione, un tampone di pH e un additivo di tipo organico usato come stabilizzante per la specie Fe(II), per limitarne l'ossidazione a Fe(III) e aumentare la solubilità del sale metallico. La composizione del bagno è riportato in Tab. 1.

Il pH è stato aggiustato a 3 con una soluzione 6M di HCl. E' stata utilizzata una densità di corrente per gli impulsi elettrolitici  $|i|=80\text{mA/cm}^2$ .

Costituenti	Concentrazione M
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,27·x
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0,27·(1-x)
NaCl	0,48
H3BO3	0,48
A. L-ascorbico	0,01

**TAB. 1** *Composizione chimica del bagno di sintesi per nanopolveri di lega FeCo.*  
Bath composition for FeCo nanoparticles production.

### Legha FeCr

Le nanopolveri di lega Fe<sub>50</sub>Cr<sub>50</sub> ( $x=0,5$ , frazione molare di Fe) sono invece state ottenute da un bagno a base di cromo trivalente contenente glicina come agente complessante per la specie Cr(III). La glicina, infatti, mostra una buona capacità complessante nei confronti degli ioni Cr<sup>3+</sup> e consente di ottenere buoni risultati dai processi di elettrodeposizione [24-26]. La riduzione di una lega a base di cromo è un processo complicato, in quanto la specie Cr(III) in soluzione acquosa si comporta come un acido forte di Lewis e partecipa rapidamente a una reazione chimica, chiamata olazione, che coinvolge forme de-protonate in ambiente acquoso: complessi polinucleati costituiti da catene di ioni Cr<sup>3+</sup> sono legati tra loro da ponti di gruppi -OH. Questo fenomeno comporta un sensibile abbassamento dell'efficienza dell'elettrodeposizione, in quanto la riduzione degli ioni di cromo è fortemente ostacolata [27]. Per evitare ciò occorre complessare la specie Cr(III) con un agente adeguato, come ad esempio la glicina, aggiunta alla soluzione in rapporto Cr:Gly=1:1 [25, 28]; la forza di legame tra Cr(III) e Gly controlla il potenziale necessario alla de-complessazione degli ioni e consente la co-deposizione simultanea di Cr e Fe. Tutto questo comporta un valore minimo di densità di corrente necessario per rendere possibile la riduzione del cromo, di 100mA/cm<sup>2</sup> [26]. La composizione chimica della soluzione elettrolitica è riportata in Tab. 2.

Si è utilizzato cloruro di ammonio come elettrolita di supporto per favorire l'interazione tra ioni Cr<sup>3+</sup> e glicina grazie alla presenza di ioni ammonio [28]; il valore del pH è stato aggiustato a 3 con una soluzione 6M di HCl e la densità di corrente utilizzata è stata  $|i|=120\text{mA/cm}^2$ .

### Tecniche impiegate per la caratterizzazione delle nanopolveri

Tutte le polveri prodotte sono state analizzate tramite spettroscopia X-EDS (sonda Philips EDAX PV9800) per identificarne la composizione chimica e verificarne l'omogeneità. Lo studio morfologico è stato eseguito tecniche di microscopia elettronica in trasmissione TEM (JEOL 2000FX operante a 160kV) e le indagini sulla struttura cristallina del materiale prodotto sono state condotte con spettroscopia XRD (diffrattometro Siemens D5000) utilizzando un tubo radiogeno CuK $\alpha$  ( $\lambda=1,5418\text{\AA}$ , 40kV e 30mA) per l'identificazione delle fasi cristalline presenti nei campioni e la misura della dimensione della grana e dei parametri reticolari. I diffrattogrammi  $2\theta/\theta$  sono stati ottenuti in un intervallo compreso tra 30° e 100° con uno step di 0,03° e un tempo di acquisizione di 30s per step.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

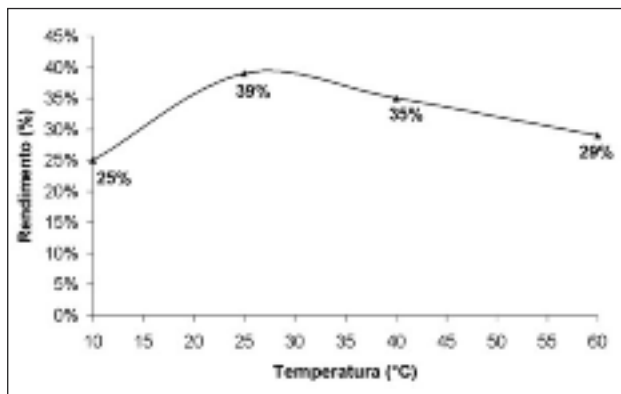
### Ruolo della temperatura di sintesi sull'efficienza di processo e composizione chimica

#### Legha FeCo

Lo studio dell'effetto della variazione di temperatura del bagno elettrolitico sulla produzione di nanopolveri di lega FeCo ha portato a osservare l'andamento riportato in Fig. 2.

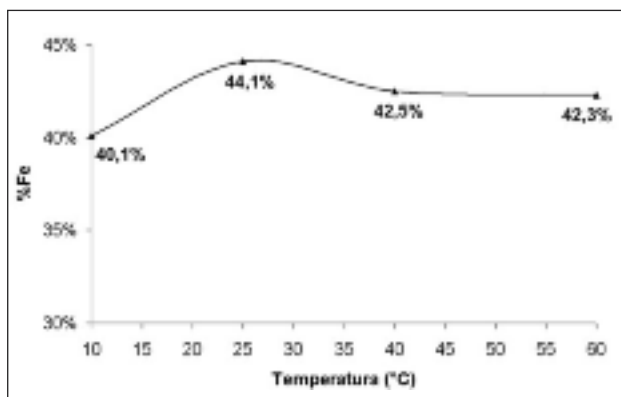
Costituenti	Concentrazione M
FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	0,5·x
CrCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0,5·(1-x)
NH <sub>4</sub> Cl	0,5
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,25
Glicina	0,5·(1-x)
A. L-ascorbico	0,01

**TAB. 2** *Composizione chimica del bagno di sintesi per nanopolveri di lega FeCr.*  
Bath composition for FeCr nanoparticles production.



