

SOMMARIO

1	INTRODUZIONE.....	3
2	ELETTROCHIMICA ED ELETTRODEPOSIZIONE.....	7
2.1	Fondamenti di elettrochimica.....	7
2.1.1	Interfase metallo-soluzione.....	7
2.1.2	Equilibrio elettrochimico.....	10
2.1.3	Cinetica elettrochimica.....	11
2.2	Elettrodeposizione di dendriti e sintesi di rame poroso.....	13
2.2.1	Teoria della instabilità morfologica.....	14
2.2.2	Nucleazione e crescita dei depositi di rame.....	16
2.2.3	Termodinamica del sistema Cu^{2+}/Cu ed influenza del pH.....	17
2.2.4	Ipotesi operative.....	19
3	MATERIALI E METODI.....	20
3.1	Preparazione dei substrati.....	21
3.2	Misure di rugosità.....	24
3.2.1	Il rugosimetro.....	24
3.2.2	Parametri della rugosità.....	27
3.2.3	Regole e procedure per il controllo con strumenti a tastatore.....	28
3.3	Preparazione del bianco e della soluzione di Cu (II).....	30
3.4	Misure di semicella.....	31
3.4.1	Il potenziostato ed il galvanostato.....	31
3.4.2	La cella elettrochimica.....	33

3.4.3	Voltammetria ciclica	36
3.4.4	Cronopotenziometria (galvanostatica)	37
3.5	Microscopia Elettronica a Scansione	38
4	SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI RIVESTIMENTI	41
4.1	Rugosità dei provini (bianchi)	41
4.2	Prove di voltammetria ciclica sui provini	41
4.3	Prove di elettrodeposizione.....	45
4.3.1	Provini trattati con grit 320.....	47
4.3.2	Provini trattati con grit 1200.....	49
4.3.3	Discussione sui dati ottenuti.....	51
4.4	Rugosità dei rivestimenti	53
4.5	Immagini dei rivestimenti.....	54
4.5.1	Rivestimenti da provini trattati con grit 320	55
4.5.2	Rivestimenti da provini trattati con grit 1200	57
4.5.3	Analisi delle immagini.....	58
5	TEST FUNZIONALI	60
5.1	Sintesi di H ₂ gassoso	60
5.1.1	Prove su rivestimenti di substrati trattati con grit 320.....	62
5.1.2	Prove su rivestimenti di substrati trattati con grit 1200.....	63
5.1.3	Discussione dei risultati ottenuti	64
6	CONCLUSIONI.....	66
	BIBLIOGRAFIA	68

1 INTRODUZIONE

La sintesi di strutture porose con elevata area superficiale è di rilevante interesse sia dal punto di vista scientifico che tecnologico.

I depositi metallici ramificati si prestano alla produzione di elettrodi da utilizzare nei dispositivi elettrochimici come celle a combustibile, batterie e sensori; le porosità permettono infatti il rapido trasporto di gas e liquidi, mentre un'elevata area superficiale è auspicabile per le reazioni elettrochimiche ^[1]. Per lo stesso motivo le superfici porose possono fungere da supporti per la catalisi eterogenea, al fine di aumentare l'area di contatto tra il catalizzatore ed il substrato.

Un'ulteriore applicazione di tali superfici consiste nel "coating" dei tubi degli scambiatori di calore; infatti studi specifici ^[2] hanno dimostrato come la presenza del rivestimento migliori il coefficiente di scambio termico, incrementandone il valore di 4-5 volte rispetto a quello relativo alle tubature lisce. Per tale motivo è possibile produrre scambiatori di calore che abbiano una maggior resa energetica.

La possibilità di introdurre l'uso di superfici porose ad elevata area superficiale dipende dalla capacità di sintetizzare depositi ramificati ed al contempo meccanicamente resistenti; infatti è opportuno che le superfici rivestite abbiano una certa resistenza all'usura, in modo che i vantaggi ottenuti dalla loro introduzione permangano per l'intero tempo di vita del sistema ove sono applicate.

La deposizione di strutture porose e resistenti può avvenire per mezzo di varie tecniche. Tra le altre si ricorda a titolo di esempio il plasma-spray, utilizzato

da Schäfer et al. ^[2] nella sintesi dei rivestimenti dei tubi di rame: questo metodo si basa fondamentalmente sulla spruzzatura di materiale fuso o comunque ammorbidito su di una superficie; il materiale polverizzato viene iniettato in un plasma ad altissima temperatura, dove si riscalda rapidamente e va ad impattare sulla superficie del substrato, raffreddandosi e formando il rivestimento ^[3]. In alternativa si può agire per via elettrochimica, depositando strutture metalliche ramificate.

L'obiettivo del presente lavoro è la messa a punto di tecniche di elettrodeposizione per la preparazione di rivestimenti porosi ad alta area superficiale. E' noto infatti che la deposizione elettrochimica può condurre a fenomeni di "roughening", che generano depositi aventi morfologie diverse a seconda della composizione dell'elettrolita e delle condizioni operative; si possono così ottenere strutture compatte oppure ramificate, come dendriti e fibre. Ciò che determina la morfologia dei "coatings" è il tipo di controllo cinetico che si verifica al catodo durante la riduzione del metallo. In particolare se esso è affidato al trasferimento di carica si genera un deposito compatto. Al contrario quando il trasporto di massa per diffusione diviene rilevante si ha la formazione delle strutture ramificate.

Generalmente i rivestimenti prodotti dall'industria appartengono al primo tipo, poiché attraverso la continuità possono conferire caratteristiche funzionali importanti, quali la resistenza alla corrosione ed all'usura, la brillantezza, ecc. L'utilizzo dei rivestimenti dendritici non possiede invece grandi applicazioni tecnologiche, poiché questi soffrono di instabilità meccanica, dovuta alla scarsa aderenza al substrato ed all'eccessiva ramificazione della struttura. Per tale motivo, fino ad oggi lo studio sull'elettrodeposizione dei dendriti è rimasto confinato alla sola ricerca di base.

Al fine di aumentare la porosità dei rivestimenti e nel tentativo di migliorarne la resistenza meccanica alcuni studi ^{[1][4]} hanno introdotto la co-evoluzione di idrogeno durante la deposizione galvanostatica del metallo. Questo permette la formazione di micro bollicine, che agiscono come un vero e proprio “template” attorno al quale si osserva la formazione dello scheletro dendritico; si genera in questo modo un deposito poroso avente una elevata area superficiale. Operando in questo modo la resistenza meccanica del rivestimento è comunque ancora troppo bassa per applicazioni pratiche.

Nel corso del nostro studio abbiamo cercato di superare il problema della resistenza meccanica operando nelle condizioni intermedie tra quelle per le quali si realizza controllo cinetico affidato al trasporto di massa e quelle ove prevale il trasferimento di carica. Abbiamo quindi ipotizzato che operare in tali condizioni avrebbe prodotto la formazione di strutture ibride, ovvero aventi sia una buona area superficiale, sebbene inferiore a quella delle strutture dendritiche, che un'adequata resistenza meccanica.



Per quanto riguarda la scelta del metallo da utilizzare per il nostro lavoro abbiamo optato per il rame. Ci si è basati sul fatto che l'elettrodeposizione dei dendriti di rame è già stata ampiamente investigata, rendendo disponibili molti dati cinetici fondamentali; inoltre il rame è un metallo tecnologicamente rilevante in molte applicazioni e di notevole interesse per l'industria galvanica. Nondimeno le conclusioni dello studio possono servire da viatico per ricerche analoghe nella deposizione di altri metalli.

I capitoli che compongono il presente elaborato si suddividono in due gruppi principali: la prima parte contiene l'impianto teorico di riferimento e l'assetto operativo, mentre nella seconda parte sono trattati i risultati della fase sperimentale.

Il capitolo 2, "Elettrochimica ed elettrodeposizione", riporta inizialmente alcune nozioni fondamentali di elettrochimica e successivamente viene affrontato il tema della deposizione, nel particolare riferimento alla produzione di rame poroso.

Nel capitolo 3, "Materiali e metodi", vengono indicate le specifiche sul processo di sintesi dei rivestimenti e sulla caratterizzazione delle superfici, sia nei fondamenti teorici che in quelli pratici.

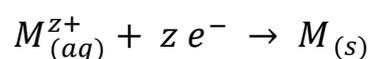
La descrizione della parte sperimentale ha inizio nel capitolo 4, "Sintesi e caratterizzazione delle superfici". Qui si riportano i risultati delle misure relative sia all'esperienza di deposizione che alla caratterizzazione delle superfici; in particolare si analizzano i dati ottenuti dalla voltammetria ciclica e dalla cronopotenziometria del sistema Cu^{2+}/Cu , oltre a quelli forniti dalle misure di rugosità e dalle osservazioni microscopiche (SEM).

A questo segue il capitolo 5, "Test funzionali", ove si descrivono i risultati test funzionali di elettrocatalisi, nel particolare impiego per l'evoluzione di idrogeno, al fine di qualificare i rivestimenti prodotti.

2 ELETTROCHIMICA ED ELETTRODEPOSIZIONE

2.1 Fondamenti di elettrochimica

La deposizione elettrochimica di metalli o leghe coinvolge la riduzione di ioni metallici da soluzioni acquose, organiche o da sali fusi. La semireazione di riduzione in soluzione acquosa è schematicamente rappresentata da:



Gli elettroni necessari a questo processo possono essere forniti in 2 modi diversi:

1. generatore di corrente
2. generatore di potenziale

Il presente lavoro si pone come obiettivo di trattare elettrodeposizioni che si svolgono con modalità del primo tipo. Entrambi i casi comunque vedono coinvolto un elettrodo metallico in contatto con una soluzione acquosa. La reazione di deposizione riportata sopra coinvolge particelle cariche all'interfase elettrodo-soluzione; entrambe le particelle possono attraversare la detta interfase.

2.1.1 Interfase metallo-soluzione

Consideriamo il caso in cui un metallo M sia immerso in una soluzione di un suo sale, contenete ioni M^{z+} e che sia carico negativamente (catodo ove avviene la riduzione). Sappiamo dall'elettrostatica che le cariche del metallo si distribuiscono esclusivamente sulla superficie e che il campo elettrico all'interno è

nullo. Dal momento che il metallo è a contatto con un'altra fase conduttrice (soluzione acquosa di M^{Z+}) le cariche mobili all'interno di questa seconda fase si mettono in moto sotto l'azione del campo elettrico prodotto dal metallo fino ad annullarlo (figura 2.1).

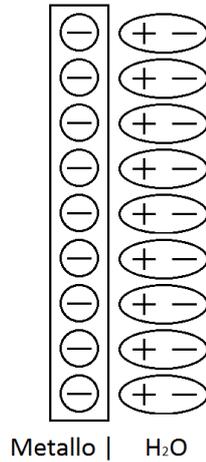


Figura 2.1 : Interfase metallo-soluzione.

Chiamiamo doppio strato la regione di transizione tra le due fasi dove è localizzata la differenza di potenziale $\Delta\phi$.

Le specie presenti nella zona di soluzione in vicinanza dell'elettrodo risentendo dell'anisotropia delle forze tipica delle regioni interfasciali e pertanto assumono una distribuzione diversa da quella della massa della soluzione. L'interfase elettrodo-soluzione è caratterizzata da zone a struttura diversa (figura 2.2).

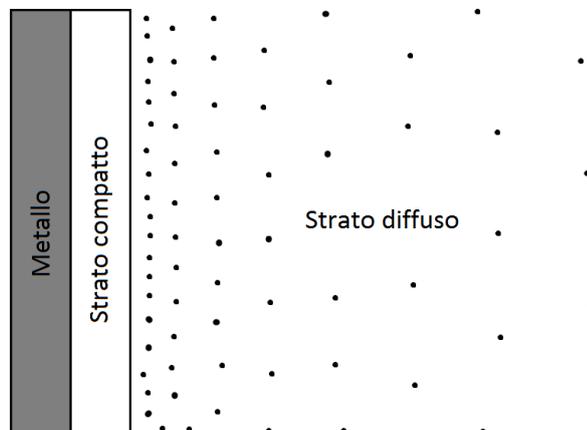


Figura 2.2 : Strato compatto e strato diffuso.

a) Strato diffuso.

Zona in vicinanza dell'elettrodo in cui la concentrazione è diversa da quella della massa della soluzione. Gli ioni, in vicinanza dell'elettrodo, risentono dell'azione di forze di tipo coulombiano; l'azione di queste forze tenderà ad organizzare degli ioni secondo una distribuzione omogenea e continua nello spazio.

b) Strato compatto.

E' la zona più vicina all'elettrodo, la cui struttura, essendo a livello molecolare, può essere spiegata solo ricorrendo a modelli (figura 2.3).

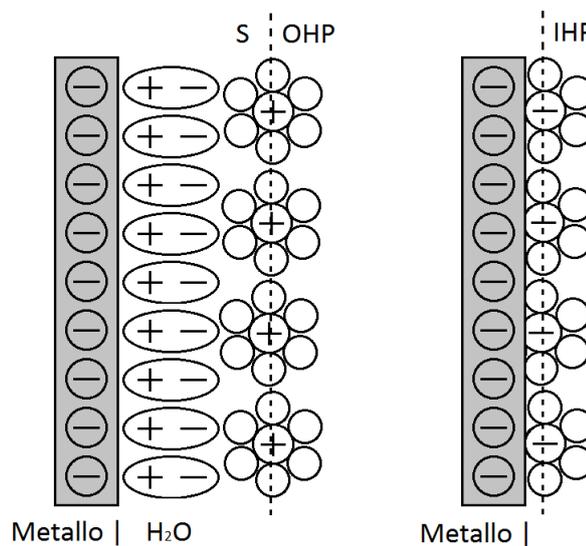


Figura 2.3 : OHP ed IHP.

Nello strato compatto possiamo distinguere:

1. mono strato di molecole d'acqua a contatto diretto con la superficie del metallo;
2. piano esterno di Helmholtz ("Outer Helmholtz Plane", OHP), piano ideale che passa per il baricentro di carica degli ioni solvatati attratti dalle forze coulombiane;

3. piano interno di Helmholtz (“Inner Helmholtz Plane”, IHP), piano ideale che passa per il baricentro di carica di ioni che perdendo parzialmente la propria sfera di solvatazione e scalzando le molecole d’acqua del mono strato in contatto con l’elettrodo vengono a diretto contatto con la superficie del metallo.

2.1.2 Equilibrio elettrochimico

Specie presenti in fasi diverse di una semicella (ioni metallici nel reticolo cristallino e ioni solvatati nella soluzione) tendono a passare spontaneamente nella fase dove la specie contrae interazioni più attrattive. In seguito al passaggio la specie carica del suo stesso segno la fase in cui si trasferisce e quindi si ha una forte repulsione elettrostatica che blocca un ulteriore passaggio di specie da una fase all’altra: si crea così una separazione di cariche e quindi una definita differenza di potenziale elettrico. Si deve sottolineare che non esiste alcun metodo sperimentale per misurare il valore assoluto di questa differenza di potenziale, ma possiamo solo misurare il potenziale di una semicella rispetto al potenziale di un’altra semicella il cui potenziale è riproducibile e costante nel tempo: si definisce in questo modo l’elettrodo di riferimento (standard ad Idrogeno, a Calomelano saturo, ecc.).

L’equilibrio elettrochimico è regolato dall’equazione di Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

ove E^0 è il potenziale elettrochimico standard della semireazione, ovvero il potenziale valutato in condizioni standard (attività unitaria, 25°C, ecc.) rispetto all’SHE (“Standard Hydrogen Electrode”). Si osserva come è possibile avere equilibrio per qualsiasi rapporto tra attività di reagenti e prodotti.

2.1.3 Cinetica elettrochimica

Quando un elettrodo fa parte di una cella attraverso la quale viene fatta fluire corrente, il suo potenziale muta rispetto a quello definito dall'equazione di Nernst: infatti non siamo più nelle condizioni di equilibrio elettrochimico. La differenza tra il potenziale di non-equilibrio e quello di equilibrio è definita sovratensione e si indica così:

$$\eta = E(i) - E$$

La sovratensione è richiesta per superare l'impedenza causata dalla reazione complessiva, che è composta principalmente da 3 contributi differenti con differente controllo cinetico: il trasferimento di carica, il trasporto di massa e la reazione chimica.

Il trasferimento di carica coinvolge il trasferimento delle specie cariche (ioni o elettroni) attraverso il doppio strato e la velocità di tale processo è determinata dal potenziale dell'elettrodo.

Il trasporto di massa si riferisce al trasporto del reagente (o prodotto) dalla soluzione verso l'elettrodo (o dall'elettrodo verso la soluzione); esso può avvenire tramite migrazione (dovuta dalla presenza di un gradiente di potenziale elettrico), diffusione (dovuta dalla presenza di un gradiente di concentrazione) e convezione (dovuta a gradienti termici o barici); lavorando con tecniche quiescenti e con la presenza di un elettrolita di supporto possiamo escludere convezione e migrazione, tenendo in considerazione solo la diffusione.

La costante cinetica della reazione è indipendente dal potenziale. Tuttavia la reazione, che può essere omogenea (nella soluzione) o eterogenea (all'interfase), può essere influenzata dall'ambiente di reazione (pH, presenza di complessanti, ecc.) e quindi la sua velocità può cambiare.

L'equazione di Butler-Volmer descrive la relazione tra la corrente ed il potenziale, tenendo di conto del trasferimento di carica e della costante cinetica della reazione:

$$i = nFAk \left\{ c_O \exp \left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT} \right] - c_R \exp \left[\frac{(1 - \alpha)nF\eta}{RT} \right] \right\}$$

dove:

- n , numero degli e^- scambiati;
- A , area dell'elettrodo;
- k , costante cinetica della reazione;
- c_O e c_R , concentrazioni all'elettrodo rispettivamente della specie ossidata e di quella ridotta;

mentre α è la probabilità di trovare l'elettrone in transito sulla particella reagente in corrispondenza del complesso attivato; in genere assume il valore di 0,5.

L'equazione di Butler-Volmer descrive bene l'andamento della corrente a bassi valori di sovratensione, ma tende all'infinito verso valori maggiori di η . Ciò non è possibile nella realtà, poiché subentra il controllo diffusivo (processo più lento) che limita la corrente ad un valore massimo, detto appunto *limite di diffusione* (figura 2.4).

