CAPITOLO I

INTRODUZIONE

I.I Breve cronistoria

Sir William Grove è considerato il vero padre delle celle a combustibile, poiché intuì come il processo di elettrolisi dell'acqua, già scoperto nel 1802 Sir Humphrey Davy, potesse essere invertito facendo reagire l'idrogeno con l'ossigeno. Nel 1839 egli costruì la prima cella a combustibile e nel 1842 realizzò un banco di cinquanta celle, da lui denominato "pila voltaica gassosa". Non riuscendo a sviluppare potenze sufficienti a competere con le più tradizionali celle galvaniche, egli abbandonò poco più tardi le sue ricerche.

Nel 1889 Ludwig Mond e Charles Langer ripresero i lavori di Grove e coniarono il termine "fuel cell" per descrivere il loro impianto, che utilizzava per la prima volta un elettrolita impregnato in una matrice porosa di sostegno e che impiegava aria come ossidante e un gas di carbone come combustibile. Il veloce avvelenamento e l'alto costo dei catalizzatori in platino impiegati interruppero tali promettenti lavori. Altri progetti destinati all'insuccesso, dovuto principalmente alla mancanza di conoscenze approfondite sulla cinetica delle reazioni chimiche agli elettrodi, si susseguirono tra la fine del IXX e l'inizio del XX secolo.

La prima cella a combustibile ad alta temperatura del tipo a carbonati fusi fu costruita nel 1921 da Baur; anche in questo caso lo sviluppo della tecnologia fu immediatamente bloccato da problemi di corrosione e di instabilità dei materiali, causati dalle elevate temperature di esercizio (1000°C).

Il primo programma di ricerca che ottenne finalmente successo fu condotto da Francis T. Bacon (discendente dall'omonimo filosofo del '700) alla Cambridge University a partire dal 1932. Grazie all'impiego di un elettrolita alcalino, di idrogeno e ossigeno come reagenti e di un impianto funzionante a temperature prossime ai 200°C, pressurizzato a 40 bar e dotato di elettrodi bistrato a doppia porosità, egli nel 1959 annunciò la costruzione e la sperimentazione di un sistema completo da 5 kW.
Con l'avvento dei primi programmi spaziali della NASA (missioni Gemini e Apollo) questa tecnologia divenne vincente: vennero sviluppate le celle a combustibile alcaline ad alta efficienza, con capacità di produrre acqua potabile per gli astronauti e con il vantaggio di svincolare le navicelle spaziali dall'uso delle batterie convenzionali o dei pannelli fotovoltaici.

I.II Sviluppi contemporanei

Negli ultimi anni, la tecnologia delle celle a combustibile (fuel cell, FC) sta vivendo una notevole accelerazione nel suo sviluppo tecnologico; ricerche sui materiali, sul design, su nuovi tipi di cella e sui sistemi di impiego hanno portato alla sperimentazione di

numerosi prototipi e impianti dimostrativi o pre -commerciali, sia destinati al settore della trazione che a quello della generazione di energia elettrica.
Contrariamente a quanto accade nelle macchine convenzionali per la produzione di energia elettrica da combustibili, le FC sono basate su reazioni elettrochimiche invece che su processi termofluidodinamici. Questo tipo di reazioni non coinvolgono il passaggio attraverso il calore come forma intermedia di energia, a differenza delle reazioni di combustione. La trasformazione di energia chimica in energia elettrica, nelle celle a combustibile, può avvenire dunque direttamente, in modo simile a quanto accade nelle normali batterie.

In una tipica cella a combustibile, il combustibile gassoso è alimentato con continuità al comparto anodico (elettrodo negativo, dove avviene l'ossidazione del combustibile e la produzione di elettroni), mentre il comburente (es. aria) può essere rifornito al catodo (elettrodo positivo dove avviene la riduzione dell'ossigeno con gli elettroni provenienti dal circuito esterno collegato con l'anodo); la reazione chimica avviene mediante scambio di ioni attraverso l'elettrolita e produce corrente elettrica chiudendo il circuito tra gli elettrodi.

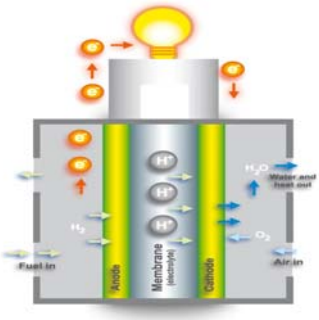


Figura I.1: schema generale di una cella a combustibile

In generale, la reazione elettrochimica è del tipo:

ANODO (-) $H_2 = 2H^+ + 2e^-$
CATODO (+) $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O$

con produzione di acqua al catodo.

I.III Tipologie di celle a combustibile

Il metodo di classificazione delle celle a combustibile si basa sul tipo di elettrolita utilizzato. I conduttori ionici, o elettroliti, si possono trovare infatti sotto forma di sostanze liquide a temperatura ambiente, di soluzioni elettrolitiche, di sali fusi (puri o in miscela) e infine di solidi ionici.

A seconda della tipologia di elettrolita impiegata, allo stato attuale le celle a combustibile vengono classificate in:

Nome	Elettrolita	Ione trasportato	Temperatura di funzionamento	η elettrica (%)
AFC	Soluzione di KOH	OH^-	70-250°C	-
PEFC	polimerico	H^+	80-120°C	40-60
PAFC	H_3PO_4	H^+	200°C	35-45
MCFC	Carbonato fuso	$CO_3^=$	600-700°C	45-57
SOFC	Ossido metallico solido	$O^=$	650-1000°C	45-65

Tabella I.1: classificazione delle celle a combustibile

Le prime due tipologie (AFC e PEFC) vengono impiegate per applicazioni di tipo mobile e portatile, mentre tutte le altre sono maggiormente utilizzate nel campo della generazione di potenza e di calore di tipo stazionario.
Negli ultimi anni l'attenzione si è rivolta soprattutto allo sviluppo delle celle di tipo PEFC e SOFC.

I.IV Le celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC)

Le celle a combustibile a ossidi solidi (SOFC) sono gli strumenti più efficienti finora inventati per la conversione di combustibili chimici direttamente in potenza elettrica.
La figura seguente mostra lo schema di una SOFC.

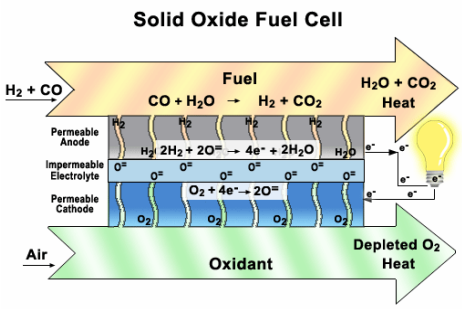


Figura I.2: schema generale di funzionamento di una SOFC

La cella contiene un elettrolita ad ossido solido costituito da una ceramica che agisce come conduttore di ioni ossigeno a temperature tra i 650°C e i 1000°C. Gli atomi di ossigeno vengono ridotti dagli elettroni a ioni ossigeno ($O^=$) sulla superficie catodica porosa; gli ioni ossigeno sono poi trasportati attraverso il corpo ceramico verso la zona anodica porosa ricca di combustibile dove possono reagire, ad esempio con l'idrogeno, fornendo elettroni ad un circuito esterno. Sono necessari solo cinque componenti per mettere insieme una cella: elettrolita, anodo, catodo e due fili di interconnessione.
Le reazioni elettrochimiche che hanno luogo in questa cella sono principalmente:

$$H_2 + O^= = H_2O + 2\,e^- \qquad \text{(anodo)}$$

$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- = O^=$ (catodo)

con produzione di acqua all'anodo.

I.V I combustibili

Tutti i tipi di FC utilizzano come combustibile principale l'idrogeno, che deve quindi essere contenuto nel gas naturale con cui esse sono alimentate. Le SOFC, tuttavia, sono in grado di effettuare il reforming interno del gas naturale e possono essere direttamente alimentate con esso. Questa conversione in syngas, depurato e ricco di idrogeno, può altresì avvenire tramite gassificazione del carbone, del petrolio e delle biomasse o dai rifiuti. In alternativa è possibile produrre idrogeno tramite elettrolisi dell'acqua; questo processo richiede tuttavia l'impiego di energia elettrica, che potrebbe essere originata da impianti nucleari o da fonti rinnovabili, quali l'energia solare o idraulica.
Il problema principale dell'uso diretto degli idrocarburi è che si può formare coke, che blocca e contamina l'anodo. Ci sono due reazioni dannose che possono accadere all'anodo di nichel:

$2 CO (g) = CO_2(g) + C(s)$
$CH_4(g) = 2 H_2(g) + C(s)$

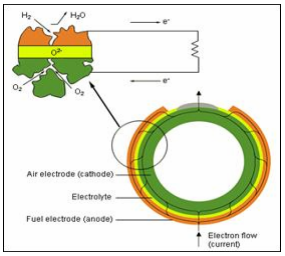
Un altro problema è dato dalla presenza di impurezze, ed in particolare dello zolfo, che può essere presente fino a un livello dell'1% nel combustibile diesel marino; i composti dello zolfo sono presenti anche nel gas naturale, in cui vengono aggiunti per rendere più facilmente individuabili le eventuali perdite. Anche i livelli inferiori di questi additivi, di circa 10 ppm, sono dannosi per gli anodi di nichel e i limiti superiori, intorno ai 100 ppm, possono distruggere la cella in solo un'ora di funzionamento. Ci sono due modi per risolvere questo problema: aggiungere un assorbitore di zolfo all'unità di processo del combustibile e usare materiali anodici che siano meno danneggiati dallo zolfo.

I.VI Elementi di design

Le configurazioni delle celle SOFC maggiormente studiate sono le seguenti:

Configurazione *tubolare*: è quella fino ad oggi maggiormente sviluppata e sperimentata. E' stata realizzata per la prima volta negli anni '50 dalla Westinghouse (oggi Siemens) e ha fornito in seguito risultati tecnologici soddisfacenti ed ottima affidabilità.

Figura I.3: sezione di una cella SOFC tubolare



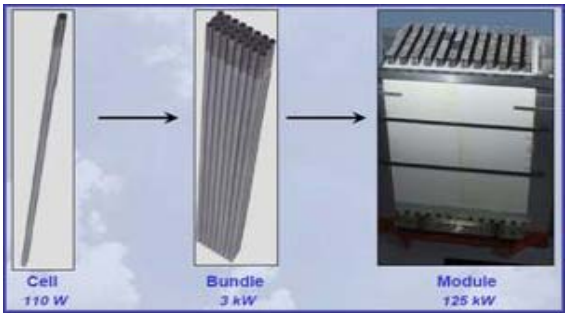
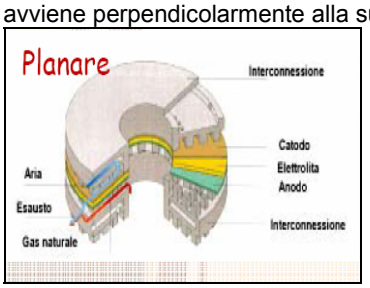


Figura I.4: cella tubolare catodo – supportata con reformers interni (100kWe SOFC-CHP Siemens – Westinghouse). [Catodo: LSM; anodo: Ni; elettrolita: YSZ10; durata: 20400 ore; efficienza elettrica: 46%]

In questa configurazione la cella è concepita come una sequenza di tre cilindri concentrici uniti, rispettivamente formati da anodo elettrolita e catodo, generalmente nell'ordine dall'esterno verso l'interno.
L'ossidante viene introdotto nel sistema da un tubo iniettore costituito nella maggior parte dei casi da allumina, mentre il combustibile viene fornito all'esterno del lato chiuso. Il fluido ossidante e quello riducente scorrono paralleli nella stessa direzione, innescando la reazione chimica che fornisce energia elettrica.
Tramite un'interconnessione ogni cella può essere connessa ad una cella successiva, permettendo di creare uno stack. I due fluidi possono eventualmente alla fine del loro percorso esser riuniti in un unico recipiente, dove il combustibile in eccesso non reagito brucia completamente e il calore prodotto viene inviato all'inizio del ciclo per un pre-riscaldamento.

Configurazione *planare (bipolare)*: si ritiene possa avere maggiori prospettive, una volta superate le attuali difficoltà relative alla fragilità dei componenti e ai problemi di scalatura a dimensioni industriali: consente infatti una semplice connessione in serie, che si presta maggiormente all'impilaggio rispetto a quella tubolare (in cui c'è bisogno di interconnessioni esterne). In questa configurazione gli strati di interconnessione bipolare sono costituiti da materiale ceramico o metallico, appositamente progettati con sagomature nel profilo che fungono da percorsi per i gas. Il percorso della corrente avviene perpendicolarmente alla superficie in cui giacciono gli elettrodi (un piano).



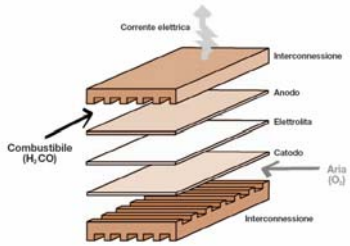


Figura I.5: SOFC planare

Configurazione *monolitica:* ha un disegno più complesso rispetto a quella planare ”piatta”, poiché la struttura dei componenti attivi (anodo/elettrolita/catodo) è corrugata in forme simili a nido d’ape e consegue maggiore resistenza alle sollecitazioni meccaniche. Le celle sono separate da strati piani di interconnessione in $LnCrO_3$ e i flussi dei gas possono scorrere al loro interno in modo parallelo (coflow) o incrociato (counterflow).

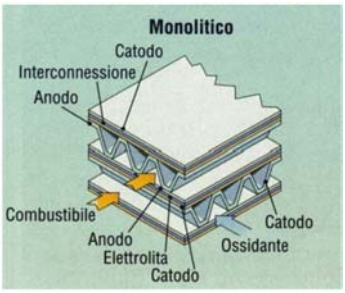


Figura I.6: schema di una cella SOFC monolitica

I.VII Le celle a combustibile a ossidi solidi: pro e contra

La filiera delle SOFC presenta molti vantaggi, che ne sostengono lo sviluppo nonostante le difficoltà derivanti dalle alte temperature in gioco e dalle tecnologie di fabbricazione, ed una serie di limiti, che sono in larga parte responsabili del lento sviluppo tecnologico:

Vantaggi

- L’elettrolita solido evita i problemi di allagamento e di corrosione degli elettrodi
- L’elettrolita solido consente di ottenere maggiore flessibilità nella realizzazione di celle con forme geometriche diverse.
- Le elevate temperature di funzionamento permettono velocità di reazione elevate e l’utilizzo diretto di CO come combustibile
- Nelle celle operanti a 1000°C è possibile utilizzare direttamente gas naturale ed effettuare il processo di reforming direttamente nella cella
- La modularità in stack è possibile
- L’efficienza e la silenziosità sono elevate
- La tolleranza alle impurezze e allo zolfo è maggiore, rispetto a quella riscontrata nelle MCFC
- Il funzionamento pressurizzato non pone particolari problemi
- Le temperature elevate di funzionamento permettono un buon recupero termico e l’integrazione con cicli termodinamici gas - vapore
- L’impatto ambientale è basso, a causa delle emissioni limitate

Limiti

- La resistività dell'elettrolita e la polarizzazione dell'elettrodo sono ancora troppo elevate
- La formazione di fasi a bassa conducibilità, dovuta a reazioni allo stato solido, all'interfaccia catodo/ elettrolita deve ancora essere ridotta o eliminata
- La friabilità dei componenti ceramici rende difficile l'utilizzo di celle di dimensioni maggiori di 0.2 m^2 (mentre le celle tipo PAFC o MCFC raggiungono rispettivamente i 0.5 e 1 m^2)
- L'immissione di queste celle nel mercato dell'energia comporta attualmente un grande rapporto costo/prestazioni

I.VIII Combinazione con le turbine a gas

Un aspetto essenziale del design delle SOFC e dell'applicazione è il calore prodotto dalle reazioni elettrochimiche.
Il calore è inevitabilmente generato nella SOFC a causa dell'esotermicità delle reazioni in essa coinvolte, nonché a causa delle perdite ohmiche, delle sovratensioni elettriche ecc. Queste perdite sono presenti in tutti i design e non possono essere eliminate ma devono essere integrate in un sistema di gestione del calore. Inoltre il calore è necessario per mantenere la temperatura operativa della cella.
Una delle più promettenti applicazioni delle SOFC per il futuro è la combinazione con una turbina a gas.
Lo stack SOFC forma l'unità del combustore in un sistema di turbina a gas. L'aria compressa è introdotta nello stack della SOFC, dove viene anche iniettato il combustibile, producendo potenza elettrica. Operando con conversione del 50% circa del combustibile in potenza elettrica, questa SOFC dunque fornisce gas pressurizzati ad una turbina a gas che opera con un'efficienza del 35%. L'efficienza complessiva di conversione elettrica può raggiungere il 75% e può essere ulteriormente accresciuta aggiungendo una turbina a vapore.
Westinghouse ha condotto studi a tavolino nel 1995 e testato questo concetto in un sistema ibrido da 200kWe nel 2001-2002. Lo stack della SOFC operava in una camera a pressione a 3.5 bar ass. Una microturbina da 50 kW era usata per utilizzare i gas caldi uscenti dalla SOFC. L'efficienza totale di questo prototipo era misurata al 57%.

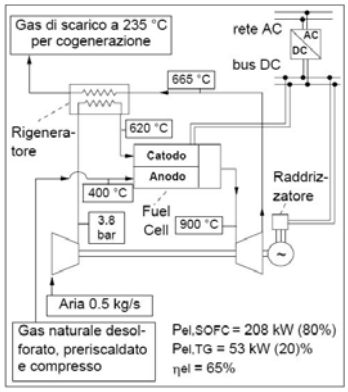


Figura I.7: schema e prestazioni attese di un ciclo ibrido (esempio con portata d'aria aspirata di 0,5kg/s)

I.IX Costi

Una ricerca sui costi dei materiali impiegati nelle SOFC di tipo planare o tubolare, condotta dal CNR, ha dato luogo, sulla base di numerose assunzioni riguardo al livello di automazione della produzione, del costo orario del lavoro, delle frazioni di prodotto scartate, dei materiali riciclabili, del costo di manutenzione degli impianti e dei costi generali di fabbricazione, ai risultati raccolti in tabella:

SISTEMA	STATO	CAMPO DI APPLICAZIONE	COSTO ATTUALE STACK (euro/kWe)	TARGET SISTEMA 2010-15 (euro/kWe)
PEFC	(pre) commerciale	Portatile, trasporti, stazionario	3000-4000 (250-300)	400
PAFC	commerciale	Stazionario, cogenerazione	2100	
MCFC	Test sul campo	Stazionario, cogenerazione	4500	2000 - 3000
SOFC	Sviluppo tecnologico	Stazionario, trasporti	5000 (800-900)	400

Tabella I.2: costi delle FC

(Tra parentesi le proiezioni per produzione in serie)
[Il costo dei sistemi competitori è: generatore diesel 800-1500 euro/kWe, turbina a gas 400 euro/ kWe]
Fonte: CNR

Negli anni '80 si pensava che le SOFC potessero competere commercialmente con gli altri sistemi di generazione di potenza, incluse le grandi stazioni di potenza centralizzate e le unità di cogenerazione più piccole. Questo non è ancora avvenuto perché i costi sono rimasti alti nonostante i sovvenzionamenti dei governi per lo sviluppo delle SOFC in USA, Giappone ed Europa. E' stato stimato che i costi di 400$ per kWe possano essere raggiunti con la produzione di massa usando metodi a polvere. Tali costi sarebbero competitivi con i costi delle attuali grandi stazioni di potenza.

I.X Stato dell'arte

L' Europa occupa una posizione di rilievo nello sviluppo delle celle a combustibile. In alcuni casi lo sviluppo è legato a una collaborazione euro-americana come nel caso di Siemens-Westinghouse Power Corporation (SWPC) e di Fuel Cell Energy (FCE). L'Italia partecipa a questa fase di sviluppo tramite Ansaldo Fuel Cell S.p.A. (AFCo), unico produttore europeo di sistemi MCFC, dai componenti di cella allo stack completo.
Per quanto riguarda , in particolare, i sistemi SOFC, SWPC occupa una posizione preminente nei sistemi di taglia inferiore ai 100 kWel. La tecnologia sviluppata è basata su una particolare geometria tubolare, che, a seconda degli assetti progettati, può fornire potenze che variano dai 250 ai 500 kWel, con efficienze elettriche rispettivamente del 47 e 50%. Tali valori di efficienza salgono rispettivamente a 85% e 60% se si considerano i sistemi complessivi SOFC e turbina a gas.
Sulzer Hexis rappresenta l'esperienza europea di maggior spicco nel segmento di piccola potenza (< 10 kWel) per applicazioni residenziali. Recentemente ha sperimentato un prototipo con potenza elettrica di 1 kWel e una potenza termica massima di 2,5 kW. L'efficienza elettrica è compresa tra 25 e 30%. La dimostrazione è stata effettuata su circa cento unità, esercite da utilities operanti in Germania, Austria e Francia. Sono stati evidenziati punti critici quali il basso tempo di vita dello stack, che oscilla da un minimo di 2000 a un massimo di 7000 ore, e la elevata dispersione delle prestazioni. Sulzer intende superare questi inconvenienti migliorando la qualità dei sottocomponenti di stack e ottimizzando la configurazione.
La Fuel Cell Technologies (FCT, Ontario, Canada) sta sviluppando un sistema SOFC da 5 kWel basato su piccole unità tubolari fornite da SWPC nell'ambito di un accordo per lo sviluppo di un prototipo di piccola potenza. FCT dichiara di raggiungere efficienze elettriche del 40% erogando una potenza di 3 kWel. La potenza termica disponibile per la produzione di acqua calda sanitaria e per riscaldamento è di circa 6 kW termici.
Nel 2003 CNR ha realizzato il primo prototipo, in Italia, di stack di celle a combustibile ad ossido solido a temperature intermedie, nell'ambito del progetto FISR SOFC. Gli interconnettori sono stati fabbricati in acciaio ferritico 430, mentre le celle sono del tipo anodo-supportate (NiO), l'elettrolita è un bilayer di YSZ e YDC e il catodo è una perovskite LSFCO. Lo stack è costituito da cinque celle connesse in serie, di dimensione 10x10 cm^2, allocate su flow field a canali paralleli con disposizione dei flussi counterflow e camere di compensazione per facilitare il management termico. Il sealing di tipo compressivo è ottenuto con guarnizioni termostabili alle temperature di funzionamento.

I.XI Obiettivi dei programmi di ricerca sulle SOFC

I principali obiettivi di ricerca in questo campo sono attualmente concentrati sulla riduzione dei costi dei materiali, dei catalizzatori e degli elettroliti, sull'aumento della densità di potenza, sulla costruzione di prototipi per la produzione su larga scala, sulla riduzione degli ingombri e dei volumi, nonché sulla semplificazione e riduzione degli ausiliari.

I.XII Le SOFC a temperatura intermedia (IT-SOFC)

All'interno degli sforzi atti a ridurre i costi di esercizio delle SOFC si inserisce un ulteriore obiettivo: quello di abbassare la temperatura operativa delle SOFC dai tradizionali 1000°C ai 600-700°C, senza perdere in densità di potenza. Alle temperature superiori agli 800°C, quando le celle operano a densità di corrente maggiori di 350 $mAcm^{-2}$, avviene un numero considerevole di reazioni all'interfaccia tra elettrodo, elettrolita e interconnessione metallica. Queste reazioni causano la degradazione della cella e la densificazione del catodo poroso, limitando di fatto la vita operativa della cella. E' possibile che un abbassamento di temperatura incrementi le ore di vita della cella a combustibile, grazie alla riduzione delle reazioni interfacciali e alla diminuzione del rischio di delaminazione delle componenti della cella durante i cicli termici. L'abbassamento della temperatura operativa della cella permette inoltre l'utilizzo di materiali di interconnessione metallici e di materiali per i condotti per la confluenza dei gas molto più economici.
Purtroppo una diminuzione di temperatura di cella porta inevitabilmente a un incremento della resistività dell'elettrolita di YSZ, comunemente usato nelle SOFC ad alta temperatura, di un ordine di grandezza. Inoltre la cinetica dell'elettrodo ha una forte dipendenza esponenziale dalla temperatura, e quindi l'utilizzo degli elettrodi comunemente usati nelle SOFC a temperature inferiori potrebbe portare a significative perdite di polarizzazione (in particolare perdite di polarizzazione al trasferimento di carica alle interfacce elettrodo/elettrolita). Questo ridurrebbe drasticamente l'efficienza della cella.
Quindi, se la temperatura operativa della cella deve essere abbassata al di sotto degli 800°C, è necessario cambiare sia il materiale elettrodico che quello elettrolitico.

Le proprietà dei materiali richiesti per le IT-SOFC sono piuttosto stringenti e ben codificate.
L'elettrolita deve avere conducibilità dello ione ossigeno adeguata (> 0.03 S/cm), conducibilità elettronica trascurabile, deve essere stabile sia in condizioni ossidanti che riducenti e rimanere denso e intatto durante le operazioni di cella.
Gli elettrodi porosi e gas permeabili devono avere elevata conducibilità elettronica (> 170 S/cm) ed elevata cinetica di trasferimento di carica/superficie (> 10^{-7}cm/s), essere stabili nei rispettivi ambienti gassosi (condizioni ossidanti per il catodo e riducenti per l'anodo) ed essere chimicamente, meccanicamente e strutturalmente compatibili con i materiali dell'elettrolita e dell'interconnessione.
Il materiale di interconnessione, che connette il catodo di una cella con l'anodo della vicina, deve essere un conduttore elettronico, restare denso e intatto, essere stabile (sia in condizioni ossidanti che riducenti) ed essere chimicamente, meccanicamente e strutturalmente compatibile con i materiali dell'anodo e del catodo.

I.XIII La tesi

Il lavoro di tesi è stato svolto presso i laboratori della Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Bergamo - Dipartimento di Ingegneria Industriale, della Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali dell'Università di Milano Bicocca - Dipartimento di Scienza dei Materiali e della Facoltà di Ingegneria dell'Università di Brescia - Dipartimento di Elettronica per l'Automazione.
Lo scopo della ricerca è stato quello di approfondire e studiare le proprietà di alcuni materiali costituenti l'elettrolita e il catodo di una IT-SOFC. Lo studio ha seguito una rigorosa sequenza operativa che prevedesse di volta in volta l'approfondimento degli aspetti teorici e delle nuove conoscenze sui materiali, l'ottimizzazione delle procedure di sintesi e fabbricazione, l'analisi della morfologia e della composizione dei manufatti e infine l'indagine degli aspetti legati alle proprietà elettrochimiche. La caratterizzazione morfologica è stata sempre associata a studi di impedenza dei sistemi ottenuti, al fine di spiegare la correlazione tra la struttura/morfologia e le proprietà elettriche/elettrochimiche dei diversi materiali.
Si è inoltre realizzato uno studio di fattibilità per la realizzazione di un prototipo di cella da utilizzarsi in laboratorio; in tale progetto si sono affrontati sia gli aspetti legati al design della cella che quelli legati alla termofluidodinamica dei flussi di combustibile coinvolti.

Il materiale elettrolitico studiato è il gallato di lantanio drogato (LSGM), un elettrolita particolarmente interessante per le SOFC a temperatura intermedia. Nella figura seguente vengono paragonate le conducibilità dello ione ossigeno per gli elettroliti LSGM, ceria drogata, ossido di bismuto drogato e zirconia drogata.

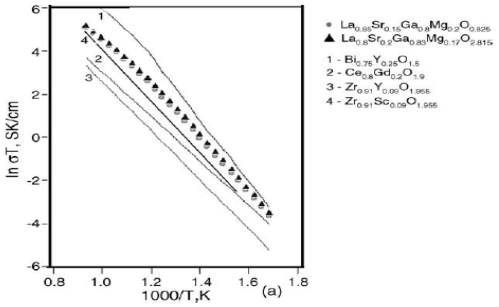


Figura I.8: confronti tra le conducibilità di alcuni materiali elettrolitici
W. Gong , S. Gopalan, U. Pal *Journal of Power Sources* 160 (2006) 305-315

La ragione per cui si è scelto il LSGM come elettrolita è dovuta alla sua stabilità sotto le condizioni operative delle SOFC, alla sua trascurabile conducibilità elettronica e alla conducibilità dello ione ossigeno significativamente alta, in confronto a quella degli altri materiali elettrolitici.

Il materiale catodico studiato è il manganito di lantanio drogato (LSM). Questo materiale possiede una adeguata conducibilità elettronica, ma è necessario

approfondire lo studio della sua resistenza di polarizzazione interfacciale in funzione della temperatura. Le caratteristiche morfologiche e microstrutturali, nonché le tecniche di deposizione sul substrato elettrolitico devono essere ancora studiate a fondo.

Tra lo strato elettrolitico e quello catodico si è deciso di interporre un film nanometrico di un ulteriore materiale ceramico, la zirconia stabilizzata con yttria (YSZ), allo scopo di incrementare l'attività elettrochimica dei sistemi LSM-LSGM. Le specifiche richieste a tale materiale sarebbero state la minima resistenza elettronica, la possibilità di fabbricazione con uno spessore minimo, una buona conducibilità dello ione ossigeno, la massima capacità di inibizione di qualsiasi scambio ionico tra i cationi dello strato elettrolitico e di quello catodico.

Si riportano in tabella i valori riassuntivi relativi alle principali proprietà dei materiali coinvolti in questo studio, tratte da letteratura:

proprietà	**YSZ 8%mol**	**LSGM**	**LSM**
Conducibilità elettrica a 1000°C (S/cm)	**0.13**	**0.3**	**141**
Coefficiente di espansione termica lineare (1/Kx10^{6})	**10.5**	**10.4**	**11.3**
Conducibilità termica k (Wm^{-1}K^{-1}) a 1144K	**1.62**	**2.08**	**–**

Tabella I.3 : principali proprietà dei materiali studiati

Il materiale catodico LSM presenta conducibilità elettrica nettamente superiore rispetto ai due elettroliti, come atteso, così come coefficiente di espansione termica lineare più elevato. I due materiali elettrolitici hanno coefficienti di espansione termica lineare simili, ma il LSGM presenta conducibilità elettrica e termica superiori rispetto a YSZ.

I.XIV Struttura della tesi

Si sviluppa secondo una logica finalizzata all'alleggerimento delle premesse teoriche e dei riferimenti bibliografici, che vengono di volta in volta approfonditi nei capitoli dedicati ai singoli materiali studiati (LSGM,LSM,YSZ), e trattati prima delle presentazioni dei diversi lavori sperimentali.
Viene dedicato un capitolo (cap. II) alla descrizione delle apparecchiature impiegate e dei fondamenti teorici legati al loro funzionamento.
Lo studio di progettazione di prototipo di cella a combustibile è stato sviluppato in collaborazione con i Dr. Ing. Vincenzo Epis e Daniele Minelli, dell'Università degli Studi di Bergamo; gli aspetti progettuali, meccanici e fluidodinamici del prototipo vengono descritti in un capitolo dedicato (cap. VI).

CAPITOLO II

STRUMENTAZIONE E RIFERIMENTI TEORICI

Vengono di seguito descritti brevemente gli strumenti utilizzati in laboratorio per le analisi sperimentali, insieme con alcuni riferimenti agli aspetti teorici. L'ordine di elencazione è alfabetico.

II.I Bilancia di Archimede: è un dispositivo per la misurazione della densità dei manufatti solidi. E' costituita da un'armatura di metallo, tra i cui assi si posiziona un bicchiere contenente acqua distillata, alloggiato a sua volta su una bilancia analitica (modello Crystal 200-Gibertini). In alto, appeso all'estremità superiore dell'armatura, viene agganciato, tramite un filo metallico, un cestello forato, che si troverà completamente immerso nell'acqua del bicchiere sottostante.
Dal rapporto tra la massa del campione misurata in aria sulla bilancia e quella misurata in acqua, con il campione posizionato sul cestello forato, si ottiene la densità del materiale relativa all'acqua, espressa in g/cm^3. Dividendo tale valore per la densità teorica del composto, si ottiene la densità relativa percentuale del campione in esame.

II.II Diffrattometro a raggi X: la diffrazione ai raggi X (XRD) è una tecnica di analisi dei solidi inorganici policristallini.
Quando un fascio di raggi X colpisce un materiale, viene diffuso in varie direzioni dalla nuvola elettronica degli atomi. Se la lunghezza d'onda del fascio di raggi X (di solito si utilizza un fascio monocromatico con λ compresa tra 0.6 e 1.9 Å) è comparabile alla separazione tra i vari piani cristallografici, allora la radiazione diffusa si distribuisce nello spazio presentando massimi o minimi di intensità secondo che l'interferenza sia costruttiva o distruttiva.

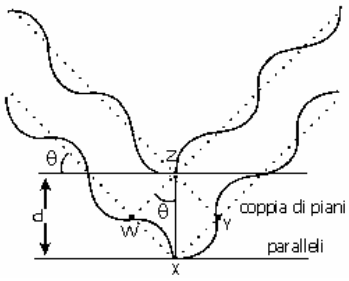


Figura II.1: fascio di raggi X incidenti

Nella figura precedente è rappresentato ciò che avviene quando un fascio di raggi X incontra una serie di piani. Per avere dati utili dall'esperimento è necessario che i punti x e z diano origine a fasci diffratti *in fase*. Questo è possibile solo se il percorso wxy è un multiplo intero di lunghezza d'onda.
La differenza di percorso dipende sia dalla distanza dei piani (d) sia dall'angolo di incidenza (θ) del fascio di raggi X, secondo la:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{(Equazione di Bragg)}$$

con n= 1, 2, 3, …
In un materiale cristallino esistono un'infinita serie di piani, ciascuno con una particolare separazione. Per ogni piano ci sarà diffrazione massima ad un particolare angolo.
Le informazioni fornite da XRD sono di natura sia qualitativa sia quantitativa: le informazioni qualitative si possono ricavare dalle posizioni dei picchi di diffrazione del campione in esame, confrontandole poi con quelle riportate sulle tavole J.C.P.D.S (Joint Committee for Powder Diffraction Standards), mentre le informazioni quantitative si possono ottenere da un'analisi dell'intensità relativa dei picchi, in riferimento a curve di taratura precedentemente effettuate.
Le informazioni sulla struttura del campione sono di due tipi:

- sulla cella elementare, che può essere ricavata semplicemente dalla posizione di alcuni picchi
- sulla struttura atomica, per la cui determinazione è richiesta anche la conoscenza delle intensità dei picchi stessi.

La determinazione delle posizioni atomiche all'interno del reticolo richiede calcoli complessi. Il calcolo delle costanti di cella può essere fatto più facilmente, sulla base della legge di Bragg, una volta che ad ogni picco siano stati attribuiti i corretti indici di Miller (i reciproci delle intercette tra i piani paralleli del reticolo cristallino e gli assi cristallografici), sulla base di una conoscenza approssimata della struttura.

Figura II.2 : diffrattometro Bruker D8 Advance

I diffrattogrammi sono stati eseguiti mediante un diffrattometro Bruker D8 Advance che, come quasi tutti i diffrattometri a polveri più recenti, opera nella configurazione autofocalizzante di Bragg-Brentano.
Lo strumento, equipaggiato con slitte su raggio incidente e su raggio diffratto e fenditure di Soller per focalizzare quest'ultimo, è stato utilizzato nella configurazione standard, che prevede l'uso di un portacampioni di plexiglas.
I campioni sono stati preventivamente macinati in un mortaio d'agata e poi deposti in maniera omogenea e con spessore uniforme nel portacampioni fino a riempimento.
I diffrattogrammi sono stati tutti ottenuti operando con una sorgente al Cu (λ= 1,5418 Å) in modalità step-scan. L'intensità è stata misurata in una data posizione per un dato intervallo. Quindi si sono fatti ruotare i campioni in modo che si mantenesse sempre un angolo di θ tra raggio incidente e campione, e di 2θ tra campione e rivelatore, fino alla posizione successiva.
In generale, più il passo è piccolo (compatibilmente con la precisione strumentale, nel nostro caso 2θ varia di 0,02°), migliore è la risoluzione; inoltre, maggiore è il tempo di misura, migliore risulta la statistica del conteggio (rapporto picco-fondo).

II.III EDS (o EDX): Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: con questo termine si indica una metodica analitica strumentale che sfrutta l'emissione di raggi X di determinata lunghezza d'onda generati da un fascio elettronico accelerato incidente sul campione. L'analisi EDX è una metodica non distruttiva e molto veloce che permette di analizzare campioni solidi, stabili nelle condizioni operative di bassa pressione e bombardamento elettronico e che siano conduttori elettrici.
Le applicazioni pratiche sono principalmente rivolte alla caratterizzazione qualitativa di sostanze solide e all'analisi centesimale, con la possibilità di rilevare anche la presenza di elementi in tracce.
Quando un fascio di elettroni incide su un campione gli elettroni degli strati K o L vengono espulsi e il sistema assume configurazione ad alta energia. A seguito del rilassamento elettronico, avviene che un elettrone L cada in un orbitale libero dello strato K o un elettrone M torni nel guscio L occupando un orbitale vuoto; l'emissione di energia può seguire due vie: viene emesso un fotone di lunghezza d'onda corrispondente ai raggi X ovvero il quanto di energia genera l'effetto fotoelettrico intra-atomico promuovendo l'espulsione di un elettrone definito *elettrone Auger*.

La strumentazione è comunemente costituita da un microscopio elettronico a scansione tipo SEM-EDX. Schematicamente si può descrivere il principio di funzionamento nel seguente modo: un emettitore costituito da un filamento di tungsteno, o di esaboruro di lantanio, che viene portato oltre i 1000°C per riscaldamento elettrico, funge da sorgente di elettroni per effetto termoionico. Il fascio elettronico così generato viene accelerato da una differenza di potenziale di 0,3-30 KV e quindi passa prima attraverso un collimatore elettromagnetico per essere deflesso, in modo da generare la scansione, e finalmente collimato verso il piatto contenente il campione in esame.
Il rivelatore, che è disposto in modo tale da ricevere il massimo livello di radiazione assorbibile, è a *dispersione di energia (EDS)*. Esso sfrutta l'interazione energetica tra i raggi X e un opportuno materiale. Il rivelatore è un monocristallo di silicio drogato con litio, rivestito alle due estremità con uno strato conduttivo in oro, mantenuto in alto vuoto e alla temperatura di -192°C con azoto liquido. Il principio di funzionamento sfrutta la produzione corrente elettrica, generata per interazione tra fotoni e cristallo, che viene sensibilmente amplificata.
Tutto l'apparato del microscopio presenta all'interno un vuoto di 10^{-4} - 10^{-6} mbar generato da una pompa ionica, in modo tale da ridurre le interazioni tra elettroni e molecole gassose.

II.IV FIB: il FIB è uno strumento simile al microscopio elettronico a scansione (SEM), equipaggiato con un fascio di ioni gallio ed un iniettore a precursore di platino. Il punto di forza dello strumento sta nel fatto che il fascio di ioni gallio può letteralmente trapanare localmente qualsiasi materiale a velocità piuttosto elevate e si può inoltre ottenere facilmente anche una deposizione metallica. Un campione può dunque essere preparato localmente con la forma microstrutturale richiesta e può essere osservato simultaneamente sia col fascio di elettroni, come in un SEM normale, che con un fascio di ioni.

II.V Flussimetro: è lo strumento usato per la regolazione e l'immissione dei flussi di gas (azoto e/o ossigeno) utilizzati per le analisi di impedenza dei campioni.
Un tubo che corre in direzione orizzontale, parallelo al piano *x-y*, presenta una zona a forma di "U". Questa parte di tubo viene fatta vibrare lungo la direzione verticale *z*. Il fluido che scorre nel tubo è in questo modo soggetto alla forza di Coriolis, per effetto della rotazione della Terra; tale forza è direttamente proporzionale alla portata in massa del fluido nel condotto. Il fluido trasmette la sollecitazione al tubo, che subisce una deformazione. Misurando la deformazione del tubo è così possibile risalire alla portata in massa del fluido. La deformazione è misurata da un sistema di *estensimetri*, ovvero di trasduttori che presentano una resistenza elettrica proporzionale alla deformazione subita.

II.VI Metallizzazione ad alto vuoto (sputter coating): si è utilizzato un dispositivo apposito (Sputter coater S150B Edwards) per ricoprire di uno strato nanometrico di oro i campioni che dovessero poi essere esaminati al SEM. Il fine è stato quello di incrementarne la conducibilità elettrica grazie alla ricopertura della superficie del campione con un sottile strato metallico, rappresentativo della topografia di superficie.
Quando un gas inerte quale l'argon viene immesso in un tubo catodico alcune molecole del gas vengono ionizzate agli elettrodi e viene prodotta così una piccola corrente. Aumentando il voltaggio, alcuni elettroni collidono con il gas inerte ionizzandolo

ulteriormente. Incrementando sempre più il voltaggio all'interno del tubo si ha una scarica, visibile per la sua luce brillante. Sotto queste condizioni si ha un bombardamento ionico del catodo, costituito da un target di oro (polo negativo), che porta all'erosione del materiale catodico stesso (plasma sputtering) e successiva dispersione in tutte le direzioni del metallo; esso andrà a ricoprire le superfici dei campioni posti alla base del dispositivo, aventi funzione di anodo (polo positivo).
Lo sputter coater ha lavorato in basso vuoto (p = 8 mbar), con un tempo di deposizione massimo di due minuti.