**FIG. 2** *Andamento del rendimento del processo di produzione di nanopolveri di lega FeCo in funzione della temperatura di sintesi.*

*Effect of bath's temperature on final process efficiency in FeCo alloy nanoparticles production.*

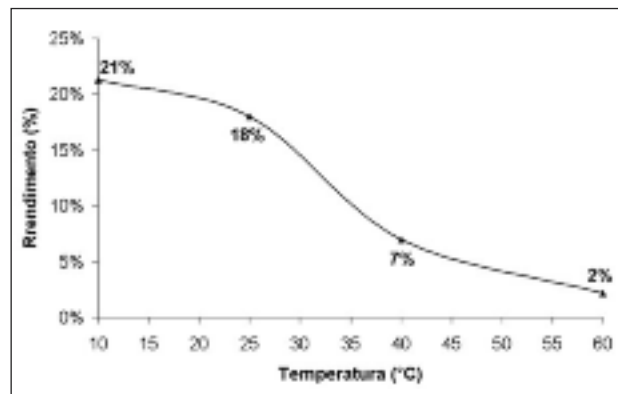


**FIG. 3** *Andamento del contenuto di ferro nelle polveri di lega FeCo in funzione della temperatura di sintesi. Caratterizzazione X-EDS.*

*Effect of bath's temperature on Fe content in produced FeCo nanoparticles. Characterization performed by X-EDS.*

Dal grafico si può osservare che il rendimento di processo presenta un minimo in condizioni di bassa temperatura, 25% a  $T=10^{\circ}\text{C}$ , e un massimo a temperatura ambiente, 39%, mentre per successivi aumenti di  $T$  il trend è verso valori sempre inferiori di efficienza, fino a scendere sotto il 30% a  $T=60^{\circ}\text{C}$ . Generalmente l'aumento di temperatura incrementa la solubilità dei sali metallici e di conseguenza la conducibilità del bagno, oltre che la mobilità ionica, favorendo così i processi diffusivi; diminuisce la viscosità della soluzione e lo strato diffusivo si rigenera più rapidamente. Questi fenomeni tendono ad aumentare la corrente limite del processo e quindi il rendimento faradico [29, 30]. Tuttavia è stato osservato che l'efficienza globale del processo si abbassa a temperature maggiori delle condizioni ambientali e raggiunge il suo massimo solo tra i  $25^{\circ}\text{C}$  e i  $40^{\circ}\text{C}$ . Per contro agli effetti positivi che l'aumento di temperatura comporta al sistema elettrochimico bisogna aggiungere una maggiore ossidazione degli ioni ferrosi con conseguente aumento della concentrazione di ioni  $\text{Fe}^{3+}$ , che si riducono più difficilmente in quanto trivalenti, e una maggiore tendenza alla dissoluzione delle particelle più piccole, con l'elevata temperatura.

Pertanto si è riscontrato che il miglior compromesso tra un rendimento faradico soddisfacente e una limitata tendenza allo scioglimento del materiale prodotto e all'ossidazione del bagno elet-



**FIG. 4** *Andamento del rendimento del processo di produzione di nanopolveri di lega FeCr in funzione della temperatura di sintesi.*

*Effect of bath's temperature on final process efficiency in FeCr alloy nanoparticles production.*

tro litico si verifica operando a temperatura ambiente.

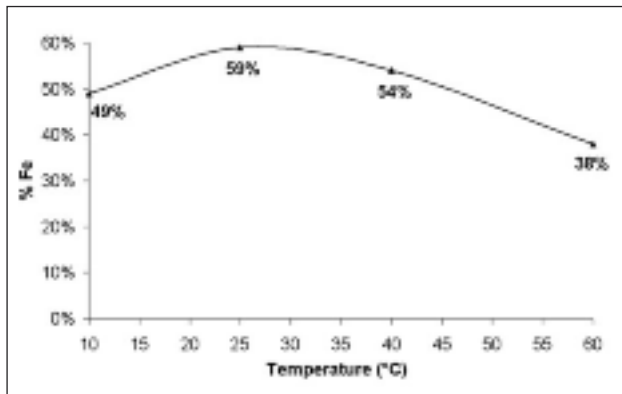
Per quanto riguarda invece la composizione chimica delle polveri i risultati dell'analisi X-EDS mostrano che al variare della temperatura il contenuto di ferro nel materiale prodotto varia tra 40% e 45%; risulta difficile stabilire una connessione diretta tra la composizione chimica misurata e il parametro  $T$  studiato, distinguendola dall'errore sperimentale. Generalmente si assiste per tutti i campioni a una preferenziale deposizione di ferro, rispetto alla percentuale contenuta nel bagno elettrolitico, pari a 35%. Il fenomeno è legato alla minore sovratensione di scarica della specie ferro, che è inoltre caratterizzata da un più basso grado di nobiltà se confrontata con il cobalto; da ciò consegue che la riduzione degli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  è predominante [31]. L'andamento della composizione delle polveri è riportato di seguito in Fig. 3. Dagli spettri EDAX è emersa inoltre l'assenza di contaminazione del campione da parte di materiale elettrodico, lega di titanio o platino, o altre specie costituenti il bagno di sintesi, ma sono visibili solo i picchi caratteristici di Fe e Co.

#### *Lega FeCr*

L'influenza della temperatura della soluzione elettrolitica sulla produzione di nanopolveri di lega FeCr è descritto nel seguente grafico in Fig. 4.

A differenza della lega FeCo l'efficienza di processo è globalmente inferiore e la resa massima si ottiene alla temperatura più bassa tra quelle testate,  $10^{\circ}\text{C}$ , dove si raggiunge un rendimento del 21%. Il decremento del rendimento in funzione della temperatura è rilevante, tanto che, superata la temperatura ambiente, scende al di sotto del 10%. L'efficienza di processo è fortemente influenzata dall'equilibrio che si insatura tra diversi fenomeni competitivi che hanno luogo all'interno della cella. Da un lato come accade in tutte le soluzioni portate a  $T > T_{\text{amb}}$  si assiste a un incremento della solubilità dei sali, della conducibilità e delle velocità di reazione, mentre al contempo si riducono la viscosità del bagno e lo spessore dello strato di diffusione a causa dell'agitazione termica [29, 30].