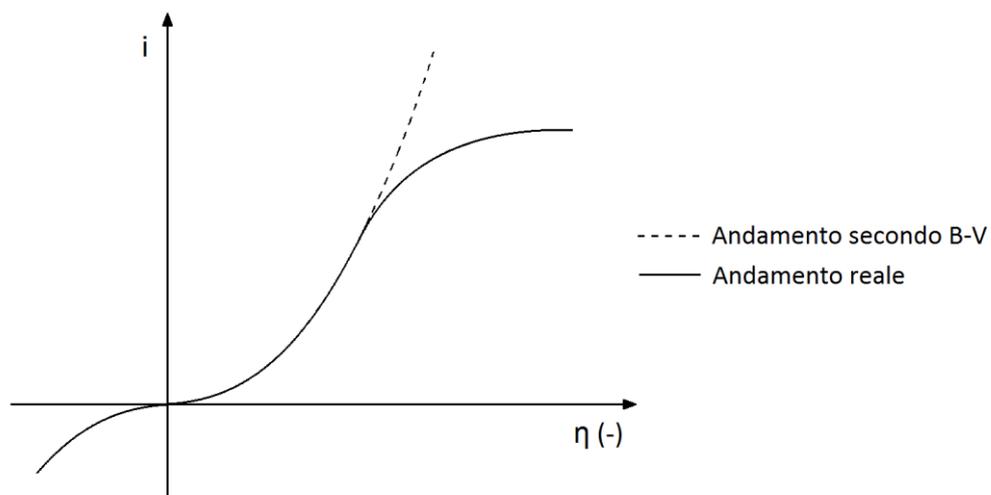


Figura 2.4 : Curva corrente vs sovratensione, nell'andamento secondo B-V ed in quello reale.

Questo valore è descritto dalla seguente relazione:

$$i_d = nFAD \frac{c^*}{\delta}$$

dove i_d è la corrente limite di diffusione, D è il coefficiente di diffusione della specie (ossidata o ridotta), c^* è la concentrazione massiva della specie e δ è lo spessore dello strato di diffusione.

2.2 Elettrodeposizione di dendriti e sintesi di rame poroso

La sintesi di strutture porose attraverso processi di deposizione elettrochimica è trattata nello studio di Shin et al. ^[1] ed in quello di Kim et al. ^[5]. Tali processi si basano sullo sviluppo di strutture dendritiche ottenute tramite l'elettrodeposizione di Rame (o Stagno), accompagnata dalla evoluzione di Idrogeno gassoso. Le bolle di Idrogeno, originate dalla reazione catodica sul substrato metallico, generano un percorso continuo dall'elettrodo verso la soluzione durante il processo di deposizione; ovviamente dov'è localizzata una bolla non vi sarà deposizione del metallo, mentre negli interstizi tra di esse, ove è presente la soluzione contenete gli ioni metallici, si sviluppano le strutture dendritiche; in questo modo si formano delle cavità, il cui diametro aumenta con la distanza dalla superficie a causa della coalescenza delle bolle di gas (figura 2.5).

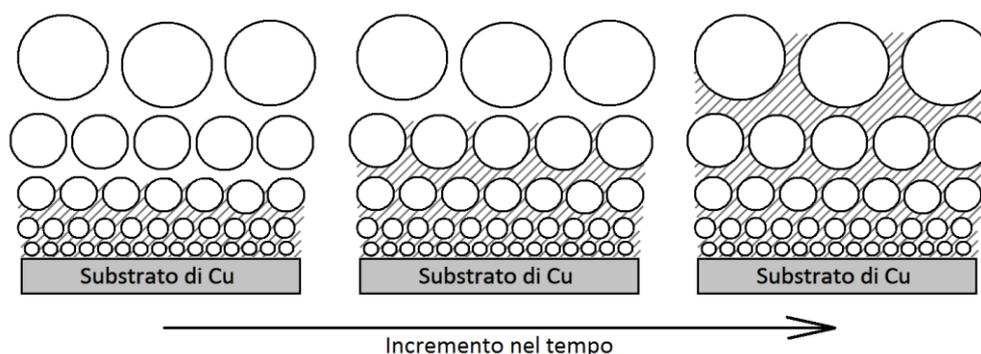
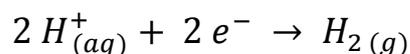
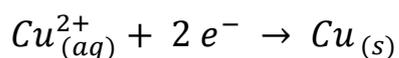


Figura 2.5 : Formazione dei pori.

Riportiamo di seguito le reazioni coinvolte:



Le soluzioni utilizzate da Shin et al. contengono H_2SO_4 1,5 M e $CuSO_4$ da 0,1 a 0,4 M. Il processo è di tipo galvanostatico e la densità di corrente utilizzata è di 3 A/cm².

In queste condizioni operative, in particolar modo per tali valori di intensità di corrente, la produzione di Idrogeno è particolarmente intensa e ciò porta alla sintesi di strutture veramente molto porose, ma al contempo anche molto fragili; infatti i tronchi ed i bracci di strutture dendritiche molto fini non sono capaci di auto-sostenersi, collassando su se stesse in soluzione alla minima sollecitazione di tipo convettivo.

Analizzando in dettaglio il processo di elettrodeposizione si è cercato di trovare una soluzione a tale problema.

2.2.1 Teoria della instabilità morfologica

Dai processi di elettrodeposizione possono formarsi cristalli aventi forme e dimensioni diverse. La morfologia dei cristalli infatti dipende fortemente da quanto le condizioni di formazione del deposito si distanziano dalle condizioni di equilibrio termodinamico, ovvero dal valore della sovratensione; per condizioni vicino all'equilibrio (bassa sovratensione) si ha la formazione di cristalli poliedrici, mentre mano a mano che ci si allontana (sovratensione più elevata) il contributo dovuto alla diffusione si incrementa e si ha la formazione di strutture dendritiche.

A quanto sopra può essere data la spiegazione riportata di seguito.

Quando il contributo dovuto alla diffusione diviene cinematicamente rilevante la soluzione adiacente all'elettrodo inizia ad impoverirsi del reagente. In tali

condizioni la teoria della instabilità lineare sviluppata da Sekerka e Mullins ^[5] dimostra che introducendo una perturbazione nei parametri (fisici, geometrici, ecc.) del sistema il fronte diffusivo cessa di essere parallelo alla superficie di deposizione generando variazioni locali di velocità di deposizione. Nella pratica elettrochimica al catodo la concentrazione dello ione metallico aumenta all'aumentare della distanza con la superficie dell'elettrodo; conseguentemente se su di essa è presente una irregolarità (perturbazione) essa si protrae nella soluzione verso una regione avente concentrazione in ioni metallici maggiore rispetto a quella adiacente alla base; ciò si traduce in uno sviluppo più rapido dell'apice della irregolarità rispetto al piano dell'elettrodo (figura 2.6); si parla in questo caso di *instabilità morfologica* ^{[6][7]}.

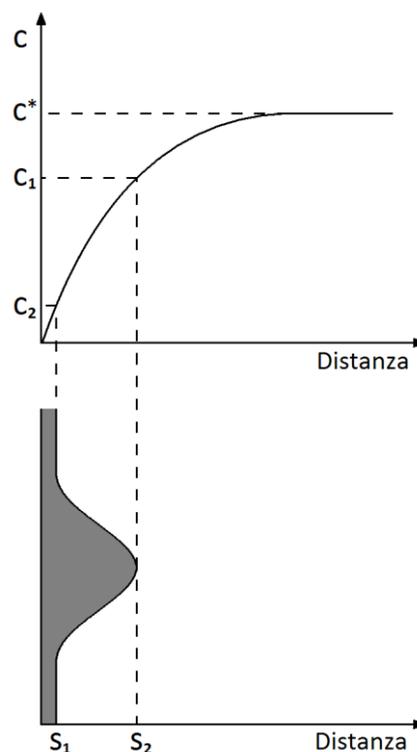


Figura 2.6 : Perturbazione superficiale che genera l'instabilità.

Se una corrente esterna maggiore della corrente limite di diffusione è forzata a passare attraverso la cella, il doppio strato si carica ulteriormente e il potenziale dell'elettrodo aumenta così da rendere possibile lo sviluppo di un altro processo oltre la riduzione della specie ossidata (es. produzione di H_2); in queste

condizioni sovente si assiste al fenomeno dello spolveramento, ovvero alla formazione di un deposito fine che non aderisce alla superficie del catodo (figura 2.7).

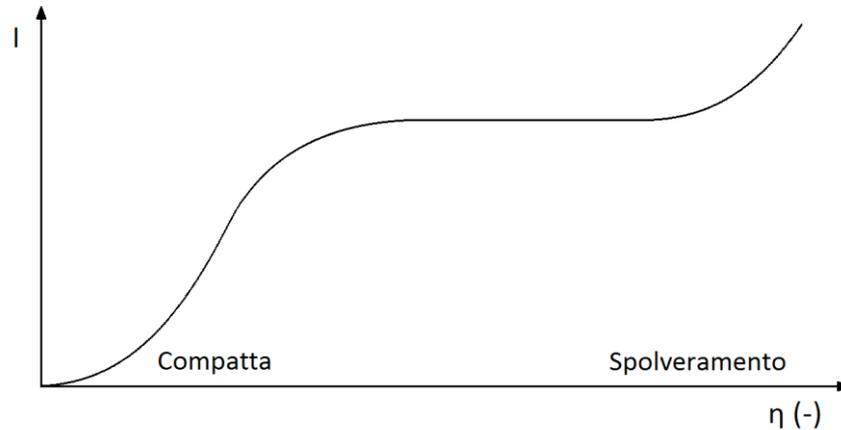


Figura 2.7 : Transizione dalla morfologia compatta allo spolveramento.

Se invece la corrente è minore di circa un terzo rispetto al valore del limite diffusivo il deposito risulterà essere più compatto e aderente alla superficie; quanto sopra accade poiché in tali condizioni la diffusione cessa di essere rilevante nel controllo cinetico e quindi non può verificarsi il fenomeno della instabilità morfologica che porta alla formazione dei dendriti.

2.2.2 Nucleazione e crescita dei depositi di rame

Il fenomeno della nucleazione segue una cinetica del primo ordine ed è descritta dalla seguente legge:

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)]$$

dove N_0 è il numero massimo dei siti attivi nell'unità di superficie ed A è la costante cinetica. Si osservano due casi limite; se A è molto elevata allora $N \sim N_0$ e si parla di *nucleazione istantanea*; se invece A è molto piccola, per tempi piccoli, allora l'equazione si riduce a $N \sim A N_0 t$ e la nucleazione si definisce *progressiva*. Radisic et al. ^[8] hanno dimostrato che la cinetica di nucleazione del rame durante

l'elettrodeposizione è di tipo intermedio tra i due casi limite e quindi si deve considerare l'intera equazione del primo ordine riportata sopra.

I depositi di rame crescono sviluppando morfologie diverse a seconda della densità di corrente a cui avviene l'elettrodeposizione; come si è visto portandosi sotto il controllo della diffusione si vengono a formare strutture dendritiche; a causa della instabilità morfologica infatti la diffusione degli ioni metallici verso le sporgenze è molto rapida e quindi la loro crescita procede velocemente ed in maniera autocatalitica, generando nelle prime fasi dell'elettrodeposizione cristalli molto sottili e superfici rugose; la crescita del cristallo è generalmente accompagnata da biforcazioni, dando vita a strutture dendritiche (figura 2.8).

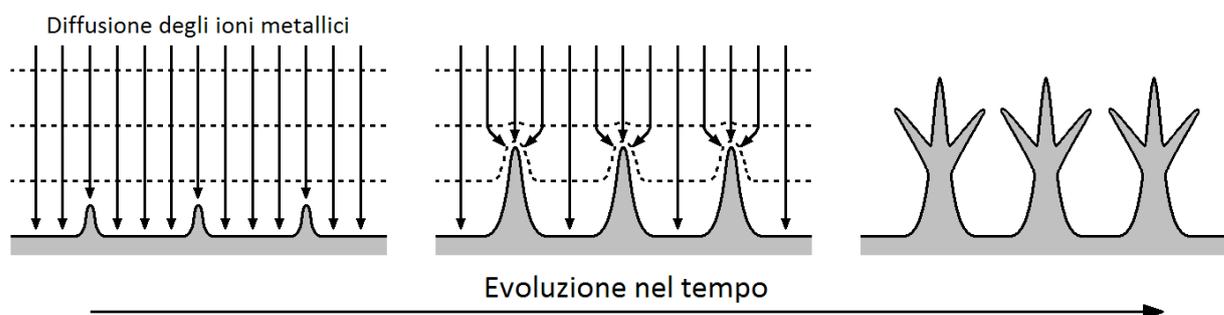


Figura 2.8 : Sviluppo delle strutture dendritiche.

Se invece ci si sposta verso valori più bassi i depositi assumono forme meno aguzze e più arrotondate, simili a quelle di un cavolfiore.

2.2.3 Termodinamica del sistema Cu^{2+}/Cu ed influenza del pH

Nell'intento di studiare il comportamento elettrochimico dei sistemi acquosi contenenti CuSO_4 e H_2SO_4 Grujicic et al. ^[9] ne hanno costruito il relativo diagramma di Pourbaix (figura 2.9), considerando una concentrazione in ioni Cu^{2+} pari a 0,01 M ed una relativa alla specie S^{6+} complessivamente contenuta anch'essa pari a 0,01 M.

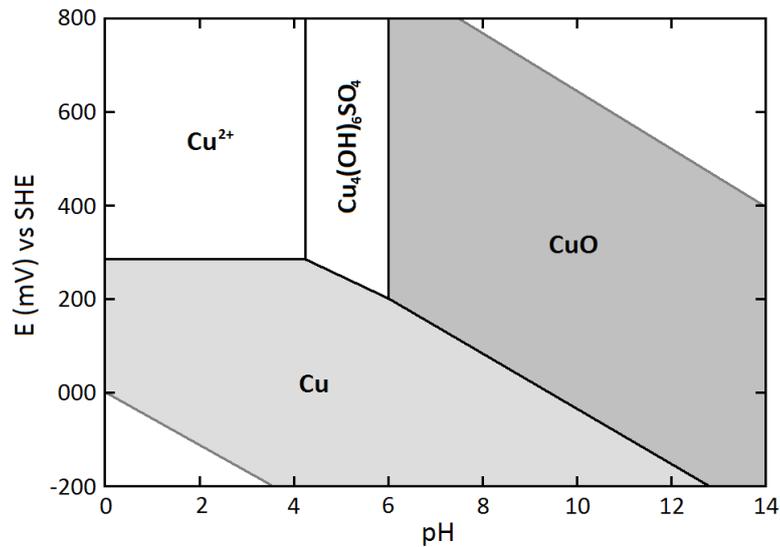


Figura 2.9 : Diagramma di Pourbaix del sistema acquoso contenete CuSO_4 e H_2SO_4 .

Dal diagramma si evince che in condizioni di equilibrio lo ione Cu^{2+} in soluzione è predominante per un pH compreso tra 0 e 4,2 e per un potenziale maggiore di 280 mV. Quest'ultimo limite è influenzato dalla concentrazione dello ione stesso secondo l'equazione di Nernst che descrive l'equilibrio elettrochimico della coppia Cu^{2+}/Cu :

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \log [\text{Cu}^{2+}]$$

Considerando che il potenziale standard della coppia è 0,337 V ^[10] ed inserendo il valore di 0,01 M nella concentrazione dello ione si ottiene all'incirca il valore riportato sopra.

Per quanto riguarda l'elettrodeposizione del rame la concentrazione dello ione Cu^{2+} va ad influire nella corrente limite di diffusione; infatti essa ne è direttamente proporzionale, ed inoltre all'aumentare della concentrazione dello ione aumenta il valore del potenziale al quale si raggiunge il limite diffusivo. La concentrazione dell'acido solforico invece influenza il valore del potenziale al quale inizia la riduzione dell'idrogeno; in particolare ad un aumento della sua concentrazione corrisponde una diminuzione del potenziale di riduzione.

La scelta di una diversa concentrazione degli ioni metallici può variare la morfologia del deposito; infatti verso concentrazioni minori si ha predominanza di strutture dendritiche, mentre a concentrazioni più elevate si ottengono strutture più globulari.

2.2.4 Ipotesi operative

Quanto riportato sopra ci permette di avanzare delle ipotesi sull'assetto sperimentale da impiegare. Ciò a cui siamo interessati è la sintesi di rivestimenti che al contempo siano porosi e meccanicamente resistenti. Sino ad ora la comunità scientifica ha lavorato su due opposti casi limite: la deposizione di film resistenti ma compatti, operando sotto il controllo affidato al trasferimento di carica, e la deposizione di rivestimenti porosi ma fragili, operando oltre il limite diffusivo. Ci siamo quindi posti come obiettivo di osservare ciò che si ottiene lavorando nelle condizioni intermedie, ovvero per un controllo cinetico misto tra il trasferimento di carica e la diffusione, operando quindi vicino al limite di stabilità ma senza oltrepassarlo.

3 MATERIALI E METODI

Il nostro lavoro prende come riferimento lo studio svolto da Shin et al. ^[1], pertanto ne condivideremo alcune scelte operative.

Vediamo da prima che tipo di soluzioni utilizzare.

Come fonte di ioni Cu^{2+} si è scelto allo stesso modo il solfato di rame; per quanto riguarda la concentrazione abbiamo optato per il valore più grande tra quelli sperimentati da Shin et al., ovvero 0,4 M, poiché concentrazioni maggiori dovrebbero generare depositi meno sottili e più grossolani. Come elettrolita di supporto similmente si è scelto H_2SO_4 1,5 M, il quale contribuisce anche a mantenere il rame in soluzione come Cu^{2+} (paragrafo 2.2.3).

Andiamo poi a scegliere il substrato.

Si è optato per un provino costituito dallo stesso rame, la cui superficie però è stata trattata in modo tale da ottenere valore di rugosità riproducibile. Così facendo abbiamo normalizzato le perturbazioni che naturalmente sono presenti su ogni superficie.

Quindi determiniamo quale tecnica di elettrodeposizione impiegare e le relative condizioni operative.

Abbiamo scelto come Shin et al. un processo galvanostatico quiescente, utilizzando però valori di densità di corrente decisamente minori. Non siamo infatti interessati allo sviluppo violento di idrogeno gassoso, bensì ci proponiamo di operare al limite della stabilità, ma senza oltrepassarlo. Facendo fede ad alcune preliminari prove di elettrodeposizione abbiamo operato in un intervallo di densità di corrente che va dagli 0,04 agli 0,06 A/cm^2 .

Relativamente alla caratterizzazione si sono impiegati i seguenti metodi.

a) Microscopia elettronica.

Utilizzando la microscopia elettronica si raggiungono risoluzioni di molti ordini di grandezza superiori rispetto ai metodi ottici. Vi sono vari tipi di microscopi elettronici; uno dei più utilizzati è il microscopio elettronico a scansione (SEM, "Scanning Electron Microscope").

b) Misure di rugosità.

La misura della rugosità superficiale valuta la consistenza delle micro imperfezioni geometriche normalmente presenti sulla superficie o anche risultanti da lavorazioni di vario genere.

La caratterizzazione è fondamentale per introdurre dei termini di paragone nel confronto tra due o più superfici.

3.1 Preparazione dei substrati

I provini su cui si sono svolte le prove di elettrodeposizione sono stati prodotti a partire da un cilindro di Cu (>99,9%) avente un diametro di circa 16 mm, dal quale sono stati segati dei dischetti aventi uno spessore di circa 2 mm. Per effettuare il taglio si è utilizzata una troncatrice MT Micron - *Hergon* con disco avente 150 mm di diametro e 1 mm di spessore (M S63 PPM8020 89A60M - *Remet*), ideale per realizzare tagli di precisione con la minima perdita di materiale e senza indurre deformazioni.