Figura II.3: sputter coater S150B Edwards

II.VII Microscopio elettronico a scansione (SEM): fornisce informazioni sull'aspetto, sulla natura e sulle proprietà di superfici e degli strati sottostanti di campioni solitamente solidi, con risoluzione media di 2,5 nanometri (riferita al segnale "generato" dagli elettroni secondari). Il SEM utilizzato per le indagini microstrutturali dei campioni studiati è un modello TESCAN VEGA TS5136XM.
Nel SEM la superficie del campione viene colpita da un fascio di elettroni, che la esplorano per mezzo di una bobina deflettrice. Gli elettroni secondari generati punto per punto dalla superficie vengono raccolti da un elettrodo collettore a 200 V. L'elettrodo produce un segnale elettrico, che modula il fascio elettronico su uno schermo, percorso in sincronia col fascio primario: sullo schermo si forma così un' immagine avente grande profondità di fuoco. Gli elettroni sono generati da una sorgente (ed emessi per effetto termoionico) costituita da un filamento di W (Tungsteno) o LaB_6 (esaboruro di lantanio) e vengono accelerati da una differenza di potenziale variabile tra 0.5 e 25 KV. Un sistema di lenti elettromagnetiche fornisce nel piano del campione un'immagine rimpicciolita della sorgente. Gli elettroni passano quindi nel sistema di scansione dove sono deflessi da campi magnetici che permettono la scansione della superficie del campione.
Il fascio di elettroni che incide sul campione ha un movimento sincronizzato con il fascio di elettroni che eccita gli elementi fluorescenti dello schermo, permettendo così di visualizzare l'immagine sul monitor.
Gli elettroni del fascio incidente, primari, danno luogo a vari effetti, quali l'emissione di elettroni secondari (**SE**) e retrodiffusi (**BSE**), che costituiscono due dei segnali più comunemente usati, raggi X e radiazione nelle regioni UV, visibile e IR.
Gli elettroni secondari (**SE**) sono definiti convenzionalmente come gli elettroni uscenti dal campione con energia minore o uguale a 50 eV. Essi provengono da una profondità di pochi nanometri, scaturiscono dal fascio primario e dall'interazione degli elettroni retrodiffusi con gli elettroni di valenza del campione. Gli **SE** forniscono informazioni sulla topografia delle superfici e sulla presenza e distribuzione di campi magnetici o

elettrici; per rilevarli si fa uso di uno scintillatore/fototubo preceduto da uno stadio acceleratore. L'immagine fornita da tali elettroni appare in rilievo, come se l'osservatore fosse allo stesso livello del diaframma interno e guardasse l'oggetto illuminato da un'ipotetica sorgente situata in corrispondenza del rilevatore.
Gli elettroni retrodiffusi (**BSE)** sono elettroni di energia maggiore di 50 eV che derivano principalmente dalle interazioni (singole a grande angolo o multiple, elastiche e senza perdita d'energia) del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Gli **BSE** forniscono informazioni riguardo al numero atomico medio della zona di provenienza, alla topografia ed alla struttura cristallina del campione.

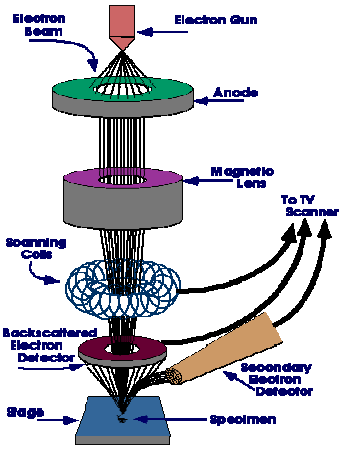


Figura II.4: schema di funzionamento di un SEM

II.VIII Pastigliatore: è costituito da un cilindro d'acciaio cavo avente diametro interno di 13 mm. La polvere della sostanza da comprimere viene posizionata all'interno del dispositivo tra due cilindri aventi diametro uguale a quello interno del pastigliatore, e poi pressata con la pressa ad olio, facendo leva su un terzo cilindro più lungo inserito ad una estremità del dispositivo ed affiorante all'esterno.

Figura II.5: elementi di un pastigliatore

II.IX Pressa a olio: la pressa usata è una Maassen. La pressione massima applicabile è di 30 t, corrispondenti a 585,48 bar. Per la fabbricazione dei campioni di elettrolita LSGM in pastiglie e dei bulk di LSM si sono applicate pressioni di 0.5 t (corrispondenti a 360 bar) per 60 s e di 3 t (corrispondenti a 2160 bar) per 30 s.

II.X Rotametro: è stato utilizzato soltanto per le misure di impedenza in ossigeno al 100%. E' un misuratore di portata di scarsa precisione, usato comunemente nelle centrali termiche. Esso è composto da un tratto di tubo di vetro verticale graduato di forma tronco-conica. All'interno del segmento vi è un *galleggiante*; in assenza di flusso il galleggiante cade verso il basso, fermato dalla troncatura del tubo; quando viene aperta la valvola, il fluido, mettendosi in movimento, esercita una forza di tipo tangenziale sul galleggiante, trascinandolo verso l'alto in misura proporzionale alla quantità di fluido che in quel momento attraversa il tubo. Se il vetro viene opportunamente tarato, sul rotametro viene letta direttamente la portata.

II.XI Setaccio graduato: la determinazione delle dimensioni medie delle polveri è stata effettuata mediante l'uso di un semplice setaccio graduato costituito da una lastra rettangolare di acciaio forata in maniera da possedere sulla sua superficie una serie di microcavità a luce via via più piccola. Su un'estremità si è posta la polvere di LSM, si è fatta scorrere lungo la pista con l'aiuto di una spatola e si è determinato il punto massimo di inserimento della polvere nei micropori a cui corrisponde, a lato, l'indicazione della dimensione media dei campioni.

II.XII Screen printing (serigrafia): il lato catodico della IT-SOFC è stato realizzato tramite deposizione di un film sottile di LSM (manganito di lantanio drogato con stronzio) su una pastiglia di elettrolita LSGM (gallato di lantanio drogato con stronzio e magnesio). La tecnica di deposizione scelta è stata quella serigrafica, per ragioni di economicità, di diffusione a livello industriale e di riproducibilità. La serigrafia è una tecnica di stampa con matrice, detta anticamente "crivellografia" per il fatto che l'inchiostro di stampa passava attraverso un "crivello" cioè una sorta di trama fittissima, inizialmente di seta. Il procedimento prevede che, tracciato il disegno o la scritta che si vuole riprodurre su un foglio di materiale plastico, lo si tagli in modo che emergano solo le parti da stampare e lo faccia aderire su di un telaio nel complesso denominato "quadro da stampa", costituito da una fitta rete di maglie di acciaio (mesh). Il telaio viene installato su una macchina serigrafica e un inchiostro (pasta serigrafica) viene steso su di esso con uno strumento in gomma detto "racla". La pasta serigrafica è un inchiostro di composizione opportuna, generalmente costituito da ossidi metallici o da altri conduttori dispersi in un solvente. L'inchiostro, sotto la pressione impressa dal passaggio della racla, attraversa le maglie della mesh e si poggia sul campione sottostante. Ogni ciclo di serigrafia ha comportato tre passaggi di inchiostro e successiva sosta in forno del campione a 150°C per 15 minuti. La deposizione media su campione è stata di 10-20 μm di pasta serigrafica, per ogni passaggio di racla. Le mesh usate avevano dimensioni di 250 incroci della rete per cm^2 (corrispondenti ad una luce media di 63 μm).

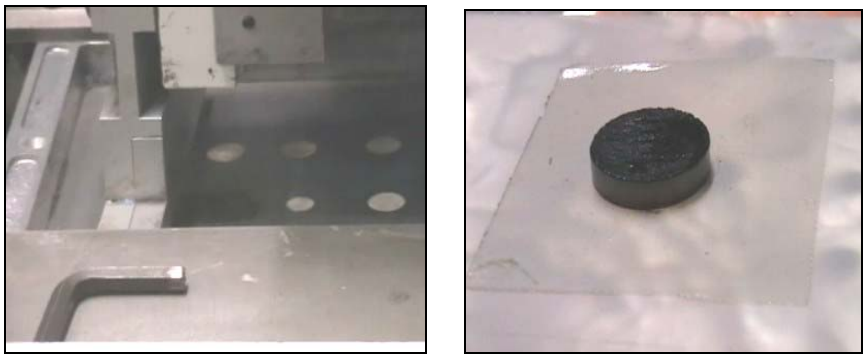


Figura II.6: A sinistra: la racla si sposta lungo la mesh trascinando l'inchiostro. A destra: un campione di LSGM serigrafato in superficie con inchiostro di LSM

II.XIII Spettroscopia d'impedenza:

Richiami teorici

Le misure in corrente continua delle proprietà elettriche dei sistemi elettrochimici non sono sempre soddisfacenti a causa dei fenomeni di polarizzazione che si instaurano all'interfaccia elettrodo-elettrolita. Per ovviare al problema e minimizzare tali effetti si ricorre a misure in corrente alternata e si simulano i sistemi elettrochimici con circuiti costituiti da resistenze induttanze e condensatori. Questi circuiti equivalenti consentono di utilizzare le tecniche nate per l'analisi delle reti elettriche, in cui la sorgente utilizzata è un generatore di segnale funzione della frequenza di cui si determina lo sfasamento dopo il suo attraversamento del sistema. Questa metodologia si chiama "spettroscopia d'impedenza", per le analogie che essa presenta con le tecniche spettroscopiche tradizionali.

Se un sistema viene sottoposto ad uno stimolo monocromatico sinusoidale f(ω),esso avrà una propria risposta caratteristica. Nel caso di un sistema elettrochimico lo stimolo utilizzato è una tensione della forma:

$V = V_m e^{i\omega t}$ con V_m = valore massimo di tensione

e a cui corrisponde una risposta in corrente della forma :

$I = I_m e^{i\omega t'}$ con I_m = valore massimo di corrente.

Tale relazione vale in condizioni di stazionarietà, ovvero dopo lo smorzamento dell'andamento transitorio iniziale.
La relazione tra stimolo e risposta è data da una funzione di risposta G(ω), che descrive la risposta di un sistema al tempo t, a seguito di uno stimolo avvenuto in un tempo precedente t'.

$$G(\omega) = \text{funzione risposta} = I_m e^{i\omega t'} / V_m e^{i\omega t} = (I_m / V_m) e^{i\omega t' - i\omega t} = Y_m e^{i\psi}$$

Con Y_m = modulo di una grandezza complessa ("ammettenza") e $\psi = \omega\Delta t$.

Dallo studio della funzione risposta (o di trasferimento) si possono ottenere informazioni sulle proprietà del sistema in esame.
L'equazione precedente si può scrivere anche come:

$$Y = Y_m e^{i\psi} = Y' + i Y''$$

Dove $Y' = Y_m \cos\psi$

$Y'' = Y_m \mathrm{sen}\psi$

L'impedenza (Z) è definita come l'inverso dell'ammettenza (Y) ed è uno scalare complesso:

$$Z = 1 / Y = (1 / Y_m) e^{-i\psi} = z' - i z''$$

con $z' = z_m \cos\psi$
$z'' = z_m \mathrm{sen}\psi$

Per isolare tutti i contributi dovuti ai vari componenti il sistema è necessario introdurre anche altre grandezze complesse legate all'ammettenza e all'impedenza, quali la costante dielettrica complessa (o permettività) e il suo inverso (modulo).

Misura dell'impedenza
Il principio della misura consiste nell'inviare al campione, posto tra due elettrodi, un segnale sinusoidale di ampiezza costante e nell'analizzare la risposta del sistema: ad una eccitazione (voltaggio) di tipo $E = E_0 \sin(\omega t)$ corrisponde una risposta in corrente nella forma $I = I_0 \sin(\omega t + \phi)$, in cui ω rappresenta la frequenza angolare ($\omega = 2\pi f$), ϕ l'angolo di fase e I_0 l'ampiezza della corrente; l'impedenza della cella è così rappresentata per mezzo dell'usuale formula $Z(\omega) = E/I$, intesa in forma complessa. In presenza di campioni identificabili mediante elementi resistivi oppure reattivi (induttanze o capacità) la risposta del sistema, al variare della frequenza applicata, è descritta dal movimento del vettore **Z**, di modulo $Z_0 = E_0/I_0$ e fase ϕ.
In coordinate cartesiane, invece, l'impedenza totale $Z(\omega) = Z' + jZ''$ risulta costituita dalla somma della parte reale $Z' = \mathrm{Re}Z = Z_0 \cos\phi$ e immaginaria $Z'' = \mathrm{Im}Z = Z_0 \sin\phi$, variabili con ω e con le relazioni $Z_0 = \sqrt{(\mathrm{Re}Z^2 + \mathrm{Im}Z^2)}$ e $\phi = \mathrm{arctang}\ \mathrm{Im}Z/\mathrm{Re}Z$.
Il vettore descritto si sposta lungo l'asse reale, in caso di elementi puramente resistivi, in cui non si ha sfasamento tra tensione e corrente ($\phi = 0$), si muove nel I quadrante nel caso di reattanza induttiva ($\phi > 0$) o nel IV quadrante con reattanza capacitativa ($\phi < 0$). Nel caso di celle a elettroliti solidi, costituite solo da elementi resistivi e capacitativi, la posizione di **Z** nel IV quadrante è trasferita nel I per convenzione, associando i valori di $-\mathrm{Im}Z$ alla direzione positiva dell'asse y.
Un esempio immediato è costituito da una resistenza R e da una capacità C poste in parallelo tra di loro; l'impedenza totale è data dalla formula:

$$Z(\omega) = R / (1 + \omega^2 R^2 C^2) - J [\omega R^2 C / (1 + \omega^2 R^2 C^2)]$$

ed il risultante grafico sul piano complesso ("diagramma di Nyquist") evidenzia un semicerchio con centro R/2 sull'asse reale, tracciato dal vettore **Z** durante lo sweep di frequenza.

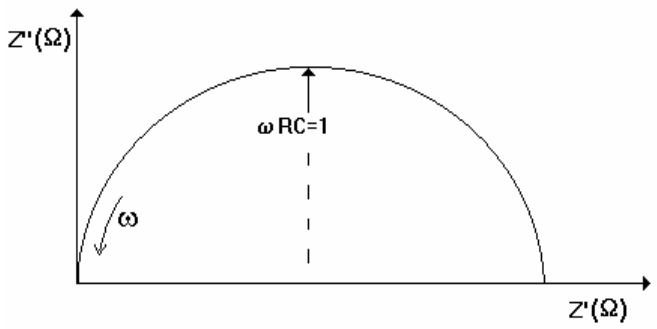


Figura II.7: diagramma di Nyquist di un circuito RC parallelo

Mentre il carico resistivo (ϕ = 0 e corrispondente intercetta R sull'asse reale) è dominante a bassa frequenza, a valori più elevati si presenta il massimo effetto reattivo capacitativo (ϕ = 90° tra tensione e corrente) con totale perdita dielettrica ed impedenza nulla.
L'ordinata massima del semicerchio si ha quando parte reale e immaginaria dell'impedenza sono uguali (ϕ = 45°) in corrispondenza delle condizioni di risonanza del circuito (ω_0RC = 1) da cui è possibile calcolare la capacità in discussione.
Qualora il circuito sia costituito da n maglie RC parallelo in serie, allora l'impedenza totale è la somma di n impedenze:

$$Z = \sum_{k=1}^{n} Z_k = \sum_{k=1}^{n} Z'_k - i\sum_{k=1}^{n} Z''_k = Z'_k - iZ'' \quad \text{con} \quad Z' = \sum_{k=1}^{n} Z'_k$$

$$Z'' = \sum_{k=1}^{n} Z''_k = \sum_{k=1}^{n} \sqrt{(R_k - Z'_k)Z'_k}$$

Nel caso di n maglie con valori di R e C uguali, si ha un unico semicerchio con raggio di lunghezza $1/2\sum_{k=1}^{n} R_k$ con centro in ($1/2\sum_{k=1}^{n} R_k$,0) ed un'unica costante di tempo τ .
Nel caso di n maglie con valori di R e C diversi tra loro, si hanno n semicerchi distinti ognuno dei quali con raggio $R_n/2$ e centro in $\frac{\sum_{k=1}^{n-1} R_k + R_n}{2}$, 0.

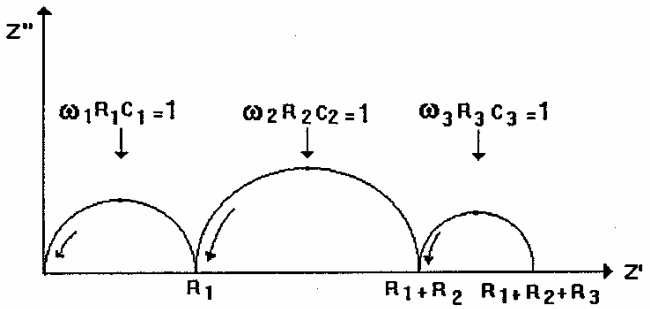


Figura II.8: spettro d'impedenza relativo ad un circuito costituito da n=3 maglie RC parallelo in serie.

Il sistema è inoltre caratterizzato da n costanti di tempo ognuna associata ad una particolare maglia RC parallelo.

Modelli circuitali equivalenti e sistemi elettrochimici

I modelli equivalenti rappresentano, attraverso la combinazione d'elementi elettrici discreti (resistenze e condensatori in serie e/o parallelo) il comportamento di sistemi reali.
Applicando una tensione ai sistemi elettrochimici si avranno delle risposte analoghe a quella dei circuiti che li rappresentano.
Si prenda in considerazione il sistema con un conduttore ionico monocristallino, in contatto con elettrodi bloccanti (corrispondono a un circuito in cui in parallelo alla capacità C_{dl}, vi sia una resistenza di valore elevatissimo (R_{ct}); sono una condizione puramente teorica), mostrato in figura:

Figura II.9: conduttore ionico monocristallino con elettrodi bloccanti

Il circuito elettrico equivalente che lo rappresenta è il seguente

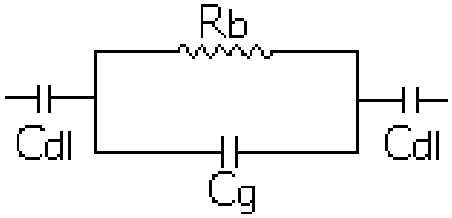


Figura II.10: circuito equivalente associato al sistema di figura precedente

con C_{dl} = capacità del doppio strato; C_g = capacità geometrica del sistema; R_b = resistenza di massa dell'elettrolita.
Il collegamento in parallelo del condensatore e della resistenza, che rappresentano i processi di polarizzazione dell'elettrolita e di migrazione ionica, è giustificato dal fatto che essi avvengono fisicamente in parallelo.
Dato il diagramma di Nyquist del campione in esame, l'intercetta tra il semicerchio e l'asse reale a elevate frequenze rappresenta la resistenza ohmica del sistema elettrochimico (Rs), in cui sono inclusi i contributi resistivi dell'elettrolita, dei due elettrodi e dei collettori di corrente. La resistenza totale (Rtot) è data dall'intercetta a bassa frequenza e rappresenta la somma della resistenza ohmica Rs e della resistenza di polarizzazione (Rp). Quest'ultima è a sua volta caratterizzata dal contributo della polarizzazione di concentrazione e di quello della polarizzazione di resistenza interfacciale, che appare dominante qualora lo studio sia rivolto principalmente agli elettrodi.

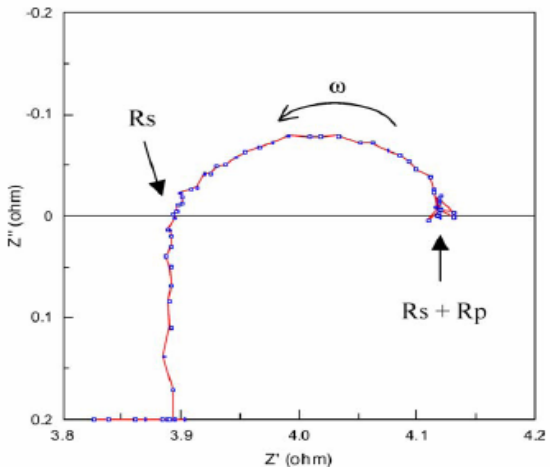


Figura II.11: diagramma di Nyquist associato al circuito equivalente

Nel caso d'elettroliti policristallini costituiti da grani individuali, in contatto fra loro attraverso bordi di grano, il circuito equivalente è rappresentato come in figura:

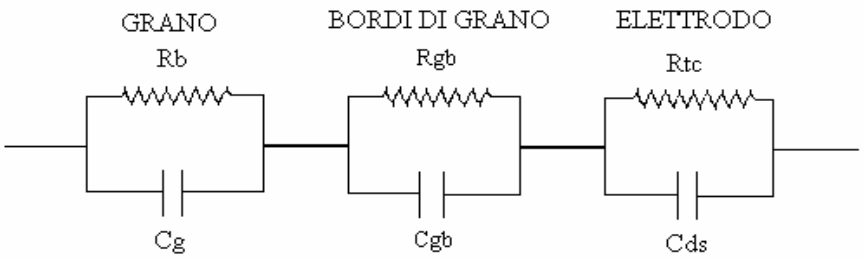


Figura II.12 : circuito equivalente di un elettrolita solido policristallino.

In questo caso, si è introdotto un ulteriore elemento RC (R_{gb} e C_{gb}) che rappresenta la resistenza di contatto grano-grano e la capacita del doppio strato dovuto alla regione intergranulare.
È importante sottolineare che, in generale, il valore di C_{gb} è sempre maggiore di C_g, in quanto lo spessore della regione intergranulare è inferiore alla dimensione dei grani.

Strumentazione Lo spettroscopio d'impedenza utilizzato è stato parzialmente progettato e costruito presso il laboratorio di Elettrochimica dell'Università di Milano Bicocca. I campioni vengono posizionati, da un sistema a molle, all'estremità superiore interna di una campana di quarzo e fissati tra due placche di platino a cui sono collegati i contatti elettrici e la termocoppia per la misura della temperatura.

Figura II.13: struttura della campana di quarzo

La campana di quarzo viene inserita in un forno verticale fissato sotto cappa e collegato esternamente con l'impianto di erogazione dell'acqua di raffreddamento della flangia della campana di quarzo, con la termocoppia, con il condotto d'immissione dei

gas e con lo strumento di misura (FRA SOLARTRON 1255 HF Frequency Response Analyzer). All'interno del forno è possibile immettere sia aria che altri gas a pressioni e concentrazioni desiderate, tramite collegamento dello strumento a flussimetri o rotametri. Prima di ogni serie di misure lo strumento viene tarato in corrente alternata con i due piatti di platino cortocircuitati e utilizzando i cavi, la macchina e la cella che si impiegheranno per le misure vere e proprie del campione. La temperatura del forno viene determinata tramite una termocoppia artigianale tipo S di platino fuso con una lega platino-rodio al 10%. La termocoppia è collegata a un "dito freddo" costituito da un elettrodo immerso in un bagno di glicerina posto all'interno di un thermos in cui viene immesso del ghiaccio e collegato al campione da esaminare. Viene dunque misurata la differenza di temperatura rispetto al campione e rispetto al dito freddo. Con tale dispositivo è possibile determinare una differenza di potenziale per ogni temperatura e controllare tramite voltmetro (KEITHLEY 199 System DMM/scanner) che questa resti costante nel tempo, qualora si sia raggiunto l'equilibrio termico.
L'Analizzatore di Risposta in Frequenza (F.R.A) Solartron 1255 HF opera in un esteso intervallo di frequenze (10^{-2} Hz-20 MHz), ed è collegato ad un calcolatore tramite interfaccia digitale IEEE 488. Lo schema a blocchi è illustrato in figura:

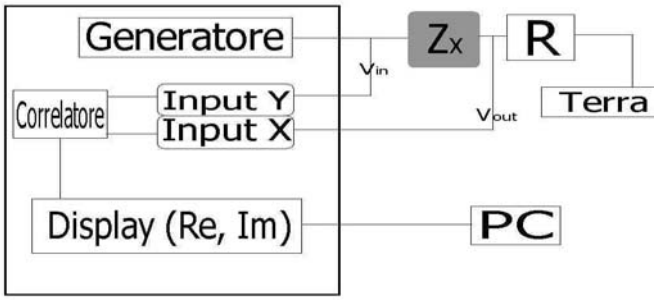


Figura II.14: schema a blocchi del F.R.A. collegato ad un PC

Il F.R.A. è costituito da un generatore di frequenza ad ampiezza variabile, da un voltmetro a due canali e da un analizzatore di spettro con integratore di forme d'onda. Il segnale d'uscita del generatore (V_{in}) e quello (V_{out}) ai capi dell'impedenza da misurare (Z_x), connessa in serie alla resistenza di riferimento (R), separatamente amplificati (input X e Y) e correlati in ampiezza e fase, sono misurati dal voltmetro a due canali. Prima della correlazione, l'integratore di forme d'onda esegue una Trasformata Rapida di Fourier (FFT) per eliminare le armoniche presenti nei segnali all'uscita dal sistema e minimizzare gli effetti dei disturbi casuali.

Programmi di best fit

Spesso, l'analisi dei dati sperimentali d'impedenza si presenta difficile, sia per effetto d'errori casuali o sistematici, sia per la presenza d'elementi circuitali con costanti di tempo ravvicinate, che deformano i semicerchi d'impedenza.
In questi casi, i programmi di best fit non lineare possono essere utilizzati per l'affinamento dei parametri caratteristici del modello interpolativo dei dati sperimentali.

Attraverso un processo iterativo (fino a 1000 operazioni) tutti i dati sperimentali relativi ad uno spettro d'impedenza sono confrontati con i valori teorici, ottenuti dal calcolo della rete d'impedenze del circuito "ideale", con valori dei parametri che sono ottimizzati ad ogni ciclo, fino ad ottenere la "convergenza" e rendere minima la variazione tra dato teorico e sperimentale.
Un esempio è quello di figura seguente. I dati che rappresentano la risposta del circuito considerato sono stati analizzati dal programma secondo due possibili interpretazioni; doppio e singolo RC. Il modello circuitale con doppio RC, corrispondente alla realtà, suggerisce la curva (a) che interpola perfettamente i valori sperimentali (valore molto buono del parametro statistico χ^2). Il modello a semplice RC suggerisce una curva improbabile (b), associata ad un valore di χ^2 sfavorevole, ad indicare un'errata analisi interpretativa dei dati.

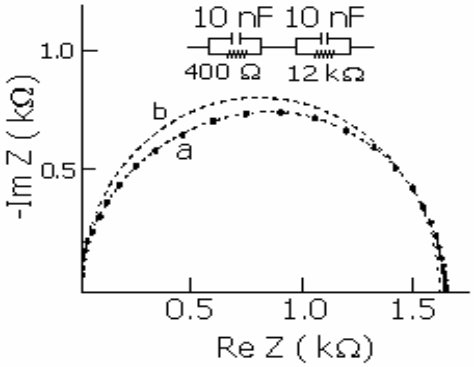


Figura II.15: circuito di prova ad elementi discreti e dati d'impedenza sperimentali (●). Best fit secondo i modelli con doppio RC (a) oppure semplice (b)

In realtà, i diagrammi sperimentali raffiguranti le funzioni risposta molto raramente sono così ben definiti come negli esempi. Nella maggior parte dei casi le cause sono da ricercarsi sia nell'intervallo di frequenza a disposizione dell'operatore sia al comportamento non ideale dei sistemi in esame.

II.XIV Spin coating: è una procedura utilizzata per applicare un film sottile e uniforme ad un substrato solido piano. Una quantità in eccesso di una soluzione molto diluita della specie che si vuole depositare viene posta sul substrato, che è successivamente messo in rapida rotazione tramite un apposito spin coater (spinner) al fine di spargere il fluido sul substrato per effetto della forza centrifuga. I solventi utilizzati sono di solito molto volatili, dunque il film si assottiglia durante il processo anche per effetto dell'evaporazione del solvente medesimo. La rotazione viene fermata non appena si raggiunge lo spessore desiderato, che può andare al di sotto dei 10 nm

II.XV Stufa: è stato utilizzato un forno modello Carbolite® RHF 17/3M. Il forno può raggiungere la temperatura massima di 1700°C. La potenza massima è di 4.6 kW, il voltaggio 230 V, le dimensioni della camera sono di 141 x 140 x 205 mm^3. La capacità è di 4 L, per un carico massimo di 2.5 kg. Ogni trattamento termico ha previsto opportune velocità di rampa in salita e discesa termica variabili, a seconda dei casi, tra i 2 e i 5 °C/min.

II.XVI Viscosimetro: le determinazioni di viscosità del sol-gel di YSZ sono state effettuate sia con l'ausilio del viscosimetro di Hoppler, in cui alcune sfere di densità nota vengono fatte fluire in un tubo cilindrico in cui si è posizionato il fluido da esaminare, sia tramite viscosimetro Cannon Fenske, col quale è stato misurato il tempo che il fluido impiegava a transitare attraverso un capillare di vetro di lunghezza e spessori noti.

CAPITOLO III

STUDIO DELL'ELETTROLITA

L'elettrolita per le celle a combustibile a ossidi solidi deve essere stabile in entrambi gli ambienti riducenti e ossidanti e deve avere sufficientemente alta conducibilità ionica e sufficientemente bassa conducibilità elettronica alla temperatura operativa di cella.
Fino ad oggi la zirconia stabilizzata con yttria (YSZ), che possiede la struttura fluorite, è stata l'elettrolita più utilizzato per le SOFC. La temperatura operativa di YSZ è tuttavia piuttosto elevata (~1000°C). La conducibilità ionica di questo materiale, a 800°C, è inoltre nettamente inferiore rispetto a quella di altri ceramici, come evidenziato in figura:

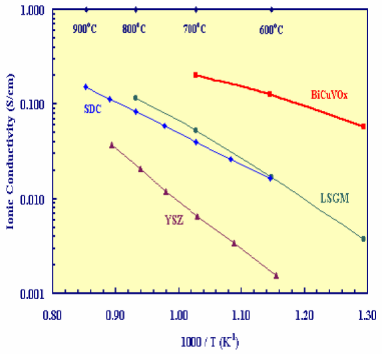


Figura III.1: conducibilità ionica vs T in alcuni elettroliti

Altri conduttori a ossidi solidi strutturati a fluorite, come il cerio drogato, sono stati proposti come materiali elettrolitici per le SOFC, soprattutto per quelle che operano a temperature ridotte (600-800°C). Più recentemente, sono stati trovati in possesso di buona conducibilità ionica altri materiali quali le perovskiti, i brownmilleriti e gli ossidi a struttura esagonale.
Le caratteristiche degli elettroliti a struttura a fluorite, ed in particolare dell'YSZ, vengono trattate nel capitolo relativo allo studio del buffer layer (cap V), a cui si rimanda.

III.I Scelta dell'elettrolita

In questo studio sui materiali per celle a combustibile ad ossido solido a temperatura intermedia si è scelto di studiare un elettrolita a conduzione di ioni ossigeno,il $La_{0.83}Sr_{0.17}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.83}$ (LSGM); è un ossido a struttura perovskite.
La scelta di questo materiale è dovuta al fatto che LSGM possiede alta conducibilità ionica a 750°C, numero di trasporto vicino all'unità e una quasi totale indipendenza dalla pressione parziale di ossigeno [1,2].

III.II La struttura perovskite (ABO_3) e il gallato di lantanio ($LaGaO_3$)

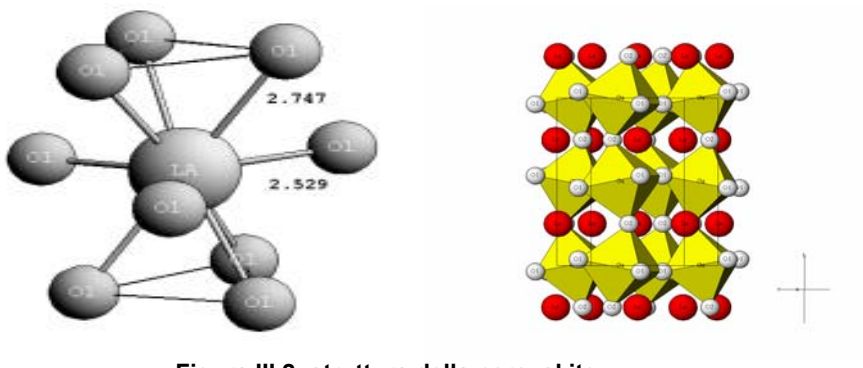


Figura III.2: struttura della perovskite

Le perovskiti, di formula generale **ABO_3**, comprendono una ricca famiglia di composti con importanti applicazioni nelle SOFC , nei materiali ferroelettrici , nei superconduttori e nei catalizzatori di ossidazione.
Questi ossidi sono formati da tre elementi: i cationi ad elevato raggio ionico di tipo A^{n+}, i cationi $B^{(6-n)+}$ e gli ioni ossigeno O^{2-}, dove n è la carica positiva sugli ioni A. I cationi $B^{(6-n)+}$ sono circondati da sei ioni ossigeno, mentre i cationi A^{n+} hanno 12 ioni ossigeno coordinati.
Le cariche totali su A e B (+ 6) possono essere ottenute dalla combinazione di 1+ 5, 2 + 4 e 3 + 3 , e anche in modi più complessi come nel $Pb(B'_{1/2}B''_{1/2})O_3$ dove B' =Sc o Fe e B'' = Nd o Ta ,o come nel $A'_{1/2}A''_{1/2}TiO_3$ dove A' = Li o Na e A'' = La, Pr ecc...

L'adattamento geometrico dei cationi e degli anioni a questa struttura è misurato con il fattore di tolleranza di Goldschmidt, definito come segue:

$$t = (r_A + r_O) / [2^{½} (r_B + r_O)]$$

dove r_A , r_B e r_O sono i raggi ionici effettivi degli ioni A, B e O , rispettivamente.
Quando il fattore di tolleranza è circa unitario, la struttura è quella cubica ideale. Negli altri casi, appaiono distorsioni ortorombiche o romboedriche.

Nel caso del gallato di lantanio $LaGaO_3$, ci sono un atomo di Ga ai vertici di un cubo (coordinate 0,0,0) il La al centro del cubo (½, ½, ½) e gli ossigeni al centro degli spigoli (½,0,0 etc). Ogni ossigeno ha due Ga primi vicini e quattro atomi di La coplanari. E' discutibile se la coordinazione degli ossigeni sia 2 (lineare) o 6 (pseudo ottaedrica) ed entrambi i punti di vista sono accettabili. Le perovskiti non contengono reticoli compatti di ioni ossido, ma se si considerano gli ossigeni e gli atomi di La insieme allora essi formano un reticolo compatto lungo la direzione (1 1 1). Le perovskiti possono essere anche considerate come formate da ottaedri di tipo GaX_6 con un vertice in comune e con gli ioni La^{3+} posti negli interstizi a coordinazione 12.

Grazie alla grande stabilità della struttura cristallina e alla varietà di cationi che possono essere inseriti in essa, le perovskiti possiedono un'ampia varietà di proprietà.

Nella tabella III.1 vengono riportati i valori dei raggi ionici degli elementi costituenti il LSGM:

Ionic radius of the elements [35]

Element	Radius (Å)	Element	Radius (Å)
La^{3+} (XII)[a]	1.36	Ga^{3+} (VI)	0.62
Sr^{2+} (XII)	1.44	Mg^{2+} (VI)	0.72
O^{2-} (VI)	1.40		

[a] Co-ordination number.

Tabella III.1: raggi ionici degli elementi costituenti LSGM
[P.Datta et al, Journal of Alloys and Compounds 438 (2007) 232-23]

III.III La conduzione ionica

La conduzione ionica è legata alla presenza di siti vacanti nel cristallo, in cui gli ioni possano muoversi. Secondo la meccanica statistica la concentrazione di equilibrio di difetti in un semplice ossido binario tipo MO è data dalla relazione:

$$n_s = N.\exp[- \Delta H_s/(2kT)]$$

con n_s = concentrazione dei difetti di Schottky
N = concentrazione di anioni o cationi
ΔH_s =variazione di entalpia che accompagna la formazione di un difetto
K = costante di Boltzmann
T = temperatura assoluta

In assenza di un campo elettrico non esiste una direzione preferenziale nel moto delle vacanze, mentre, in presenza di un campo elettrico E, la direzione del moto è quella in cui la barriera energetica ξj risulta essere diminuita ($\xi j - \Delta\xi j$), dove $\Delta\xi j = eEa/2$ [e = carica dell'elettrone, E = intensità del campo elettrico applicato, a = passo reticolare].

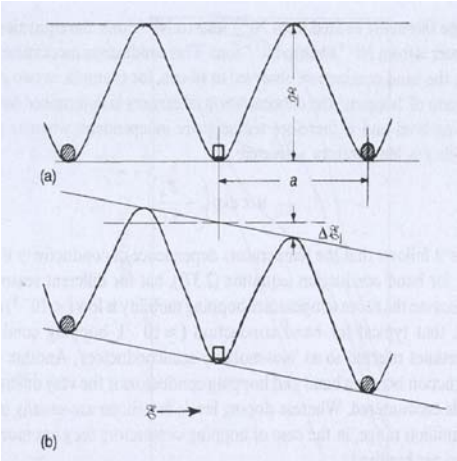


Figura III.3: barriere energetiche al trasporto ionico (a) in assenza (b) in presenza di un campo elettrico E

I fattori che influenzano la conducibilità ionica sono: le dimensioni reticolari (esistono alcune strutture reticolari che possiedono "canali preferenziali" lungo i quali il moto ionico risulta facilitato), la carica ionica (ioni con carica molto alta polarizzano ioni di carica opposta, innalzando il valore della barriera energetica per il trasporto) e le dimensioni ioniche (ioni di dimensioni troppo grandi riducono la loro mobilità a causa della forte interazione tra i propri elettroni esterni con quelli degli ioni attraverso i quali passano per raggiungere il sito vacante).
La conducibilità ionica aumenta con la temperatura secondo la relazione:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\xi j/kT)$$

dove σ_0 = A/T , con A = costante che descrive lo stato vibrazionale del cristallo.
I conduttori ionici, alla cui categoria appartiene il LSGM, sono materiali in cui la mobilità ionica prevale in modo notevole sulla mobilità elettronica.

III.IV Conducibilita' di $LaGaO_3$ e suo drogaggio

La conducibilità dello ione ossigeno dipende fortemente dal particolare catione del sito A, ed aumenta nell'ordine seguente: Pr>La>Nd>Sm. La conducibilità elettrica di tutte le perovskiti a base gallio è piuttosto indipendente dalla pressione parziale dell'ossigeno e questo indica che la conduzione dell'ossigeno ionico è dominante in questi materiali.
Kilner et al.[3] hanno dimostrato come la conducibilità degli ioni ossigeno sia dovuta alla migrazione di questi ioni attraverso dei punti-sella energetici, definiti come un triangolo verso il cui centro si muove lo ione ossido. Il triangolo è costituito da due

cationi A e da un catione B. Il raggio dello spazio vuoto centrale viene chiamato "raggio critico" (r_{crit}) e le sue dimensioni dipendono dai raggi degli ioni posizionati sui siti A e B e dalla struttura del composto.
Un altro modo per descrivere la conducibilità dello ione ossigeno viene proposto da Sammels et al. [4] con la definizione di "volume libero del cristallo". Esso è lo spazio vuoto della cella unitaria e viene calcolato sottraendo dal volume totale della cella unitaria il volume dei cationi e degli anioni della cella unitaria. Essi predicono una conducibilità ionica elevata qualora aumenti il volume libero del cristallo, per le strutture cristalline cubiche. I calcoli relativi al fattore di Goldschmidt, al volume libero del cristallo e al raggio critico degli elementi del composto indicano tuttavia che questi parametri non sono indipendenti tra loro. Allo stato, non ci sono elementi per correlare con certezza i dati di conducibilità con questi parametri [5] **.**

Drogaggio nel sito del Lantanio

Il drogaggio di $LaGaO_3$ con cationi a valenza inferiore in genere causa la formazione di vacanze di ossigeno, al fine di mantenere l'elettroneutralità. Di conseguenza la conducibilità dello ione ossigeno aumenta. Questo è illustrato nella figura seguente, in cui si mostrano gli effetti della sostituzione del La con vari altri cationi.