Si assiste ancora una volta a fenomeni ossidativi del  $\text{Fe(II)}$  e di dissoluzione delle particelle più piccole; l'andamento ad alta temperatura risulta analogo a quanto già osservato per la lega FeCo, anche se l'abbassamento di resa è decisamente più marcato a causa del contributo negativo legato all'abbassamento di pH, che accompagna l'incremento di  $T$  e si verifica tipicamente nei bagni di  $\text{Cr(III)}$ , i quali mostrano una bassa capacità di mantenimento del pH, nonostante l'impiego di sostanze tampone



**FIG. 5** *Andamento del contenuto di ferro nelle polveri di lega FeCr in funzione della temperatura di sintesi.*  
Effect of bath's temperature on Fe content in produced FeCr nanoparticles.  
Characterization performed by X-EDS.

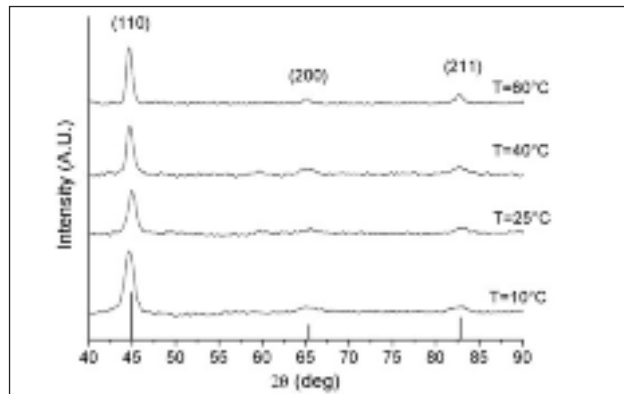
[32]. L'abbassamento del pH è un fenomeno che non è stato osservato durante le sintesi di nanopolveri FeCo. Da ciò consegue che l'ambiente più acido e quindi aggressivo in cui si formano i nuclei metallici contribuisce ulteriormente alla dissoluzione delle nanoparticelle in sospensione, accelerandola e inficiando gli effetti positivi dell'alta temperatura in termini di mobilità ionica e corrente limite dei processi di elettrodeposizione.

La composizione chimica delle polveri FeCr è stata valutata tramite analisi X-EDS attraverso la misura delle concentrazioni atomiche di Fe e Cr. L'andamento del contenuto di Fe nel prodotto finale è riportata nel grafico di Fig. 5.

Si può osservare che soltanto dalla sintesi condotta a  $T=10^{\circ}\text{C}$  si sono ottenute polveri con composizione pari a quella del bagno elettrolitico, l'andamento poi segue un profilo ascendente fino alla temperatura ambiente e discendente a valori più alti di  $T$ . Le polveri prodotte a  $60^{\circ}\text{C}$  evidenziano un eccesso di cromo e ciò conferma l'ipotesi che il ferro si riduce con più difficoltà alle alte temperature a causa dell'ossidazione a Fe(III) e che la reazione di olazione che coinvolge gli ioni  $\text{Cr}^{3+}$  segua, ai bassi valori di pH ottenibili in queste condizioni, una cinetica tale per cui la concentrazione di specie elettro-attive complessate diminuisca e sia favorita la deposizione di Cr. Si può pertanto concludere che la condizione ottimale per ottenere una lega di composizione analoga a quella del bagno sia una temperatura di sintesi non superiore a  $25^{\circ}\text{C}$ , in modo da evitare gli effetti negativi prodotti dall'abbassamento del pH legato alle alte temperature e dalla cinetica della reazione di olazione [24, 28]. Anche per la lega FeCr non sono stati osservate specie chimiche estranee, quali contaminanti provenienti dagli elettrodi o altri costituenti del bagno. E' pertanto possibile affermare che il metodo sonoelettrochimico consente una produzione di particelle aventi analisi chimica controllata, se pur in parte variabile con la temperatura di sintesi.

### Caratterizzazione strutturale e morfologica delle nanopolveri Lega FeCo

Per conoscere le fasi cristalline presenti nel prodotto finale è stata effettuata una caratterizzazione strutturale tramite diffrazione di raggi X. Gli spettri ottenuti sono stati interpretati dapprima con il software Match!1.9d per determinare la composizione delle fasi dalla posizione dei picchi di diffrazione, e successivamente i dati sono stati elaborati con il programma Maud 2.14, sviluppato presso l'Università di Trento [33], allo scopo di misurare la dimensione media dei cristalliti e i para-



**FIG. 6** *Spettri XRD eseguiti sui campioni di lega FeCo.*  
XRD patterns of FeCo alloy nanoparticles.

metri di cella delle fasi in esame, mediante il metodo iterativo di Rietveld applicato alla forma dei picchi, in particolare l'allargamento [34]. La posizione dei picchi di diffrazione è stata comparata a quello delle leghe FeCo riportate nel database JCPDS; dalla Fig. 6 si può osservare la posizione dei picchi di diffrazione in corrispondenza dei valori di  $2\theta$  a  $44,7^{\circ}$ ,  $65,1^{\circ}$  e  $82,6^{\circ}$ . Si può constatare che l'influenza della temperatura sulla struttura cristallina è minima, infatti tutte le prove evidenziano la presenza di una fase cristallina e non si osserva alcun segnale amorfo nei campioni testati. I valori di  $2\theta$  ricavati dagli spettri mostrano una buona corrispondenza con la scheda #49-1568, relativa a una soluzione solida sostituzionale FeCo di struttura cubica a corpo centrato e con picchi caratteristici a  $44,91^{\circ}$ ,  $65,37^{\circ}$  e  $82,82^{\circ}$ , con parametro reticolare  $a=2,855\text{\AA}$  [35, 36]. I picchi rilevati sono attribuibili ai piani (110), (200) e (211), che sono tipici di una struttura cristallina di tipo ccc.