Prima di effettuare la lappatura delle superfici si è provveduto all'inglobamento dei provini su di un supporto sintetico, per poter migliorare la maneggiabilità dei provini nelle fasi successive di lavorazione e misura. Questo procedimento fa ausilio di una resina fenolica di colore rosso o nero, che viene

introdotta all'interno della camera di fusione assieme a due dischetti di rame, posti con la superficie direttamente a contatto con il fondo della camera; successivamente si è chiuso l'apparato con l'ausilio di un pistone pneumatico. Infine si è impostato il seguente ciclo di inglobamento:

- Temperatura di fusione: 180 °C
- Pressione del pistone: 3,5 atm
- Tempo di fusione: 15 min
- Temperatura di raffreddamento: 35 °C

Si è utilizzata un inglobatrice IPA 40 Evolution - Remet (figura 3.1), generando dei dischi aventi un diametro di 4 cm e un'altezza di circa 1,5 cm (utilizzando 5-6 cucchiaini di resina fenolica in granuli).



Figura 3.1 : Inglobatrice IPA 40 Evolution - Remet.

L'ultima fase nella lavorazione dei provini è stata la lappatura delle superfici di rame ancorate al supporto sintetico. Da prima si è effettuata una preliminare sgrossatura utilizzando carte più ruvide (es. grit 80) e successivamente si è provveduto a diminuire gradualmente la ruvidità sino al carteggio voluto. Per fare ciò abbiamo impiegato una lappatrice (o pulitrice) LS2 - Remet (figura 3.2) e delle carte a vari grit anch'esse della Remet.



Figura 3.2 : Lappatrice LS 2 - Remet.

Il sovra citato numero di grit sta ad indicare la granulometria delle particelle abrasive presenti sulla carta, molto simile al numero di “mesh” per i materiali a maglia; maggiore è il grit minore è la ruvidità della carta.



Figura 3.3 : Provini inglobati e lappati.

Prima dell'utilizzo nelle prove di elettrodeposizione i provini inglobati sono stati spaccati liberando i dischetti di rame ed infine puliti con un detergente sgrassante.

Mediante il metodo sovra indicato sono stati prodotti:

- 6 substrati trattati con grit 320
- 6 substrati trattati con grit 1200

Durante il lavoro si è resa necessaria anche la produzione di altri provini, anche con trattati grit diversi, utilizzati come test per le varie elettrodeposizioni e per le prove di CV.

3.2 Misure di rugosità

La rugosità è una proprietà della superficie di un corpo, costituita da microimperfezioni geometriche normalmente presenti sulla superficie o anche risultanti da lavorazioni meccaniche (come la lappatura); tali imperfezioni si presentano generalmente in forma di solchi o scalfitture, di forma, profondità e direzione variabile.

La rugosità di una superficie può essere misurata mediante strumenti chiamati rugosimetri. Il procedimento di misura della rugosità consiste nella registrazione del profilo della superficie ottenuto lungo una determinata linea di misura (o di scansione); tale profilo viene poi analizzato definendo vari parametri numerici che costituisce la misura della rugosità e non solo.

3.2.1 Il rugosimetro

Il rugosimetro è uno strumento per la misura e la valutazione delle microirregolarità di una superficie. È in grado di misurare con una precisione che può raggiungere il nm. Le componenti principali sono:

a) Tastatore.

Parte a diretto contatto con la superficie da misurare; la punta del tastatore consiste in un cono circolare di angolo definito che termina con un profilo sferico, anch'esso di raggio definito.

b) Unità di traslazione.

Unità motorizzata fissata tramite apposito supporto al tastatore che provvede a muovere quest'ultimo lungo la linea di misurare che trasmette

la posizione della punta nella forma di una coordinata orizzontale (figura 3.4). Al suo interno è contenuta una guida di riferimento, avente una traccia geometrica esatta (solitamente una linea retta), ove scorre il supporto del tastatore.

c) Unità elettronica.

Gestisce la movimentazione dell'unità di traslazione ed il trattamento dei dati rilevati tramite il tastatore; un trasduttore converte le coordinate verticali del profilo in segnali digitali, per poter essere successivamente elaborati ed analizzati.

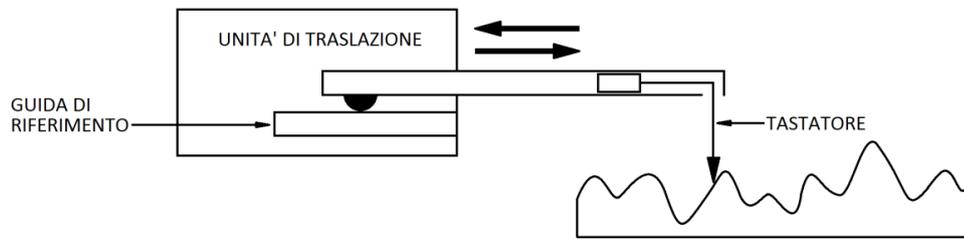


Figura 3.4 : Particolare di un rugosimetro.

E' possibile inoltre individuare nello strumento un virtuale *anello di misura*, una catena chiusa che comprende il tastatore, l'unità di traslazione, il sostegno con la base di appoggio ed il provino; l'anello di misura è soggetto a perturbazioni interne ed esterne, che possono essere causate dal set-up della singola misura, dall'ambiente di misura e dalla perizia dell'operatore.

Parte fondamentale del processo di calcolo dei vari parametri di rugosità è l'operazione di filtraggio che consente di ottenere una misura della sola qualità della superficie, depurata dagli effetti che gli errori di geometria del pezzo hanno sul profilo misurato. Per tale motivo è necessario indicare allo strumento un lunghezza di taglio (lunghezza di cut-off), ovvero il valore della lunghezza di campionamento, in modo da poter eliminare le irregolarità superficiali di dimensioni superiori (ondulazioni) e considerare solo quelle di dimensioni

inferiori (rugosità); è evidente che la scelta di tale limite dipende dal tipo di superficie che si sta valutando (più o meno irregolare) ed è fondamentale che sia lo stesso valore utilizzato per quelle misure i cui risultati verranno in seguito confrontati. Allo stesso modo è opportuna che anche la geometria e le dimensioni della punta siano le stesse per ogni misura; esistono infatti più dimensioni possibili:

- Raggio della punta: $2\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$
- Angolo del cono: 60° , 90°

Esiste anche un preciso set di lunghezze di cut-off: $0,08\text{ mm}$, $0,25\text{ mm}$, $0,8\text{ mm}$, $2,5\text{ mm}$ e 8 mm . Se non diversamente specificato, i rapporti tra i valori di lunghezza di cut-off, raggio della punta ed altri parametri sono indicati sulla tabella n. 1 contenuta nella norma ISO 3274 (1998) e si riferiscono a diversi intervalli di rugosità superficiale.

Per le misure abbiamo fatto ausilio di una stazione di misura W55 R20-300 - *Hommel-Etamic* (unità di traslazione Waveline 20) (figura 3.5), sulla quale si sono impostati i seguenti parametri di misura:

- Lunghezza di valutazione: $4,80\text{ mm}$
- Velocità di traslazione: $0,150\text{ mm/sec}$
- Lunghezza di cut-off: $0,800\text{ mm}$



Figura 3.5 : Rugosimetro W55 R20-300 - *Hommel-Etamic*.

3.2.2 Parametri della rugosità

I parametri riportati di seguito vengono distinti in parametri R e parametri W a seconda che siano riferiti rispettivamente al profilo di rugosità (profilo ottenuto applicando un filtro che trasmette le componenti a più piccola lunghezza d'onda rispetto alla lunghezza di cut-off) o al profilo di ondulazione (profilo ottenuto applicando un filtro che trasmette le componenti a maggiore lunghezza d'onda rispetto alla lunghezza di cut-off) (figura 3.6). Le formule matematiche sono le medesime per entrambi i parametri.

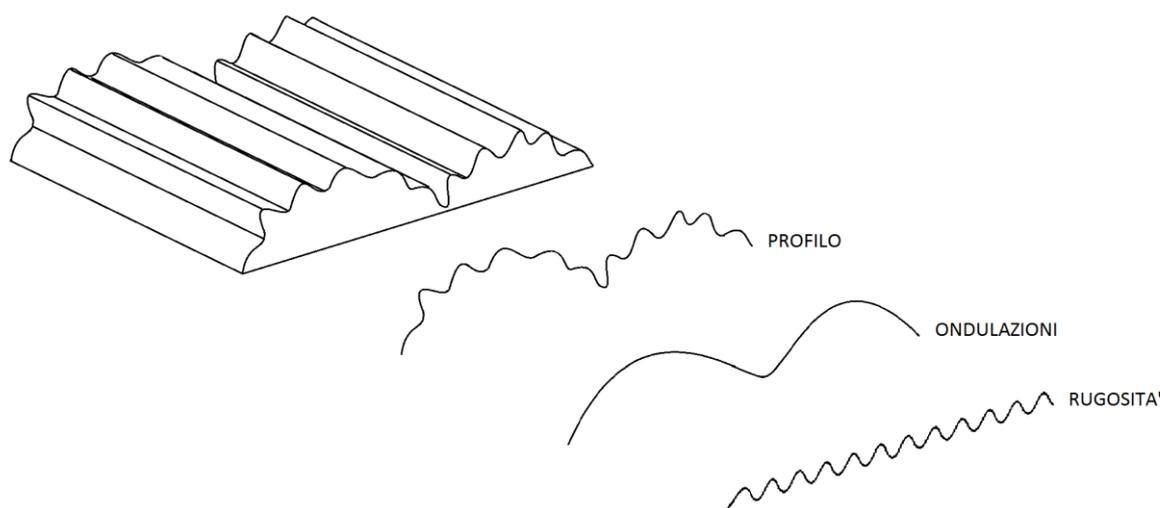


Figura 3.6 : Profili di ondulazione e di rugosità.

a) Ra (o Wa)

L'Ra è la media aritmetica del valore assoluto del profilo della rugosità sulle ordinate.

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx$$

L'Ra è il parametro comunemente più usato nella caratterizzazione del profilo di una superficie; infatti gode di un'elevata riproducibilità ed è valutabile su molti tipi di superfici.

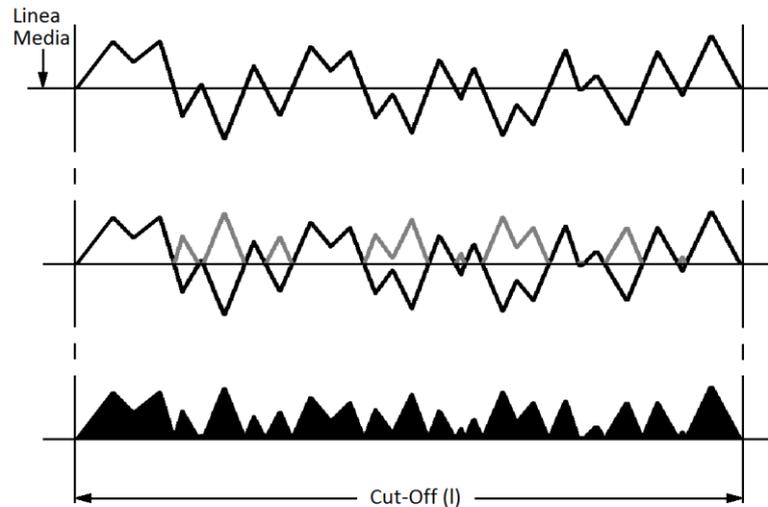


Figura 3.7 : Ra - Rugosità media.

b) Rz (o Wz)

L'Rz è l'altezza media valle-picco; si riferisce alla media dei 5 spessori valle-picco valutati su 5 successivi tratti di campionamento.

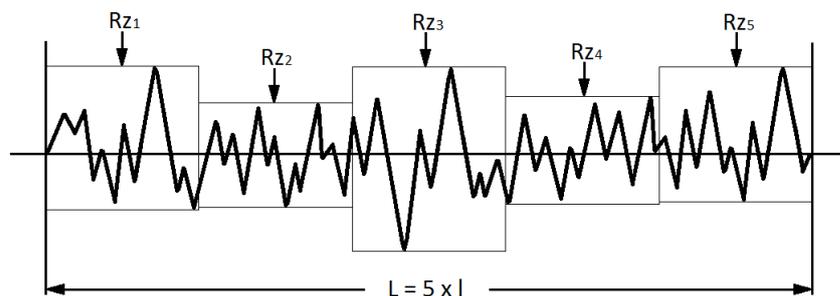


Figura 3.8 : Rz - Altezza media valle-picco valutata su 5 tratti successivi

$$Rz = \frac{1}{5} (Rz_1 + Rz_2 + Rz_3 + Rz_4 + Rz_5)$$

3.2.3 Regole e procedure per il controllo con strumenti a tastatore

Le regole e le procedure per il controllo con i strumenti a tastatore sono definite da una specifica norma ISO ^[11], riportata succintamente di seguito.

Se non esistono indicazioni sulla rugosità (nel disegno o sulla documentazione tecnica del prodotto) o la lunghezza di taglio (cut-off) non è

meglio specificata, il suo valore deve essere scelto seguendo quanto indicato sotto.

Quando non è specificata la direzione di misurazione, il pezzo deve essere posizionato in modo che la direzione della sezione corrisponda al massimo valore di altezza dei parametri di rugosità. Quindi si procede come di seguito:

- a) valutare l' R_a mediante il metodo preferito, ad esempio ispezione visiva;
- b) definire la lunghezza di taglio mediante il prospetto 3.1, utilizzando il valore valutato al punto a).
- c) mediante uno strumento per misurazione e utilizzando la lunghezza di taglio definita nel punto b), ottenere un valore rappresentativo di R_a .
- d) confrontare il valore misurato di R_a con l'intervallo di valori del prospetto 3.1 corrispondenti al valore stimato della lunghezza di taglio. Se il valore misurato risulta al di fuori della gamma dei valori previsti per la lunghezza di taglio stimata, è necessario tarare lo strumento per l'utilizzo di una lunghezza di base maggiore o minore in riferimento ai valori misurati. Poi si deve ripetere la misurazione utilizzando la lunghezza di taglio corretta e confrontare nuovamente i risultati con i valori del prospetto 3.1.
- e) se solo la combinazione finale ottenuta al punto d) corrisponde al prospetto 3.1 allora la lunghezza di taglio ed il valore di R_a sono corretti.

Prospetto 3.1 : Lunghezza di taglio per il rilevamento di R_a .

Ra μm	Lunghezza di taglio (cut-off) mm	Lunghezza di valutazione della rugosità mm
$(0,006) < R_a \leq 0,02$	0,08	0,4
$0,02 < R_a \leq 0,1$	0,25	1,25
$0,1 < R_a \leq 2$	0,8	4
$2 < R_a \leq 10$	2,5	12,5
$10 < R_a \leq 80$	8	40

3.3 Preparazione del bianco e della soluzione di Cu (II)

Per l'intero lavoro sono state prodotte 3 soluzioni, un di bianco (H_2SO_4 1,5 M) e due di soluzione elettrolitica di Cu (II) (CuSO_4 0,4 M + H_2SO_4 1,5 M).

a) H_2SO_4 1,5 M (bianco)

Ne abbiamo prodotti 100 mL. Siamo partiti da acido solforico concentrato.

Di seguito sono riportati i dati presenti sull'etichetta:

- P.M. = 98,08 g/mol
- Purezza = 98 %
- Densità = 1,84 g/mL

Volendo preparare 100 mL di soluzione 1,5 M (0,15 mol) ne abbiamo considerato 14,71 g puro, ovvero 15,01 g al 98 % e quindi se ne sono prelevati 8,2 mL, portati a volume sino a 100 mL con acqua deionizzata.

b) CuSO_4 0,4 M + H_2SO_4 1,5 M

Ne abbiamo prodotte 2 soluzioni entrambe di 500 mL, utilizzando acido solforico prelevato dalla stessa bottiglia di cui al punto a) e solfato di rame penta-idrato (P.M. dall'etichetta del barattolo = 249,68 g/mol).

Volendo preparare 500 mL di soluzione 0,4 M di CuSO_4 (0,20 mol) abbiamo pesato 49,94 g di $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; per quanto riguarda l' H_2SO_4 1,5 M (0,75 mol) ne abbiamo considerato 73,56 g puro, ovvero 75,06 al 98 % e quindi se ne sono prelevati 40,8 mL. Uniti i due componenti si sono portati a volume sino a 500 mL con acqua deionizzata.

3.4 Misure di semicella

Le tecniche voltammetriche permettono di registrare curve corrente-potenziale (i/E), mentre la cronopotenziometria a corrente costante permette di registrare curve potenziale-tempo (E/t). Entrambe le tecniche fanno ausilio di una cella elettrochimica contenente le coppie elettroattive oggetto di studio; nel caso della coppia Cu^{2+}/Cu la forma ridotta compone l'elettrodo di lavoro (elettrodo di rame metallico). Per lo studio delle tecniche voltammetriche si impiega un potenziostato, il quale generalmente può essere impostato anche come galvanostato se in grado di misurare le variazioni di potenziale in funzione del tempo (cronopotenziometria).

3.4.1 Il potenziostato ed il galvanostato

Il potenziostato serve a mantenere ad un valore determinato, con buona precisione, la differenza di potenziale applicata tra un elettrodo, detto di lavoro ("Working Electrode", WE), sul quale si svolgono i fenomeni elettrochimici di interesse, e un elettrodo di riferimento ("Reference Electrode", RE), costruito in modo da poter assumere come costante il suo contributo alla differenza di potenziale in questione. Per perseguire questo obiettivo è necessario introdurre un 3° elettrodo, detto ausiliario o contro-elettrodo ("Counter Electrode", CE), attraverso il quale il circuito potenziostatico provvede a convogliare la corrente di cella, cioè il flusso delle cariche in transito dall'elettrodo di lavoro alla soluzione e viceversa, senza che una parte significativa passi attraverso l'elettrodo di riferimento; è quindi necessario che il contro-elettrodo abbia una grande superficie ed una grande capacità di scambiare elettroni, in modo da non generare sovratensioni aggiuntive: in altri termini deve essere a trasferimento

elettronico veloce e chimicamente inerte. Ovviamente i tre elettrodi sono in contatto attraverso la soluzione elettrolitica.

Un potenziostato fa transitare la corrente i_c attraverso il contro-elettrodo e ne misura la caduta di tensione $E_{OUT}=i \cdot R$ su di un resistore posto in serie al CE (R_M in figura 3.9).

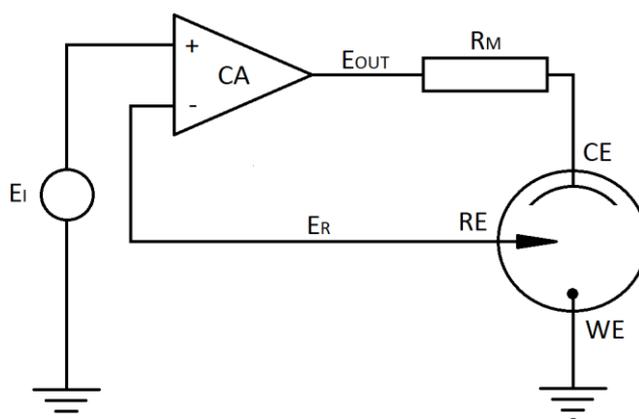


Figura 3.9 : Schema semplificato di un potenziostato.