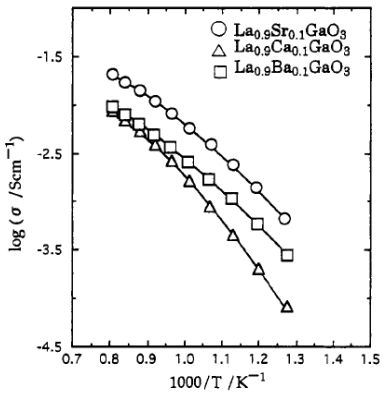


Figure 1. Effect of various alkaline earth cations doped for the La sites on the electrical conductivity of $La_{0.9}Mg_{0.1}GaO_3$ for M = Ca, Sr, Ba, ($P_{O2} = 10^{-5}$ atm).

Figura III.4: conducibilità vs temperatura di $LaGaO_3$ drogato sul sito del La [T.Ishihara,H.Matsuda,Y.Takita,J.Am.Chem.Soc.116 (1994) 3801]

La conducibilità elettrica dipende fortemente dal particolare catione alcalino drogato nel sito del La e aumenta nell'ordine Sr>Ba>Ca. Quindi lo stronzio appare come il dopante più adatto per il $LaGaO_3$. Teoricamente, un aumento del quantitativo di Sr aumenta il numero delle vacanze di ossigeno e la conducibilità dello ione ossigeno dovrebbe quindi aumentare. Tuttavia, la solubilità solida di Sr nel sito di La nel $LaGaO_3$ è bassa e si formano fasi secondarie, di $SrGaO_3$ o La_4SrO_7, quando la quantità di Sr dopante è

maggiore di 10%mol. Si ottiene quindi un guadagno limitato in conducibilità, aumentando il livello di dopante.

Drogaggio nel sito del Gallio

Le vacanze di ossigeno si possono formare anche col drogaggio di $LaGaO_3$ con un catione aliovalente nel sito del Ga, oltre che nel sito del La. Il drogaggio con Mg nel sito del Ga aumenta fortemente la conducibilità trovando un massimo ad un drogaggio di Mg al 20%mol. Anche il parametro di griglia (la distanza tra le celle nelle varie direzioni) aumenta con questo tipo di drogaggio, poiché il raggio ionico del Mg è maggiore di quello del Ga. La solubilità dello Sr nel $LaGaO_3$ è di circa 10%mol senza Mg; tuttavia aumenta fino al 20%mol con il Mg inserito nel sito del Ga. Questo aumento della solubilità solida dello Sr, dovuta all'allargamento del grano del cristallo, è stata anche osservata da P.Majewski et al[6]. Essi affermano come la più alta conducibilità ionica dell'ossigeno negli ossidi a base di $LaGaO_3$ si ottenga con la composizione $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$.
Gli elettroliti a base di $LaGaO_3$ sono stati studiati da vari gruppi di ricercatori e sono stati investigati gli effetti dell'aggiunta di diversi cationi droganti. P.N. Huang et al. [7] riscontrano la più alta conducibilità dello ione ossigeno nella composizione $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.85}Mg_{0.15}O_3$. D'altra parte, K.Huang et al. [8] riscontrano la più alta conducibilità dello ione ossigeno (di 0.17 S/cm) nella composizione con Sr = 0.2, Mg = 0.17.
La composizione trovata dai tre gruppi sopra citati per la più alta conducibilità ionica era comunque compresa tra y= 0.15 e 0.2 nel $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{1-y}Mg_yO_3$.

Baker et al.[9], Yamaji et al.[10] e Kim et al.[11] hanno studiato la conducibilità della buca di valenza e dell'elettrone e il numero di trasporto degli ioni ossigeno negli ossidi a base $LaGaO_3$, mediante polarizzazione in DC. Da tali indagini si è rilevato come il $LaGaO_3$ mostri pura conduzione dello ione ossigeno su un ampio raggio di pressioni parziali dell'ossigeno ($10^{5} > P_{O2} > 10^{-23}$ atm). La figura seguente mostra i limiti stimati per il dominio elettrolitico di $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ nel piano di $\log(P_{O2}/atm)$ verso il reciproco della temperatura. Il limite inferiore per il dominio elettrolitico (definito come $t_{ion} > 0.99$) per LSGM è di 10^{-23} atm a 1000°C, e questo indica che può essere impiegato come elettrolita nelle SOFC.

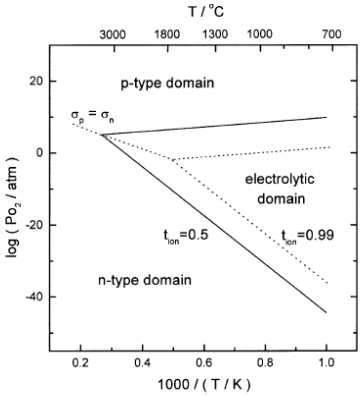


Fig. 8. The expected boundaries of the electrolytic domain of $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ in the plane of log (P_{O_2}/atm) vs. reciprocal temperature.

Figura III.5: limiti stimati per il dominio elettrolitico
J. H. Kim e H. I. Yoo, Solid State Ionics, 140 (2001) 105

III.V Il problema della fase secondaria

Nel LSGM si osserva spesso, tramite diffrazione ai raggi X, la presenza di una fase secondaria. Sebbene la struttura cristallina di questa fase secondaria non sia confermata, essa appare essere $LaSrGaO_4$ (detta fase “214”). Sono state osservate anche altre fasi, quali la $LaSrGa_3O_7$ (detta fase “237”) [12] .

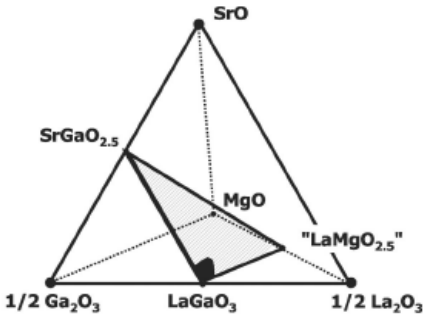


Fig. 3. Depiction of the quasi-quaternary system Ga_2O_3–La_2O_3–MgO–SrO under isothermal and isobaric conditions. The triangle within the tetrahedron indicates the ternary section which represents the solid solutions of $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3$. The area in black schematically indicates the single-phase perovskite region.

Figura III.6: diagramma di fase per LSGM
[M.Rozumek , P. Majewski, L. Sauter, F. Aldinger -Journal of the American Ceramic Society 86 [11] (2003) 1940-46]

La figura III.6 mostra una visualizzazione tridimensionale del tetraedro di composizione del sistema quasi quaternario costituito dai vari ossidi (vertici). Quando il La e il Ga sono sostituiti da Sr e Mg, rispettivamente, i cambi costituzionali possono essere visualizzati tramite una sezione che attraversa il quaternario e che porta al sottosistema indicato dai vertici del triangolo interno (comprendente il campo della soluzione solida di LSGM così come una serie di regioni multifase). Il composto $LaMgO_{2.5}$ non esiste e rappresenta solo la composizione complessiva. L'area in nero rappresenta la regione di perovskite a fase singola [13].
Il sistema La_2O_3-SrO-MgO-Ga_2O_3 mostra relazioni di fase complesse. In confronto al sistema ternario La_2O_3-SrO-Ga_2O_3,la solubilità combinata di Sr e Mg nel $LaGaO_3$ è significativamente accresciuta nel sistema quaternario La_2O_3-SrO-MgO-Ga_2O_3. Al diminuire della temperatura,inoltre,il campo a fase singola dell'LSGM diminuisce rapidamente (a 1500°C la solubilità di Sr e Mg è del 20%, mentre a 1250°C si riduce al 5%).
Al fine di ottenere LSGM a singola fase, si deve quindi porre grande attenzione nella sua sintesi. Huang et al [14] hanno studiato la sintesi di $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ con il metodo dell'alcossido e riportano di aver ottenuto una fase singola di LSGM alla temperatura di 1270°C.

III.VI Forza meccanica di LSGM

Drennan et al [15] e Du et al [16] hanno studiato la conducibilità dello ione ossigeno e la forza meccanica degli elettroliti a base di $LaGaO_3$ .Essi hanno dedotto che il $LaGaO_3$ è leggermente più debole nella forza di legame rispetto a YSZ, l'elettrolita comunemente usato nelle SOFC. Le misurazioni delle proprietà meccaniche per il $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ a temperatura ambiente e a 1173K danno rispettivamente forze medie di 162 ± 14 MPa e 55 ± 11 MPa, che sono simili a quelle degli elettroliti a base CeO_2. Si è studiata la resistenza alla deformazione permanente di LSGM, e questa risulta peggiore rispetto a quella di YSZ. Come conseguenza, sono stati aggiunti additivi, quali Al_2O_3, al fine di incrementare le proprietà meccaniche di LSGM per le sue applicazioni come elettrolita nel campo delle SOFC. Yasuda et al. [17] affermano che la forza meccanica di LSGM viene grandemente incrementata dall'aggiunta di 2% in peso di Al_2O_3 ,senza alterare le conducibilità elettrica del sistema. Il fatto che la presenza di allumina non incida sulla conducibilità elettrica è tuttavia contestato da altri autori [18,19]: la dispersione di α-allumina in LSGM provoca la formazione di fasi secondarie ed una diminuzione della conducibilità elettrica sotto condizioni isotermiche, insieme con un incremento dell'energia di attivazione. Questi effetti deleteri dell'allumina sulle proprietà elettriche di LSGM non sono bilanciati dall'atteso incremento della forza di legame e dal basso costo dei precursori.

III.VII Prestazioni elettrochimiche ed efficienza

Yokokawa et al [20] hanno stimato l'efficienza dell'elettrolita di LSGM usato nella SOFC. Tale efficienza è stata data in funzione dell'utilizzo di combustibile e della resistenza interna [10]. Quando lo spessore dell'elettrolita è troppo piccolo, la perdita di ossigeno dovuta alla conduzione elettronica diventa significativa e il consumo extra di combustibile porta al conseguente decremento dell'efficienza dell'elettrolita. D'altro

canto, aumentando lo spessore dell'elettrolita, si osserva un aumento della resistenza interna della cella che porta ancora ad una diminuzione dell'efficienza dell'elettrolita. Di conseguenza esiste uno spessore ottimale per ciascun materiale elettrolitico, ad una data temperatura e densità di corrente. Per esempio, YSZ a 700°C ha uno spessore ottimale di circa 10 micron. Il vantaggio di LSGM è che la più alta efficienza con spessori vicini a 5 micron si raggiunge a 450°C.Quindi il LSGM sembra essere il miglior elettrolita trovato per operare a basse temperature.

Molti gruppi hanno studiato le prestazioni elettrochimiche di celle aventi per elettrolita il LSGM. La figura seguente mostra la dipendenza dalla temperatura della densità di potenza massima e del voltaggio a circuito aperto (OCV) di una cella avente come catodo $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ e Nichel come anodo (fig.III.7) [21] .

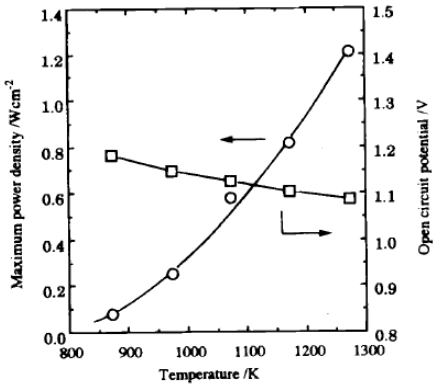


Fig. 11. Temperature dependence of maximum power density and OCP of an SOFC using an $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ cathode: (○) maximum power density and (□) OCP.

Figura III.7: dipendenza dalla temperatura della densità di potenza massima e del voltaggio a circuito aperto (OCV)
[T. Ishihara, M. Honda et al, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 3177]

Il voltaggio a circuito aperto (OCV) aumenta al diminuire della temperatura ed è in buon accordo con i valori stimati teoricamente dall'equazione di Nernst.
La densità di potenza massima è maggiore di 1.0 W/cm^2 a 1000°C e circa 0.1W/cm^2 a 600°C con elettrolita di LSGM spesso 0.5 mm.
In altre indagini con elettroliti a base di $LaGaO_3$ si sono riscontrate densità di potenza di grandezza simile a temperature intermedie con catodo di $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ e anodo di La cermet drogato con Ni-CeO_2 .

III.VIII Reattivita' di LSGM

Nel caso di $LaGaO_3$ sotto condizioni riducenti, Yamaji et al.[22] hanno trovato, con analisi SIMS (spettrometria di massa di ioni secondari), che il contenuto di gallio diminuisce sulla superficie di LSGM a causa dell'alta pressione di vapore di GaO. Tuttavia, la pressione di vapore di GaO diminuisce esponenzialmente al diminuire della

temperatura e diventa trascurabile a 600°C. Quindi l'evaporazione di GaO non sembra essere un problema quando si usa LSGM come elettrolita nelle SOFC a temperatura intermedia.
Anche il platino, comunemente associato all'elettrolita in qualità di materiale per i collettori di corrente nelle misurazioni di impedenza, sembra reagire facilmente con l'ossido di gallio dando la riduzione da Ga^{3+} a Ga^{2+}, che è volatile.
Si è anche studiata la reattività del $LaGaO_3$ con i materiali elettrodici [23]. Questo aspetto, e in particolare il problema della reattività di LSGM con il materiale catodico LSM e con il "buffer layer" YSZ, viene approfondito nei capitoli ad essi dedicati.

III.IX Espansione termica

Hayashi [24] e Ishihara [21] hanno studiato l'espansione termica di LSGM e hanno mostrato come essa aumenti all'aumentare del contenuto dei dopanti. Il coefficiente medio di espansione termica stimato era intorno a 11.5×10^{-6}/K in un intervallo di temperature compreso tra quella ambiente e 1000°C. Questo coefficiente è leggermente più grande rispetto a quello di YSZ.

LAVORO SPERIMENTALE

Il gallato di lantanio drogato con stronzio e magnesio, LSGM, non è un materiale di nuova concezione, per cui molte delle sue proprietà erano già note da tempo. In questa parte sperimentale si è cercato di ottimizzarne la sintesi, al fine di eliminare qualsiasi eventuale presenza di fase secondaria, e di approfondire alcuni aspetti microstrutturali e soprattutto elettrici legati alla struttura di questo composto.
La composizione stechiometrica di LSGM scelta è stata quella avente formula $La_{0.83}Sr_{0.17}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{2.83}$.

III.X Sintesi dell'elettrolita

Il LSGM è stato sintetizzato via stato solido, seguendo una nuova metodica che prevede tempi di sinterizzazione più lunghi rispetto a quelli impiegati in lavori effettuati in anni precedenti [25].
Si sono utilizzate quantità stechiometriche di La_2O_3 [Aldrich 99.99%], $SrCO_3$ [Aldrich 99.995%], MgO [Aldrich 99.999%] e Ga_2O_3 [Aldrich > 99.99%].
Prima di iniziare la sintesi si sono posti in stufa a calcinare il La_2O_3 e il MgO a 1000°C per una notte (rampa: 5°C/ min), al fine di eliminare ogni traccia di carbonati o idrossidi eventualmente presenti.
Dalla letteratura è noto infatti come anche piccole quantità di MgO abbiano effetto pronunciato sulle impurezze finali presenti in LSGM. Il MgO assorbe acqua e anidride carbonica dall'aria, formando idrossidi e carbonati di magnesio. L'uso diretto di MgO commerciale causerebbe una deficienza di Mg nel prodotto finale, che richiederebbe una corrispondente deficienza di cationi di elevato raggio ionico per compensare tale mancanza [8].

I vari reagenti, dopo pesata, sono stati miscelati in un mortaio d'agata e posti in stufa a 1000°C per 20 ore (rampa: 2°C/min). Dopo ulteriore macinazione la polvere è stata compressa in pastiglie a pressioni di 360 bar per 60 s e di 2160 bar per 30 s e posta in forno a 1200°C per 20 ore (rampa: 5°C/min). Le pastiglie quindi sono state nuovamente ridotte in polvere tramite macinazione manuale e successivamente rifabbricate per compressione, con l'aggiunta di 1% di PEG. Quindi si è effettuato l'ultimo trattamento termico (sinterizzazione) a 1450°C per 20 ore (rampa: 5°C/min).
Durante tutti i trattamenti termici il composto è stato posto su placche di platino, al fine di evitare qualsiasi interazione tra le componenti dell'allumina delle navicelle di supporto o il refrattario del forno stesso e il composto.
Si riporta una foto di una pastiglia di LSGM, il cui diametro medio è di 12 cm e lo spessore di circa 2 mm.

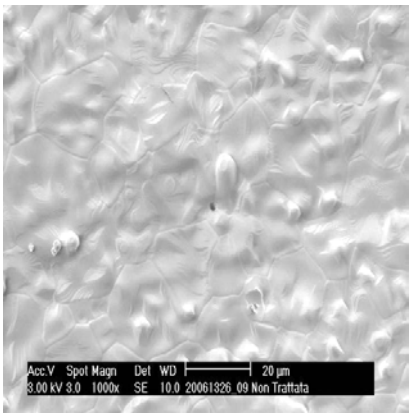
Figura III.8: pastiglia di LSGM

I campioni sinterizzati mostrano un colore più scuro (marrone) sulla loro superficie in confronto a quello del bulk (beige-bianco). Pare che i colori si scuriscano all'aumentare della temperatura di sinterizzazione. Il fenomeno viene attribuito a un certo numero di reazioni di difetto chimico. Nel caso presente, uno dei fenomeni può includere la perdita di Ga causata dalla formazione di Ga_2O_3 volatile, specialmente quando esposto ad alte temperature e lunghi tempi in forno [13] .
La densità dei campioni, misurata tramite bilancia di Archimede, risulta essere di 6.42 g/cm^3; considerando
una densità teorica di 6.648 g/cm^3, si ottiene una densità relativa del 97%.

III.XI Indagine microstrutturale

Le pastiglie di LSGM sono state analizzate al microscopio elettronico a scansione (SEM) dal laboratorio di analisi di Mapei s.p.a.

Le indagini microstrutturali mostrano l'immagine di un materiale vetroso, compatto e privo di porosità. I grani sono visibili chiaramente nell'immagine superficiale: essi hanno un diametro compreso tra i 10 e i 20 μm e sono estremamente coesi tra loro.



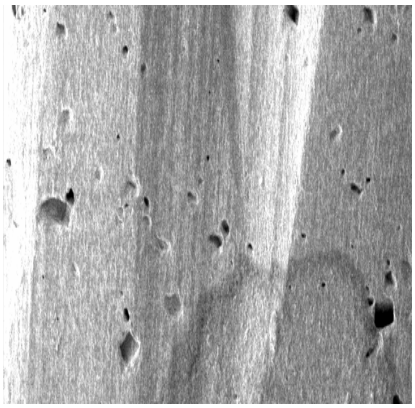


Figura III.9: immagine SEM della superficie di LSGM (sinistra) e della sezione di LSGM (destra)

Al termine di ogni ciclo di sintesi si è provveduto ad un'accurata analisi dei campioni tramite spettroscopia ai raggi X. I tracciati sono stati raccolti a temperatura ambiente, nell'intervallo di 2Θ di 5-70°, usando una radiazione Cu-Kα monocromatica (difrattometro D8 Bruker Advance); il passo di scansione era di 0.02°2Θ, con un tempo di conteggio di 2s per ogni passo.

Nelle fasi iniziali di sintesi dei lotti di LSGM si sono riscontrate alcune difficoltà, dovute al fatto che i campioni sintetizzati presentavano una minima percentuale (circa il 2%) di fase secondaria 214 ($LaSrGaO_4$) di cui spesso si fa riscontro in letteratura [26].La presenza di questa impurezza avrebbe potuto alterare in modo significativo le successive misure elettriche e fornire dati non riproducibili (fig.III.10). Si è pensato che il problema fosse dovuto al fatto che, nelle sintesi iniziali, si fosse usato quale precursore il gallio metallico, un solido difficile da miscelare con le altre polveri di ossido e basso fondente.
L'ottimizzazione della procedura di sintesi, che ha previsto l'inserimento della polvere di ossido di gallio al posto del metallo, ha portato al superamento del problema, con l'ottenimento di LSGM monofasico in tutte le sintesi successive alla prima (fig.III.11).
Si riportano di seguito i diffrattogrammi di due campioni di LSGM, l'uno contenente l'impurezza 214 e l'altro monofasico .

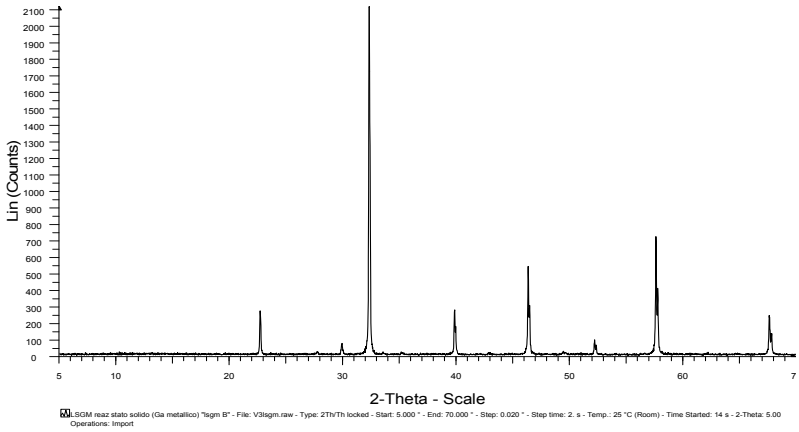


Figura III.10: diffrattogramma di LSGM contenente la fase secondaria 214 ($LaSrGaO_4$) [“LSGM + 214”]

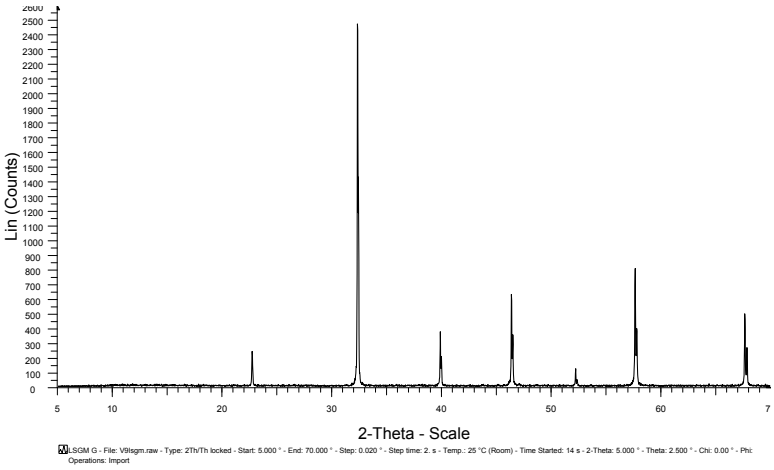


Figura III.11: diffrattogramma di LSGM monofasico

Le analisi EDS (fig.III.12), effettuate contestualmente alle indagini SEM del campione, escludono la presenza di altri elementi.

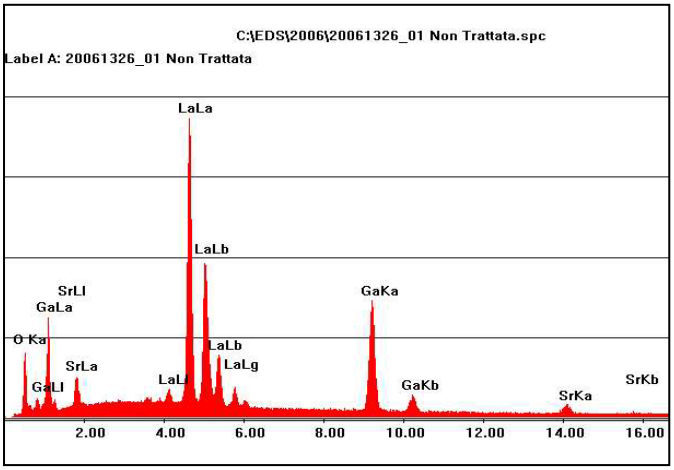


Figura III.12: spettro EDS di LSGM

III.XII Indagine sulle proprietà elettriche

Il comportamento dei campioni di LSGM monofasico è stato studiato tramite spettroscopia d'impedenza in un intervallo di temperature compreso tra 500 e 850°C. Su entrambe le facce della pastiglia si è depositata una pasta di platino (Platinum ink 6082-Engelhard), a cui è seguito un trattamento in stufa a 850°C per circa 90 minuti. Sulle facce platinate si sono poi appoggiati i collettori di corrente, anch'essi di platino.
Gli spettri di impedenza sono stati realizzati a potenziale di circuito aperto nell'intervallo di frequenze 1.0- 1.0×10^7 Hz, usando un analizzatore di risposta in frequenza Solartron 1255, collegato a un PC. Gli spettri sperimentali sono stati interpretati usando il software ZSImpWin, a valori di elementi elettrici discreti.
Dalle rette di Arrhenius riportate sotto[1], si possono osservare gli andamenti della conducibilità rispetto alla temperatura del campione di LSGM puro. Sono evidenziati

---

[1] *Ricordando che la resistenza R è definita dalla:*
$R = \rho \times l / S$
Ove $\rho = 1 / \sigma$ = resistività e l / S = costante geometrica della cella
e $\sigma = 1 / R \times$ cost geom
L'equazione che esprime la conducibilità rispetto alla temperatura è del tipo Arrhenius :
$\sigma = \sigma_0 / T \exp (-E_A / kT)$
con k = costante di Boltzmann ($k = 1{,}3806 \times 10^{-23}$ J/K = $8{,}6173 \times 10^{-5}$ eV/ K)
$\ln (\sigma T) = \ln\sigma_0 - E_A / kT \times (1000/1000)$
da cui si ottiene la retta in cui $y = \ln (\sigma T)$
$x = 1000 / T$

anche i contributi parziali del grain boundary rispetto al bulk.

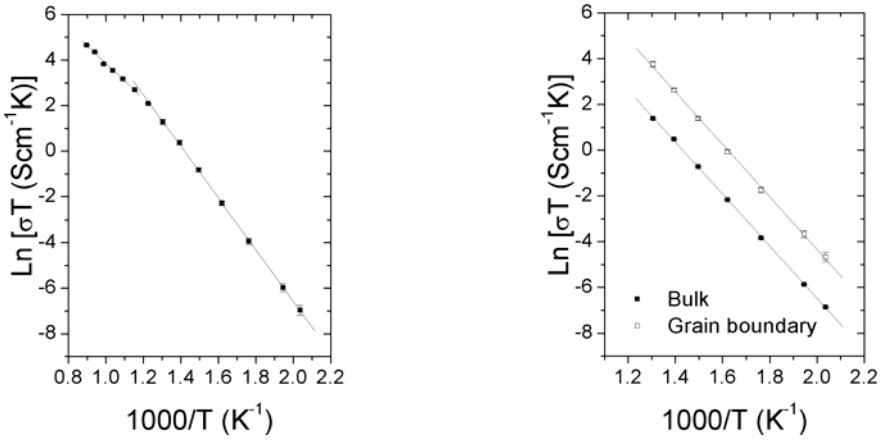


Figura III.13: diagrammi di Arrhenius di LSGM monofasico. A sinistra sono riportati i dati totali, a destra quelli relativi alla conducibilità di bulk e di grain boundary.

Dai diagrammi di conducibilità si osserva come, all'aumentare della temperatura, la conducibilità del materiale aumenti. Questo comportamento è proprio materiali a conduzione termicamente attivata. In particolare, la conducibilità del grain boundary è maggiore rispetto a quella del bulk, mentre la pendenza delle due rette di Arrhenius appare la stessa. Tale differenza di conducibilità è giustificata dal fatto che il grain boundary, in questo materiale, non è un fattore molto determinante da un punto di vista morfologico. I grani appaiono infatti, al SEM, grandi e molto coesi tra loro: la resistenza alla conduzione sul bordo grano è quindi bassa.
Alla temperatura di 560°C si osserva un cambio di pendenza delle rette rappresentanti i dati totali. Questo comportamento è ascrivibile ad una variazione del meccanismo di conduzione del materiale elettrolitico, già riscontrata in letteratura. Secondo K. Huang et al. [8] gli ioni dopanti quali il Mg e lo Sr possono agire non solo come trappole per le vacanze di ossigeno isolate, ma anche come centri di nucleazione per la formazione di clusters di vacanze ordinate. Il modello più semplice per tale condensazione potrebbe consistere in un semplice tipo di centro di nucleazione delle vacanze, che abbia una temperatura critica T*, sotto la quale le vacanze di ossigeno sono progressivamente intrappolate dentro i clusters al decrescere della temperatura; sopra T* le vacanze

---

m = coefficiente angolare = E_A/ k 1000
per cui l'energia di attivazione risulta direttamente proporzionale al coefficiente angolare della retta: ***E_A = m x k x 1000***

sono dissolte nella matrice dei siti di ossigeno. Un trattamento formale di questo modello è simile a quello della dissoluzione di un solido dentro a un solvente liquido

III.XIII Confronti con altri elettroliti

La tabella III.3 riporta i dati riassuntivi di conducibilità e di energia di attivazione per il LSGM e l'elettrolita YSZ, comunemente usato nelle SOFC ad alta temperatura. I dati di LSGM sono quelli ricavati sperimentalmente, mentre quelli di YSZ sono stati tratti dalla letteratura.

Arrhenius	T range (°C)	Ea (eV)	σ 700°C (S/cm)	σ 500°C (S/cm)	samples
Total (HT)	850/600	0.66 0.89	$3.9x10^{-2}$ $3.2x10^{-2}$	-	LSGM YSZ
Total (LT)	550/200	0.97 1.00	-	$5.3x10^{-3}$ $2.6x10^{-3}$	LSGM YSZ
Bulk	550/200	0.98 0.86	-	$6.2x10^{-3}$ $4.1x10^{-3}$	LSGM YSZ
Grain boundary	600/200	0.99 0.90	$9.4x10^{-1}$ $6.5x10^{-2}$	$5.6x10^{-2}$ $5.1x10^{-3}$	LSGM YSZ

Tabella III.3: confronto tra le conducibilità e le energie di attivazione di LSGM e YSZ

La conducibilità di LSGM risulta superiore rispetto a quella di YSZ a tutte le temperature, in particolare rispetto al contributo di grain boundary. I dati relativi a LSGM presentano anche valori di energia di attivazione inferiori rispetto a quelli di YSZ, sui contributi totali.
Viene quindi confermato come LSGM sia un buon materiale elettrolitico, dal punto di vista delle proprietà elettriche, per le IT-SOFC.

I campioni di LSGM sono stati analizzati, nel loro comportamento elettrico, anche in forma di sandwich, ovvero sono stati ricoperti sulle due facce opposte da strati di diverso materiale catodico. Per un'analisi dettagliata dei campioni a "sandwich " si rimanda al capitolo relativo al catodo.

Bibliografia

[1] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*,116 (1994) 3801

[2] M. Feng, J.B. Goodenough, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*,31 (1994) 663

[3] J.A.Kilner,R.J.Brook, *Solid State Ionics* **6** (1982) 237-252

[4] A.F.Sammels,R.L.Cook,J.H. White *Solid State Ionics* 52 (1992)111-123

[5] P.Datta et al, *Journal of Alloys and Compounds* 438 (2007) 232-237

[6] P.Majewski , M. Rozumek e F. Aldinger *J. Alloys Compounds*, 392 (2001) 253

[7] P.N. Huang e P. Petric *J. Electrochem. Soc*. 143 (1996) 1644

[8] K.Huang , R. Tichy e J. B. Goodenough, *J. Am. Soc*, 81 (1998) 2565

[9] R.T Baker , B. Gharbage, *J. Electrochem. Soc*. 144 (1997) 3130

[10] K. Yamaji , T. Horita et al, in *Solid Oxide Fuel Cells V*, (1997) p. 301

[11] J. H. Kim e H. I. Yoo, *Solid State Ionics*, 140 (2001) 105

[12] R. Pelosato, I. Natali Sora, V. Ferrari, G. Dotelli, C.M. Mari *Solid State Ionics* 175 (2004) 87-92

[13] M.Rozumek,P.Majewski,L.Sauter,F.Aldinger *J. of the American Ceramic Society* 86 [11] (2003) 1940-46

[14] K. Huang, , M. Feng, J. B. Goodenough *J. of the American Ceramic Society* 79 (1996)1100

[15] J. Drennan ,V. Zelizko, D. Hay *J. Mater Chem*,7 (1997) 79

[16] Y. Du e N. M. Sammes , *J. Eur. Ceram. Soc* , 21 (2001) 727

[17] I.Yasuda, Y. Matsuzaki *Solid State Ionics*, 135 (2000) 381

[18] C.M Mari, R. Ruffo, G. Dotelli, I. Natali Sora, R. Pelosato, *Ionics* 11 (2005)1-7

[19] I. Natali Sora, R. Pelosato, G. Dotelli,C. Schmid, R. Ruffo, C.M Mari *Solid State Ionics* 176 (2005) 81-88

[20] H. Yokokawa, N. Sakai et al *Fuel Cell* ,1 (2001) 117

[21] T. Ishihara, M. Honda et al, *J. Electrochem. Soc* 145, (1998) 3177

[22] K. Yamaji, H. Negishi et al. *Solid State Ionics* 135 (2000) 389

[23] K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc* 143 (1996)

[24] H.Hayashi, M. Suzuki e H. Inaba, *Solid State Ionics* 128 (2000) 131

[25] Yun-Hui Huang, R. Dass, Z.L. Xing, J. B. Goodenough *Science* 14 april 2006 Vol 312 254-254

[26] N. Liu, M. Shi, C. Wang, Y.P Yuan + P. Majewski, F. Aldinger *J Mater Sci* 41 (2006) 4205-4213

CAPITOLO IV

STUDIO DEL CATODO

I catodi per le SOFC devono possedere molte proprietà, inclusa l'alta conducibilità elettrica, l'alta attività catalitica per la riduzione dell'ossigeno e la compatibilità con le altre componenti della cella. Nelle prime fasi dello sviluppo delle SOFC si usava il platino come catodo, dal momento che non erano disponibili altri materiali appropriati. Tuttavia il platino è costoso e il suo utilizzo nelle SOFC commerciali non sarebbe praticabile. Le meno costose perovskiti, tra cui il manganito di lantanio ($LaMnO_3$), possiedono anch'esse le proprietà richieste e hanno conseguentemente attratto molto interesse.

IV.I L'idea del catodo poroso

In questo studio sui materiali per celle a combustibile a temperatura intermedia si è deciso di utilizzare quale materiale catodico il LSM, manganito di lantanio drogato con stronzio, di composizione stechiometrica $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{2.4}$. E' un ossido cristallino a struttura perovskite.
Sebbene molte proprietà di questo composto siano note da tempo, si è deciso di indagare intorno alle implicazioni che un aumento della porosità del materiale catodico possa indurre sulla morfologia e sulle proprietà elettriche in diverse condizioni di pressione parziale dell'ossigeno.

IV.II La struttura perovskite (ABO_3)

Una descrizione generale di questo tipo di struttura cristallina è stata approfondita nel capitolo precedente, a cui si rimanda.

IV.III Il manganito di lantanio ($LaMnO_3$)

Il $LaMnO_3$ stechiometrico non drogato mostra struttura ortorombica a 25°C e romboedrica sopra i 600°C.
La temperatura di transizione dipende fortemente dalla stechiometria dell'ossigeno: aumentando il contenuto di ossigeno la temperatura di trasformazione decresce rapidamente.

IV.IV Il manganito di lantanio drogato con stronzio (LSM)

La sostituzione del La con cationi di valenza più bassa (come Sr^{2+} e Ca^{2+}), o la deficienza di siti A nelle perovskiti ABO_3, aumenta la concentrazione di Mn^{4+} nel grano di $LaMnO_3$. Questo inevitabilmente diminuisce la temperatura di trasformazione. Sebbene la struttura cubica non appaia nel $LaMnO_3$ puro, essa si palesa intorno ai 1000°C nel $(La_{0.7}Sr_{0.3})MnO_3$.

La concentrazione delle vacanze di ossigeno è di vitale importanza per la diffusione dell'ossigeno in LSM , così come per la cinetica della riduzione dell'ossigeno sul LSM.
La chimica dei difetti del $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ si basa in generale sulla presenza di tre stati di ossidazione del manganese (+2,+3,+4), che si distribuiscono in varie proporzioni a seconda della temperatura, della pressione parziale dell'ossigeno e del drogaggio con Sr.
Si riporta in tabella IV.1 il modello di difetto per LSM secondo Kr□ger-Vink:

Sito A	**Sito B**	**Sito O**
La_A^x	Mn_B^x (Mn^{3+})	O_O^x
Sr'_A	Mn_B' (Mn^{2+})	$V_O^{\bullet\bullet}$
V'''_A	$Mn_B^{\bullet}$ (Mn^{4+})	-
-	V'''_B	-

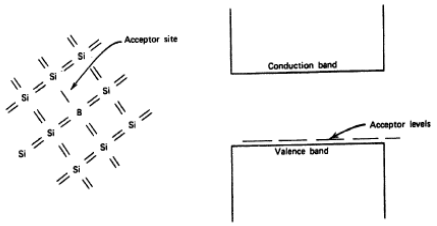
Tabella IV.1: Modello di difetto semplificato per $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$. Il dopante Sr si assume essere divalente. Viene usata la notazione Kr□ger-Vink con stati di riferimento per La e Mn = +3. In parentesi sono indicati gli equivalenti chimici delle specie del manganese. [F.W.Poulsen, Solid State Ionics 129 (2000) 145-162]

Qualora lo stronzio si sostituisca al lantanio, come nel caso di $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{2.4}$ (LSM), si ha una conseguente nonstechiometria dell'ossigeno. Considerando che la differenza tra il raggio ionico del lantanio (0.132nm) e quello dello stronzio (0.140nm) non è molto alta, la chimica del LSM è principalmente influenzata dalla chimica dei difetti.
Il LSM è un semiconduttore di tipo p[1]; la condizione di neutralità di carica per LSM può essere espressa dalla condizione:

---

[1] ***Semiconduttori di tipo p***

Se si sostituisce nel reticolo cristallino del silicio un atomo di silicio (tetravalente) con un atomo trivalente (accettore), ad esempio un atomo di boro, si forma una lacuna in uno degli atomi vicini, in quanto si creerà nella struttura a bande uno stato addizionale, vicino la banda di valenza.. Per effetto dell'agitazione termica uno degli elettroni di valenza degli atomi vicini di silicio può facilmente occupare la lacuna, con la conseguente formazione di una lacuna nella banda di valenza del cristallo di silicio. Un cristallo in cui siano presenti degli accettori ha una conducibilità più elevata assicurata dalle lacune; esso prende il nome di semiconduttore di tipo p.



semiconduttore di tipo p

$$[Sr'_{La}] + 3[V'''_{La}] + 3[V'''_{Mn}] + n = 2[V_0^{\bullet\bullet}] + p$$

dove Sr'_{La} denota gli ioni Sr^{2+} introdotti nei siti cristallini di La^{3+}, V'''_{La} e V'''_{Mn} sono le vacanze cationiche, $V_0^{\bullet\bullet}$ le vacanze di ossigeno e n e p sono rispettivamente le concentrazioni degli elettroni e delle vacanze elettroniche.
I difetti dominanti presenti in LSM nel sito A sono vacanze cationiche, sotto condizioni di sinterizzazione normali (quali per esempio l'aria) dal momento che non ci si aspetta una presenza significativa di specie interstiziali, in queste composizioni.
Le vacanze di ossigeno diventano dominanti soltanto a pressioni parziali di ossigeno molto basse ($<10^{-5}$ Pa).

Le forme più interessanti delle perovskiti a base di $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ sono proprio le strutture con ossigeno non stechiometrico e quelle con i relativi difetti; in esse, in aggiunta alla regione deficitaria in ossigeno, appare una regione avente ossigeno in eccesso. Il contenuto di ossigeno può presentare infatti valori sia superiori che inferiori a 3. Le deviazioni negative dal valore 3 sono spiegate con la presenza di vacanze di ione ossido e di specie di manganese ridotte (es Mn divalente). Le deviazioni positive non possono essere invece attribuite alla presenza di ossigeno interstiziale.
La figura seguente illustra la relazione tra la concentrazione di ossigeno presente in LSM e la pressione parziale di O_2:

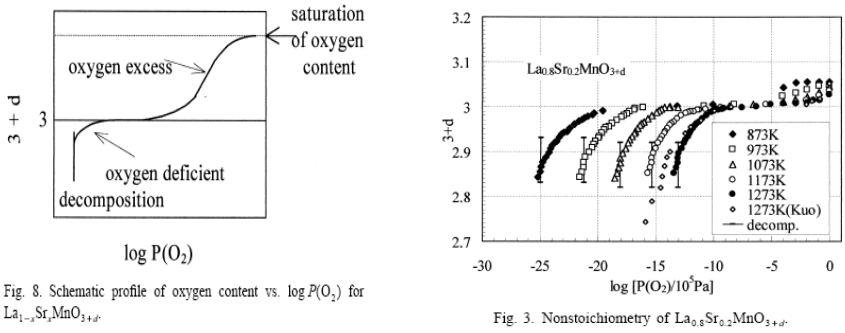


Fig. 8. Schematic profile of oxygen content vs. $\log P(O_2)$ for $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d}$.