Non sono evidenziati picchi caratteristici delle singole fasi Fe e Co e ciò dimostra che la sonoelettrosintesi consente l'ottenimento di una lega FeCo, e non di nanoparticelle separate di ferro e cobalto. I dati ottenuti sono in buon accordo con quanto riportato nel diagramma di fase per la lega FeCo, che presenta miscibilità totale allo stato solido a temperatura ambiente e per contenuto di ferro superiore al 20% in percentuale atomica [37]. La dimensione media della grana cristallina e il parametro reticolare sono riportati in Tab. 3 per tutte le prove analizzate. Dai dati sperimentali emerge che la temperatura influenza la dimensione dei cristalliti, i quali mostrano estensione compresa tra

Test #	T (°C)	a (Å)	Dimensione dei cristalliti (nm)
FeCo1	10	2,86	$8,6 \pm 0,3$
FeCo2	25	2,84	$12,3 \pm 0,5$
FeCo3	40	2,85	$25,1 \pm 1,3$
FeCo4	60	2,86	$28,1 \pm 1,4$
lega FeCo	JCPDS 49-1568	2,85	-

**TAB. 3** *Parametri strutturali delle polveri di lega FeCo ottenuti dall'elaborazione degli spettri XRD.*  
Structural parameters of FeCo nanoparticles obtained from XRD analyses.

Process Diffraction su FeCo2	JCPDS 49-1568	
d(Å)	d(Å)	h k l
2,01 ± 0,01	2,018	1 1 0
1,285 ± 0,004	1,428	2 0 0
1,151 ± 0,001	1,165	2 1 1
0,948 ± 0,001	1,009	2 2 0

**TAB. 4** Parametri strutturali ottenuti dalla caratterizzazione SAED sulla prova FeCo2.

Structural parameters of FeCo2 sample obtained from SAED analysis.

10 e 30nm, che aumenta costantemente passando da 10° a 60°C come temperatura del bagno di sintesi. Il fenomeno può essere osservato anche nell'allargamento dei picchi di diffrazione, che si riduce progressivamente negli spettri ottenuti da campioni prodotti a temperature più alte. Ciò si spiega con l'incremento della velocità di accrescimento dei nuclei metallici che si accompagna all'aumento di T e prevale sul processo di nucleazione. Pertanto in queste condizioni si assiste alla nascita di un numero limitato di nuclei sulla superficie elettrodica e all'accrescimento degli stessi fino all'ottenimento di nanoparticelle di dimensioni maggiori e con una resa globale di processo inferiore. L'opposto avviene a temperature al di sotto delle condizioni ambientali, per cui si ottiene una polvere più fine in quanto i fenomeni di trasferimento di massa che regolano la velocità di accrescimento dei nuclei sono rallentati. Il parametro reticolare invece rimane costante e in buon accordo con il valore teorico presente nella scheda di riferimento. La caratterizzazione morfologica delle polveri è stata eseguita tramite microscopia elettronica in trasmissione (TEM) sul campione FeCo2, ottenuto con una temperatura di sintesi di 25°C e risultante dalle precedenti analisi il più promettente sia dal punto di vista del rendimento globale di processo, che della composizione chimica e dimensione media delle particelle. In particolare è stata eseguita anche un'analisi in diffrazione di elettroni (SAED), allo scopo di convalidare i dati elaborati dagli spettri di diffrazione X e le conclusioni della precedente caratterizzazione strutturale tramite XRD. L'immagine degli anelli di diffrazione è riportata in Fig. 7 insieme alla conversione dei dati a spettro sulla base dell'intensità e raggio degli anelli stessi [38-40].

Gli anelli di diffrazione sono stati indicizzati con la riflessione di una fase cristallina ccc, struttura già confermata dalle precedenti

indagini XRD, grazie a un software dedicato a questo tipo di analisi, il ProcessDiffractionV\_6.2.0Q [41]; è stata inoltre trovata una buona corrispondenza tra il parametro reticolare riportato nella scheda di riferimento del database JCPDS e il valore ottenuto nell'elaborazione dati. L'orientazione casuale delle nanoparticelle è stata considerata come la ragione dell'allargamento degli anelli osservata nelle foto. Dalla conversione dell'immagine a spettro di diffrazione è stato possibile calcolare i valori delle distanze interplanari  $d_{hkl}$  per confrontarli con i valori di riferimento; i risultati dell'elaborazione dati sono riportati in Tab. 4.

La caratterizzazione SAED conferma quindi che le nanopolveri di lega FeCo hanno struttura cristallina cubica a corpo centrato, con parametro reticolare pari a  $(2,845 \pm 0,015)\text{Å}$  ottenibile dalla formula valida per le strutture cubiche in Eq. (4):

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{Eq. (4)}$$

con  $h+k+l=2n$  per un reticolo ccc [42].

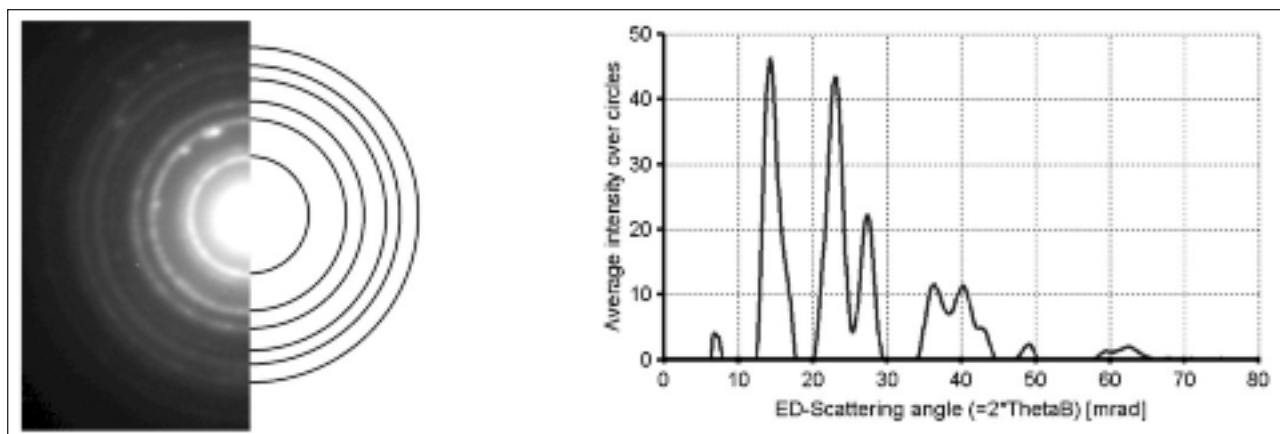
Va sottolineato a riguardo che la caratterizzazione dei materiali con la tecnica SAED è meno precisa e accurata del metodo XRD ed è stata impiegata in questo lavoro allo scopo di confermare i risultati precedentemente ottenuti dall'elaborazione degli spettri di diffrazione di raggi X; a causa inoltre dell'allargamento degli anelli dovuto all'orientazione casuale dei nanocristalli, risulta meno affidabile la misura dei valori dei diametri e pertanto l'elaborazione è soggetta ad un errore sperimentale che può essere anche piuttosto elevato. Tuttavia applicando un approccio statistico alla misura dei raggi degli anelli si ottengono dei risultati soddisfacenti e in linea con le precedenti analisi.