Quindi l'amplificatore di controllo CA ha la funzione di mantenere la tensione tra il riferimento e l'elettrodo di lavoro il più vicino possibile alla tensione della sorgente E_i , regolando il potenziale di uscita in modo da controllare automaticamente la corrente di cella, così che la condizione di equilibrio sia costantemente soddisfatta.

Un galvanostato invece è un dispositivo in grado di controllare e misurare la corrente che transita attraverso una cella elettrochimica. Si differenzia dalle comuni fonti di corrente costante per la sua capacità di gestire un'ampia gamma di correnti (dai pico-ampere agli ampere).

Un galvanostato è costituito da una sorgente di alta tensione U (costante) e da un resistore R_x (variabile) posto in serie ad essa. Per ottenere una corrente di cella I_c quasi costante è opportuno che R_x sia molto maggiore della resistenza R_c in seno alla cella. Infatti la corrente che vi circola è data da:

$$I_c = \frac{U}{R_x + R_c}$$

e se come detto $R_x \gg R_c$ la corrente I_c è esclusivamente determinata da R_x .

Questa tecnica richiede quindi tensioni piuttosto elevate (≈ 100 V) per poter ottenere correnti di cella costanti per tutte le applicazioni pratiche.

Per i nostri scopi abbiamo utilizzato il PARSTAT 2273 - *Princeton Applied Research* (Figura 3.10) interfacciato al software di controllo Power Suite.



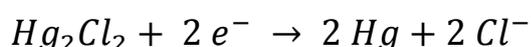
Figura 3.10 : PARSTAT 2273 - *Princeton Applied Research*.

Il PARSTAT possiede sia la funzione potenziostatica che quella galvanostatica, così che può essere impiegato sia per le tecniche voltammetriche che per la cronopotenziometria.

3.4.2 La cella elettrochimica

La cella elettrochimica di un potenziostato e di un galvanostato è costituita da 3 elettrodi (come già descritto nel paragrafo precedente): l'elettrodo di riferimento, il contro elettrodo e l'elettrodo di lavoro.

Per la nostra esperienza si è fatto ausilio di un elettrodo di riferimento al calomelano saturo ("Saturated Calomel Electrode", SCE) (figura 3.11), il quale si basa sulla seguente reazione redox:



Il suo equilibrio elettrochimico è descritto a partire dall'Equazione di Nernst per la coppia $\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$:

$$E = E^{0'}_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}} + \frac{0,0592}{2} \log[\text{Hg}_2^{2+}] = 0,80 + \frac{0,0592}{2} \log \frac{K_{ps\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2}$$

$$= \text{cost.} - 0,0592 \log[\text{Cl}^-]$$

Il calomelano è un sale poco solubile ($K_{ps} 2 \cdot 10^{-18}$ [10]) e per tale motivo il contenuto di Hg_2^{2+} può essere ritenuto costante se a sua volta è costante la concentrazione di Cl^- ; tale obiettivo può essere raggiunto aggiungendo KCl in quantità saturanti (3,42 M). Operando in questo modo l'SCE mantiene il potenziale costante di 244 mV vs SHE.

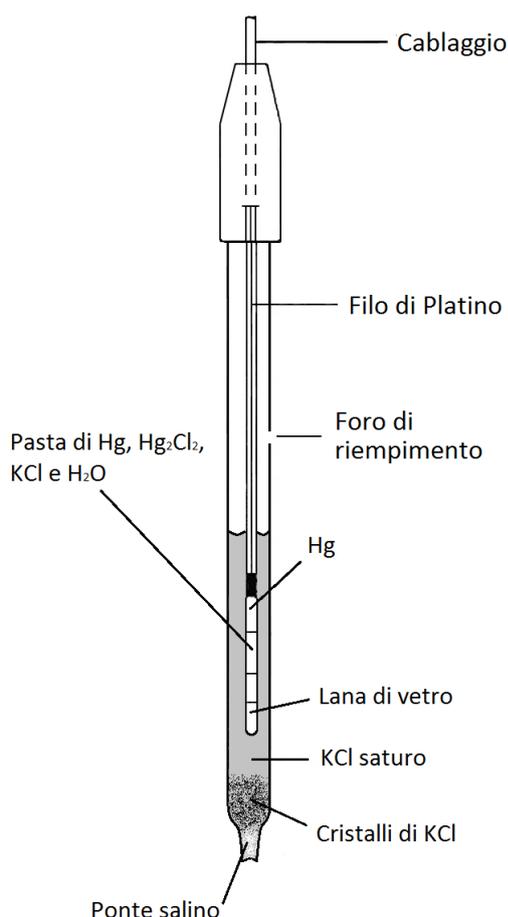


Figura 3.11 : Elettrodo a calomelano saturo.

Per quanto riguarda il contro-elettrodo si è utilizzata una semplice rete di titanio.

Come elettrodo di lavoro si è fatto ausilio di un particolare porta campioni, che contenesse al suo interno un provino di rame, con la sola superficie lappata esposta alla soluzione elettrolitica (figura 3.12). Il porta campioni è stato prodotto dalle officine meccaniche del CNR ed è composto da un'anima di metallo ed un rivestimento isolante di teflon, entrambi cilindrici; all'interno è presente una canale filettato ove è possibile inserire, dopo l'o-ring, il dischetto di rame che viene poi fissato al fondo tramite l'ausilio di una vite piatta; quindi si isola l'interno tramite un tappo a vite di teflon ed infine, per permettere il contatto elettrico con gli strumenti di misura, si avvita una lunga vite nell'anima metallica, anch'essa isolata dal contatto con la soluzione tramite un rivestimento di gomma.

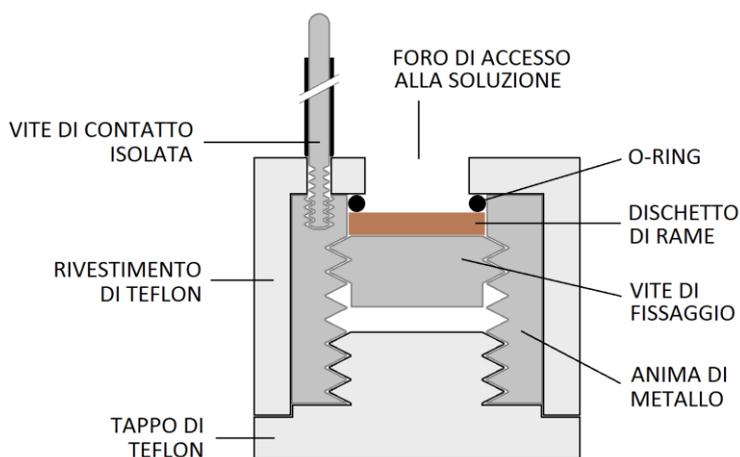


Figura 3.12 : Sezione del porta campione.

Di porta campioni ne abbiamo utilizzato anche uno verticale, del tutto analogo al precedente ma con la superficie di rame posta in verticale invece che in orizzontale.

I tre elettrodi sono stati inseriti su di un beaker assieme alla soluzione elettrolitica; così si è formata la cella elettrochimica per le prove svolte nel nostro lavoro.

3.4.3 Voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica ("Cyclic Voltammetry", CV) è una tecnica elettrochimica potenziometrica basata sull'applicazione di un potenziale a forma di onda triangolare ad un elettrodo stazionario immerso in una soluzione quiescente. Contrariamente dalle tecniche di scansione lineare nella CV la variazione del potenziale non termina quando questo raggiunge un dato valore, ma l'andamento è invertito. Questa inversione può avvenire per numerose volte durante un singolo esperimento.

Nella voltammetria ciclica il potenziale viene misurato tra l'elettrodo di riferimento, a potenziale costante, e l'elettrodo di lavoro, mentre la corrente viene misurata tra l'elettrodo di lavoro e il contro-elettrodo; da qui la corrente (i) è riportata contro il potenziale applicato (E) per dare il tipico voltammogramma ciclico. Al variare del potenziale ogni specie elettroattiva scambia elettroni con l'elettrodo di lavoro, così da registrare una variazione nella corrente misurata, producendo un picco nel voltammogramma. Se il processo è reversibile quando il voltaggio viene invertito si raggiungerà il valore che ri-ossiderà (o ri-ridurrà) il prodotto formato nella prima parte della scansione producendo un nuovo picco nel voltammogramma, con una forma simile al precedente ma con inversa polarità. Da ciò se ne ricava il potenziale redox della coppia reversibile; infatti si avranno due distinti valori di E_{OX} ed E_{RID} la cui differenza è pari $59/n$ mV (n , numero di elettroni scambiati dalla coppia reversibile) e la cui media è pari al potenziale redox. Inoltre il rapporto dell'intensità di corrente passante al catodo (i_{PC}) e all'anodo (i_{PA}) si approssima all'unità ($i_{PC}/i_{PA} = 1$) per picchi reversibili.

Nel caso di una specie in soluzione, se il trasferimento elettronico è veloce ed il processo è limitato dalla diffusione delle specie verso la superficie dell'elettrodo, l'intensità di corrente del picco sarà proporzionale alla radice

quadra della velocità di scansione, come descritto nell'equazione di Randles-Sevich.

$$i_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} c v_s^{1/2}$$

dove:

i_p , intensità della corrente di picco (A);

n , numero di elettroni scambiati;

A , superficie dell'elettrodo (cm^2);

D , coefficiente di diffusione della specie (cm^2/sec);

C , concentrazione (mol/cm^3);

v_s , velocità di scansione del potenziale (V/s).

Per registrare un voltammogramma è quindi necessario inserire alcuni dati sul software di supporto allo strumento; in particolare si tratta di indicare il valore della velocità di scansione e l'arco dei potenziali che vengono esaminati dall'analisi. Ovviamente è necessario che la finestra di potenziali esplorati sia scelta in modo tale che comprenda l'intervallo di elettroattività della coppia oggetto dello studio.

3.4.4 Cronopotenziometria (galvanostatica)

Nelle tecniche galvanostatiche la corrente tra l'elettrodo di lavoro ed il contro-elettrodo (corrente di cella) è mantenuta costante ed il potenziale valutato tra l'elettrodo di riferimento e l'elettrodo di lavoro è espresso in funzione del tempo.

Quando si fornisce corrente al sistema il flusso di elettroni carica il doppio strato e successivamente si ha il trasferimento elettronico; si produce così una corrente di tipo capacitivo ed una di tipo faradico:

$$i = i_C + i_F$$

A causa dell'istantaneo arricchimento di cariche del doppio strato il potenziale iniziale è notevolmente lontano da quello di equilibrio, ma tende ad esso mano a mano che le cariche vengono trasferite dal processo faradico.

Dopo il salto iniziale il profilo della curva E/t varia a seconda degli elettroliti presenti all'interno della cella.

I dati richiesti dal galvanostato per la cronopotenziometria sono due: il valore della corrente da fornire alla cella ed il tempo limite della prova (tempo di deposizione).

3.5 Microscopia Elettronica a Scansione

Un microscopio elettronico a scansione ("Scanning Electron Microscope", SEM) è un tipo di microscopio elettronico che ottiene le immagini del campione scansionandone la superficie tramite un fascio di elettroni.

In un tipico SEM il fascio di elettroni viene emesso da un cannone elettronico dotato di un filamento di tungsteno come catodo. Il tungsteno è normalmente utilizzato nei cannoni termoionici poiché ha il punto di fusione più elevato e la tensione di vapore più bassa di tutti i metalli, permettendo così di essere riscaldato per l'emissione di elettroni. Altri tipi di emettitori di elettroni includono catodi di esa-boruro di lantanio (LaB_6), che possono essere utilizzati in un SEM standard con filamento di tungsteno (se il sistema di vuoto viene adeguato) e cannoni ad emissione di campo ("Field Emission Guns", FEG), che possono essere del tipo catodo-freddo se utilizzano emettitori a singolo cristallo di tungsteno, oppure del tipo "Schotty" (termicamente assistito), utilizzando emettitori di ossido di zirconio .

Il fascio di elettroni, che tipicamente ha un'energia compresa tra 0,2 keV ed i 40 keV, è focalizzato in uno spot di circa 0,4 - 5 nm di diametro. Il fascio passa attraverso un due sistemi di deflessione che deviano il raggio negli assi x ed y, in modo da scansionare, riga per riga, un'area rettangolare del campione.

Quando il fascio di elettroni interagisce con il campione, gli elettroni perdono energia a causa dello scattering e dell'assorbimento da parte della superficie; l'interazione tra il fascio di elettroni ed il campione genera l'emissione di elettroni ad alta energia dallo scattering elastico, l'emissione di elettroni secondari dallo scattering anelastico e l'emissione di radiazioni elettromagnetiche, ciascuno dei quali può essere rilevato da specifici rivelatori. Amplificatori elettronici di vario tipo sono utilizzati per amplificare i segnali, che vengono visualizzati come variazioni di luminosità sul monitor. L'immagine risultante è quindi una mappa della distribuzione dell'intensità del segnale emesso dalla zona scansionata del campione.

Il potere di risoluzione di un normale microscopio elettronico SEM a catodo di tungsteno si aggira intorno ai 3.5 nm, ma alcuni modelli FEG arrivano a 0.4 nm.

Grazie al fascio elettronico molto stretto le micrografie SEM hanno una grande profondità di campo, così da ottenere un caratteristico aspetto tridimensionale, utile per comprendere la struttura della superficie di un campione. E' possibile utilizzare una vasta gamma di ingrandimenti, da circa 10 volte ad oltre 1.000.000 volte.

Il campione è sotto alto vuoto (10^{-5} Torr) poiché l'aria impedirebbe la produzione del fascio (data la bassa energia degli elettroni). Inoltre il SEM richiede che i campioni debbano essere elettricamente conduttivi, almeno in superficie, e collegati a terra per evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche che disturbano la rilevazione degli elettroni secondari. Quindi i campioni non conduttori devono essere rivestiti con uno strato molto sottile di materiale conduttore, depositato

sul campione mediante "sputtering" in basso vuoto o mediante evaporazione ad alto vuoto. I materiali conduttivi di uso corrente per il rivestimento comprendono oro, leghe oro/palladio, platino, osmio, iridio, tungsteno, cromo e grafite.

Per ottenere le nostre immagini il centro di microscopia del CNR ha impiegato un ESEM Quanta 200 - *FEI* (figura 3.13).



Figura 3.13 : ESEM Quanta 200 - *FEI*.

4 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEI RIVESTIMENTI

4.1 Rugosità dei provini (bianchi)

La rugosità è stata misurata impostando i parametri di misura indicati nel paragrafo 3.2.1 che riportiamo di seguito:

- Lunghezza di valutazione: 4,80 mm
- Velocità di traslazione: 0,150 mm/sec
- Lunghezza di cut-off: 0,800 mm

Le misure di bianco sono state svolte su tutti i substrati prodotti (6 per ogni tipo di grit), effettuando 5 rivelamenti in punti casuali di ogni provino, lungo una linea perpendicolare al senso dei solchi generati dalla lappatura.

Tabella 4.1 : Rugosità dei substrati.

	grit 320		grit 1200	
	Ra (μm)	Rz (μm)	Ra (μm)	Rz (μm)
MEDIA	0,32	2,89	0,11	1,28
DEV. ST	0,07	0,67	0,04	0,58

4.2 Prove di voltammetria ciclica sui provini

Le prove di voltammetria ciclica sui provini sono state effettuate utilizzando le seguenti condizioni operative:

- Intervallo di scansione: -0,8 \rightarrow 0,6 V vs SCE
- Velocità di scansione: 20, 50, 100, 200, 500 mV/s

- n° cicli per scansione: 10

Si è testata sia la soluzione del bianco (solo H_2SO_4 1,5 M) che la soluzione elettrolitica di rame II (CuSO_4 0,4 M + H_2SO_4 1,5 M).

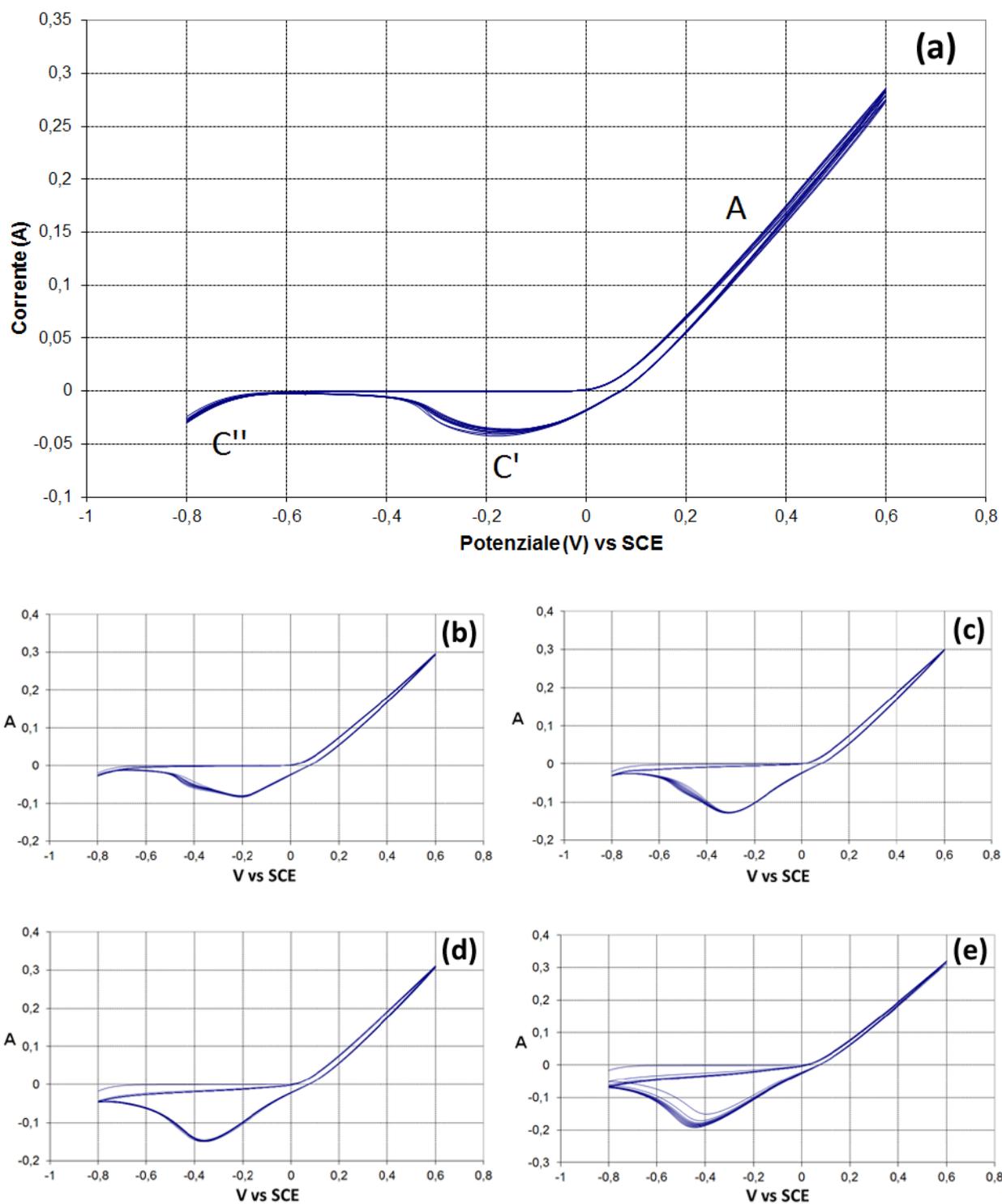


Figura 4.1 : Voltammetrie cicliche su soluzione contenete H_2SO_4 1,5 M, con velocità di scansione pari a: 20 mV/s (a); 50 mV/s (b); 100 mV/s (c); 200 mV/s (d); 500 mV/s (e).