Fig. 3. Nonstoichiometry of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3+d}$.

J. Mizusaki et al. / Solid State Ionics 129 (2000) 163–177

Figura IV.1: profili relativi alla concentrazione di ossigeno in LSM rispetto alla $p(O_2)$

E' stato posto particolare interesse sulla regione di eccesso di ossigeno perché la perovskite non permette ossigeno interstiziale e quindi è una provocazione nella chimica dei difetti spiegare questa regione.
Mizusaki et al [1] hanno proposto un modello a raggruppamento di difetti per spiegare il fatto che la regione di eccesso di ossigeno scompare per x>0.4 nel $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d}$. In aggiunta alle vacanze di metallo, gli studiosi hanno proposto uno "spazio escludente le vacanze" che è necessario per ogni vacanza di catione per esistere stabilmente senza avere vacanze nel suo spazio confinante; per la vacanza di metallo (V'''_{La}), questo spazio copre lo spazio di nove celle unitarie, mentre per il Sr'_{La}, esso copre tre celle

unitarie. Il massimo eccesso di ossigeno può essere determinato dal massimo numero di vacanze escludendo gli spazi disponibili nel grano. Per x>0.4 non esiste posto per le vacanze, escludendo lo spazio intorno alle vacanze di metallo, e questo modello può fornire una buona spiegazione per la scomparsa dell'ossigeno in eccesso.

Con la diminuzione della pressione parziale di ossigeno, gli ossidi di $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d}$ diventano stechiometrici, come mostrato nel secondo plateau della figura sopra.

Nella regione con pressione parziale di ossigeno più bassa questi ossidi mostrano deficienza dalla composizione stechiometrica e si formano le vacanze di ossigeno.
Secondo Mizusaki [1] la formazione delle vacanze di ossigeno può essere rappresentata come:

$$2Mn^{\bullet}_{Mn} + O_o^x = 2\,Mn^x_{Mn} + V^{\bullet\bullet}_O + 1/2O_2 \text{ (equilibrio con la fase gas)}$$

Il manganese presente nel reticolo e avente una carica positiva in eccesso (è Mn^{4+}), interagisce con l'ossigeno reticolare. Si forma una vacanza di ossigeno, il manganese occupa la sua posizione reticolare come Mn^{3+} e si ha espulsione di ossigeno gassoso dal reticolo.
La nonstechiometria nella regione a difetto di ossigeno è determinata essenzialmente dalla distribuzione casuale delle vacanze di ossigeno. La variazione nella struttura elettronica con la formazione della vacanze di ossigeno è la stessa che si ha con il drogaggio con stronzio.

IV.V Conducibilita' di $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{2.4}$ (LSM)

Il LSM mostra conducibilità elettrica nell'intervallo tra 1 e 250 S/cm, partendo da temperatura ambiente fino a 1000°C.La conducibilità aumenta con il drogaggio con Sr fino a x = Sr = 0.5. Solamente una piccolissima parte della corrente può essere trasportata dagli ioni ossigeno, che sono in grado di muoversi dai siti regolarmente occupati O_O^x, verso quelli vacanti; più è alta la concentrazione di $V_O^{\bullet\bullet}$ (vacanze di ossigeno), maggiore è la conducibilità ionica attesa.
La dipendenza della conducibilità dalla temperatura di LSM è di tipo termicamente attivato: essa aumenta all'aumentare della temperatura con una minima energia di attivazione. Questo significa che gli elettroni sono essenzialmente localizzati e che il meccanismo di conduzione è di tipo " hopping " (o a saltellamento del "polarone "[2]), che si esprime generalmente con la:

$$\sigma T = (\sigma T)^{\circ}\exp(-Ea/kT) = A(h\nu^{\circ}/\kappa)c(1-c)\exp(-Ea/kT)$$

---

[2] ***Polarone*** *è il nome dato a una quasi-particella composta da un elettrone più il campo di polarizzazione che lo accompagna. Un elettrone che si muove lentamente in un cristallo dielettrico, interagendo con gli ioni del reticolo tramite forze a lungo raggio, sarà permanentemente circondato da una regione di polarizzazione e deformazione del reticolo, causata dal suo movimento. Muovendosi attraverso il cristallo, l'elettrone trascina con sé la distorsione del reticolo, così si può parlare di una " nuvola di fononi " che accompagna l'elettrone.*
La polarizzazione reticolare risultante agisce come un pozzo di potenziale che ostacola i movimenti della carica, diminuendo così la sua mobilità.

dove (σT)° e Ea sono la costante preesponenziale e l'energia di attivazione, rispettivamente. E_a fornisce una misura del band gap. Questa energia di attivazione dipende dal numero e dalla mobilità dei portatori di carica. Una costante, c, è l'occupazione del trasportatore sui siti e quindi c(1-c) indica la probabilità di salto dal sito del trasportatore occupato verso i siti non occupati.
Dal momento che il Mn nel $LaMnO_3$ si trova nello stato elettronico d^4, la conduzione a hopping potrebbe essere possibile qualora gli ioni del Mn disproporzionino in Mn^{2+} (d^5), Mn^{3+} e Mn^{4+}(d^3). A causa della conduzione di tipo p, il trasportatore effettivo deve essere il livello e_g vacante e il trasferimento di carica ha luogo sui livelli e_g. Questo vale non solo nel caso di $LaMnO_3$ drogato con Sr, ma anche qualora esso presenti una diminuzione del contenuto di ossigeno dovuta alla sua decomposizione a basse pressioni.

Secondo Poulsen [2] la conduzione polaronica per il trasporto di elettroni può essere formulata come una reazione di trasferimento di carica (hopping) dove un elettrone viene trasferito da uno ione manganese, in un certo stato di ossidazione, verso un manganese vicino che si trovi in uno stato di ossidazione maggiore/minore, via ione ossigeno:

$$\begin{array}{c} O_o^x \\ \underset{\text{sito1}}{Mn_B^{\bullet}} + \underset{\text{sito 2}}{Mn_B^{x}} \leftrightarrow \underset{\text{sito 1}}{Mn_B^{x}} + \underset{\text{sito 2}}{Mn_B^{\bullet}} \\ O_o^x \\ \underset{\text{sito3}}{Mn_B^{'}} + \underset{\text{sito 4}}{Mn_B^{x}} \leftrightarrow \underset{\text{sito 3}}{Mn_B^{x}} + \underset{\text{sito 4}}{Mn_B^{'}} \end{array}$$

Figura IV.2 : modello di conduzione di carica secondo Poulsen

Nello schema precedente, una carica elettronica è passata rispettivamente dal sito 2 al sito 1 e dal sito 3 al sito 4.Gli ioni manganese si trovano a una distanza di circa 3.8 - 4 Å, troppo alta per il trasporto in un unico salto. Gli orbitali dell'ossigeno e del manganese si sovrappongono, dal momento che la struttura non è del tutto ionica. Il meccanismo sopra descritto viene chiamato "di doppio scambio".

Mizusaki [1] approfondice il fenomeno servendosi degli orbitali molecolari: un sottolivello 2p di ossigeno non legante si forma sugli ioni ossigeno che si trovano intorno alle vacanze. La banda formatasi è sottile, e la mobilità degli elettroni in esso è bassa. Si assume che il livello conduttivo $e_g(\uparrow)$ e il livello di valenza $t_{2g}(\downarrow)$ del manganese siano molto vicini l'uno all'altro e che si trovino più in basso rispetto al livello 2p dell'ossigeno non legante. Gli elettroni vengono donati dagli ioni ossido al Mn per mantenere costante il numero degli ioni del Mn^{2+}, mentre i buchi sono lasciati sul sottolivello degli ioni ossigeno.
Chimicamente, questo può essere espresso dalla:

$$O^{2-} + Mn^{3+} \rightarrow O^{-} + Mn^{2+}$$

Il numero dei buchi sul sottolivello dell'ossigeno non legante deve essere il medesimo di quello delle cariche negative effettive sulle vacanze del sito A.
Si considera che il sottolivello di ossigeno sia esteso su tutto il cristallo.

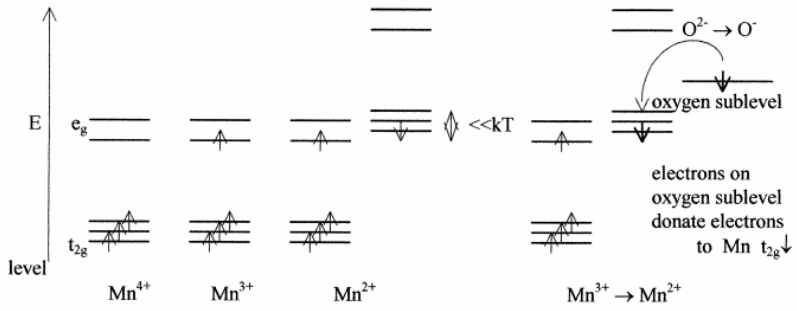


Figura IV.3 : schema dello stato elettronico del Mn nel $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d}$.
[J. Mizusaki et al. Solid State Ionics 129 (2000) 163-177]

Nel $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+d}$ (d>0) ad eccesso di ossigeno, la conducibilità è circa la stessa di quella del materiale avente ossigeno stechiometrico, d=0.

IV.VI Espansione termica

Per diminuire gli stress durante la fabbricazione della cella e durante le operazioni di cella, l'espansione termica del catodo dovrebbe armonizzarsi con gli altri materiali componenti la SOFC, specialmente gli elettroliti e l'interconnessione. Il coefficiente di espansione termica (TEC) del $LaMnO_3$ non drogato è $11.2\pm0.3\times10^{-6}$ K^{-1} nel campo di temperature di 35-1000°C.
Nel $LaMnO_3$ leggermente difettoso sul sito A ($La_{0.99}MnO_3$) i valori di TEC sono più bassi rispetto a quelli della composizione stechiometrica. Questo è dovuto al cambiamento della struttura del cristallo causata dal difetto sul sito A. Drogando il $La_{0.99}MnO_3$ con Sr, i valori di TEC aumentano all'aumentare della concentrazione dello Sr.
Mori et al [3] hanno osservato un comportamento di espansione termica che mostra una certa dipendenza anomala dalla concentrazione del dopante; ovvero esiste un minimo nel TEC intorno a una concentrazione di dopante di 0.1-0.2. I valori di TEC minimo riportati sono di circa 10×10^{-6} K^{-1} e 11×10^{-6} K^{-1} per il $La_{0.8}Ca_{0.2}MnO_3$ e il $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$, rispettivamente. I ricercatori hanno anche osservato un'isteresi nelle curve di espansione termica causata dal ciclo termico. Si deve notare che i loro esperimenti sono stati condotti su barre dense , mentre gli elettrodi usati nelle SOFC sono porosi, in cui non si è osservato alcun cambio geometrico sui cicli termici. Questo è apparentemente dovuto a una differenza nel tempo di rilassamento per la

stechiometria dell'ossigeno a raggiungere un nuovo valore di equilibrio al variare della temperatura tra campioni densi e quelli porosi. In particolare, nella regione di eccesso di ossigeno si richiede un tempo più lungo per la riequilibrazione.

IV.VII Meccanismo di reazione al catodo

Il catodo riduce le molecole di ossigeno a ioni ossigeno.
I passi elementari per le reazioni catodiche, ed in particolare riguardo ai percorsi di incorporazione dell'ossigeno, non sono affatto chiari allo stato attuale ed in letteratura si riscontrano due possibili vie interpretative del fenomeno: l'ipotesi del " percorso superficiale" e quella del " percorso di bulk".

- **Ipotesi del "percorso superficiale"**

Si assume che l'ossigeno possa essere adsorbito in modo dissociativo e poi parzialmente ridotto sulla superficie di un grano di LSM. Quindi esso diffonde lungo la superficie dell'LSM verso il confine trifasico LSM/LSGM/O_2, ove si riduce completamente e viene incorporato nell'elettrolita.
S.Wang [4] ha confermato come la cinetica dell'elettrodo sia dominata dal confine trifasico (TPB) catodo/elettrolita/aria, ed esprime la reazione globale di riduzione dell'ossigeno nel modo seguente:

$$\frac{1}{2} O_2 \text{ (gas)} + 2 e^- + V''_O = Oo^x$$

(dove V''_O e Oo^x rappresentano una vacanza di ossigeno e uno ione ossigeno nel suo sito regolare, rispettivamente).

- **Ipotesi del "percorso di bulk"**

In questo caso si assume che l'ossigeno adsorbito sulla superficie di LSM sia incorporato come ione O^{2-} nell'LSM stesso. Sotto un carico elettrico, gli ioni ossigeno diffonderebbero attraverso i grani di LSM e verrebbero poi incorporati all'interfaccia LSM/LSGM. Questa ipotesi, tuttavia, viene spesso considerata improbabile a causa della bassa conducibilità ionica del materiale catodico.

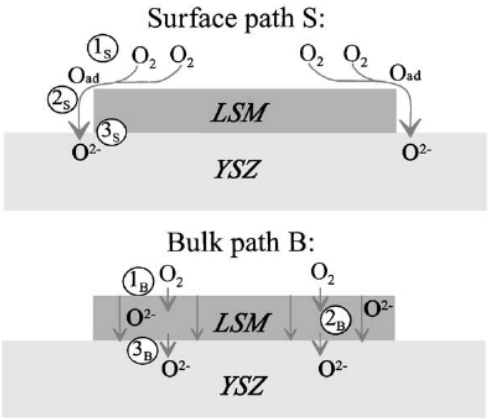


Figura IV.4 : illustrazione schematica dei due possibili percorsi di incorporazione dell'ossigeno
[V. Brichzin, J. Fleig, H. Habermeier, G. Cristiani, J. Maier *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 499-507]

IV.VIII Morfologia e ottimizzazione del materiale catodico

L'ottimizzazione dei materiali catodici dipende non solo dalle loro caratteristiche chimiche, strutturali e termodinamiche, ma anche dalla loro microstruttura, dalle dimensioni del grano, dalle dimensioni dei pori e dalla distribuzione delle dimensioni dei pori: quest'ultima gioca un ruolo significativo nella permeabilità del gas ossigeno, così come nella riduzione dell'ossigeno a ione ossigeno al TPB. A causa del fatto che la prestazione elettrochimica dipende dalla lunghezza effettiva del confine di fase LSM-LSGM- ossigeno (TPB), tale lunghezza deve essere la più grande possibile. Questo si può ottenere ottimizzando il contatto LSM-LSGM usando polveri di LSM a grani piccoli e diminuendo lo spessore dello strato funzionale catodico.
Molti autori hanno indagato le relazioni tra la microstruttura del materiale catodico LSM e la conducibilità del medesimo, con risultati a volte contrastanti.
Ghosh et al.[5] hanno aggiunto al LSM, in fase di sintesi, un materiale che inducesse porosità, costituito da metilcellulosa o da grafite. La sinterizzazione è stata condotta a 1400°C. Con l'aggiunta di 10% in peso di formatore di pori, si è ottenuto il 40% di porosità aperta nei campioni di LSM pressurizzati; la dimensione dei pori è risultata essere nel campo dei 10-30 μm. Il coefficiente di espansione termica (TEC) del LSM poroso era intorno a 11 ppm/°C a 1000°C. E' stato osservato un innalzamento nella conducibilità elettrica fino a una certa temperatura, in LSM al 40% di porosità, così come un comportamento lineare di log(σT) vs 1000/T.

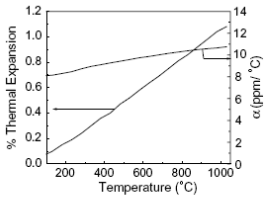


Fig. 5. Thermal expansion and coefficient of thermal expansion (α) of sintered LSM with 40% porosity.

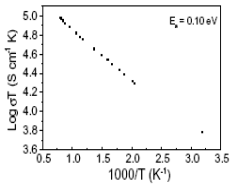


Fig. 6. Variation of electrical conductivity with temperature of the slip cast and sintered LSM with 40% porosity.

Figura IV.5: espansione termica del LSM poroso (sinistra) e conducibilità elettrica (destra)
[Ghosh, A.K. Sahu , A.K. Gulnar , A.K. Suri, Scripta Materialia, 52 (2005)1305-1309]

Lavrikov et al.[6] riportano un diagramma in cui si confrontano la conducibilità del LSM rispetto alla porosità totale del materiale:

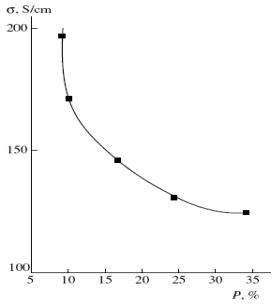


Figura IV.6: diagramma di conducibilità a 1170K vs la porosità totale P% per il composto $La_{0.74}Sr_{0.26}MnO_3$
[A.S Lavrikov, V.V. Sevast'yanov,S.V. Nikitin e A.K. Ivanov -Shits, Inorganic Materials, Vol 40, No 5 (2004) 522-526]

Dai dati sperimentali si osserva come un aumento di porosità del LSM, indotto con opportuno formatore di pori fino al 34,1%, porti ad una diminuzione della conducibilità a temperatura costante.
Haanappel et al. [7] affermano come le misure di conducibilità del LSM condotte a 800°C abbiano rivelato che la conducibilità più alta (90 S/cm) fosse legata al LSM con i grani più piccoli, mentre la conducibilità più bassa (35 S/cm) fosse presente nel LSM con dimensioni dei grani più grandi.
Jorgensen et al.[8] osservano come al diminuire della temperatura di sinterizzazione la microstruttura dell'elettrodo sia meno densa e contenga grani più piccoli. Questo può portare a una linea di confine trifasico più lunga e quindi a una diminuzione della resistenza globale di polarizzazione, relativamente alla reazione di riduzione dell'ossigeno ($\frac{1}{2} O_2$ (gas) + 2 e^- + V''_O = Oo^x).

Yi e Choi [9] osservano come un minimo diametro delle particelle di LSM potrebbe essere utile per ottenere bassa sovratensione perché l'area superficiale dell'elettrodo sarà grande e saranno abbondanti i siti per la riduzione dell'ossigeno. Tuttavia, la piccola dimensione delle particelle potrebbe anche incrementare una eventuale reazione tra LSM e LSGM, dovuta all'aumento dell'aera di contatto, e la conducibilità ohmica della cella potrebbe diminuire.
Basu et al [10] hanno osservato come la conducibilità elettronica di LSM aumenti all'aumentare dello spessore del film depositato sull'elettrolita via screen printing (da 14 a 59 μm). Essi inoltre riscontrano una diminuzione di porosità nel film di LSM all'aumentare della temperatura di sinterizzazione, congiuntamente a un incremento di conducibilità.

Table 1
Change of sheet resistance (R_S) and activation energy (E_a) with the number of the applied LSM layers (sintering temperature: 1300°C)

No. of layers	Coating thickness (μm)	Sheet resistance (Ω/□) at RT [a]	Sheet resistance (Ω/□) at 1000°C	Activation energy (E_a) (eV)
single	14	155	10	0.138
double	24	60	5	0.134
triple	59	30	4	0.135

[a] RT = room temperature.

Table 2
Variation of porosity, R_S values at room temperature (RT) and 1000°C, and activation energy (E_a) of the triple coated LSM film with sintering temperature

Sintering temperature (°C)	Porosity (%)	Sheet resistance (Ω/□) at RT	Sheet resistance (Ω/□) at 1000°C	Activation energy (E_a) (eV)
1250	30	30	3	0.133
1300	26	28	3	0.135
1350	20	17	2	0.134

Figura IV.7: variazioni della resistenza e dell'energia di attivazione di LSM al variare degli spessori e della porosità [R.N. Basu, S.K.Pratihar, M. Saha, H.S. Maiti, Materials Letters 32 (1997) pp 217-222]

Per quanto riguarda la misurazione della porosità nei film sottili di LSM, Kuznecov et al.[11] hanno utilizzato una formula empirica per la sua determinazione:

$P = 1 - h_1 \rho G / h_2 \rho T$ [con h_1 = spessore misurato dello strato secco ,h_2 = spessore misurato dello strato sinterizzato, ρG = green density dello strato secco,ρT = densità teorica dell' LSM (6.55 g/cm^3)].

La maggior parte degli Autori ha tuttavia impiegato metodi di indagine della porosità quali la Image Analysis, la porosimetria a mercurio o la tecnica del BET.

In generale, è stato comunque ormai da tempo accertato come il LSM mostri buona attività elettrochimica nella riduzione dell'ossigeno quando associato all'elettrolita LSGM [12], abbia alte proprietà di conduzione elettronica, ma scarsa diffusione dello ione ossigeno [13].

LAVORO SPERIMENTALE

Scopo di questa attività sperimentale è stato quello di presentare un metodo per modulare e controllare la morfologia dello strato di LSM su un denso strato elettrolitico di LSGM. Tale caratterizzazione morfologica è stata associata a studi di impedenza dei

sistemi ottenuti, al fine di spiegare la correlazione tra struttura/morfologia e proprietà elettriche/elettrochimiche.

La spettroscopia di impedenza (IS) è stata ampiamente utilizzata in questi studi poiché lo spettro di impedenza del sistema elettrodo/elettrolita contiene alcuni aspetti caratteristici che possono essere direttamente correlati sia alle proprietà del materiale di bulk, che alla struttura superficiale ed alla microstruttura [14].

IV.IX Sintesi di LSM

Il materiale catodico studiato è il LSM, manganito di lantanio drogato con stronzio, di composizione stechiometrica $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{2.4}$.
La polvere di LSM, di color nero-violaceo, è stata sintetizzata tramite reazione allo stato solido a partire da quantità stechiometriche di La_2O_3 [Aldrich 99.99%], $SrCO_3$, [Aldrich 99.995%] e $MnCO_3$ [Aldrich 99.99%]. L'ossido di lantanio ha subìto calcinazione in forno a 1000°C per una notte, prima di essere utilizzato. Il carbonato di manganese ha subìto trattamento termico in forno a 130°C per 12 ore, al fine di eliminare l'acqua assunta per igroscopicità. Dopo pesata e intima miscelazione dei reagenti, si è calcinata in stufa la miscela solida, su crogiolo di allumina, per 3 h a 600°C (rampa : 2°C/min). In seguito ad ulteriore macinazione a mano in mortaio agata, la miscela è stata posta in stufa a sinterizzare a 1350°C per 6 h (rampa: 5°C /min). Quest'ultimo trattamento (miscelazione e sosta in stufa) è stato ripetuto una seconda volta, sino ad arrivare ad un tempo complessivo di sinterizzazione di 12 h. Al termine dei trattamenti termici si è macinata la polvere per un'ora. I ripetuti trattamenti di macinazione del manufatto sono stati effettuati al fine di omogeneizzare il prodotto e di abbassare la granulometria della polvere fino ad almeno 10 µm. La determinazione delle dimensioni medie delle polveri è stata effettuata mediante l'uso di un setaccio graduato.

Al termine di ogni ciclo di sintesi è stata sempre effettuata un'analisi di diffrazione ai raggi X delle polveri, al fine di determinarne la purezza e monofasicità. I tracciati sono stati raccolti a temperatura ambiente, nell'intervallo di 2Θ di 5-70°, usando una radiazione Cu-Kα monocromatica (difrattometro D8 Bruker Advance); il passo di scansione era di 0.02°2Θ, con un tempo di conteggio di 2s per ogni passo.

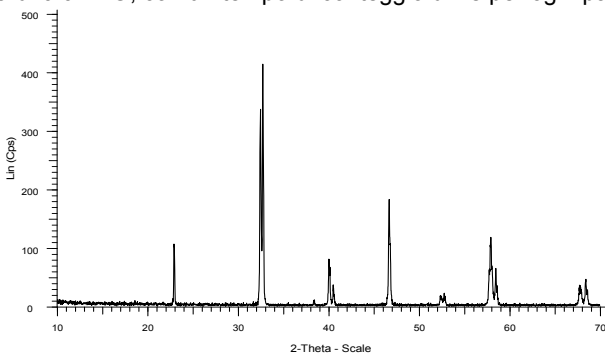


Figura IV.8: diffrattogramma del LSM

I diffrattogrammi dimostrano come il manganito di lantanio drogato con stronzio (LSM) prodotto sia a fase singola e privo di impurezze cristalline.
La polvere di LSM ottenuta nel corso dei diversi cicli di sintesi è stata utilizzata per due scopi differenti: per la costruzione di bulk e per la preparazione di paste serigrafiche.

IV.IX.I Bulk di LSM

La polvere di LSM è stata miscelata con il 3% di PEG 8000 (polietilenglicole), un polimero solido a funzione legante, e successivamente compressa in pastiglie con pressioni di 360 bar per 60 s e di 2160 bar per 30 s.
Si sono realizzati campioni a diversa composizione:

- Bulk di LSM puro (LSM0)
- Bulk di LSM + 1% di zucchero a velo (LSM1)
- Bulk di LSM + 2% di zucchero a velo (LSM2)
- Bulk di LSM + 3% di zucchero a velo (LSM3)
- Bulk di LSM + 5% di zucchero a velo (LSM5)

I bulk contenenti lo zucchero a velo a diverse concentrazioni sono stati prodotti miscelando la polvere di LSM con quantità opportune di zucchero a velo commerciale (precedentemente macinato per un'ora) e PEG al 3%.L'aggiunta di quantità note di zucchero a velo è stata fatta allo scopo di indurre porosità.Tutte le pastiglie prodotte, infatti, hanno in seguito subìto trattamento in stufa per 2 ore a 1350°C (rampa : 5°C/ min); quelle contenenti lo zucchero a velo durante questo trattamento termico hanno rilasciato in aria CO_2, provocando la formazione di pori all'interno dei bulk e conseguentemente modificando la microstruttura dei medesimi.
Le pastiglie presentano un diametro medio di 12 mm e uno spessore medio di 2 mm. Sui bulk di LSM si è la determinata la densità relativa, tramite bilancia di Archimede; a tal fine si è considerata una densità teorica del LSM di 6.55 g/cm^3. Dalle prove effettuate risulta che:

LSM puro (LSM0)	**LSM 1% zucchero (LSM1)**	**LSM 2% zucchero (LSM2)**	**LSM 3% zucchero (LSM3)**	**LSM 5% zucchero (LSM5)**
89%	**84%**	**-**	**78%**	**73%**

Tabella IV.2: densità relative dei bulk misurate con bilancia di Archimede

Dai dati sperimentali ottenuti si evince come, all'aumentare della quantità di zucchero a velo immessa nei campioni e dopo opportuno trattamento termico, le densità relative si abbassino. Il valore relativamente basso della densità relativa del campione di LSM0 può essere ascritto alla granulometria delle polveri di partenza e alla presenza del PEG.

IV.IX.II Film di LSM

Le polveri di LSM sono state anche utilizzate per la preparazione di inchiostri da usarsi come paste serigrafiche per il processo di screen printing. Il catodo della cella a

combustibile è infatti costituito da un film sottile serigrafato su un lato della pastiglia di elettrolita LSGM.
Gli inchiostri sono stati realizzati miscelando la polvere di LSM con il 18% di un legante organico a base di alcool polivinilico (Heraprint 100-Heraeus Gmbh). Si sono preparati inchiostri di tre tipi:

- inchiostro di LSM puro (LSM0)
- inchiostro di LSM + 3% zucchero a velo (LSM3)
- inchiostro di LSM + 5% zucchero a velo (LSM5)

Le deposizioni degli inchiostri sui substrati di elettrolita LSGM sono state realizzate con tre stampe serigrafiche consecutive, a seguito delle quali si è provveduto dapprima ad un breve essiccamento in forno a 150°C (circa 15 min) e successivamente al trattamento termico di sinterizzazione in stufa a 1300°C per un ora (rampa: 2°C/ min).
Al fine di trovare una tecnica di deposizione più veloce ed economica, sono stati fatti alcuni tentativi di serigrafia a mano. Questi non hanno fornito buoni risultati, a causa delle difficoltà oggettive di mantenimento di una pressione di deposizione costante e di allineamento dei campioni sotto la mesh.
Le analisi SEM in cui si sono confrontate le immagini di un film di LSM0 depositato con la route serigrafica classica (a macchina) rispetto a quelle di un film depositato "a mano" mostrano come quest'ultimo presenti macrocavità e superficie disuniforme.

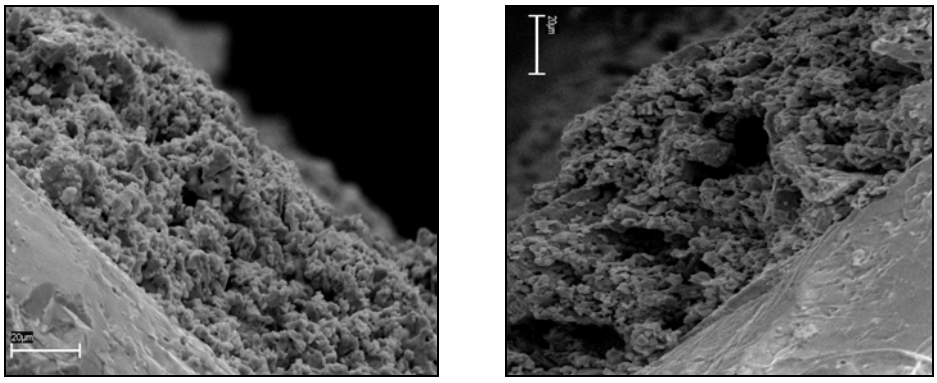


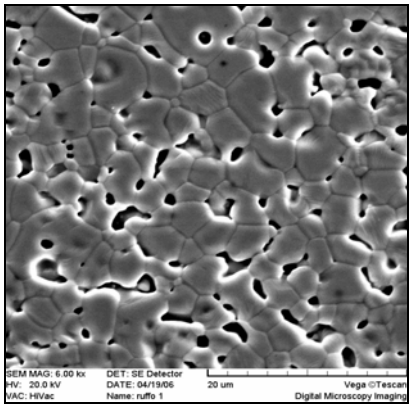
Figura IV.9: confronto tra film serigrafato a macchi a (sinistra) con film serigrafato a mano (destra)
[marker = 20µm]

IV.X Indagini microstrutturali

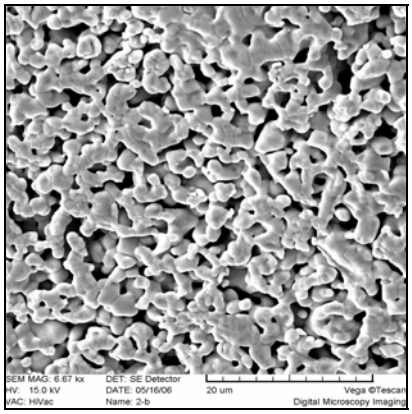
IV.X.I Indagine microstrutturale del bulk

I diversi bulk di LSM sono stati tagliati lungo il loro diametr tramite sega diamantata, quindi inglobati in una resina e successivamente lappati l ngo la linea di frattura. Il processo di lappatura è stato effettuato utilizzando inizialme nte una carta 1200 (passo

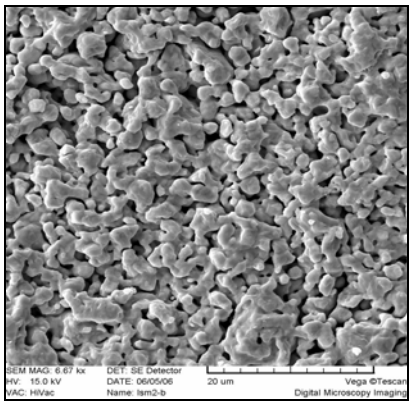
15 µm) bagnata con glicole etilenico, quindi un disco di ghisa ricoperto da una miscela di glicole etilenico e allumina (passo 3 µm), ed infine un disco coperto da uno strato sottilissimo di soluzione diamantata (Monocrystalline Diamond Suspension 1µm Buehler Metadi). A seguito del processo di lappatura si è proceduto a un etching termico dei campioni per 1 h a 1200°C (rampa: 5°C/min).
I campioni lappati sono stati inseriti su opportuni supporti e metallizzati con uno strato nanometrico di oro, al fine di analizzarli al microscopio elettronico a scansione (SEM), modello TESCAN VEGA TS5136XM, a diversi ingrandimenti.
Si riportano di seguito le immagini SEM dei diversi campioni.



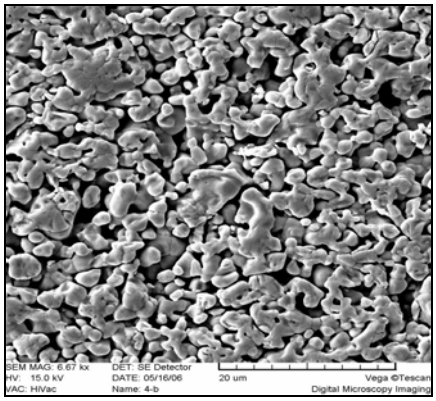
Bulk di LSM0



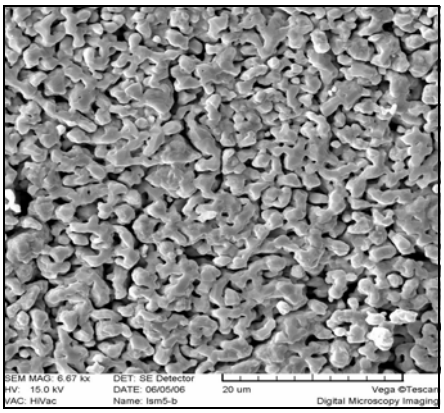
Bulk di LSM1



Bulk di LSM2



Bulk di LSM3



Bulk di LSM5

Figura IV.10: immagini SEM su frattura dei diversi bulk di LSM

Dalle immagini è possibile osservare come, all'aumentare della quantità di zucchero a velo immessa nei campioni, si tenda alla diminuzione delle dimensioni medie dei grani ed a un conseguente aumento dei micropori della struttura .

IV.X.II Indagine microstrutturale del film

Le pastiglie di elettrolita LSGM, serigrafate su una faccia con i diversi inchiostri di LSM (LSM0,LSM3,LSM5), sono state metallizzate con oro al fine analizzarle al SEM, senza che in precedenza fosse effettuato alcun trattamento preventivo di lappatura.
Si riportano le immagini SEM dei diversi campioni ad ingrandimenti differenti:

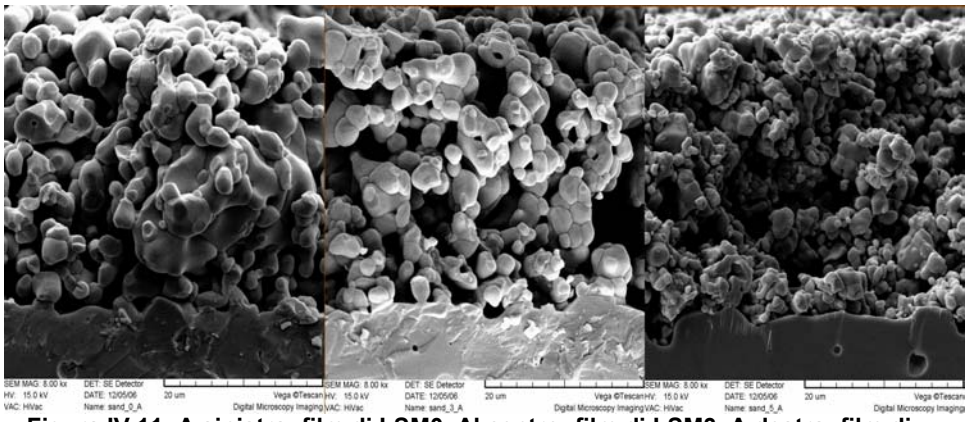
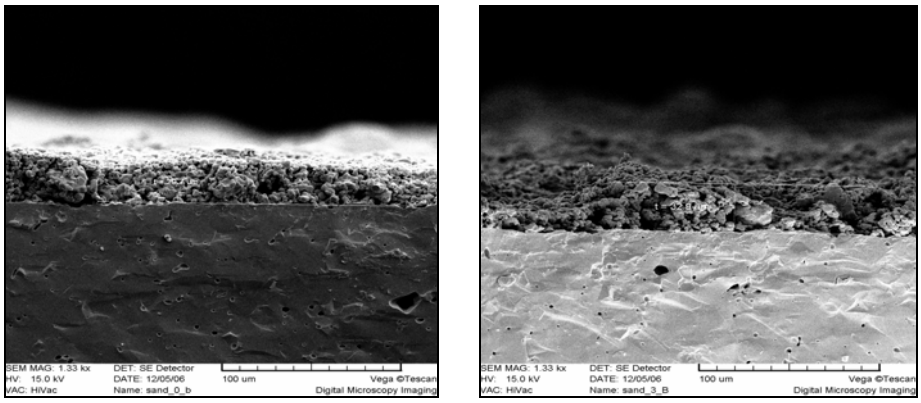
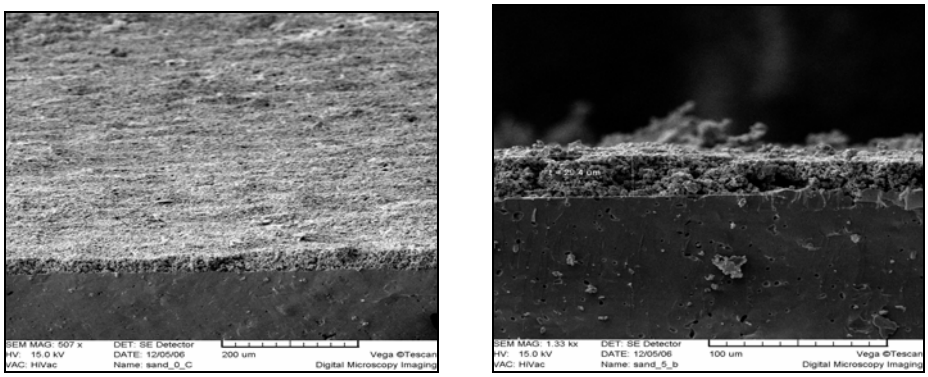


Figura IV.11: A sinistra: film di LSM0. Al centro: film di LSM3. A destra: film di LSM5



Film di LSM0 (a sinistra, spessore : 29,7 µm) e di LSM3 (a destra, spessore : 32,9 µm) su elettrolita di LSGM



A destra: film di LSM5 su elettrolita di LSGM (spessore : 29,4 µm)
A sinistra: film di LSM0 su elettrolita di LSGM: visione della superficie

Figure IV.12: immagini dettagliate (in sezione) dei singoli film di LSM a diversa porosità, su pastiglia di LSGM

Dalle immagini sopra riportate si osserva come lo spessore medio dei film serigrafati sia dell'ordine di 30 µm per tutte le diverse tipologie di inchiostro.
Il diametro medio dei grani nel film di LSM0 è di circa 3,1 µm, in LSM3 è di 2,5 µm e in LSM5 è di 1,6 µm. L'abbassamento delle dimensioni medie dei grani coincide con un incremento delle microporosità del film.
L'adesione tra i film catodici e l'elettrolita appare buona.

IV.XI Determinazione della porosità dei film sottili

Il problema della porosità dei film sottili di LSM alle diverse concentrazioni di formatore di pori è stato affrontato da diversi punti di vista.

L'image analysis è risultata impraticabile, sia per i film che per i bulk, a causa del fatto che i grani non si presentano su un unico piano ma appaiono sfalsati su prospettive diverse. Inoltre è molto complesso discernere i pori più interni e riuscire a distinguerli dalle ombre prodotte dai grani antistanti. Le dimensioni e la forma dei grani non sono regolari e si presentano ampie zone sinterizzate adiacenti o sovrapposte a piccoli grani sferici.

Si è tentato di separare il film sottile di LSM dal supporto, al fine di effettuare una successiva analisi tramite porosimetria ad azoto su di esso. I primi tentativi, condotti depositando per spennellatura inchiostri di LSM a diverse composizioni, sono stati condotti su pastiglie di zucchero, PEG, carta e polistirolo. Tali manufatti tuttavia, dopo trattamento di sinterizzazione in stufa a 1300°C per un'ora (rampa di 2°C/min), sebbene avessero perduto il supporto grazie ai fenomeni di combustione occorsi, subivano anche la distruzione del sottile film stesso.
Si è tentata quindi la via di utilizzare un supporto che resistesse alle elevate temperature di sinterizzazione, ma al contempo fosse solubile in acqua, in modo da rilasciare il film di LSM integro per solubilizzazione. Il fosfato di potassio tribasico (K_3PO_4 **≥** 98**%** (Sigma)), si è rivelato il sale rispondente alle esigenze richieste dalla procedura. In tutti i diversi tentativi effettuati, in cui si è perfezionata la metodica di serigrafia cercando di controllare soprattutto la difficoltà di gestione dell'igroscopicità del sale, si è assistito alla dissoluzione del supporto stesso e anche del film catodico, a contatto con acqua fredda. Dopo il trattamento termico di sinterizzazione che seguiva ogni deposizione serigrafica, inoltre, il bistrato K_3PO_4 + LSM assumeva un colore molto diverso da quello iniziale, denunciando una possibile interazione tra i due diversi materiali che lo componevano.