Infine la caratterizzazione morfologica tramite TEM è riportata in Fig. 8, dove sono visibili le nanopolveri di lega FeCo, ottenute a una temperatura di 25°C, le quali mostrano una dimensione media delle particelle variabile tra i 10 e i 20nm, come osservato già nell'elaborazione del corrispondente spettro XRD.

E' stata eseguita un'analisi d'immagine sulla foto in Fig. 8(b) che ha permesso di valutare la dimensione media delle nanoparticelle, la quale è risultata pari a 13,43nm con una deviazione standard di 3,29nm. Da questi dati si può concludere che le nanoparticelle risultano essere monocristalline, in quanto la loro dimensione media coincide con la dimensione dei cristalliti, precedentemente calcolata nell'ambito delle analisi strutturali XRD eseguite sul campione FeCo2.

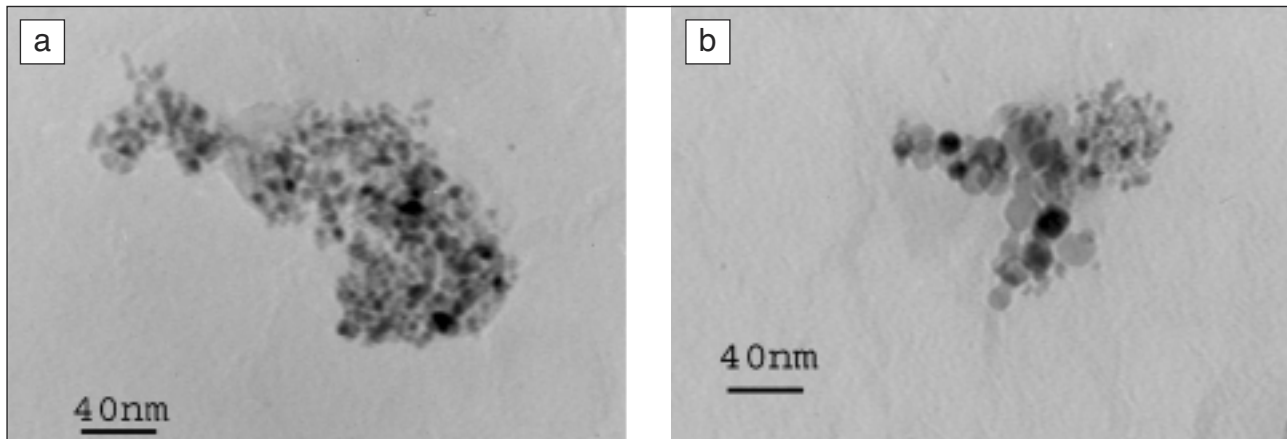
#### Lega FeCr

Le nanopolveri di lega FeCr sono state sottoposte alla medesima caratterizzazione strutturale e morfologica della lega FeCo, e sono



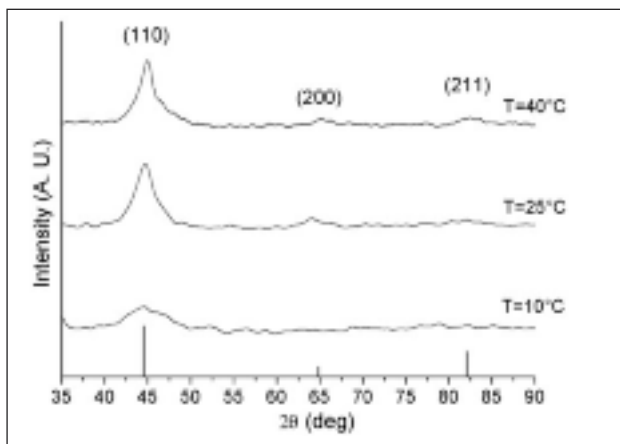
**FIG. 7** Immagine degli anelli di diffrazione ottenuti dalla caratterizzazione SAED sulla prova FeCo2 e conversione dell'immagine a spettro per l'elaborazione dei dati.

SAED diffraction pattern of FeCo2 sample and image conversion to a spectrum suitable for data elaboration.



**FIG. 8** *Caratterizzazione morfologica al TEM eseguita sulla prova FeCo2.*

TEM images of nanoparticles of sample FeCo2.



**FIG. 9** *Spettri XRD eseguiti sui campioni di lega FeCr.*

XRD patterns of FeCr alloy nanoparticles.

quindi state analizzate mediante diffrazione di raggi X, di elettroni e microscopia elettronica in trasmissione, eseguita sulla prova che dalle precedenti indagini è risultata più interessante sia come efficienza di sintesi che composizione chimica, cioè la prova FeCr2, prodotta a temperatura ambiente. Gli spettri XRD sono riportati di seguito in Fig. 9.