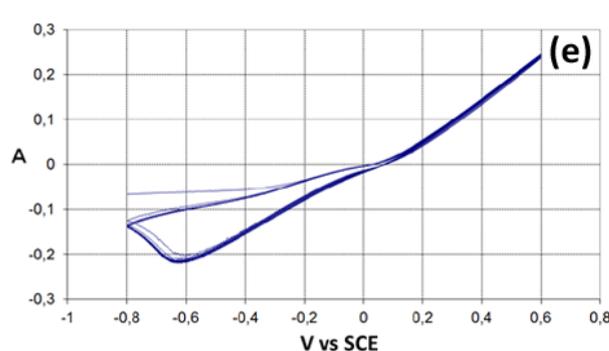
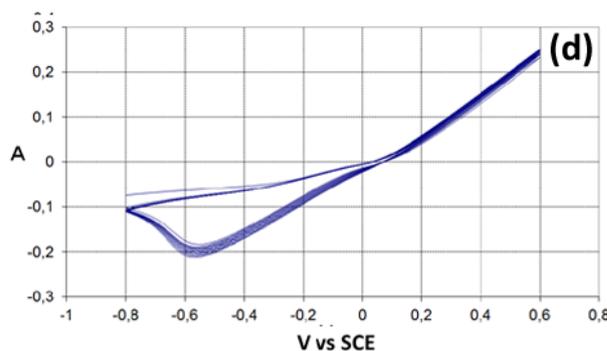
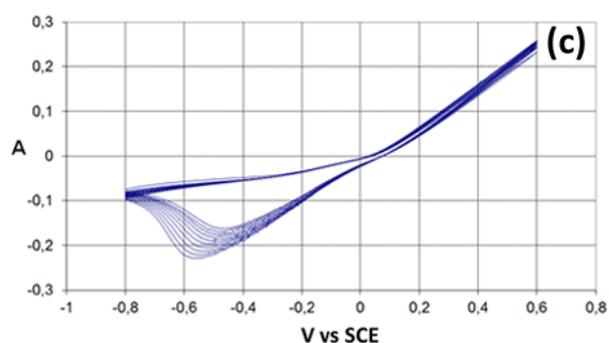
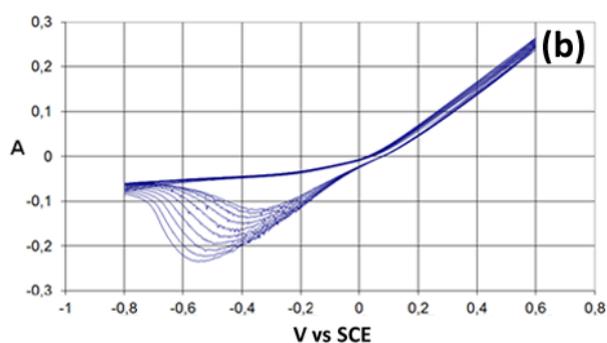
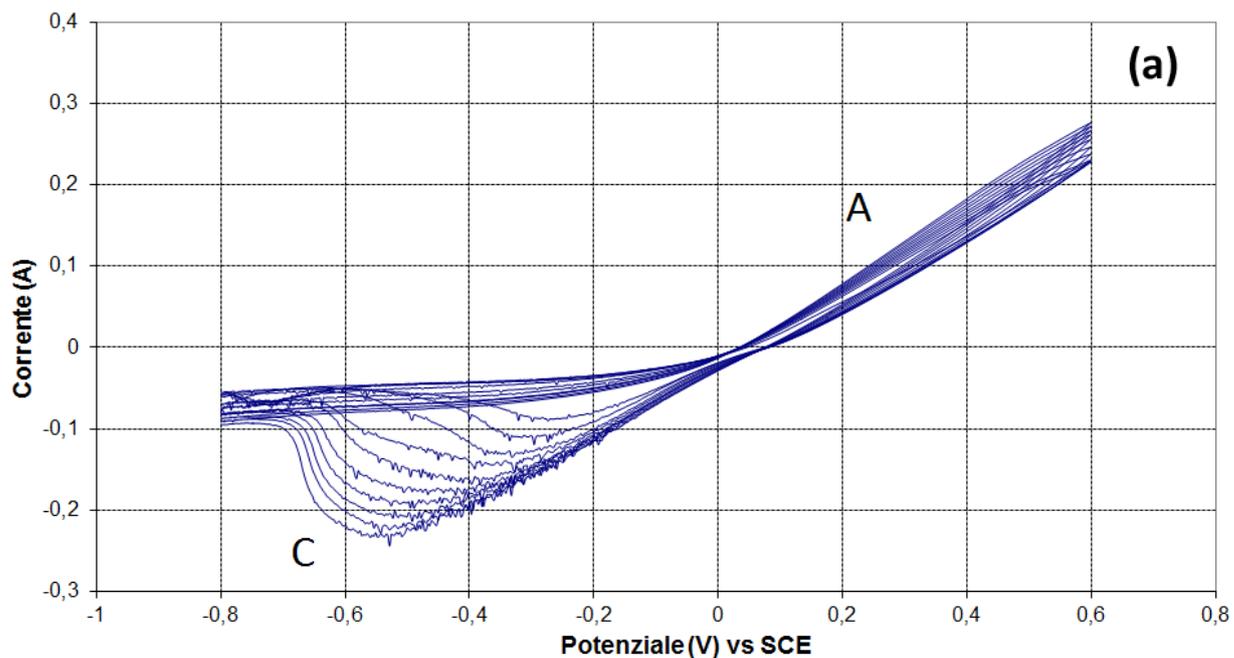


Figura 4.2 : Voltammetrie cicliche su soluzione contenete H_2SO_4 1,5 M e CuSO_4 0,4 M, con velocità di scansione pari a: 20 mV/s (a); 50 mV/s (b); 100 mV/s (c); 200 mV/s (d); 500 mV/s (e).

Osservando i grafici si possono ottenere delle informazioni sul comportamento elettrochimico delle specie all'elettrodo durante la scansione dei potenziali.

La corrente anodica **A** (figure 4.1-a e 4.2-a), che la tecnica che abbiamo utilizzato la considera positiva (a differenza della convenzione polarografica, nella quale è considerata negativa), la si registra a partire da un potenziale di poco sopra gli 0 V vs SCE, quindi per valori maggiori ai 0,24 V vs SHE; si può ragionevolmente attribuire al processo anodico l'ossidazione del Cu metallico, costituente l'elettrodo, a Cu^{2+} che passa in soluzione.

Nella CV del bianco (figura 4.1) si osservano due onde catodiche: la prima **C'**, il cui valore di picco è compreso tra -0,2 e -0,4 V vs SCE (tra 0,04 e -0,16 V vs SHE), è attribuibile alla riduzione del Cu^{2+} presente in soluzione a Cu metallico depositato sulla superficie dell'elettrodo; la seconda **C''** che parte da circa -0,6 V vs SCE (-0,36 V vs SHE), è attribuibile invece alla riduzione dell' H^+ , presente in soluzione, ad H_2 gassoso.

Ulteriore conferma delle attribuzioni che abbiamo fatto sono i valori dei potenziali nelle condizioni di equilibrio elettrochimico ($i=0$). Infatti si osserva che per ogni grafico il valore medio tra l'inizio del processo anodico e l'inizio del processo catodico relativi al rame è compreso tra 0 e 0,1 V vs SCE, ovvero tra 0,24 e 0,34 V vs SHE; questo secondo valore coincide con il potenziale di riduzione standard della coppia Cu^{2+}/Cu e considerando che non si è esattamente in condizioni standard si giustifica un po' di deviazione. Anche per lo sviluppo di H_2 ci potevamo aspettare il valore di -0,4 / -0,5 V vs SHE, infatti questi valori coincidono con la sovratensione di riduzione che subisce la coppia H^+/H_2 su di un elettrodo di rame.

Nella CV della soluzione elettrolitica di rame II (figura 4.2) si osservano una serie di onde catodiche sovrapposte **C**, i cui valori di picco sono compresi tra -0,2 e -0,6 V vs SCE (tra 0,04 e -0,36 V vs SHE), attribuibili alla riduzione del Cu^{2+} all'elettrodo. Rispetto alla scansione del bianco in questa prova la riduzione dell'idrogeno non è più visibile, poiché sovrapposta alla riduzione del rame; infatti

essendo presente Cu^{2+} in soluzione prima del processo anodico, si assiste già nella fase di andata alla sua riduzione.

Nei cicli successivi di una stessa scansione si osserva lo shift del picco verso valori negativi; ciò sta a dimostrare che il processo non è perfettamente reversibile, poiché il controllo cinetico è misto tra diffusione e trasferimento di carica. Inoltre dal fatto che il valore assoluto delle correnti di picco aumenti ad ciclo si deduce che anche la concentrazione del Cu^{2+} sulla superficie debba conseguentemente aumentare, poiché ad ogni ciclo parte del rame ossidato non si ri-deposita, accumulandosi. Ciò può avvenire a causa di diversi motivi, uno dei quali è la co-riduzione nella zona catodica dell' H^+ assieme al Cu^{2+} , che limita quindi la deposizione di quest'ultimo; un altro motivo è la variazione della morfologia superficiale, frutto dell'alternanza consumo/deposito, che porta ad ottenere superfici irregolari, se non addirittura porose (sviluppo di H_2 gassoso) con conseguente aumento dell'area superficiale e quindi del valore della corrente di picco (equazione di Randles-Sevich). Tali comportamenti sono giustificati dall'affievolirsi della differenza tra le correnti di picco di cicli successivi mano a mano che la CV viene svolta a velocità maggiore; infatti diminuendo sia il tempo del processo anodico che quello del processo catodico si hanno modificazioni morfologiche di minore entità.

4.3 Prove di elettrodeposizione

Per ogni tipo di provini trattati con grit diversi sono state effettuate delle prove di elettrodeposizione preliminari alla sintesi; queste hanno dato informazioni utili per individuare l'intervallo di intensità di corrente (I) da

esplorare durante la sintesi, oltre a rendere possibile l'analisi degli andamenti delle deposizioni, sia per tempi brevi che per tempi lunghi.

La sintesi si è svolta in modo tale da deporre un rivestimento di spessore nominale uguale per tutti i provini; ciò è stato possibile normalizzando la quantità di carica trasferita nell'unità di superficie durante la sintesi. Per questo scopo si è ricavata la seguente relazione:

$$\sigma = \frac{n \cdot F \cdot h \cdot \rho}{P.A.}$$

dove:

σ , densità di carica espressa in C/cm²;

n , numero di elettroni scambiati (2 per la coppia Cu²⁺/Cu);

F , costante di Faraday (96'485 C/mol);

h , spessore nominale del rivestimento in cm;

ρ , densità di massa del rame (8,96 g/cm⁻³ [12]);

$P.A.$, peso atomico del rame (63,55 g/mol [10]).

Con l'intento di depositare uno spessore di 6 μm (6·10⁻⁴ cm) si ottiene un densità di carica pari a 16,32 C/cm². Quindi una volta nota sia l'area dell'elettrodo che la corrente si può ricavare il tempo di deposizione, come indicato di seguito:

$$t_d = \frac{\sigma \cdot A}{i}$$

dove:

t_d , tempo di deposizione in sec;

A , area in cm²;

i , corrente in C.

4.3.1 Provini trattati con grit 320

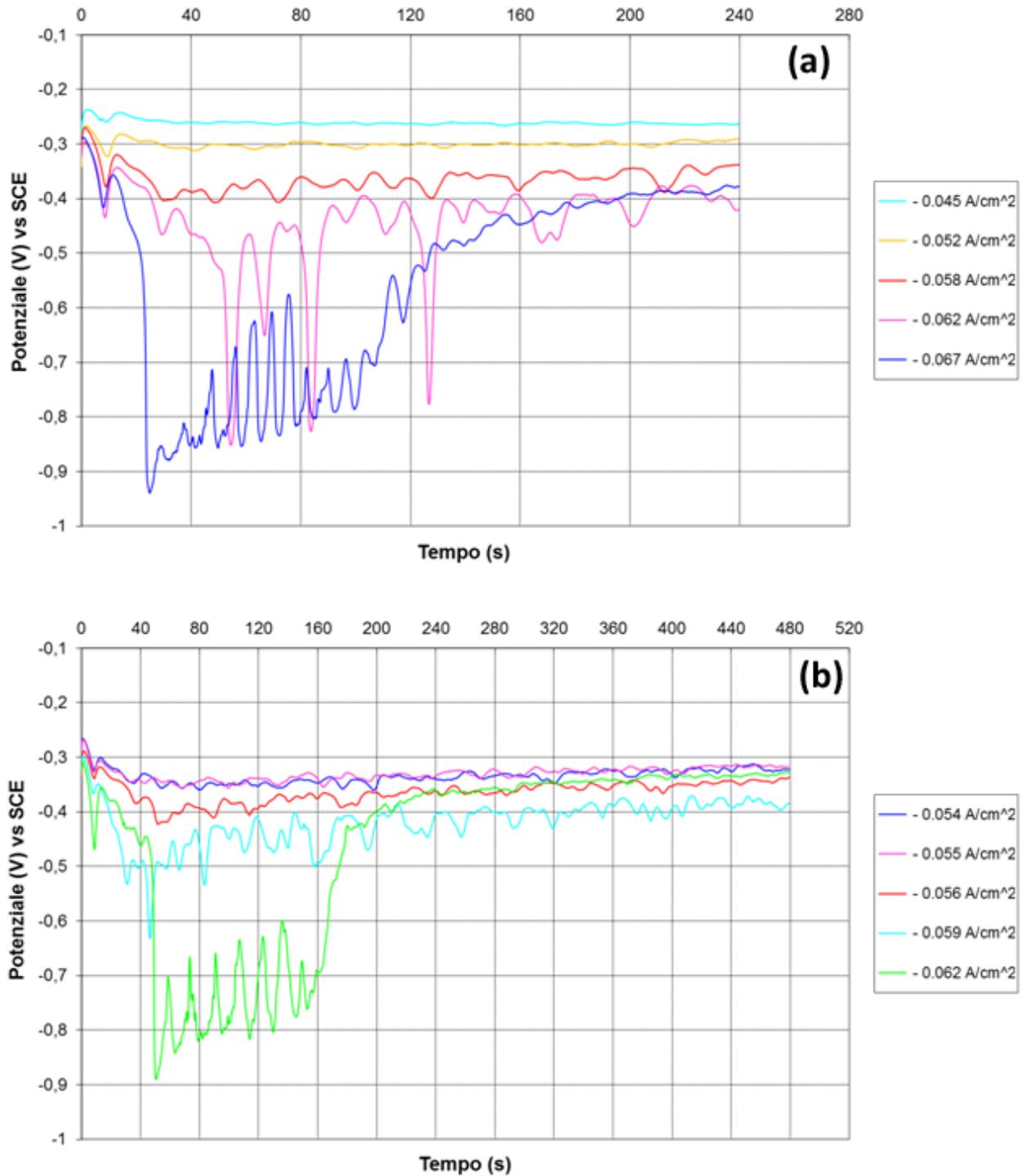


Figura 4.3 : Cronopotenziometrie di provini trattati con grit 320 a varie intensità di corrente e tempi di deposizione pari a: 240 s (a); 480 s (b).

L'area di deposizione dipende dall'o-ring utilizzato nel porta campione. Per la prova seguente l'area è di $0,84 \text{ cm}^2$. Pertanto la carica è da far passare in cella è di 13,71 C.

Tabella 4.2 : Parametri sintesi su provini trattati con grit 320.

$I \text{ (A/cm}^2\text{)}$	$i \text{ (A)}$	$t_d \text{ (s)}$
- 0,054	- 0,0454	302
- 0,056	- 0,0470	292
- 0,058	- 0,0487	282
- 0,060	- 0,0504	272
- 0,062	- 0,0521	263

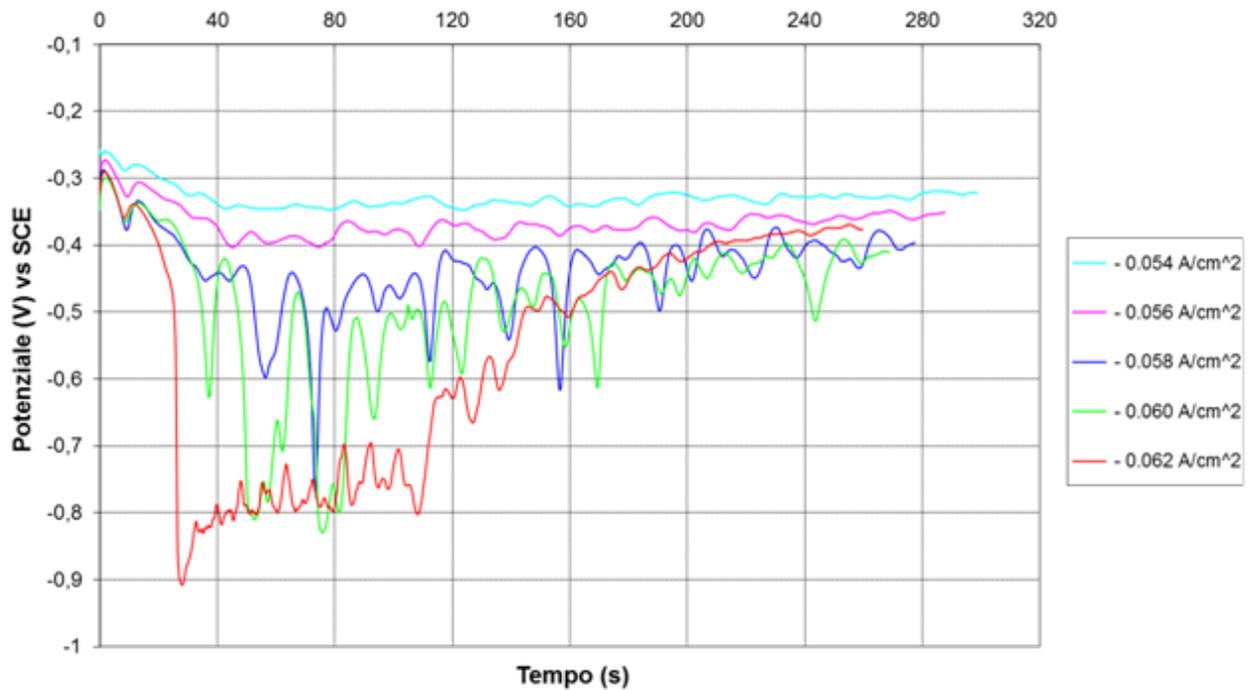


Figura 4.4 : Cronopotenziometrie relative alla sintesi dei rivestimenti a varie intensità di corrente su provini trattati con grit 320.