Altre prove sono state condotte determinando la massa del film nei vari campioni (LSM0,LSM3,LSM5) per differenza tra la massa della pastiglia di LSGM serigrafata con LSM e la pastiglia di LSGM puro. Il volume del film è stato determinato per via geometrica. In tal modo si sono stabilite le densità dei film:

LSM0	LSM3	LSM5
56%	45%	48%

Tabella IV.3: densità relative dei film di LSM

I dati di densità relativa dei film risultano inferiori di circa il 33% rispetto a quelli dei bulk di LSM. Il forte errore sperimentale dovuto alla procedura di misurazione dei campioni ha tuttavia reso impossibile correlare le densità trovate con la porosità dei film, tramite la relazione di Kuznecov già descritta nella parte introduttiva di questo capitolo [11] .

Il Dipartimento di Fisica e Ingegneria dei Materiali e del Territorio (FIMET) dell'Università Politecnica delle Marche ha condotto su campioni di LSGM serigrafati con LSM0, LSM3 e LSM5, analisi di porosimetria a mercurio. Lo strumento poteva raggiungere una pressione massima del mercurio di 2000 bar. A causa di questa limitazione nella penetrazione del mercurio all'interno dei film, le analisi non hanno fornito risultati soddisfacenti. L'unico dato di un certo interesse risulta essere quello relativo al raggio medio dei pori, per i campioni contenenti il 3 e il 5% di zucchero (i campioni di LSGM serigrafati con LSM0 non hanno fornito dati certi), come riportato in tabella:

campione	**Film LSM3**	**Film LSM5**
Raggio medio pori (µm)	**1,98**	**1,84**

Tabella IV.4: raggio medio dei pori nei film di LSM

Nonostante le difficoltà tecniche riscontrate, i dati relativi ai raggi medi dei pori riportati in tabella sono in linea con quelli relativi ai raggi medi dei grani determinati da un'analisi di massima delle immagini SEM (rispettivamente di 3,1 µm, 2,5 µm e 1,6 µm per LSM0, LSM3 e LSM5).
In conclusione si può affermare a livello qualitativo che maggiori sono le diverse quantità di zucchero a velo utilizzate, maggiore sarà il volume vuoto ottenuto sui campioni di LSM e minore la dimensione sia dei grani che dei pori.

IV.XII Indagine sulle proprietà elettriche

IV.XII.I Proprietà elettriche del bulk di LSM

I bulk di LSM0, LSM3 e LSM5 sono stati sottoposti ad analisi delle proprietà elettriche .
Ogni pastiglia è stata spennellata sulle due facce con una pasta di platino (Platinum ink 6082-Engelhard), quindi trattata in stufa a 850°C per circa 90 minuti. Con tale procedura il platino viene adsorbito sui grani di LSM e poi sinterizzato e si evitano le resistenze all'interfaccia che si presenterebbero inevitabilmente qualora si poggiassero direttamente due dischi collettori di corrente di platino, in pressione sulle facce delle pastiglie. Gli spettri di impedenza sono stati realizzati a potenziale di circuito aperto nell'intervallo di frequenze 1.0-1.0x10^6 Hz, usando un analizzatore di risposta in frequenza Solartron 1255, collegato a un PC. Quali collettori di corrente si sono usati dischi di platino. Gli spettri sperimentali sono stati interpretati usando il software ZSImpWin, a valori di elementi elettrici discreti.
Le misure elettriche sono state condotte in aria in un intervallo di temperatura compreso tra 150°C e 850°C, ad intervalli di 50°C; per ogni temperatura sono state effettuate almeno cinque determinazioni sperimentali di impedenza, di cui poi si è considerato il valor medio.
Si riportano le curve tratte dall'equazione di Arrhenius per i bulk di LSM0, LSM3 e LSM5 .

Non sono state effettuate le prove di impedenza sui campioni di bulk di LSM contenenti l'1% e il 2% di zucchero a velo.

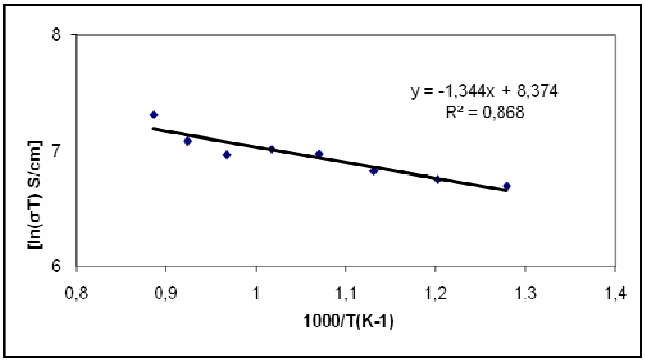


Figura IV.13: diagramma di Arrhenius di bulk LSM0

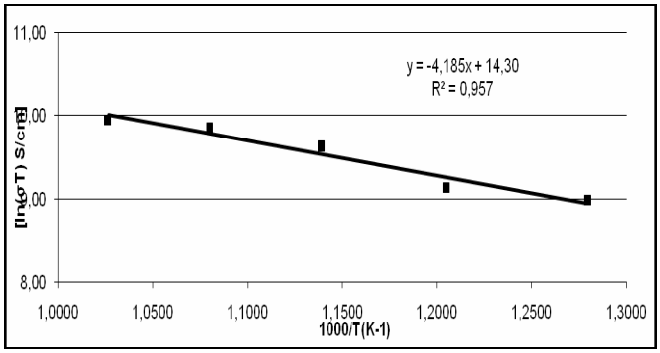


Figura IV.14: diagramma di Arrhenius di bulk LSM3

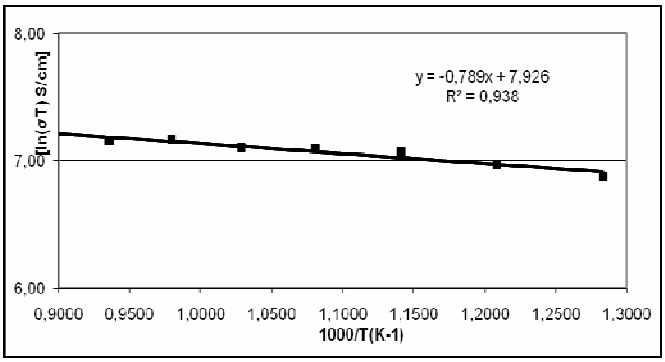


Figura IV.15: diagramma di Arrhenius di bulk LSM5

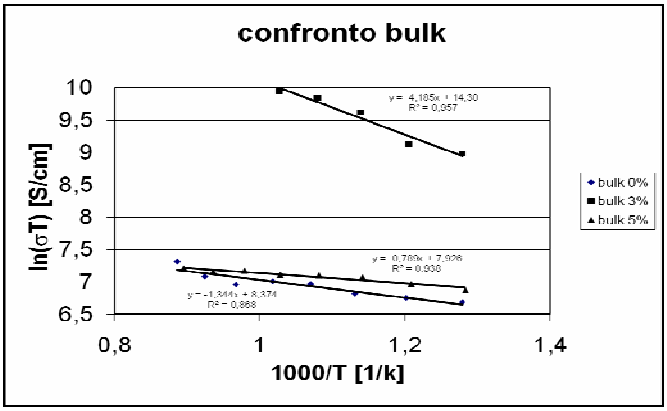


Figura IV.16: confronto totale tra le curve di Arrhenius dei tre diversi bulk di LSM

Le energie di attivazione E_A relative ai diagrammi precedenti sono riportate in tabella:

LSM0	LSM3	LSM5
0,116eV	0,361 eV	0,068 eV

Tabella IV.5: energie di attivazione nei diversi bulk di LSM

Dai diagrammi precedenti e dai valori di energia di attivazione riportati si nota come in tutti i tre campioni la conducibilità aumenti con l'aumentare della temperatura. Questo comportamento è atteso dal modello di conduzione termicamente attivata di tipo "hopping" ed è conforme ai dati presenti in letteratura.
Il bulk LSM5 presenta energia di attivazione inferiore rispetto agli altri campioni e dovrebbe quindi fornire le migliori prestazioni elettrochimiche in aria.
I dati relativi al bulk LSM3 si discostano dagli altri, sia per la presenza di una energia di attivazione più elevata che per una conducibilità superiore di circa due ordini di grandezza rispetto a LSM0 e LSM5.
E' da sottolineare come l'energia di attivazione sia affetta da considerevoli errori sperimentali dovuti ai limiti dello strumento di misura ed evidenziati anche dai dati di regressione lineare.

IV.XII.II Bulk LSM0 con e senza pasta di platino

E' stata condotta una prova sperimentale per determinare se vi fosse un'influenza da parte della pasta di platino applicata ai bulk sulle proprietà elettriche del medesimo.

Un campione di bulk LSM0 è stato analizzato all'impedenza, secondo la metodica riportata in precedenza, senza che su di esso venisse applicata la pasta di platino, ma poggiando semplicemente due collettori di corrente di platino.
Le misurazioni di impedenza, condotte nelle medesime condizioni di intervallo di temperatura e di frequenza delle precedenti, hanno portato ai seguenti diagrammi di Arrhenius:

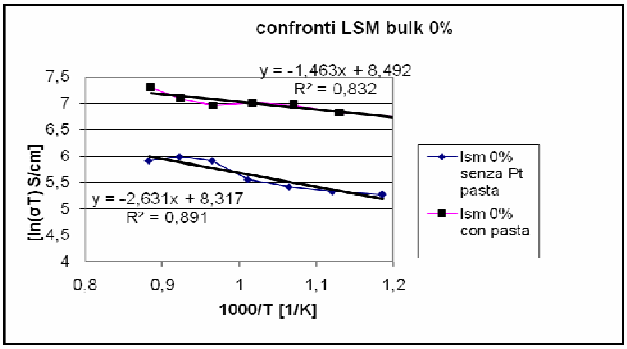


Figura IV.17: confronto tra le curve di Arrhenius di bulk di LSM0 con e senza pasta di platino

Dai diagrammi di Arrhenius si evince come la presenza della pasta di platino sui bulk di LSM ne incrementi la conducibilità di più di due ordini di grandezza, mantenendone l'andamento crescente all'aumentare della temperatura. L'energia di attivazione differisce di soli 0,10 eV tra i campioni di LSM con e senza pasta di platino. La ragione di questo comportamento potrebbe essere ascritta al fatto che la deposizione di uno strato di platino in pasta (che satura le irregolarità superficiali) sulla superficie del bulk di LSM, aumenti la superficie di contatto tra questo e i collettori di corrente, permettendo una migliore determinazione della misura della costante geometrica.
Dal punto di vista industriale, tuttavia, la procedura di deposizione della pasta di platino sul materiale catodico appare impraticabile per ragioni di tipo economico.

IV.XII.III Proprietà elettriche dei film di LSM

Sono state studiate le proprietà elettriche di pastiglie di LSGM serigrafate su entrambe le facce con film di LSM0, LSM3 e LSM5.
La caratterizzazione elettrica è stata condotta tramite misure di impedenza, effettuate a diverse pressioni parziali di ossigeno (0.01, 0.20 e 1.00 atm) nel campo di temperature compreso tra 600 e 800°C. Gli spettri sono stati realizzati a potenziale a circuito aperto nell'intervallo di frequenze $1.0x10^{-2}$-$1.0x10^{7}$ Hz, usando un analizzatore di risposta in frequenza Solartron 1255, collegato a un PC. Si sono usati dischi di platino, quali collettori di corrente. Gli spettri sperimentali sono stati interpretati usando il software ZSImpWin, a valori di elementi elettrici discreti.
I diagrammi di Nyquist di tutti i campioni presentano una curva che intercetta l'asse Zreale a basse e alte frequenze, per ogni temperatura e pressione parziale di ossigeno.

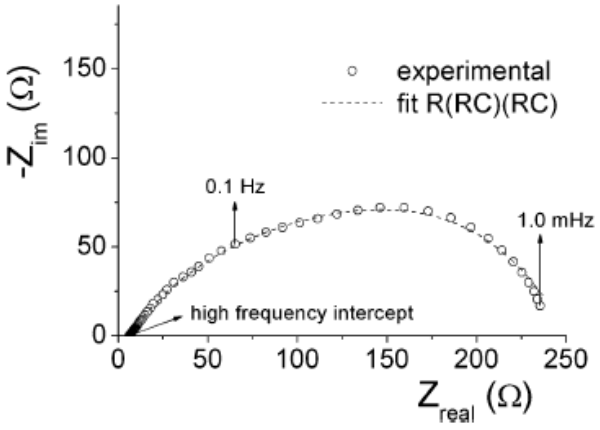


Figura IV.18: diagrammi di Nyquist di LSM5 a 781°C in aria; dati sperimentali e interpolazione

L'intercetta ad alta frequenza è la somma della resistenza ionica totale di LSGM, della resistenza elettronica di LSM e del contributo dovuto alla connessione esterna della cella. In presenza di bassi valori di resistenza, gli effetti strumentali nascondono la presenza del bulk, così come i semicerchi del bordograno dell'elettrolita. Per questo motivo la conducibilità ionica totale di LSGM (bulk e bordograno) può essere ottenuta trascurando il contributo elettrico degli strati di LSM (aventi minimo spessore e bassa resistenza elettronica) e sottraendo la resistenza della cella dal valore dell'intercetta. Sia la conducibilità specifica che l'energia di attivazione di LSGM calcolate sono entrambe simili per tutti i campioni e in ottimo accordo con i valori ottenuti per un campione di LSGM puro; questo conferma l'assenza di formazione di fasi isolanti all'interfaccia catodo/elettrolita (tabella IV.6).

Campione	E_a (eV)	□ (S cm^{-1})	R^2
LSGM	0.64_2	$4.3_1 x10^{-2}$	0.9993
LSM0	0.61_3	$6.1_3 x10^{-2}$	0.9968
LSM3	0.60_3	$4.8_3 x10^{-2}$	0.9970
LSM5	0.59_2	$4.2_3 x10^{-2}$	0.9978

Tabella IV.6: conducibilità specifica (700°C) ed energia di attivazione della conduzione ionica di LSGM in diversi campioni: misure condotte in aria. Sono anche riportati i parametri di regressione lineare di Arrhenius.

La differenza tra le due intercette (fig IV.18) è proporzionale alla resistività di polarizzazione totale dell'elettrodo (ρ_p), che è legata al processo di riduzione complessivo dell'ossigeno:

$$\frac{1}{2} O_{2\,(gas)} + V_O^{\bullet\bullet}{}_{(LSGM)} + 2\,e^- \rightarrow O_{O\,(LSGM)}$$

I valori di ρ_p sono molto simili per tutti i campioni (vedi fig IV.19) e le energie di attivazione calcolate (Ea,p) diminuiscono con la quantità di zucchero (tabella IV.7), ad ogni pressione parziale di ossigeno; in tal modo LSM5 dovrebbe presentare le migliori prestazioni elettrochimiche.

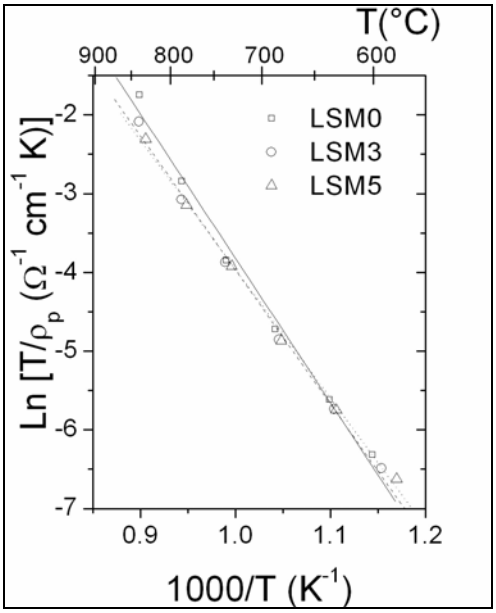


Figura IV.19: diagrammi di Arrhenius del processo complessivo di riduzione dell'ossigeno, in aria.

Campione	$E_{a,p}$ (eV)	ρ_p (Ω cm)	R^2_p	$E_{a,1}$ (eV)	ρ_1 (Ω cm)	R^2_1	$E_{a,2}$ (eV)	ρ_2 (Ωcm)	R^2_2
LSM0	1.58_8	$3.7_4 x10^4$	0.9952	1.26_8	$2.0_6 x10^4$	0.9935	2.15_{20}	$1.4_9 x10^4$	0.9853
LSM3	1.47_5	$4.1_2 x10^4$	0.9980	1.17_6	$2.3_4 x10^4$	0.9949	2.00_{15}	$1.5_8 x10^4$	0.9898
LSM5	1.41_4	$4.0_2 x10^4$	0.9984	1.14_2	$2.5_1 x10^4$	0.9995	2.20_{30}	$1_1 x10^4$	0.9675

Tabella IV.7: resistività (700°C) ed energia di attivazione della riduzione complessiva dell'ossigeno in diversi campioni: misure condotte in aria. Sono anche riportati i parametri di regressione lineare di Arrhenius

Un'analisi più dettagliata sugli spettri di impedenza potrebbe chiarire meglio il meccanismo del processo di riduzione totale dell'ossigeno.[3] Le curve dei diagrammi di Nyquist sono state deconvolute in due semicerchi e associate a una rete elettrica costituita da due circuiti RC paralleli (R = resistenza, C = capacità) in serie; ogni semicerchio caratterizza un processo definito.
Come riportato [17,18], il semicerchio a frequenza maggiore è stato associato al trasferimento di carica e quello inferiore è stato associato al processo di trasferimento di massa [17] o al processo di dissociazione dell'ossigeno [18].

pO_2	$E_{a,p}$ (eV)	ρ_p (Ω cm)	R^2_p	$E_{a,1}$ (eV)	ρ_1 (Ω cm)	R^2_1	$E_{a,2}$ (eV)	ρ_2 (Ω cm)	R^2_2
1.00	**1.44_6**	**3.2_3x10^4**	**0.9972**	**1.12_4**	**1.8_2x10^4**	**0.9982**	**2.25_{30}**	**1_1x10^4**	**0.9645**
0.21	**1.41_4**	**4.0_2x10^4**	**0.9984**	**1.14_2**	**2.5_1x10^4**	**0.9995**	**2.20_{30}**	**1_1x10^4**	**0.9675**
0.01	**1.52_7**	**4.8_4x10^4**	**0.9966**	**1.31_3**	**3.1_2x10^4**	**0.9992**	**2.30_{35}**	**1_1x10^4**	**0.9592**

Tabella IV.8: **resistività (700°C) ed energia di attivazione processo di trasferimento di carica a diverse pressioni parziali dell'ossigeno: misure condotte su LSM5. Sono anche riportati i parametri di regressione lineare di Arrhenius.**

I valori di resistività e di energia di attivazione sono stati calcolati (vedi tabelle IV.7 e IV.8) per il semicerchio alle frequenze superiori (ρ_1 e $E_{a,1}$) e inferiori (ρ_2 e $E_{a,2}$) .
Come si può osservare (fig IV.20), l'aumento della pressione parziale dell'ossigeno, della temperatura e della porosità promuovono il processo di trasferimento di carica;

---

[3] *La comprensione dell'origine delle polarizzazioni nei materiali ceramici è importante non solo per ottimizzare la conducibilità elettrica, ma anche per raggiungere una conoscenza migliore della microstruttura, che può a sua volta influenzare altre proprietà del materiale, quale ad esempio la forza meccanica.*
In letteratura [15] il problema dell'interpretazione degli spettri di impedenza dei conduttori ionici e delle interfacce è ancora aperto. In genere, si utilizza l'idea di risoluzione di Bauerle [1969], il quale presentò un circuito equivalente contenente elementi RC corrispondenti ai grani interni (g_i), ai bordo grano (g_b) e all'elettrodo (e) connessi in serie. Secondo Jørgensen e Mogesen [16] è possibile identificare almeno cinque archi, in uno spettro di impedenza, corrispondenti a cinque processi che possono svolgersi durante le prestazioni dell'elettrodo. I cinque processi possono non comparire simultaneamente, a causa della diversa dipendenza dalla composizione o dal processo di fabbricazione, oppure, se due processi hanno costanti di tempo simili, i loro archi corrispondenti potrebbero sovrapporsi nello spettro di impedenza.
In generale, agli archi di impedenza delle frequenze maggiori possono essere attribuiti a rilassamenti di conducibilità legati alla microstruttura dell'elettrodo; in questi casi si nota una certa indipendenza dalle pressioni parziali dell'ossigeno. A frequenze minori rispetto alle precedenti, l'arco di impedenza può essere correlato a fenomeni di assorbimento e dissociazione delle molecole di ossigeno sulla superficie del materiale catodico; in questo caso si ha dipendenza dalla pressione parziale dell'ossigeno. A frequenze ancora inferiori si hanno fenomeni riconducibili all'impedenza di diffusione della fase gas e a un "loop induttivo", ascrivibile alla presenza di intermedi di ossigeno adsorbito o alla segregazione di specie chimiche al TPB.

infatti, sia la resistività che l'energia di attivazione diminuiscono, all'incrementare dei parametri suddetti.
Molto più complessa è l'interpretazione del processo di trasferimento di massa, poiché il processo di deconvoluzione del semicerchio a frequenza inferiore è affetto da poca accuratezza; così ρ_2 e $E_{a,2}$ sono valori poco affidabili e la loro interpretazione può portare a fraintendimenti.
Dal momento che i valori di ρ_2 sono generalmente inferiori rispetto a quelli di ρ_1 corrispondenti, il processo di trasferimento di carica dovrebbe essere il responsabile principale del comportamento elettrochimico dell'intero materiale catodico.

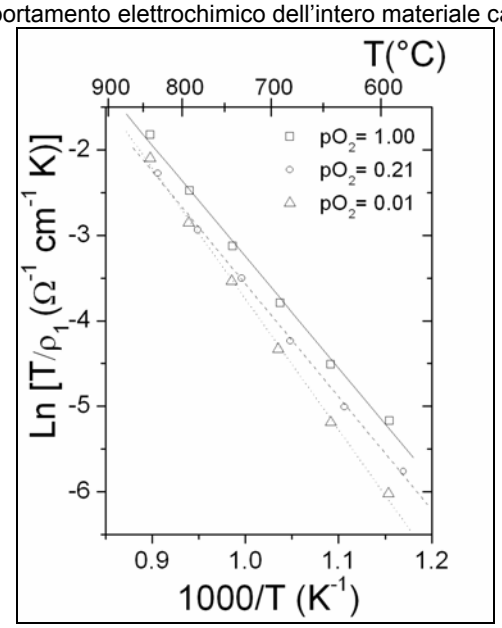


Figura IV.20: diagrammi di Arrhenius del processo di trasferimento di carica per LSM5, a diverse pressioni parziali di ossigeno

IV.XII.IV Film di LSM3 con e senza pasta di platino

Per analogia con quanto studiato nel caso dei bulk di LSM, sono state condotte alcune prove sperimentali relative alla differenza di comportamento elettrico in campioni del tipo LSM3/LSGM/LSM3 trattati con pasta di platino rispetto a campioni dello stesso tipo analizzati semplicemente con collettori di platino poggiati sulla superficie dei film di LSM3.

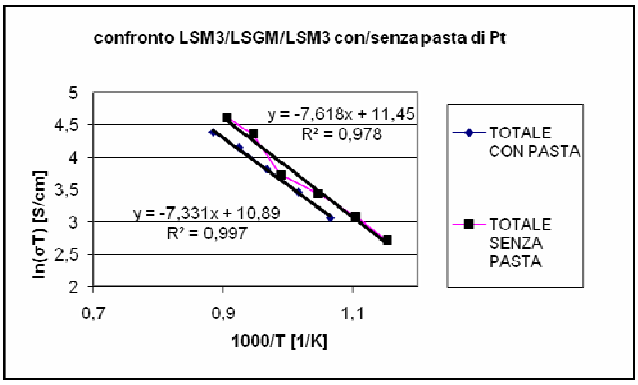


Figura IV.21: confronto tra le curve di Arrhenius di sistemi di LSM3/LSGM/LSM3 con e senza pasta di platino

A differenza di quanto riscontrato nei bulk di LSM0, in cui si osservava un netto aumento della conducibilità nel caso in cui si fosse deposto uno strato di pasta di platino tra i collettori e la superficie del campione, in questo caso il comportamento elettrico è opposto: la conduzione viene favorita in assenza di pasta di platino.
Le ragioni di questo comportamento andrebbero ricercate nel fatto che la pasta di platino si trova ora in contatto con un film sottile (circa 30μm) e molto poroso di LSM; questo potrebbe portare a fenomeni di percolazione della pasta medesima nella zona di elettrolita LSGM sottostante, creando una nuova interfaccia tra catodo ed elettrolita che potrebbe alterare le proprietà elettriche del sistema.

Bibliografia

[1] J.Mizusaki, N. Mori et al, *Solid State Ionics*,**129** (2000)163-177

[2] F.W.Poulsen, *Solid State Ionics* 129 (2000) 145-162

[3] M-Mori, Y. Hiei , *Solid Oxide Fuel Cell VI,* eds. S.C Singhal e M. Dokiya, The Electrochemical Society Proceedings, Pennington, NJ, PV 99-19 (1999) pp 347-354

[4] S. Wang, X. Lu, M. Liu *Journal of Solid State Electrochem* **6** (2002) 384-390

[5] Ghosh, A.K. Sahu , A.K. Gulnar , A.K. Suri, *Scripta Materialia*, 52 (2005)1305-1309

[6] A.S Lavrikov,V.V.Sevast'yanov, S.V.Nikitin, A.K. Ivanov-Shits, *Inorganic Materials*, Vol40 (2004)522-526

[7] V.A.C. Haanappel,J Mertens, D Rutenbeck, *Journal of Power Sources* 141 (2005) 216-226

[8] M.J. Jorgensen , S. Primdahl, C. Bagger, M. Mogensen *Solid State Ionics* 139 (2001) pp 1-11

[9] J. Yi, G. Man Choi, *Solid State Ionics* **175** (2004) 145-149

[10] R.N. Basu, S.K.Pratihar, M. Saha, H.S. Maiti, *Materials Letters* 32 (1997) pp 217-222

[11] M.Kuznecov,P.Otschik N.Trofimenko,K.Eichler,*Russian Journal of Electrochemistry*, vol 40 n11 (2004) 1162-1169

[12] T.Ishihara, M. Honda,T.Shibayama, H.Minami, H.Nishiguchi, Y.Tacita, *J.Electrochem. Soc.*,145(1998) 3177

[13] M. Morgesen, in *High Temperatures Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors*, F.W. Poulsen, J.J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Soku and M.J.L. Østegård, Editors (1993) 117

[14] N. Bonanos, B.C.H. Steele, E.P. Butler, in *Impedance Spectroscopy, Second Edition,* E. Barsoukov, J.R. Macdonald, John Wiley & Sons, Inc. (2005) 205

[15] *Impedance Spectroscopy*, Second Edition, ed Barsoukov, Macdonald,2005

[16] M.J. Jørgensen,M. Mogesen *Journal of the Electrochemical Society*,148 (5)A433-A442(2001)

[17] M. Odgaard, E. Skuo, *Solid State Ionics*, 86-88 (1996) 1217

[18] G.E. Youngblood, A.S Ruupak L.R. Pederson, J.L.Bates, in *Solid Oxide Fuel Cell*, S.C. Singhal, H. Iwahara Ed. PV p3-4 (1993) 585

CAPITOLO V

STUDIO DEL BUFFER LAYER

La maggior parte dei dati presenti in letteratura non accenna ad un' interazione considerevole tra il materiale catodico LSM e l'elettrolita LSGM [1]. E' stato dimostrato [2] come non si notino cambiamenti negli spettri di diffrazione ai raggi X di polveri fini, sinterizzate e miscelate uniformemente di LSM e LSGM anche dopo 10 ore di sinterizzazione a 1470°C, sebbene si osservi una mutua diffusione di cationi tra i due materiali. Non sono nemmeno state osservate fasi secondarie in compositi di LSM-LSGM sinterizzati a 1200°C per 2 ore [3]. Quando questi compositi sono stati trattati a 650°C e 1000°C per 1000 ore, le loro componenti hanno interagito molto debolmente; la concentrazione del manganese nei grani di LSGM era di circa 2 % in moli, mentre i grani di LSM erano arricchiti di un 1 % in moli di magnesio [4]. Viene inoltre riportato [5] come non si formino nuovi composti tra LSM e LSGM fino a 1200°C, ma si noti una parvenza di soluzione solida. Altri autori [6] ipotizzano la possibilità di formazione di una soluzione solida tra LSM e LSGM a 1300°C, sottolineando tuttavia come non si possa trarre una conclusione non ambigua circa la mutua diffusione di cationi tra i due materiali ceramici, dal momento che il volume della cella unitaria cristallografica cambia in modo poco significativo.
D'altra parte, altri autori [7,8] hanno dimostrato che esiste una regione a fase singola di soluzioni solide nel sistema multi-componente La_2O_3-SrO-Ga_2O_3-MgO-Mn_2O_3 e che il manganese può essere facilmente inserito nella struttura del gallato di lantanio. Si sono anche sintetizzate soluzioni solide a singola fase di formula $La_{0.9}Sr_{0.1}(Ga_{0.9}Mn_{0.1})_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.883-x+\delta}$ e $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-\delta}$.
E' tuttavia accertato [2,9], comunque, come la combinazione di elettrodi di LSM insieme con elettroliti a base di gallato di lantanio porti a una bassa attività elettrochimica. Le ragioni di questo comportamento non sono ancora state chiarite e potrebbero essere ascritte all'eventuale formazione di una fase secondaria che blocchi la reazione dell'ossigeno oppure alla bassa velocità delle reazioni elettrochimiche in questi sistemi.

V.I L'idea del "buffer layer "

Allo scopo di incrementare l'attività elettrochimica dei sistemi LSM-LSGM si è pensato di utilizzare un ulteriore materiale ceramico, concepito quale barriera elettronica, da frapporre tra la pastiglia di elettrolita LSGM e lo strato catodico di LSM.
Le specifiche richieste a tale materiale avrebbero dovuto essere la minima conducibilità elettronica, la possibilità di fabbricazione con uno spessore minimo, una buona conducibilità dello ione ossigeno, la massima capacità di inibizione di qualsiasi scambio ionico tra i cationi dello strato elettrolitico e di quello catodico.

La scelta di tale ceramico è caduta sulla zirconia stabilizzata con yttria $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$, (YSZ), un materiale a struttura fluorite noto da tempo e molto utilizzato nelle tecnologie dei materiali per le SOFC[1] .

V.II La struttura fluorite: zirconia pura e YSZ

La struttura fluorite è un arrangiamento di cationi cubico a facce centrate con gli anioni occupanti tutti i siti tetraedrici e ciò comporta un gran numero di vuoti interstiziali ottaedrici. Dunque questa struttura è piuttosto aperta e ci si può attendere una rapida diffusione ionica.

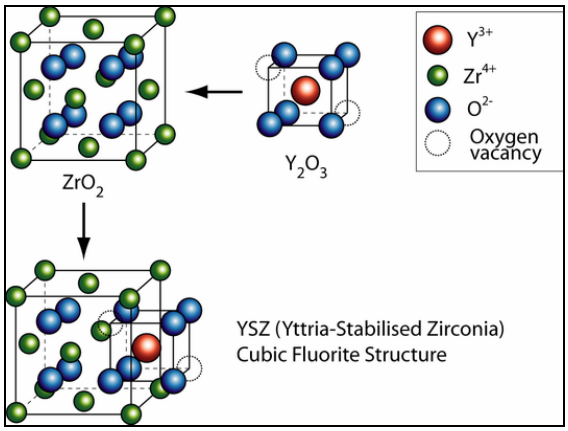


Figura V.1: struttura di zirconia, di yttria e dell' YSZ

---

[1] *Walther Hermann Nernst (Briesen, 25 giugno 1864-18 novembre 1941) osservò vari tipi di conduzione nella zirconia e trovò che la zirconia stabilizzata era un isolante a temperatura ambiente, che conduceva gli ioni in condizioni di calore rosso, dai 600 ai 1000°C, e quindi diventava un conduttore ionico ed elettronico al calor bianco, intorno ai 1500°C. Egli brevettò una lampadina elettrica incandescente fatta di un filamento di zirconia e vendette questa invenzione che aveva usato per illuminare casa sua.*
Il filamento illuminante di zirconia non ebbe successo nella competizione con le lampade a tungsteno e l'invenzione di Nernst languì fino alla fine del 1930, quando un concetto di cella a combustibile basata sull'ossido di zirconio fu dimostrato in scala di laboratorio da Baur e Preis.
Al giorno d'oggi una SOFC basata su queste tecnologie esiste già in ogni automobile: è lo strumento sensore dell'ossigeno che si trova nel collettore dell' esausto per contenere il contenuto dell'ossigeno della miscela effluente che entra nel catalizzatore degli esausti. La composizione della miscela effluente deve essere controllata per avere lo stechiometrico se il catalizzatore deve operare alle sue prestazioni migliori. YSZ è in genere usata come elettrolita perché solo questo rivela l'ossigeno, e il platino è in genere disegnato sulla sua superficie usando appositi inchiostri per creare gli elettrodi.

La zirconia pura (ZrO_2) presenta tre polimorfi. Ha una struttura monoclina a temperatura ambiente, in cui gli ioni zirconio sono coordinati con 7 ioni ossigeno, che cambia in tetragonale sopra i 1170°C e in struttura a fluorite cubica sopra i 2370°C, in cui la coordinazione degli ioni zirconio con gli ioni ossigeno è 8. L'aggiunta di un dopante come l'yttria (Y_2O_3) stabilizza le fasi fluorite e tetragonale fino alla temperatura ambiente portando ad un aumento della concentrazione delle vacanze di ioni ossigeno. Questa stabilizzazione dovuta al drogaggio con yttria sulla zirconia viene chiaramente evidenziata dai diagrammi di fase sotto riportati:

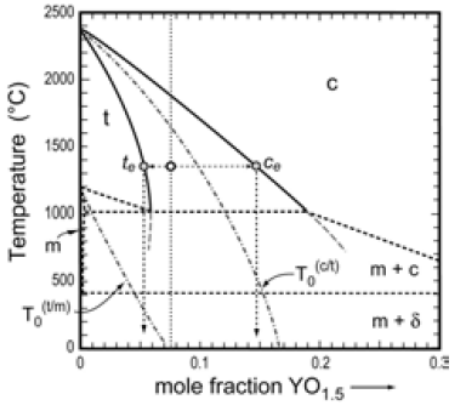


Figura V.2: diagramma di fase dei sistemi zirconia drogati
[M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura, Solid State Ionics 86/88 (1996) 131]

V.III Conducibilita'

La conduzione dello ione ossigeno è dovuta alle vacanze di ioni ossigeno e da ioni ossigeno interstiziali. I difetti intrinseci [2] sono fissati dall'equilibrio termodinamico nei composti puri, mentre i difetti estrinseci[3] sono stabilizzati dalla presenza di dopanti aliovalenti.

---

[2] *I difetti intrinseci, quali le vacanze e ioni interstiziali, sono presenti nel cristallo puro all'equilibrio termodinamico. I più semplici, tra di essi, coinvolgono atomi (o ioni) singoli o a coppie e sono anche chiamati "difetti di punto". I due tipi principali di formazione di difetti di punto sono stati definiti come:* ***difetti Schottky****, in cui un atomo o una coppia di ioni sono assenti dal reticolo, e* ***difetti Frenkel****, in cui un atomo o uno ione è spostato dalla sua posizione ideale nel reticolo verso una posizione interstiziale.*

[3] *I difetti estrinseci si hanno quando un atomo o uno ione di impurezza viene incorporato nel reticolo o per sostituzione sul normale sito reticolare, o per inserzione in una posizione interstiziale. Dove l'impurezza sia aliovalente col sottoreticolo ospite, si deve rispettare l'elettroneutralità. Per esempio, l'inclusione di* Mg^{2+} *nel reticolo cristallino del NaCl porta ad un ugual numero di vacanze cationiche di* Na^{+}*. Questi difetti dunque alterano la composizione del solido*

Per mantenere l'elettroneutralità, uno ione aliovalente solubile in un composto ionico è compensato da un incremento della concentrazione di un difetto ionico. Nel caso di ZrO_2 puro, la conducibilità elettrica è piuttosto bassa a causa della bassa concentrazione delle vacanze di ioni ossigeno e degli ioni ossigeno interstiziali.
La dissoluzione dell'yttria nella fase fluorite di ZrO_2 può essere scritta con la seguente equazione di difetto nella notazione di Kroger Vink:

$$Y_2O_3(ZrO_2) \rightarrow 2\ Y'_{Zr} + 3\ O^x_o + V_o \qquad (1)$$

Ogni molecola addizionale di yttria crea una vacanza di ossigeno (V_o). La concentrazione delle vacanze è data semplicemente dalle condizioni di elettroneutralità (per questo caso $2[Y'_{Zr}] = [V_o'']$), e questo implica che la concentrazione delle vacanze è linearmente dipendente dal livello di dopante. La conducibilità ionica, σ, può essere espressa come:

$$\sigma = e\ n\ \mu \qquad (2)$$

dove : n = numero delle vacanze di ioni ossigeno mobili
μ = loro mobilità
e = la carica.

Nel caso di conduttori a ione ossigeno come zirconia drogata, l'equazione (2) fornisce l'equazione (3) con la frazione di vacanze di ioni ossigeno mobili, $[V_o'']$, e la frazione di vacanze di ioni ossigeno non occupate, $[V_o'']^{-1}$. Per muoversi attraverso il cristallo, gli

---

Nella tabella seguente vengono riportate le notazioni convenzionali relative ai difetti :

	Schottky	**Kroger/Vink**
Molecola AB in reticolo	**AB**	**AB**
Particella A neutra occupante sito interstiziale	**A**	**Ai - Vi**
Vacanza di A neutra	**IAI**	$V_A - A_A$
Particella B neutra occupante sito A	**B IAI**	$B_A - A_A$
Particella C neutra occupante sito A	**C IAI**	$C_A - A_A$
Elettrone quasi libero	**e'**	**e'**
Difetto di elettrone	**Iel$^{\bullet}$**	**h$^{\bullet}$**

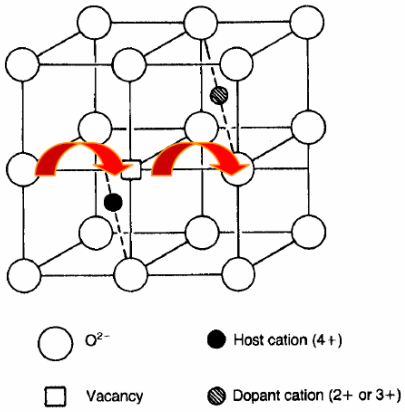
Notazioni convenzionali dei difetti

ioni devono essere in grado di muoversi dentro un sito non occupato equivalente con un valore minimo di ostacolo, quindi:

$$\sigma = A / T[V_o''][[V_o'']^{-1})\exp(-E/RT) \qquad (3)$$

dove : E = energia di attivazione per la conduzione
R = costante dei gas
T = temperatura assoluta
A = fattore preesponenziale

La conducibilità della zirconia drogata varia come funzione della concentrazione di dopante e mostra un massimo a una concentrazione specifica.
La zirconia drogata con yttria (YSZ), che è stata estensivamente usata nelle SOFC, mostra una conducibilità di 0.14 S/cm a 1000°C.



The ideal fluorite structure showing half a unit cell including a dopant cation and a charge-compensating oxygen vacancy.

Figura V.3: meccanismo di trasporto dell'ossigeno in YSZ

Arachi et al.[10] hanno riportato la dipendenza dell'entalpia di associazione rispetto al raggio ionico del dopante nel sistema ZrO_2-M_2O_3. L'energia di attivazione per la conduzione, E, nell'equazione (3) è espressa come la somma della entalpia di movimento, E_m, e l'energia di legame di associazione, E_a, dunque:

$$E = E_m + E_a \qquad (4)$$

Alle temperature più alte il complesso (V_o''- M_{Zr}') si dissocia completamente per liberare V_o'' e M'_{Zr}. La concentrazione di V_o'' è indipendente dalla temperatura ed uguale alla concentrazione totale di dopante M^{3+}. Quindi l'entalpia di migrazione può essere stimata dalla pendenza della curva di conduzione rispetto alla temperatura nell'intervallo delle temperature più alte. L'entalpia di associazione può essere calcolata dalla differenza nelle pendenze negli intervalli di temperature più bassi e più alti.
La zirconia drogata con Sc^{3+} mostra l'entalpia di migrazione ionica più bassa e la più alta entalpia di associazione, poiché Sc^{3+} ha il raggio ionico più vicino a quello di Zr^{4+}.