L'andamento degli spettri evidenzia l'influenza notevole che la temperatura di sintesi ha sulla struttura cristallina del prodotto finale: si osserva, infatti, che le nanopolveri prodotte a più bassa temperatura, 10°C, mostrano un trend analogo a quello di un materiale con struttura disordinata, caratterizzato da un unico picco visibile, molto basso e di larghezza 9°, tipico di una sostanza amorfa. Gli altri spettri invece mostrano un certo grado di cristallinità, anche se i picchi appaiono piuttosto bassi e allargati, segnale questo di una struttura nanometrica, come già osservato nel caso dei campioni di lega FeCo. Non è stato possibile analizzare la prova FeCr4, ottenuta a 60°C, a causa del basso rendimento di processo, e quindi della limitata quantità di materiale disponibile per la caratterizzazione. I picchi osservabili nei due spettri dei campioni ottenuti a 25° e 40°C, sono posizionati rispettivamente a valori di  $2\theta$  pari a 44,5°, 65° e 82°, i quali, confrontati con le schede del database JCPDS, hanno trovato una buona corrispondenza con la scheda #34-0396, relativa a una fase FeCr di struttura ccc, parametro reticolare  $a=2,87\text{Å}$  e i picchi posizionati a  $2\theta$  di 44,52°, 64,84° e 82,06° [42]. I picchi sono stati attribuiti ai piani (110), (200) e (211), caratteristici del reticolo cubico a corpo centrato. Anche in questo caso non sono stati

Test	T	a	Dimensione dei cristalliti
#	(°C)	(Å)	(nm)
FeCr1	10	struttura disordinata	
FeCr2	25	2,86	4,6 ± 0,2
FeCr3	40	2,85	5 ± 0,1
lega FeCr	JCPDS 34-0396	2,87	-

**TAB. 5** *Parametri strutturali delle polveri di lega FeCr ottenuti dall'elaborazione degli spettri XRD.*

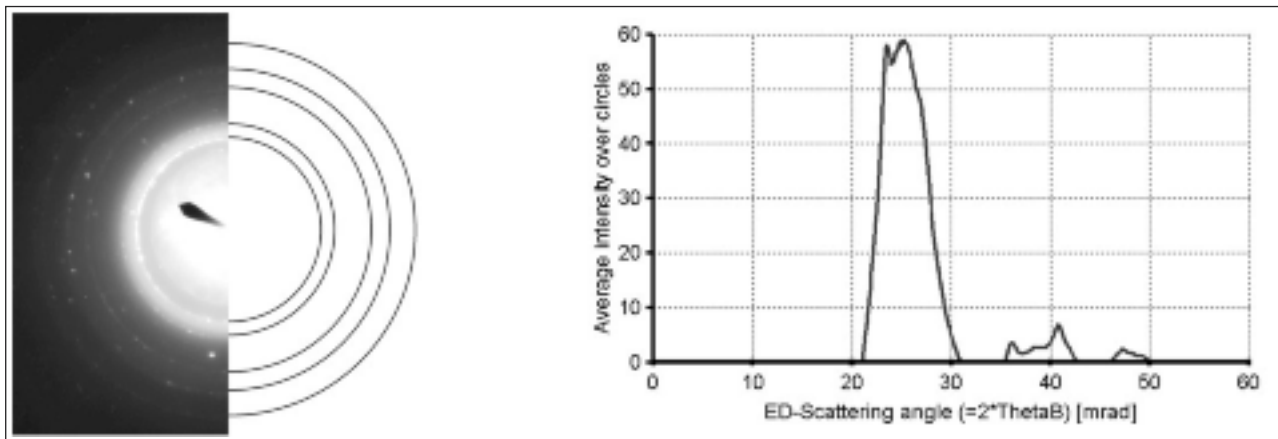
Structural parameters of FeCr nanoparticles obtained from XRD analyses.

rilevati segnali di fasi estranee, né di Fe o Cr considerati singolarmente, segno che il materiale analizzato è effettivamente in forma di lega metallica. La dimensione della grana cristallina, calcolata dall'allargamento dei picchi di diffrazione, è riportata in Tab. 5.

L'elaborazione mostra che le nanoparticelle hanno una dimensione media inferiore a 10nm, dato che risulta conforme all'analisi TEM che sarà mostrata successivamente; inoltre il parametro reticolare è in accordo con il valore riportato sulla scheda di riferimento. Questi risultati confermano che la temperatura di sintesi sembra non influenzare la dimensione media della grana cristallina, come invece è stato osservato per la lega FeCo; infatti le polveri mostrano la stessa dimensione dei cristalliti, attorno a 5nm e lo stesso parametro reticolare. Non si è potuto elaborare lo spettro relativo alla prova FeCr1, in quanto presenta il segnale tipico di una struttura disordinata.

L'analisi SAED eseguita sul campione FeCr2, e riportata in Fig. 10, ha permesso di identificare la riflessione del reticolo ccc, come era già stato constatato nelle analisi XRD; anche in questo caso l'orientazione casuale dei nanocristalli ha causato un allargamento degli anelli di diffrazione, che appaiono continui e costituiti da una moltitudine di piccoli spot affiancati uno all'altro. È stata realizzata la conversione dell'immagine a spettro per la conseguente elaborazione finalizzata al calcolo delle distanze interplanari  $d_{hkl}$  attraverso la misura del diametro dei singoli anelli.

I valori delle distanze interplanari sono riportati di seguito in Tab. 6. Dai valori di  $d_{hkl}$  è stato calcolato il parametro reticolare per la prova FeCr2, analogamente a quanto fatto per il campione FeCo2, ed è risultato pari a  $(2,881 \pm 0,003)\text{Å}$ , valore prossimo a quello di



**FIG. 10** Immagine degli anelli di diffrazione ottenuti dalla caratterizzazione SAED sulla prova FeCr2 e conversione dell'immagine a spettro per l'elaborazione dei dati.

SAED diffraction pattern of FeCr2 sample and image conversion to a spectrum suitable for data elaboration.

Process Diffraction su FeCr2	JCPDS 34-0396	
d(Å)	d(Å)	h k l
2,037 ± 0,002	2,035	1 1 0
1,326 ± 0,002	1,438	2 0 0
1,171 ± 0,002	1,174	2 1 1
0,989 ± 0,019	1,017	2 2 0

**TAB. 6** Parametri strutturali ottenuti dalla caratterizzazione SAED sulla prova FeCr2.

Structural parameters of FeCr2 sample obtained from SAED analysis.

riferimento della scheda #34-0396 di 2,87Å. La caratterizzazione morfologica tramite TEM ha evidenziato la presenza di nanoparticelle di dimensioni comparabili alla grana media calcolata dagli spettri XRD, come si può osservare nelle immagini in Fig. 11. Con tecniche di analisi d'immagine eseguita sulla foto in Fig.11(b) è stata determinata la dimensione media delle nanoparticelle, che è risultata di 8,03nm con deviazione standard di 1,86nm. La corrispondenza con i valori ottenuti dalla caratterizzazione XRD, e la conseguente elaborazione dei dati con il metodo di Rietveld, consente di affermare che anche in questo caso le nanoparticelle sono monocristalline.