4.3.2 Provini trattati con grit 1200

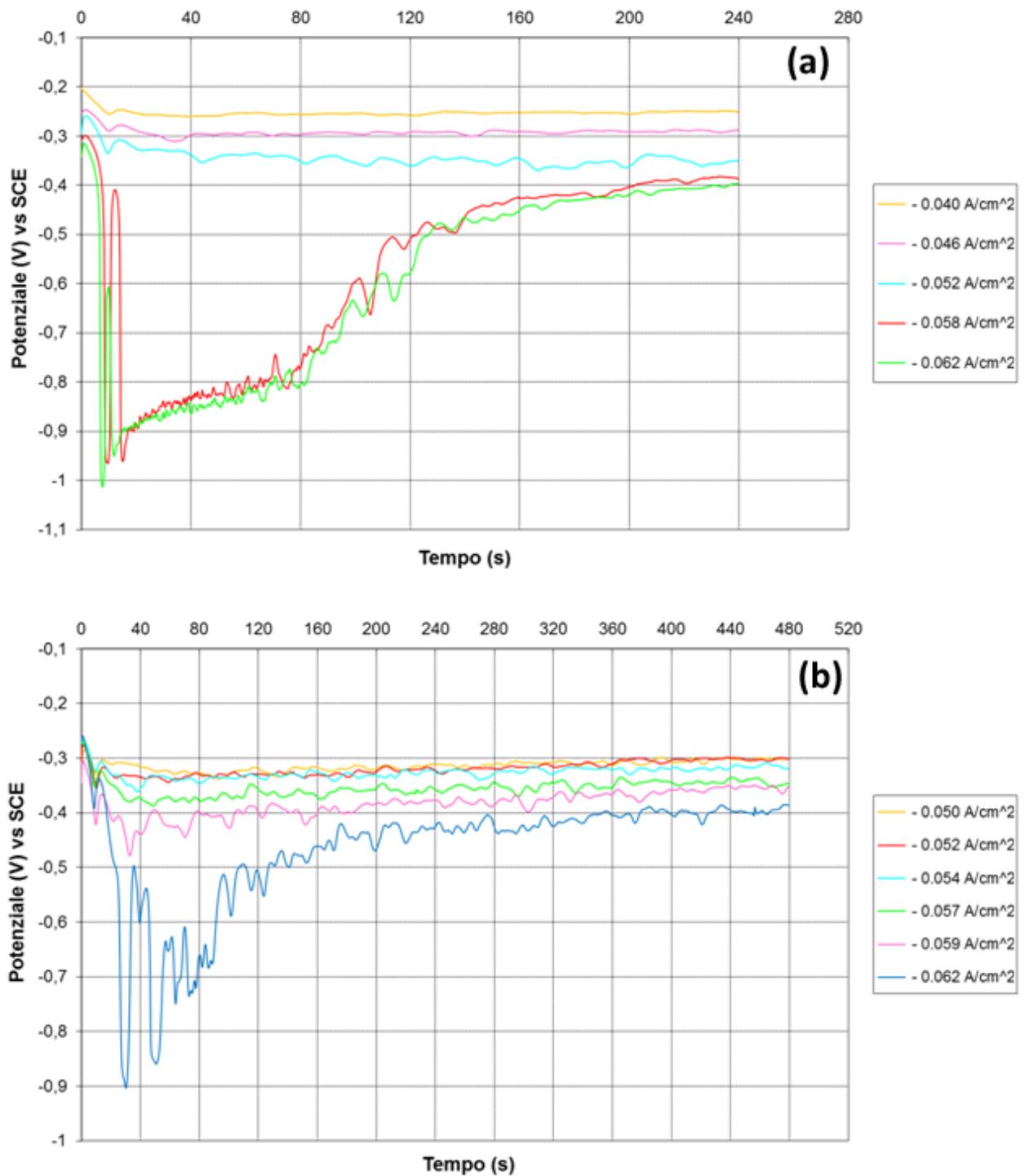


Figura 4.5 : Cronopotenziometrie di provini trattati con grit 1200 a varie intensità di corrente e tempi di deposizione pari a: 240 s (a); 480 s (b).

Per la prova seguente l'area è di $0,93 \text{ cm}^2$. Pertanto la carica è da far passare in cella è di $15,17 \text{ C}$.

Tabella 4.3 : Parametri sintesi su provini trattati con grit 1200.

$I \text{ (A/cm}^2\text{)}$	$i \text{ (A)}$	$t_d \text{ (s)}$
- 0,054	- 0,0502	302
- 0,056	- 0,0521	291
- 0,058	- 0,0539	281
- 0,060	- 0,0558	272
- 0,062	- 0,0577	263

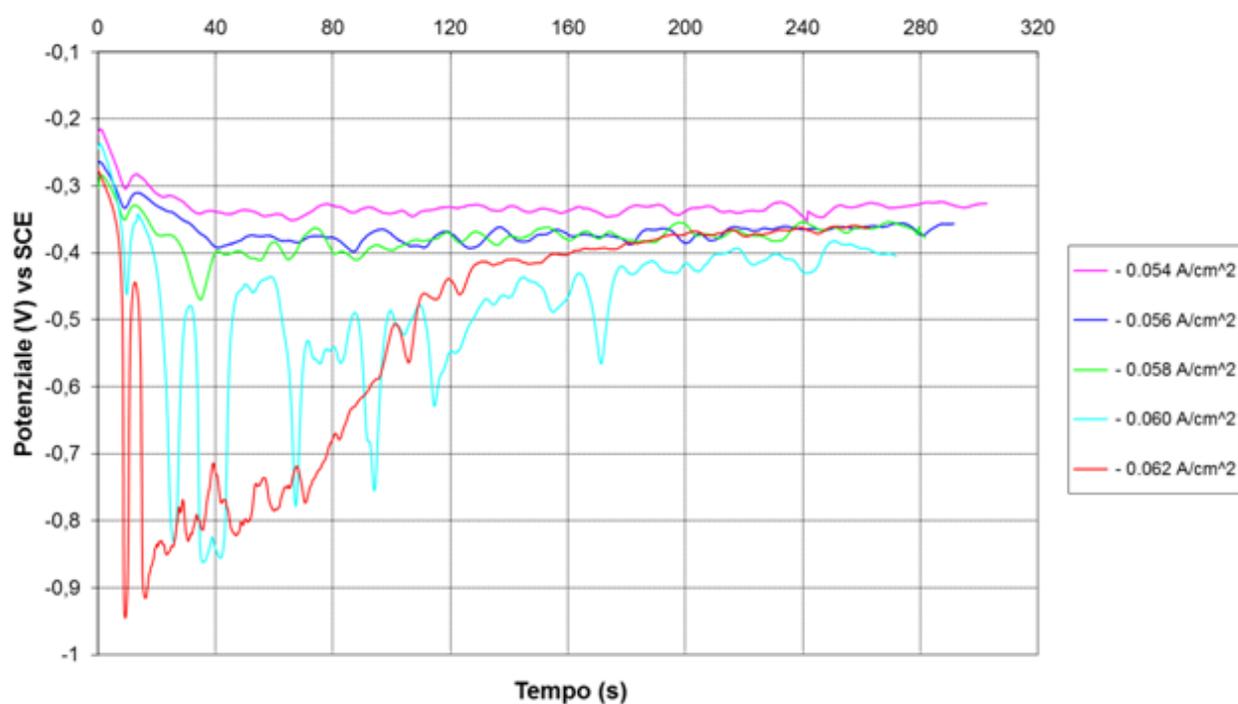


Figura 4.6 : Cronopotenziometrie relative alla sintesi dei rivestimenti a varie intensità di corrente su provini trattati con grit 1200.

4.3.3 Discussione sui dati ottenuti

Dai grafici riportati sopra si possono evincere alcune informazioni sul comportamento elettrochimico del sistema e sulla morfologia dei substrati.

Da prima notiamo che all'aumentare della densità di corrente applicata diminuisce il potenziale medio relativo ad ogni deposizione. Ciò si verifica poiché aumentando I aumenta il flusso delle cariche (elettroni) all'elettrodo di lavoro, causando quindi un incremento della polarizzazione dello stesso WE.

Dopo di che andiamo ad analizzare gli andamenti delle singole prove.

Inizialmente cerchiamo di spiegare il perché delle fluttuazione di potenziale che in varia natura si verificano durante la deposizione.

L'aumento della sovratensione può comportare l'attivazione di processi catodici collaterali; nel caso presente è noto ^{[1][5]} che può formarsi H_2 gassoso ed i picchi che si protendono verso valori minori di $-0,6$ V vs SCE plausibilmente sono proprio attribuibili a tale fenomeno. Infatti, come si può evincere dalle prove di voltammetria ciclica (paragrafo 4.2), sul nostro sistema elettrochimico la riduzione dell' H^+ si svolge esattamente a partire da potenziali minori di $-0,6$ V vs SCE.

Per quanto riguarda invece le oscillazioni che si verificano a potenziali maggiori esse sono causate da fenomeni ciclici dovuti alla variazione della morfologia dei rivestimenti. Infatti lo sviluppo di strutture 3D comporta l'aumento dell'area superficiale; considerando poi che la tecnica di deposizione è di tipo galvanostatica (i costante), ne segue una diminuzione dell'intensità di corrente "reale" e quindi l'aumento del potenziale. Come si è potuto evincere dalla trattazione teorica la diminuzione della sovratensione comporta la diminuzione della velocità del trasferimento elettronico e ciò gli attribuisce maggior peso nella cinetica di reazione; in particolare sappiamo che in queste condizione la crescita

del deposito è più uniforme e meno ramificata. Tale comportamento porta a ridurre l'area superficiale. Conseguentemente torna ad aumentare la densità di corrente e quindi a diminuire il potenziale; in queste condizioni il trasferimento elettronico è più veloce e quindi la diffusione ha maggior peso nella cinetica di reazione: si viene a formare un deposito più ramificato e, nuovamente, l'area superficiale aumenta. Come si può verificare dai grafici a 480 secondi questa alternanza persiste nel tempo.

Si nota tuttavia che per ogni prova si ha un trend positivo nell'andamento del potenziale nel tempo, maggiormente accentuato per le prove ove si sviluppa idrogeno. Ciò giustifica un generale aumento dell'area superficiale dovuto alla deposizione in tali condizioni, particolarmente evidenziato quando è presente co-evoluzione di H_2 .

Quanto detto sopra è di particolare interesse per i nostri scopi. Infatti l'alternarsi di fasi di ramificazione a fasi di consolidamento ed il generale incremento dell'area porta ad ottenere strutture più resistenti e comunque adeguatamente rugose.

Infine si osserva per ogni prova una repentina diminuzione di potenziale nei primi 5-10 secondi della deposizione, seguita da un altrettanto rapida risalita. Ciò è causato da più fattori; la soluzione di fronte alla superficie inizialmente è ricca di reagenti è quindi si ha un preliminare sviluppo di idrogeno, congiuntamente causato da una densità di corrente elevata: il potenziale vira verso valori più negativi. In tali condizioni si sviluppano rapidamente delle strutture che portano ad aumentare l'area superficiale; quindi, cessato il consumo dei reagenti all'elettrodo, il potenziale torna verso valori più positivi.

Un'attribuzione definitiva delle cause del picco richiede comunque una caratterizzazione specifica fuori dagli scopi del presente lavoro.

4.4 Rugosità dei rivestimenti

Tabella 4.4 : Rugosità dei rivestimenti da substrati trattati con grit 320.

		Ra (μm)	Rz (μm)
- 0,054 A/cm ²	MEDIA	0,28	2,44
	DEV. ST	0,06	0,60
- 0,056 A/cm ²	MEDIA	0,28	2,43
	DEV. ST	0,05	0,54
- 0,058 A/cm ²	MEDIA	0,39	2,71
	DEV. ST	0,09	0,71
- 0,060 A/cm ²	MEDIA	0,47	3,12
	DEV. ST	0,05	0,49
- 0,062 A/cm ²	MEDIA	0,63	4,75
	DEV. ST	0,10	0,82

Tabella 4.5 : Rugosità dei rivestimenti da substrati trattati con grit 1200.

		Ra (μm)	Rz (μm)
- 0,054 A/cm ²	MEDIA	0,10	1,20
	DEV. ST	0,05	0,48
- 0,056 A/cm ²	MEDIA	0,11	1,00
	DEV. ST	0,05	0,39
- 0,058 A/cm ²	MEDIA	0,11	1,10
	DEV. ST	0,07	0,56
- 0,060 A/cm ²	MEDIA	0,36	2,90
	DEV. ST	0,05	0,75
- 0,062 A/cm ²	MEDIA	0,72	3,20
	DEV. ST	0,11	0,92

Dai dati riportati si osserva un generale incremento della rugosità dei rivestimenti rispetto ai substrati a partire da valori di densità di corrente maggiori

(in senso assoluto) di $0,058 \text{ A/cm}^2$, mentre per valori inferiori la rugosità si mantiene la stessa o diminuisce.

Come era plausibile aspettarci la co-evoluzione di H_2 ha portato alla formazione di rivestimenti maggiormente rugosi rispetto a quelli formatesi in assenza di questo fenomeno.

Inoltre vi è da osservare che andando ad intensità di corrente elevate le rugosità dei rivestimenti ottenuti da substrati diversi sostanzialmente coincidono (tenendo di conto delle deviazioni standard sono sovrapponibili). Da ciò si evince che oltre un certo limite la rugosità finale è indipendente da quella iniziale.

4.5 Immagini dei rivestimenti

Di seguito sono riportate le immagini di un bianco trattato con grit 320; plausibilmente la morfologia dei substrati trattati con grit 1200 è la medesima, fatto salvo per una trama più fitta.

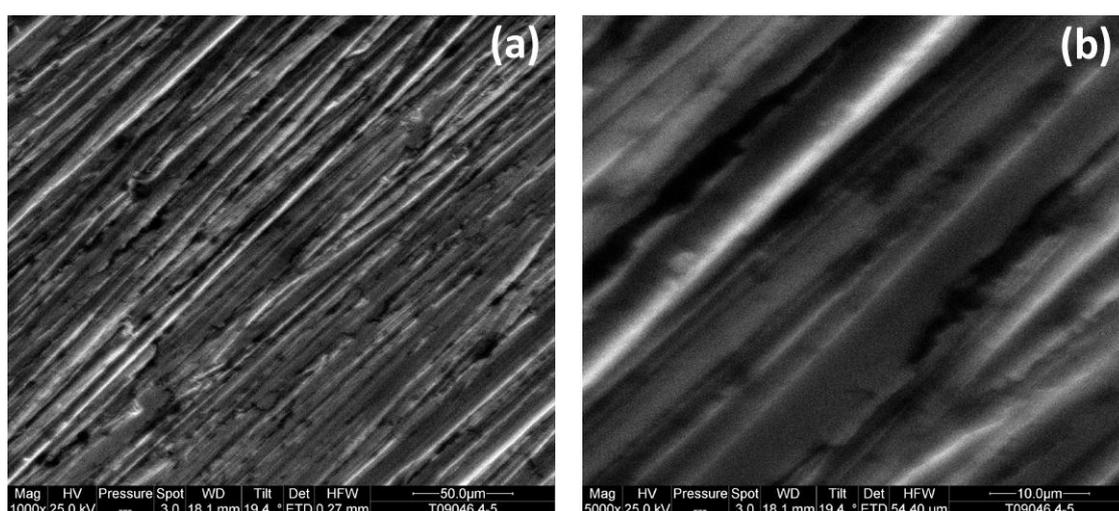


Immagine 4.1 : Superficie del bianco ad ingrandimenti di: 1000 X (a); 5000 X (b).

4.5.1 Rivestimenti da provini trattati con grit 320

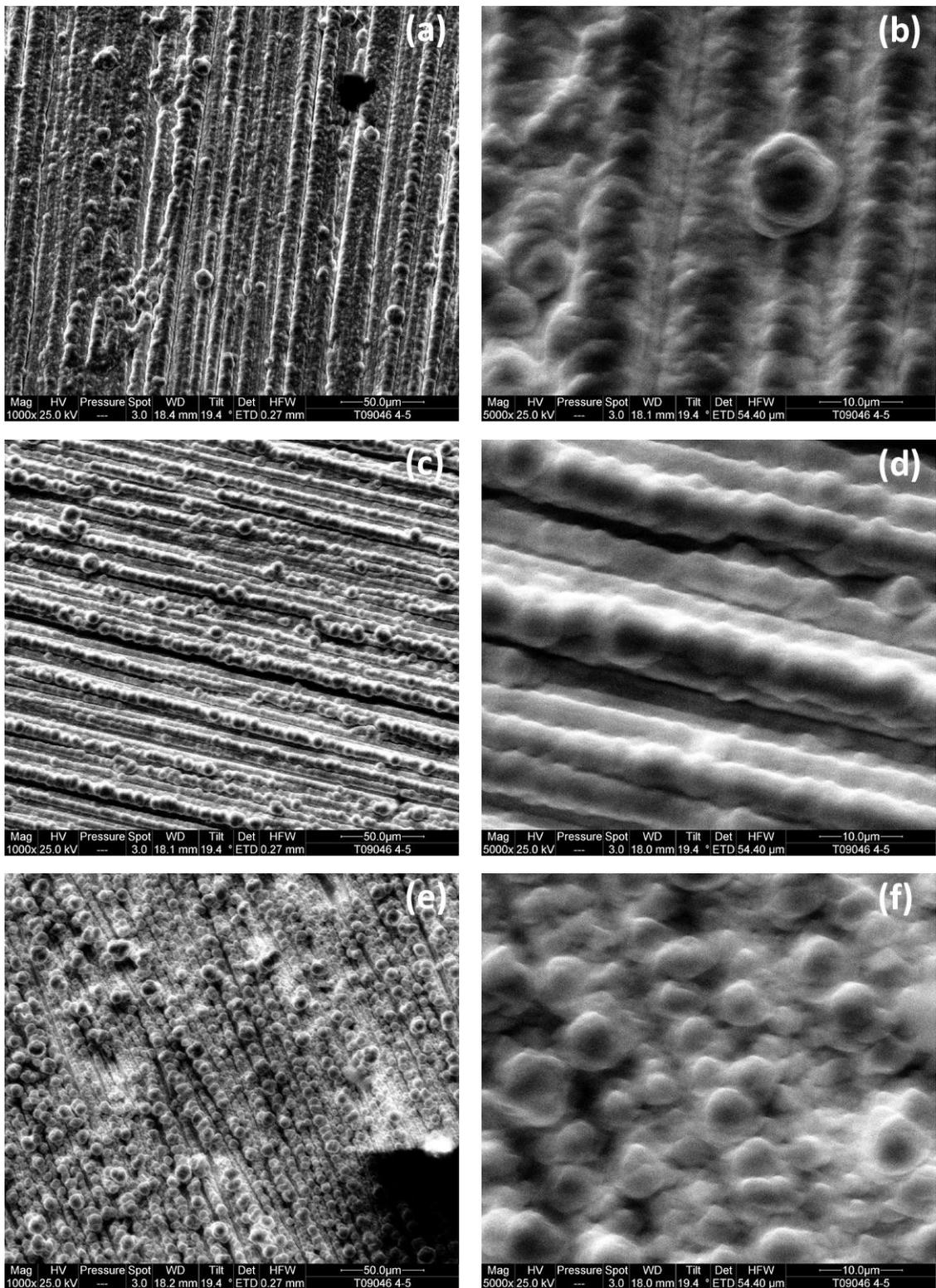


Immagine 4.2 : Rivestimento deposto con $I = 0,054 \text{ A/cm}^2$ ad ingrandimenti di 1000 X (a) e 5000 X (b); rivestimento deposto con $I = 0,056 \text{ A/cm}^2$ ad ingrandimenti di 1000 X (c) e 5000 X (d); rivestimento deposto con $I = 0,058 \text{ A/cm}^2$ ad ingrandimenti di 1000 X (e) e 5000 X (f).