L'entalpia di migrazione aumenta all'aumentare del raggio ionico del dopante. L'alta entalpia di migrazione ionica con un dopante che abbia una dimensione ionica diversa rispetto a quella dell'ospite Zr^{4+} è spiegata grazie all'energia di tensione elastica indotta nelle grate cationiche dalla differenza di dimensioni. D'altra parte, l'entalpia di associazione tra le vacanze di ioni ossigeno e il catione dopante diminuisce all'aumentare del raggio del catione dopante. Butler et al.[11] hanno calcolato l'entalpia di legame di associazione per la zirconia drogata, definita in rispetto dell'energia totale dei difetti isolati che entrano nell'associato. I valori calcolati sono 27 kJ/mol per ($V_o''Y_{Zr}'$) e 16 kJ/mol per ($V_o''Gd_{Zr}'$).

V.IV Compatibilita' tra YSZ (fluorite), LSGM (perovskite) e LSM (perovskite)

L'idea di creare un buffer layer di YSZ, a struttura fluorite, da interporre tra lo strato elettrolitico di LSGM e quello catodico di LSM, entrambi a struttura perovskite, si è dovuta confrontare con una serie di problemi legati principalmente alla differenza tra questi due tipi di struttura cristallina ed alla eventuale reattività tra le relative componenti. I problemi sorgono da un lato sul fronte YSZ/LSGM, e dall'altro su quello YSZ/LSM.

V.IV.I *Reazione della perovskite LSM con la componente yttria (dopante) nell'YSZ.*

Poiché la componente yttria ha una grande stabilizzazione nel formare soluzioni solide è raro che essa reagisca con altri ossidi.

V.IV.II *Reazione della perovskite LSM con la componente zirconia nel YSZ.*

La componente di La_2O_3 nella perovskite LSM può reagire con la componente zirconia nell'YSZ a formare zirconato di lantanio, $La_2Zr_2O_7$ (un pirocloro detto anche "LZO") [12].

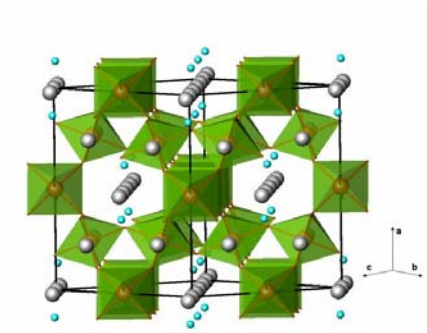


Figura V.4: struttura del pirocloro $La_2Zr_2O_7$ (LZO)

Nella reazione, lo stato di valenza degli ioni di metallo di transizione, M^{n+}, può cambiare in seguito alla formazione di altri ossidi binari di metallo di transizione:

$LaMO_3 + ZrO_2 = 0.5\ La_2Zr_2O_7 + MO + 0.25\ O_2\ (g)$

$LaMO_3 + ZrO_2 = 0.5\ La_2Zr_2O_7 + 0.5\ M_2O_3$ (5)
$LaMO_3 + ZrO_2 + 0.25\ O_2\,(g) = 0.5\ La_2Zr_2O_7 + MO_2$

dove M è il metallo di transizione e MO_n è il suo ossido binario. Durante la costruzione della cella ad alta temperatura la prima reazione diventa importante a causa del suo grande cambiamento di entropia.
In letteratura, comunque, non si trova una risposta univoca al problema della formazione del pirocloro. Alcuni autori non accennano affatto ad un rilevamento della presenza del $La_2Zr_2O_7$ in presenza di catodi di LSM ed elettroliti di YSZ [13] se non ad alte temperature di sinterizzazione o dopo lunghi tempi di invecchiamento dei campioni [14-16].

V.IV.III *Interdiffusione tra la perovskite LSM e gli ossidi a fluorite*

Sia la perovskite che gli ossidi a fluorite possono formare soluzioni solide con i comuni componenti dell'ossido, permettendo alla diffusione di aver luogo. Per esempio, gli ioni manganese possono diffondere dall'ossido a perovskite a quello a fluorite:

$Mn^{n+}{}_{(in\ perovskite)} + n/2\ O^{2-} = Mn^{m+}{}_{(in\ fluorite)} + m/2\ O^{2-} + (n-m)/2\ O_{2\ (g)}$ (6)

V.IV.IV *Interazione tra la perovskite LSGM e la fluorite YSZ*

Le fonti bibliografiche sono molto scarse riguardo a questo aspetto. La ragione può essere probabilmente ascritta al fatto che sia raro un abbinamento tra LSGM e YSZ. I due composti, infatti, vengono usati separatamente, nei diversi tipi di SOFC, e sempre come materiale elettrolitico.
Un primo accenno alla questione si trova in un articolo del 2002 di T.J.Armstrong e A.V. Vikar [3]. Gli autori, al fine di investigare possibili interazioni tra LSGM e YSZ, hanno macinato, mescolato e scaldato miscele di polveri dei due composti, in un campo di temperatura tra i 1000 e i 1200°C per 2h, osservando la formazione di una fase secondaria con struttura cristallina cubica, ascrivibile al pirocloro $La_2Zr_2O_7$. La quantità relativa di questo composto tende ad aumentare all'innalzarsi della temperatura. Analisi ulteriori, condotte tramite EDS, mostrano un passaggio del Ga nella fase del pirocloro, ma non nell'YSZ. Questo dimostra come il LSGM reagisca con il YSZ per formare un $La_2Zr_2O_7$ cubico drogato con Ga. Non è chiaro se il Ga sostituisca il sito del La o dello Zr della fase pirocloro. Lo ione Ga^{3+}, esacoordinato, ha dimensioni più simili allo ione Zr^{4+} rispetto allo ione La^{3+}, più grande. Quindi ci si aspetta che lo ione Ga^{3+} sostituisca lo Zr^{4+}, creando un pirocloro deficiente in ossigeno di formula $La_2Zr_{2-x}Ga_xO_{7-\delta}$.
Esperimenti successivi, condotti su un sistema costituito da una pastiglia di YSZ su cui si è serigrafato uno strato di LSGM, hanno rivelato all'analisi EDS, su campioni prodotti a 1200°C, un sottile strato di reazione di circa 4 µm di spessore tra LSGM e YSZ, che indica come la reazione sia limitata all'interfaccia. In campioni prodotti a temperature inferiori si osserva una progressiva diminuzione dello spessore di questo stato di reazione. Gli autori affermano che lo strato resistivo del pirocloro incrementa la resistenza ohmica della cella e la sovratensione catodica a danno delle prestazioni della cella, ma non forniscono alcun dato sperimentale in proposito.
Lee et al [17], nel 2007, hanno anch'essi macinato le polveri di LSGM con YSZ, sinterizzate a 1400°C per 4 ore. Le analisi diffrattometriche indicano la presenza di tre

fasi secondarie: $La_2Zr_2O_7$, $LaSrGa_3O_7$ e Ga_2O_3. Anche in questo caso non sono state condotte analisi di impedenza sui campioni.

In conclusione, in base alle osservazioni tratte dalla letteratura, la deposizione di uno strato di YSZ tra il materiale catodico e quello elettrolitico non pare porre particolari problemi, se non quello della formazione della fase secondaria di pirocloro $La_2Zr_2O_7$, sia all'interfaccia LSM/YSZ che a quella LSGM/YSZ. La presenza di questa fase potrebbe compromettere le prestazioni della cella ma la sua incidenza sul sistema potrebbe essere modulabile tramite un sapiente controllo delle temperature di sinterizzazione. E' stato nostro obiettivo approfondire tali questioni nonché affrontare il problema, mai studiato in precedenza, dell'incidenza dell'eventuale presenza del pirocloro sulla conducibilità elettrica.

LAVORO SPERIMENTALE

V.V Sintesi dell' YSZ $((ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08})$

Il sol di zirconia è stato sintetizzato col metodo alcossido-acido acetico-nitrico, acido-acqua-isopropanolo [18].
Come materiale di partenza è stato usato il complesso zirconio n-butossido n-butanolo (soluzione di $Zr(OC_4H_9)_4$ in butanolo all' 80% in peso Aldrich), che è poi stato diluito con isopropanolo puro (99.8%) (Aldrich) per ridurre la sua viscosità e reattività col miscelamento. Il rapporto molare Zr : isopropanolo nella soluzione alcossida era 1:15.
L'acido acetico (acido acetico glaciale (99 -100%) Aldrich) è stato aggiunto goccia a goccia tramite siringa alla soluzione alcossida mescolata fino ad ottenere un rapporto molare acido acetico: Zr di 2. La soluzione è stata mescolata per 2 h per avere reazione completa tra alcossido e acido acetico.
La soluzione catalitica contenente acido nitrico (HNO_3 al 65% Aldrich), acqua e isopropanolo è stata preparata separatamente, miscelata con la soluzione alcossida e mescolata per 2 h per produrre il sol di zirconia. Il rapporto molare dell'alcossido : isopropanolo è stato mantenuto 1:30 nella soluzione finale, mentre il rapporto alcossido : acqua : acido acetico è stato fissato a 1:2:2. Il rapporto molare tra acido nitrico : alcossido variava tra 0.8 e 1.2.
Il sol di YSZ si è ottenuto aggiungendo una soluzione di sale di yttrio ($Y(NO_3)_3.6\ H_2O$ Aldrich) al sol di zirconia. Il nitrato di yttrio esaidrato è stato dissolto in isopropanolo con un rapporto molare yttrio : isopropanolo di 1:30 e miscelato con il sol di zirconia per preparare l'YSZ sol con la composizione corrispondente alla zirconia stabilizzata $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$, dopo calcinazione del sol.
Dopo micelamento del sol di YSZ per 2 h in un becker chiuso, si è passato il sol attraverso un filtro a pori di 0.5 μm per rimuovere qualsiasi composto solido prodotto dalla reazione tra l'alcossido e la miscela in aria.
Il sol di YSZ si presenta leggermente opalescente e viscoso.

V.VI Prove di viscosità

Sono state condotte alcune prove per determinare la viscosità del sol di YSZ ottenuto, tramite viscosimetro di H□ppler e viscosimetro Cannon Fenske. Le analisi indicano una viscosità cinematica v = 3.431 cSt che corrisponde a una viscosità dinamica di 2.76 cP, considerata la densità del fluido di 0.804 g/mL.
La viscosità ottenuta è in buon accordo con i dati di letteratura [18].

V.VII Indagine microstrutturale

V.VII.I Analisi dello xerogel

Due frazioni del sol di zirconia sintetizzato sono state trattate termicamente a 700°C e a 1100°C, rispettivamente, al fine di ottenere uno xerogel di YSZ.
Sullo xerogel sono state effettuate analisi ai raggi X, dalle quali è emerso come i campioni fossero monofasici, cubici e corrispondessero alla composizione chimica desiderata.
Passando dal campione di YSZ trattato alla temperatura di 700°C a quello trattato a 1100°C si osserva un netto assottigliamento dei picchi dei diffrattogrammi, indice di una maggiore cristallinità del campione.
Viene inoltre di seguito riportato uno spettro XRD effettuato su una polvere di YSZ nanometrico commerciale (YSZ nanopowder Aldrich), effettuato per ottenere un confronto di conferma.

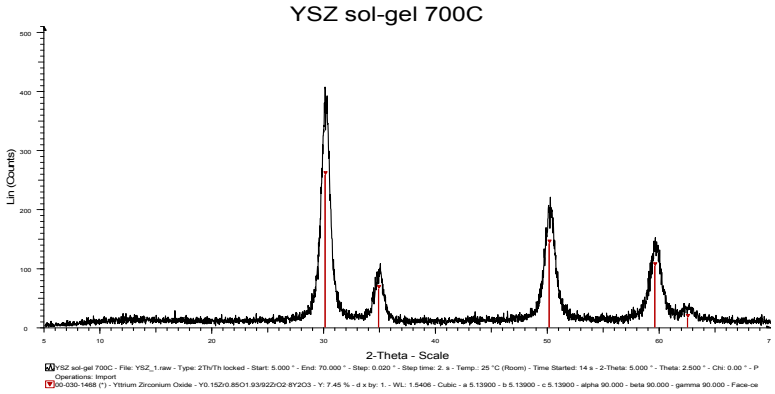


Figura V.5: diffrattogramma dello xerogel di YSZ prodotto a 700°C

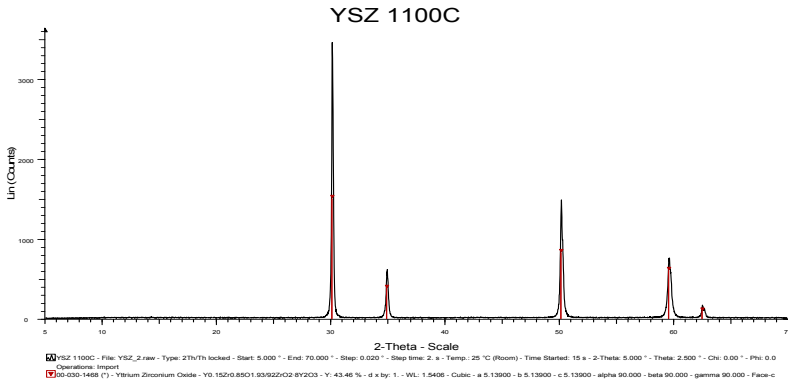


Figura V.6: diffrattogramma dello xerogel di YSZ prodotto a 1100°C

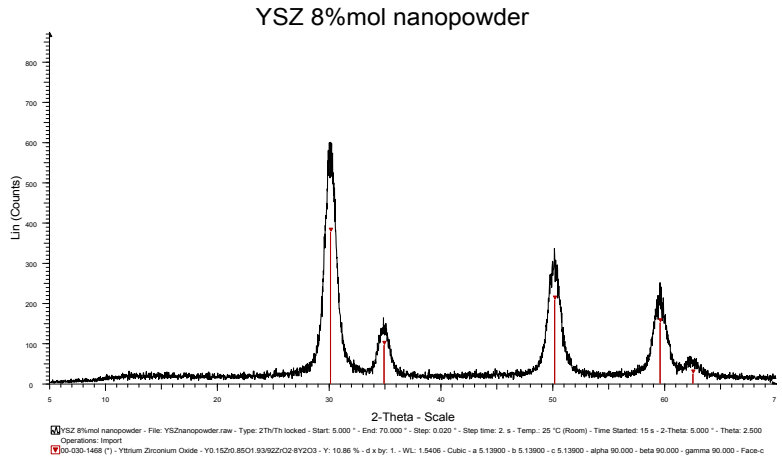


Figura V.7: diffrattogramma di YSZ nanometrico commerciale (Aldrich)

V.VII.II Ottimizzazione della deposizione del film nanometrico

Una parte del sol di zirconia è stata impiegata per effettuare prove di deposizione su supporti tramite la tecnica dello spin coating. Il fine era quello di stabilire quali fossero le velocità di rotazione, le rampe di accelerazione/decelerazione e i tempi più idonei ad ottenere spessori di YSZ dell'ordine di 135 nm. In letteratura è infatti riportato come, a spessori uguali o inferiori a questo, non si formino cricche sul nanofilm deposto [18].

Un primo tentativo di ottimizzazione dello spessore del film si è effettuato deponendo poche gocce di YSZ sol su una pastiglia di LSGM e seguendo la procedura di funzionamento dello spin coater sotto riportata (tabella V.1):

	FASE I	FASE II	FASE III	FASE IV
Velocità di rotazione	1000 giri / min	4000 giri/min	5000 giri / min	
Tempo di salita rampa	4 s	5 s	10 s	2 s (discesa)
Tempo di permanenza	4 s	5 s	1s	

Tabella V.1: condizioni operative iniziali dello spin coater

In seguito alla deposizione si è effettuato un trattamento termico a 1100°C per 1 h (rampa : 5°C/min).
Il campione è stato quindi successivamente analizzato al SEM e al FIB .

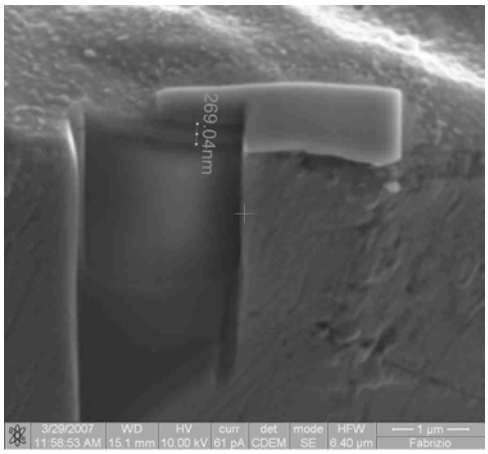
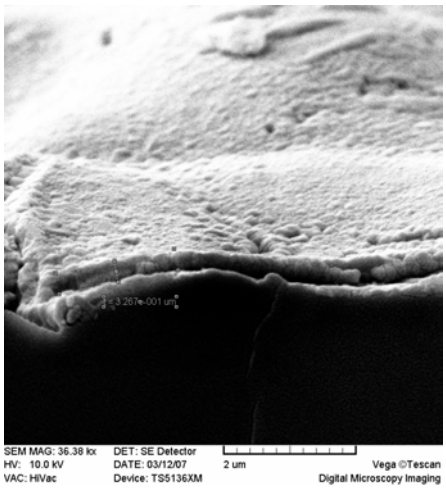


Figura V.8: immagine FIB del campione di LSGM + YSZ prodotto secondo la metodica di tab.V.1



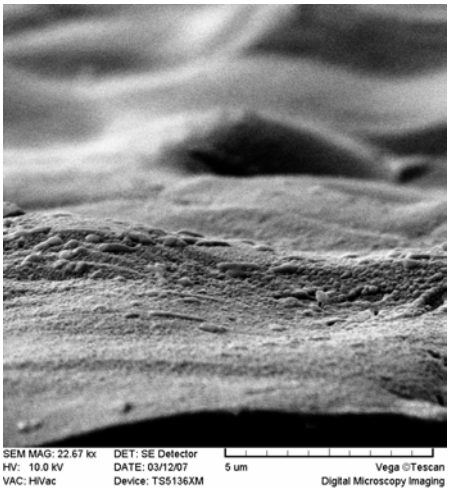


Figura V.9: immagine SEM del campione di LSGM + YSZ (sinistra).
Figura V.10: immagine SEM del film di YSZ , dall'alto (destra).
Entrambi prodotti secondo la metodica di tab.V.1

Entrambe le analisi (SEM e FIB) hanno stabilito come lo spessore del film di YSZ fosse di dimensioni piuttosto elevate (circa 300 nm) e come, nonostante il film non presentasse porosità evidenti, fossero presenti irregolarità sulla superficie e crepe.

A seguito di questo primo tentativo si sono preparati altri tre campioni, costituiti da una pastiglia di LSGM quale supporto e da YSZ sol quale film di ricopertura. La tabella utilizzata per stabilire le diverse impostazioni dello spin coater è stata modificata (tabella V.2) rispetto alla precedente, allo scopo di aumentare il tempo di permanenza alla massima velocità di rotazione (5000 giri/min) e diminuire viceversa i tempi di dimora alle velocità intermedie.
I tre campioni prodotti si differenziavano solo per il tempo di permanenza della fase III, che è stato rispettivamente di 5, 10 e 20 secondi (*).

	FASE I	FASE II	FASE III	FASE IV
Velocità di rotazione	1000 giri / min	4000 giri/min	5000 giri / min	
Tempo di salita rampa	4 s	5 s	1 s	5 s (discesa)
Tempo di permanenza	1 s	1 s	5-10-20 s (*)	

Tabella V.2: condizioni operative finali dello spin coater

V.VII.III Analisi dei film sinterizzato a 1100°C

In seguito alle tre diverse deposizioni del sol di YSZ su LSGM con metodica da tab.V.2 si è effettuato un trattamento termico a 1100°C per 1 h (rampa : 5°C/min) per tutte le tre pastiglie.
Le pastiglie sono state quindi analizzate al SEM.

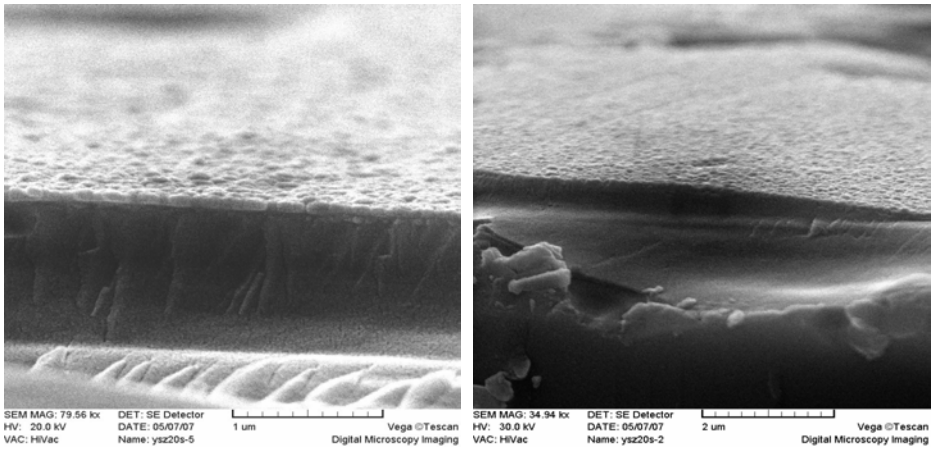


Figura V.11: immagini SEM del campione di LSGM + YSZ spinnato per 20 s nella fase III (tab.V.2) e sinterizzato a 1100°C

Tra tutti i campioni prodotti, quello spinnato per 20 secondi nella fase III si è rivelato il più confacente alle aspettative. Dalle immagini precedenti si osserva infatti come, grazie alle nuove condizioni di deposizione del sol-gel sul substrato, si siano ottenuti strati omogenei, non porosi e compatti di YSZ. Lo spessore del film depositato varia tra gli 80 e i 120 nm, come auspicato.
La microanalisi all'EDS del campione confermano la presenza dello zirconio in corrispondenza del film di YSZ. Non è stata rivelata la presenza dell'yttrio, a causa dell'esigua quantità e degli spessori di deposizione infimi.

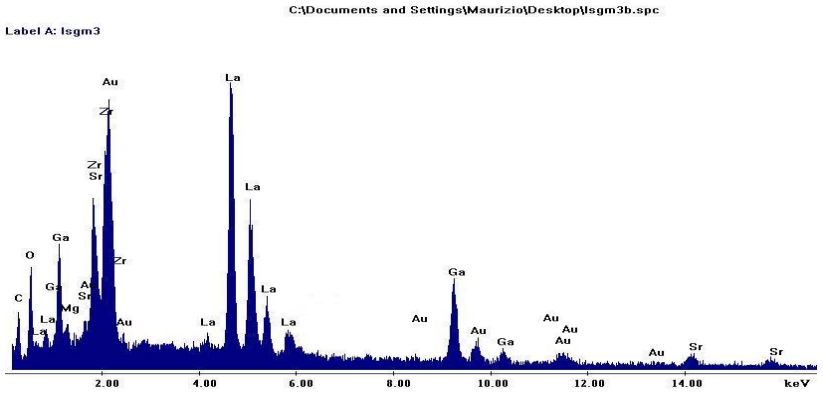


Figura V.12: spettro EDX del campione LSGM + film YSZ (spessore: 100 nm)

Si è effettuata in seguito un'indagine del campione tramite spettroscopia ai raggi X, dalla quale è emerso come questi fosse costituito da LSGM monofasico, costituente la pastiglia di elettolita, da YSZ monofasico, costituente il film nanometrico, e da una piccola quantità di una nuova fase cubica, il composto $La_2Zr_2O_7$.
La comparsa del composto $La_2Zr_2O_7$ (LZO) è in linea con quanto previsto dalla letteratura [3].

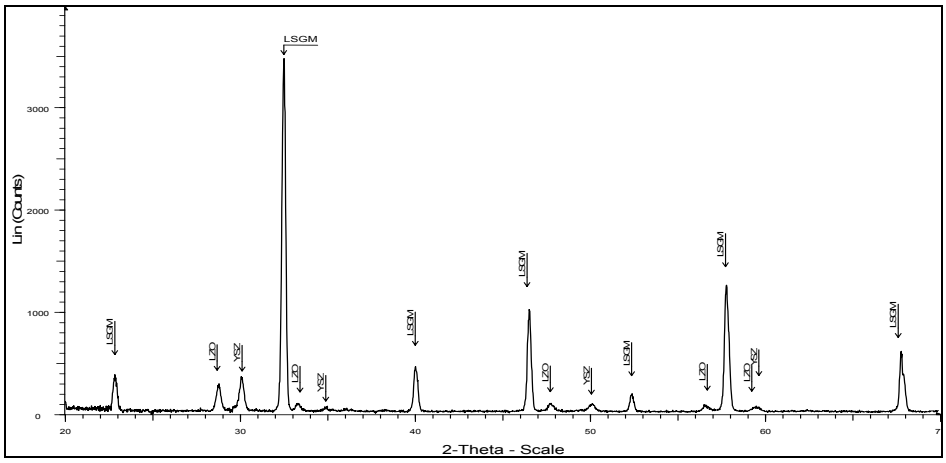


Figura V.13: diffrattogramma del film di YSZ su pastiglia di LSGM trattata termicamente a 1100°C. Si osservi la presenza della fase secondaria LZO

V.VII.IV Analisi del film sinterizzato a 900°C

La fase secondaria LZO, riscontrata nei campioni preparati secondo la metodica precedente, potrebbe creare, nonostante l'esigua quantità, alcune difficoltà a livello conduttivo. Il pirocloro LZO è infatti un materiale isolante.
Al fine quindi di eliminare (o perlomeno di ridurre) la presenza di LZO, si sono in seguito preparati campioni fabbricati con pastiglie di LSGM su cui si era deposto, via spin coating, uno strato nanometrico di YSZ e a cui era seguita una sinterizzazione a temperature inferiori alle precedenti (900°C per 1 h).
La tabella di spin coating utilizzata è stata la tabella V.2, con tempo di permanenza nella fase III di 20 s, quindi gli spessori del film di YSZ previsti erano attesi in linea con quelli ideali (circa 100 nm) .
Dalle immagini SEM (fig.V.14) si osserva come l'abbassamento della temperatura di sinterizzazione provochi la formazione di tagli e crepe superficiali sul film di YSZ, compromettendo così l'uniformità del campione. Gli spessori deposti sono in accordo con quelli determinati dalle impostazioni di programmazione dello spin coater (circa 100 nm).

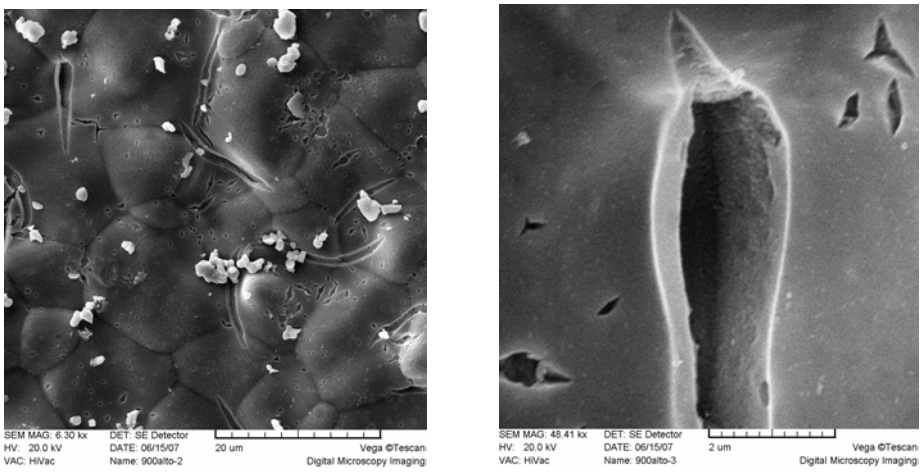


Figura V.14: immagini SEM del campione di LSGM + YSZ spinnato per 20 s nella fase III (tab.V.2) e sinterizzato a 900°C

Dalle analisi condotte tramite raggi X (fig. V.15) sono emerse solo tracce di LZO e quindi, rispetto ai campioni trattati a 1100°C, la quantità di fase secondaria presente si è notevolmente abbassata.

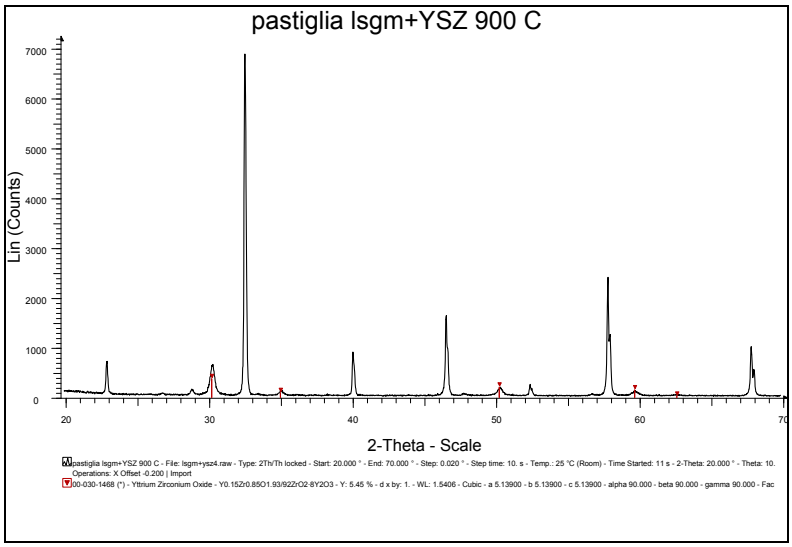


Figura V.15: diffrattogramma del film di YSZ su pastiglia di LSGM trattata termicamente a 900°C

In conclusione si è ottimizzata la programmazione dei tempi e delle velocità di spin coating in modo da ottenere gli spessori di film nanometrico desiderati e si è nel contempo osservata l'influenza della temperatura di sinterizzazione del film sull' adesione e morfologia superficiale del medesimo, tenendo conto anche della formazione della fase secondaria LZO.
L'analisi di questi diversi fattori ha portato ad una scelta di compromesso: lo spin coater deve essere programmato secondo la tabella V.II con tempo di permanenza nella fase III di 20 s e sinterizzato a 1100°C, per ottenere un film di buffer layer denso e di spessore di circa 100 nm, privo di crepe o porosità; si ha la consapevolezza tuttavia che la quantità di LZO presente sarà quantitativamente superiore a quella determinata a temperature di sinterizzazioni inferiori.

V.VIII Indagine sulle proprieta' elettriche

Sono stati preparati campioni del tipo YSZ/LSGM/YSZ (sintetizzati a 1100°C), secondo la metodica già ottimizzata, da analizzare tramite spettroscopia di impedenza.
Lo scopo dell'analisi era quello di verificare se il film nanometrico di YSZ influenzasse in modo drammatico la conducibilità dell'elettrolita. Una serie di conteggi teorici, fatti precedentemente alle analisi vere e proprie*, avevano già escluso la possibilità che

* Per spessori del film di YSZ di 100 nm, la variazione di resistenza calcolata varia da 0.0078 % a 1000°C a 0,0295 % a 250°C

spessori così infimi di YSZ potessero inficiare la conducibilità della pastiglia di elettrolita.

La caratterizzazione elettrica è stata condotta in un intervallo di temperature compreso tra 600 e 800°C. Gli spettri sono stati registrati a potenziale a circuito aperto nel campo di frequenze 1.0-2.0x10 ^{7} Hz, usando un Analizzatore a Risposta di Frequenza Solartron 1255, connesso a un PC. Gli spettri sperimentali sono stati interpolati usando un software a valori di elementi elettrici discreti (ZSimpWin). Si sono usati dischi di platino, quali collettori di corrente, previa deposizione sui campioni di pasta di platino.
Tale deposizione è risultata molto difficoltosa, in quanto si osservava la presenza di efflorescenze, di cavità e di irregolarità superficiali a seguito del consueto trattamento termico di sinterizzazione a 850°C per un'ora. La presenza di queste malformazioni superficiali ci ha costretti a una lunga serie di deposizioni di pasta di platino e successivi trattamenti termici[1]

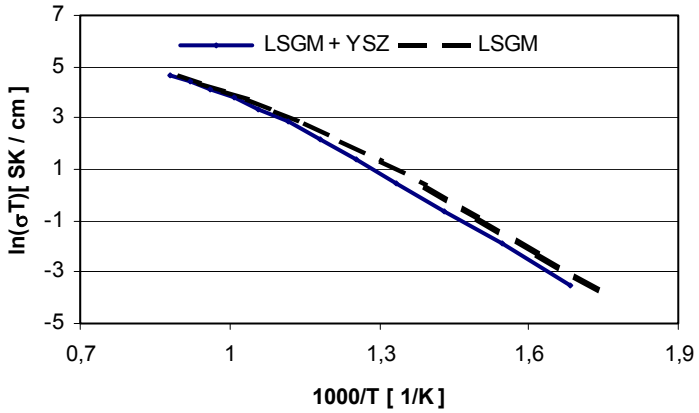


Figura V.16: diagrammi di Arrhenius della conducibilità di LSGM , confrontata con quella di LSGM + YSZ

Dal diagramma di conducibilità precedente si osserva come non ci siano notevoli differenze di conducibilità tra il campione di LSGM puro e quello con YSZ nanometrico soprattutto alle alte temperature. In entrambi i casi all'aumentare della temperatura la conducibilità aumenta, come atteso sui materiali a conduzione di tipo ionico.
Le analisi di impedenza confermano quindi quanto previsto teoricamente ed escludono una eventuale influenza sulla conducibilità ascrivibile alla presenza della nuova fase secondaria LZO.

---

[4] Si ipotizza che le efflorescenze osservate sulla superficie platinata siano attribuibili alla presenza del composto LZO, formatosi all'interfaccia LSGM/YSZ; questo perché la loro forma macroscopica potrebbe essere ancora riconducibile a quella delle "isole", ovvero delle note forme di accrescimento dei cristalli del pirocloro. [C.J.Lu, S. Senz, D. Hesse Philosophical Magazine A , 2001, Vol 81, No 11 , 2705-2723]

V.IX Prove di invecchiamento per i sandwich YSZ/LSGM/YSZ

Su altri campioni del tipo YSZ/LSGM/YSZ sono state condotte alcune determinazioni XRD, SEM e di impedenza, dopo che questi erano stati invecchiati termicamente a 1000°C, l'uno per 500 ore, e l'altro per 1000 ore.

V.IX.I Indagine microstrutturale

I campioni YSZ/LSGM/YSZ ,entrambi trattati termicamente a 1000°C, presentano i seguenti spettri XRD:

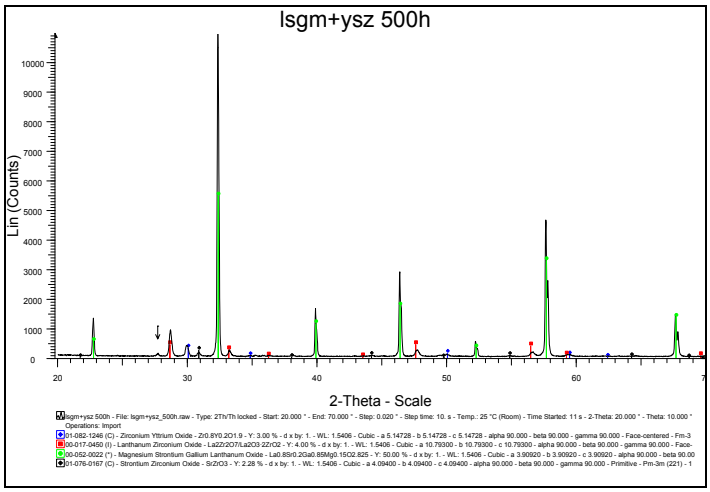


Figura V.17: diffrattogramma del campione LSGM/YSZ invecchiato a 1000°C per 500 ore

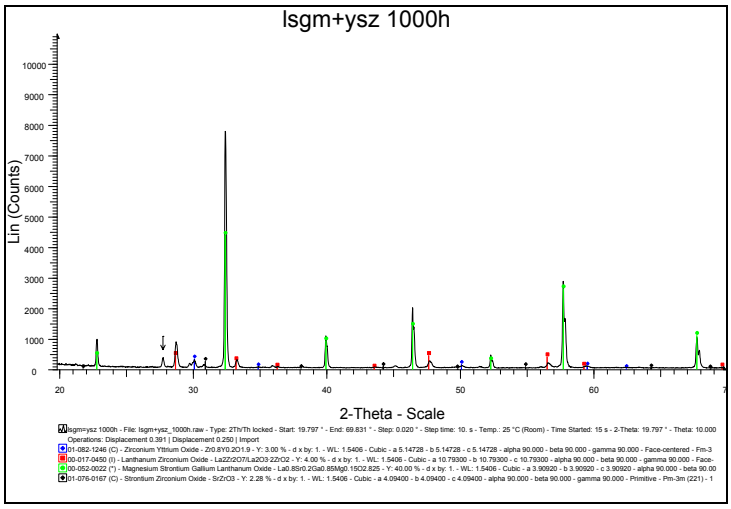


Figura V.18: diffrattogramma del campione LSGM/YSZ invecchiato a 1000°C per 1000 ore

Nei diffrattogrammi dei campioni che hanno subito un invecchiamento termico si osservano notevoli differenze compositive rispetto ai diffrattogrammi dei campioni YSZ/LSGM/YSZ non invecchiati e fabbricati a 1100°C (fig. V.13) o a 900°C (fig. V.15) in cui insieme con gli spettri di LSGM e di YSZ compariva soltanto la fase secondaria del pirocloro LZO ($La_2Zr_2O_7$).
I picchi relativi al LSGM, YSZ e LZO sono tuttora presenti ma vengono affiancati da picchi relativi allo zirconato di stronzio ($SrZrO_3$) e da quelli relativi a una fase sconosciuta, indicati sui diffrattogrammi con una freccia. L'intensità del picco relativo a quest'ultima fase sembra aumentare con l'aumentare del tempo di permanenza in forno. La presenza di LZO, di $SrZrO_3$ e della fase sconosciuta indica una degradazione del sistema YSZ/LSGM/YSZ dovuta al tempo di permanenza in forno e lascia prevedere una diminuzione della conducibilità dello ione ossigeno.

I campioni YSZ/LSGM/YSZ, entrambi trattati termicamente a 1000°C, presentano al SEM la morfologia di seguito riportata:

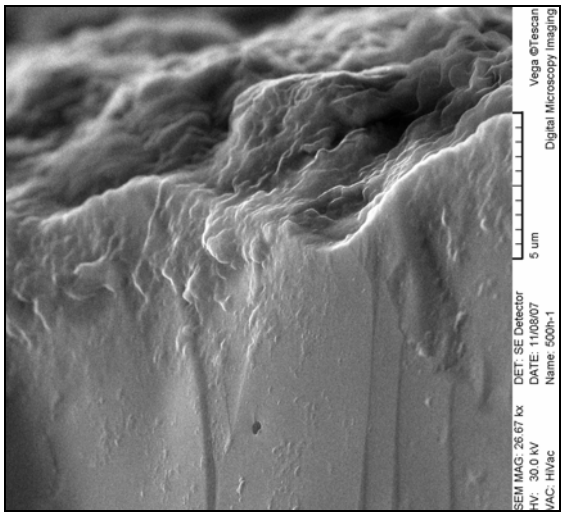


Figura V.19: immagine SEM di sezione della pastiglia LSGM + YSZ invecchiata a 500°C per 1000 ore

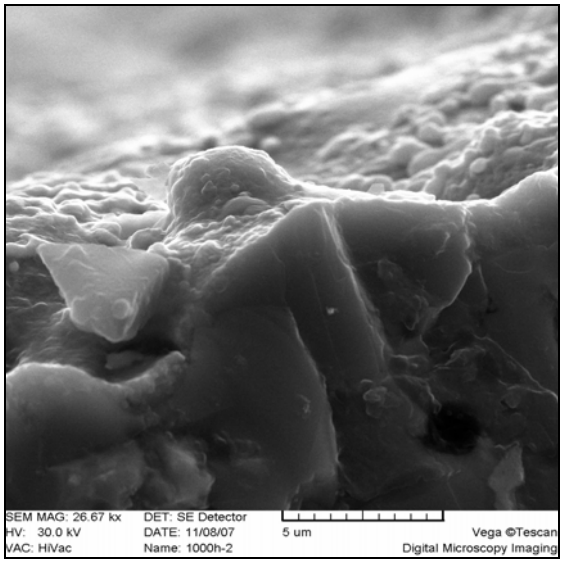


Figura V.20: immagine SEM di sezione della pastiglia LSGM + YSZ invecchiata a 1000°C per 1000 ore

In entrambi i casi (invecchiamento per 500 e 1000 ore) si osserva come non sia possibile identificare il film di YSZ sovrastante il supporto di LSGM; non c'è traccia di soluzione di continuità tra i due materiali lungo la linea di frattura superficiale.
Gli strati di materiale visibili sulla superficie, porosi e disuniformi, sono costituiti dalla pasta di platino sinterizzata e deposta precedentemente per effettuare le analisi di impedenza.