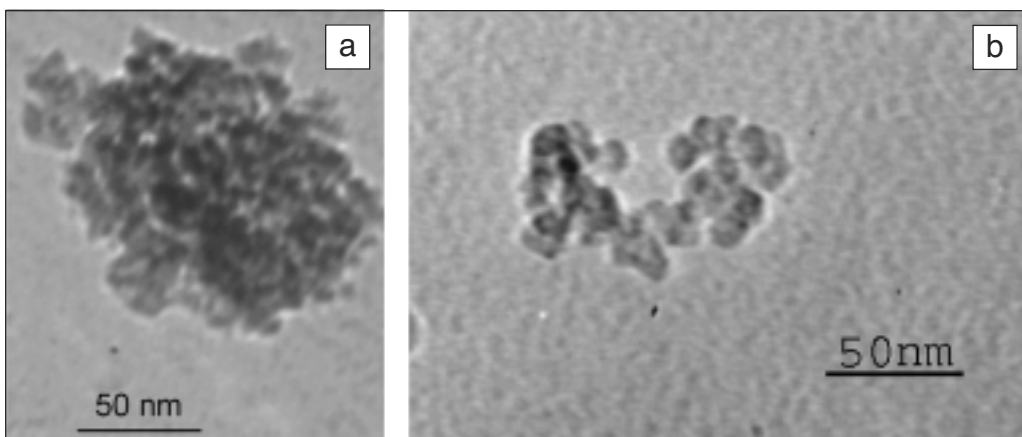
## CONCLUSIONI

Nel presente lavoro si è studiata l'influenza della temperatura

sulla produzione di nanopolveri di lega FeCo e FeCr per via sonoelettrolitica, accoppiando un processo elettrolitico di deposizione con l'impiego di ultrasuoni a elevata frequenza. Il metodo utilizzato si rivela promettente sia dal punto di vista economico, in quanto vengono utilizzati reagenti a basso costo, sia da quello del controllo di processo; è infatti possibile ottenere particelle di composizione chimica e dimensioni controllate. In particolare è stata studiata per entrambe le leghe l'influenza della temperatura di sintesi sull'efficienza di processo e sulle proprietà chimico-fisiche delle polveri.

Il rendimento globale di processo in entrambi i casi è risultato fortemente influenzato dalla temperatura di sintesi; infatti, per alti valori di T tende a diminuire. Il fenomeno è legato alle condizioni ambientali in cui avviene la sintesi, in quanto l'alta temperatura accelera e promuove il di-scioglimento delle nanoparticelle in soluzione, rendendo l'ambiente maggiormente aggressivo; in particolare nel caso della lega FeCr l'abbassamento di pH che si accompagna all'aumento di T rende ancora più evidente il fenomeno. La condizione ottimale è stata valutata per T=25°C.

Nella lega FeCo si è assistito a una deposizione preferenziale di ferro rispetto al più nobile cobalto, che ha comportato un aumento del contenuto di Fe nel materiale prodotto rispetto alla composizione dell'elettrolita, ottenendo una lega con 40% di ferro in percentuale atomica. Nella lega FeCr invece si è optato per l'uso di un agente complessante per il cromo, la glicina, allo scopo di favorire la deposizione di tale elemento, che nei bagni al Cr(III) risulta inibita. Il risultato è stato tuttavia influenzato dalle variazioni di pH e di conseguenza dalla velocità di ossida-



**FIG. 11** Caratterizzazione morfologica al TEM eseguita sulla prova FeCr2.

TEM images of nanoparticles of sample FeCr2.



zione della specie Fe(II) e della reazione di olazione. La migliore uniformità tra la composizione delle polveri e quella del bagno elettrolitico si ha per  $T < 25^\circ\text{C}$  e  $\text{pH} \sim 3$ .

La caratterizzazione strutturale eseguita sulle polveri ha evidenziato la presenza di una struttura cristallina di tipo cubico a corpo centrato per entrambe le leghe prodotte a temperatura ambiente, con un parametro reticolare molto simile ai valori riportati nelle schede di riferimento, utilizzate per l'indicizzazione dei picchi di diffrazione. Si è osservato che la dimensione media delle particelle tende ad aumentare con la temperatura di sintesi per la lega FeCo, che passa da 8 a 30nm circa, mentre un analogo comportamento non si verifica per la lega FeCr, di cui le particelle mantengono dimensioni attorno a 5nm. I risultati ottenuti sono stati confermati dalla caratterizzazione effettuata tramite diffrazione di elettroni (SAED). È possibile concludere che le nanoparticelle prodotte con questa tecnica sono monocristalline, in quanto la dimensione media dei cristalliti calcolata dall'elaborazione dei dati XRD coincide con le osservazioni al TEM eseguite sugli stessi campioni.

## RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato finanziato dal Sesto Programma Quadro di Ricerca dell'Unione Europea nell'ambito del progetto SELECTNANO (Development of Multifunctional Nanometallic Particles using a New Process Sonoelectrochemistry), N. 516922.03/25/2005.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] T.J. Mason, J.P. Lorimer "Applied Sonochemistry", Wiley-VCH, Weinheim, 2002
- [2] T. J. Mason, *Ultrason. Sonochem.*, 10, (2003), p.175.
- [3] J. Reisse, T. Caulier, C. Deckerkheer, O. Fabre, J. Vandercammen, J.L. Delplancke, R. Winand, *Ultrason. Sonochem.*, 3, (1996), p.S147.
- [4] K.S. Suslick "The chemistry of ultrasound" *Encyclopaedia Britannica*, Chicago, (1994), p.138.
- [5] K.S. Suslick, G.J. Price, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29, (1999), p.295.
- [6] R.G. Compton, J.C. Eklund, F. Marken, T.O. Rebbitt, R.P. Akkermans, D.N. Waller, *Electrochim Acta*, 42(19), (1997), p.2919.
- [7] M. E. Hyde, R. G. Compton, *J. Electroanal. Chem.*, 531, (2002), p.19.
- [8] J.L. Hardcastle, J.C. Ball, Q. Hong, F. Marken, R.G. Compton, S.D. Bull, S.G. Davies, *Ultrason. Sonochem.* 7, (2000), p.7.
- [9] K.S. Suslick, S. B. Choe, A.A. Cichowlas, M.W. Grinstaff, *Nat.*, 353, (1991), p.414.
- [10] L.H. Thompson, L.K. Doraiswamy, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(4), (1999), p.1215.
- [11] F. Marken, R.P. Akkermans, R.G. Compton, *J. Electroanal. Chem.* 415, (1996), p.55.
- [12] C.G. Jung, F. Chapelle, A. Fontana, *Ultrason. Sonochem.* 4, (1997), p.117.
- [13] A. Durant, H. Francois, J. Reisse, A.K. DeMesmaeker, *Electrochim. Acta*, 41(2), 1996, 277-284
- [14] J. Reisse, H. Francois, J. Vandercammen, O. Fabre, A.K. DeMesmaeker, C. Maerschalk, J.L. Delplancke, *Electrochim. Acta*, 39(1), (1994), p.37.
- [15] M. Dabalà, B.G. Pollet, V. Zin, E. Campadello, T. J. Mason, *J. Appl. Electrochem.*, 38(3), (2008), p.395.
- [16] V. Zin, A. Zanella, A. Agnoli, K. Brunelli, M. Dabalà, *Curr. Nanosci.*, 5, (2009), p.232.
- [17] R. Byron Bird, Warren E. Stewart, Edwin N. Lightfoot, *Transport phenomena*, 2 ed., John Wiley & Son, New York, (2002).
- [18] V. Zin, B.G. Pollet, M. Dabalà, *Electrochim. Acta*, 54, (2009), p.7201.
- [19] D.M. Kirpalani, K.J. McQuinn, *Ultrason. Sonochem.*, 13, (2006), p.1.
- [20] D.A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, 2 ed. Macmillan Publishing Company: New York, (1992).
- [21] K. Aotani, *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, 20, (1952), p.31.
- [22] J.L. Delplancke, J. Dille, J. Reisse, J.Y. Long, A. Mohan, F. Grandjean, *Chem. Mater.*, 12, (2000), p.946.
- [23] V. Mancier, J.L. Delplancke, J. Delwiche, M.J. Hubin-Franskin, C. Piquer, L. Rebbouh, F. Grandjean, *J. Magn. Magn. Mat.*, 281, (2004), p.27.
- [24] F. Wang, T. Watanabe, *Mat. Sci. Eng.*, A349, (2003), p.183.
- [25] J. McDougall, M. El-Sharif, S. Ma, *J. Appl. Electrochem.*, 28, (1998), p.929.
- [26] L. Philippe, C. Heiss, J. Michler, *Chem. Mater.*, 20, (2008), p.3377
- [27] A.M. Smith, A. Watson, D.H. Vaughan, *Trans. Inst. Met. Finish.*, 71, (1993), p.106.
- [28] T.Z. Boiadjieva, D. Kovaceva, L. Lyutov, M. Monev, *J. Appl. Electrochem.*, 38, (2008), p.1435.
- [29] D. Grujicic, B. Pesic, *Electrochim. Acta*, 50, (2005), p.4405.
- [30] T. Mahalingam, S. Thanikaikarasan, R. Chandramohan, M. Raja, C. Sanjeeviraja, J.H. Kim, Y.D. Kim, *Mat. Chem. Phys.*, 106, (2007), p.369.
- [31] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys: principles and practice*, Academic Press, New York, (1963).
- [32] Y.B. Yong, D.T. Chin, *Electrochim. Acta*, 48, (2002), p.349.
- [33] L. Lutterotti, Maud version 2.0: Materials Analysis Using Diffraction 2005, available via DIALOG. <http://www.ing.unitn.it/~maud>
- [34] R.A. Young, *The Rietveld method*, International Union of Crystallography, Oxford University Press: Oxford, (1993).
- [35] C.J. Smithells, *Metal Reference Book 3rd ed*, London Butterworths, London, Vol.1, (1962)
- [36] A. Fernandez-Guillermet, *High Temp. High Press.*, 19, (1987), p.477.
- [37] Nishizawa, T.; Ishida, K. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 5(3), (1984), p.250.
- [38] J.L. Labar, *Ultramic.* 103, (2005), p.237
- [39] J.L. Lábár, *Microsc. Microanal.* 14(4), (2008), p.287.
- [40] J.L. Lábár, *Microsc. Microanal.* 15(1), (2008), p.20.
- [41] J.L. Lábár, *ProcessDiffraction Version 6.2.0*, available via DIALOG. <http://www.mfa.kfki.hu/~labar/ProcDif.htm>
- [42] D.B. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison Wesley, Reading, MA, (1978).

## Abstract

### Synthesis and characterization of metal nanoparticles produced by sonoelectrochemistry

#### Keywords:

nanomaterials, electrochemistry, powder metallurgy, characterization

This work is about the production of metal nanopowders by pulsed sonoelectrochemical technique, optimized at University of Padova. Nanoparticles made of FeCo and FeCr alloy were synthesized at different bath's temperature, in order to study and evaluate the influence of this parameter on process efficiency and nanoparticles' features.

Produced material was characterized by X-EDS to determine chemical composition of powders, X-ray diffraction in order to investigate crystalline structure and measure the mean grain size, and finally by transmission electron microscopy to perform a morphological study.

Process efficiency was found to be strongly influenced by temperature, as shown in Fig.2 and 4; in fact it tended to decrease while bath's temperature raised, because of redissolution phenomena which took place; in both two studied alloys a preferential deposition of iron was observed, due to the lower iron reduction overpotential. Chemical composition of nanopowders was affected by pH value of the electrolyte. Structural characterization stated that FeCo and FeCr nanoparticles showed a bcc structure and a mean grain size for FeCo nanopowders below 30nm, that depended on synthesis temperature and decrease with T until 5nm as shown in table 3. TEM characterization in Fig. 8 and 11 showed that nanoparticles exhibited the same mean dimensions like ones found from data elaboration of XRD analyses; this led to conclude that nanopowders are monocrystalline.