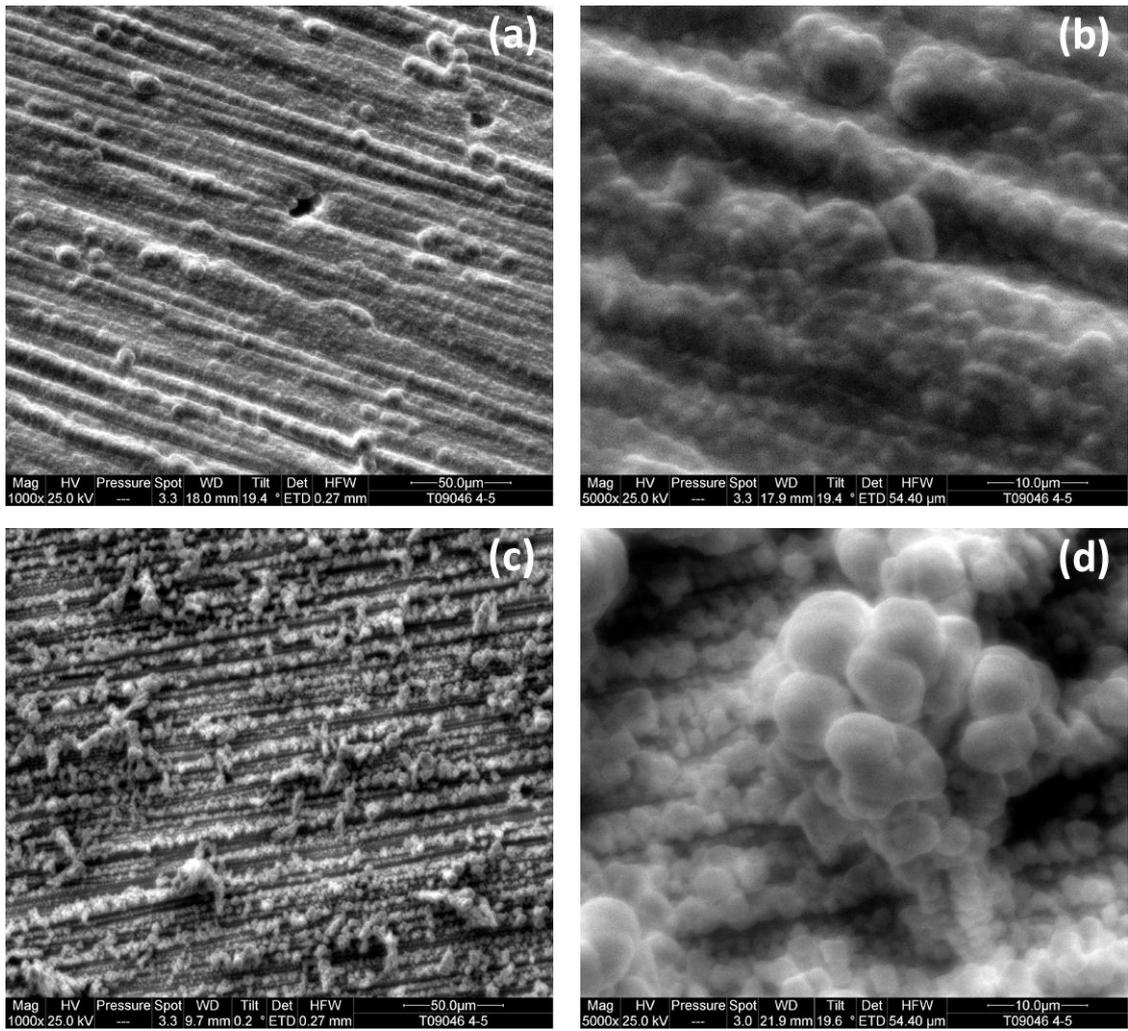


Immagine 4.3 : Rivestimento deposto con $I = 0,060 \text{ A/cm}^2$ ad ingrandimenti di 1000 X (a) e 5000 X (b); rivestimento deposto con $I = 0,062 \text{ A/cm}^2$ ad ingrandimenti di 1000 X (c) e 5000 X (d).

4.5.2 Rivestimenti da provini trattati con grit 1200

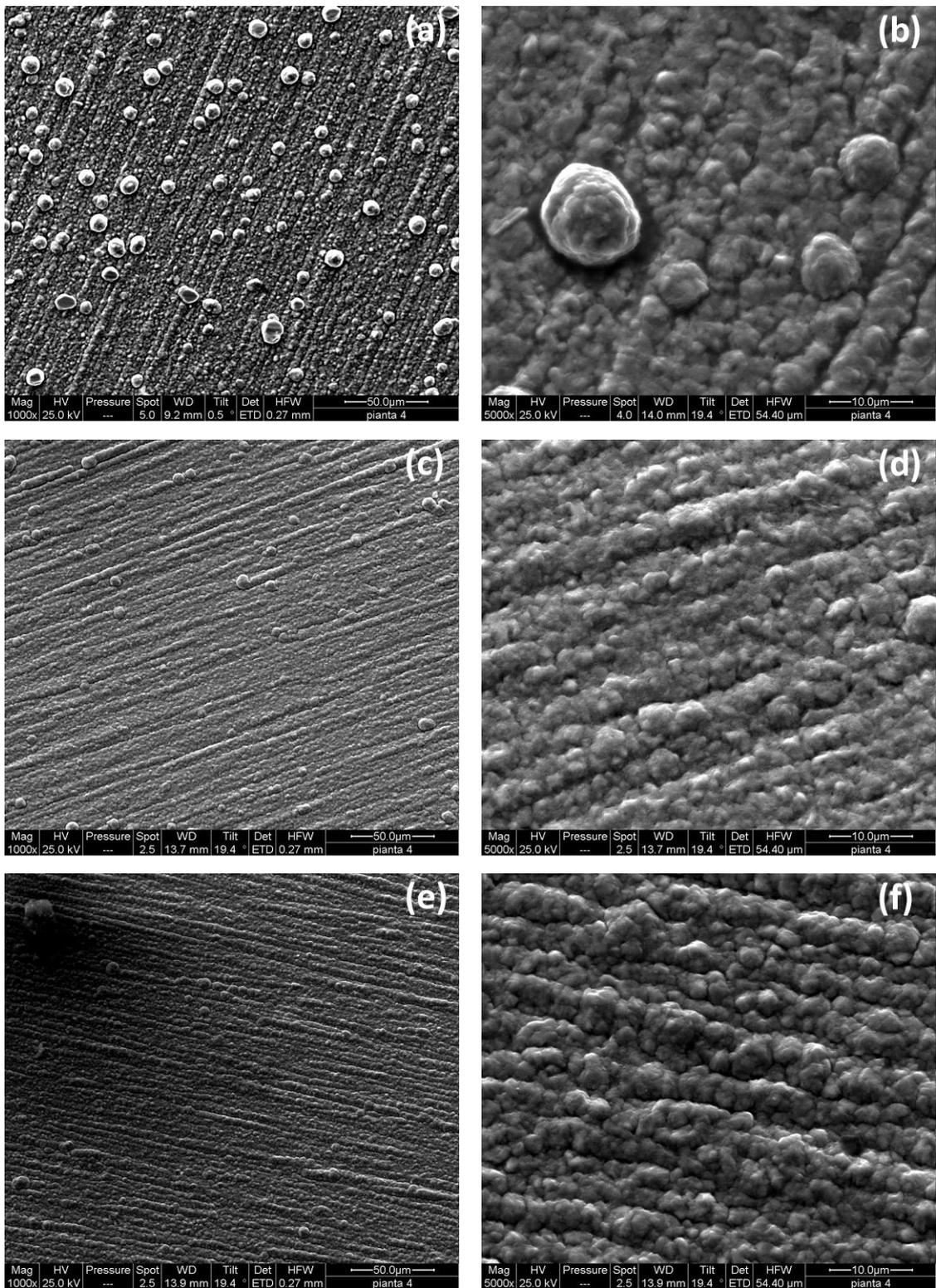


Immagine 4.4 : Rivestimento deposto con $I = 0,054 \text{ A/cm}^2$ ad ingrandimenti di 1000 X (a) e 5000 X (b); rivestimento deposto con $I = 0,056 \text{ A/cm}^2$ ad ingrandimenti di 1000 X (c) e 5000 X (d); rivestimento deposto con $I = 0,058 \text{ A/cm}^2$ ad ingrandimenti di 1000 X (e) e 5000 X (f).

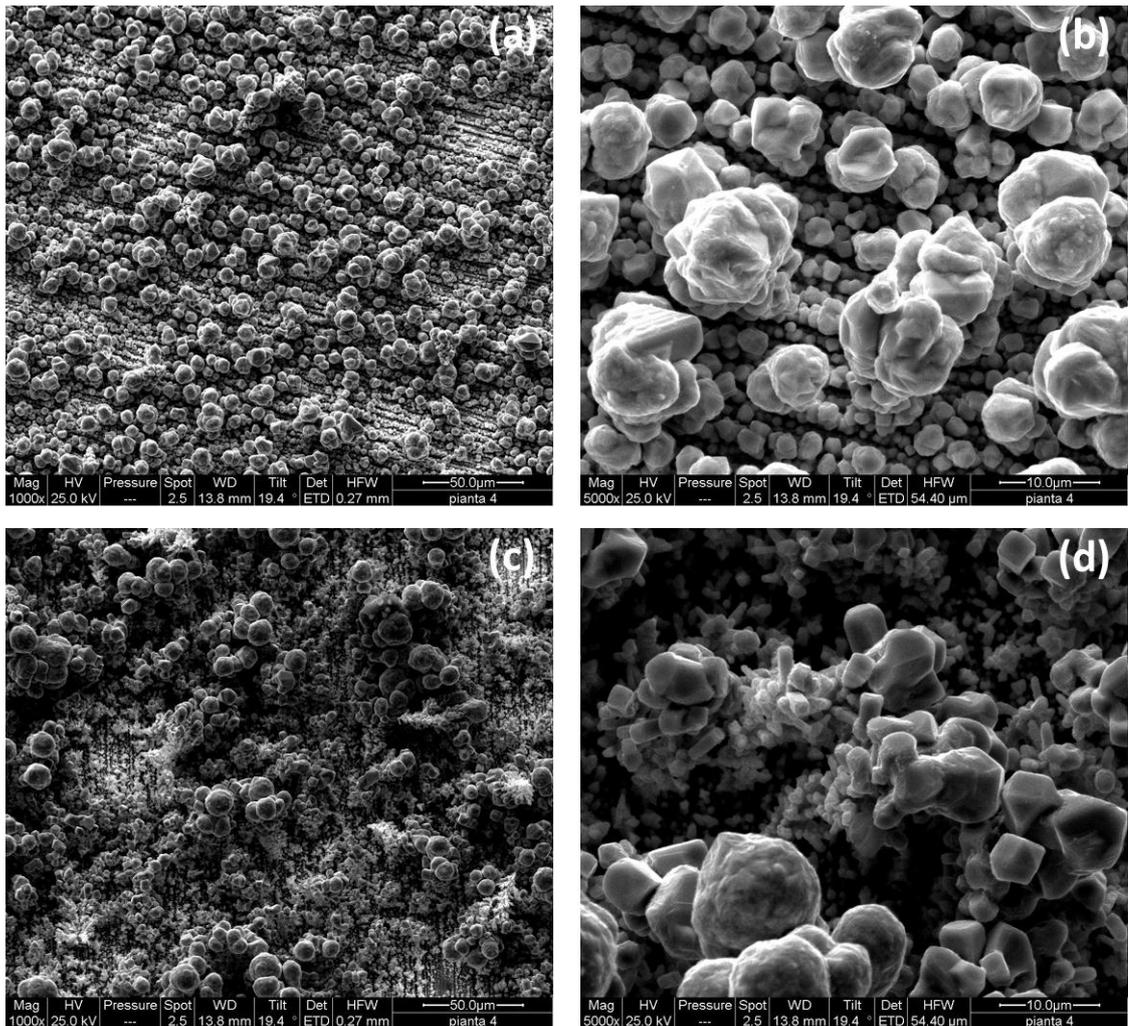


Immagine 4.5 : Rivestimento deposto con $I = 0,060 \text{ A/cm}^2$ ad ingrandimenti di 1000 X (a) e 5000 X (b); rivestimento deposto con $I = 0,062 \text{ A/cm}^2$ ad ingrandimenti di 1000 X (c) e 5000 X (d).

4.5.3 Analisi delle immagini

Le immagini danno giustificazione di quanto dedotto dai dati elettrochimici e dalle rugosità. Infatti si osserva per entrambi i rivestimenti un sostanziale incremento nello sviluppo di strutture ramificate all'aumentare della densità di corrente. In particolare per le prove riportate in tabella 4.6 si è verificato lo sviluppo delle bolle di idrogeno, verificato dalla presenza di cavità e spazi liberi da depositi nei rivestimenti.

Tabella 4.6 : Prove con sviluppo di H₂.

GRIT	I (A/cm²)	Immagini
320	-0,058	4.2 e-f
	- 0,060	4.3 a-b
	- 0,062	4.3 c-d
1200	- 0,060	4.5 a-b
	- 0,062	4.5 c-d

Per quanto riguarda il decremento delle rugosità nelle prove con intensità di corrente più bassa rispetto ai bianchi si osserva dalle immagini che la deposizione ha avuto l'effetto di smussare le asperità prodotte dal trattamento con le carte (immagini 4.2 a-d e 4.4 a-d).

E' interessante notare che le immagini dei rivestimenti di substrati trattati con grit 320 mostrano lo sviluppo di morfologie più compatte e meno ramificate rispetto a quelle che si osservano nei rivestimenti di substrati trattati con grit 1200. Ciò si può spiegare poiché nel secondo caso la perturbazione superficiale introdotta con la lappatura ha una lunghezza d'onda minore rispetto al primo caso e questo comporta la produzione di un maggior numero di centri di nucleazione; il successivo sviluppo dei depositi porta quindi alla formazione di strutture più ramificate e di conseguenza anche meno compatte.

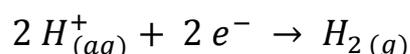
Le immagini 4.5 c-d mostrano inoltre come l'incremento nella frequenza delle perturbazioni sulla superficie del substrato porti alla formazione di strutture aventi un maggior carattere dendritico, in accordo con quanto predetto dalla teoria. Ci possiamo aspettare quindi che tale rivestimento possieda un'elevata area superficiale ma che al contempo resista con maggiore difficoltà agli stress meccanici rispetto agli altri.

5 TEST FUNZIONALI

Un'applicazione del nostro lavoro può consistere nell'ottimizzazione dei substrati catalitici utilizzati nella produzione di H₂ da soluzioni acquose. Per questi processi vengono generalmente utilizzati substrati costituiti da metalli nobili, come Pt-platinato, Rh e Pd; di particolare interesse tecnologico potrebbe essere la sintesi di substrati ad alta area superficiale che fungano da supporto a questi metalli.

5.1 Sintesi di H₂ gassoso

Nel tentativo di verificare se generalmente si ha un incremento nelle prestazioni catalitiche di un metallo all'aumentare della sua porosità superficiale siamo andati ad effettuare delle prove di sintesi di idrogeno gassoso sui nostri provini:



I test riportati di seguito sono voltammetrie cicliche svolte su di una soluzione di H₂SO₄ 0,1 M.

Condizioni operative:

- Intervallo di scansione: 0,0 → - 1,0 V vs SHE
- n° cicli per scansione: 10

Nell'intento di ottenere degli andamenti più nitidi sulle figure 5.1 e 5.3 sono state riportate solo i decimi cicli delle prove di voltammetria ciclica.

Nelle figure 5.2-a e 5.3-a invece si riportano i grafici delle CV relative alle prove più efficienti, comprensivi di tutti i 10 cicli; si dimostra così che l'attività catalitica è stabile nel tempo e nei confronti dell'evoluzione di idrogeno.

Le tabelle 5.1 e 5.2 contengono i dati estrapolati dai grafici. Sulla seconda colonna sono riportati i potenziali di on-set al quale parte la reazione di riduzione del rame; la terza colonna contiene invece il valore dell'intensità di corrente a -0,8 V vs SHE per ogni tratto di andata; infine sulla quarta colonna abbiamo calcolato la quantità di H₂ sintetizzato espressa in mL prodotti per cm² in un ora, utilizzando la relazione seguente:

$$\frac{mL}{cm^2 h} = \frac{mA/cm^2 \cdot 3600 \cdot Vm}{n \cdot F}$$

dove:

mA/cm^2 , intensità di corrente riportata nella terza colonna delle tabelle;

3'600, fattore di scala da secondi ad ore;

Vm , volume molare dell'H₂ gassoso (22,224 mmol/mL^[10]);

n , numero di elettroni scambiati (2 per la coppia H⁺/H₂);

F , costante di Faraday (96'485 C/mol).