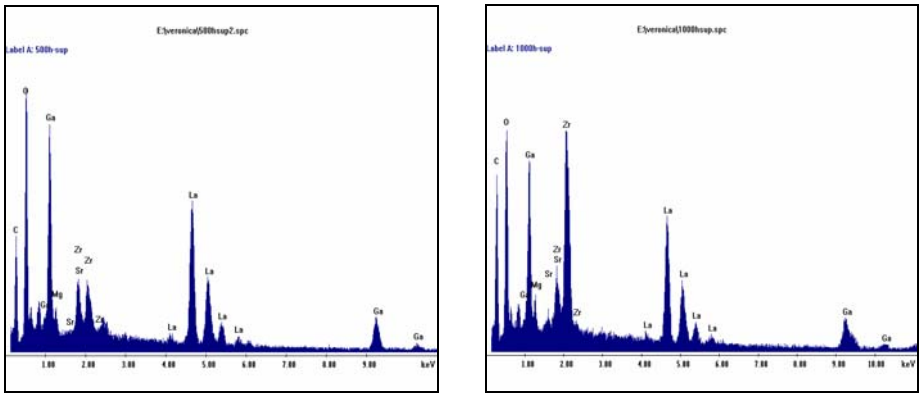


Figura V.21: spettri EDX della pastiglia LSGM + YSZ invecchiata a 1000°C per 500 ore (sinistra) e 1000 ore (destra)

La microanalisi è stata condotta sulla linea di confine tra la pastiglia di LSGM e la superficie della medesima. Dagli spettri EDX è possibile identificare la presenza dello zirconio, ma non quella dell'yttrio. Lo stesso fenomeno si era osservato per il sistema non invecchiato (vedi fig. V.12) ed era stato attribuito alla scarsa quantità di yttrio presente nel film di YSZ.

V.IX.II Indagine sulle proprieta' elettriche

I campioni YSZ/LSGM/YSZ invecchiati sono stati sottoposti a prove di spettroscopia di impedenza, con la stessa metodica utilizzata per gli omologhi campioni non invecchiati. Questi ultimi sono stati denominati col termine "zero H" al fine di ricordare come le misurazioni di impedenza fossero state condotte immediatamente dopo la loro fabbricazione.

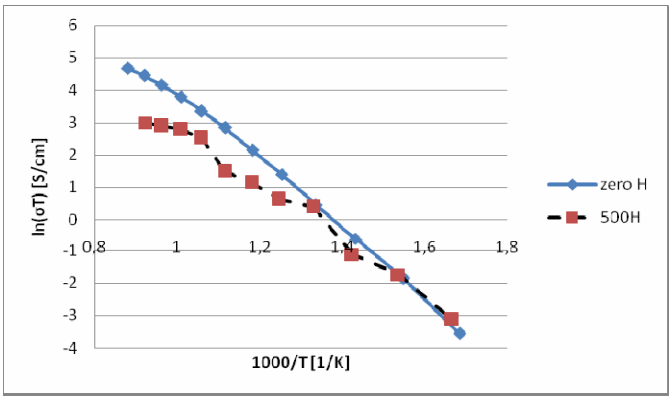


Figura V.22: diagramma di Arrhenius del campione "zero H" in confronto con quello del campione "500H"

Dal diagramma precedente si può osservare come un invecchiamento in forno di 500 ore a 1000°C porti a una diminuzione della conducibilità del sistema YSZ/LSGM/YSZ, in particolare alle alte temperature. Le linee del campione "zero H" e "500H" tendono ad assumere la stessa pendenza solo per temperature inferiori a 770°C.

Le analisi di impedenza del campione trattato a 1000°C per 1000 ore hanno dato diversi problemi. Gli spettri sono stati registrati a potenziale a circuito aperto nel campo di frequenze 1.0×10^{2}-2.0×10^{7} Hz, ovvero con frequenza minima di due ordini di grandezza superiore all'usuale. L'innalzamento della frequenza minima si è reso necessario perché le misure si trovavano fuori scala.
Le successive interpolazioni delle misure sperimentali di impedenza, condotte tra i 350 e gli 850°C, hanno evidenziato come i valori della resistenza di bulk, di grain boundary e totale fossero elevatissimi e di impossibile interpretazione, nonché presentassero valori di errore sperimentale fuori norma.
Il campione ha subito una forte degradazione dovuta alle temperature elevate ed al lungo tempo di permanenza in forno; in tali condizioni operative si sono formate fasi resistive il cui contributo alla resistenza totale non è per ora possibile discernere.

V.X Analisi dei sistemi LSM/YSZ/LSGM/YSZ/LSM

Su due campioni preparati secondo le metodiche precedenti, costituiti da pastiglie di LSGM su cui si era deposto via spin coating uno strato nanometrico di YSZ, alle temperature rispettivamente di 900 e 1100°C, si è in seguito serigrafato lo strato catodico costituito da LSM puro.
La deposizione via screen printing dello strato di LSM ha presentato notevoli difficoltà operative: l'inchiostro non si depositava in modo omogeneo e uniforme sui campioni.
Le successive analisi al microscopio elettronico hanno confermato le impressioni visive iniziali dimostrando come in entrambi i campioni lo strato catodico di LSM apparisse staccato dal film di YSZ in vaste aree superficiali. Lo strato nanometrico di YSZ era tuttavia perfettamente aderente al supporto di elettrolita, sebbene il campione spinnato

a 900°C, a differenza di quello prodotto a 1100°C, presentasse un film di YSZ molto disuniforme e ricco di crepe, come già osservato in precedenza.
I campioni prodotti a 900°C presentavano inoltre strutture di LSM molto meno sinterizzate rispetto a quelle dei campioni trattati a 1100°C.

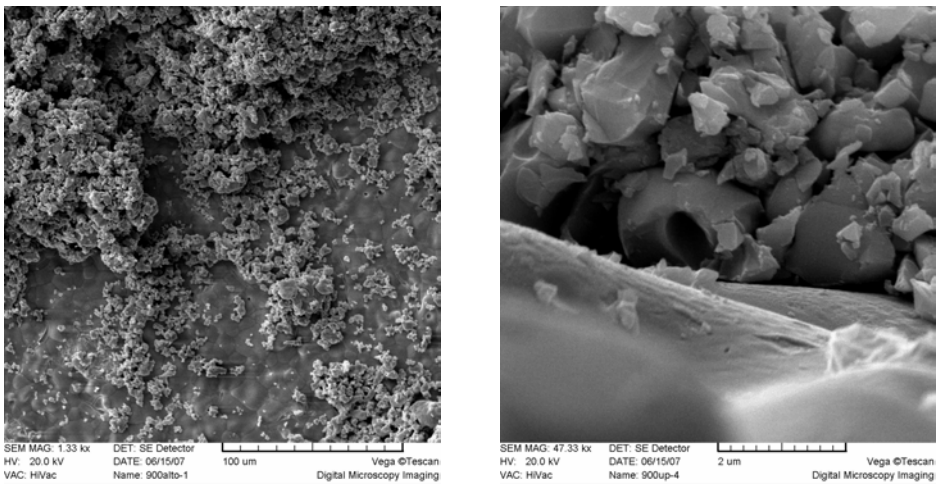


Figura V.23: immagine di superficie (sinistra) e di sezione (destra) del campione LSM/YSZ/LSGM prodotto a 900°C

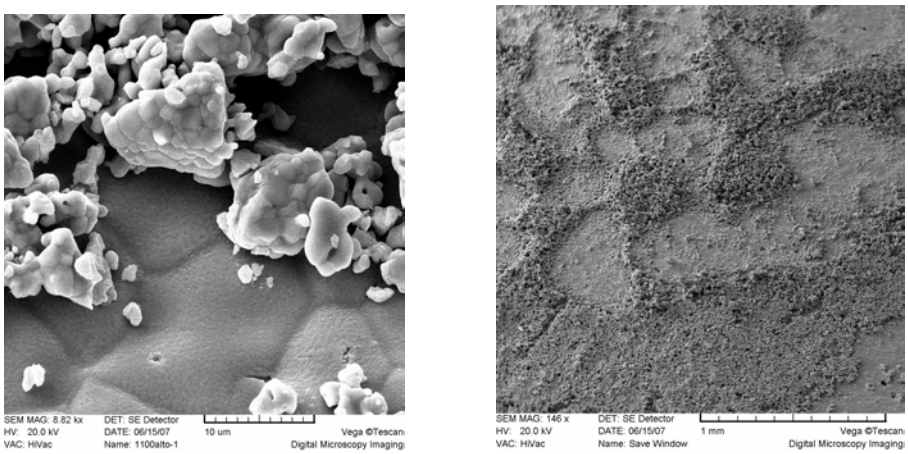


Figura V.24: immagine di superficie del campione LSM/YSZ/LSGM prodotto a 1100°C

V.XI Studio del problema dell'adesione tra il buffer layer e il materiale catodico

Il problema della mancata adesione tra il buffer layer di YSZ e il materiale catodico LSM ha rappresentato uno scoglio notevole e imprevisto al proseguimento dello studio del catodo.
Per cercare di risolvere la questione si sono approntate diverse metodiche con i vincoli di non poter agire su un attacco chimico di YSZ, in quanto non praticabile per ragioni di reattività chimica, e di non poter distruggere il nanometrico strato di YSZ.
Si riportano in seguito i diversi metodi utilizzati per favorire l'aderenza tra i due materiali.

V.XI.I *Innalzamento della temperatura di sinterizzazione*

Si è proceduto preparando dapprima campioni su cui si sono depositati strati di YSZ via spin coating, di spessore di 100 nm, e su cui si è effettuato un trattamento termico a 1300°C. In seguito si è deposto il film di LSM, sinterizzato anch'esso a 1300°C. Si pensava che l'innalzamento delle temperature di sinterizzazione avrebbe migliorato l'aderenza tra lo strato catodico di LSM e il buffer layer; le immagini SEM del campione dimostrano invece come l'innalzamento della temperatura provochi distorsioni superficiali del LSGM e del film di YSZ e mancanza di aderenza dello strato di LSM sovrastante.

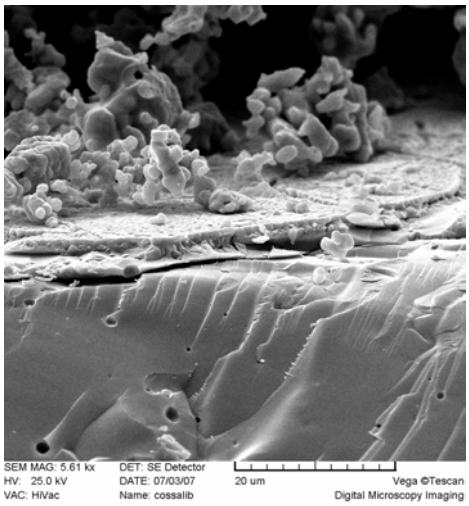


Figura V.25: immagine SEM del campione LSGM/YSZ/LSM trattato a 1300°C

V.XI.II *Lappatura con pasta diamantata*

In seguito si sono preparati campioni su cui si sono depositati strati di YSZ via spin coating, di spessore di 100 nm, e sui quali si è effettuato un trattamento di lappatura per 1 minuto a 200 giri con pasta di diamante (diametro 1µm) (Monocrystalline Diamond Suspension 1µm Buehler Metadi) e un successivo trattamento termico a 1100°C. In seguito si è deposto il film di LSM, che è stato sinterizzato anch'esso a 1100°C.
Le immagini SEM mostrano una buona tenuta del film nanometrico e un'aderenza di questo al film di LSM piuttosto discreta, seppure non ottimale.

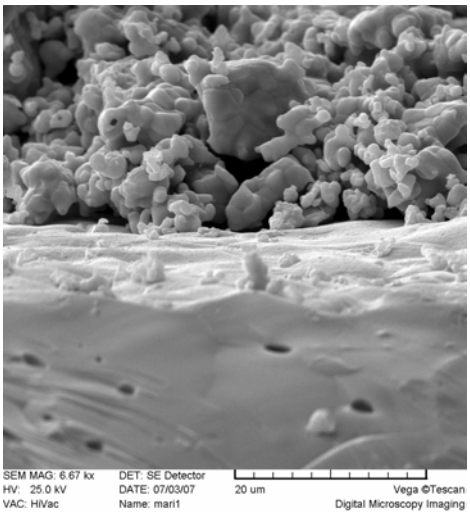


Figura V.26: immagine SEM del campione con YSZ lappato con polvere di diamante e trattato a 1100°C

V.XI.III *Lappatura con pasta di allumina*

La procedura di lappatura del film nanometrico di YSZ spinnato su campione di LSGM è stata modificata utilizzando una pasta di allumina (diametro 3 µm) per 1 minuto a 200 giri. Anche in questo caso le temperature di sinterizzazione di YSZ e dello strato successivamente deposto di LSM erano di 1100°C.

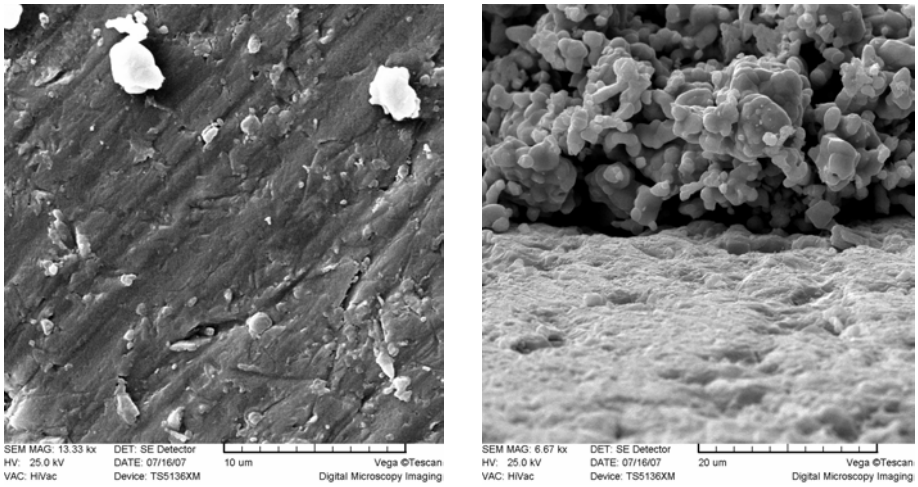


Figura V.27: immagini SEM del campione con YSZ lappato con polvere di allumina e trattato a 1100°C (a sinistra: superficie; a destra: sezione)

Dalle immagini SEM si osserva come questo processo di lappatura con polvere di allumina comporti un'abrasione troppo forte del film di YSZ. Questo determina la formazione di profonde striature superficiali sia sul film di YSZ che sulla pastiglia di LSGM sottostante. Inoltre lo strato catodico di LSM non aderisce affatto al substrato lasciando ampie zone prive di deposizione.

V.XI.IV *Prove ulteriori*

Altri tentativi per migliorare l'adesione tra il film di YSZ e lo strato catodico sono stati effettuati modificando la composizione dell'inchiostro serigrafico di LSM, tentando di comprimere una polvere di LSM a "secco" sullo strato di YSZ e anche co-deponendo il film di YSZ insieme con quello di LSM. Nessuna di queste procedure ha fornito risultati soddisfacenti.

V.XI.V *Creazione del " doppio buffer layer "*

Extrema ratio, si è tentata la strada di spinnare un primo strato di film nanometrico di YSZ, trattato poi a 1100°C, su cui si è in seguito spinnato (con le stesse modalità del primo) un secondo strato dello stesso materiale, ma miscelato con una opportuna soluzione acquosa di zucchero a velo. Si pensava infatti che il secondo strato, dopo trattamento termico di sinterizzazione a 1100°C, aderisse sul primo senza difficoltà, essendo costituito dello stesso materiale ceramico, ma offrisse l'opportunità di presentare maggiori porosità indotte dalla combustione dello zucchero in esso miscelato, sul versante esterno rivolto alla zona catodica.
Dalle immagini SEM sotto riportate si osserva come il film nanometrico di YSZ sia perfettamente aderente all'elettrolita LSGM e nel contempo offra sul lato catodico la

rugosità necessaria a produrre una discreta adesione con il film di LSM. Non è stato possibile determinare lo spessore di questo " doppio buffer layer " di YSZ, ma si suppone essere intorno ai 150 nm. Il fatto di avere due film di YSZ spinnati uno sull'altro non sembra provocare problemi strutturali.

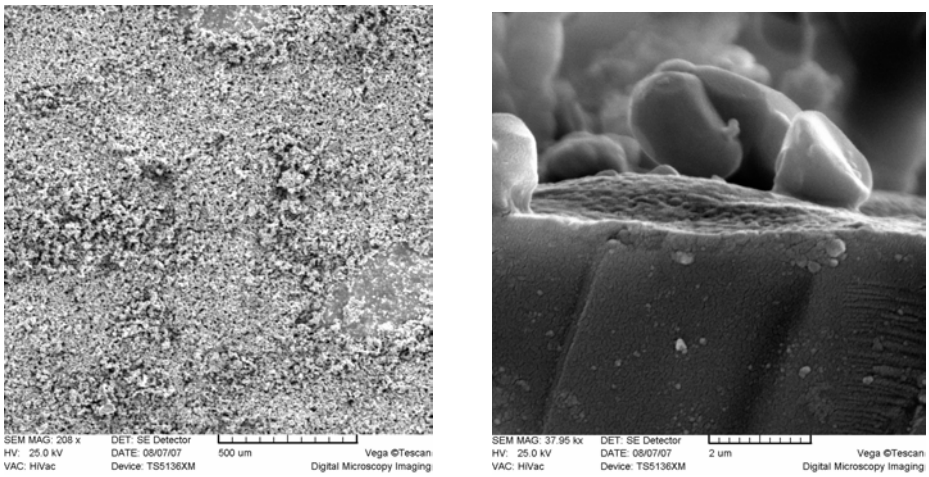


Figura V.28: immagini SEM del campione LSGM/YSZ (doppio buffer layer)/LSM. A sinistra: immagine superficiale; a destra: sezione

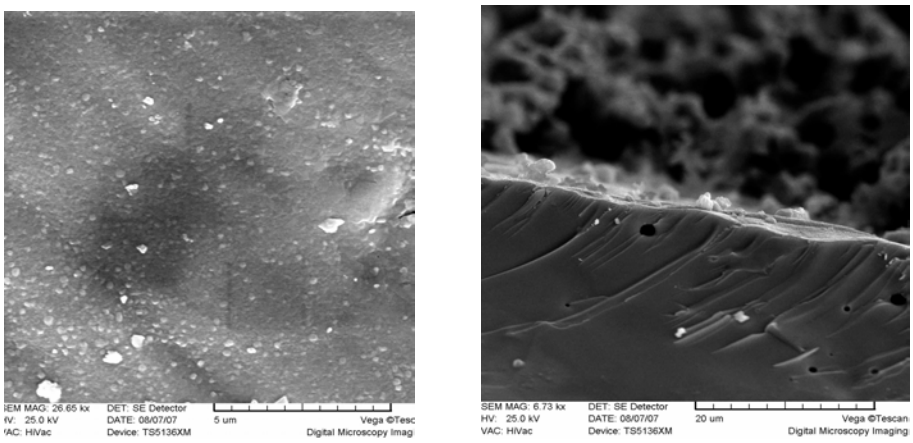


Figura V.29: immagini SEM del campione LSGM/YSZ (doppio buffer layer)/LSM. A sinistra: immagine superficiale; a destra: sezione

V.XII Sandwich LSM/YSZ/LSGM/YSZ/LSM

Si è preparato un campione costituito da un sandwich di LSM/YSZ/LSGM/YSZ/LSM e sinterizzato alla temperatura di 1100°C. Il film (spessore: 100 nm circa) di YSZ era stato depositato tramite spin coating in forma di "doppio buffer layer" e il film di LSM (spessore: 30 µm circa) tramite screen printing.
Il campione è stato sottoposto a misure di diffrazione di raggi X: nello spettro appaiono solo i riflessi della fase più esterna di LSM.
Allo stato attuale non sono state ancora condotte né le analisi di impedenza né le indagini microstrutturali al microscopio elettronico relative a questo tipo di sistema.

Bibliografia

[1] D.I. Bronin, B.L. Kuzin *J Solid State Electrochem* (2006) 10: 651-658
[2] K. Huang, M. Feng, J.B. Goodenough, *Journal of Electrochemical Society*, 143 2630 (1996)
[3] Tad J. Armstrong, A.V. Virkar *Journal of Electrochemical Society*, 149 (12) A1565-A1571(2002)
[4] Rozumek M, Majewski P, Mandlener T, Aldinger F (2002) *Mat-wiss Werkstofftech* 33: 348
[5] Wang W, Hellstrom EE (1996) *Mat Res Soc Symp* Proc 411
[6] Pelosato R, Natali Sora I, Dotelli G, Ruffo R, Mari CM (2005) *J Eur Ceram Soc* 25: 2587
[7] Yi JY, Choi GM (2002) *Solid State Ion* 148:557
[8] Trofimenko N, Ullmann H (1999) *Solid State Ion* 118: 215
[9] Gong W, Goplan S Pal UB (2005) *J Electrochem Soc* 152: A 1890
[10] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, *Solid State Ionics*, 121 (1999) 133
[11] V. Butler, C.R.A. Catlow, B.E.F. Fender, J.H. Harding, *Solid State Ionics*, 5 (1981) 539
[12] H.Yokokawa, T. Horita," *High Temperature Solid Oxide Fuel cells: fundamentals, design and structure*" ed Singhal Kendall, (2003) cap 5
[13] C. Brahim , A. Ringuedè, M. Cassir *Applied Surface Science* 253 (2007) 3962-3968
[14] M. Backhaus- Ricoult *Solid State Ionics* (2006) 2195-2200;
[15] K. Yang, J.H. Shen, K.Y. Yang *Journal of Power Sources* 159 (2006) 63-67
[16] A. Mitterdorfer, L. J. Gauckler *Solid State Ionics* 111(1998) 185-218
[17] D.Lee,J.H. Han,Y.Chun,R.H. Song,D.R.Shin *Journal of Power Sources*166 (2007) 35-40
[18] S. Kim, S. W. Nam, S.Hyun ,J. Han- *Journal of Material Science* 39 (2004) 2683 - 2688

CAPITOLO VI

PROGETTO DI UN APPARATO DI MISURA

Gli studi relativi alle proprietà elettriche dei materiali analizzati nei capitoli precedenti andranno approfonditi mediante l'utilizzo di un dispositivo di laboratorio che permetta la simulazione di una cella a combustibile ad ossidi solidi a temperatura intermedia. Con uno strumento di questo tipo sarà infatti possibile approfondire aspetti molto interessanti della IT-SOFC quali per esempio il numero di trasporto, l'utilizzo del combustibile e il rendimento elettrico della pila. Nel prototipo dovrà essere inserito un sistema catodo/elettrolita/anodo in cui i materiali catodici ed elettrolitici saranno quelli sintetizzati in laboratorio (LSM e LSGM rispettivamente), mentre l'anodo potrà essere costituito da una pasta di nichel sinterizzata sull'elettrolita di LSGM. Il forno, le termocoppie, i condotti per i gas e tutti gli altri dispositivi saranno quelli in uso presso il laboratorio di Elettrochimica, del dipartimento di Scienza dei Materiali dell'Università di Milano Bicocca
In collaborazione con i dr.i Vincenzo Epis e Daniele Minelli, nell'ambito dei rispettivi lavori di tesi per il conseguimento della laurea specialistica in Ingegneria Meccanica presso l'Università di Bergamo, sono stati studiati gli aspetti progettuali relativi all'apparecchiatura, di cui si riportano i risultati ottenuti in questo capitolo.

Progettazione dell'apparato

VI.I Dati di partenza

Il forno utilizzabile è di tipo cilindrico e verticale ed è provvisto di una resistenza elettrica interna che fornisce la potenza necessaria per il riscaldamento della camera; questa alle due estremità risulta aperta ed a contatto con l'aria atmosferica.
Il forno ha le seguenti dimensioni:

- altezza: 329mm
- diametro esterno: 220mm
- diametro interno: 40mm

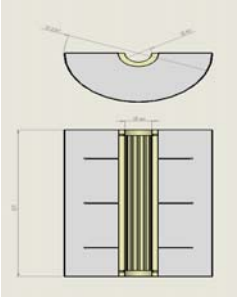


Figura VI.1: forno Heraeus

All'interno del forno è possibile immettere sia aria che altri gas a pressioni e concentrazioni desiderate, tramite collegamento dello strumento a flussimetri o rotametri. La temperatura dei campioni posizionati all'interno del forno viene determinata tramite una termocoppia artigianale tipo S di platino fuso con una lega platino-rodio al 10%. Il giunto freddo è costituito da un elettrodo immerso in un bagno di glicerina posto all'interno di un thermos, in cui viene immesso del ghiaccio. Con tale dispositivo è possibile controllare tramite voltmetro (KEITHLEY 199 System DMM/scanner) che la temperatura resti costante nel tempo, qualora si sia raggiunto l'equilibrio termico.
Vista la conformazione della pastiglia contenente anodo, catodo ed elettrolita (le cui proprietà sono state studiate nei capitoli precedenti) e viste le caratteristiche del forno utilizzabile, vengono stabilite le seguenti specifiche del prototipo:

- tubolarità (diametro max. 40mm):
- altezza complessiva di circa 200mm;
- possibilità di sostituzione della pastiglia in maniera non distruttiva per la cella;
- minor peso possibile;
- possibilità di iniezione del gas (idrogeno) mediante flangia di base tipo standard;

Inoltre, per permettere un recupero più vantaggioso dei gas di scarico (acqua ed eventuale idrogeno incombusto), si prevede uno scambio di calore in controcorrente tra percorso di ingresso e percorso di uscita dei fluidi.

La flangia di base deve avere le seguenti caratteristiche: ancoraggio al suo fondo del corpo inserito nel forno, possibilità di inserimento di termocoppie, presenza di circuito di raffreddamento ad acqua per i fluidi in uscita (qualora questi ultimi risultino a temperatura di scarico troppo elevata).
Le flange visionate ed utilizzabili sono costruite in due parti: una parte inferiore dove fissare dispositivo di misura, in cui vi sono gli ingressi e le uscite dei gas e dei cavi della termocoppia, ed una parte superiore dove è presente un circuito di raffreddamento per i gas in uscita dalla cella.

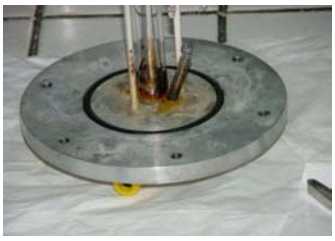


Figura VI.2: flangia (a sinistra la parte inferiore, a destra la parte superiore)

VI.II Scelta del materiale

Il materiale da utilizzare per la realizzazione dell'apparato deve avere le seguenti proprietà:

- basso coefficiente di dilatazione termica ad alta temperatura;
- buona conducibilità termica;
- elevato punto di fusione
- riutilizzabilità;
- alto grado di precisione nella lavorazione (per ottenere accoppiamenti precisi);
- assenza di fenomeni di infragilimento, corrosione e qualsiasi tipo di deterioramento a contatto con idrogeno ed acqua o in ambienti acidi ad elevate temperature.
- buon isolamento elettrico (per impedire la cortocircuitazione della cella)

Un materiale che risponda a tutte queste caratteristiche, già ampiamente utilizzato da diversi anni in questo campo, è l'*allumina* o *ossido d'alluminio* Al_2O_3, un materiale ceramico che presenta la peculiarità di non essere ossidabile e di avere una buona stabilità termica.
L'utilizzo dell'allumina garantisce inoltre un'eccellente resistenza all'usura rispetto ad una realizzazione più classica. La durata di un componente costituito da questo materiale ceramico è superiore infatti di circa 10-14 volte (nelle stesse condizioni di impiego) rispetto ad uno stesso componente realizzato in acciaio.
Viceversa, gli aspetti negativi del possibile impiego di questo materiale sono:

- bassa resistenza meccanica;
- bassa resistenza agli shock termici;

Nella presente applicazione non si ha tuttavia necessità di elevata resistenza meccanica e non ci si trova nemmeno in presenza di shock termici, giacché l'aumento e la diminuzione di temperatura nel forno (e di conseguenza all'interno della cella) non è mai repentino ma graduale.

VI.III Proprietà fisiche dell'allumina

In sintesi, riportate in tabella (VI.I), alcune proprietà fisiche di questo materiale:

Tabella VI.1: proprietà dell'allumina

Al_2O_3	%purezza	96.00.00	97.05.00	99.00.00	99.07.00	99.09.00
PESO SPECIFICO	g/cm^3	3,8	3,75	3,85	3,9	3,92
ASSORBIMENTO DI H_20	%	0	0	0	0	0
DUREZZA VICKERS (HV, 500g)	GPa	15,5	16	17	18	19
RESISTENZA A COMPRESSIONE	Mpa (20°C)	2200	2300	2400	2900	2900
RESISTENZA A FLESSIONE	GPa	310	310	340	360	400
MODULO DI YOUNG (E)	$MPa\ m^{1/2}$	4	4	5	5,2	4,9
TENACITA' ALLA FRATTURA (Kic)	°C	1300	1500	1600	1650	1600
TEMPERATURA MAX. DI IMPIEGO	W / m K	25	23	30	31	30
CONDUCIBILITA' TERMICA	20°C - 400°C x 10^{-6}/°C	7,1	7,4	7,3	7,5	8
COEFFICIENTE DI ESPANSIONE TERMICA	20°C - 800°C x 10^{-6}/°C	7,5	7,9	7,8	8	8,9
	medio (300°C)			6,7*10^-6		
	medio (500°C)			7,3*10^-6		
	medio (1000°C)			9,5*10^-6		
RESISTIVITA' ELETTRICA	100°C (Ωcm)		10^13			10^14
	500°C (Ωcm)		10^11			10^12
	1000°C (Ωcm)		10^6			10^127

VI.IV Funzionamento dell'apparecchiatura: schema generale

La cella di prova è costituita da due tubi concentrici in allumina. Si individuano due cammini per l'afflusso dei gas: uno all'interno del tubo più piccolo (chiamato da ora Tubo1) ed uno tra di esso e il tubo che lo contiene (da ora Tubo2).
Sulla sommità dei due tubi viene posizionata la pastiglia che contiene anodo, elettrolita e catodo, inserendola in modo che il catodo si trovi verso l'esterno dei tubi e l'anodo verso l'interno.

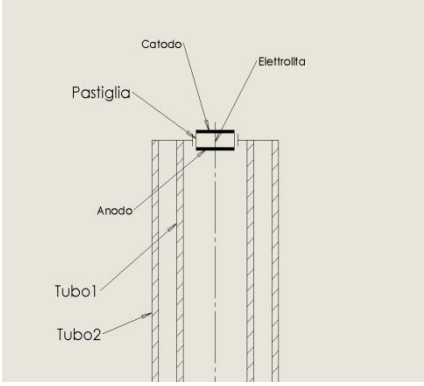


Figura VI.3: schema generale della cella

La struttura verrà posta nel forno a temperatura di esercizio e si farà scorrere all'interno del Tubo1, dal basso verso l'alto, l'idrogeno necessario per la reazione. Il lato catodico rivolto verso l'esterno sarà a contatto semplicemente con l'aria. L'idrogeno, fluendo dal basso, incontra la pastiglia; questa, catturando dal lato opposto l'ossigeno necessario, produce (mediante la reazione descritta nei capitoli precedenti) acqua e corrente elettrica. Il vapore acqueo prodotto avrà una temperatura molto elevata (circa 850°C) e necessiterà di un'uscita con adeguato raffreddamento.
Le aperture sul Tubo1(figura VI.4), vicino alla pastiglia, permettono al fluido in uscita di percorrere lo spazio compreso tra la parete esterna del Tubo1 stesso e la parete interna del Tubo2, nella medesima direzione ma in verso opposto rispetto all' idrogeno in ingresso nella cella.
L'apparato è quindi uno scambiatore di calore in controcorrente tra la miscela idrogeno-vapore d'acqua in uscita, che necessita di essere raffreddata, e l'idrogeno in entrata, che necessita di un riscaldamento per raggiungere la temperatura desiderata in prossimità della pastiglia.
I due tubi verranno uniti alla base ad una flangia simile a quelle viste nel paragrafo VI.I, nella quale verrà realizzato un ulteriore circuito di raffreddamento per i gas in uscita.

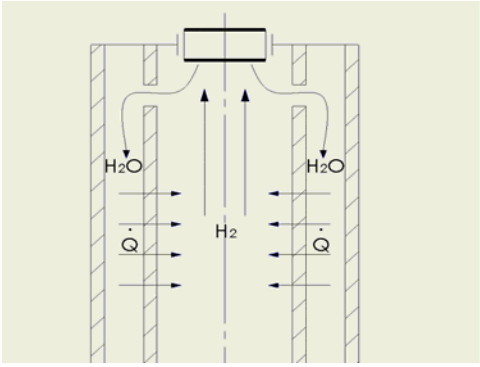


Figura VI-4: schema di ingresso e di uscita dei fluidi

VI.V Progettazione di massima dei tubi

La progettazione deve necessariamente partire dal Tubo2: il primo vincolo di cui tener conto è infatti il diametro interno del forno, di 40mm,che rappresenta l'ingombro massimo utilizzabile.
Visto che si dovrà tener conto del passaggio laterale del cavo di una termocoppia, si è scelto un diametro esterno del Tubo2 pari a 30mm, uno spessore di 3mm (limitato inferiormente da difficoltà tecnologiche) ed un'altezza di 200mm.
Il Tubo1 ha un'altezza di 200mm, uno spessore di 3 mm, ed un diametro esterno di 20mm (figura VI-5).

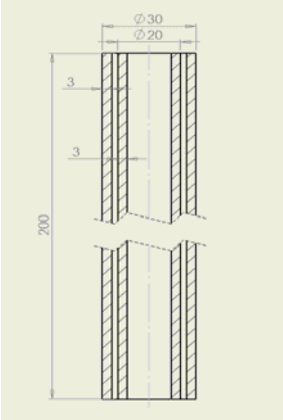


Figura VI-5: schema di ingresso e di uscita dei fluidi

Con queste ipotesi, la sezione interna di passaggio dell' idrogeno in risalita verso la pastiglia vale:

$A_1 = (\phi_{i\ Tubo1}^2.\pi)/4 = 314\ mm^2$

L'area di passaggio dei fluidi in uscita è data dalla sezione circolare compresa tra la parete esterna del Tubo1 e quella interna del Tubo2; vale quindi:

$A_2 = (\phi_{i\ Tubo2}^2 - \phi_{e\ Tubo1}^2).\pi/4 = 128\ mm^2$

Per vincolare le concentricità dei due tubi lasciandoli comunque indipendenti è necessario un supporto che li leghi e contemporaneamente funga da sede per la pastiglia. Questa parte superiore appositamente sagomata verrà direttamente "accoppiata", mediante processo industriale in fase di costruzione, al Tubo2, diventando tutt'uno con esso. La *parte esterna* sarà quindi costituita dal Tubo2 e da questo "tappo" di testa ad esso unito. Poiché l'allumina è un materiale refrattario non saldabile, l'accoppiamento tra il tappo di testa e i tubi verrà effettuato tramite interferenza termica con una pasta a tenuta stagna (utilizzata nell'industria e di cui non si possiedono al momento le specifiche) che impedisca il distacco e il passaggio dei fluidi. Alternativamente, questa parte potrebbe essere realizzata come un corpo unico (tappo e Tubo2) via sinterizzazione, sebbene questo processo sia economicamente più svantaggioso rispetto al precedente.
Il Tubo1 andrà ad incastrarsi alla parte esterna nella fase di montaggio preliminare all'utilizzo. In questo componente sono previsti due fori (diametro 5mm) per l'uscita dei gas di scarico caldi (figure VI-6, VI-7).
Per tenere la pastiglia bloccata ed in pressione al tappo, oltre che ad un incollaggio in fase di assemblaggio della cella è necessario un ulteriore elemento che funga da cappuccio aggiuntivo. Anche il cappuccio richiede incollaggio al tappo del Tubo 2, per evitare fughe di gas. Il corretto funzionamento dell'apparato richiede infatti che la pastiglia venga installata in modo da sigillare la camera di prova, così da evitare che vi sia scambio di gas tra la parte anodica e catodica.
Per l'incollaggio è possibile l'impiego di un materiale vetroceramico con le seguenti caratteristiche:

- resistenza termica sino a 850°C (temperatura di esercizio)
- possibilità di rimozione senza danneggiamento delle parti in allumina, qualora la pastiglia necessitasse di sostituzione (la rimozione potrebbe avvenire ad esempio per riscaldamento ad una temperatura superiore, o altro)

In alternativa può essere usato un composto sigillante a pasta refrattaria, normalmente reperibile in commercio per le riparazioni di forni e camini industriali (figura VI-8).
La pastiglia verrà inoltre compressa da due sottili maglie di platino (spessore di 0,05 mm) per garantire la conduzione elettrica.

La schematizzazione complessiva di assemblaggio della cella è dunque:

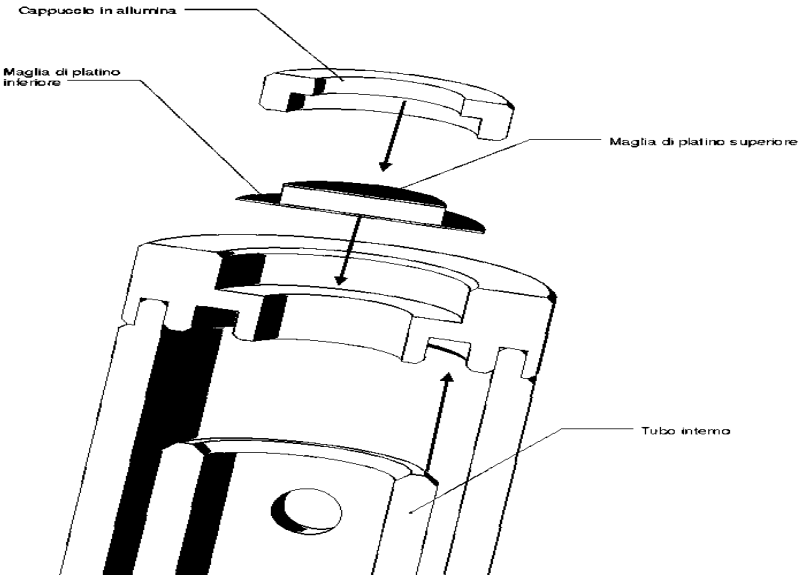


Figura VI-6: sezione tridimensionale dell'assemblaggio della cella

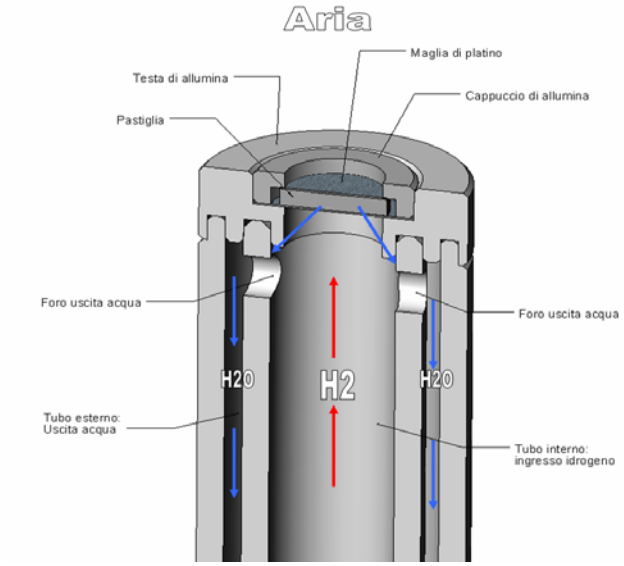


Figura VI-7: sezione tridimensionale con schema complessivo di funzionamento dell'impianto

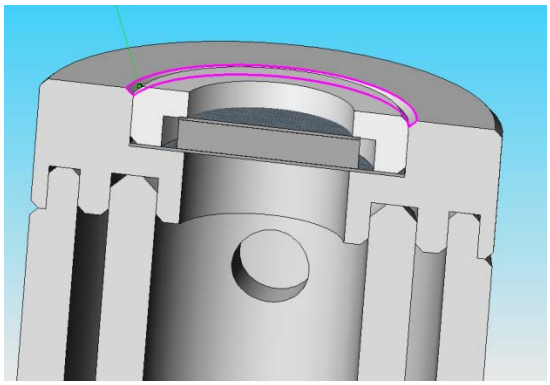


Figura VI-8: zona critica che andrebbe sottoposta ad incollaggio

VI.VI Verifica dei tubi in pressione

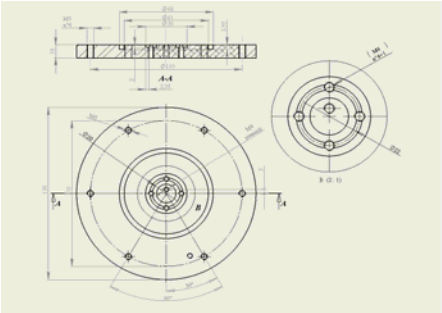
I tubi possono essere assimilati a recipienti in pressione e devono essere progettati in modo da essere eserciti in sicurezza. La differenza di pressione tra interno ed esterno, infatti, crea uno stato di tensione nel materiale con cui il recipiente è costruito. E' necessario che sia il Tubo1 che il Tubo2 resistano a questo stato di tensione e che le sollecitazioni non causino perdite, rotture o situazioni di pericolo per persone e cose. Anche la temperatura di esercizio influenza le proprietà meccaniche del materiale.
L'idrogeno verrà insufflato nel cilindro con una pressione di 1,1bar.
Per fare un calcolo a favore di sicurezza si suppone di operare a pressione di 2 bar.
Il Tubo1 non è soggetto a differenze di pressione, poiché sia sulla sua parete interna che su quella esterna grava sempre la medesima P_{imm} ,dunque non necessita di verifiche.
Sul tubo esterno invece vi è una differenza di pressione tra quella atmosferica e la P_{imm} e la verifica di resistenza (utilizzando la teoria semplificata valida quando lo spessore è minore o uguale a 0,1D) fornisce:

σ = Δp .D/2s = 0,1 MPa x 30mm/2 x 3 mm = 0,5 MPa
poiché alla temperatura di esercizio (850°C) la $\sigma_{amm} \approx 2000MPa$, la struttura risulta verificata.