5.1.1 Prove su rivestimenti di substrati trattati con grit 320

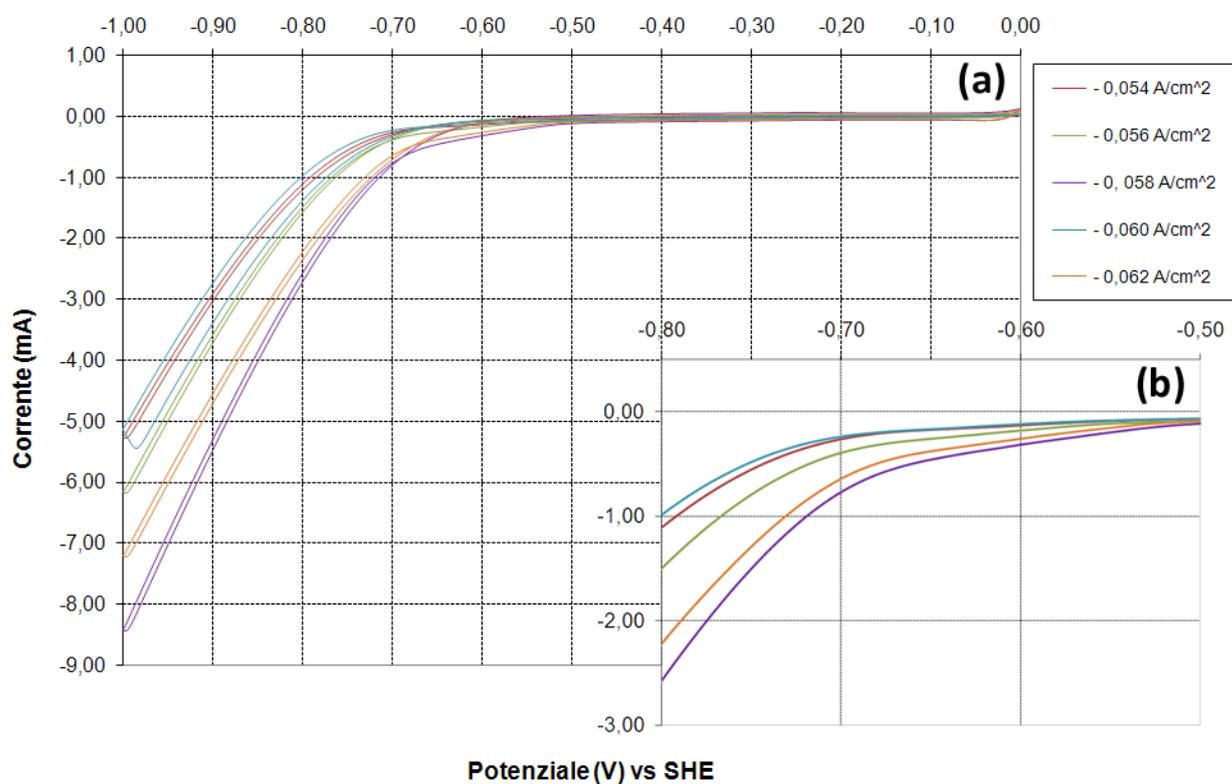


Figura 5.1 : Voltammetrie cicliche su rivestimenti di substrati trattati con grit 320; decimo ciclo andata e ritorno (a); decimo ciclo solo andata ed ingrandito (b).

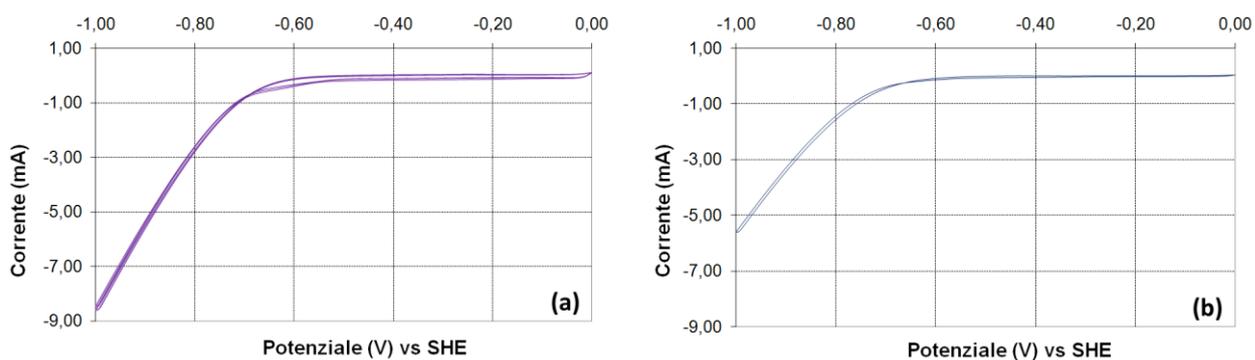


Figura 5.2 : Voltammetrie cicliche su rivestimenti di substrati trattati con grit 320; 10 cicli su deposito a $0,058 \text{ A/cm}^2$ (a); decimo ciclo su bianco (b).

Tabella 5.1 : Dati elettrochimici su rivestimenti di substrati trattati con grit 320.

I (A/cm ²)	On-Set (V vs SHE)	I (mA/cm ²) / - 0,8 V	mL/h*cm ²
Bianco	- 0,49	- 1,40	0,59
- 0,054	- 0,48	- 1,08	0,45
- 0,056	- 0,51	- 1,56	0,65
- 0,058	- 0,45	- 2,52	1,06
- 0,060	- 0,51	- 0,96	0,40
- 0,062	- 0,46	- 2,22	0,93

5.1.2 Prove su rivestimenti di substrati trattati con grit 1200

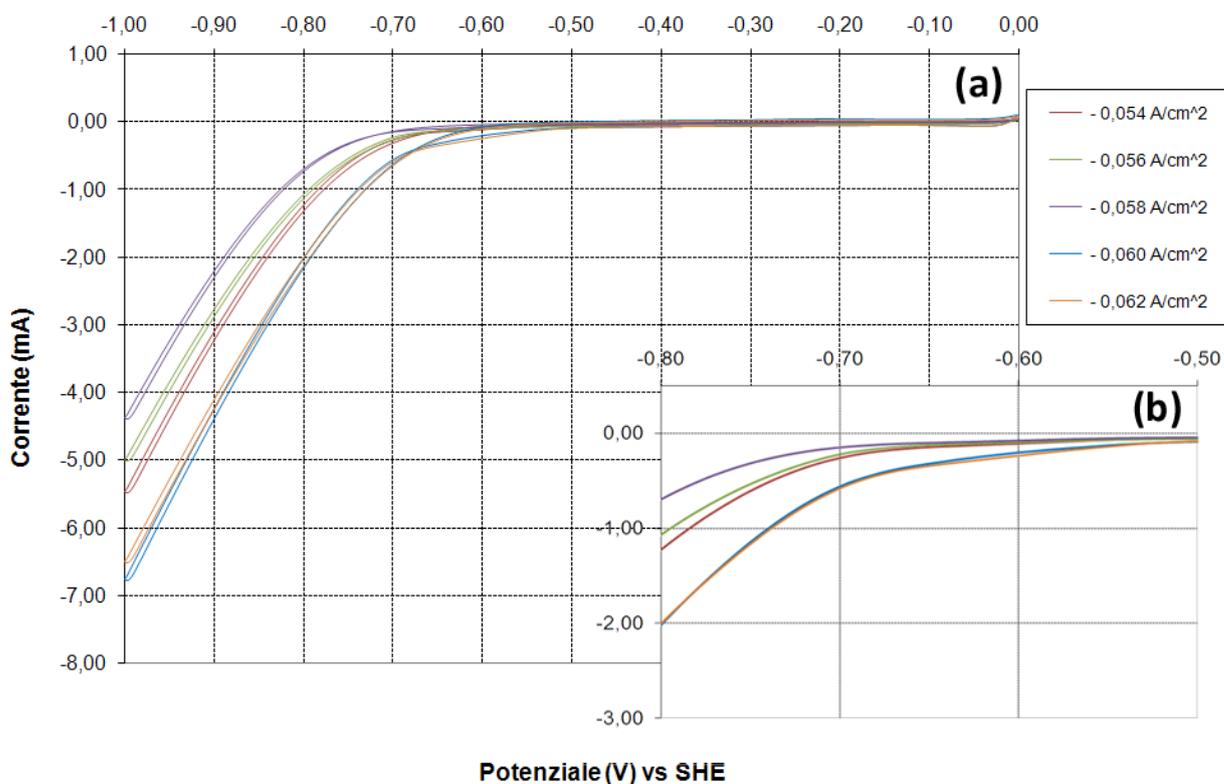


Figura 5.3 : Voltammetrie cicliche su rivestimenti di substrati trattati con grit 1200; decimo ciclo andata e ritorno (a); decimo ciclo solo andata ed ingrandito (b).

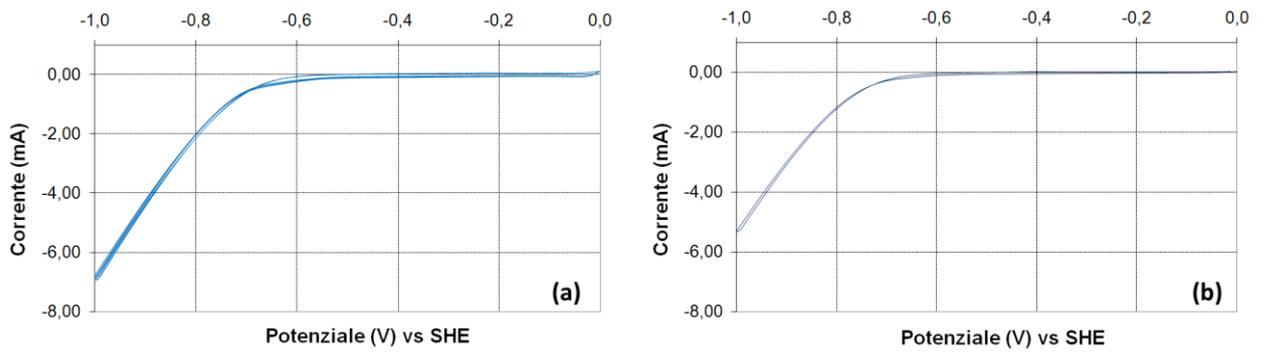


Figura 5.4 : Voltammetrie cicliche su rivestimenti di substrati trattati con grit 1200; 10 cicli su deposito a $0,060 \text{ A/cm}^2$ (a); decimo ciclo su bianco (b).

Tabella 5.2 : Dati elettrochimici su rivestimenti di substrati trattati con grit 1200.

$I \text{ (A/cm}^2\text{)}$	On-Set (V vs SHE)	$I \text{ (mA/cm}^2\text{)} / - 0,8 \text{ V}$	$\text{mL/h} \cdot \text{cm}^2$
Bianco	- 0,50	- 1,17	0,49
- 0,054	- 0,50	- 1,22	0,51
- 0,056	- 0,51	- 1,04	0,44
- 0,058	- 0,53	- 0,67	0,28
- 0,060	- 0,46	- 2,04	0,85
- 0,062	- 0,44	- 2,00	0,84

5.1.3 Discussione dei risultati ottenuti

Anzi tutto notiamo che all'aumentare della rugosità vi è parallelamente un trend in aumento nella produzione dell' H_2 . Ciò è in accordo con quanto ci aspettavamo dalle previsioni teoriche sull'incremento dei rendimenti nelle catalisi eterogenee all'aumentare della superficie di contatto. Vi è da notare però un comportamento particolare: su entrambi i grafici si osserva come le prove sui due provini maggiormente rugosi hanno una battuta di arresto nell'incremento dei rendimenti. Ipoteticamente ciò è riconducibile al fatto che all'aumentare della rugosità le bollicine di gas formatesi si staccano dalla superficie con maggior

difficoltà, restandovi adese per maggior tempo; questo comporta un certo effetto “isolante” che limita l’attività elettrochimica all’interfase elettrodo-soluzione.

Dai dati riportati si evince inoltre che nella produzione di H₂ si ottiene un incremento di rendimento rispetto alla sintesi svolta sul bianco che, nel migliore dei casi, è del 80% (0,058 A/cm²) nei rivestimenti di substrati trattati con grit 320 e del 73% (0,060 A/cm²) nei rivestimenti di substrati trattati con grit 1200.

6 CONCLUSIONI

Nel corso delle ricerche condotte abbiamo dimostrato la possibilità di impiegare tecniche di elettrodeposizione per la sintesi di rivestimenti aventi rugosità e porosità controllate.

Tale risultato è stato ottenuto operando in condizioni di densità di corrente prossime, ma non uguali o superiori, al limite oltre il quale la crescita è incoerente.

La scelta del metallo da deporre è ricaduta sul rame poiché l'elettrodeposizione dei dendriti di quest'ultimo è già stata ampiamente investigata, rendendo disponibili dati cinetici che abbiamo utilizzato nel nostro lavoro. Inoltre il rame si presta bene a numerose applicazioni tecnologiche.

Il processo è stato investigato mediante l'acquisizione di curve galvanostatiche che hanno evidenziato l'instaurarsi di oscillazioni nel valore del potenziale. L'entità di tali oscillazioni è risultata crescente all'aumentare della densità di corrente applicata. Il significato fisico delle oscillazioni è da ricercarsi nel cambio di dimensionalità dei processi di diffusione degli ioni rame, anche se per un'attribuzione definitiva sono necessari ulteriori ricerche.

Da quanto ottenuto si evince quindi che è possibile la produzione di superfici porose da impiegare in applicazioni tecnologiche, ottenute mediante elettrodeposizioni che si svolgono in regimi intermedi tra la crescita coerente e lo sviluppo di dendriti. Come si è visto tali rivestimenti aumentano l'attività elettrochimica dei processi elettrodici che vi si svolgono. E' inoltre possibile variare con continuità la rugosità agendo sui parametri di deposizione. Da ciò si

conclude che è proponibile l'impiego degli stessi nelle applicazioni "target" del presente studio (elettrocatalisi, catalisi eterogenea, scambio termico).

In particolare abbiamo riscontrato aumenti fino all'80% nell'evoluzione catodica di idrogeno gassoso. Occorre ricordare che il rame non è un metallo di particolare interesse elettrocatalitico, benché recentemente se ne è dimostrata l'efficacia in fotocatalisi e fotoelettrocatalisi, sia in forma di metallo che di ossidi, per la riduzione della CO₂ ^[13]. Ad ogni modo i rivestimenti prodotti possono essere impiegati anche come substrati per metalli nobili nanodispersi, quali Pt, Rh, Pd, Au, Ir ecc., da utilizzare nelle architetture elettrodiche per celle a combustibile e reattori elettrochimici.

Infine è possibile introdurre anche l'impiego di questi rivestimenti come alternativa all'uso del plasma-spray nello studio dell'effetto che hanno superfici rugose applicate negli scambiatori di calore, in particolare riferimento all'incremento nell'efficienza dello scambio termico.

Queste applicazioni incoraggiano lo sviluppo futuro dei processi discussi nel presente lavoro. In particolare si ritiene opportuno proseguire gli studi nelle direzioni seguenti:

- 1) estensione del metodo ad altri materiali
- 2) raffinamento del controllo morfologico al fine di costruire film di vere e proprie schiume metalliche ("metal foams")

Al di là delle possibili potenziali applicazioni tecnologiche la ricerca presenta anche aspetti fondamentali che meritano di essere investigati. In modo particolare deve essere ancora chiarita, anche mediante il ricorso a simulazioni "Phase-Field", la relazione tra le oscillazioni di potenziale e l'evoluzione morfologica dei rivestimenti.

BIBLIOGRAFIA

Citata

- [1] **Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process.**
[Shin, H.; Dong, J.; Liu, M. *Adv. Mater.*, **2003**, *15* (19), 1610-1614]
- [2] **Experimental results with novel plasma coated tubes in compact tubes bundles.**
[Schäfer, D.; et al. *ECC Conference on Enhanced, Compact and Ultra-Compact Heat Exchangers*, **2005**, *47*, 364-369]
- [3] **Fundamental studies associated with plasma spray process.**
[Pfender, E. *Surf. Coat. Tech.*, **1988**, *34* (1), 1-14]
- [4] **Preparation of copper foam with 3-dimensionally interconnected spherical pore network by electrodeposition.**
[Kim, J.; Kim, R.; Kwon, H. *Electrochem. Commun.*, **2008**, *10*, 1148-1151]
- [5] **Morphological stability of a particle growing by diffusion or heat flow.**
[Mullins, W.W.; Sekerka, R.F. *J. Appl. Phys.*, **1963**, *34*, 323-329]
- [6] **Morphological instability in nonsteady galvanostatic electrodeposition. I. Effect of surface diffusion of adatoms.**
[Aogaki, R.; Makino, T. *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, *131* (1), 40-46]
- [7] **Theory of powdered crystal formation in electrocrystallization. Occurrence of morphological instability at the electrode surface.**
[Aogaki, R.; Makino, T. *Electrochim. Acta*, **1981**, *26* (11), 1509-1517]

- [8] **The morphology and nucleation kinetics of copper islands during electrodeposition.**
[Radisic, A.; et al. *Surf. Sci.*, **2006**, *600*, 1817-1826]
- [9] **Electrodeposition of copper: the nucleation mechanism.**
[Grujicic, D.; Pesic, B. *Electrochim. Acta*, **2001**, *47*, 2901-2912]
- [10] **Tabelle per le analisi chimiche e chimico fisiche - 14° Edizione.**
[Küster; Thiel - *Hoepli*]
- [11] **UNI EN ISO 4288 - Marzo 2000**
Specifiche Geometriche dei Prodotti (GPS).
Stato della superficie: metodo del profilo.
Regole e procedure per il rilevamento dello stato della superficie.
- [12] **Enciclopedia internazionale di chimica.**
[Edizioni PEM]
- [13] **Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂.**
[Kumar, B.; et al. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2012**, *63*, 541-569]

Non citata

Modern aspects of Electrochemistry n. 48: Electrodeposition.

[Stojan S. Djokić - Elchem Consulting Ltd., Canada]

Foundamentals of electrochemical deposition.

[Paunovic, M.; Schlesinger, M. - *Electrochemical Society Series*]

UNI EN ISO 3274 - Maggio 1998

Specifiche Geometriche dei Prodotti (GPS).

Stato della superficie: metodo del profilo.

Caratteristiche nominali degli strumenti a contatto (tastatore).

Analytical Electrochemistry.

[Wang, J. - *Wiley - VCH*]

Chimica Fisica - .

[Paschetto, P.; Patrone, L. *Zanichelli* - **1999**]

RINGRAZIAMENTI

Anzi tutto LE famiglie.

La prima. Quella naturale. Poiché ha saputo affrontare con sobrietà e determinazione le numerose difficoltà incontrate durante questi anni, divenendo per me il miglior esempio di integrità e di forza.

La seconda. La Pubblica Assistenza Castiglion Fibocchi. Grazie alla quale ho potuto conoscere gli aspetti della vita all'interno di in una comunità di individui, coltivando in essa quel valore che rende realmente civile una società: il Volontariato.

La terza. Il fratello e la sorella acquisiti. Ovvero Samuele e Marianna. Presso i quali ho trovato fedeltà, supporto e comprensione, tramite la sussistenza di un rapporto che resiste nonostante le distanze fisiche o caratteriali.

Dopo di che l'Università ed il CNR. Le due realtà che mi hanno permesso di accedere alla conoscenza ed alla formazione. Un particolare ringraziamento va ad Alessandro, poiché durante lo svolgimento di questo lavoro mi ha a seguito con serietà e continuità, nonostante i miei reiterati rinvii.

Infine i gruppi di amici.

I ragazzi dell'UniFi. Con i quali ho condiviso gioie e dolori di questa bellissima quanto complicatissima esperienza.

I ragazzi di Arezzo e della F.I.Cr. (con la speranza di riuscire ad organizzarvi un giorno un aperitivo decente).

I ragazzi di Castiglion Fibocchi e del Circolo A.C.L.I. Poiché quando ho voglia di farmi due risate e stare in tranquillità so a chi rivolgermi.