VI.VII Flangia di base

Per sostenere la struttura tubolare precedentemente descritta è stata progettata una flangia di base del tipo mostrato nel paragrafo VI.I, che funga anche da punto di iniezione dei gas di entrata e di scarico per quelli di uscita.
La flangia sarà realizzata in alluminio e composta da due parti(figura VI-9):

-una *parte inferiore* dove viene fissato mediante incollaggio il tubo interno e quello esterno in allumina, in questa parte vi sono gli ingressi e le uscite dei gas ed la canalizzazione dei cavi della termocoppia che va alla pastiglia;
-una *parte superiore* dove è ricavato il circuito di raffreddamento per i gas in uscita dalla cella.



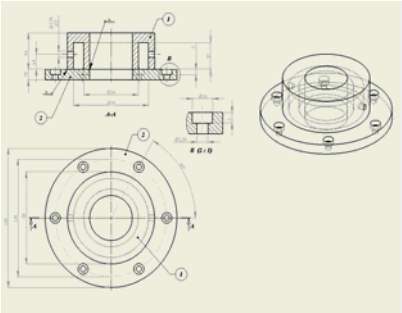


Figura VI-9: disegno *parte inferiore* flangia di base (sinistra); disegno *parte superiore* flangia di base (destra)

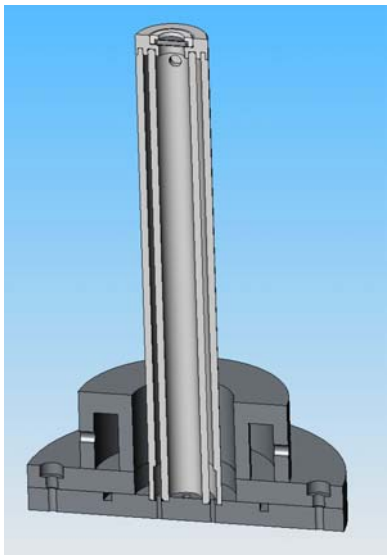


Figura VI-10: sezione assieme complessivo

VI.VIII Analisi termica FEM

E' stata effettuata un'analisi FEM (2D e 3D) che mostrasse l'andamento delle temperature nel forno e nella cella (ossia nei tubi e nella flangia) e permettesse un'analisi termo strutturale dell'intero insieme (figure VI-11, VI-12).

La cella subisce inoltre dilatazioni dovute al riscaldamento in forno; è dunque fondamentale verificare le tolleranze dei punti di accoppiamento fra le varie parti in allumina.

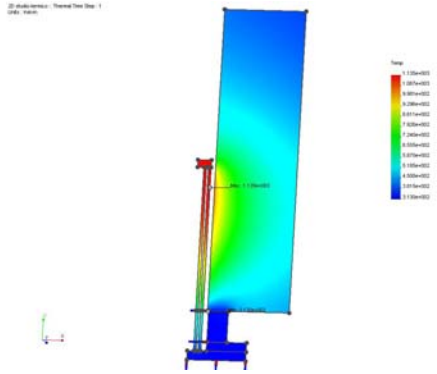


Figura VI-11: analisi termica agli elementi finiti

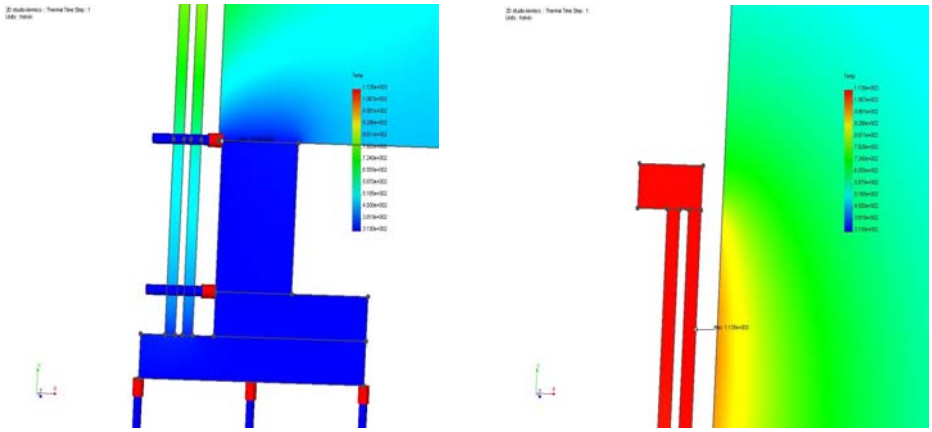


Figura VI-12: analisi termica agli elementi finiti (sinistra: zona flangia con attacco tubi, destra: zona pastiglia)

Da questa analisi (figure VI-11, VI-12) si evidenziano i seguenti risultati:

- Temperatura in prossimità della pastiglia: circa 1100K
- Temperatura in prossimità della zona attacco tubi: circa 310K

Queste due zone sono quelle a cui prestare attenzione in sede di decisione degli accoppiamenti di lavorazione

VI.IX Dilatazioni nei punti di accoppiamento

Dai dati riportati in tabella VI.1, si ricava il seguente andamento del coefficiente di dilatazione termica K (espressa in 1/K) in funzione della temperatura (figura VI-13):

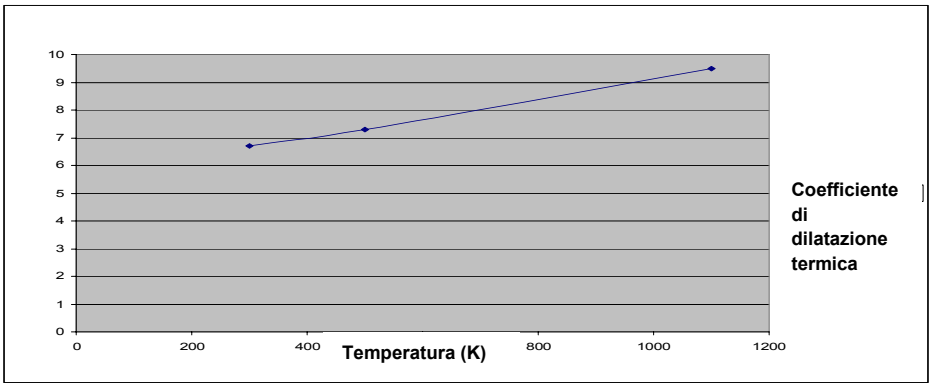


Figura VI-13: andamento del coefficiente di dilatazione termica dell'allumina in funzione della temperatura

Per estrapolazione risulta che in corrispondenza di 1100K, ossia in prossimità della pastiglia, si ha un k pari a:

$k_1 = 9,50 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$;

mentre in prossimità della zona attacco tubi con la flangia, k vale:

$k_2 = 6.73 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$.

Quindi in corrispondenza della zona pastiglia si ha una dilatazione dell'allumina che porta ad un aumento di raggio pari a:

$$\Delta_{RaggioEsternoTubo1}' = R_{1e} \cdot k_1 \cdot T = 10mm \cdot 9,5 \times 10^{-6} \frac{1}{K} \cdot 1100K = 0.1045mm$$

$$\Delta_{RaggioInternoTubo1}' = R_{1i} \cdot k_1 \cdot T = 7mm \cdot 9,5 \times 10^{-6} \frac{1}{K} \cdot 1100K = 0.0732mm$$

$$\Delta_{RaggioEsternoTubo2}' = R_{2e} \cdot k_1 \cdot T = 15mm \cdot 9,5 \times 10^{-6} \frac{1}{K} \cdot 1100K = 0.1568mm$$

$$\Delta_{RaggioInternoTubo2}' = R_{2i} \cdot k_1 \cdot T = 12mm \cdot 9,5 \times 10^{-6} \frac{1}{K} \cdot 1100K = 0.0732mm;$$

Analogamente, in prossimità della zona di attacco tubi con la flangia, si ha una dilatazione dell'allumina che porta ad un aumento di raggio pari a:

$$\Delta_{RaggioEsternoTubo1}'' = R_{1e} \cdot k_2 \cdot T = 10mm \cdot 6{,}73 \times 10^{-6} \frac{1}{K} \cdot 310K = 0.0209mm$$

$$\Delta_{RaggioInternoTubo1}'' = R_{1i} \cdot k_2 \cdot T = 7mm \cdot 6{,}73 \times 10^{-6} \frac{1}{K} \cdot 310K = 0.0146mm$$

$$\Delta_{RaggioEsternoTubo2}'' = R_{2e} \cdot k_2 \cdot T = 15mm \cdot 6{,}73 \times 10^{-6} \frac{1}{K} \cdot 310K = 0.0313mm$$

$$\Delta_{RaggioInternoTubo2}'' = R_{2i} \cdot k_2 \cdot T = 12mm \cdot 6{,}73 \times 10^{-6} \frac{1}{K} \cdot 310K = 0.0250mm$$

VI.X Dilatazioni della pastiglia

La pastiglia potrebbe presentare problemi di interferenza in sede di esercizio con la sezione interna del *cappuccio*. Inoltre potrebbe presentarsi un problema di appoggio con la sua base di supporto del *tubo2*.
Assumendo a favore di sicurezza come unico coefficiente di dilatazione termica quello maggiore, ossia quello dell'LSM (vedi tabella I.3), si ottiene una dilatazione della pastiglia durante il riscaldamento massimo pari a:

$$\Delta_{RaggioPastiglia} = R_{Pastiglia} \cdot k_{LSM} \cdot T_{esercizio} = 6mm \cdot 11{,}3 \times 10^{-6} \frac{1}{K} \cdot 1100K = 0.0746mm$$

Si suppone una completa assenza di dilatazioni nella parete interna del cappuccio e si considera inoltre un difetto di lavorazione sul suo diametro, possibile e previsto dalle tolleranze della normativa di riferimento UNI EN 227-68-mk di 0,2mm.
Si ottiene così un diametro interno del *cappuccio*, sede della pastiglia, di 13.8mm ed una dilatazione complessiva della pastiglia, ovvero la dimensione raggiunta a seguito della dilatazione massima, di 12,15mm.
Non vi è dunque possibilità di interferenza tra pastiglia e sede interna del *cappuccio.*

Il problema dell'appoggio sulla base di supporto interna del *tubo2* è risolvibile con alcune considerazioni logiche.

- La pastiglia poggia sul *tubo2* in un punto dove vi è un foro per il passaggio dell'idrogeno.
- Tale foro ha un diametro, calcolate le tolleranze a disegno, compreso tra i 10,8mm e i 10,9mm.
- La pastiglia ha un diametro di 12mm circa.
- Il coefficiente di dilatazione della pastiglia è decisamente maggiore di quello dell'allumina $(11{,}3 \times 10^{-6} \frac{1}{K} >> 6{,}3 \times 10^{-6} \frac{1}{K})$.

Da tali considerazioni emerge chiaramente come la superficie di appoggio della pastiglia sul *tubo2* aumenti durante il riscaldamento della cella.
Non vi è dunque la possibilità di un cedimento o di una precipitazione della pastiglia all'interno della cella.

Studio termico

VI.XI Considerazioni generali

Lo studio termico del sistema di alimentazione del fluido utilizzato per alimentare la fuel cell permette di avere un'indicazione dell'andamento delle temperature e degli scambi termici che possono poi essere integrati in un'analisi termo-strutturale. Vista la natura teorica di questo studio, si considera come fluido reagente l'idrogeno puro.
Dovrà essere tenuto in considerazione il fatto che le proprietà, non solo dell'idrogeno ma anche dei materiali con cui sono stati realizzati i condotti di alimentazione, subiranno delle variazioni considerevoli fra l'ingresso e l'uscita, in virtù del fatto che si realizza un salto termico considerevole, tenendo conto che le temperature di funzionamento della cella sono intorno agli 850°C. Per lo studio termico si rende quindi necessario eseguire un primo bilancio sugli scambi di calore che avvengono all'interno del forno.
Viste le temperature in gioco, si avrà la presenza di tutti i fenomeni di scambio termico noti, ossia conduzione, fra le pareti del condotto, convezione dovuta alla presenza dell'idrogeno nel condotto di mandata e in quello di ritorno e l'aria che si trova nell'intercapedine fra il forno e il tubo, e irraggiamento, dato che tutte le pareti scambiano fra loro.
Il tubo cilindrico prima di entrare nel forno passa attraverso una flangia di acciaio avente funzione di sostegno (figura VI-14). Poiché il forno non è chiuso alla base parte della potenza termica viene scambiata con la flangia che di conseguenza si scalda. Per ridurne la temperatura, oltre a sfruttare la convezione con l'aria ambiente, viene fatta passare una portata di acqua all'interno della flangia in direzione normale rispetto a quella dell'idrogeno. La temperatura con la quale l'idrogeno entra nel forno sarà quindi dipendente da questo scambio termico che avviene nella flangia stessa.
La struttura completa ha la seguente geometria:

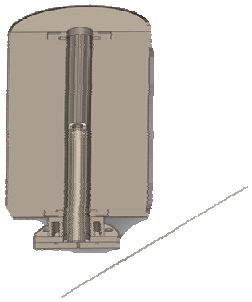


Figura VI-14: sezione della struttura complessiva (forno e flangia)

Si può schematizzare la precedente struttura in questo modo:

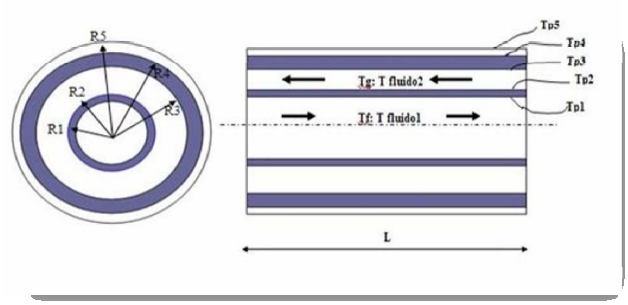


Figura VI-15: schematizzazione della struttura per lo studio termico

Dove si è indicato con:
Tp1: temperatura parete interna cilindro interno
Tp2: temperatura parete esterna cilindro interno
Tp3: temperatura parete interna cilindro esterno
Tp4: temperatura parete esterna cilindro esterno
Tp5: temperatura parete interna forno
Tf: temperatura fluido entrante nel condotto
Tg: temperatura fluido di ritorno
Q: potenza termica entrante nel forno
Considerazione analoga si può fare per il tratto nella flangia.

Si è considerata, per ipotesi semplificativa, la parete esterna del forno come adiabatica e si è trascurato lo scambio con l'aria ambiente, sia in direzione normale sia all'estremità superiore del forno; si ipotizza cioè che la potenza dissipata sia trascurabile.
Si è inoltre trascurato l'effetto della regione d'ingresso in quanto di dimensione ridotta rispetto alla lunghezza complessiva.
Per quanto riguarda lo scambio termico nella flangia viene fatta un'ulteriore semplificazione, ossia quella di considerare la temperatura della flangia costante, dal momento che la portata di acqua circolante è molto maggiore di quella dell'idrogeno e si può quindi ritenere che la sua temperatura non vari in modo sensibile durante l'attraversamento della flangia.
Si decide di inviare nel condotto realizzato in allumina una portata di idrogeno superiore a quella che andrà a reagire con la pastiglia trasformandosi in vapore acqueo. In questo modo è un'approssimazione accettabile quella di considerare, per i calcoli, la stessa portata massica di idrogeno sia in ingresso che in uscita, trascurando la portata massica di vapore che si forma.

VI.XII Equazioni di bilancio per il forno

Procedendo dalla parete del forno si possono scrivere le seguenti equazioni di bilancio:

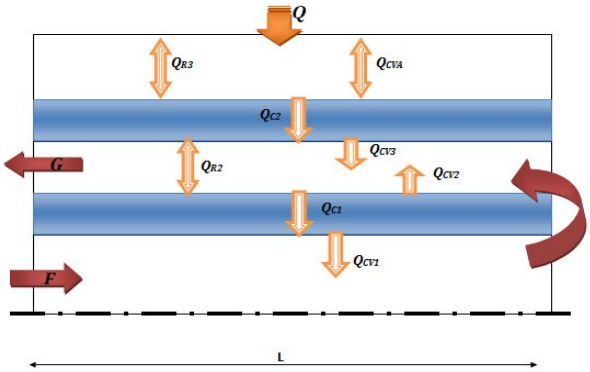


Figura VI-16: schema dello scambio termico nel forno

$$Q = 2\pi R_4 L h_{RA}(T_5 - T_4) + 2\pi R_5 L h_A (T_5 - T_4) \qquad Q = Q_{R3} + Q_{CVA}$$

$$2\pi R_4 L h_{RA}(T_5 - T_4) + 2\pi R_5 L h_A (T_5 - T_4) = \frac{2\pi L k_2 (T_4 - T_3)}{\left(\ln\frac{R_4}{R_3}\right)} \qquad Q_{R3} + Q_{CVA} = Q_{C2}$$

$$\frac{2\pi L k_2 (T_4 - T_3)}{\left(\ln\frac{R_4}{R_3}\right)} = 2\pi R_3 L h_G (T_3 - T_G) + 2\pi R_2 L h_{RG}(T_3 - T_2) \qquad Q_{C2} = Q_{CV3} + Q_{R2}$$

$$\dot{m} C_P \Delta T_G = 2\pi R_3 L h_G (T_3 - T_G) + 2\pi R_2 L h_G (T_2 - T_G) \qquad Q_G = Q_{CV3} + Q_{CV2}$$

$$2\pi R_2 L h_{RG}(T_3 - T_2) = \frac{2\pi L k_1 (T_2 - T_1)}{\left(\ln\frac{R_2}{R_1}\right)} + 2\pi R_2 L h_G (T_2 - T_G) \qquad Q_{R2} = Q_{C1} + Q_{CV2}$$

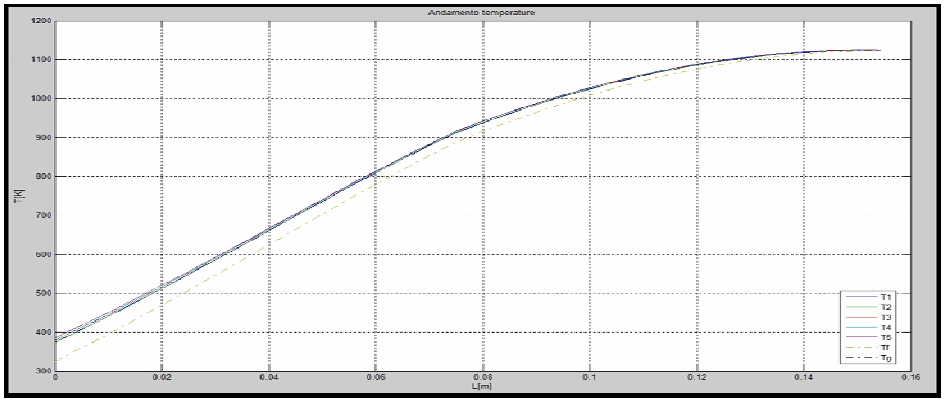
$$\frac{2\pi L k_1 (T_2 - T_1)}{\left(\ln\frac{R_2}{R_1}\right)} = 2\pi R_1 L h_F (T_1 - T_F) \qquad Q_{C1} = Q_{CV1}$$

$$\dot{m} C_P \Delta T_F = 2\pi R_1 L h_F (T_1 - T_F) \qquad Q_F = Q_{CV1}$$

Le sezioni studiate sono cilindriche e si sono considerati bilanci di potenze, dove si è indicato con gli indici:
R = scambio radiativo
CV = scambio convettivo
C = scambio conduttivo

Per come è stato impostato il problema si hanno dieci incognite e sette equazioni: devono essere quindi necessariamente imposte tre condizioni al contorno per chiudere il problema. Si possono ritenere note le seguenti temperature:
Tfi = temperatura ingresso fluido entrante = nota ma dipendente da flangia
Tfu = temperatura uscita fluido entrante = 850°C
Tgi = temperatura ingresso fluido di ritorno = Tfu

Per la risoluzione del problema si è deciso di operare una discretizzazione del sistema andando ad effettuare un bilancio su ogni tratto infinitesimo attraverso un codice scritto in MATLAB, con il quale si è risaliti alla potenza effettiva che consentisse di raggiungere gli 850°C alla fine del condotto e che verificasse la condizione imposta di uguaglianza delle temperature Tfu e Tgi.
La portata massima considerata è stata valutata in modo da mantenere entro valori ragionevoli la velocità del fluido in ingresso e di evitare che il forno lavori a temperature eccessive, tali da danneggiare i materiali. I risultati forniti sono riferiti al caso di portata



volumetrica pari a 1000mL/min e temperatura di ingresso nel forno di 50°C.

Figura VI-17: andamento temperature con q = 1000mL/min e Tfin = 50°C

Dalla risoluzione del sistema di equazioni si ottiene un andamento delle temperature alle interfacce e dell'idrogeno, entrante e di ritorno, nei condotti cilindrici concentrici.
Per avere un'idea indicativa della potenza che deve essere fornita durante la fase di riscaldo del forno, al fine di portare la portata circolante di idrogeno alla temperatura di 850°C, si è studiato anche il transitorio iniziale, dove l'idrogeno è presente solo nel condotto interno, mentre nel tubo esterno si considera il vuoto in modo da non avere contatto diretto fra l'idrogeno e l'aria.

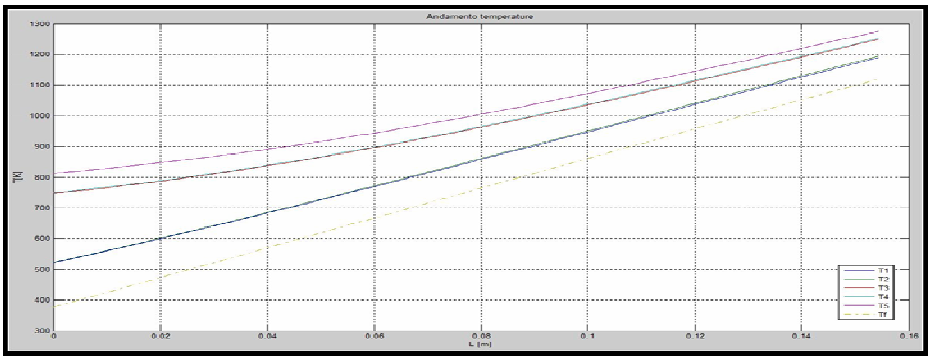


Figura VI-18: andamento delle temperature nel transitorio iniziale con temperatura di ingresso dell'idrogeno di 100°C

FORNO - SOLO INGRESSO				
Tfi [K]	Tfi [°C]	Tfu [K]	Tfu [°C]	Q[W]
293,15	20	1123,1	849,95	84,23
323,15	50	1123	849,85	81,2
373,15	100	1123,1	849,95	76,2

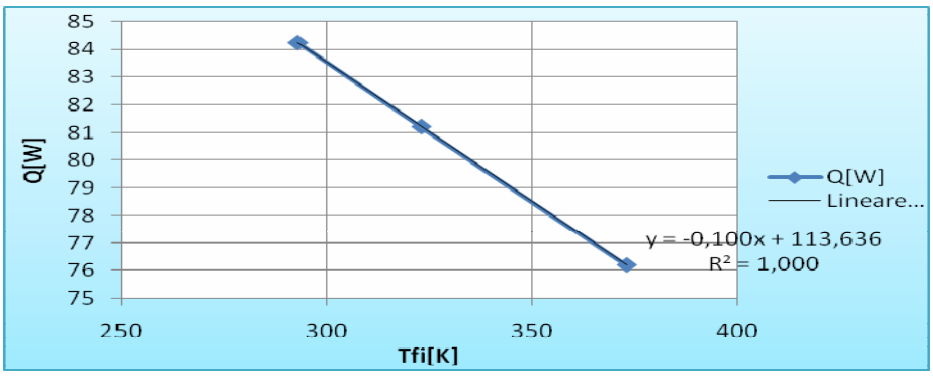


Figura VI-19 : andamento della potenza in funzione della temperatura di ingresso dell'idrogeno

VI.XIII Equazioni di bilancio per la flangia

Per la flangia le equazioni di bilancio sono molto simili alle precedenti:

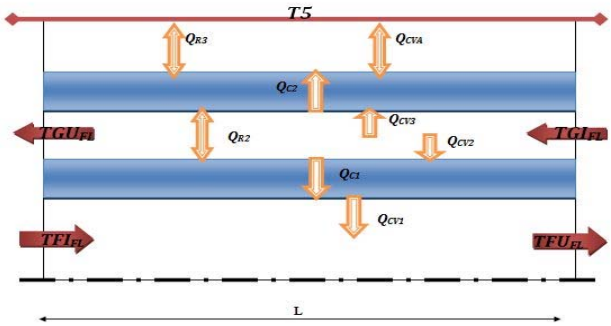


Figura VI-20: schema scambio termico nella flangia

$$Q = 2\pi R_4 L h_{RA}(T_5 - T_4) + 2\pi R_5 L h_A(T_5 - T_4) \qquad Q = Q_{R3} + Q_{CVA}$$

$$2\pi R_4 L h_{RA}(T_4 - T_5) + 2\pi R_5 L h_A(T_4 - T_5) = \frac{2\pi L k_2 (T_3 - T_4)}{\left(\ln\frac{R_4}{R_3}\right)} \qquad Q_{R3} + Q_{CVA} = Q_{C2}$$

$$\frac{2\pi L k_2 (T_3 - T_4)}{\left(\ln\frac{R_4}{R_3}\right)} = 2\pi R_3 L h_G(T_G - T_3) + 2\pi R_2 L h_{RG}(T_2 - T_3) \qquad Q_{C2} = Q_{CV3} + Q_{R2}$$

$$\dot{m} C_p \Delta T_G = 2\pi R_3 L h_G(T_G - T_3) + 2\pi R_2 L h_G(T_G - T_2) \qquad Q_G = Q_{CV3} + Q_{CV2}$$

$$2\pi R_2 L h_{RG}(T_3 - T_2) + 2\pi R_2 L h_G(T_G - T_2) = \frac{2\pi L k_1 (T_2 - T_1)}{\left(\ln\frac{R_2}{R_1}\right)} \qquad Q_{R2} + Q_{CV2} = Q_{C1}$$

$$\frac{2\pi L k_1 (T_2 - T_1)}{\left(\ln\frac{R_2}{R_1}\right)} = 2\pi R_1 L h_F(T_1 - T_F) \qquad Q_{C1} = Q_{CV1}$$

$$\dot{m} C_p \Delta T_F = 2\pi R_1 L h_F(T_1 - T_F) \qquad Q_F = Q_{CV1}$$

Si considera quindi nota la temperatura T5 che corrisponde alla parete della flangia e si studia il raffreddamento dell'idrogeno di ritorno dal forno al variare della suddetta temperatura.
Sapendo che il fluido di raffreddamento sarà acqua introdotta a temperatura ambiente, si può considerare un intervallo di valori di temperatura con indicativamente 20°C come valore minimo (raffreddamento perfetto) fino ad una valore massimo indicativo per tenere in considerazione la dispersione di potenza dovuta al forno che scalda la flangia.
Per chiudere il problema si introduce un'ulteriore equazione che lega la TGI_{FL} alla TFU_{FL} nella flangia, legame trovato dai bilanci nel forno al variare della temperatura di ingresso dell'idrogeno.
$TGI_{FL} = f\{TFU_{FL}\}$.

FORNO				
Tfi [°C]	Tfi [K]	Q [W]	Tgu [K]	Tgu [°C]
19,95	293,1	99,1	780,7	507,55
50,25	323,4	94,6	789	515,85
80,45	353,6	90,2	797,6	524,45
100,45	373,6	87,3	803,5	530,35
150,25	423,4	80,4	819,1	545,95

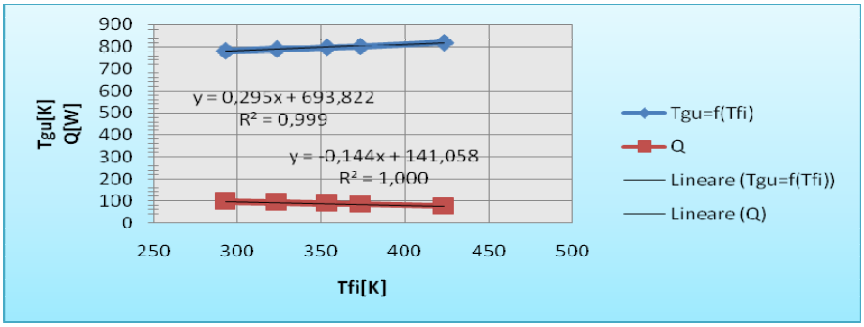


Figura VI-21:andamento della potenza e della temperatura di uscita dell'idrogeno dal forno in funzione della temperatura di ingresso dell'idrogeno

Nella flangia si considera solo lo studio globale, tutte le grandezze saranno quindi calcolate sulla base di valori medi nel tratto considerato.
Si fanno inoltre le seguenti ipotesi-considerazioni:

- Temperatura in ingresso dell'idrogeno di 20°C
- Le condizioni al contorno per l'idrogeno in ingresso sono di flusso costante

.

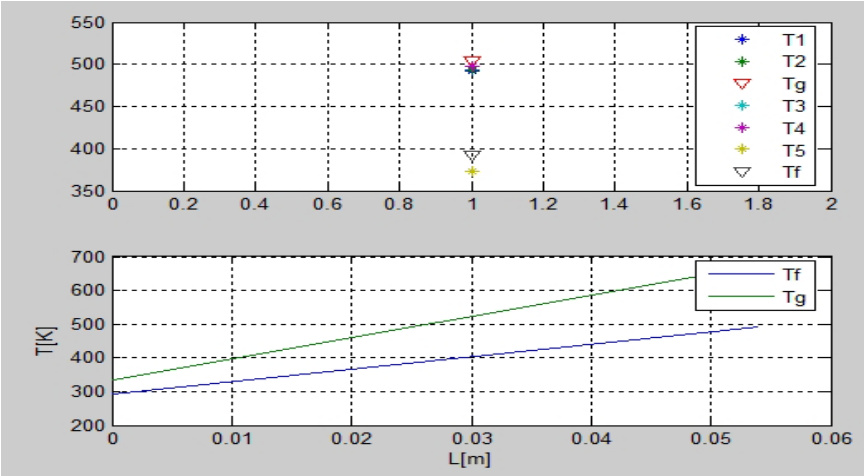


Figura VI-22: valore medio delle temperature nella flangia (T5=100°C)

Svolgendo i calcoli per diversi valori della temperatura della flangia si ottengono i seguenti risultati:

FLANGIA									
T5 [K]	T5 [°C]	Tfi [°C]	Tfi [K]	Tfu [K]	Tfu [°C]	Tgi [K]	Tgi [°C]	Tgu [K]	Tgu [°C]
293,15	20	20	293,15	470,5	197,35	659	385,85	306,4	33,25
323,15	50	20	293,15	478,5	205,35	663,7	390,55	317,1	43,95
353,15	80	20	293,15	487	213,85	668,7	395,55	328,3	55,15
373,15	100	20	293,15	492,8	219,65	672,1	398,95	336,1	62,95

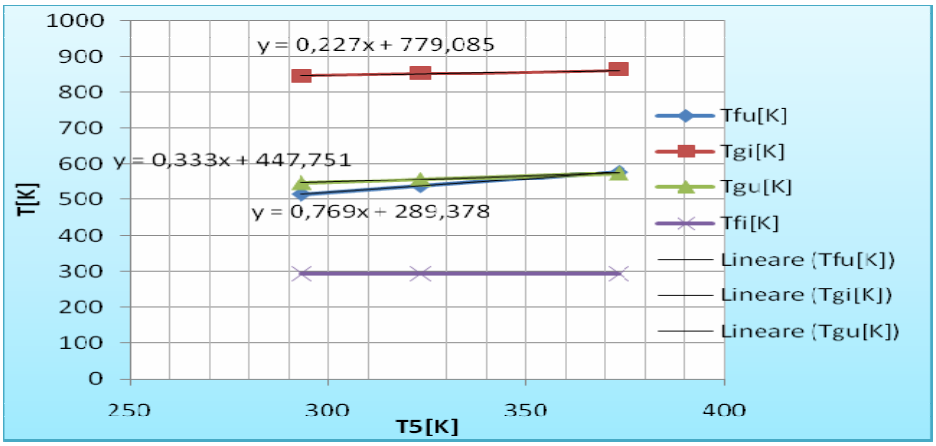


Figura VI-23: andamento delle varie temperature in funzione della temperatura della flangia

Bibliografia

G. Guglielmini E C. Pisoni: *Introduzione Alla Trasmissione Del Calore*, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 2002

F. Kreith: *Principi Di Trasmissione Del Calore*, Liguori Ed, Napoli

Gianni Comini – Giovanni Cortella: *Fondamenti Di Trasmissione Del Calore*, SGE, Padova

F.P. Incropera, D.P. Dewitt: *Introduction To Heat Transfer*, J. Wiley & Sons, New York, 1996

E.R.G. Eckert, R.M. Drake, Jr.: *Analysis Of Heat And Mass Transfer,* Mc Graw-Hill Kogakusha, Ltd., Tokio, 1972

Sadik Kakac, Ramesh K.Shah, Win Aung: *Handbook Of Single-Phase Convective Heat Transfer*, J. Wiley & Sons, New York

Shackelford, James F. Et Al "Frontmatter": *Materials Science And Engineering Handbook,* Ed. James F. Shackelford & W. Alexander Boca Raton: Crc Press Llc, 2001

Kreith, F.; Boehm, R.F.; Et. Al.: *Heat And Mass Transfer Mechanical Engineering Handbook,* Ed. Frank Kreith Boca Raton: Crc Press Llc, 1999

CONCLUSIONI E PROSPETTIVE

Tutte le sintesi dei materiali studiati nel corso del lavoro di tesi hanno portato ad eccellenti risultati in termini di monofasicità della fase cristallina e conseguente assenza di fasi secondarie nei ceramici prodotti. La sintesi di LSGM risulta la più onerosa in termini di dispendio energetico e di tempi impiegati, a causa del massiccio utilizzo del forno ad elevate temperature; la sintesi di YSZ, realizzata via sol-gel, presenta tempi di miscelamento non troppo elevati e minima spesa energetica.
La realizzazione del materiale elettrolitico in forma monofasica è stata un traguardo molto significativo, in quanto ha permesso la determinazione sicura e riproducibile delle proprietà elettriche di LSGM senza l'influenza delle fasi secondarie che si riscontrano comunemente in letteratura [fase 214 ($LaSrGaO_4$) e fase 237 ($LaSrGa_3O_7$)].
Il materiale catodico LSM risulta offrire le migliori proprietà elettrochimiche, in termini di abbassamento dell'energia di attivazione e della resistività rispetto al processo di trasferimento di carica, nelle condizioni di elevate temperature, elevate pressioni parziali di ossigeno e maggiore porosità, qualora deposto su elettrolita di LSGM. Si ritiene che il processo di trasferimento di carica sia predominante su quello di trasferimento di massa rispetto all'intero comportamento elettrochimico del materiale catodico.
La deposizione del film catodico via screen printing è invece confermata come una tecnologia ormai collaudata, economica e di sicuro successo.
Maggiori approfondimenti devono invece essere rivolti alla determinazione esatta della porosità dei film sottili di LSM; è necessario effettuare analisi BET (un dispositivo per la determinazione dell'area superficiale dei materiali tramite adsorbimento di azoto) per stabilire la distribuzione del rapporto volume/dimensioni dei pori del materiale e correlarla alla percentuale in peso di formatore di pori immesso nell'inchiostro serigrafico. Allo stato, questi aspetti non sono stati studiati per mancanza di strumentazione disponibile.
Si deve inoltre indagare intorno all'eventuale formazione di fasi secondarie e reazioni interfacciali tra LSM e LSGM a seguito di prove di invecchiamento ad elevate temperature: è plausibile che un test accelerato di invecchiamento mostri modificazioni morfologiche e/o elettrochimiche dei manufatti, insieme con una eventuale alterazione della porosità dei film catodici.
Il materiale usato quale buffer layer (YSZ) risulta di semplice ed economica deposizione sul substrato elettrolitico: la regolazione delle rampe di accelerazione e della velocità di rotazione dello strumento è stata ottimizzata per ottenere film densi, compatti e uniformi di spessore intorno ai 100 nm. La sinterizzazione dei film di YSZ su elettrolita LSGM a 1100°C porta alla formazione di una minima quantità di fase secondaria LZO, che tuttavia non modifica significativamente né l'assetto morfologico né il comportamento elettrochimico del sistema LSGM/YSZ. Dopo mille ore di invecchiamento in forno a 1000°C del sandwich LSGM/YSZ, tuttavia, si osserva la formazione di diversi composti resistivi (LZO, zirconato di stronzio e una fase sconosciuta) che compromettono in modo decisivo la conducibilità del materiale ceramico, provocando anche la degradazione del film nanometrico di buffer layer.
La deposizione per via serigrafica dello strato catodico di LSM sul buffer layer è anch'essa di difficile realizzazione: la metodica comunemente usata risulta fallimentare in quanto manca completamente qualsiasi adesione tra il film poroso di LSM e lo strato sottostante di YSZ. Si è provveduto a risolvere questo problema creando un "doppio buffer layer" di YSZ a porosità indotta sul versante rivolto verso il catodo, ma allo stato attuale restano ancora da indagare le effettive ragioni di questo comportamento inatteso.
Queste ultime osservazioni rendono discutibile la scelta di utilizzare YSZ quale buffer layer: le auspicate proprietà di inibizione delle interdiffusioni cationiche tra il catodo e l'elettrolita

non sono state riscontrate, mentre si osserva un netto peggioramento delle prestazioni elettrochimiche nel tempo.
Il prototipo di IT-SOFC progettato per il laboratorio è stato studiato in tutti i principali aspetti costruttivi; attualmente sono in corso alcune prove sperimentali per confermare, tramite il controllo via termocoppia, che le temperature calcolate per il forno siano in accordo con quelle ottenute tramite simulazione.
E' stata contattata un'azienda per avere un preventivo relativo alla realizzazione del dispositivo: i costi appaiono contenuti e i tempi di realizzazione si prevedono piuttosto stretti. Si auspica quindi di poter al più presto concretizzare la scelta progettuale in un' apparecchiatura di sicuro interesse scientifico e di indubbia utilità per il proseguimento di queste indagini.

LAVORI PRESENTATI

Riccardo Ruffo, Claudio Maria Mari, Veronica Migani, Isabella Natali Sora
IMPEDANCE INVESTIGATION ON POROUS Sr-DOPED $LaMnO_3$ FILMS ONTO Sr-Mg-DOPED $LaGaO_3$ ELECTROLYTE, *Ionics (2008) ISSN 0947-7047 (Print)1862-0760 (Online)*

Proceedings of the Second European Fuel Cell Technology and Applications Conference EFC2007
December 11-14, 2007, Rome, Italy (pp. 253-254)

PRELIMINARY INVESTIGATION OF YTTRIA-STABILIZED-ZIRCONIA (YSZ) NANOMETRIC LAYERS ONTO Sr-Mg- DOPED LaGaO3 (LSGM) ELECTROLYTE
Veronica Migani1, Isabella Natali Sora1, Riccardo Ruffo2, Claudio Maria Mari2
1Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università degli Studi di Bergamo
viale Marconi 5, 24044 Dalmine (Bg), Italia
2Dipartimento di Scienza dei Materiali, Università di Milano Bicocca
via Cozzi 53, 20125 Milano, Italia